

硝基苯法生产RT中副产物N-甲基苯胺产生机理研究

贺小文

(中石化南京化学工业有限公司, 江苏省南京市, 210008; 574579587@qq.com)

摘 要: 针对硝基苯法制备RT (4-氨基二苯胺) 过程中生成副产物N-甲基苯胺的情况, 考察了硝基苯和苯胺在四甲基氢氧化铵催化下缩合反应中温度、真空度、苯胺与硝基苯摩尔比、四甲基氢氧化铵(TMAOH)与硝基苯摩尔比等因素对副产物N-甲基苯胺生成的影响, 结果表明: 提高缩合真空度、降低反应温度、苯胺与硝基苯摩尔比、四甲基氢氧化铵(TMAOH)与硝基苯摩尔比有利于抑制副产物N-甲基苯胺的产生, 研究了副产物N-甲基苯胺生成机理, 进行工业化验证。

关键词: 硝基苯; 苯胺 RT (4-氨基二苯胺); 四甲基氢氧化铵; N-甲基苯胺

引言

硝基苯法 [3] 制备RT (4-氨基二苯胺) 是目前国际上最新的工业化合成RT工艺, 是一种清洁绿色工艺, 以硝基苯、苯胺为原料, 四甲基氢氧化铵为缩合催化剂进行缩合 [2]、还原、萃取、精馏得成品RT, 在缩合反应中硝基苯和苯胺缩合除了生成目的产物4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺外, 还生成副产物N-甲基苯胺, 一部分N-甲基苯胺随苯胺和水蒸汽出现在缩合馏份中, 缩合馏份冷凝分相, N-甲基苯胺随苯胺存在于油相中套用于缩合反应, 生成有机胺类大分子粘稠杂质, 影响后续还原反应; 一部分N-甲基苯胺残留于成品RT中, 影响成品RT的质量。

本研究是通过对缩合反应具体工艺条件的考察, 分析硝基苯法 [4] 制备RT中副产物N-甲基苯胺的成因, 研究RT副产物N-甲基苯胺产生机理, 进行工业化验证。

1. 试验部分

1.1. 试剂及仪器

主要原料及试剂: 硝基苯 (南化公司苯化工部硝基苯装置, GB/T9335-2009, 质量分数不低于99.5%); 苯胺 (南化公司苯化工部苯胺装置, GB/2961-2014, 质量分数不低于99.4%); 四甲基氢氧化铵 (镇江润晶高纯化工科技股份有限公司, 质量分数25%)。

主要仪器: 恒温水浴锅: 金坛市国旺仪器设备厂; S312数显恒速搅拌器, 上海申生科技有限公司; SK-75C无油真空泵, 上海鑫有研电子科技有限公司; P230恒流泵, 大连伊利特分析仪器有限公司; 高效液相色谱仪: 安捷伦LC-1260, 配紫外检测; 高效气相色谱仪: 安捷伦7890A; 电位滴定仪: 梅特勒T50, 附酸碱滴定电极。

1.2. 试验方法

在四口烧瓶中加入四甲基氢氧化铵、苯胺、硝基苯, 在一定缩合反应温度、一定真空度、一定转速的条件下进行缩合反应 [1]。反应结束后, 将所得的缩合液取样分析, 分析样品中的N-甲基苯胺含量。

2. 结果与讨论

2.1. 高真空度下缩合温度对副产物N-甲基苯胺的影响

在真空度为0.095MPa条件下进行缩合反应。在四口烧瓶中加入25%的新鲜四甲基氢氧化铵118.6g、硝基苯40.0g、苯胺150.0g, 缩合时间4小时, 转速300r/min, 进行不同温度的缩合反应实验, 考察高真空度下缩合

温度对副产物N-甲基苯胺产生的影响，分析缩合液中N-甲基苯胺的含量。

表1 高真空度下缩合温度对副产物N-甲基苯胺产生的影响

温度,℃	缩合液中N-甲基苯胺含量,%
64	0.08
66	0.10
68	0.14
70	0.19
72	0.24

从表1缩合液分析数据可以看出，缩合反应真空度0.095MPa，升高缩合反应温度，所得缩合液中的N-甲基苯胺含量明显增加，说明缩合反应在真空度高的情况下进行，高温能促使副产物N-甲基苯胺的生成量增加。

