

贵金属催化剂连续化制备对苯二胺类防老剂的实验研究

杨正刚*

(中国石化集团南京化学工业有限公司, 江苏 南京 210048)

摘要:为了研究不同规模下自制铂基贵金属催化剂 Pt-2 连续化合成对苯二胺类防老剂的工艺条件,选取具有代表性的 *N*-(1,3-二甲基丁基)-*N'*-苯基对苯二胺(6PPD)为目标产物进行系统研究。在实验室级(催化剂装填量 0.1 L)与模试级(催化剂装填量 10 L)固定床反应器中,优化了体积空速、反应温度、反应压力和酮胺摩尔比 4 个反应条件对最终产物质量的影响,考察了催化剂 Pt-2 在试验较优条件下的稳定性。在较优的反应条件下,采用自制 Pt-2 催化剂,4-氨基二苯胺(RT 培司)转化率 $\geq 99.5\%$,6PPD 选择性 $\geq 98.5\%$,连续运转 1 000 h 后,催化剂的活性未出现明显下降,且产品技术指标明显优于国内外同类技术。

关键词:贵金属催化剂;加氢;固定床;对苯二胺类防老剂

中图分类号:TQ33

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)07-0194-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.07.031

Study on continuous preparation of p-phenylenediamine-family antioxidants over noble metal catalysts

YANG Zheng-gang*

(Sinopec Nanjing Chemical Industries Co., Ltd., Nanjing 210048, China)

Abstract:To explore the process conditions for the continuous synthesis of p-phenylenediamine-family antioxidants over self-made Pt-2 noble metal catalyst at different scales, the representative *N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N'*-phenylenediamine (6PPD) is selected as the target product for systematic study. The influences of volume space velocity, reaction temperature, reaction pressure and keto-amine molar ratio on the quality of the final product 6PPD are optimized in laboratory-scale (0.1 L) and pilot-scale (10 L) fixed-bed reactors, respectively, and the stability of Pt-2 catalyst is also evaluated under the optimal experiment conditions. It is indicated that under the optimal conditions, the conversion rate of 4-aminodiphenylamine exceeds 99.5%, and the selectivity of 6PPD exceeds 98.5%. The activity of Pt-2 catalyst has not declined significantly after 1 000 h of continuous operation, and the technical indicators of 6PPD product are significantly better than those made by similar process in the world.

Key words: noble metal catalyst; hydrogenation; fixed-bed; p-phenylenediamine-family antioxidants

对苯二胺类防老剂是橡胶工业中至关重要的一类助剂,主要用于提高橡胶制品的抗老化性能^[1-3]。*N*-(1,3-二甲基丁基)-*N'*-苯基对苯二胺(6PPD)是对苯二胺类防老剂中应用最为广泛的品种之一,在对苯二胺类防老剂中的市场占比超 50%;卓越的抗臭氧性能、抗氧化性能、良好的溶解性、优异的可加工性,以及在低浓度下可提供长期保护的特点,使其展现出极高的性价比^[4]。

当前主流的对苯二胺类防老剂合成方法为酮胺缩合再加氢^[5-6]。以 6PPD 的合成为例,由 4-氨基二苯胺(RT 培司)和甲基异丁基酮(MIBK)首先发生酮胺缩合得到席夫碱,之后席夫碱进一步加氢得到 6PPD。酮胺缩合过程中,席夫碱的消耗和水的

移除,均有利于反应的正向进行^[7-9]。在加氢步骤中,席夫碱的 C=N 双键加氢通常需要催化剂的协助,同时 MIBK 在加氢催化剂的作用下也可能发生副反应生成醇。因此,高效合成对苯二胺类防老剂的关键在于加氢催化剂的优选与反应条件的系统优化。当前国内主流工艺普遍采用铜系催化剂驱动连续化反应体系,该工艺存在显著的局限性,主要表现在其苛刻的高温高压反应条件与绿色低碳生产的产业转型方向相悖;铜离子的潜在流失可能污染下游制品;催化剂的选择性较低导致需要对回收溶剂进行脱氢后处理。相比之下,以美国富莱克斯公司为代表的国外先进工艺采用贵金属催化剂的釜式间歇反应体系,在温和条件下即可实现高转化率与高

