

硝基苯催化加氢合成对氨基苯酚的绿色清洁工艺

赵利军^{a,b,c} 程海洋^{b,c*} 王承学^{a*} 赵凤玉^{b,c}

(^a长春工业大学化学工程学院 长春 130012;

^b中国科学院长春应用化学研究所,电分析化学国家重点实验室 长春 130022;

^c中国科学院长春应用化学研究所,绿色化学与过程吉林省重点实验室 长春 130022)

摘要 对氨基苯酚是一种重要的化工原料及医药中间体。由硝基苯合成对氨基苯酚具有明显的原料优势,并且具有流程短、能耗低等优点;但该方法通常以传统液体强酸为催化剂,存在设备腐蚀、需要用碱中和反应后的残余酸,产生大量盐固体废弃物等问题。因此,开发硝基苯加氢合成对氨基苯酚的绿色工艺具有重要的意义,也是近年研究的热点。现阶段的研究主要集中在开发可替代传统液体酸的催化剂,如固体酸、酸性离子液体、路易斯酸、二氧化碳-水以及固体酸负载金属纳米粒子双效催化剂等,并取得了较大的进展。本文主要综述和评价如上绿色酸催化体系中硝基苯加氢合成对氨基苯酚的最新进展并对其未来发展进行了展望。

关键词 硝基苯;对氨基苯酚;选择性加氢;固体酸;酸性离子液体;路易斯酸;CO₂-H₂O体系

中图分类号:O643

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)09-0977-10

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.09.150112

对氨基苯酚(PAP)是一种重要的化工原料和医药中间体,被广泛应用于医药、染料、橡胶、农药和感光材料等领域。在医药领域,主要用于制造解热镇痛药扑热息痛(对乙酰氨基酚);在染料行业,作为染料的中间体,多用于合成硫化染料、酸性染料、毛皮染料及偶氮染料等;在橡胶工业,主要用来合成苯二胺类防老剂;在农药领域,可以合成植物生长调节剂对氯苯氧乙酸;在感光材料行业用于制造显影剂。

合成对氨基苯酚工艺按原料路线可分为以下几种:1)苯酚亚硝化法,该法以苯酚为原料,在硫酸介质中亚硝酸钠存在下低温进行亚硝化得到对亚硝基苯酚,还原得到 PAP。该法的产物复杂,毒性大,操作条件要求高,有机溶剂消耗量大,收率低,产物分离及溶剂回收困难,环境污染较为严重,此生产工艺已基本被摒弃。2)苯酚、苯胺偶合法,苯胺重氮化后与苯酚在 NaOH 溶液中偶合生成对羟基偶氮苯,然后还原获得 PAP 和苯胺,苯胺经蒸馏回收使用。此法原料成本相对较低,但消耗量大,三废多,低温重氮化工艺复杂,工业上极少采用。3)对氯硝基苯法^[1],以对氯硝基苯为原料,在碱性条件下加压水解,酸化后制备成对硝基苯酚,再还原得到 PAP。该法为国内生产 PAP 的主要方法,但此法污染严重,三废处理难,已限定其生产规模。4)对苯二酚氨化法,以对苯二酚为原料,在含镓氧化物催化剂作用下,与氨气在 300~500℃下反应可生成 PAP,但原料价格远高于 PAP 价格,没有工业化意义。5)对硝基苯酚法:a. 铁粉还原法^[2],使用铁屑在酸性介质中还原对硝基苯酚生成 PAP,该法是 PAP 生产最早采用的一种生产方法,该方法工艺成熟,投资少,但 PAP 收率低,环境污染严重,在发达国家已被淘汰,我国的一些中小规模企业仍采用该方法生产;b. 催化加氢法^[3],工业上以雷尼镍为催化剂,对硝基苯酚通过加氢还原得到 PAP,该方法 PAP 收率高,副产物少,产品质量高,废液及废渣的排放量大大减少,国外多家公司以及我国安徽八一化工集团等均采用该工艺技术生产。6)硝基苯(NB)还原法:a. 金属还原法^[4],以 Al、

2015-03-23 收稿,2015-04-24 修回,2015-05-29 接受

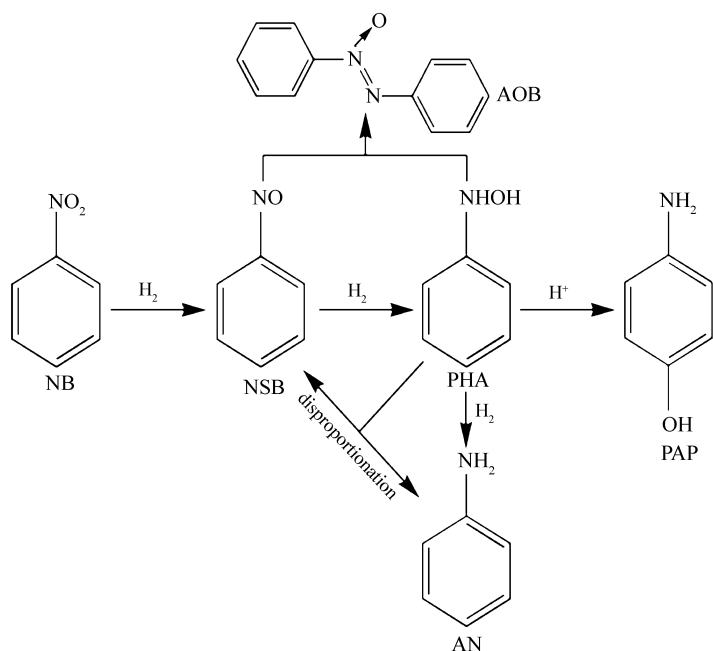
国家自然科学基金资助项目(21273222,21202159)

通讯联系人:王承学,教授;Tel/Fax:0431-85716461;E-mail:wehxcut@126.com;研究方向:催化反应工程

共同通讯联系人:程海洋,副研究员;Tel/Fax:0431-85262454;E-mail:hycyl@ciac.ac.cn;研究方向:超临界二氧化碳,硝基化合物加氢

Fe 在酸性条件下还原 NB 生成 PAP, PAP 的收率可达到 80% 以上, 但金属消耗量大, 环境污染严重; b. 电化学还原法^[5], 以铅或铝板作阳极, 以铜板做阴极, 在 20% ~ 70% 的硫酸介质中, 还原 NB 生成 PAP。该法操作简单, 工艺流程短, 产品纯度高, 环境污染小, 但是设备复杂, 耗电量大, 对反应器的设计及工艺条件控制技术要求严格; c. 催化加氢法^[6], 在酸性环境下, 使用加氢催化剂, 催化 NB 加氢重排生成 PAP。该法流程短, 能耗低, 污染小, 被普遍认为是未来发展的方向。

