

文章编号:1671-6833(2013)02-0021-04

## 2-氨基偶氮甲苯催化加氢合成 2,5-二氨基甲苯

王留成, 张磊, 赵建宏, 宋成盈, 王建设

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:** 研究以 2-氨基偶氮甲苯为原料, 活性镍为催化剂, 甲醇水溶液为溶剂, 催化加氢工艺合成 2,5-二氨基甲苯. 考察了反应时间、温度、氢气压力、催化剂用量、溶液 pH 值以及溶剂体积等因素对反应的影响. 结果表明, 使用 30% 的甲醇水溶液作为溶剂, 在反应时间为 6 h、温度为 80 ℃、压力为 1.4 MPa、催化剂用量为 7%, 溶液的初始 pH 为 8 时, 2,5-二氨基甲苯的收率达 95% 以上.

**关键词:** 2-氨基偶氮甲苯; 催化加氢; 2,5-二氨基甲苯; 合成

**中图分类号:** TQ612.2

**文献标志码:** A

**doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2013.00.006

### 0 引言

2,5-二氨基甲苯容易被氧化, 目前工业开发的系列产品主要以 2,5-二氨基甲苯硫酸盐、盐酸盐及其水溶液为主. 高纯度的 2,5-二氨基甲苯硫酸盐被广泛应用于染发剂生产中, 全球年消耗量在 600 t/a 以上<sup>[1]</sup>. 由于 2,5-二氨基甲苯含有两个特有的氨基, 也可用于医药中间体、药物、聚酰胺类新型高分子单体、材料合成等领域<sup>[2]</sup>. 目前文献报道的 2,5-二氨基甲苯合成方法主要有 4 种: 以间甲苯胺为主要原料的氨基保护后硝化水解-还原法<sup>[3]</sup>; 以邻甲苯胺为主要原料的氨基保护后硝化合成-还原法<sup>[4]</sup>; 以邻硝基甲苯和 2,5-二硝基甲苯<sup>[5]</sup>为原料的还原法; 以 4-硝基邻甲苯胺为原料进行还原反应合成 2,5-二氨基甲苯工艺. 上述方法存在着合成工艺路线长, 辅助原料多, 产品成本高, 环境污染严重等方面的问题, 不能满足市场竞争的需求<sup>[1,6]</sup>. 笔者主要以 2-氨基偶氮甲苯为原料, 雷尼镍为催化剂经催化加氢制备 2,5-二氨基甲苯, 合成路线短, 产品收率高, 反

应副产物邻甲苯胺分离回收后, 经重氮化-偶合反应可再生成加氢原料 2-氨基偶氮甲苯, 原料利用率提高 50% 以上, 环境污染程度显著降低, 是一种具有较好工业化价值的合成路线.

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

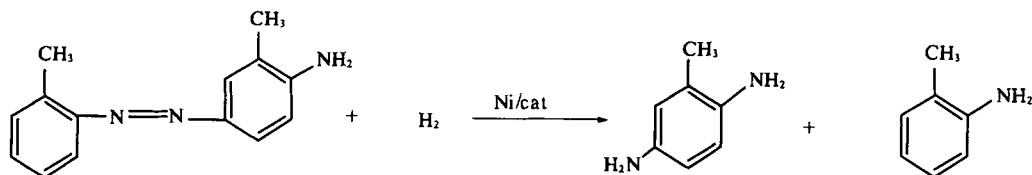
ZKCF-1L 型高压反应釜(山东威海正威机械设备有限公司); FT-IR200 红外色谱仪(上海市实验仪器厂); Agilent1200 高效液相色谱仪(美国安捷伦公司); Agilent1100 液质联用仪(美国安捷伦公司);

2-氨基偶氮甲苯(工业级 ≥ 97%, 郑州银钺化工有限公司); 镍铝催化剂(郑州银钺化工有限公司); 2,5-二氨基甲苯(分析纯, 天津阿法埃沙化学试剂公司); 甲醇、邻甲苯胺、氢氧化钠均为分析纯.

