

doi : 10.3969/j.issn.1004-275X.2017.09.010

## 新型镍催化剂催化对硝基甲苯加氢的研究

王建强<sup>1</sup>, 董鹏<sup>1, 2\*</sup>

(1. 兰州石化职业技术学院 应用化学工程学院, 甘肃 兰州 730060;

2. 兰州理工大学 石油化工研究院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 研究了对硝基甲苯乙醇混合溶剂中加氢生成对甲基环己胺, 重点制备了Ni-Nd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为催化剂, 并对其催化剂活性进行了评价以及对于反应历程做了说明。

**关键词:** Ni-Y/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 对硝基甲苯; 反应历程

**中图分类号:** TQ246.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-275X (2017) 09-029-02

对甲基环己胺(4-甲基环己胺)是一种非常重要的化工有机中间体, 广泛用于染料、颜料、医药等诸多化工生产领域, 该产品性质为易燃液体, 具有腐蚀性<sup>[1]</sup>。目前国内外对这种化合物研究的相关报道鲜少。常用的原料为对硝基甲苯还原法、卤化物氨解、甲苯混酸硝化后再还原等。主要还是运用还原法制备的方法。

Sasson研究了用甲酸和钯炭体系对硝基苯加以还原, 这是一种陈旧的方法, 不过一直指引人们的研究方向的更新。在N<sub>2</sub>保护、室温下搅拌70 h下, 将2 mmol对硝基甲苯, 催化剂Pd/C和一定量的甲酸甲醇溶液, 得到的产品用气相色谱分离, 可得48%的目标产物。在此基础上, 也有用活性中心金属Ph和聚丙烯配合物催化, 优点在于可以使得对硝基甲苯直接还原为对甲基环己胺, 但是缺点在于贵金属价格昂贵; 再者采用活性组分金属Pt与聚丙烯配合物催化此反应, 通过气相分析先得到的是对甲苯胺, 再加压加氢才能得到对甲基环己胺。此过程都属于两步反应制制的目标产物<sup>[2]</sup>。

无论是在催化剂的制备方面还是反应流程的优化方面, 实验室研究比较颇多, 但真正工业化的高活性催化剂催化对硝基甲苯一步加氢的生产技术很少。与国内外厂家相比具有一定的竞争力, 能够为企业带来巨大的经济、社会和环境效益。

### 1 主要仪器设备及药品

硝酸镍、硝酸钕、三氧化二铝、氢气、对硝基甲苯、无水乙醇、氮气等, 仪器见表1。

表1 实验仪器一览表

仪器名称	规格型号	生产厂家
气相色谱仪	SP-3420	北京北分瑞利分析仪器有限公司
电子天平	DT-201A	厦门中村光学仪器厂
固定床	BYCP-II	大庆博亚自动化设备有限公司
微型反应器	WHFSK-0.5	威海自控反应釜有限公司
恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	郑州长城科工贸有限公司
磁力加热搅拌器	T9-1	江苏省金坛市医疗仪器厂

### 2 催化剂的制备

应用浸渍沉淀法制备Ni-Y/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。将活性镍盐和钕盐加入装有载体三氧化二铝的搅拌装置中, 浸渍一段时间。按一定的滴加速度加入沉淀剂, 过滤洗涤、干燥。用氢气在固定床装置中还原活性组分的氧化物, 再将其钝化, 备用。

### 3 催化活性评价

以对硝基甲苯为原料, Ni-Y/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为催化剂。在一定的压力和温度下, 反应通过两个不同的方向加氢生成目标产物对甲基环己胺。第一方向为

收稿日期: 2017-06-21

作者简介: 王建强, 兰州石化职业技术学院。

\*通讯作者: 董鹏, 教师, 研究方向: 化学工程。

对硝基甲苯直接加氢使得硝基和苯环同时加氢, 得到产品。第二方向为先经行硝基加氢, 产生对氨基甲苯中间体, 接着苯环加氢生成对甲基环己胺。在反应中, 最优条件是一个很重要的内容, 低温低压达不到催化剂的最佳效果, 高温将会导致 Ni-Y/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 烧结缩短催化剂的寿命 (为了防止烧结, 所以加了 Y), 同时加快反应物的焦化。高压涉及到安全及材质的要求问题。但是相比传统的镍催化剂, Ni-Y/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有热稳定性, 产物选择性高, 容易回收等优点。工艺流程见图 1。

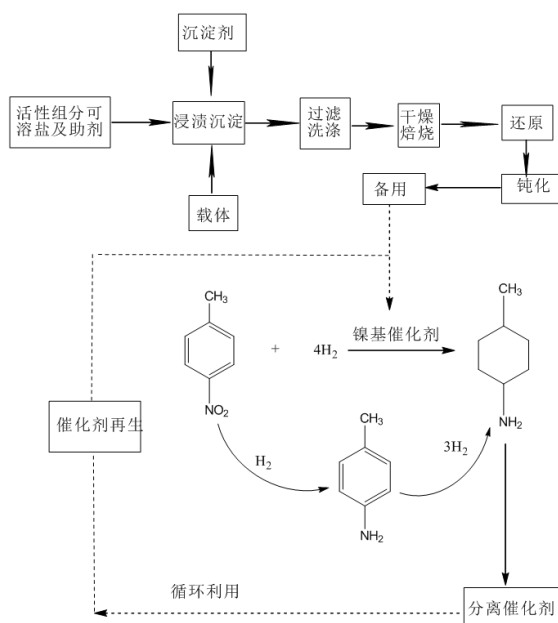


图 1 工艺流程

## 4 反应历程

反应历程见图 2。

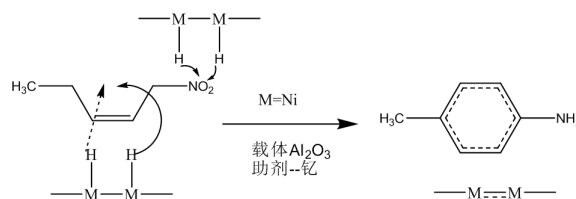


图 2 反应历程

首先 Ni-Y/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 储存氢气并活化, 原料中硝基还原活化能低很容易加氢脱落, 同时由于催化剂活性高从而使得苯环同时被活化, 故而一步加氢得到目标产物对甲基环己胺。

## 5 结论

成功开发了对硝基甲苯一步加氢技术, Ni 含量控制在 30% 以下, 一步生产目标产物对甲基环己胺选择性达 62.4%, 收率达到 50% 以上, 可以作为原料循环利用, 从而可以降低原料成本, 工艺及产品达国际水平。

## 参考文献:

- [1] 郭兵, 冯亚青, 金立, 等. 对甲基环己胺的合成方法及用途 [J]. 化工纵横, 1999(7): 11-13.
- [2] Kaarkhvano, E.A. Klyuer, M. V. and Dedov, A. G. neftekhimige, 1991.

## Study on Hydrogenation of Nitrotoluene Catalyzed by New Type Nickel Catalyst

WANG Jianqiang<sup>1</sup>, DONG Peng<sup>1, 2</sup>

(1. College of Applied Chemistry Engineering, Lanzhou Petrochemical College of Technology, Lanzhou 730060, China;  
2. Institute of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** The synthesis of p-methylcyclohexylamine in the mixed solvent of p-nitrotoluene ethanol was studied. The Ni-Nd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was prepared and the catalyst activity was evaluated. The reaction process was also described.

**Key words:** Ni-Y/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; p-nitrotoluene; reaction history