NB 在酸性环境下选择性催化加氢制备 PAP 分为两步, 即催化加氢和酸催化重排 (Scheme 1)。NB 加氢生成中间体 *N*-苯基羟胺 (PHA), PHA 发生 bamberger 重排生成 PAP; 但 PHA 通常会继续加氢到苯胺 (AN); PHA 也会发生歧化的自氧化反应生成 AN 和亚硝基苯 (NSB); 另外 PHA 可以和 NSB 发生缩合反应生成氧化偶氮苯 (AOB); 反应路径复杂, 需综合考虑催化加氢过程和酸催化重排过程, 从而提高 PAP 的选择性。国外已有公司采用该方法投产, 国内有多家单位进行该工艺的研发。该方法多采用较浓的硫酸 (质量分数 > 10%) 作为 PHA 重排的酸催化剂, 存在设备腐蚀严重、后处理复杂、产品分离困难等一系列问题。因此, 开发可替代硫酸的非传统液体酸催化剂以及 NB 加氢合成 PAP 的绿色反应工艺成为研究的重点和热点。本文将综述和评论几种可替代硫酸的非传统液体酸和绿色酸催化体系及其在 NB 加氢合成 PAP 反应中的研究进展。



Scheme 1 Hydrogenation of nitrobenzene to *p*-aminophenol

1 固体酸催化体系

Chaudhari 等^[7]率先报道了用固体酸代替传统液体酸的可行性, 在 NB 加氢重排制备 PAP 的研究中, 以离子交换树脂 (Indion 130) 为酸催化剂, S 毒化的 Pt 催化剂 (1% Pt-S/C) 为加氢催化剂, 在最佳条件下 (90 g 水, 93.4 mmol NB, 0.018 g 1% Pt-S/C, 3 g Indion 130, 80 °C, 0.4 MPa H₂), PAP 的最高收率为 13.9%。由于离子交换树脂的酸强度远低于传统液体酸 (硫酸等), 无法得到高产率的 PAP, 但固体酸易于分离、可重复使用, 且过程清洁、废弃物少。

王延吉等^[8]用三乙胺为模板剂, 采用水热法分别在无氟和含氟体系中合成了一系列磷酸硅铝分子筛 (SAPO-5), 并将其与 Pt/SiO₂ 共混作为催化剂应用于 NB 加氢合成 PAP 反应中。含氟体系制备的 SAPO-5 分子筛催化活性明显高于无氟体系合成的分子筛的活性, PAP 最高收率可达 53.2%。HF 的存在促进了 Si 在分子筛结构中的插入和 Si(4Si) 配体环境的形成, 使分子筛酸量降低, 但酸强度增加, 较

强的酸性中心可能与 PHA 之间具有更强的相互作用,加速了 PHA 由金属催化剂表面脱附并吸附于酸中心,促进了 PHA 的重排反应。此外,还以 Zn^{2+} 作为插入金属离子,制备了 Zn 改性的磷酸铝分子筛 (ZnAPO),并将其与 1% Pt/SiO_2 混合应用于 NB 加氢合成 PAP 反应的研究,PAP 的收率可达到 53.9%^[9]。

王延吉等^[10]还研究了以 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$ 为固体酸催化剂,负载型 Pt 加氢催化剂的 Pt 粒径对 PAP 选择性的影响。Pt 粒径大小对反应活性及 PAP 选择性影响显著,随着粒径减小,硝基苯转化率及 PAP 的选择性均明显提高,当 Pt 粒径为 5.1 nm 时,PAP 的选择性最高,达到 48.5%。他们认为,随 Pt 粒径减小,金属活性位对中间产物 PHA 的吸附能力下降,导致 PHA 深度加氢生成 AN 的反应速率减慢,从而提高了 PAP 的选择性。Figueras 等^[11]研究发现,硫酸化的 ZrO_2 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) 以及高温煅烧的 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ (ZrSAD-3) 对于 PHA 异构化重排为 PAP 有非常好的酸催化性能,与其他固体酸如 β 型分子筛、K10 粘土、磺化硅胶相比, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 和 ZrSAD-3 对 PHA 酸催化重排为 PAP 的选择性可达到 90% 以上,此外,他们还研究了常用固体酸,如硫酸化的 ZrO_2 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$)、BEA 分子筛 ($\text{Si}/\text{Al} = 22$)、硫酸化的 TiO_2 、 ZrSAD-3 等和 Pt 负载于载体 (碳、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgLa) 上的催化剂混合,在水相体系中催化 NB 加氢制备 PAP 的反应。2% Pt/ZrO_2 与 ZrSAD-3 共混作为催化剂时,80 °C、1 MPa H_2 反应 6 h,NB 转化率可达到 85%,PAP 的选择性达到 83%。NB 选择性加氢制备 PAP 是一个动力学控制过程,当中间体 PHA 的重排速率远大于加氢速率时才能得到高的 PAP 产率。煅烧温度从 550 °C 增加到 700 °C, ZrSAD-3 的酸性增加,但对 PAP 的选择性降低,主要是因为 PHA 在强酸环境下易发生歧化分解,而不能完全重排到 PAP。550 °C 煅烧的 ZrSAD-3 ,对 NB 的转化率及 PAP 的选择性均可以达到 80% 以上,此结果与液体酸 H_2SO_4 催化剂的结果相当。研究还发现,使用 SO_4^{2-} 对 ZrO_2 进行磺化, SO_4^{2-} 不但增强了固体酸的酸性,而且抑制了 PHA 进一步深度加氢反应^[12]。Grau 等^[13]认为在反应过程中,部分 SO_4^{2-} 会受热分解为“S”,S 与 Pt 金属粒子形成 Pt-S,毒化对 H_2 的吸附活性位,有利于 PHA 的积累并抑制深度加氢,进而提高了 PAP 的产率,因此反应中无需加入任何抑制剂。

刘平乐等^[14]制备了复合金属氧化物固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$,研究了 Al 的加入对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 酸催化性能的影响。添加 Al 后,形成 Al-O-Zr 键,酸强度增高,而随着 Al 的加入量不断增至 $\text{Al}/\text{Zr} = 9$,中等强度的酸性位点数量不断降低,但出现一个新的强酸性位。固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 Pt/ZrO_2 催化 NB 加氢重排反应,随着 Al 的加入,PAP 的选择性不断增加,当 Al 与 Zr 摩尔比为 9 时,PAP 选择性可以达到 74.9%,酸性位点数目及酸强度是影响选择性的关键因素。