#### 1.2 实验部分

##### 1.2.1 实验原理

2-氨基偶氮甲苯催化加氢的反应方程式为



收稿日期:2012-11-18; 修订日期:2013-01-02

基金项目:河南省基础与前沿技术研究计划资助项目(09230041006)

作者简介:王留成(1963-),男,河南遂平人,郑州大学教授,博士,主要从事精细有机电化学合成方面的研究, E-mail:wangle@zzu.edu.cn.

2-氨基偶氮甲苯在活性镍催化剂的作用下,与氢气反应生成产物 2,5-二氨基甲苯及副产物邻甲苯胺.采用水蒸气蒸馏分出邻甲苯胺后,经活性炭脱色、酸化、结晶、干燥得产品.

### 1.2.2 催化剂的制备

称取 20 g 镍-铝催化剂,剧烈搅拌下缓慢加入到 90 ℃ 的质量分数为 20% 的氢氧化钠水溶液中,30 ~ 40 min 内加完,在溶液 pH 值 12 左右时过滤,同时用 600 ~ 800 mL 的热去离子水过滤冲洗,在水中封存待用<sup>[7-8]</sup>.

### 1.2.3 实验方法

在高压釜中按一定配比加入溶剂、催化剂、2-氨基偶氮甲苯,依次使用氮气和氢气置换高压釜中的空气后,在一定的压力和温度下进行反应,整个加氢反应过程搅拌转速保持 700 rad/min,反应结束后,降温至室温,取样分析.

### 1.2.4 分析方法

采用高效液相色谱法对反应液中的 2,5-二氨基甲苯和邻甲苯胺进行定量分析.色谱条件为:Shimpack C18(150 mm × Ø4.6 mm)色谱柱;紫外检测器,检测波长 285 nm;流动相为 V(甲醇):V(0.5% 乙酸铵水溶液) = 60:40,柱温 25 ℃,流速 0.8 mL/min,进样量 20 μL,以外标法定量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 定性分析

产物的红外色谱图与 2,5-二氨基甲苯色谱图一致,如图 1 所示.

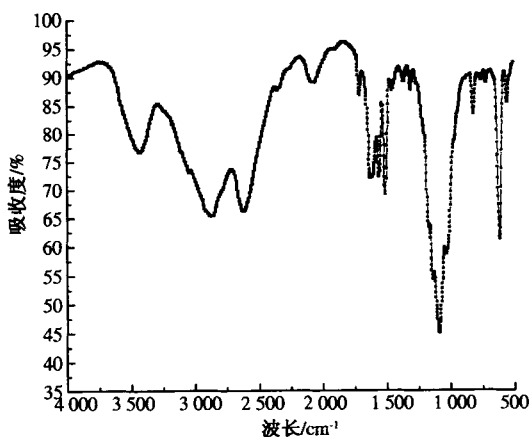


图 1 2,5-二氨基甲苯色谱图

Fig. 1 2,5-Diaminotoluene infrared spectrum

提纯后的产物采用高效液相色谱仪进行纯度分析,其出峰的保留时间为 2.1 min 左右,产物归一化纯度 ≥ 99%. 如图 2 所示.

### 2.2 甲醇溶剂量对 2,5-二氨基甲苯收率的影响

由于原料在水中的溶解性极差,在极性溶剂中的溶解性很好,预实验发现采用水作主溶剂同时添加一定量的极性溶剂甲醇<sup>[9]</sup>,有利于加氢反应.通过考察甲醇添加量对 2,5-二氨基甲苯收率的影响发现,当甲醇含量较低时,原料不能充分溶解.随着甲醇添加量的增加,2,5-二氨基甲苯的收率逐渐增加.甲醇添加量为 10% ~ 30% 时,收率变化明显,考虑到工业生产及溶剂回收问题,溶剂中添 30% 的甲醇较为适宜,另外通过考察溶剂量发现,当溶剂量和 2-氨基偶氮甲苯的质量比为 2.5 时收率最高.