2.2. 低真空度下缩合温度对副产物N-甲基苯胺的影响

在真空度为0.090MPa条件下进行缩合反应。在四口烧瓶中加入25%的新鲜四甲基氢氧化铵118.6g、硝基苯40.0g、苯胺150.0g，缩合时间4小时，转速300r/min，进行不同温度的缩合反应实验，考察低真空度下缩合温度对副产物N-甲基苯胺产生的影响，分析缩合液中N-甲基苯胺的含量。

表2 低真空度下缩合温度对副产物N-甲基苯胺产生的影响

温度,℃	缩合液中N-甲基苯胺含量,%
64	0.11
66	0.12
68	0.16
70	0.20
72	0.25

从表2缩合液分析数据可以看出，缩合反应真空度0.090MPa，升高缩合反应温度，所得缩合液中的N-甲基苯胺含量逐步增加，说明缩合反应在真空度低情况下进行，高温能促进副产物N-甲基苯胺的生成。

2.3. 缩合反应真空度对副产物N-甲基苯胺的影响

在四口烧瓶中加入25%的新鲜四甲基氢氧化铵118.6g、硝基苯40.0g、苯胺150.0g，反应温度68℃，缩合时间4小时，转速300r/min，进行不同真空度的条件变化实验，考察缩合反应真空度对副产物N-甲基苯胺产生的影响，分析缩合液中N-甲基苯胺的含量。

表3 缩合反应真空度对副产物N-甲基苯胺产生的影响

真空度, MPa	缩合液中N-甲基苯胺含量,%
0.088	0.17
0.090	0.16
0.092	0.15
0.094	0.14
0.096	0.13

从表3缩合液分析数据可以看出，在缩合反应温度68℃条件下，随着真空度的升高，所得缩合液中的N-甲基苯胺含量逐步降低，说明在缩合反应中，提高缩合真空度，有利于抑制副产物N-甲基苯胺的生成。

2.4. 苯胺与硝基苯摩尔比对副产物N-甲基苯胺的影响

在四口烧瓶中加入25%的新鲜四甲基氢氧化铵118.6g，反应温度68℃，真空度0.094MPa，缩合时间4小时，转速300r/min，进行不同苯胺与硝基苯摩尔比的条件变化实验，考察苯胺与硝基苯摩尔比对副产物N-甲基苯胺产生的影响，分析缩合液中N-甲基苯胺的含量。

表4 苯胺与硝基苯摩尔比对副产物N-甲基苯胺产生的影响

苯胺与硝基苯摩尔比	缩合液中N-甲基苯胺含量,%
6.25: 1	0.12
5.88: 1	0.12
5.55: 1	0.13
5.26: 1	0.13
5.00: 1	0.14

从表4缩合液分析数据可以看出，反应温度68℃，真空度0.094MPa，缩合时间4小时，随着苯胺与硝基苯摩尔比的降低，所得缩合液中的N-甲基苯胺含量逐步升高，说明在缩合反应中，降低苯胺与硝基苯摩尔比，有利于促进副产物N-甲基苯胺的生成，也就是说提高苯胺与硝基苯摩尔比，有利于抑制副产物N-甲基苯胺的生成。

2.5. 四甲基氢氧化铵(TMAOH)与硝基苯摩尔比对副产物N-甲基苯胺的影响

在四口烧瓶中加入25%的新鲜四甲基氢氧化铵(TMAOH)118.6g，反应温度68℃，真空度0.094MPa，缩合时间4小时，转速300r/min，进行不同四甲基氢氧化铵与硝基苯摩尔比的条件变化实验，考察四甲基氢氧化铵(TMAOH)与硝基苯摩尔比对副产物N-甲基苯胺产生的影响，分析缩合液中N-甲基苯胺的含量。

表5 四甲基氢氧化铵与硝基苯摩尔比对副产物N-甲基苯胺产生的影响

TMAOH: 硝基苯摩尔比	缩合液中N-甲基苯胺含量,%
0.90: 1	0.07
0.95: 1	0.09
1.00: 1	0.13
1.05: 1	0.14
1.10: 1	0.15

从表5缩合液分析数据可以看出，反应温度68℃，真空度0.094MPa，缩合时间4小时，随着四甲基氢氧化铵与硝基苯摩尔比的上升，所得缩合液中的N-甲基苯胺含量逐步升高，说明在缩合反应中，四甲基氢氧化铵浓度偏高会促进副产物N-甲基苯胺的生成。

