

铝粉还原硝基苯制对氨基苯酚的研究

李远军¹, 陈丽², 刚丽霞³

(1.西昌学院 轻化工程学院, 四川 西昌 615013; 2.四川 西昌市川兴中学, 四川 西昌 615000;

3.浙江东亚药业有限公司, 浙江 台州 317100)

摘要:以硝基苯为原料,在酸性溶液中用铝粉还原得对氨基苯酚。优化了反应温度对反应时间和酸度等因素,并用实验的方法得到了最佳实验结果。实验表明:在反应温度为100℃,反应时间为10 h, n(硝基苯):n(硫酸)=1.0:1.14的条件下,对氨基苯酚的产率可达80.2%。与传统工艺相比,该法生产成本低,操作简便,收率高,具有潜在的工业生产价值。

关键词:对氨基苯酚;硝基苯;铝粉;还原

【中图分类号】TQ223.27 **【文献标识码】**A **【文章编号】**1673-1891(2014)02-0041-03

对氨基苯酚(p-Aminophenol, 简称PAP)是一种重要的化工原料及有机中间体,广泛应用于医药、染料、橡胶、饲料、石油添加剂和生产照相显影剂等方面^[1-3]。在染料工业中则用于分散染料和硫化染料的制备。对氨基苯酚还可应用于橡胶防老剂4010NA、4020、4030等产品的合成,目前国内外主要以廉价的硝基苯为起始原料生产PAP,其工艺路线主要有三条^[4-12]:金属还原法,主要采用Al、Mg、Zn金属或铝汞剂还原硝基苯的方法。该法生产成本低,设备简单,生产周期短。已报道文献存在产率较低,硫酸用量较大的现象。电解还原法操作简单,流程短,产品纯度高,克服了环境污染问题,本文以硫酸作介质,用铝还原廉价的硝基苯生产PAP,获得较高质量的对氨基苯酚,产率可达80.2%。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

硝基苯、硫酸(98%)、铝粉、表面活性剂、氢氧化钠、以上试剂均为分析纯,成都长征试剂厂生产,沸石。PTHW可调温电热套、温度计、布氏漏斗、抽滤瓶、TG16-WS台式高速离心机, X-4数字显示显微熔点测定仪。

1.2 对氨基苯酚的制备

将一定量的水、硝基苯、H₂SO₄(98%)、铝粉、少量表面活性剂(双十八烷基双甲基氯化铵)和少量沸石加入三颈烧瓶中,在设定温度下回流反应一定时间,冷至室温,用40%NaOH溶液中和至pH=5,静置1 h,过滤,离心分离得粗产品。向粗品中加入适量蒸馏水,在机器的搅拌下,加入稀硫酸稍加热使粗品对氨基苯酚溶解,过滤,向滤液中加入适量活性炭共煮进行脱色,除去水相中的少量杂质和色素。

5分钟后,趁热过滤出活性炭。为防止对氨基苯酚被空气氧化,加入适量的连二亚硫酸钠作为抗氧化剂。静置20 min后,抽滤,滤饼于100℃下干燥,即可得到高纯度对氨基苯酚晶体。产品经文献方法通过测定碘的浓度来测定对氨基苯酚的回收率^[13]。用熔点测定仪测定产品熔点为185~186℃,与文献数据(文献值186℃)基本一致。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

温度对反应的影响结果见表1。由于硝基苯在硫酸溶液中溶解度较小,90℃时10%的硫酸溶液中只能溶解0.8%。借助表面活性剂可提高硝基苯的溶解度,但其用量不宜过大,一般不超过水相体积的0.4%,以便尽可能减少乳化的趋势。从表1可以看出:随着温度的升高,对氨基苯酚的产率随之升高;但当温度过高时,产率有所下降,纯度降低。为获取高的反应速度和较高产率。所以反应温度应严格控制在一定的范围内。从表1可以看出,最佳反应温度为100℃。

表1 温度对对氨基苯酚产率的影响

| 实验记录 | 反应温度(℃) | 对氨基苯酚产率(%) |
|------|---------|------------|
| 1 | 90 | 20.6 |
| 2 | 95 | 41.2 |
| 3 | 100 | 78.7 |
| 4 | 105 | 54.3 |

