

硝基苯和乙醇一锅法合成 *N*-乙基苯胺

李小年*, 张军华, 项益智, 马磊, 张群峰, 卢春山, 王红, 白赢

浙江工业大学环境与资源催化研究所, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310032

* 联系人, E-mail: xnli@zjut.edu.cn

收稿日期: 2007-01-31; 接受日期: 2007-03-07

教育部新世纪优秀人才资助计划(批准号: NCET-04-0557)和高等学校博士点专项科研基金(批准号: SRFDP-20060337001)资助

摘要 以硝基苯和乙醇一锅法合成 *N*-乙基苯胺为例, 报道了芳香硝基物和醇类化合物在一个反应器内, 在相同催化剂作用下和在相同反应条件下一锅法合成 *N*-烷基芳胺的新方法. 在该方法中, 醇类化合物水相重整过程中产生的氢原位地将芳香硝基物加氢还原生成芳胺, 紧接着在较低的 H_2 分压条件下, 芳胺与醇发生 *N*-烷基化反应生成相应的 *N*-烷基芳胺. 在硝基苯:无水乙醇:水的体积比为 10:60:0 时, 在 $T=413\text{ K}$ 和 $P=1\text{ MPa}$ 条件下反应 8 h, 硝基苯和苯胺被完全转化, *N*-乙基苯胺的选择性为 85.9%, *N,N*-二乙基苯胺选择性在 0~4% 之间, 明显优于传统的合成方法. 实验结果表明, 这种方法可及时地将反应过程产生的氢和芳胺从催化剂表面移走, 为提高目标产物 *N*-烷基芳胺的选择性提供了可能.

关键词

硝基苯
乙醇
一锅法
N-乙基苯胺
耦合
N-烷基化
雷尼镍

N-烷基芳胺是合成染料、医药、农药等的重要中间体. 通常它是以相应的芳香硝基物为初始原料, 由化学还原法或催化加氢法先合成芳胺, 在催化剂作用下芳胺再与烷基化试剂(如醇、醚、卤代烃等)发生 *N*-烷基化反应制得. 化学还原法常采用铁粉、锌粉和硫化物等将芳香硝基物直接还原制得芳胺, 其生产过程产生大量的污染物^[1], 现已逐渐被以 Raney 金属(如 Raney Ni, Raney Cu 等)和负载型贵金属(如 Pd/C, Pt/Al₂O₃ 等)为催化剂的液相催化加氢法^[2-5]所取代. 但传统的液相催化加氢工艺需要专门配套制氢装置或外部供氢体系. 目前以 H₂SO₄, H₃PO₄ 和氢卤酸等无机酸为催化剂的芳胺液相法^[6]制备 *N*-烷基芳胺工艺对设备的要求苛刻, 三废处理困难, 且容易发生双烷基化反应导致产物分离困难^[7]. 尽管以分子筛(ZSM-5, KY, NaX, CaY 等)^[8-11]、金属氧化物^[12-14]或金属盐^[12,15]为催化剂的芳胺气相法制备 *N*-烷基芳胺的工艺避免了使用强腐蚀性的酸催化剂, 但需要在高温下进行, 且催化剂易失活, 选择性也较差. 近年来,

以雷尼镍、钨炭或稀土元素和碱金属氢氧化物促进的氧化铝负载铜-锰为催化剂, 以醇、醛、酮为烷化剂, 可实现芳香硝基物加氢还原生成芳胺和芳胺 *N*-烷基化两步反应在同一反应器内连续进行, 即将芳香硝基物、烷化剂和催化剂一并加入反应器中, 在一定的温度和压力及催化剂作用下先通入氢气将芳香硝基物加氢还原成芳胺, 然后降低体系温度, 不进行产物分离, 而是用 N₂ 置换体系内的 H₂ 并维持体系压力, 再升温至需要的温度进行芳胺 *N*-烷基化反应. 在该方法中, 芳香硝基物和芳胺转化率高, *N*-烷基芳胺选择性好, 且避免了分离液相加氢产物芳胺的过程^[16-21]. Trotta 等^[22]还提出了用碳酸二烷酯作为烷化剂, 通过连续气-液相转移催化制备 *N*-烷基芳胺. 但是在上述合成方法中, 芳香硝基物加氢还原和芳胺 *N*-烷基化两步反应是在不同条件下进行的, 且芳香硝基物加氢还原过程仍需要外部提供 H₂ 气.