王延吉等^[15]以葡萄糖为碳源,经过磺化制备了一种碳基固体酸。研究其在 NB 加氢制备 PAP 反应中的酸催化性能,以 1% Pt/SiO_2 为加氢催化剂,115 °C、0.4 MPa H_2 、0.01 g CTAB,反应 4 h 后 NB 的转化率达到 76.2%,PAP 的选择性为 54.4%。但循环过程中 PAP 的选择性显著降低,可能由于 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和芳香多环间的键的断裂造成 $-\text{SO}_3\text{H}$ 流失以及积碳覆盖酸性位点所致。刘迎新等^[16]以淀粉、葡萄糖、蔗糖、糠醛为碳源,一步水热碳化制备碳基固体酸,研究了不同碳源对硝基苯加氢制备 PAP 催化活性的影响。实验结果表明,采用的碳源不同,得到的碳基固体酸的微球形貌和微球尺寸存在一定差异。碳基固体酸的酸密度对酸催化活性起着至关重要的作用,碳磺化后引入强酸性 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团,是主要的酸催化活性位,以淀粉为碳源的碳基固体酸表现出最高的酸密度, $-\text{SO}_3\text{H}$ 数量为 0.73 mmol/g,以 3% Pt/C 为加氢催化剂,85 °C、0.4 MPa H_2 ,表面活性剂存在下,反应 10 h,NB 转化率为 61.0% 时,PAP 的选择性为 77.8%。该催化体系循环使用 3 次之后,PAP 的选择性下降到 10.5%,主要是因为表面酸位逐渐损失,导致 PHA 的酸催化重排活性降低。

鉴于镍基催化剂在 NB 加氢制 AN 中反应表现出的优异活性和成本低等优点,张利雄等^[17]探索了非贵金属 Ni 基催化剂在 NB 加氢制备 PAP 中的催化性能,制备了介孔 SBA-15 负载的磺酸化的碳固体酸催化剂 $\text{SO}_3\text{H-C/SBA-15}$,具有与硫酸类似的酸性,含 40% 的碳,磺酸化后酸密度值达到最大,为 0.62 mmol/g。当反应在 Ni/SiO_2 和 $\text{SO}_3\text{H-C/SBA-15}$ 质量比为 1:6、0.6 MPa H_2 、120 °C、1200 r/min、CTAB

存在下反应 3 h, 硝基苯转化率可以达到 85.1%, PAP 的选择性最高为 23.8%。

2 固体酸负载过渡金属双效催化体系

将加氢活性组分与酸性位点结合合成双效催化剂, 如固体酸负载的纳米金属催化剂。双效催化剂的研发使 NB 加氢、重排合成 PAP 的反应研究得到了进一步的发展, 加氢活性中心及酸性位的影响及协同作用成为该体系的研究热点。Komatsu 等^[18]首次将过渡金属 Pt、Pd、Ru、Rh、Ni、Fe、Co 及 Cu 负载在 HZSM-5 (Si/Al = 143) 上, 并讨论了该双效催化剂催化 NB 气相加氢制备 PAP 的性能。负载型 Rh、Ru、Pd 和 Pt 催化剂的活性顺序为: Rh > Pd > Ru $\approx$ Pt, 对 PAP 的收率顺序为 Pt > Pd > Ru > Rh, Pt 催化剂对 PAP 的选择性最高达到 21%; Ni 催化剂活性也很高, NB 转化率达到 80%, 但 PAP 的选择性仅为 1.2%。此外, Co、Fe 和 Cu 催化活性和选择性均很低。在最优的条件下 0.1% Pt/ZSM-5 (Si/Al = 130) 催化剂表现了对 PAP 的最佳选择性为 66%。对于双效催化剂, 固体酸载体的种类对催化性能影响较大, 特别是催化选择性。SAPO-11、beta (27)、USY (137) 和发光沸石 (83) 载体对 PAP 的选择性不超过 1%, MCM-22 (16)、镁碱沸石 (17)、ZSM-11 (68) 及 ZSM-5 (117) 略有提高, 而 ZSM-5 (117) 载体对 PAP 的选择性达到 42%。SAPO-11 和 USY (137) 载体由于酸性弱, 对 PAP 的选择性低。然而 H-beta 和 H-MCM-22 的酸性虽然比 H-ZSM-5 强, 对 PAP 的选择性却低于 H-ZSM-5, 说明酸强度并不是决定 PAP 选择性的唯一因素。载体的孔结构以及 Pt 粒子尺寸也是影响 PAP 选择性的因素之一。分散在 H-ZSM-5 分子筛表面的 Pt 粒径越小, 加氢活性就越高, 导致深度加氢, PAP 选择性下降。

杂多酸由于其独特的物理化学性质, 被广泛用于均相和多相酸催化或氧化反应中^[19]。Keggin 型杂多酸具有比传统 H_2SO_4 、 Al_2O_3 - SiO_2 、分子筛、酸性树脂等还强的 Brønsted 酸强度, 在酯化反应和酯交换反应中表现出了较好的催化活性^[20]。主要缺点是杂多酸的比表面积小 ($< 10 \text{ m}^2/\text{g}$), 不利于反应物与酸位充分接触, 另一个缺点是杂多酸易溶于极性溶剂, 回收困难。为了便于杂多酸的利用及回收, 通常将杂多酸负载于一些载体上, 如硅胶、 Al_2O_3 、介孔硅材料等。储伟等^[21]讨论了 HF- SiO_2 、KF- SiO_2 、ZSM-5、 SiO_2 、 Al_2O_3 等载体同时负载硅钨酸及 Pt 纳米粒子的双效催化剂的催化性能, 结果表明, 除了 KF- SiO_2 和 ZSM-5 载体, 双效催化剂均较单一负载 Pt 催化剂的活性高, 且 PAP 的收率也不同程度地增加。其中以 Al_2O_3 为载体的催化剂 (Pt/PW- Al_2O_3) 的活性、选择性最高, PAP 的选择性高达 79.6%。

王延吉等^[22]用 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 磺化的 ZrO_2 固体酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂, 催化 PHA 重排到 PAP 反应, 发现随煅烧温度的增加, Brønsted 酸性位点数量减少, Lewis 酸性位点数量增加; 总酸性位点数量减少, 但出现强酸性位点。550 °C 煅烧的样品中强酸性位点的数量最多, PAP 的收率也最高, 达到 43.4%; 此时 Brønsted 酸和 Lewis 酸分别为 42% 和 58%, 两种酸性位均可能是活性中心。 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸负载 Pt 形成 Pt- $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$ 双效催化剂, 催化 NB 加氢时, 随 Pt 负载量的减少, NB 转化率降低, PAP 的选择性提高, Pt 负载量为 0.1% 时, PAP 选择性达到 46.6%。

王延吉等^[23]还研究 Mg 改性的磷酸铝分子筛 (MgAPO-5) 作为载体, Pt/MgAPO-5 双效催化剂的催化性能。结果认为催化剂的酸强度与 Mg 含量即 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比例有关, 当 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例 < 0.5 时, 弱、强酸性位点数量均随着 Mg 的增加而增加, 且形成材料的尺寸显著变大。在催化 NB 加氢合成 PAP 反应中, PAP 的选择性取决于 MgAPO-5 强酸中心的数目, 初始凝胶中 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 0.5 条件下合成的分子筛, 强酸中心数目最多, 酸催化活性高, 有利于 PHA 的重排, PAP 的产率高达 41.1%。他们还制备了 Mg 改性的磷酸硅铝分子筛 (MgSAPO), 负载 Pt 形成双效催化剂, 对 PAP 的收率可达到 66.9%。同时还讨论了其它离子 Zn 及 Co 掺杂对 PAP 收率的影响, Zn 改性的磷酸硅铝分子筛 (ZnSAPO) 负载 0.005% 的 Pt 对 PAP 的收率最高, 可达 83%^[9]。他们还研究了 Pb 掺杂对催化性能的影响, 用 H_2 程序升温脱附及傅里叶变换红外光谱证实了 Pb 的掺杂提高了 Pt 在载体上的分散度以及 Pt 表面的电子密度。因此, 减弱 NB 在 Pt 表面的吸附, 使 NB 的加氢速率降低; Pt 表面电子密度增加, 有利于 PHA 在催化剂表面的脱附, 有效抑制了 PHA 进一步加氢生成 AN, 提高了 PAP 的选择性。Pb 的掺杂使 PAP 的收率增