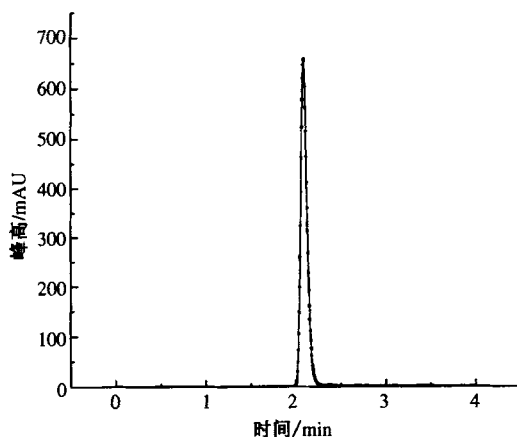


图 2 2,5-二氨基甲苯液相色谱图

Fig. 2 2,5-Diaminotoluene liquid spectrum

### 2.3 反应时间对 2,5-二氨基甲苯收率的影响

实验以体积分数 30% 的甲醇水溶液作为溶剂,考察了不同反应时间对 2,5-二氨基甲苯收率的影响,结果如图 3. 其它工艺条件为:催化剂用量为投料量的 5%,溶液 pH 值 7,氢气压力为 1.2 MPa,温度为 70 ℃.

从图 3 可以看出,延长加氢时间,2,5-二氨基甲苯的收率不断提高,反应时间大于 6 h 时,2,5-二氨基甲苯的收率达到 91.5%,通过分析反应物料,没有发现原料 2-氨基偶氮甲苯,说明反应 6 h 时原料基本完全转化.

### 2.4 反应温度对 2,5-二氨基甲苯收率的影响

2-氨基偶氮甲苯催化加氢反应为吸热反应,且 2-氨基偶氮甲苯的熔点在 97 ~ 99 ℃,较高的温度对 2,5-二氨基甲苯的生成有利,但当加热温度超过其熔点时,易造成原料在反应釜中碳化、结块,故在 50 ~ 90 ℃ 范围内考察了反应温度对 2,5-二氨基甲苯收率的影响.反应时间 6 h,其它工艺同 2.1,实验结果见图 4. 结果可以看出,在 50 ~ 80 ℃ 时,2,5-二氨基甲苯的收率增加明显,80 ℃

时收率最大,达到为92.8%,因此80℃为较好的催化加氢反应温度。

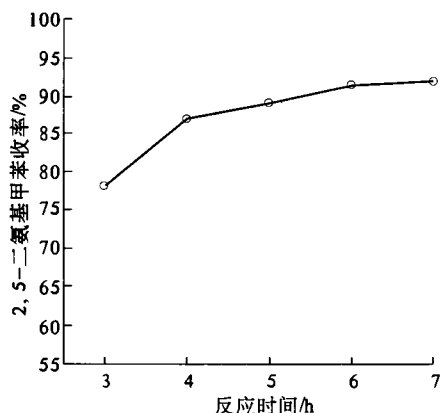


图3 反应时间对2,5-二氨基甲苯收率的影响  
Fig.3 Effect of reaction time on yield of the 2,5-Diaminotoluene

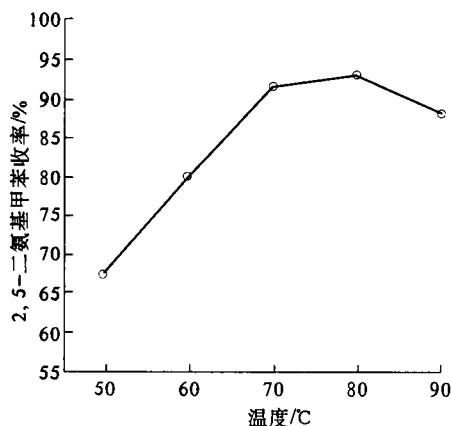


图4 反应温度对2,5-二氨基甲苯收率的影响  
Fig.4 Effect of reaction temperature on yield of the 2,5-Diaminotoluene

## 2.5 反应压力对2,5-二氨基甲苯收率的影响

本实验考察反应釜中氢气压力0.8~1.6 MPa时,对2,5-二氨基甲苯催化加氢效果的影响.反应温度80℃,其它工艺条件如2.2节.实验结果如图5所示.由图5可以看出,在考察压力范围内,随着氢气压力的升高,2,5-二氨基甲苯的收率提高,当压力达到1.4 MPa以上时,2,5-二氨基甲苯的收率基本上稳定在94.0%,收率变化不明显.这一现象可用亨利定律解释,即在相同条件下增大了气相氢气分压和氢气在溶液中的浓度,氢分子在催化剂表面的吸附量增加,活化氢数也相应增加,继续增压对反应影响较小<sup>[10]</sup>.综合考虑反应速率及压力对设备的要求,以及工业生产中高压反应的安全性,因此选择1.4 MPa较适宜.