收稿日期:2025-04-09;修回日期:2025-05-09

作者简介:杨正刚(1968-),男,硕士,研究方向为化工工艺、精细化学品和催化剂,通讯联系人,yangzg.nhgs@sinopec.com。

选择性,同时规避了铜离子残留风险。然而,对核心催化材料的技术封锁,严重制约了国内产业升级进程。同时,针对具有更高安全性和生产效率的贵金属催化剂连续化制备对苯二胺类防老剂的工业技术,国内外相关基础研究和技术开发均处于探索阶段。

近年来,铂元素被证明是催化加氢反应的优异贵金属元素之一^[10-14]。因此,本研究响应国家鼓励推广32项石化化工先进技术和产品中的“对苯二胺类防老剂新型过程强化技术”,选用工业上常用连续流反应器之一的固定床,并采用自制的铂基贵金属催化剂,以对苯二胺类防老剂中典型的6PPD型防老剂为研究对象。通过实验手段,对比了在0.1 L和10 L两种不同规模的固定床反应器下,体积空速、反应温度、反应压力和酮胺摩尔比对目标产物各主要组分含量影响的异同和催化剂性能的稳定性。研究结果旨在为进一步探索贵金属催化剂连续化制备对苯二胺类防老剂的工艺条件优化提供研究思路。

1 试验材料和方法

1.1 主要试验材料及仪器

RT 培司(工业级 $\geq 98.5\%$)、MIBK(工业级 $\geq 99.0\%$)、管道氢气($\geq 99.0\%$),南化公司;钢瓶氢气($\geq 99.99\%$)、钢瓶氮气($\geq 99.99\%$),南京瑞尔特特种气体有限公司;高压反应釜(0.5 L),大连通达反应釜厂;固定床反应器(催化剂装填量0.1 L),天津市鹏翔科技有限公司;固定床反应器(催化剂装填量10 L),波露明(北京)科技有限公司;气相色谱仪(GC-7890A),安捷伦科技有限公司。

1.2 铂基贵金属催化剂制备

本试验选用的催化剂,为本团队自主研发,主要制备流程如图1所示。将椰壳活性炭进行预处理,除去活性炭中的粉尘和部分金属杂质,再用氧化剂进行改性处理,改变表面官能团,干燥后备用。接着

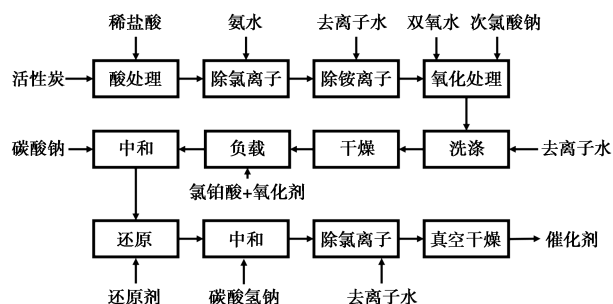


图1 铂基贵金属催化剂制备流程图

进行金属铂活性组分吸附,将配制好的活性组分溶液,均匀吸附在活性炭上,然后进行固载和还原处理,干燥后制得不同铂元素含量的贵金属催化剂,Pt-1、Pt-2和Pt-3。

1.3 固定床制备防老剂6PPD实验原理与流程

图2展示了贵金属催化剂连续化制备防老剂6PPD固定床催化部分的结构及发生的主要反应。一定量的RT培司与MIBK充分混合后,以下进料、上出料的方式与氢气共同通入装载有0.1 L或10 L铂基贵金属催化剂的固定床中。在催化剂的作用下,RT培司和MIBK先缩合形成席夫碱,再通过加氢反应生成目标产物6PPD;同时,副反应导致MIBK加氢生成甲基异丁基醇(MIBC)。