3. 副产物N-甲基苯胺机理分析

缩合液中的N-甲基苯胺，其产生的原因可能是四甲基氢氧化铵与苯胺上的氢结合，生成失去一个质子的带负电荷的苯胺(见图1)，带负电荷的苯胺进攻季铵碱中甲基上的碳生成N-甲基苯胺和三甲铵(见图2)，由于此亲核反应所需活化能高，所以温度偏高有利于N-甲基苯胺的生成。

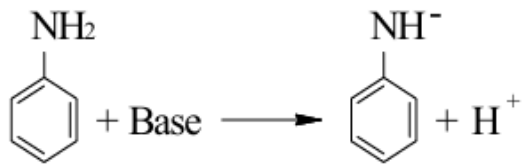


图1

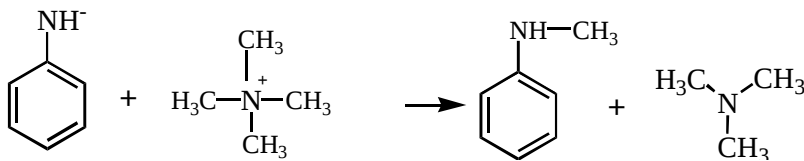


图2

4. 副产物N-甲基苯胺机理的工业验证

在硝基苯法制备RT培司生产中,对副产物N-甲基苯胺机理进行了验证。

(1)RT装置进行真空度变化的生产试验:缩合温度、原料进料比例、进料量等不变,只变化缩合反应真空度,当真空度为0.094 MPa时,缩合液中副产物N-甲基苯胺的平均含量在0.14%;当真空度为0.090 MPa时,缩合液中副产物N-甲基苯胺的平均含量在0.16%。

(2)缩合反应真空度、原料进料比例、进料量等不变,只变化缩合温度,当温度为68℃时,缩合液中N-甲基苯胺的含量在0.15%,当温度为72℃时,缩合液中N-甲基苯胺的含量在0.25%。

(3)缩合温度、真空度不变,改变苯胺与硝基苯摩尔比,当碱流量570L/h、硝基苯流量150L/h、苯胺流量900L/h时,缩合液中副产物N-甲基苯胺的平均含量在0.13%,当碱流量570L/h、硝基苯流量120L/h、苯胺流量900L/h时,缩合液中副产物N-甲基苯胺的平均含量在0.12%,研究认为苯胺与硝基苯在四甲基氢氧化铵催化作用下1:1摩尔参与反应,过量的苯胺作为溶剂稀释了四甲基氢氧化铵的碱浓度、带负电荷的苯胺浓度,从而降低了带负电荷的苯胺进攻季铵碱中甲基上的碳生成N-甲基苯胺和三甲胺的生成机率。

工业验证结果与实验室结果一致,证明对N-甲基苯胺的机理推测可信。

将RT副产物N-甲基苯胺产生机理研究成果应用到RT装置,降低了原料硝基苯的消耗,每吨RT成品少消耗苯胺1.0Kg,以年产1.5万吨RT计,可节约消耗苯胺15吨;提高了RT成品的质量,RT成品的纯度从99.4%提高到99.5%。

5. 结论

本研究是通过对缩合反应温度、真空度、苯胺与硝基苯摩尔比、四甲基氢氧化铵(TMAOH)与硝基苯摩尔比等具体工艺条件的考察,分析了硝基苯法制备RT中副产物N-甲基苯胺的成因,研究了RT副产物N-甲基苯胺产生机理,优化了RT生产工艺条件,降低了RT生产消耗,提高了RT产品质量。

参考文献

- [1] 刘辉. 硝基苯法合成4-氨基二苯胺的小试工艺研究 [D]. 天津大学. 2006: 20-27.
- [2] 张彩凤, 原俊武. RT生产中缩合反应选择性研究 [C]. 第十三届全国橡胶工业新材料技术论坛. 252-258, 2013-10.
- [3] 吴光铎, 张志丰等. 硝基苯法合成4-氨基二苯胺中间体的研究 [J]. 《化工中间体》, 2008, 4(8): 31-34.
- [4] 王农跃, 石光强. 制备4-氨基二苯胺的方法 [P]. CN1721391A. 2004-07-15.