## 2.6 催化剂用量对2,5-二氨基甲苯收率的影响

图6为催化剂用量对2,5-二氨基甲苯收率的影响,氢气压力为1.4 MPa,其它条件同2.3节.

可以看出,随着催化剂用量增加,2,5-二氨基甲苯收率增加.当催化剂用量超过投料量质量分数的7%时,2,5-二氨基甲苯收率下降,反应物料经液相色谱分析发现,在产物峰的附近有一个小峰,且随着催化剂用量的增加有增大的趋势,可能是催化剂过多带来的副反应所致,具体机理有待进一步研究,综合考虑实验结果及工业化经济效益的需要,7%的催化剂用量比较适宜.

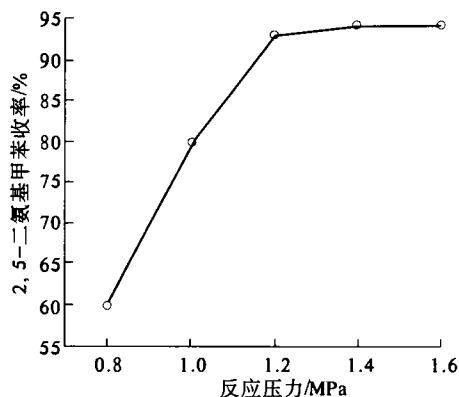


图5 反应压力对2,5-二氨基甲苯收率的影响  
Fig.5 Effect of reaction pressure on yield of the 2,5-Diaminotoluene

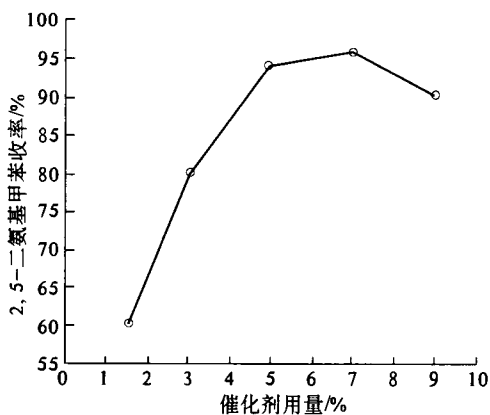


图6 催化剂用量对2,5-二氨基甲苯收率的影响  
Fig.6 Effect of the amount of catalyst on yield of the 2,5-Diaminotoluene

## 2.7 溶液pH值对2,5-二氨基甲苯收率的影响

活性镍为碱性金属,其在中性和碱性条件下比较稳定.由于2-氨基偶氮甲苯原料是邻甲苯胺重氮化-偶合反应后的产物,呈酸性,活性镍添加到配制好的溶液中后,易发生钝化反应,失去活性,催化剂用量为7%,其它工艺条件同2.4,实验结果如图7所示,pH值5~8时,随着pH值的升高,2,5-二氨基甲苯的收率不断升高,但当pH值为8时,产物收率为96.4%,当pH值为9时,产物收率有下降趋势.因此,在利用原料进行催化加氢前,要采用一定浓度的氢氧化钠溶液对催化加

氢原料进行洗涤,使溶液的 pH 值在 8 左右。

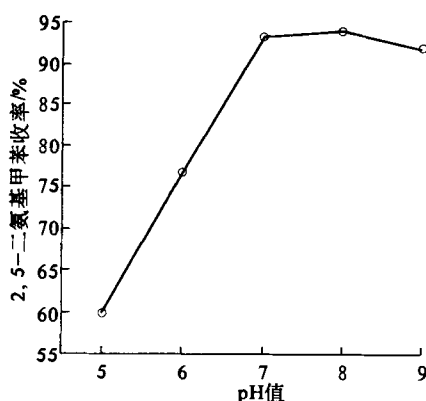


图7 溶液 pH 值对 2,5-二氨基甲苯收率的影响

Fig. 7 Effect of solution pH on yield of the 2,5-Diaminotoluene

## 2.8 重复实验

通过工艺条件优化得到 2-氨基偶氮甲苯催化加氢合成 2,5-二氨基甲苯最佳工艺条件为:溶剂为体积分数 30% 的甲醇水溶液,在反应时间 6 h、温度 80 ℃、压力 1.4 MPa、催化剂量 7%,溶液 pH 值 8,溶剂量和 2-氨基偶氮甲苯的质量比为 2.5。为了验证实验可靠性,在优化的工艺条件下做了 3 组重复性实验,2,5-二氨基甲苯的收率分别为 95.5%, 95.0%, 95.8%,说明优化的工艺条件是可靠的。

