

文章编号 :1007-649X(2001)04-0031-03

环己胺制备方法研究进展

蒋登高,高 斌,王 雷,王 斐

(郑州大学化学工程学院 河南 郑州 450002)

摘 要 :环己胺是一种应用广泛的精细化工产品 ,为了不断提高我国环己胺制备技术 ,简要介绍了目前环己胺的主要制备方法 苯胺催化加氢、环己醇气相氨化法和环己酮催化氨解法等 ,指出今后的发展趋势将是苯胺电解还原法 ,该法工艺简单且污染极少 .另外简要介绍了由环己烯直接氨化制备环己胺的研究进展 .

关键词 :环己烯 ;环己胺 ;制备方法

中图分类号 :TQ 236 文献标识码 :A

0 引言

环己胺又名氨基环己烷 ,无色透明液体 ,有强烈鱼腥臭味 ,分子量 99.18 ,沸点 134.5°C ,相对密度 0.8647 ,折射率 1.4565 ,闪点 32°C ,燃点 293°C .能与水及一般有机溶剂相混溶 ,如醇、酯、酮、醚、脂肪烃、芳香烃及其含氮化合物等 .能随水蒸汽蒸发 ,并与水形成共沸混合物 (沸点 96.4°C ,含水率 55.8%) ,属强有机碱 (0.01% 水溶液的 pH 值为 10.5 ,易燃 ,贮运时要注意防火 .有毒 ,空气中允许含量(体积分数)为 0.001% ,对老鼠的致死中毒量为 200 mg/kg ,可刺激皮肤和黏膜引起坏疽 .吸入其蒸汽会引起恶心和麻醉^[1] .

环己胺是重要的精细化工中间体 ,主要用作金属缓蚀剂、石油产品添加剂、反应堆处理剂、锅炉给水处理剂、杀菌杀虫剂、抗静电剂 ,以及用作橡胶助剂、染料和表面活性剂的中间体 .也可用作尼龙生产中的链终止剂和用于生产甜味剂己基磺酸钠 ,以及涂料工业的溶剂 .

1 国内外生产现状

美国 Air Products and Chem 公司的环己胺生产能力共 90 万 t/a^[2] ,其中在堪萨斯州的 WICHITA 工厂采用苯胺加氢法生产 ,而在佛罗里达州的 PACE 工厂于 1989 年改造后改用环己醇氨化法生产^[2] .该公司在台湾的合资公司三福化工公司有

4000 t/a 环己胺装置 ,也采用苯胺法生产 . VIRGINIA CHEM 公司采用环己醇或环己酮氨化法生产 .美国生产环己胺的公司还有 ABBOTT LABORATORIES 和 UNIROYAL 公司等 .

自 1980 年以来 ,美国环己胺产量以年均 5.5% 速度增加 .美国环己胺消费结构如下 :反应堆处理剂 55% ,橡胶助剂 30% ,尼龙链终止剂及其它 15% .西欧环己胺主要生产厂有德国 BAYER 和 BASF 以及英国 ICI 公司等 .日本关东电化工业公司自 1964 年开始采用环己醇(或环己酮)氨化生产环己胺 .捷克环己胺产量较大 ,目前以较低的价格大量向东南亚地区出口 .

国内环己胺生产厂家主要有 :冀中化工有限责任公司(2000 t/a) ,山东恒大化工(集团)有限公司(3000 t/a) ,南京金田化工有限公司(2000 t/a) ,青岛化纤材料厂(4000 t/a) ,沈阳有机化工二厂(713 t/a)等 .我国环己胺年总产量在 20000 t^[3] 左右 .我国环己胺主要用于生产橡胶硫化促进剂和甜味剂 ,也可用作合成纤维、染料、气相缓蚀剂的原料 .由于甜味剂的迅速发展 ,对环己胺的需求量将大为增长 .

