

芳胺的技术进展

张伟 (常州介孔催化材料有限公司, 江苏 常州 213164)

摘要: 芳胺是一类重要的有机中间体, 广泛应用于染料、医药、农用化学品等领域。本文介绍了芳胺的制备方法及应用, 并对各种制备方法进行比较。

关键词: 芳香族硝基化合物; 还原; 芳胺

芳香族硝基化合物还原制芳胺是一重要的有机合成单元反应, 是制备芳胺的重要途径, 操作简便、原料易得, 是一种制备芳胺的常用方法。其产物芳胺大多为固体, 是重要的有机化工原料^[1], 在染料、医药、农药、表面活性剂、纺织助剂、螯合剂、高分子材料等领域被大量应用。我国化工行业的推动, 特别是精细化学品的迅猛发展, 不断拓宽其范围, 受到人们广泛关注。

1 芳胺的合成工艺

目前, 有关芳香族硝基化合物还原制取芳胺的工艺路线报道较多, 主要合成路线为: 金属还原法、硫化碱还原法、电化学还原法、CO/H₂O 还原法、金属氢化物还原法、光化学还原法、催化加氢法。本文根据以上几种生产方法的反应原理、生产特点, 进行技术经济评析。

1.1 金属还原法

一般采用金属 Fe (或 Sn、Zn、Al) 在酸性水溶液中还原硝基化合物, 多采用铁屑法工艺, 控制简便, 产品质量高, 但废渣产量大, 环境污染严重, 阻碍了工业化应用发展。

1.2 硫化碱还原法

通常采用 Na₂S、NaHS、Na₂S₂ 还原硝基化合物, 但该方法还原效率低, 易产生大量有害气体, 对人体和环境均有损伤, 一直没有有效的技术方案来解决, 进而限制了其应用。

1.3 电化学还原法

通常采用 Cu 等金属作阴极, 芳香族硝基化合物在电解质溶液中被电解还原为芳胺^[2]。相比于化学还原法, 该工艺收率高, 成本低、易分离等。缺点是能耗大, 因此限制其广泛应用, 仅适用于实验室或半工业化生产。

1.4 CO/H₂O 还原法

Petit^[3]等在碱性水溶液中加入硝基苯, 以 Fe(CO)₅ 为催化剂, 并通入 CO 制得苯胺。随后各种羰基金属催化剂应运而生, 其中以中心离子 Rh 和 Ru 的催化效果较好, 后被大量研究。

1.5 金属氢化物还原法

还原剂一般采用 NaBH₄、LiAlH₄ 等, 还原硝基化合物通常在 Ni、Pd、Cu 等催化剂作用下进行^[4]。Wilkinson 等^[5]开发了酞菁铁 /NaBH₄ 这一催化体系。酞菁铁作催化剂, 二甘醇二甲醚作反应溶剂, NaBH₄ 作还原剂, 并加入 HBr 或 2-溴乙醇后, 发现室温下即可反应, 体系的催化活性得到明显提高。

1.6 光化学还原法

该法催化还原有机物主要采用光生电子能力, 但相关

文献报道很少。Zhang 等^[6]研究在 Pyrex 玻璃反应器中, 以硝基氯苯为原料, 纳米 TiO₂ 光催化还原生产对氯苯胺, 以异丙醇和甲酸混合液作溶剂, 以 P25 型 TiO₂ 作催化剂, 最终产率可达 99.2%。

1.7 催化加氢法

该方法可分为均相催化加氢法^[7]、超临界催化加氢法^[8]、气相催化加氢法和液相催化加氢法^[9]。

均相催化加氢法, 此工艺具有条件温和、高选择性的优点, 但催化剂不易分离, 无法回收再利用。

超临界催化加氢是一项环保型技术, 但反应条件较为苛刻, 设备投资和能耗高, 目前还没有相关的应用文献报道。

气相催化加氢法对原料要求高, 需具备沸点低, 易气化的特征, 并要求在蒸发温度区间内仍能维持稳定的状态, 因此阻碍了工业化应用发展。

与之相比, 液相催化加氢则不受原料原料沸点的影响, 适用范围广。且工艺相对成熟, 是目前常用的方法。

液相加氢法采用 H₂ 还原芳硝基化合物, 催化剂一般为固体, 实质上为气-液-固三相反应。该工艺清洁环保、无三废、产品纯度高, 质量好。同时研究发现, 添加少量助剂可明显提高产品收率。专利^[10]报道, 添加少量的钒或钒的化合物在催化剂中, 可有效阻止制备芳胺过程中羟胺的产生。

2 结论

随着国民经济的迅速发展, 芳胺的应用范围不断拓宽, 比较制备芳胺的各种工艺路线, 液相催化加氢法具有显著的竞争优势。目前正在积极研究提高芳胺收率的过程中, 如何提高催化剂的使用寿命, 以有效降低生产成本。

参考文献:

- [1] 唐坤. 中间体化学工艺学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 153-186.
- [2] Silvester D S, Wain A J, Compton R G, et al. Electrochemical reduction of nitrobenzene and 4-nitrophenol in the room temperature ionic liquid [C₄mim][N(TF)₂][J]. J Electroanal Chem, 2006, 596(2): 131-140.
- [3] Tafesh A M, Weiguny J. A review of the selective catalytic reduction of aromatic nitro compounds into aromatic amines using CO⁺[J]. Chem Rev, 1996, 96(6): 2045-2048.
- [4] Pradhan N, Pal A, Pal T. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds [J]. Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp, 2002, 196: 247-257.

[5] Wilkinson H S, Tanoury G J, Wald S A, et al. Chemoselective reductions nitroarenes: bromothanol-assisted phthalocyanatoiron: NaBH₄ reductions[J]. Tetrahedron Lett, 2001, 42: 167-170.

