

有机电化学与工业

硝基苯在发泡铜阴极上电还原为对氨基苯酚研究*

李保山^{1,2},牛玉舒²,翟玉春³,全明秀¹,胡壮麒¹

(1. 中国科学院 金属研究所, 快速凝固非平衡合金国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110015; 2. 抚顺石油学院, 辽宁 抚顺 113001; 3. 东北大学 冶金与材料学院, 辽宁 沈阳 110006)

摘要:研究了以发泡铜为阴极材料, 硝基苯电解还原制备对氨基苯酚。考察了反应物浓度、介质酸度、电解温度、电解电流、电极尺寸等因素对对氨基苯酚产率的影响。在 80℃, 硫酸介质体积分数为 20%, 硝基苯在体积分数为 20% 正丁醇水溶液中的浓度 1.8 mol/L, 通氮气 75 mL/min, 电解电流 4 A 条件下, 电解 2 h, 对氨基苯酚的产率达到 93% 以上, 电流效率高于 92%。

关键词:对氨基苯酚; 硝基苯; 电解还原; 发泡铜

中图分类号: TQ151.52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2000)04-0213-04

对氨基苯酚(简称 PAP)是一种重要的精细化工产品, 是合成农药、染料和医药等的重要中间体, 可制造偶氮染料、硫化染料和酸性染料, 并用作照相显影剂、油品添加剂、橡胶防老剂以及织物、头发、毛皮的染色剂等。在医药工业中应用广泛, 消耗量很大, 主要用于扑热息痛和安妥明等药物的生产。

对氨基苯酚生产方法有铁粉还原法、对硝基苯酚加氢法、苯酚亚硝化法和硝基苯(NB)法等。铁粉还原法副反应多, 消耗大量的铁粉和酸, 后处理时分离困难, 总收率低, 环境污染严重。对硝基苯酚加氢法虽经多年探索和研究, 但由于催化剂昂贵, 回收困难, 而且需要大量有机溶剂, 而未能在工业上得以大力推广。苯酚亚硝化法虽历经报道, 但在工业上的重要性远次于铁粉还原法、对硝基苯酚加氢还原法和硝基苯法, 总收率在 65% 左右。苯酚亚硝化有多种处理方法, 但都存在耗用大量有机溶剂、反应容积效率低、生成物分离损失大、溶剂回收分离困难等问题。加之苯酚亚硝化的产物较为复杂, 操作条件要求高, 环境污染较为严重等问题, 因此不宜工业化。硝基苯法是以硝基苯为原料生产对氨基苯酚, 原料易得, 降低成本的潜力大, 工艺途径多, 近年来成为国内外开发的热点。以硝基苯为起始原料生产对氨基苯酚的工艺路线主要有: 轻重金属还原法、催化加氢还原法^[1]、电合成法^[2-8]等, 但其主要过程反应机理都是硝基苯氢化

生成苯基羟胺, 然后进行 Bamberg 重排而生成对氨基苯酚。收率的高低取决于氢化的深度、还原条件以及如何阻止或减少副反应的发生。

对氨基苯酚的电合成法是近几年发展起来的、颇具诱惑力的工艺方法。具有操作简单、流程短、产品纯度高、生产过程污染小等优点, 因此受到国内外的普遍重视。该工艺的基本过程是采用铝板做阳极, 采用预先汞齐化并固定了的铜做阴极。在 80~90℃ 下, 以体积分数 20%~70% 的稀硫酸为介质, 加入少量表面活性剂, 如氧化二甲基十二烷基胺等, 起到乳化硝基苯的作用, 收率一般可达 73% 以上^[4]。电极材料、电解液组成、槽电压及电流密度、反应温度等对收率均有影响^[7,8]。大量的研究工作表明, 硝基苯在酸性介质中电化学还原制备对氨基苯酚是一个很有竞争力的工艺过程, 但用通常的平板电极或二维电极电化学反应器难以实现大规模的工业化。其原因是:(1) 硝基苯在水溶液中的溶解度低, 极限扩散电流密度小; (2) 硝基苯在电极上的反应是有机电化学反应过程, 其本征动力学速率低。