作者曾经报道^[23]: 在同一反应器中, 在相同的反应条件和 Raney Ni 催化剂作用下, 由“芳香硝基物+

醇+水”组成的反应体系, 可以实现醇类化合物的水相重整制氢和芳香硝基物液相加氢还原两个反应的耦合, 利用醇类化合物水相重整产生的氢原位地将芳香硝基物高选择性地还原成芳胺. 在该反应体系中, 由于氢来源于溶剂醇水相重整过程. 因此, 气相中 H_2 含量相对较低; 且反应体系温度相对较高, 液相中仅有苯胺和醇存在. 因此, 在合适的条件下芳胺和醇之间可能发生 *N*-烷基化反应生成 *N*-烷基芳胺. 比较新的液相氢化反应^[23]和芳胺 *N*-烷基化反应可发现, 类同于醇类化合物的水相重整制氢和芳香硝基物液相加氢两个反应之间的情况, 醇类化合物的水相重整制氢反应^[24]、芳香硝基物液相加氢反应和芳胺 *N*-烷基化反应三者之间也具有较好的耦合条件. 它们使用相同类型的催化剂(RaneyNi, Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ 和Pd/C等), 反应温度和压力相近, 且反应都在液相中进行. 醇类化合物水相重整生成的氢原位地将芳香硝基物高选择性地还原成芳胺^[23], 产生的芳胺与溶剂醇反应生成相应的 *N*-烷基芳胺. 连续反应过程可以及时地将水相重整产生的氢和加氢还原生成的芳胺从催化剂活性位上移走; 同时, 醇类水相重整反应又可以将芳香硝基物加氢和芳胺 *N*-烷基化反应产生的水及时地消耗掉, 为提高芳香硝基物与芳胺的转化速率和 *N*-烷基芳胺的选择性提供了可能. 在反应体系中使用的醇既是芳香硝基物加氢还原的氢源, 又是芳胺 *N*-烷基化的烷化剂, 并且是整个反应体系的溶剂. 通过改变芳香硝基物和醇的种类, 可以获得一系列由芳香硝基物和醇直接合成相应的 *N*-烷基芳胺的化学过程.

基于以上设想, 本文提出在同一个反应器中, 在相同催化剂的作用下和相同的反应条件下, 在由“芳香硝基物+醇+水”组成的反应体系中, 实现“醇类化合物水相重整制氢、芳香硝基物液相加氢和芳胺 *N*-烷基化”三个反应之间的耦合, 得到一类由芳香硝基物和醇类化合物一锅法制备 *N*-烷基芳胺的新路线. 以硝基苯和乙醇组成的反应体系为例, 将醇类化合物水相重整制氢反应(1)^[24,25], 芳香硝基物液相加氢反应(2)和芳胺 *N*-烷基化反应(3)三步耦合在同一反应器中, 在相同催化剂作用下和相同反应条件下同步连续进行制得 *N*-乙基苯胺. 其反应机理如图 1 所示, 化学反应方程式如式(4)所示.

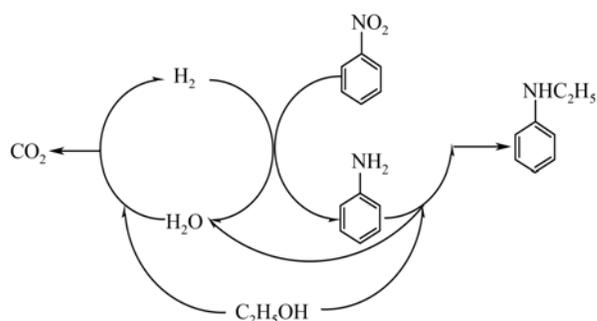
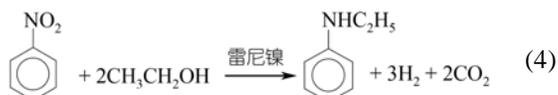
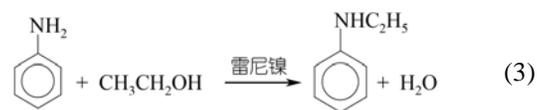
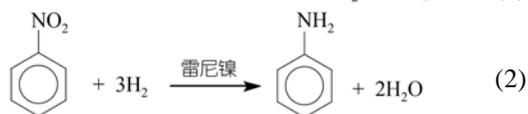


图 1 硝基苯和乙醇一锅法合成 *N*-乙基苯胺反应体系网络图

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝基苯、苯胺、环己胺(AR/99.0%)为上海化学试剂厂生产, 无水乙醇(AR/99.7%)为安徽安特生物化学有限公司生产. 液相产物分析采用气相色谱仪(日本岛津 GC-14B, 30mHP-5 毛细柱, FID 检测器), 气相产物分析采用气相色谱仪(福立 GC 9790, Porapak Q 柱, TCD 检测器), 物质定量采用峰面积归一化法. 定性分析采用气质联用仪(Agilent 公司 6890-5973N).

1.2 催化剂样品与表征

雷尼镍(Raney Ni)催化剂的制备方法见文献^[23]. 三种不同型号雷尼镍催化剂的化学组成和物理参数如表 1 所示.

1.3 硝基苯和乙醇一锅法合成 *N*-乙基苯胺

在 500 mL 反应釜中依次加入预先浸泡在无水乙醇中的 Raney Ni 催化剂 21.05 g(湿重), 无水乙醇

表 1 不同型号雷尼镍催化剂的化学组成和物理参数

雷尼镍 型号	质量分数%		晶粒度 /nm	颗粒度 / μm	比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容 / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
	Al	Ni				
A	15.3	84.7	5.4	1101.2	123.2	1.15
B	5.9	94.1	6.2	22.1	131.0	0.23
C	4.0	96.0	5.5	46.8	130.4	0.97

50~100 mL、硝基苯 10 mL 和去离子水 0~15 mL, 然后封釜, 接着通 N_2 气置换釜内空气三次后, 通入 N_2 气保压, 再加热至设定温度(120~180 $^\circ\text{C}$), 并调整釜内 N_2 压力保持在 0.8~2.5 MPa(压力必须与温度对应以保证釜内物料为液相). 恒温反应 1~8 h 后, 冷却过夜开釜取样.