反应条件:H₂O 240 mL;硝基苯 10 mL;浓硫酸(98%)18 mL;铝粉 5g;反应时间 8 小时。

2.2 反应时间的影响

反应时间对反应的影响结果如表2所示。从表2中数据可以看出:PAP的产率随着反应时间的增加而不断的升高,但在8小时候后,增加反应时间对

收稿日期:2014-04-11

作者简介:李远军(1965-),男,四川平昌人,副教授,研究方向:有机合成化学。

PAP的产率增加幅度不大。苯基羟胺重排反应是吸热反应,延长反应时间有利于反应的进行,PAP的产率增加;当反应时间达到8小时以后,反应达到平衡,继续延长时间对反应的影响不大。

表2 反应时间对PAP产率的影响

| 实验记录 | 反应时间(h) | 对氨基苯酚产率(%) |
|------|---------|------------|
| 1 | 4 | 19.7 |
| 2 | 6 | 57.1 |
| 3 | 8 | 76.8 |
| 4 | 10 | 78.7 |
| 5 | 12 | 78.9 |

反应条件: H₂O 240 mL; 硝基苯 10 mL; 浓硫酸(98%)18 mL; 铝粉 5 g; 反应温度 100 °C。

2.3 硫酸加入量的影响

硫酸用量的改变对反应产物产率的影响结果如表3所示。从表3可知,硫酸用量对PAP产率有一定的影响,但总体上其影响不大。随着 $n(\text{硝基苯}):n(\text{硫酸})$ 的升高,PAP产率逐步上升;当 $n(\text{硝基苯}):n(\text{硫酸})$ 达1.0:3.42时,继续增加硫酸浓度,PAP产率下降。这可能是由于在硫酸浓度低的情况下,一方面,硝基苯相对过量,过量的硝基苯可使溶于其中的中间体亚硝基苯、苯基羟胺和苯胺相互反应生成副产物氧化偶氮苯,从而使PAP产率下降。另一方面,在硫酸浓度较低时,苯基羟胺有一部分未被质子化,而是被氧化,继而形成氧化偶氮苯等副产物而降低了PAP产率。而酸量过大又会在产品分离时形成高浓度盐,从而使获取产物变得困难。因此, $n(\text{硝基苯}):n(\text{硫酸})$ 在1.0:3.42时较适宜。

表3 硫酸用量对PAP产率的影响

| 实验记录 | $n(\text{硝基苯}):n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ | 对氨基苯酚产率(%) |
|------|--|------------|
| 1 | 1.0:1.14 | 73.0 |
| 2 | 1.0:2.28 | 74.9 |
| 3 | 1.0:3.42 | 79.6 |
| 4 | 1.0:4.56 | 76.8 |

反应条件: H₂O 240mL; 硝基苯 10mL; 铝粉 5g; 反应时间 8h; 反应温度 100 °C。

2.4 正交实验

由上述影响因素可知,在制备PAP的实验中,反应时间和反应温度对PAP产率的影响较大。故而选取反应温度(A)、反应时间(B)为参考因素,对氨基苯酚产率为参考标准。采用二因素三水平正交实验方案来确定工艺条件。由表5可以看出:在A2B3的条件下,对氨基苯酚的产率最高,其中反应温度的影响比反应时间的影响更大。

表4 正交实验的因素和水平

| 影响因素 | A | B |
|------|---------|--------|
| 水平 | 反应温度 °C | 反应时间 h |
| 1 | 98 | 8 |
| 2 | 100 | 9 |
| 3 | 102 | 10 |

表5 正交实验表L9(32)

| 实验记录 | A | B | 对氨基苯酚产率(%) |
|------|--------|--------|------------|
| 1 | 1 | 1 | 74.4 |
| 2 | 1 | 2 | 74.9 |
| 3 | 1 | 3 | 75.1 |
| 4 | 2 | 1 | 79.2 |
| 5 | 2 | 2 | 75.5 |
| 6 | 2 | 3 | 78.0 |
| 7 | 3 | 1 | 74.3 |
| 8 | 3 | 2 | 75.1 |
| 9 | 3 | 3 | 75.6 |
| K1 | 224.43 | 227.56 | |
| K2 | 232.78 | 226.00 | |
| K3 | 225.02 | 228.72 | |