2 合成环己胺的主要方法

2.1 苯胺催化加氢常压法^[4]

先将苯胺在蒸发器内气化 ,再按 1:2(摩尔比)与氢气混合进入催化反应器 ,在镍系或钴系催

收稿日期 2001-09-12 ;修订日期 2001-10-10

基金项目 河南省杰出人才创新基金资助项目(50124204)

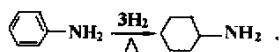
作者简介 蒋登高(1947-) ,男 ,河南省濮阳市人 ,郑州大学教授 ,主要从事精细有机合成及化工热力学方面的研究 .
万方数据

化剂存在下,于 150 ~ 180 °C 常压加氢反应,空速 (LHSV) 0.1 ~ 0.12 h⁻¹. 反应产物经氢气分离器后,进入蒸馏塔,分离的氢气循环使用,从塔顶得到粗环己胺,经进一步精馏,得产品环己胺,纯度为 98.5%. 塔底是未反应的苯胺和副产品二环己胺,苯胺可循环使用,二环己胺也是重要的精细化工中间体. 产品收率(以苯胺计)为 90%,每生产 1 t 环己胺,耗用苯胺(98.5%) 1.12 t 左右. 反应式与 2.2 中相同.

2.2 苯胺催化加氢加压法^[4]

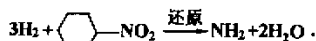
以钴为催化剂,温度 240 °C,压力为 14.7 ~ 19.6 MPa,苯胺与氢气的摩尔比为 1:10,空速 0.4 ~ 0.7 h⁻¹,以固定床液相加氢,可得 80% ~ 89% 环己胺,不生产或很少生成二环己胺,加氢产物经分馏可使产品纯度达 98% 以上. 虽质量稍差,但该法空速比常压法高 3 ~ 6 倍,装置利用率高.

以上两法反应过程均为



2.3 硝基环己烷还原法^[2]

反应式为



2.4 氯代环己烷催化氨解法^[2]

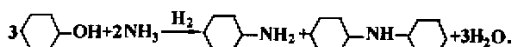
反应式为



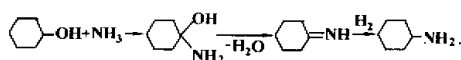
该合成路线很难控制反应产物的选择性,没有一种产品占绝对优势,副产物不好利用,现在世界各国已不再采用.

2.5 环己醇气相氨化法^[2]

以 Ni/硅藻土为催化剂,环己醇、NH₃ 及 H₂ (摩尔比 1:10:10) 于 160 °C ~ 180 °C 和常压下加氢,得到加氢产物中环己胺与二环己胺比例为 3:1. 环己醇转化率为 70% ~ 80%,在此反应中亦采用 Cu-Zn 或 Ni-Co 等为催化剂. 原料环己醇也可采用环己醇和环己酮的混合物. 改变催化剂组成及反应条件,即可改变加氢产物中环己胺与二环己胺比例.



至于氢气在其中所起的作用,可参见下面环己酮的反应(2.6 部分内容):

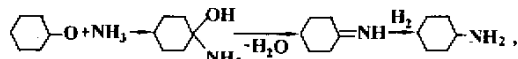


2.6 环己酮催化氨解法

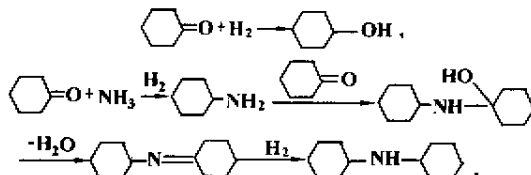
须在氢气存在下进行.



这条路线的主反应为



副反应为



将 98 g (1 摩尔) 环己酮放入压力釜,升温到 353 K,压入 51 g (3 摩尔) 氨,通入氢气,调整压强至 8.0 MPa 以上,开动搅拌,可以观察到随搅拌速度的加快,吸收氢气的速度明显加快. 维持通入氢的压强在 8.0 ~ 9.0 MPa,反应温度控制在 353 ~ 393 K,在尽可能快的搅拌速度下,反应 3 h. 此时不再吸收氢气,停止加热和搅拌,自然冷却到环境温度,将压力釜缓慢放气,打开压力釜,倒出反应产物,滤出催化剂,赶出溶解的氨,加入适量的环己烷或苯,共沸除水,残留液体精馏,收集 132 ~ 134 °C 的馏分.