发泡金属电极具有孔隙率高、比表面积大、传质速率高, 且对电解液流的流通阻力小等很多优良的特性。作者研究发泡铜做阴极材料电解还原硝基苯制备对氨基苯酚, 具有一定的优越性, 为发泡金属的应用开辟新的领域。

* 收稿日期: 1999-11-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59871014)

1 硝基苯电化学还原反应过程模型

硝基苯在硫酸介质中的反应工程模型见图 1。

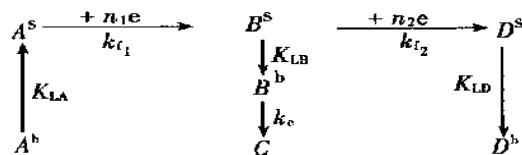


图 1 硝基苯在硫酸介质中的反应工程模型

硝基苯 (A) 首先在较小的电极电势下, 得到 4 个电子, 生成中间产物苯核 (B), 苯核既可以在较高电极电势条件下进一步得到 2 个电子, 生成副产物苯胺 (D), 也可以扩散到溶液主体中, 在 H^+ 催化下发生重排反应生成对氨基苯酚 (C), 这两个反应的竞争决定了反应的选择性。许文林等人^[8] 利用该反应工程模型测定的反应动力学表达式为:

$$r_C = 4.98 \times 10^{12} \exp [-100 \times 10^3 / (RT)] c_B \quad (1)$$

可见, 在较高温度下对生成对氨基苯酚是有利的。另外, 由于硝基苯在水溶液中的溶解度很小, 为提高反应速率, 可在反应体系中加入过量硝基苯, 使硝基苯在溶液中处于饱和状态, 还可采用强制对流措施, 使溶液循环流动, 以加快反应物的传质过程。

2 实验

2.1 仪器与试剂

H型隔膜式电解槽(自制): 阳极为石墨板, 阴极为发泡铜, 隔膜为聚四氟乙烯阳离子交换膜; ZD-2 型自动电位滴定计, WY- 双路 30V/1A 晶体管直流稳压电源, LB801 型超级恒温水浴, Y92/5 型直流稳流电源, HDV-7C 晶体管恒电位仪, 氮气钢瓶等。电解实验装置见图 2。所用主要试剂硝基苯、硫酸、正丁醇等, 均为分析纯。

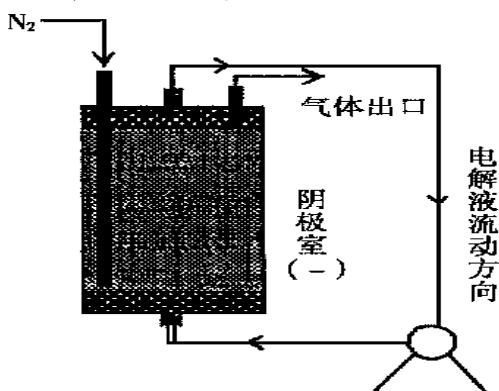


图 2 阴极室流程图

2.2 实验方法

2.2.1 硝基苯的电解还原过程

将硫酸和硝基苯加入体积分数为 20% 正丁醇的水溶液中溶解, 转入电解槽的阴极室中, 再将相应体积分数的硫酸溶液加入电解槽的阳极室中。将电解槽放入恒温水浴中恒温至 80℃, 通入氮气(流量控制在 75 mL/min 左右), 并用蠕动泵使电解液循环起来, 通电电解。电解完成后, 取出阴极液进行分析。

2.2.2 阴极电解液的分析

取出一定量的阴极电解液, 置于 100 mL 的烧杯中, 滴入 1~2 滴 0.1 mol/L 亚硫酸钠溶液以防对氨基苯酚被空气中的氧气所氧化, 用 2.0 mol/L 的 NaOH 水溶液中和至 pH=8.50, 然后用玻璃电极为指示电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 用标准 HCl 溶液进行电位滴定, 用二次微商法确定滴定终点。根据盐酸的浓度和终点时消耗的体积计算对氨基苯酚的浓度。

