

液相催化加氢还原制备对氨基苯甲醚

马宁¹, 乔鹏帅¹, 陈长江²

(1. 华北水利水电学院, 河南 郑州 450011; 2. 河南省化工研究所有限责任公司, 河南 郑州 450052)

摘要:以对硝基苯甲醚为原料, 经液相催化加氢还原制备对氨基苯甲醚, 通过大量的实验确定了最佳的工艺条件: 反应温度 80~90℃, 反应压力 1.0~1.5 MPa, 催化剂用量 5%。与硫化碱还原法相比, 此工艺具有质量好、收率高、三废少、可降低成本等优点。

关键词:对氨基苯甲醚; 液相催化加氢; 还原; 催化剂

中图分类号: TQ246.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-3467(2007)07-0021-02

Preparation of *p*-Anisidine by Liquid Phase Catalytic Hydrogenation

MA Ning¹, QIAO Peng-shuai¹, CHEN Chang-jiang²

(1. North China University of Water Conservancy and Electric Power, Zhengzhou 450011, China;

2. Henan Chemical Industry Research Institut Co. Ltd., Zhengzhou 450052, China)

Abstract: *p*-Anisidine is prepared used *p*-nitroanisole as material by liquid phase catalytic hydrogenation. Through plenty of experiments, the best process conditions are followed; the reaction temperature is 80~90℃, the reaction pressure is 1.0~1.5 MPa, the dosage of catalyst is 5%. The advantages as quality, output, three discard gained from this process are much greater than from sodium sulfide deoxidizing.

Key words: *p*-anisidine; liquid phase catalytic hydrogenation; reduction; catalyst

对氨基苯甲醚, 也称对茴香胺, 主要用作染料及医药行业的中间体, 其合成路线主要有三条: ①以硝基苯为原料的羟胺重排法, 此工艺流程短, 近年人们对此路线进行了大量的研究, 但未见工业生产的报道。②以对氯硝基苯为原料, 经甲氧基化得对硝基苯甲醚, 再以硫化碱还原得对氨基苯甲醚。③液相催化加氢还原为对氨基苯甲醚。我国现行对氨基苯甲醚的生产工艺, 以第二种为主。此工艺反应周期长, 废水量大。华东化工学院等单位运用新颖的相转移催化法, 以对氯硝基苯为原料, 进行对硝基苯甲醚的合成研究, 使甲氧基化的反应条件, 反应周期, 产品收率及质量都得到了改善。但硫化碱还原工艺, 仍未能被其它先进技术取代。在相转移催化合成对硝基苯甲醚的基础上, 以液相加氢法取代硫化碱还原如能研究成功, 将是对氨基苯甲醚生产工艺的变革, 也会带来可观的经济效益及社会效益。

1 实验部分

1.1 仪器

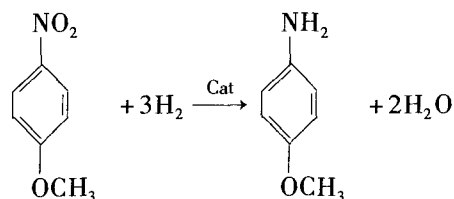
GS-0.25 高压磁力反应釜(威海化工器械厂); 超级恒温水浴 CS501; 熔点仪; 红外光谱仪等。

1.2 原料及试剂

工业对硝基苯甲醚(河南开普化工有限公司), 自制镍基催化剂, 工业乙醇, 氢气等。

1.3 实验方法

反应式如下:



收稿日期: 2007-06-18

作者简介: 马宁(1969-), 女, 高级工程师, 从事精细化工产品的研发工作, 电话: 13653820722。

反应釜经试压不泄漏后,将0.3 mol(约47 g,工业级)对硝基苯甲醚装入釜内,加入100 mL工业乙醇及2.3 g湿催化剂,盖紧反应釜,用氮气置换三次,再用氢气置换三次并试压不泄漏时,启动搅拌,保持氢压1.5 MPa,如此反复数次,至氢压不降即为反应终点,继续保温0.5 h。而后降温至70℃以下,停止搅拌,放去氢气,过滤,回收催化剂,减压蒸馏反应液,回收溶剂,至无溶剂蒸出时,更换接收瓶,将产品蒸出,测其熔点,以重氮化法分析其含量。收率为98.14%,含量为99.02%。