[6] Zhang T Y, You L Y, Zhang Y L. Photocatalytic reduction of p-chloronitrobenzene on illuminated nano-titanium dioxide particles[J]. Dyes and Pigments, 2006, 68: 95-100.

[7] 葛春涛. 均相催化剂研究进展[J]. 化工技术经济, 2005, 23(3): 28-36.

[8] 蒋艳忠. 超临界流体反应技术[J]. 化学技术与开发, 2008, 37(9): 43-47.

[9] 李鹤, 徐成华. 四氯化碳气相催化加氢脱氯反应 Pt-Co/Al₂O₃ 催化剂研究[J]. 天然气化工, 2008, 32: 15-19

[10] Novartis AG. Process of catalytic hydrogenation of aromatic nitrocompounds. CH, US6096924. 2000-08-01

作者简介:

张伟 (1983-) 女, 汉族, 籍贯: 江苏省徐州市, 最高学历: 硕士, 目前职称: 工程师, 研究方向: 催化加氢。

(上接第 58 页) 业应该把信息传递、组织安全活动和检查管理工作进行细化, 把繁琐复杂的工作进行精细化处理。此外, 要在企业内部设置安全生产委员会, 安排专门的人员进行组织协调工作。这样就能保障安全管理工作的落实效果, 加强各个环节之间的契合度。

3.4 加强现场管理工作

工矿企业还应该加强对现场管理的重视度。企业大部分生产工作都在施工现场完成, 所以企业要想提高施工安全管理的效果, 就需要提高工作的水平。应该对施工现场的安全隐患进行及时地排查, 比如物资材料的存储情况, 施工人员在操作中是否存在不规范操作的情况、施工现场的地质结构情况等。在工作中应该树立见微知著的意识, 要对细节进行重点把控, 避免发生违规操作的情况, 切实保障企业的平稳高速发展。

3.5 提升安全服务的效果

工矿企业在发展中应该与社会力量进行通力合作, 选取具有专业化技术的服务性机构, 吸收借鉴他们的安全技术知识, 有效改善企业在安全管理中存在的不足。第一,

应该对生产的重点区域进行排查。比如, 探究采空区的基础设施故障、水、电、火等事故隐患情况, 并且结合实际情况与专家进行探讨。第二, 对汛期进行重点关注, 谈及排洪泄洪设备的运行情况、检查排土场能够正式运行、矿产存储是否合理等。第三, 对已经停产停工的矿山进行探究, 对存在的安全隐患进行分析, 安排员工进行定期巡查。

4 结论

综上所述, 在工矿企业中安全与经济效益有着密切地联系。现阶段, 工矿企业应树立以实际为出发点的原则, 制定符合社会发展规律和企业实际情况的规章制度, 加强安全管理工作的落实力度, 开辟管理的新路径, 及时定位安全隐患, 制定明确的解决措施, 从根本上提高企业的可持续发展能力。

参考文献:

[1] 杨文义. 工矿企业应急管理和检查探析[J]. 中国安全生产, 2019, 14(11): 50-51.

[2] 李永利, 李桂珍. 简析气象灾害对工矿企业的影响及防灾减灾措施[J]. 南方农机, 2019, 50(15): 242.

(上接第 57 页) 安全风险, 要能够建立不同的分析模型, 比如针对某机械设备的运行过程中, 根据事故树模型, 分析安全风险主要的来源包括环境信息、人员操作信息以及设备本身的运行信息, 进一步分析确定, 该设备本身的运维缺陷以及器件老化是引发安全事故的最关键性要素, 因此在该设备的日常监管过程, 就需要研究其中所存在的薄弱点, 而薄弱点包括某个连接机构断裂、某主要承力螺母脱落。在安全管理中, 就需要在该设施的运行区域内建立传感器, 并且将所有产生的数据直接传递给分析中枢^[2]。

2.4 告警设施使用

告警设置的使用过程中, 要根据不同信号的重要程度以及关键性要素对报警信息进行适当的处理。其中针对各类重型的机械设备以及可能会对整个矿山区域造成极其严重安全风险的告警, 这类信息必须处于最高等级的安全警告状态, 并且要可以采取各种信息的传递优先级, 并且把这类信息向工作人员传递。对于其他一些只能够影响小范围内故障, 以及不会引发严重人身伤亡事故的问题, 只需要向特定的人员传递即可, 而这类管理人员需要根据实际情况进行二次验证, 确保各种信息经过管理, 以确定不会对整个区域的安全生产造成极其严重的大规模影响, 且运

维人员要立即参与相关故障的排除, 或者直接向专业的故障排除人员发出指令, 让其参与故障抢修工作, 从而让矿山可以保持安全生产状态。

3 结论

综上所述, 矿山安全监控监管设施的建设过程中, 主要的安全管理对象包括工作人员、工作设备以及工作环境。在整个系统建设过程, 要能够通过传感器的建设获得各类信息, 之后借助专业化的通信设备, 将这类信息传递给信息的分析中枢。信息分析中枢通过对于事故树和事件树模型的建设, 分析安全事故的发生风险, 并通过告警信息让专业人员参与到针对故障问题的解决工作。

参考文献:

[1] 李剑峰. 究矿集团矿井设备监测与控制的研究应用[J]. 智能机器人, 2016(08): 75-80.

[2] 刘湘华. 基于某矿山的井下监测监控技术应用研究[J]. 山东煤炭科技, 2014(10): 91-93.

作者简介:

马浩浩 (1990-) , 男, 山西晋城人, 2017 年毕业于山西能源学院, 煤矿开采技术专业, 大专, 从事煤矿安全管理工作。