加将近一倍,最大达到 79.6%^[24]。他们也证实了 Pb 掺杂对 HZSM-5 为载体的 Pt 催化剂具有相同的影响效果^[25]。

刘迎新等^[26]报道了几种硫酸磺化的碳基固体酸的强度及其催化性能。碳基固体酸材料酸的密度顺序为: CBSA-淀粉(0.73 mmol/g) > CBSA-葡萄糖(0.54 mmol/g) > CBSA-蔗糖(0.51 mmol/g) > CBSA-糠醛(0.39 mmol/g)。Pt/CBSA-淀粉双效催化剂活性最高, NB 转化率达到 93.6%, 对 PAP 选择性却仅为 23.4%; 而 Pt/CBSA-糠醛的活性较低, NB 转化率为 55.3%, 但对 PAP 的选择性最高, 达到 34.9%。说明在 PHA 重排生成 PAP 时, 并不是催化剂的酸性越强越好, 催化剂的加氢活性位和酸催化活性位存在一定协调作用。

宋丽娟等^[27]报道了酸性分子筛 SAPO-5 负载非贵金属 NiCoB 的双效催化剂在适宜的反应条件下, 使 NB 转化率达到 90.0%, PAP 收率达到 45%。他们还报道了 HY 负载的 NiCoB 催化剂使 NB 的转化率和 PAP 的选择性分别可达到 65% 和 53%; HZSM 负载 NiCoB 催化剂使 NB 的转化率和 PAP 的选择性分别可达到 73% 和 60%^[28]。非贵金属双效催化剂可大幅降低催化剂成本, 但 PAP 选择性和收率还有待提高。

3 酸性离子液体催化体系

功能化 Brønsted 酸性离子液体既具有液体酸流动性好和酸强度分布均匀的特点, 又具有固体酸无挥发和低腐蚀性的特点。在酸催化反应中具有活性高、易于分离、可循环使用及环境友好等优点^[29]。王延吉等^[30]设计并制备了季铵型 Brønsted 酸性离子液体 $[\text{HSO}_3\text{-b-N}(\text{CH}_3)_3] \cdot \text{HSO}_4$ (式中 $\text{b} = (\text{CH}_2)_4$), 并将该酸性离子液体和 Pt/SiO₂ 组合形成双效体系应用于 NB 加氢重排反应。研究证实, 酸性离子液体 (AIL) 浓度对反应转化率和产物选择性有较大的影响, 当 AIL 浓度增加至 22.5%, PAP 的选择性有最大值, 达到 70.3%, 此时 NB 转化率为 96.5%; 随着 AIL 浓度继续增加, PAP 的选择性有所下降。他们认为, 提高酸浓度既可提高重排速率, 又可加速 PHA 深度加氢的速度。此外, 同时加入 CTAB 与 DMSO, 可以显著抑制 PHA 的深度加氢, NB 转化率为 96.6% 时, PAP 的选择性达到 81.4%, 此数值优于相同浓度硫酸体系中的结果 (NB 转化率 99.9%, PAP 选择性为 69.6%)。而且, 经分离后, 离子液体和催化剂均可以循环使用, 且保持活性基本不变^[31]。此外, 他们还利用化学还原法在 $[\text{HSO}_3\text{-b-N}(\text{CH}_3)_3] \text{HSO}_4$ 离子液体中制备了 Pt 纳米粒子, Pt 以平均粒径约为 3 nm 均匀分散在离子液体中。该 AIL 既作为保护剂, 阻止 Pt 纳米粒子的团聚, 又提供酸性, 和 Pt 纳米粒子组合形成双效催化体系。该催化体系在 NB 的加氢重排反应中表现出了较好的活性和选择性, NB 转化率达到 98.6% 时, PAP 的收率可达到 75.8%。但是, 该催化体系 AIL 用量大 (质量比 AIL/NB = 3.75), 回收工艺复杂, 循环时活性和选择性均明显下降^[32]。此外, 作者还比较了多种阴离子为 HSO_4^- 的季铵型离子液体, $[\text{HSO}_3\text{-b-N}(\text{CH}_3)_3] \cdot \text{HSO}_4$ 、 $[\text{HSO}_3\text{-b-BMIM}] \cdot \text{HSO}_4$ 、 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2] \cdot \text{HSO}_4$ 、 $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}] \cdot \text{HSO}_4$ 的酸性及催化活性, 酸强度顺序为 $[\text{HSO}_3\text{-b-N}(\text{CH}_3)_3] \cdot \text{HSO}_4 > [\text{HSO}_3\text{-b-BMIM}] \cdot \text{HSO}_4 > [(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2] \cdot \text{HSO}_4 > [(\text{CH}_3)_3\text{NH}] \cdot \text{HSO}_4$ 。且前二者和硫酸相当, 后二者是硫酸的一半。如上催化剂对 PHA 重排的转化率均达到 100%, PAP 的选择性与酸强度顺序相同, $[\text{HSO}_3\text{-b-N}(\text{CH}_3)_3] \cdot \text{HSO}_4$ 对 PAP 的选择性最高为 48.3%。但 AIL 用量大, 反应中 AIL 与 PHA 的摩尔比为 16。为了减少 AIL 用量并便于回收, 采用溶胶-凝胶法制备了负载型离子液体 $[\text{HSO}_3(\text{CH}_2)_4\text{-N}(\text{CH}_3)_3] \cdot \text{HSO}_4/\text{SiO}_2$, 该催化剂在 PHA 的重排反应中, AIL 的用量可以减少到 AIL 与 PHA 的摩尔比至 0.5, 此时 PHA 的转化率为 100%, PAP 的选择性达到 60.5%, 优于相同物质的量的硫酸催化的结果 (转化率 100%, 选择性 48%)^[33]; 在催化 NB 的加氢重排制备 PAP 时, NB 的转化率为 90%, PAP 的选择性达到 68%, 收率可达 49%。而且催化剂具有较好的循环稳定性, 重复使用 4 次, PAP 的收率保持在 42% ~ 49%, 优于 Pt/ZSM-5 催化剂的结果^[34]。