反应条件: H₂O 240mL; 硝基苯 10mL; 浓硫酸(98%)6mL; 铝粉 5g

2.5 优化条件下的实验验证

在优化的实验条件下,三次平行实验的反应结果如表6所示。根据表6的正交实验验证可以得出:在优化的实验条件(反应温度 100°C、反应时间 10h、 $n(\text{硝基苯}):n(\text{硫酸})=1.0:1.14$)下,PAP的产率可高达 80.2%。

表6 实验验证表

| 实验记录 | 对氨基苯酚产率(%) |
|------|------------|
| 1 | 79.1 |
| 2 | 80.2 |
| 3 | 80.2 |

反应条件: H₂O 240 mL; 硝基苯 10 mL; 铝粉 5 g; 反应时间 10 h; 反应温度 100 °C

3 结论

以廉价的硝基苯为原料,在酸性条件下,用铝粉还原合成对氨基苯酚。通过考察反应温度、反应时间、硫酸用量等条件对PAP产率的影响,获得了最佳工艺条件为:反应温度 100°C、反应时间 10h、 $n(\text{硝基苯}):n(\text{硫酸})=1.0:1.14$ 。在该优化的实验条件下,PAP产率可高达 80.2%。相比较而言,该工艺生产成本低。反应条件较温和,目标产物对氨基苯酚的产率相对较高,具有潜在的工业应用价值。

注释及参考文献:

- [1]李荣才.对氨基苯酚国内外概况及发展趋势[J].江苏化工, 1999, 27(2): 13-16.
- [2]申婷婷,韩金勇.对氨基苯酚的应用及市场前景[J].山东化工, 2002, 31(5): 17-19.
- [3]温卓,孙德福,吴涛.硝基苯加氢制对氨基苯酚工艺过程研究[J].内蒙古石油化工, 2009 (4):13-15.
- [4]周诗彪,熊华高,张维庆,等.对氨基苯酚合成工艺探讨[J].广东化工, 2009, 36(10): 50-51.
- [5]王富成,赵建宏,宋成盈,等.对氨基苯酚合成工艺最新进展[J].精细与专用化学品, 2002 (18): 35-41.
- [6]李建生,张淑云.改进对氨基苯酚质量的途径[J].精细石油化工, 1994 (1): 43-44.
- [7]Rode C V, Vaidya M J, Jaganathan R et al. Hydrogenation of Nitrobenzene to p-Aminophenol in a Four-phase Reactor: Reaction Kinetics and Mass Transfer Effects [J]. Chem Eng Sci, 2001, 56: 1299-1304.
- [8]Komatsu T, Hirose T. Gas Phase Synthesis of Para-Aminophenol from Nitrobenzene on Pt/Zeolite Catalysts. Appl Catal A, 2004, 276(1-2): 95-102.
- [9]申凯华,李树德,陈丹.催化加氢合成对氨基苯酚[J].辽宁化工, 1997, 26(2): 91-92.
- [10]吕九琢,具本植.用铝粉还原硝基苯制取对氨基苯酚的研究[J].辽宁化工, 1993 (1): 35-36.
- [11]刘竹青,胡爱琳,王公应.对氨基苯酚的合成研究进展[J].工业催化, 1999, (2): 11-16.
- [12]周家永.对氨基苯酚合成应用概述[J].四川化工, 1993 (1): 56-58.
- [13]Amin. Titrimetric determination of some organic compounds by oxidation with bromine [J]. Analyst, 1985, 110(2): 211-212.

Study on P-aminophenol Yield by Using Aluminum Reduction of Nitrobenzene

LI Yuan-jun¹, Chen Li², Gang Li-xia³

(1.School of Applied and Chemical Engineering, Xichang College, Xichang, Sichuan 615013; 2.Chuanxing Middle School of Xichang, Xichang, Sichuan 615000; 3.Dongya Pharmacy Ltd, Taizhou, Zhejiang 317100)

Abstract: With nitrobenzene as raw materials, p-aminophenol is obtained by using aluminium reduction in acidic solution. The factors such as reaction temperature, reaction time and acidity are optimized, and the optimum experimental results are achieved through experimental methods. The results show that the yield of p-aminophenol could reach up to 80.2% under the optimum reaction conditions: 100°C, 10h, n(nitrobenzene): n(H₂SO₄)=1.0 : 1.14. Compared with traditional process, this process possesses applied prospects in chemical industry due to its low cost, easy and simple separation, and high yield efficiency.

Key words: p-aminophenol; nitrobenzene; aluminium powder; reduction