考虑到原料的价格、来源和工艺简便性,绝大多数厂家采用苯胺催化加氢法(常压法和加压法),少数厂家采用环己醇和环己酮的催化氨解法. 今后的发展方向将是苯胺电解还原法^[2],工艺简单而污染极少.

3 合成环己胺的最新动向

鉴于平顶山神马集团生产尼龙 66 盐过程中富产大量环己烯,郑州大学精细化工研究所针对这一原料资源进行了由环己烯直接氨化法合成环己胺的实验研究. 该法的优点是原料来源丰富,流程短,成本低. 由于不能查到环己胺的 $\Delta_f G^0$ 或 S^0 ,故不能从热力学方面论证反应进行的难易程度^[6]. 经查阅,发现德国 BASF 公司有类似此法的研究,但条件苛刻,且收率极低(仅为 7% 左右)^[7],如表 1 所示(NH₃:C₆H₁₀ = 1.5).

我们研究的切入点是首先寻找一种高效催化剂,通过改变其反应机理而在比较温和易实现的条件下来合成环己胺.

表 1 由环己烯制备环己胺的实验条件

Table 1 The experimental condition preparing cyclohexylamine from cyclohexene

催化剂	压力/MPa	温度/℃	停留时间/h	环己胺收率/%
β-沸石	55	300	16	7.1

4 分析方法

环己胺合成反应体系的分析一般采用气相色谱法,分析检测其反应体系的条件为:TCD 检测,采用涂渍 4.8% 聚乙二醇 20M + 0.4% KOH 的石墨化碳黑(0.175 ~ 0.246 mm),载气:氩气^[8];也有采用石墨化碳黑 Vulcan + Carbowax 1500,载气采用氩气,程序升温,FID 检测^[9].根据我们实际研究的效果看,TCD 法比 FID 法效果更好.

5 结束语

环己胺作为一种重要的精细化工中间体,日益受到重视,其制备方法也将被不断发展和完善.以环己烯为原料直接氨化合成环己胺的路线是一个值得关注的重要发展方向,我们相信,通过不断的研究和探索,新的制备方法将会不断出现.

参考文献:

[1] 王 箴.化工词典[M].北京:化学工业出版社,1989.
[2] 郑旭华.环己胺的生产和深加工[J].山东化工,1996

(3) 34-35.
[3] 中国化工信息中心.中国化工产品目录[M].北京:化学工业出版社,1999.
[4] 徐克勋.精细有机化工原料及中间体手册[M].北京:化学工业出版社,1998.
[5] 刑晓东.合成环己胺的一种简便工艺[J].化学工业与工程,1992,(3) 37-39.
[6] 王福安,蒋登高.化工数据导引[M].北京:化学工业出版社,1995.
[7] DINGERDISSEN Uwe,KUMMER Rudolf. Process for the preperation of amines from olefins using beta-zeolites free of transition metals and prepared without treatment of halogenated compounds[P]. European Patent:7524108,1997-01-20.
[8] MALAIYANDI M,GODDARD M J. Development of Analytical Methodology and a Report on Collaborative Study on the Determination of Morpholines,Cyclohexylamine, and Diethylaminoethanol in Aqueous Samples by Direct Aqueous Injection Gas Chromatography[J]. Journal of Testing and Evaluation,1990,(2) 87-97.
[9] 张玉奎,张维冰.分析化学手册(第五分册)[M].北京:化学工业出版社,2000.

Progress of Research on Preparation Method of Cycloheylamine

JIANG Deng-gao,GAO Bin,WANG Lei,WANG Fei

(College of Chemical Engineering,Zhengzhou University,Zhengzhou 450002,China)

Abstract: Cyclohexylamine is a kind of refine chemical product utilized abroad, in order to improve ceacelessly preparation technique of cyclohexylamine home, this article introduces briefly its main method of preparation: anilin catalyzing hydrogenation, cyclohexanol aminating on gas phase and cyclohexanone catalyzing aminolysis, and points out that its towards developing direction is anilin electrolysis hydrogenation, which requires simple technology and causes little polution. In addition, this article briefly introduces the progress of the preparation of cyclohexamine from cyclohexene.

Key words: cyclohexene; cyclohexylamine; preparation method