

文章编号: 1005-8893(2003)02-0019-03

# 二苯胺法合成4-氨基二苯胺的工艺研究<sup>\*</sup>

韩国防<sup>1,2</sup>, 杨光<sup>1</sup>, 陈勇<sup>1</sup>

(1. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 2. 郑州大学 化学系)

摘要: 研究了由二苯胺为原料合成4-氨基二苯胺的工艺路线及影响因素, 得出了最佳工艺条件:  $n(\text{NaNO}_2):n(\text{二苯胺})=1.1:1$ , 反应温度为  $20\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应时间为  $5\text{ h}$ ;  $n(\text{对亚硝基二苯胺}):n(\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O})=1:2$ , 反应温度为  $50\sim 55\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应时间为  $4\text{ h}$ , 产品收率大于  $98\%$ , 纯度大于  $99\%$ 。该工艺避免了回收溶剂甲苯采用蒸馏的方法, 减少了能耗, 降低了成本。

关键词: 4-氨基二苯胺; 二苯胺; 合成

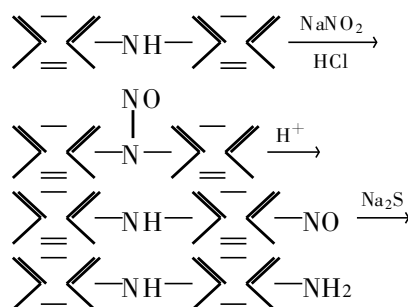
中图分类号: TQ 073

文献标识码: A

4-氨基二苯胺又称对氨基二苯胺或N-苯基对苯二胺, 商品名为RT倍司, 是一种重要的染料和橡胶助剂中间体, 其主要用于生产橡胶防老剂<sup>[1]</sup> 4010NA、4020<sup>[2]</sup>、4010、688等。目前仅在轮胎制造业中4010NA和4020两种产品, 就占去了防老剂总量的70%以上<sup>[3,4]</sup>。随着汽车工业的发展, 对苯二胺类防老剂市场紧俏, 它不仅是目前国内橡胶工业的优良品种, 而且是今后防老剂的发展方向。据不完全统计, 我国RT倍司的需求量约为每年42 kt, 而生产能力仅为每年24 kt<sup>[5]</sup>。因此, RT倍司在我国有较大的发展空间。国内RT倍司的生产主要采用甲酰苯胺法。该法生产流程长, 消耗大量甲酸, 对设备有腐蚀作用<sup>[6]</sup>。二苯胺法生产RT倍司是对于有原料优势的石化企业今后的发展趋势<sup>[3]</sup>。本文在文献[7, 8]的基础上研究了以二苯胺为原料合成4-氨基二苯胺的工艺路线及影响因素, 得出了最佳工艺条件。本工艺简化了分离过程, 降低了能耗, 反应条件温和, 产品收率高。

## 1 实验部分

### 1.1 反应原理



### 1.2 原料和仪器

原料: 二苯胺为工业品, 海安县飞亚化学品有限公司生产; 其它原料为市售化学纯试剂。

分析仪器: EMAEA-1106 元素分析仪; WATERS810 液相色谱仪。

### 1.3 实验方法

在带有电动搅拌的250 mL三口烧瓶中加入一定量的二苯胺、亚硝酸钠、甲苯<sup>[9]</sup>和少量水, 开动搅拌, 液下滴加HCl的乙醇溶液于1 h滴完, 控制一定温度反应4 h, 加适量 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 的水, 搅拌均匀后, 过滤, 洗涤, 得对亚硝基二苯胺; 滤液调pH之后, 分出水相, 回收溶剂。

将上述滤渣转入250 mL三口烧瓶中, 再加入 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和适量水, 在一定温度下反应4 h, 过