李小年等^[35]设计并合成了一系列季磷型 Brønsted 酸性离子液体 $[\text{HSO}_3\text{-b-P}(\text{Ph})_3] \cdot \text{HSO}_4$ 、 $[\text{HSO}_3\text{-b-P}(\text{Ph})_3] \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $[\text{HSO}_3\text{-b-P}(\text{Ph})_3] \cdot \text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3$ 、 $[\text{HSO}_3\text{-b-P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3] \cdot \text{HSO}_4$, 含有 21 g

的 AIL 的 40 mL 水溶液和 20 mL 的 15% 的 H_2SO_4 的 pH 值顺序为: $[\text{HSO}_3\text{-b-P(Ph)}_3] \cdot \text{HSO}_4$ (0.14) < $[\text{HSO}_3\text{-b-P(C}_4\text{H}_9)_3] \cdot \text{HSO}_4$ (0.24) < H_2SO_4 (0.28) < $[\text{HSO}_3\text{-b-P(Ph)}_3] \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$ (0.57) < $[\text{HSO}_3\text{-b-P(Ph)}_3] \cdot \text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3$ (1.35)。并将这些 AIL 与 Pt/C 形成双效催化体系应用于 NB 的加氢重排。 $[\text{HSO}_3\text{-b-P(Ph)}_3] \cdot \text{HSO}_4$ 的酸性最强,对 PAP 的选择性最高,NB 转化率为 86.5% 时,PAP 的选择性达到 49%。但由于该 AIL 的粘度大,不利于 PHA 的重排反应,效果比 H_2SO_4 中的结果差(NB 转化率 93.3%,PAP 选择性 60.2%)。并且循环过程中活性及 PAP 的选择性均明显下降。

4 路易斯酸催化体系

与硫酸等强酸相比,Lewis 酸水溶液酸性较弱,对设备的腐蚀性小,环境污染小,并且较容易从反应体系中分离出来,不需要后处理,可应用于酸催化反应。王延吉等^[36]以 Pt/SiO₂、Pt/C 或 Pt/Al₂O₃ 为加氢催化剂,使用硫酸锌、硝酸锌、氯化锌、氯化铁、硝酸铁、硫酸铝或硝酸铝等为 Lewis 酸替代硫酸等强酸应用于 NB 加氢重排反应,PAP 的收率最高可达到 73%。经过滤、分离、可有效的回收 Pt/SiO₂ 及硫酸锌,而且在循环使用中,NB 转化率为 100%,PAP 的收率仍可达到 69%。但该体系需要金属盐的浓度较高,致使 PAP 的分离困难,能耗高,产品损失量大。基于此,在反应液中加入少量乙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸锌钠或 Zn/SiO₂ 作为反应助剂,可有效降低所需金属盐的浓度,并保证获得较高的 PAP 收率。此过程可经蒸发分离出 AN 和部分水,然后直接冷却、结晶得到 PAP,结晶母液可直接循环使用,无废液排放^[37]。

宋丽娟等^[38]以硫酸锌水溶液为酸性介质,使用负载型非晶态合金 NiB/C 催化剂进行 NB 催化加氢重排制备 PAP,考察了反应温度、压力、时间和催化剂及硫酸锌的加入量对 NB 转化率和 PAP 的选择性的影响。在最佳反应条件下:3 g NiB/C,4 g 硫酸锌,0.5 mL NB,50 mL H₂O,0.02 g CTAB,120 °C,0.1 MPa H₂,1500 r/min,3 h,NB 转化率达到 86.8%,但 PAP 的选择性仅为 15.6%。他们认为 PAP 选择性低的主要原因为硫酸锌的水溶液酸性较弱,不足以使 NB 催化加氢的中间产物 PHA 进行彻底的 Bamberger 重排生成 PAP,导致 PHA 深度加氢生成 AN。

5 H₂O-CO₂酸性反应体系

CO₂ 溶解在水中产生 H₂CO₃,使水溶液呈酸性,pH 值约为 3,可以代替无机强酸应用于酸催化反应^[39]。反应后通过简单的泄压,水溶液基本回到中性,不需要中和,对设备无腐蚀,后处理简单,为一种环境友好的酸催化体系。蒋景阳等^[40]利用 H₂O-CO₂ 体系的酸性,使用 Zn 粉为还原剂,还原 NB 生成 PHA。在无 CO₂ 时反应基本没有活性,当加入 0.5 MPa CO₂ 时,转化率可达到 100%,PHA 的收率增加至 76%,但若 CO₂ 压力继续增加导致 PHA 被深度还原到 AN,使 PHA 的收率降低。使用 NH₄Cl 的水溶液或在 H₂O-CO₂ 体系中加入 NaCl,NB 转化速率较 H₂O-CO₂ 体系中的高,但 PHA 的选择性低于 77%;加入 NaNO₃,NB 的转化率提高到 71%,PHA 的选择性达到 97%。加入无机盐,加快了电子的转移速度,导致反应速率加快;Cl⁻ 能加速金属的腐蚀,增大了金属的表面积,反应速度加快,但将导致 PHA 来不及在 Zn 表面上脱附,被深度加氢到 AN,从而导致 PHA 的选择性低^[41-42]。此外,利用 H₂O-CO₂ 体系的酸性催化 PHA 进行 Bamberger 重排反应制备 PAP,在 50 mL 水中加入 0.5 mmol 的 PHA,在 100 °C 下反应 1 h,当 CO₂ 压力增加到 4 MPa,PHA 的转化率增加到 100%,PAP 的收率达到 79%,CO₂ 压力继续增加,PAP 的收率保持不变^[43]。而且,PHA 的浓度显著影响 PAP 的选择性,随着 PHA 浓度增加,PAP 的选择性降低,PHA 的浓度达到 0.1 mol/L 以上时,PAP 的选择性降至 60% 以下^[44]。最近,他们还研究了 H₂O-CO₂ 体系中,一系列催化剂催化 NB 加氢重排制备 PAP 反应。Pt/C、Ru/C、Co-B、Ni-B、Raney-Ni 或 Co 等催化剂对 PAP 的选择性低于 14%。Pd/C 对 PAP 的选择性可达到 61%,且收率可达 53%;Pd-CaCO₃-PbO/PbAc₂ 对 PAP 的选择性为 64%,收率为 62%;Pt-Sn/Al₂O₃ 对 PAP 的选择性可达到 79%,但收率仅为 11%^[45]。我们研究了 H₂O-CO₂ 体系中 Pt/Al₂O₃ 催化 NB 的加氢重排反应,在水中不加 CO₂ 时 NB 完全加氢生成 AN,无 PAP 生成;加入 10 MPa CO₂,PAP 的选择性达到 68%。在醋酸水溶液

($\text{pH} = 3$) 中加入 CO_2 , PAP 的选择性明显提高, 从 26.6% 提高到 60%。因此, 我们认为 CO_2 - H_2O 体系不但是酸性、而且可能有 CO 的生成对反应起到一定的作用。在醋酸水溶液 ($\text{pH} = 3$) 中加入 CO 的结果与加入 CO_2 相近, 证明了 CO_2 在加氢氛围下生成的微量 CO, 抑制了 NB 及其 PHA 的加氢, 提高了 PAP 的选择性。