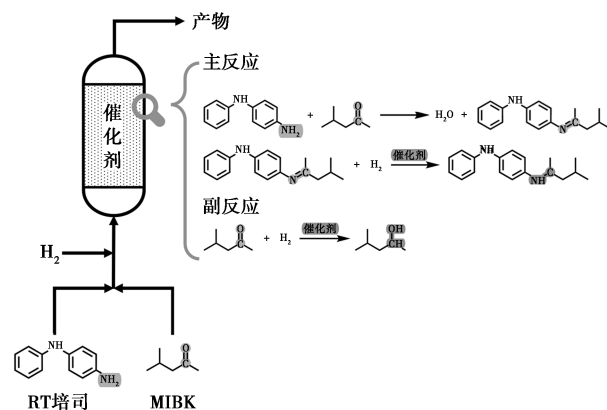


图2 贵金属催化剂连续化制备防老剂6PPD固定床结构和主要反应示意图

1.4 产物组分含量分析方法

本试验产物各组分含量分析,参考国家标准GB/T 21841—2019《橡胶防老剂*N*-(1,3-二甲基丁基)-*N'*-苯基对苯二胺(6PPD)》。采用配有 $\Phi 0.32\text{ mm} \times 30\text{ m}$ 毛细管柱的Agilent 7890A气相色谱仪进行定量分析。色谱柱固定相为 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 的(5%苯基)甲基聚硅氧烷,以氮气为载气,FID检测器温度设为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 。柱炉温度从 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 以 $9\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 $280\text{ }^\circ\text{C}$,并保持15 min。反应液样品以乙腈或二氯甲烷为溶剂,组分出峰顺序为:有机溶剂、MIBK、MIBC、RT培司、席夫碱、6PPD。

2 结果与讨论

2.1 自制铂基催化剂的评价

以RT培司和MIBK为原料,采用自制催化剂Pt-1、Pt-2和Pt-3在高压釜内缩合加氢制备防老剂6PPD,转速 $800\sim 1\,000\text{ r}/\text{min}$ 。试验结果见表1。

表 1 试验结果

催化剂	温度/ °C	压力/ MPa	酮胺比	催化剂 质量比	转化率/ %	选择性/ %
Pt-1	140	3.0	2.0	0.01	69.18	95.81
Pt-2	140	3.0	2.0	0.01	99.71	99.03
Pt-3	140	3.0	2.0	0.01	99.92	99.25

由表中数据可以看出,当采用 Pt-1 合成防老剂 6PPD 时,RT 培司转化率在 70% 以下,6PPD 选择性在 96% 左右。随着催化剂与 RT 培司质量比提高,转化率和选择性无明显变化。而采用 Pt-2 和 Pt-3 合成防老剂 6PPD 时,RT 培司转化率和 6PPD 选择性均可达 99% 以上。核算 3 种自制催化剂的制备成本,从高到低依次为 Pt-3>Pt-2>Pt-1,因此,确定选用 Pt-2 进行后续研究。

2.2 实验室级工艺条件优化

在催化剂装填量为 0.1 L 的固定床中,采用自制催化剂 Pt-2,从体积空速、反应温度、反应压力和酮胺摩尔比 4 个因素考虑,对产物中 6PPD 含量、RT 培司转化率、选择性和回收液酮醇比(MIBK 和 MIBC 的摩尔比)进行了分析,获得较优反应条件,并以此为基础,进行了 1 000 h 的催化剂稳定性试验。

2.2.1 体积空速对 6PPD 合成的影响

在反应温度 115°C、反应压力 2.0 MPa、酮胺摩尔比 5.0:1 的条件下,考察了不同体积空速对 6PPD 合成的影响,结果如图 3 所示。试验结果显示,体积空速在 0.08~0.16 h⁻¹ 范围内,转化率虽持续小幅下降,但整体均大于 99.8%。而选择性则呈现出随着体积空速的提高先增大后减小的趋势,最终体现为产物中 6PPD 含量以 0.15 h⁻¹ 为转折点。分析认为,这主要是由于体积空速提高后,反应物料与催化剂反应的停留时间缩短,副反应也随之降低。酮醇比的变化,也进一步佐证了这一分析,伴随体积空速的