3 结果与讨论

硝基苯经电解还原可生成苯胺及对氨基苯酚, 其中对氨基苯酚的选择性受许多因素的影响, 如反应物浓度、电解反应温度、介质、电解电流、电极材料等。本研究以发泡铜做阴极材料, 考察反应温度、硝基苯浓度、硫酸介质体积分数、电解电流等因素对对氨基苯酚产率的影响。

3.1 硝基苯浓度对对氨基苯酚产率的影响

实验以体积分数为 20% H_2SO_4 溶液为反应介质, 80℃, 阴极尺寸为 50 mm × 40 mm × 12 mm, 用发泡铜为阴极材料, 在 4 A 电解电流下考察不同硝基苯浓度下对氨基苯酚的产率, 电解 1.5 h, 实验结果见图 3。

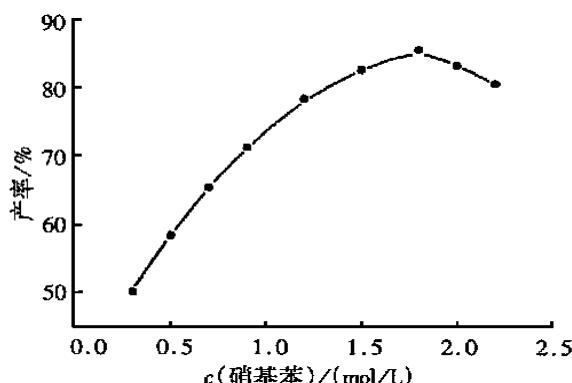


图 3 硝基苯浓度对对氨基苯酚产率的影响

由图3可见,对两种发泡铜电极,当硝基苯浓度为1.8 mol/L左右时,对氨基苯酚的产率最高。如果再增加硝基苯的浓度,由于受溶解度的限制,反而使对氨基苯酚的产率下降。

3.2 电解温度对对氨基苯酚产率的影响

升高温度有利于反应物及产物的传质过程,对氨基苯酚是由硝基苯还原的中间物——苯核发生重排的产物。温度高,苯核易于离开电极表面而扩散进入溶液本体,在溶液中H⁺的催化下发生重排反应,生成目的产物。升高温度可使硝基苯的溶解度增大,从而增大硝基苯在电解液中的浓度,也有利于反应的进行。从动力学方程式也可知,温度升高对反应有利。但在实际工作中,并非温度越高越好。因为温度太高(高于85℃)时,水蒸气开始在电极表面产生,从而影响硝基苯与电极表面的接触,降低反应速率。同时会带有少量的硝基苯与通入的N₂一起从出气口冒出,造成环境污染。实验考察了反应温度对产率的影响,结果见图4。

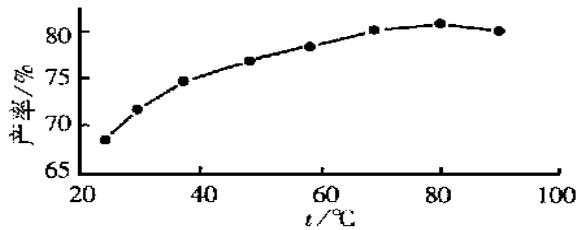


图4 电解温度对对氨基苯酚产率的影响

由图4可见,在80℃以下时,对氨基苯酚的产率随温度的升高提高幅度较大,而当温度高于80℃时,再升高温度,对氨基苯酚的产率没有明显的提高。实验选择反应温度为80℃。

3.3 硫酸介质体积分数的影响

在硝基苯电解还原为对氨基苯酚的过程中,重排反应为控制步骤^[11]。而H⁺为该反应的催化剂,如果酸度不够,苯核中间体不能很快地进行重排反应,会进一步在电极表面获得电子生成苯胺。但如果酸度过高,H⁺浓度过大,就会发生析氢反应,从而降低电流效率。

实验研究了硫酸体积分数对对氨基苯酚产率的影响,结果见图5。由图5可见,当硫酸体积分数为20%时,对氨基苯酚的产率基本达到最大,再增大硫酸体积分数,对氨基苯酚的产率基本不变。实验选用硫酸介质的体积分数为20%。