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂的性能比较

不同型号雷尼镍(A, B, C)和 Ru-Fe-B/ Al_2O_3 催化剂在“硝基苯+乙醇”一锅法合成 *N*-乙基苯胺反应体系中的催化性能如表 2 所示. 可以看到, 不同催化剂的反应性能有明显的差别. A 型雷尼镍催化剂对 *N*-乙基苯胺的选择性好, B, C 两种型号的雷尼镍催化剂对 *N*-乙基苯胺的选择性明显差. 对比表 1 所列不同型号雷尼镍催化剂的化学组成和物理参数可以看出, A 型雷尼镍催化剂的颗粒度、铝含量和孔道尺寸均远大于 B, C 二种型号的雷尼镍催化剂. 在 500 mL 的高压反应釜内, 在 80 $^\circ\text{C}$ 和氢压力 1.0 MPa 和催化剂质量:2-硝基-4-乙酰胺基苯甲醚量:甲醇量:助剂氨水(25%) = 2 g:30 g:100 mL:5 mL 条件下, 比较了 A, B, C 三种型号雷尼镍催化剂的 2-硝基-4-乙酰胺基苯甲醚催化加氢活性. 实验表明, A 型雷尼镍催化剂在反应 480 min 后, 原料的转化率仅为 84.8%; B 型雷尼镍催化剂在反应 195 min 后原料就完全转化; C 型雷尼镍催化剂只需反应 38 min 原料就完全转化. 由此可知, A 型雷

尼镍催化剂的加氢活性比 B, C 两种型号雷尼镍催化剂的加氢活性低得多. 另外, A 型雷尼镍催化剂较大的孔道有利于产物的及时脱附, 减少了深度加氢和成环等副反应的发生. 对比 Ru-Fe-B/ Al_2O_3 催化剂的实验结果可以发现, 适当地降低催化剂的加氢活性有利于提高 *N*-乙基苯胺的选择性.

2.2 反应条件的影响

硝基苯和乙醇一锅法合成 *N*-乙基苯胺的反应是一个由乙醇水相重整制氢, 硝基苯原位加氢和苯胺 *N*-乙基化三步反应耦合而成的复杂体系. 因此, 反应时间、温度、压力和原料配比等反应条件的变化对硝基苯与苯胺的转化率和 *N*-乙基苯胺的选择性有重要影响. 本文考察了在 A 型雷尼镍催化剂的作用下, 反应条件对硝基苯和乙醇一锅法合成 *N*-乙基苯胺反应中硝基苯与苯胺的转化率和 *N*-乙基苯胺选择性的影响.

2.2.1 反应时间的影响

图 2 给出了硝基苯与苯胺转化率和 *N*-乙基苯胺及副产物选择性随反应时间的变化曲线. 可以看到, 在由“硝基苯+乙醇”组成的反应体系中, 硝基苯催化加氢是一个快反应, 反应进行 3 h 后硝基苯转化率就达到 95%, 反应 6 h 后就完全转化; 中间产物苯胺在反应进行 6 h 后, 转化率也达到了 95% 以上, 当反应进行 8 h 时苯胺的转化率达到 98% 以上. *N*-乙基苯胺的选择性在反应进行 1 h 后就达到 45%; 随着反应的进行, *N*-乙基苯胺的选择性逐步提高, 当反应进行 8 h 后达到 82% 以上. 然而, *N,N*-二乙基苯胺的选择性随时间变化很小, 一直保持在 0~4% 之间. 研究结果表明, 由硝基苯和乙醇一锅法合成 *N*-乙基苯胺路线可以较好地控制 *N*-烷基化控制在单烷基化阶段, 明显优于传统的 *N*-烷基化路线^[26,27].

表 2 不同催化剂在硝基苯和乙醇一锅法合成 *N*-乙基苯胺反应中的催化性能^{a)}

催化剂	硝基苯转化率 /%	苯胺转化率 /%	产物选择性/%					
					深度加氢产物	对丁基苯胺	喹啉	其他
A	100	100	85.9	2.4	11.7	0	0	0
B	100	99.3	57.2	1.1	4.6	4.0	15.2	17.9
C	100	97.3	58.3	0.7	3.7	4.1	13.8	19.4
Ru-Fe-B/ Al_2O_3	35.7	93.6	95.6	0	1.1	0.3	0.7	2.3

a) 反应条件: 硝基苯 10 mL, 无水乙醇 60 mL, 雷尼镍 21.05 g 或 Ru-Fe-B/ Al_2O_3 2.05 g, $T = 413 \text{ K}$, $P = 1 \sim 1.2 \text{ MPa}$, $t = 8 \text{ h}$