2 结果与讨论

2.1 温度对反应结果的影响(见表1)

表1 温度对反应结果的影响

反应温度/℃	反应时间/h	纯度/%	收率/%	熔点/℃
60~70	1.93	99.74	97.04	56.5~57.0
70~80	1.05	98.94	98.17	56.7~57.4
80~90	0.58	99.11	98.57	55.9~57.3

由表1可以看出,在催化剂用量及压力固定不变时,温度的变化对反应的结果影响不大,只是对反应时间影响较大。因此最佳反应温度为80~90℃。

2.2 压力对反应结果的影响(见表2)

表2 压力对反应结果的影响

压力/MPa	反应时间/h	纯度/%	收率/%	熔点/℃
0.5~1.0	1.3	98.6	66.67	54~56
1.0~1.5	1.0	98.64	97.29	55~58
1.5~2.0	0.9	99.01	98.21	56~57.4

由表2可以看出,在催化剂及温度固定不变时,压力对产品纯度影响不大,但对反应时间及产品收率影响较大。若是提高反应压力,则增大工业装置费用,因此确定最佳反应压力为1.0~1.5 MPa。

2.3 催化剂用量对反应的影响(见表3)

由表3可以看出,催化剂用量为原料用量的5%、7%时,产品收率、纯度较高,反应时间短,当催化剂用量为3%时,反应很难进行,正常的情况下,

表3 催化剂用量对反应结果的影响

催化剂用量/%	反应时间/h	纯度/%	收率/%	熔点/℃
3*	5.82			
5	0.9	98.63	99.01	56~57.5
7	0.58	98.88	98.94	56~57.6

注:催化剂用为3%时,转化率为67.47%,基本不反应。催化剂用量越大,反应的时间越短,但液相催化加氢为强放热反应,反应速度太快,导致大量反应热释放,如不及时移去,有一定的危险性。同时,催化剂使用量大,则增加生产成本。因此,确定催化剂用量为原料质量的5%为最佳用量。

2.4 产品的定性分析

将未经任何处理的对氨基苯甲醚样品进行红外光谱分析,谱图见图1。图1显示该样品的固体熔融态红外光谱与Sadtlor标准红外谱图28232K P-Anisidine(对氨基苯甲醚)完全一致。

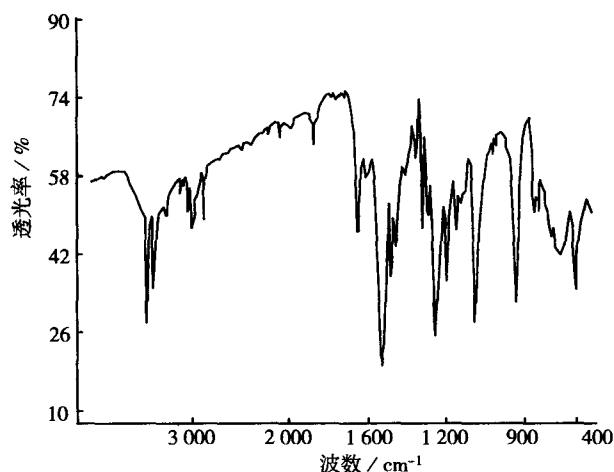


图1 样品红外光谱图

3 结论

研究结果证明,液相催化加氢制备对氨基苯甲醚的工艺路线完全可行;最佳的工艺条件为反应温度80~90℃,反应压力为1.0~1.5 MPa,催化剂用量为原料的5%;该工艺是清洁的合成工艺,产品质量好、收率高、反应时间短,且无“三废”排放。