6 结论和展望

对氨基苯酚作为一种重要的精细化工中间体, 随着其在医药、染料、畜牧业等行业的日益广泛应用, 需求量逐年增加, 其合成方法的研究也越来越深入。由硝基苯合成对氨基苯酚具有明显的原料优势, 但该方法通常以传统液体强酸为催化剂, 存在腐蚀设备, 污染环境等问题。而随着环境问题的日益突出, 节能减排的绿色化工过程倍受关注。硝基苯催化加氢合成对氨基苯酚的绿色合成路线具有明显的优势, 在 Pt 基加氢催化剂与 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 高温煅烧的固体酸混合的催化体系以及 Pt 基加氢催化剂-硫酸锌-乙二胺四乙酸体系中, 对氨基苯酚的收率可以达到液体硫酸中的效果。而且, Pt 基催化剂使用量少, 过程操作较为简单, 是比较有发展前景的催化体系。 H_2O - CO_2 体系操作简单, 催化剂使用量少, 易于分离, 不需要中和及后续处理, 但对 PAP 的收率有待进一步提高。因此, 开发高效、清洁的催化体系仍然是硝基苯加氢制备对氨基苯酚中的重点研究方向。

参 考 文 献

- [1] CHEN Rong, CHEN Dengmin, YANG Fan, *et al.* Industrialized Method of Producing High Quality *p*-Aminophenol by Chloronitrobenzene Hydrogenation[J]. *Chlor-Alkali Ind*, 2012, **48**(10): 29-31 (in Chinese).
陈荣, 陈登民, 杨帆, 等. 对硝基氯苯加氢制备优质对氨基苯酚工业化方法[J]. 氯碱工业, 2012, **48**(10): 29-31.
- [2] Lai B, Zhang Y H, Li R, *et al.* Influence of Operating Temperature on the Reduction of High Concentration *p*-Nitrophenol (PNP) by Zero Valent Iron (ZVI) [J]. *Chem Eng J*, 2014, **249**: 143-152.
- [3] Vaidya M J, Kulkarni S M, Chaudhari R V. Synthesis of *p*-Aminophenol by Catalytic Hydrogenation of *p*-Nitrophenol[J]. *Org Process Res Dev*, 2003, **7**(2): 202-208.
- [4] LI Yuanjun, CHEN Li, GANG Lixia. Study on *p*-Aminophenol Yield by Using Aluminum Reduction of Nitrobenzene[J]. *J Xichang College* (Nat Sci Ed), 2014, **28**(2): 41-43 (in Chinese).
李远军, 陈丽, 刚丽霞. 铝粉还原硝基苯制对氨基苯酚的研究[J]. 西昌学院学报(自然科学版), 2014, **28**(2): 41-43.
- [5] NIU Dongfang, LANG Chao, ZHANG Xinsheng. Preparation of *p*-Aminophenol from Electrochemical Reduction of Nitrobenzene[J]. *CIESC J*, 2013, **64**(2): 656-662 (in Chinese).
钮东方, 郎超, 张新胜. 硝基苯电还原制备对氨基苯酚工艺过程[J]. 化工学报, 2013, **64**(2): 656-662.
- [6] Tanielyan S K, Nair J J, Marin N, *et al.* Hydrogenation of Nitrobenzene to 4-Aminophenol over Supported Platinum Catalysts [J]. *Org Process Res Dev*, 2007, **11**(4): 681-688.
- [7] Chaudhari R V, Divekar S S, Vaidya M J, *et al.* Single Step Hydrogenation of Nitrobenzene to *p*-Aminophenol: US, 6028227 [P], 2000-02-22.
- [8] Wang S, Wang Y, Gao Y, *et al.* Preparation of SAPO-5 and Its Catalytic Synthesis of *p*-Aminophenol[J]. *Chinese J Catal*, 2010, **31**(6): 637-644.
- [9] WANG Yanji, WANG Shufang, GAO Yang, *et al.* Synthesizing *p*-Aminophenol Comprises Adding Platinum-solid Acid Composite Catalyst, Nitrobenzene, Surfactant Cetyltrimethylammonium Bromide and Solvent Water into a High Pressure Reaction Kettle and Introducing Hydrogen: CN, 200810154302. 9 [P], 2013-01-02 (in Chinese).
王延吉, 王淑芳, 高杨, 等. 从硝基苯催化加氢合成对氨基苯酚的工艺: 中国, 200810154302. 9 [P], 2013-01-02.
- [10] WANG Shufang, GAO Yang, WANG Yanji, *et al.* Preparation of Supported Nano Pt Catalyst for Synthesis of *p*-Aminophenol [J]. *Petrochem Technol*, 2009, **38**(4): 361-366 (in Chinese).
王淑芳, 高杨, 王延吉, 等. 负载型纳米 Pt 催化剂的制备及其催化合成对氨基苯酚[J]. 石油化工, 2009, **38**(4): 361-366.
- [11] Ratnam K J, Reddy R S, Sekhar N, *et al.* Bamberger Rearrangement on Solid Acids[J]. *Appl Catal A Gen*, 2008, **348**(1): 26-29.