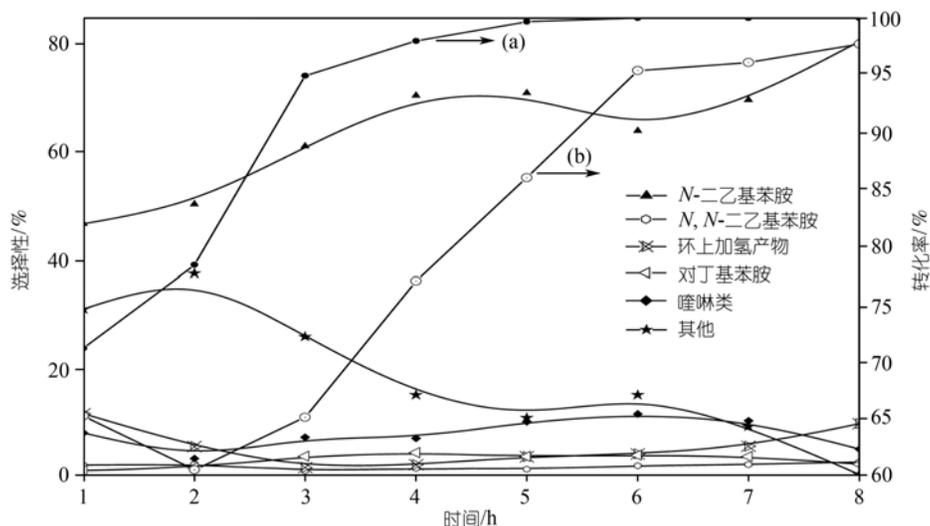


图2 硝基苯和乙醇一锅法合成 *N*-乙基苯胺反应随时间变化的曲线
(a) 硝基苯; (b) 苯胺. 硝基苯 20 mL, 无水乙醇 120 mL, Raney Ni 42 g, $T=413$ K, $P=1\sim 1.2$ MPa

2.2.2 温度的影响

在雷尼镍催化剂作用下, 醇水相重整制氢反应的温度较高(423~530 K)^[24,25], 芳香硝基物加氢反应的温度一般较低(333~393 K)^[2-5], 而芳胺*N*-烷基化反应的温度比较温和(393~453 K)^[16-20]. 因此, 选择一个合适的温度使三步反应有效地耦合是十分重要的. 反应温度对由硝基苯和乙醇一锅法合成*N*-乙基苯胺反应产物选择性的影响如图3所示. 随着反应温度的升高, *N*-乙基苯胺的选择性逐渐提高, 413 K时达到85.9%; 继续升高温度, *N*-乙基苯胺选择性逐渐下降. 这是由于升高温度加快了醇的水相重整制氢反应^[24,25], 抑制了*N*-烷基化反应^[16-19], 最终使*N*-乙基苯胺的选择性降低; 并且升高温度使反应体系 H_2 分压升高, 最终导致苯环深度加氢和四氢喹啉等加氢副产物的急剧增加; 另外, 升高温度还促进了C-烷基化反应^[7]和*N,N*-双烷基化反应的进行^[16].

2.2.3 压力的影响

反应体系总压和 H_2 分压对由硝基苯和乙醇一锅法合成 *N*-乙基苯胺反应产物选择性的影响如图4所示. 在考察体系总压对反应的影响时, 在反应开始前只充 N_2 保压; 在考察 H_2 分压对反应的影响时, 当 H_2 分压小于 1 MPa 时, 充入 N_2 补压达到所需的总压; 当 H_2 分压大于 1 MPa 时, 则只充入 H_2 保压. 从图4(a)

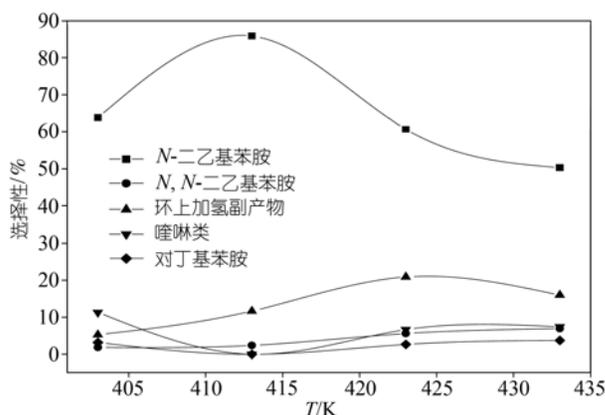


图3 硝基苯和乙醇一锅法合成 *N*-乙基苯胺反应产物选择性随温度变化的曲线
硝基苯 10 mL, 无水乙醇 60 mL, 雷尼镍 21.05 g, $P=1\sim 1.2$ MPa, $t=8$ h

中可以看到, 随着系统总压的增大, *N*-乙基苯胺的选择性先下降后恒定不变, 但喹啉和其他副产物的选择性则先增加后恒定不变; 系统总压的变化对苯环深度加氢副产物、对丁基苯胺和 *N,N*-双烷基化副产物选择性的影响很小. 从图4(b)中可以看到, 随着 H_2 分压的增大, *N*-乙基苯胺的选择性线性下降, 苯环深度加氢副产物的选择性线性增加, 而其余副产物的选择性恒定不变. 从以上的结果可以发现, 体系氢分压对 *N*-乙基苯胺和苯环深度加氢副产物有较大影响, 对其他副产物没有明显影响. 因此, 在保证液相