\* 收稿日期: 2003-05-19

基金项目: 江苏工业学院科技基金资助

作者简介: 韩国防(1963-), 男, 河南沁阳市人, 副教授, 主要从事有机化学教学和精细化工产品的研究与开发。

滤, 洗涤, 得深灰色固体。石油醚重结晶得成品。熔点为 73.1 ~ 74.8 °C (毛细管法); 纯度大于 99% (WATERS810 液相色谱仪); 元素分析结果: 分析值 (计算值)% C: 78.35 (78.26); H: 6.58 (6.52); N: 15.30 (15.22)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对亚硝基二苯胺的制备

#### 2.1.1 不同原料配比对反应的影响

为了保证亚硝酸钠完全转化为亚硝酸及亚硝基在酸性条件下顺利转位, HCl 的醇溶液保持适当过量, 固定反应温度为 20 ~ 25 °C, 改变亚硝酸钠和二苯胺的比例, 反应 5 h, 反应结果见表 1。

表 1 不同原料配比对反应的影响

$n(\text{NaNO}_2) : n(\text{二苯胺})$	1.0 : 1	1.1 : 1	1.2 : 1	1.3 : 1
对亚硝基二苯胺, %	97.2	98.6	98.9	98.9

为了提高对亚硝基二苯胺的收率, 根据化学平衡理论, 实验中增加了  $\text{NaNO}_2$  的量 (价格低), 由表 1 知, 随着  $\text{NaNO}_2$  的量的增加, 对亚硝基二苯胺的收率稍有提高, 但  $\text{NaNO}_2$  的量增加较多, 会给废水处理增加难度, 反应物的比例应以  $n(\text{NaNO}_2) : n(\text{二苯胺}) = 1.1 : 1$  为宜。

#### 2.1.2 不同温度对反应的影响

固定  $n(\text{NaNO}_2) : n(\text{二苯胺}) = 1.1 : 1$  的比例, 反应 5 h, 不同温度对反应的影响见表 2。

表 2 不同温度对反应的影响

温度/°C	10	15	20	25	30	35
对亚硝基二苯胺, %	92.5	94.6	98.6	98.6	97.5	94.2

由于  $\text{HNO}_2$  易分解, 所以反应需在较低温度进行, 由表 2 知, 15 °C 以下产物收率较低。由于 NO 转位实际上又发生了一步亲电取代反应, 温度太低, 反应活性不足且反应较慢。提高温度后, 产物收率反而降低, 可能是因  $\text{HNO}_2$  分解所致。反应温度应以 20 ~ 25 °C 为宜。

#### 2.1.3 不同反应时间对反应的影响

以  $n(\text{NaNO}_2) : n(\text{二苯胺}) = 1.1 : 1$  的原料比, 控制反应温度为 20 ~ 25 °C, 不同的反应时间对反应的影响见表 3。

表 3 不同反应时间对反应的影响

时间/h	2	3	4	5	6	7
对亚硝基二苯胺, %	92.6	94.4	97.1	98.6	98.9	99.1

由表 3 知, 随着反应时间的增长, 产物的收率相应增大, 但时间过长, 则生产周期长, 增加能耗, 增大成本, 所以, 反应 5 h 较好。

### 2.2 4-氨基二苯胺的制备

#### 2.2.1 不同原料比对反应的影响

控制反应温度 50 ~ 55 °C, 改变原料配比反应 4 h, 反应结果见表 4。

表 4 不同原料比对反应的影响

$n(\text{对亚硝基二苯胺}) : n(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O})$	1 : 1.0	1 : 1.5	1 : 2.0	1 : 2.5	1 : 3.0
4-氨基二苯胺, %	89.3	96.5	98.6	98.9	99.2

由表 4 知, 随着  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量的增加, 产品收率也相应增加, 但  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  用量过多, 会给废水处理增加难度, 原料配比应以  $n(\text{对亚硝基二苯胺}) : n(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2$  为好。

#### 2.2.2 不同温度对反应的影响

固定  $n(\text{对亚硝基二苯胺}) : n(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2$  的比例, 反应 4 h, 不同温度对反应的影响见表 5。