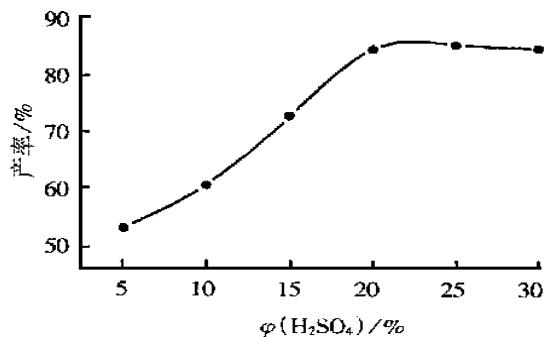


图5 硫酸介质的体积分数对对氨基苯酚产率的影响

3.4 电解电流的选择

电解电流是保证电化学反应速率的必要条件,为了得到一定的反应速率,在电合成对氨基苯酚时采用恒电流电解法。电解电流对电解过程的影响包括3个方面,即产率、电流效率和电解时间。当电流较小时,反应速率较慢,电解时间较长;电流太大时会发生副反应,使电流效率降低。由电合成对氨基苯酚的阴极极化曲线(图6)也可知道这一点。

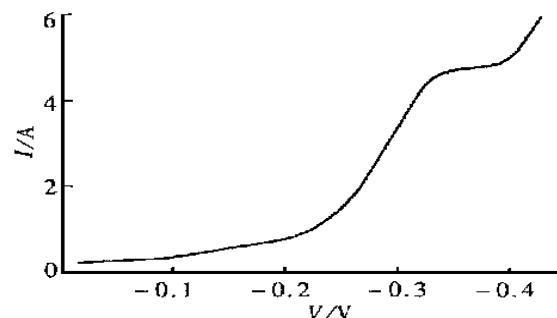


图6 电合成对氨基苯酚的阴极极化曲线

由图6可知,当电流增大到4.5 A时,阴极电位迅速负移,致使发生苯胺副反应。电流再增大,副反应的速率迅速增大,因此生成对氨基苯酚的选择性降低,产率下降。图7为试验测定的对氨基苯酚的产率随电流的变化关系。同时测定了电流效率随电流大小的变化,结果见图8。

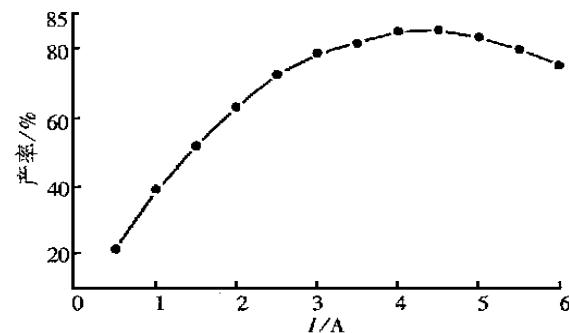


图7 对氨基苯酚产率与电解电流的关系

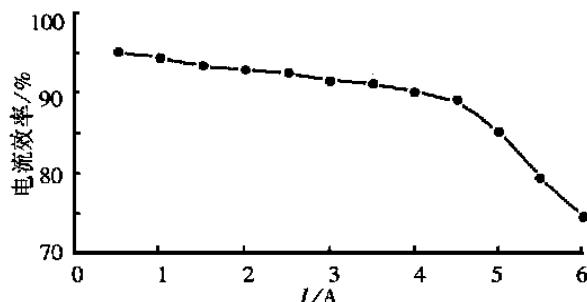


图 8 电解电流对电流效率的影响

由图 7、8 可见,电流为 3.5~4.5 A 时,对氨基苯酚的产率最高,同时电流效率也较高,综合考虑这两个方面,实验时取电解电流为 4 A。在此条件下,用发泡铜做阴极电解时,在 1.5 h 内对氨基苯酚的产率在 86% 以上,电流效率在 93% 以上。