- [12] Deshpande A, Figueras F, Kantam M L, *et al.* Environmentally Friendly Hydrogenation of Nitrobenzene to *p*-Aminophenol Using Heterogeneous Catalysts[J]. *J Catal*, 2010, **275**(2): 250-256.
- [13] Grau J M, Vera C R, Parera J M. Preventing Self-poisoning in $[Pt/Al_2O_3 + SO_4^{2-}-ZrO_2]$ Mixed Catalysts for Isomerization-cracking of Heavy Alkanes by Prereduction of the Acid Function[J]. *Appl Catal A Gen*, 2002, **227**(1/2): 217-230.
- [14] Liu P, Hu Y, Ni M, *et al.* Liquid Phase Hydrogenation of Nitrobenzene to para-Aminophenol over Pt/ZrO₂ Catalyst and SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ Solid Acid[J]. *Catal Lett*, 2010, **140**(1/2): 65-68.
- [15] XING Xianjun, WANG Yanji, ZHAO Xinqiang, *et al.* Preparation of Carbon-Based Solid Acid Used as the Catalyst for Synthesis of *p*-Aminophenol[J]. *Chem React Eng Technol*, 2011, **27**(3): 214-218 (in Chinese).
邢宪军, 王延吉, 赵新强, 等. 碳基固体酸催化剂的制备及其在合成对氨基苯酚中的应用[J]. 化学反应工程与工艺, 2011, **27**(3): 214-218.
- [16] Liu Y, Fang Y, Lu X, *et al.* Hydrogenation of Nitrobenzene to *p*-Aminophenol Using Pt/C Catalyst and Carbon-based Solid Acid[J]. *Chem Eng J*, 2013, **229**: 105-110.
- [17] BAI Yuting, ZHU Xuecheng, ZHANG Lixiong, *et al.* Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzene to *p*-Aminophenol over Ni/SiO₂ and SO₃H-C/SBA-15 Solid Acid Mixed Catalyst[J]. *Chinese J Catal*, 2013, **34**(1): 263-271 (in Chinese).
白玉婷, 朱学成, 张利雄, 等. Ni/SiO₂ 和 SO₃H-C/SBA-15 复合催化剂上硝基苯加氢制对氨基苯酚[J]. 催化学报, 2013, **34**(1): 263-271.
- [18] Komatsu T, Hirose T. Gas Phase Synthesis of para-Aminophenol from Nitrobenzene on Pt/zeolite Catalysts[J]. *Appl Catal A Gen*, 2004, **276**(1/2): 95-102.
- [19] Timofeeva M N. Acid Catalysis by Heteropoly Acids[J]. *Appl Catal A Gen*, 2003, **256**(1/2): 19-35.
- [20] Alsalmé A, Kozhevnikova E F, Kozhevnikov I V. Heteropoly Acids as Catalysts for Liquid-phase Esterification and Transesterification[J]. *Appl Catal A Gen*, 2008, **349**(1/2): 170-176.
- [21] CHU Wei, WU Sentao, CUI Mingquan. Catalyst for Preparing *p*-Aminophenol by Using Hydrogenation Rearrangement Through Selection of Nitrobenzene; CN, 200410022086. 4[P], 2007-07-11 (in Chinese).
储伟, 武森涛, 崔名全. 一种硝基苯选择加氢重排制对氨基苯酚的催化剂: 中国, 200410022086. 4[P], 2007-07-11.
- [22] Wang S, Ma Y, Wang Y, *et al.* Synthesis of *p*-Aminophenol from the Hydrogenation of Nitrobenzene over Metal-solid Acid Bifunctional Catalyst[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2008, **83**(11): 1466-1471.
- [23] Wang S, Jin Y, He B, *et al.* Synthesis of Bifunctional Pt/MgAPO-5 Catalysts and Their Catalytic Performance in the Hydrogenation of Nitrobenzene to *p*-Aminophenol[J]. *Sci China Chem*, 2010, **53**(7): 1514-1519.
- [24] Wang S, He B, Wang Y, *et al.* MgAPO-5-supported Pt Pb-based Novel Catalyst for the Hydrogenation of Nitrobenzene to *p*-Aminophenol[J]. *Catal Commun*, 2012, **24**: 109-113.
- [25] HE Beibei, WANG Shufang, WANG Yanji, *et al.* Effect of Pb Doping on the Structure of Pt/HZSM-5 and Its Catalytic Performance in *p*-Aminophenol Synthesis[J]. *Acad Petrol Sin (Petrol Process Sect)*, 2013, **29**(1): 51-55 (in Chinese).
何蓓蓓, 王淑芳, 王延吉, 等. Pb 掺杂改性对 Pt/HZSM-5 催化剂结构及其催化合成对氨基苯酚反应性能的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2013, **29**(1): 51-55.
- [26] LIU Yingxin, FANG Yanyan, LI Xiyang, *et al.* Preparation of Carbon-based Solid Acid Supported Pt Bifunctional Catalyst and Its Performance for Nitrobenzene Hydrogenation to *p*-Aminophenol[J]. *J Zhejiang Univ Technol*, 2013, **41**(1): 48-52 (in Chinese).
刘迎新, 方艳艳, 李喜英, 等. 碳基固体酸负载铂双功能催化剂的制备及其对硝基苯加氢制对氨基苯酚催化性能的研究[J]. 浙江工业大学学报, 2013, **41**(1): 48-52.
- [27] LIU Bing, QIN Yucai, WANG Li, *et al.* Study on Process Conditions for Hydrogenation of Nitrobenzene to *p*-Aminophenol over NiCoB/SAPO-5 Catalyst[J]. *Petrochem Technol Appl*, 2014, **32**(4): 298-301 (in Chinese).
刘兵, 秦玉才, 王利, 等. NiCoB/SAPO-5 催化剂催化硝基苯加氢制备对氨基苯酚的工艺条件考察[J]. 石化技术与应用, 2014, **32**(4): 298-301.
- [28] SONG Lijuan, WANG Li, ZHANG Xiaotong, *et al.* Catalyst Used for Preparing *p*-Aminophenol by Selectively Hydrogenating Nitrobenzene in Non-acid Medium; CN, 201210035822. 4[P] (in Chinese).
宋丽娟, 王利, 张晓彤, 等. 一种非酸介质中硝基苯选择加氢制对氨基苯酚的催化剂: 中国, 201210035822. 4[P].
- [29] Zhu H P, Yang F, Tang J, *et al.* Brønsted Acidic Ionic Liquid 1-Methylimidazolium Tetrafluoroborate: A Green Catalyst and Recyclable Medium for Esterification[J]. *Green Chem*, 2003, **5**(1): 38-39.
- [30] WANG Yanji, CUI Yongmei, ZHAO Xinqiang. New Quaternary Ammonium Salt Ion Liquid, Useful as Acidity Catalyst in the Reaction of Nitrobenzene Catalysis Hydrogenation for Synthesizing iso-Aminophenol; CN, 200710151001. 6[P], 2010-04-14 (in Chinese).
王延吉, 崔咏梅, 赵新强. 一种季铵盐离子液体及其制备和应用方法: 中国 200710151001. 6[P], 2010-04-14.
- [31] CUI Yongmei, YUAN Da, WANG Yanji, *et al.* Hydrogenation of Nitrobenzene to *p*-Aminophenol Using Acidic Ionic Liquid