表 5 不同温度对反应的影响

温度/°C	30	40	50	60	65
4-氨基二苯胺, %	—	—	98.6 灰色	96.3 深灰色	黑色油状液体

由表 5 知, 温度较低时, 几乎得不到产品; 温度高于 60 °C 时, 产品颜色变深, 产品品质差; 高于 65 °C 时, 产品为黑色油状液体, 造成分离困难, 反应温度以 50 ~ 55 °C 为宜。

#### 2.2.3 不同反应时间对反应的影响

固定  $n(\text{对亚硝基二苯胺}) : n(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2$  的比例, 控制反应温度 50 ~ 55 °C, 不同反应时间对反应的影响见表 6。

表 6 不同反应时间对反应的影响

时间/h	2	3	4	5	6
4-氨基二苯胺, %	87.2	94.8	98.6	98.8	99.1

由表 6 知, 随着反应时间的增长, 产物的收率相应增大, 但时间过长, 则生产周期长, 增加能耗, 增大成本, 所以, 反应 4 h 较好。

## 3 结 论

(1) 研究了二苯胺法合成 4-氨基二苯胺的原料配比、反应温度、反应时间等因素对反应的影响。

(2) 确定了二苯胺法合成 4-氨基二苯胺的最佳工艺条件:  $n(\text{NaNO}_2) : n(\text{二苯胺}) = 1.1 : 1$ , 反应温度为 20 ~ 25 °C, 反应时间为 5 h;  $n(\text{对亚硝基二苯胺}) : n(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2$ , 反应温度为 50 ~ 55 °C, 反应时间为 4 h。产品收率大于 98%, 纯度大于 99%。

(3) 该工艺避免了回收溶剂甲苯采用蒸馏的方法, 减小了能耗, 降低了成本。

# 参考文献:

[1] 王效书. 我国橡胶防老剂的生产现状与展望 [J]. 江苏化工, 2000, 28 (9): 5—6.  
[2] 邵素文. 橡胶防老剂“4020”的合成方法 [J]. 精细石油化工, 1994, (5) 82—84.  
[3] 徐克勋. 精细有机原料及中间体 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 408.

[4] 梁诚. 二苯胺的应用与市场分析 [J]. 化工进展, 2001, (11): 53—54.  
[5] 梁诚. 对氨基二苯胺的生产与发展 [J]. 四川化工与腐蚀控制, 2001, 4 (5): 35—36.  
[6] 丁克琳, 祁国珍. 4-氨基二苯胺合成新工艺的研究 [J]. 染料工业, 1999, 36 (3): 26—27.  
[7] 唐培堃. 精细有机合成化学与工艺学 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1993. 164.  
[8] Paul R K. Preparation of 4-Nitrosodiphenylamine from Diphenylamine [P]. US: 4362893, 1982—12—07.  
[9] 单玉华, 邬国英, 魏科年, 等. Hofmann 降解法合成对苯二胺 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2002, 14 (3): 1—3.

## Study on the Synthetic Technology of 4-Aminodiphenylamine from Diphenylamine

HAN Guo-fang<sup>1, 2</sup>, YANG Guang<sup>1</sup>, CHEN Yong<sup>1</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China; 2. Department of Chemistry, Zhengzhou University)

**Abstract:** The influence of factors on synthesizing 4-aminodiphenylamine from diphenylamine was studied. The optimum reaction conditions were as follow:  $n(\text{NaNO}_2) : n(\text{diphenylamine}) = 1.1 : 1$ , reaction temperature  $20 \sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ , reaction time 5 h;  $n(4\text{-Nitrosodiphenylamine}) : n(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2$ , reaction temperature  $50 \sim 55\text{ }^\circ\text{C}$ , reaction time 4 h. The yield was over 98% and the purity was over 99%. The process avoided using distillation method to recover toluene which was used as solvent, decreasing energy consumption and lowering costs.

**Key words:** 4-aminodiphenylamine; diphenylamine; synthesis