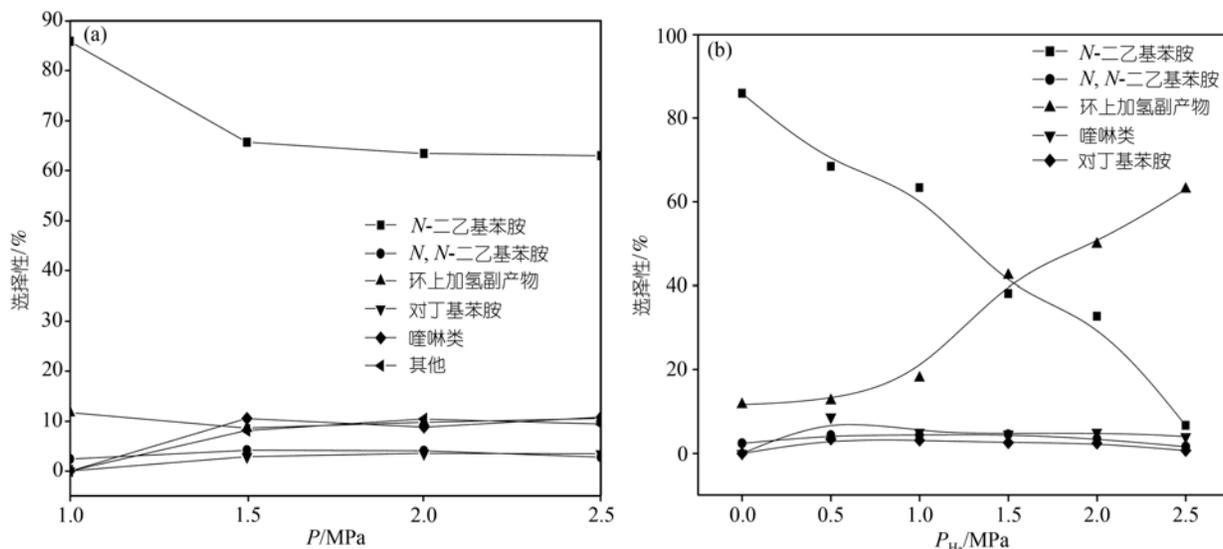


图 4 硝基苯和乙醇一锅法合成 *N*-乙基苯胺反应的产物选择性随压力变化的曲线

(a) 体系总压; (b) 体系氢气分压硝基苯 10 mL, 无水乙醇 60 mL, 雷尼镍 21.05 g, $T = 413$ K, $t = 8$ h

的情况下, 体系总压和氢气分压越低越有利于目标反应的进行.

2.2.4 原料配比的影响

表 3 给出了乙醇和水不同配比对由硝基苯和乙醇一锅法合成 *N*-乙基苯胺反应中硝基苯与苯胺的转化率和 *N*-乙基苯胺选择性的影响结果. 当硝基苯: 无水乙醇: 水的体积比 = 10:60:0 时, *N*-乙基苯胺的选择性最高. 随着乙醇比例的提高, 由乙醇发生的副反应增多, 且乙醇脱氢生成乙醛的反应更容易进行, 导致对丁基苯胺和喹啉类副产物的迅速增加. 当乙醇加入量为 90 mL 时, 生成了高达 20.1% 的喹啉副产物,

而乙醇用量对于苯环深度加氢副产物没有明显影响. 结合 2.2.3 节中得出的体系 H₂ 分压对苯环深度加氢副产物的量有明显的影 响, 表明乙醇用量的变化对体系中氢含量的影响不大. 从表 3 中还可以发现, 加入少量的水就显著降低了 *N*-乙基苯胺的选择性. 随着水含量的增加, 喹啉类副产物的选择性随之增加, 而苯环深度加氢副产物减少. 这表明水的存在抑制了 *N*-乙基苯胺的生成.

2.3 反应机理和副反应分析

2.3.1 耦合反应历程

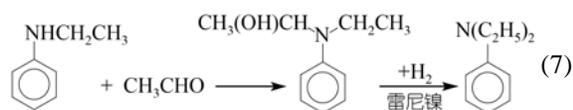
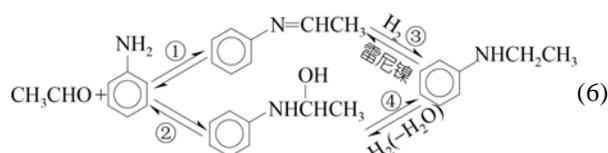
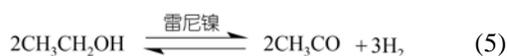
芳香硝基物与醇在雷尼镍催化剂上发生加氢还