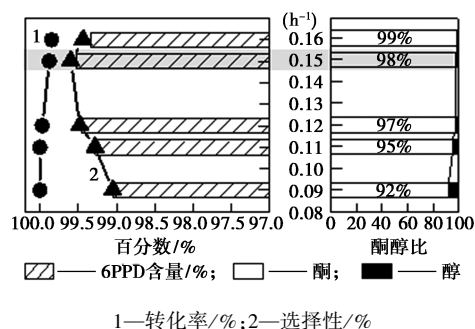


图 3 催化剂装填量为 0.1 L 的固定床中不同体积空速对防老剂 6PPD 合成的影响

提升,酮醇副反应得到了一定程度的抑制。而后续转化率和选择性的双重降低,则可以归因于,反应物与催化剂接触时间未达到完全反应的要求,即更多的 RT 培司未能转化为席夫碱进而进一步转化为 6PPD。综合考虑后,优选体积空速为 0.15 h⁻¹。

2.2.2 反应温度对 6PPD 合成的影响

在体积空速 0.15 h⁻¹、反应压力 2.0 MPa、酮胺摩尔比 5.0:1 的条件下,考察反应温度对反应的影响(图 4)。对试验结果进行分析可以发现,在 90~135°C 范围内,伴随温度的升高,转化率持续升高,并在 115°C 后,逐渐趋于稳定,而选择性则持续降低,此条件下产物中的 6PPD 含量达到了 99.52%。结合酮醇比的变化,分析认为,温度的提升对 6PPD 合成中的主副反应均具有促进作用,尤其是副反应。因此,结合 6PPD 含量、RT 培司转化率、选择性和回收液酮醇比综合分析,选择 115°C 为较优反应温度。

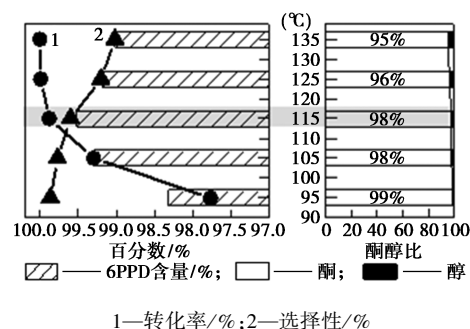


图 4 0.1 L 固定床中不同反应温度对防老剂 6PPD 合成的影响

2.2.3 反应压力对 6PPD 合成的影响

在体积空速 0.15 h⁻¹、反应温度 115°C、酮胺摩尔比 5.0:1 的条件下,考察反应压力对反应的影响(图 5)。反应压力在 0.5~2.5 MPa 范围内,伴随反应压力的升高,产物 6PPD 的转化率持续升高,选择性则在 1.0 MPa 后趋于稳定,均大于 99.5%。酮醇比则随反应压力的升高而降低。分析认为,伴随反应压力的提升,加氢反应更容易发生。从主反应角度分析,更多的席夫碱转化为防老剂 6PPD。一方面,产物的移除促进了酮胺缩合反应的正向进行,即 RT 培司被更多地反应;另一方面也促进了产物中 6PPD 含量的提升,体现在 6PPD 含量上,即为产物中 6PPD 含量伴随压力升高持续提升,并最终基本趋于平缓。从副反应角度分析,压力的上升,导致了 MIBK 转 MIBC 加氢副反应加剧。因此,较优反应压力为 2.0 MPa。

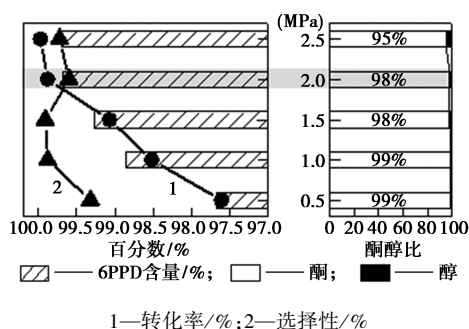


图 5 0.1 L 固定床中不同反应压力对防老剂 6PPD 合成的影响

2.2.4 酮胺摩尔比对 6PPD 合成的影响

在反应空速 0.15 h^{-1} , 反应温度 115°C , 反应压力 2.0 MPa 的条件下, 研究了酮胺摩尔比对反应的影响(图 6)。试验结果显示, 酮胺摩尔比在 $3.5 \sim 5.5$ 范围内, 6PPD 含量、转化率和选择性基本稳定, 未发生大幅度的变化。这主要归因于, 在该反应中, MIBK 不仅作为反应物存在, 还兼具了溶剂的作用。进一步分析回收液中酮醇比的变化趋势, 随着酮胺摩尔比的提高, 回收液中的酮含量逐渐增加。但当酮胺摩尔比超过 5.0 后, 酮醇比降低, 推测 MIBK 转 MIBC 的加氢副反应有所加剧。因此, 从优化的角度来看, 选择酮胺摩尔比为 5.0 为较优条件。