- as Catalyst[J]. *CIESC J*, 2009, **60**(2):345-350(in Chinese).
- 崔咏梅,袁达,王延吉,等. 酸性离子液体作催化剂的硝基苯加氢合成对氨基苯酚[J]. 化工学报, 2009, **60**(2):345-350.
- [32] CUI Yongmei, DING Xiaoshu, WANG Shufang, *et al.* Preparation, Characterization and Application of Platinum Nanoparticles in Acidic Ionic Liquid[J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2009, **25**(1):129-135(in Chinese).
- 崔咏梅,丁晓墅,王淑芳,等. 酸性离子液体中铂纳米粒子的制备、表征及应用[J]. 无机化学学报, 2009, **25**(1):129-135.
- [33] CUI Yongmei, GAO Yang, WANG Yanji, *et al.* Synthesis of *p*-Aminophenol by Bamberg Rearrangement of Phenylhydroxylamine over $[\text{HSO}_3\text{-b-N-(CH}_3)_3]\text{HSO}_4/\text{SiO}_2$ [J]. *Acat Petrol Sin*(Petrol Process Sect), 2009, **25**(5):667-672(in Chinese).
- 崔咏梅,高杨,王延吉,等. $[\text{HSO}_3\text{-b-N-(CH}_3)_3]\text{HSO}_4/\text{SiO}_2$ 催化剂上苯基羟胺 Bamberg 重排制备对氨基苯酚[J]. 石油学报(石油加工), 2009, **25**(5):667-672.
- [34] WANG Yanji, CUI Yongmei, ZHAO Xinqiang. Catalyst for Synthesizing *p*-Aminophenol Comprises Room Temperature Ion Liquid *N,N,N*-trimethyl-*N*-sulfur Butyl-ammonium Hydrogen Sulfate, Activity Metal Platinum and Carrier Silica Gel;CN, 200710151000.1[P], 2009-10-21(in Chinese).
- 王延吉,崔咏梅,赵新强. 用于硝基苯催化加氢合成对氨基苯酚的催化剂及其制备和应用方法:中国, 200710151000.1[P], 2009-10-21.
- [35] ZHANG Yanran, MA Lei, LU Chunshan, *et al.* Preparation and Catalytic Performance of Acidic Quaternary Phosph-Onium Salt Ioinic Liquid to Synthesize *p*-Aminophenol[J]. *Chem Prod Technol*, 2011, **18**(3):35-38(in Chinese).
- 章嫣然,马磊,卢春山,等. 对氨基苯酚合成用酸性季磷盐离子液体催化剂的制备及性能[J]. 化工生产与技术, 2011, **18**(3):35-38.
- [36] WANG Yanji, WANG Shufang, GAO Yang, *et al.* Synthesis of para-Aminophenol Involves Preparing para-Aminophenol by Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzene in Metallic Salt Solution, Transforming Nitrobenzene into para-Aminophenol, Vacuum Distilling, and Filtering;CN, 200710150187.3[P], 2010-03-17(in Chinese).
- 王延吉,王淑芳,高杨,等. 从硝基苯催化加氢合成对氨基苯酚的工艺:中国, 200710150187.3[P], 2010-03-17.
- [37] WANG Shufang, MA Cong, WANG Yanji, *et al.* Production of *p*-Aminophenol Involves Placing Raw Materials Containing Lewis Acid Metal Salt, Catalyst, Promoter, Nitrobenzene and Water into Reaction Kettle, Converting Nitrobenzene to *p*-Aminophenol, Cooling and Filtering;CN, 201310075425.4[P](in Chinese).
- 王淑芳,马丛,王延吉,等. 从硝基苯加氢直接合成对氨基苯酚的工艺:中国, 201310075425.4[P].
- [38] SONG Wei, WANG Wangyin, ZHANG Yu, *et al.* Preparation of Hydrogenation of Nitrobenzene to *p*-Aminophenol Using NiB/C Catalyst[J]. *J Petrochem Univ*, 2011, **24**(1):12-17(in Chinese).
- 宋威,王旺银,张宇,等. NiB/C 催化剂用于硝基苯加氢制备对氨基苯酚的研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2011, **24**(1):12-17.
- [39] Roosen C, Ansorge-Schumacher M, Mang T, *et al.* Gaining pH-control in Water/Carbon Dioxide Biphasic Systems[J]. *Green Chem*, 2007, **9**(5):455-458.
- [40] Liu S, Wang Y, Jiang J, *et al.* The Selective Reduction of Nitroarenes to *N*-Arylhydroxylamines Using Zn in a $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ System[J]. *Green Chem*, 2009, **11**(9):1397-1400.
- [41] LIU Shijuan, JIANG Jingyang. Selective Reduction of Nitrobenzene to *N*-Phenylhydroxylamine in a $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ System[J]. *Petrochem Technol*, 2012, **41**(11):1288-1292(in Chinese).
- 刘世娟,蒋景阳. $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系中硝基苯选择还原制备苯基羟胺[J]. 石油化工, 2012, **41**(11):1288-1292.
- [42] LIU Shijuan, JIANG Jingyang. Effects of Different Medium on the Selective Reduction of Nitrobenzene to *N*-Phenylhydroxylamine[J]. *Chem Eng*, 2012, (5):57-59(in Chinese).
- 刘世娟,蒋景阳. 不同介质对硝基苯选择还原制备苯基羟胺的影响[J]. 化学工程师, 2012, (5):57-59.
- [43] Liu S, Hao Y, Jiang J. Bamberger Rearrangement of *N*-Arylhydroxylamine to *p*-Aminophenol in a $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ System[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, **53**(20):8372-8375.
- [44] JIANG Jingyang, LIU Shijuan, HAO Yuanping. Preparation of Aminophenol by *N*-Phenylhydroxylamine in Carbon Dioxide/Water System;CN, 201010521989.2[P], 2013-10-16(in Chinese).
- 蒋景阳,刘世娟,郝源萍. 在加压 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中由 *N*-苯基羟胺制备对氨基苯酚的方法:中国, 201010521989.2[P], 2013-10-16.
- [45] JIANG Jingyang, ZHANG Tingting, ZHANG Cui, *et al.* Preparation of para-Aminophenol Involves Mixing Catalyst and Nitrobenzene with Water, Sealing reactor, Filling Reactor with Carbon Dioxide;CN, 201310579226.7[P](in Chinese).
- 蒋景阳,张婷婷,张翠,等. 一种由硝基苯加氢制备对氨基苯酚的方法:中国, 201310579226.7[P].

Green and Clean Technology for Preparation of *p*-Aminophenol by Catalytic Hydrogenation of Nitrobenzene

ZHAO Lijun^{a,b,c}, CHENG Haiyang^{b,c*}, WANG Chengxue^{a*}, ZHAO Fengyu^{b,c}

(^a*School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;*

^b*State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;*

^c*Laboratory of Green Chemistry and Process, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)*

Abstract *p*-Aminophenol (PAP) is an important chemical and pharmaceutical intermediate. Its synthesis from nitrobenzene (NB) has obvious advantages from the view of raw material, and the short reaction process as well as the low energy consumption. However, conventional liquid acid is usually used as catalyst in this reaction, which brings serious corrosion of equipment. Alkali is used to neutralize acid after the reaction to produce a great deal of solid waste of salt. Therefore, green technology for preparation of PAP from NB is of great significance, and becomes one of the hot research topics in these years. Most interests have been focused on searching for benign alternative to conventional liquid acid, and some progresses have been achieved, such as solid acid, acidic ionic liquid, Lewis acid, CO₂-H₂O system, and bi-functional catalysts with solid acid supported metal nanoparticles. Herein, we review the latest progresses on the hydrogenation of NB to PAP with these environmental benign acid catalysts and give the future development prospects.

Keywords nitrobenzene; *p*-aminophenol; selective hydrogenation; solid acid; acidic ionic liquid; Lewis acid; CO₂-H₂O system

Received 2015-03-23; Revised 2015-04-24; Accepted 2015-05-29

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21273222, No. 21202159)

Corresponding author: WANG Chengxue, professor; Tel/Fax: 0431-85716461; E-mail: wxhxcct@126.com; Research interests: catalytic reaction engineering

Co-corresponding author: CHENG Haiyang, associate professor; Tel/Fax: 0431-85262454; E-mail: hycyl@ciac.ac.cn; Research interests: supercritical carbon dioxide and hydrogenation of nitro compounds