表 3 原料配比对硝基苯与乙醇一锅法合成 *N*-乙基苯胺反应的影响^{a)}

原料投量/mL		硝基苯转化率		苯胺转化率		产物选择性/%			
无水乙醇	水	/%	/%	<chem>Nc1ccccc1</chem>	<chem>N(CC)Cc1ccccc1</chem>	深度加氢产物	对丁基苯胺	喹啉	其他
50	0	100	99.9	74.2	2.2	8.5	7.8	7.0	0.3
60	0	100	100	85.9	2.4	11.7	0	0	0
70	0	100	99.6	69.8	3.8	3.9	7.9	10.7	3.9
80	0	100	92.3	70.8	2.1	4.0	9.6	9.9	3.6
90	0	100	98.7	60.6	1.7	6.4	6.8	20.1	4.4
60	5	100	99.7	55.1	2.4	10.7	3.0	16.7	12.1
60	10	100	97.9	66.2	0.3	9.6	2.2	18.5	3.2
60	15	97.8	50.2	44.3	0.3	1.1	2.3	36.3	15.7

a) 反应条件: 硝基苯 10 mL, 雷尼镍 21.05 g, $T = 413$ K, $P = 1 \sim 1.2$ MPa, $t = 8$ h

原和 *N*-烷基化历程^[16,17]被认为是: 芳香硝基物先还原生成芳伯胺, 醇脱氢生成醛; 然后芳伯胺与醛反应生成希夫碱, 最后希夫碱加氢生成相应的 *N*-烷基芳胺. 硝基苯和乙醇—铜法合成 *N*-乙基苯胺的三步耦合反应历程也可认为是经历希夫碱的过程. 其主要反应历程^[16-19]如下:



反应(1), (2), (5)~(7)是连续进行的. 在制备雷尼镍催化剂过程中吸附在其表面的氢将硝基苯部分还原成苯胺, 并生成水^[28], 这是反应的引发阶段. 然后, 乙醇与硝基苯还原和苯胺烷基化两个反应生成的水发生水相重整反应, 产生的活化氢继续将硝基苯还原成苯胺(在A型雷尼镍催化剂作用下, 在表2所示的反应条件下反应2 h后釜内的气相产物组成: 排除保压的 N_2 (78.8%)外, 还有来自于水相重整反应的 H_2 (0.86%), CO_2 (7.60%), CH_4 (12.74%)). 接着苯胺与乙醇脱氢生成的乙醛反应形成希夫碱, 最终生成 *N*-乙基苯胺. 在由硝基苯和乙醇—铜法合成 *N*-乙基苯胺的反应过程中, 乙醇脱氢生成乙醛是苯胺转化为 *N*-乙基苯胺的关键步骤之一^[19]. 催化剂的制氢和加氢活性高有利于反应(1)和(2)的进行, 但会抑制乙醛的生成, 导致 *N*-乙基苯胺的选择性降低. 文献^[16]认为苯胺和乙醛反应生成 *N*-乙基苯胺的反应(6), 存在着①→③(形成希夫碱)和②→④(生成羟胺)两条反应途径. 低温低压条件对①→③途径有利; 而②→④途径需在高温高压条件下才能顺利发生. *N*-乙基苯胺是仲胺, *N*上面只带一个H, 不能再与醛形成希夫碱, 只能通过类似于②→④的途径, 经羟胺生成 *N,N*-二乙基苯胺(式(7)). 所以, 高温高压促使 *N,N*-二乙基苯胺的生成. 这也从理论上解释了为什么通过控制反应条件可以使 *N*-烷基化停留在单烷基化阶段. 这是本文

提出的由芳香硝基物和醇—铜法高选择性合成 *N*-烷基芳胺新方法的一个优势.

2.3.2 副反应分析

硝基苯和乙醇—铜法合成 *N*-乙基苯胺反应体系中存在4类副产物: (1)苯环深度加氢反应生成的副产物(主要是环己胺、环己醇、环己酮、*N*-乙基环己胺、*N,N*-二乙基环己胺等); (2)对丁基苯胺; (3)喹啉类副产物(主要是2-甲基喹啉和2-甲基-1,2,3,4-四氢喹啉); (4) *N,N*-二乙基苯胺. 其中, *N,N*-二乙基苯胺的形成过程如2.3.1节中所述. 环己胺、环己醇、环己酮等副产物的产生机理如式(8)~(10)所示. 为确定其他副产物的产生过程, 本文分别用苯胺、环己胺、*N*-乙基苯胺替换硝基苯进行对比实验, 结果如表4所示. 从表4中结果可以推断, 对丁基苯胺不是由苯胺或硝基苯发生C-烷基化反应得到的, 而是由硝基苯还原生成苯胺的中间物羟胺发生C-烷基化反应生成^[21]; *N*-乙基和 *N,N*-二乙基环己胺由苯胺先烷基化再加氢或先加氢再烷基化得到; 喹啉类产物不是由苯胺或 *N*-乙基苯胺继续反应生成, 而是由硝基苯生成苯胺过程的中间物与乙醛在 H^+ 催化下反应得到. 作者在研究Raney Ni作用下乙醇水相重整制氢反应时发现产物中有大量的乙酸存在也表明了这一点. 吴祖望等^[17,18]利用两步法将硝基苯还原生成苯胺和苯胺 *N*-烷基化二步反应分别在不同温度和气氛中进行合成 *N*-乙基苯胺的研究中, 在产物中没有检测到喹啉类副产物也证明了这一点, 但是其确切的生成机理有待进一步的研究. 通过以上分析, 得出各类副产物生成途径^[16-19]如式(8)~(16)所示.