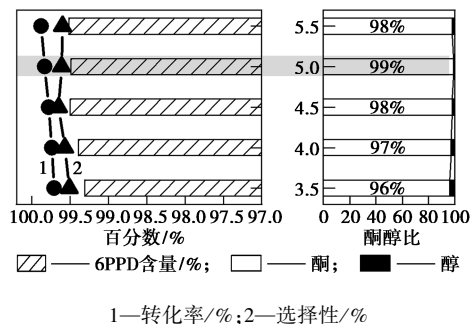
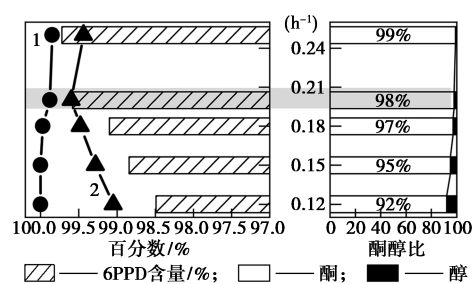


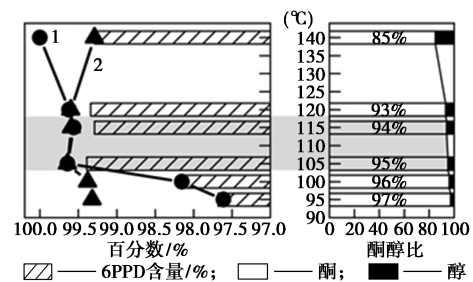
图 6 0.1 L 固定床中不同酮胺摩尔比对防老剂 6PPD 合成的影响

2.3 模试工艺条件优化

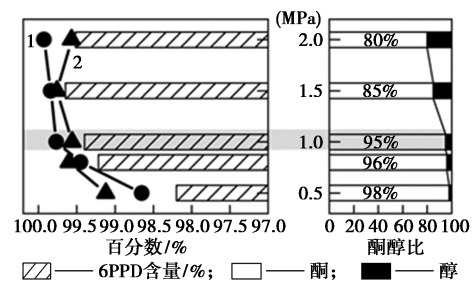
针对贵金属催化剂连续化制备防老剂 6PPD, 为了获得更具有工业化普适性的条件优化方案, 进行固定床模试试验研究, 选用催化剂装填量 10 L 的固定床, 同样对上述 4 个因素对反应的影响进行了分析, 结果如图 7 所示。对比可以发现, 不同因素变化下, 6PPD 含量、转化率、选择性和酮醇比的变化趋势与催化剂装填量 0.1 L 固定床中是一致的, 但反应器规模的变化仍然对较优条件的具体数值产生了影响, 具体见表 2。



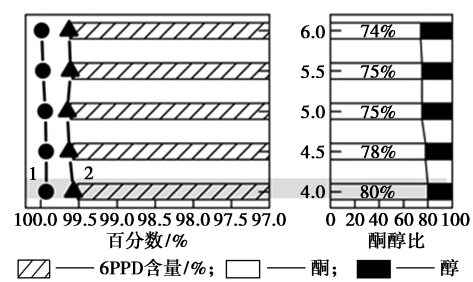
(a) 10 L 固定床中不同体积空速对防老剂 6PPD 合成的影响



(b) 10 L 固定床中不同反应温度对防老剂 6PPD 合成的影响



(c) 10 L 固定床中不同反应压力对防老剂 6PPD 合成的影响



(d) 10 L 固定床中不同酮胺摩尔比对防老剂 6PPD 合成的影响

图 7 催化剂装填量为 10 L 的固定床中不同因素对防老剂 6PPD 合成的影响

表 2 固定床合成防老剂 6PPD 较优反应条件对比

固定床规格 (催化剂填充体积)/L	体积空速/ h^{-1}	反应温度/ $^\circ\text{C}$	反应压力/ MPa	酮胺 摩尔比
0.1	0.15	115	2.0	5.0
10	0.20	115	1.0	4.0