3.5 电解反应时间的选择

为了提高对氨基苯酚的产率,实验对电解反应时间进行了考察,测得不同电解时间下对氨基苯酚的产率见图 9。

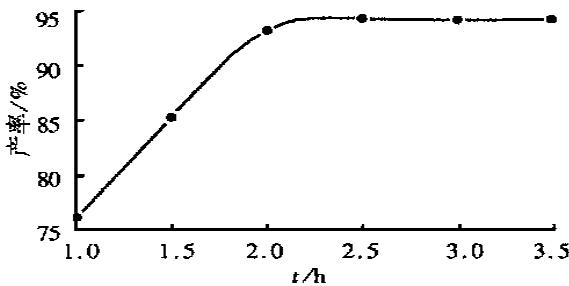


图 9 对氨基苯酚的产率随电解时间的变化

由图 9 可见,在电解反应达到 2 h 时对氨基苯酚的产率已达 93.5% 以上,再延长反应时间,产率增加不明显。同时,测定了阴极电流效率,结果大于 92%。因此实验可选择电解时间为 2 h。实验结果表明,用发泡铜做阴极电极材料进行硝基苯电解制备对氨基苯酚,有一定的优越性。

4 对氨基苯酚的分离及精制

电解完成后,在电解液中加入微量亚硫酸钠溶液,然后用水蒸气蒸馏,以除去未反应的硝基苯,回收的硝基苯可用于下一次的实验。剩余液用氨水中和至 pH 值为 4~5,加入活性炭脱色,再用热过滤法

除去活性炭。滤液用氨水调至中性,即有白色的对氨基苯酚沉淀析出,最后经重结晶、真空干燥,可得到纯的对氨基苯酚。用 b 型管法和电位滴定法分别测定产品的熔点和质量分数,结果见表 1。由表 1 可见,作者制得的对氨基苯酚质量分数高于 99%。

表 1 对氨基苯酚产品的熔点和质量分数

	测定次数				
	1	2	3	4	5
w(对氨基苯酚) / %	99.38	99.65	99.56	99.82	99.37
熔点/	188.3	188.6	188.4	188.2	187.9

5 结论

硝基苯在发泡铜阴极上电解还原为对氨基苯酚的适宜工艺条件为:温度 80℃,硫酸介质的体积分数为 20%,硝基苯在体积分数为 20% 正丁醇水溶液中浓度为 1.8 mol/L,通氮气 75 mL/min,电解电流 4 A 条件下,电解 2 h,对氨基苯酚的产率达到 93% 以上,电流效率高于 92%。

参考文献:

- [1] 吕九琢. 铁粉还原法制备对氨基苯酚[J]. 辽宁化工, 1993, (1): 35.
- [2] 乔庆东, 鄂利海, 张巍, 等. 电化学合成对氨基苯酚[J]. 精细化工, 1995, 12(6): 47~49.
- [3] 张积树, 朱启沐, 宋楠, 等. 电合成对氨基苯酚的研究[J]. 精细化工, 1993, 10(2): 44~49.
- [4] 崔宝玉, 董延泓, 陈建民, 等. 硝基苯电解还原制对氨基苯酚[J]. 化学与粘合, 1996, (1): 8~10.
- [5] 马淳安, 俞文国. 对氨基苯酚电解合成的放大研究[J]. 精细化工, 1995, 12(1): 39~43.
- [6] Fry A J. Synthetic Organic Electrochemistry[M]. New York: John Wiley and Sons, 1989.
- [7] Montillet A, Comiti J, Legrand J. Application of metallic foams in electrochemical reactors of filter-press type[J]. J Appl Electrochem, 1993, 23: 1045~1050.
- [8] 孙彦平, 许文林, 袁渭康. 固定床电化学反应器研究[J]. 化工学报, 1993, (4): 389~394.