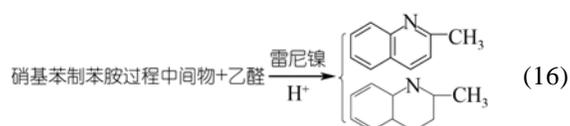
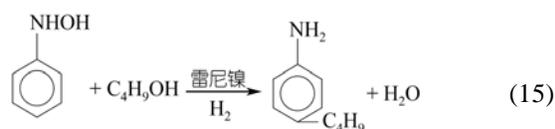
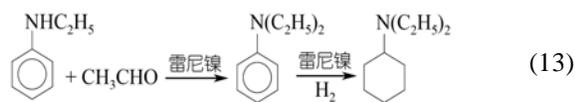
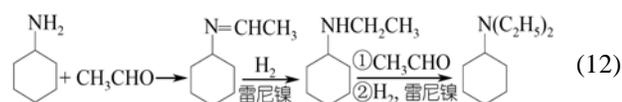
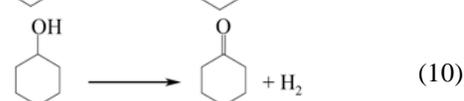
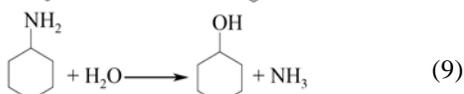
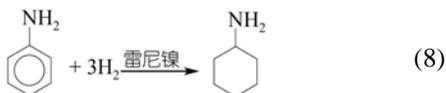
3 结论

本文提出由“芳香硝基物+醇”组成的反应体系, 在一个反应器中, 在相同催化剂的作用下和在相同的反应条件下, 通过实现“醇类化合物水相重整制氢、芳香硝基物液相加氢和芳胺 *N*-烷基化”三个连续反应之间的有效耦合, 得到了一类由芳香硝基物和醇—铜法制备 *N*-烷基芳胺的新路线. 其优点是它克服了传统方法中需要外部提供氢气先将芳香硝基物加氢还原成芳胺的缺点, 而是利用反应体系中的溶剂醇的水相重整反应产生的氢原位地将芳香硝基物加氢还

表 4 不同原料的反应产物结果^{a)}

原料	产物结果
苯胺, 无水乙醇	苯胺转化率 99.4%, 产物是 <i>N</i> -乙基苯胺 82.0%, 深度加氢产物 14.5%, <i>N,N</i> -二乙基苯胺 3.2%, 无对丁基苯胺和喹啉类产物出现
环己胺, 无水乙醇	主要产物是 <i>N</i> -乙基环己胺和 <i>N,N</i> -二乙基环己胺, 无喹啉类产物出现
<i>N</i> -乙基苯胺, 乙醛	<i>N</i> -乙基苯胺转化率 27.8%, 主要产物是 <i>N,N</i> -二乙基苯胺 30.3% 和 <i>N,N</i> -二乙基环己胺 52.1%, 无对丁基苯胺和喹啉类产物出现
硝基苯, 无水乙醇, 乙醛 5 mL	硝基苯完全转化, 苯胺转化率 96.9%, <i>N</i> -乙基苯胺 41.2%, 深度加氢产物 4.33%, 喹啉类产物 28.1%, <i>N,N</i> -二乙基苯胺 2.1%, 其他副产物 23.8%
氨水 5 mL, 无水乙醇	主要产物是三乙胺

a) 硝基苯、苯胺、环己胺、*N*-乙基苯胺投料量均为 10 mL, 无水乙醇和乙醛投加量为 60 mL; 反应条件: 雷尼镍 21.05 g, $T = 413\text{ K}$, $P = 1\sim 1.2\text{ MPa}$, $t = 8\text{ h}$



原成芳胺, 并在较低的 H_2 分压条件下芳胺与溶剂醇连续发生 *N*-烷基化反应生成 *N*-烷基芳胺. 反应的原位进行为提高芳香硝基物和芳胺的反应速率和产物 *N*-烷基芳胺的选择性提供了一种可能, 并简化了生产工艺, 提供了一条无需独立制氢过程合成 *N*-烷基芳胺的方法. 以硝基苯和乙醇一锅法合成 *N*-乙基苯胺为例, 在硝基苯:乙醇:水的体积比 = 10:60:0, $T = 413\text{ K}$ 和 $P = 1\text{ MPa}$ 的条件下反应 8 h, 硝基苯和苯胺被完全地转化, *N*-乙基苯胺产物的选择性为 85%, *N,N*-二乙基苯胺的含量仅为 0~4%, 明显优于传统工艺. 但是, 由硝基苯和乙醇一锅法合成 *N*-乙基苯胺是在同一个反应器中耦合三步反应完成的, 涉及的副反应多且复杂. 因此, 进一步优化反应条件和筛选催化剂以及探明其反应机理十分必要.