## 3 结论

以 2-氨基偶氮甲苯为原料,使用氢氧化钠溶液活化后的 Ni 为催化剂,在 0.5 L 的高压反应釜中进行了 2,5-二氨基甲苯合成工艺优化研究。优化的工艺条件为:溶剂为 30% 的甲醇水溶液,反应时间 6 h、温度 80 ℃、压力 1.4 MPa、催化剂用量 7%,溶液的初始 pH 值为 8 时,溶剂量和 2-氨基偶氮甲苯的质量比为 2.5,在该条件下的重复实验表明,2,5-二氨基甲苯的收率达到 95% 以上。

基偶氮甲苯的质量比为 2.5,在该条件下的重复实验表明,2,5-二氨基甲苯的收率达到 95% 以上。

## 参考文献:

- [1] 金宁人,郑志国,张建庭,等. 2,5-二氨基甲苯系列产品合成技术的研究和进展[J]. 精细与专用化学品, 2007, 15(23): 7-14.
- [2] 金宁人. 一种 2,5-二氨基甲苯及其硫酸盐的合成方法[P]. CN:101450904A, 2007.
- [3] GOODRICH C B F. Improved method for preparing aromatic aminoazo compounds[P]. GB, 859221. 1961.
- [4] TSUKADA K, NODA K. Production of 2,5-diaminoalkylbenzene[P]. JP: 60-202847, 1985.
- [5] URBANSKI J, Wolak I. Nitro derivatives of aromatic azoxy Compounds Part I 2,2-and, 4,4-dimethylazoxybenzene nitration products[J]. Polish Journal of Chemistry, 1984, 58(10/12): 1035-1045.
- [6] 郑志国,曹义文. 高纯度 2,5-二氨基甲苯硫酸盐的清洁合成新工艺[J]. 研发前沿, 2008, 16(1): 26-30.
- [7] 颜英杰. 雷尼镍催化剂在已二胺生产中的应用研究[J]. 河南化工, 2009, 26(6): 26-27.
- [8] 李建修,许永锋,孙海杰,等. 生产已二胺用雷尼镍催化剂的研究进展[J]. 工业催化, 2008, 16(2): 6-12.
- [9] SRINICASA G R, ABIRAJ K G, SRINIVASA K, et al. Clean and efficient hydrogenative cleavage of azo compounds using polymer supported formate and zinc[J]. Synthetic Communications, 2005, 36(40): 1161-1165.
- [10] 胡少伟,荣泽明,刘益材,等. 改性骨架镍催化加氢 3,4-二甲基硝基苯制备 3,4-二甲基苯胺[J]. 精细化工, 2010, 27(2): 70-173.

## Research on the Preparation of 2,5-diaminotoluene with 2-aminoazotoluene Catalytic Hydrogenation

WANG Liu-cheng, ZHANG Lei, ZHAO Jian-hong, SONG Cheng-ying, WANG Jian-she

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The optimum technological condition of catalytic hydrogenation for synthesis of 2,5-diaminotoluene by using 2-aminoazotoluene as raw materials, nickel as catalyst, water and methanol as solvent is studied. The author examines the reaction time, temperature, hydrogen pressure, catalytic dose, the pH value of the solution, and proportion of materials that influence on the reaction. The results show that the 2,5-diaminotoluene yield is 95%, when the solvent is 70% water and 30% methanol, the reaction time is 6 h, the temperature is 80 ℃, pressure is 1.4 Mpa, catalytic dose is 7%, solution of the initial pH value is 8.

**Key words:** 2-aminoazotoluene; catalytic hydrogenation; 2,5-diaminotoluene; synthesis