作者简介: 李保山(1962-),男, 山东省曹县人, 工学博士, 副教授, 硕士研究生导师, 现在中国科学院金属研究所做博士后研究工作。从事分析化学、冶金物理化学、材料科学与工程。在国内外公开发表论文多篇。现主持国家自然科学基金项目 1 项, 中国石油化工集团公司项目 2 项。

(下转 236 页)

- [9] 李慧芳,任建纲,戴荣继,等.含氟聚丙烯酸酯防水防油剂的合成及性能研究[J].精细化工,1995,12(5):21-23.
- [10] 江大军,吴彤华,丛军. DG皮革光油的研制与应用[J].皮革化工,1997,14(1):10-13.
- [11] Kim B K, Lee J C. Waterborne polyurethanes and their properties [J]. J Poly Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34:1095 - 1104.
- [12] 沈玉山.聚氨酯在皮革工业中的应用[J].精细化工,1995,12(2):2-5.
- [13] 陈家华,汤嘉陵,杨昌跃,等.聚氨酯水乳液皮革涂饰剂性能与结构的关系[J].精细化工,1995,12(3):8-21.
- [14] 陈红,张洪涛,刘继芳.自乳化型聚氨酯乳液研究进展[J].粘接,1998,19(3):19-22.
- [15] 张云书.聚氨酯涂饰剂乳液稳定性的探讨[J].皮革化工,1997,14(2):34-36.
- [16] 范浩军,石碧,何有节,等.蓖麻油改性聚氨酯皮革涂饰剂的研究[J].精细化工,1996,13(6):30-32.
- [17] 周震涛,谭晓亮,汪国杰,等.聚氨酯乳液及其与苯乙烯接枝聚合改性的机理[J].中国胶粘剂,1998,7(3):8-11.
- [18] 张洪涛,尹朝辉,林柳兰.聚氨酯乳液改性的研究进展[J].印染助剂,1998,15(4):34-37.
- [19] 段镇基.皮革涂饰材料的发展变化[J].中国皮革,1995,23(7):15-22.
- [20] 张洪涛.聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的制备方法[J].粘接,1996,17(4):29.
- [21] 董岸杰,冯士有,万同,等.水性丙烯酸-聚氨酯微乳液的制备及粒子形态[J].应用化学,1998,15(1):101-103.
- [22] Ali K M I, Khan M A, Islan M N. Upgrading of wet blut leather surface by UV cured coating[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66(1):11-18.
- [23] Uddin M K, Khan M A, Ali K M I. Development of polymer films and its application on leather surface [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60(6):887-895.
- [24] 宋月明.皮革用光固化涂饰剂的研究[J].皮革化工,1997,14(1):20-21.

作者简介:瞿金清(1970-),男,湖北洪湖人,在职攻读博士学位。1997年毕业于华南理工大学化学工程专业,获硕士学位,毕业后留校工作。主要从事精细化学品的开发研究。

Development of Leather Finishes

QU Jir-qing, CHEN Wei, TU Wei-ping, CHEN Huan-qin

(Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The kinds and developments of leather finishes are reviewed. The investigative developments of waterborne polyurethane leather finishes are described in details. The possible developing trends of leather finishes are pointed out that waterborne polyurethane will gradually become predominant finishes, solvent-type finishes will be converted to water based, solventfree and UV curing, single component leather protective coatings will be forwarded to coatings of multi-binders combination and multiple functions.

Key words: leather finishes; polyurethane; waterborne; development

(上接 216 页)

Reduction of Nitrobenzene to *p*-Aminophenol through Electrolysis on Foamed Copper Cathodes

LI Bao-shan^{1,2}, NIU Yu-shu², ZHAI Yu-chun³, QUAN Ming-xiu¹, HU Zhuang-qi¹

(1. State Key Laboratory of Rapidly Solidified Nonequilibrium Alloys, Institute of Metal, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China; 2. Fushun Petroleum Institute, Fushun 113001, China; 3. Material and Metallurgy College, Northeastern University, Shenyang 110006, China)

Abstract: The technical conditions for reduction of nitrobenzene to *p*-aminophenol by electrolysis on the foamed copper cathodes were studied. Thus, when electroreduction of 1.8 mol/L nitrobenzene in 20% butanol and 20% sulphuric acid medium under 75 mL/min nitrogen flow rate proceeded for 2 h at 80°C with 4 A current on 50 mm × 40 mm × 12 mm cathode, the yield of *p*-aminophenol could reach 93% and the current efficiency was higher than 92%.

Key words: nitrobenzene; electrolysis; *p*-aminophenol; foamed copper cathode

Foundation item: Granted by the national nature science fund of China(59871014)