参考文献

- 1 Institute of Science and Technology of the Ministry of Chemical Industry. Handbook of Chemical Products. Beijing: Chem Ind Press, 1985
- 2 Aramendia M A, Borau V, Gomez J, Jimenez C, Mariani J M. Influence of substituents on the reduction of aromatic nitrocompounds over supported palladium catalysts. Appl Catal, 1984, 10(3): 347—359 [DOI](#)
- 3 Metcalfe A, Rowden M W. Hydrogenation of nitrobenzene over palladium-silver catalysts. J Catal, 1971, 22(1): 30—34
- 4 Pinna F, Selva M, Signoretto M, Strukul G, Bocuzzi F, Beneditti A, Canton P, Fagherazzi G. Pd-Fe/SiO₂ catalysts in the hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene. J Catal, 1994, 150(2): 356—367 [DOI](#)
- 5 Brown H C, Brown C A. Reaction of sodium borohydride with platinum metal salts in the presence of decolorizing carbon—a supported platinum catalyst of markedly enhanced activity for hydrogenations. J Am Chem Soc, 1962, 84(14): 2827
- 6 Bhattacharyya A K, Nandi D K. Pressure synthesis of *N,N*-diethylaniline. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1975, 14(3): 162—167

- 7 章思规. 精细有机化学品技术手册. 下册. 北京: 科学出版社, 1992. 965
- 8 Hargis D C. Catalytic alkylation of aromatic amines with alkanols. US Patent, 4613705, 1986
- 9 Chen P Y, Chen M C, Chu H Y, Chang N S, Chuang T K. The selective alkylation of aniline with methanol over ZSM-5 zeolite. *Stud Surf Sci Catal*, 1986, 28: 739—746
- 10 Su B L, Barthomeuf D. Alkylation of aniline with methanol: Change in selectivity with acido-basicity of faujasite catalysts. *Appl Catal A*, 1995, 124: 73—80 [DOI](#)
- 11 Chivadze G O, Chkheidze L Z. Alkylation of aniline by methanol on modified synthetic zeolites. *Izvestiya Akademii Nauk Gruzinskoi SSR, Seriya Khimicheskaya*, 1984, 10(3): 232—234
- 12 Bautista F M, Campelo J M, Garcia A, Duna D, Marinas J M, Romero A A. *N*-Alkylation of aniline with methanol over $\text{AlPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Appl Catal A*, 1998, 166: 39—45 [DOI](#)
- 13 Ko A N, Yang C L, Zhu W, Lin H. Selective *N*-alkylation of aniline with methanol over γ -alumina. *Appl Catal A*, 1996, 134: 53—66 [DOI](#)
- 14 Narayanan S, Deshpande K. Aniline alkylation over solid acid catalysts. *Appl Catal A*, 2000, 199: 1—31 [DOI](#)
- 15 Aramendia M A, Jimenez C, Marinas J M, Romero F J. *N*-alkylation of aniline with methanol over magnesium phosphates. *Appl Catal: A*, 1999, 183(1): 73—80 [DOI](#)
- 16 Rice R G, Kohn E J. Raney nickel catalyzed *N*-alkylation of aniline and benzidine with alcohols. Contribution from the naval research laboratory. *J Am Chem Soc*, 1955, 77: 4052—4054
- 17 Zhou X J, Wu Z W, Lin L, Wang G J, Li J P. Selective synthesis of *N*-monoalkyl aryl-amines from nitro aromatic compounds by reduction-alkylation. *Dyes Pigment*, 1998, 36(4): 365—371 [DOI](#)
- 18 Zhou X J, Wu Z W, Lin L, Wang G J. Studies on the selective synthesis of *N*-monoalkyl aromatic amines. *Dyes Pigment*, 1999, 40: 205—209 [DOI](#)
- 19 周小建, 吴祖望, 林莉, 王桂娟, 李佳萍. 间硝基甲苯还原烷基化合成 *N*-乙基间甲苯胺. *大连理工大学学报*, 1998, 38(2): 171—175
- 20 Immel O, Schwarz H H, Braden R. Copper-containing supported catalyst, process for its preparation and method for the production of *N*-alkylated aryl amines using this catalyst. DE, 3840194, 1990
- 21 Kodera N, Tada K. Preparation of *N*-alkyl-*N*-phenyl-*P*-phenylenediamine. JP, 58194843, 1983
- 22 Tundo P, Trotta F, Moraglio G. Reactions of dimethyl carbonate with nucleophiles under gas-liquid phase-transfer catalysis(GL-PTC) conditions. *Reactive Polymers*, 1989, 10(2-3): 185—188 [DOI](#)
- 23 Li X N, Xiang Y Z. A novel liquid system of catalytic hydrogenation. *Sci China Ser B-Chem*, 2007, 50(6): 754—758 [DOI](#)
- 24 Cortright R D, Davda R R, Dumesic J A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 2002, 418: 964—967 [DOI](#)
- 25 Davada R R, Dumesic J A. Renewable hydrogen by aqueous-phase reforming of glucose. *Chem Commun*, 2004, 1: 36—37 [DOI](#)
- 26 Lazier W A, Adkins H. The alkylation of primary amines with aluminum alkoxides to give secondary amines free from tertiary amines. *J Am Chem Soc*, 1924, 46(3): 741—746
- 27 Gribble G W, Lord P D, Skotnicki J, Dietz S E, Eaton J T, Johnson J. Reactions of sodium borohydride in acidic media. I. Reduction of indoles and alkylation of aromatic amines with carboxylic acids. *J Am Chem Soc*, 1974, 96(25): 7812—7814
- 28 Birkenstock U, Holm R, Reinfandt B, Storp S. Surface analysis of Raney catalysts. *J Catal*, 1985, 93(1): 55—67 [DOI](#)