对比两套固定床反应器的优化条件, 其中体积空速、反应压力和酮胺摩尔比均发生了有利于工业生产的有利变化, 表明针对该反应体系采用大尺寸的固

定床反应器更具优势。具体表现为固定床反应器的最优体积空速由 0.15 h^{-1} 升至 0.2 h^{-1} , 其原因在于相同粒径的催化剂颗粒装填在大尺寸固定床反应器内具有更高的堆积密度, 体积空速变大在一定程度上体现为气体处理量增加, 即 10 L 固定床反应器具有更大反应生产强度, 同时体系中反应组成在催化剂表面的浓度更新随气体处理量变大而更快, 从而显著减小了外扩散阻力的影响; 固定床反应器的较优反应压力从 2.0 MPa 降至 1.0 MPa, 理论上压力降低不利于加氢过程, 但试验结果却显示 10 L 固定床反应器在低压条件下反应反而更好, 原因可能是, 由于传质阻力的影响使得加氢反应过程中过量的氢气不能高效参与反应, 尤其体现在催化剂有效表面积较小的 0.1 L 固定床反应器中, 在较大尺寸的固定床反应器内氢气与催化剂表面能够更加充分的接触, 进而可以在较少的氢气用量即可满足反应任务, 而在本体系工艺过程中反应压力通过氢气进口压力来实现, 因此表现为 10 L 固定床反应器的最优反应压力仅为 1.0 MPa; 酮胺摩尔比降低的原因与反应压力的变化原因大致相同。

2.4 催化剂稳定性

采用 Pt-2 催化剂, 在催化剂装填量为 10 L 的固定床的较优条件下, 进行稳定性测试, 试验结果如图 8 所示。试验结果表明, Pt-2 在固定床中连续运转 1 000 h 后, 仍呈现出转化率超 99.5% 和选择性超 98.5% 的良好性能。

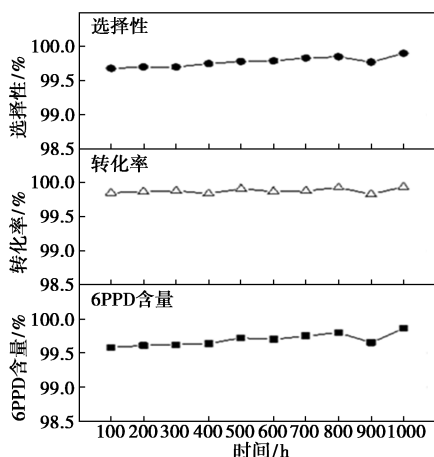


图 8 自制 Pt-2 催化剂在 10 L 固定床中的稳定性试验

该自制 Pt-2 催化剂已成功应用于南化公司防老剂万吨级规模 6PPD 工业化生产体系, 实现了转化率超 99.5%, 选择性超 98.5% 的高效生产, 在更温和的反应条件下仍达到同行业内国际领先水平

(表 3)。同时, 极高的选择性还有效控制了回收溶剂中的醇含量, 减少了脱氢相关流程, 实现了回收溶剂的直接套用, 进一步降低了该反应体系的能耗。目前, 该工艺已实现连续稳定运行 4 年以上, 验证了工艺参数的可靠性与催化体系的耐久性。

表 3 0.1 L 和 10 L 固定床合成防老剂 6PPD 最优反应条件对比

反应条件	国外贵金属催化剂	国内铜基催化剂	本文技术
	间歇技术	连续技术	
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	120~130	150~260	80~120
反应压力/MPa	2.0~3.0	3.0~4.0	1.0~2.0
后处理	—	200~260 $^{\circ}\text{C}$ 脱氢	无脱氢工序

国内 6PPD 年生产规模已达到 30 余万 t, 主流厂商的单套工业装置规模均达到万吨级, 与本研究成果的技术领域相吻合。本研究的试验结果可为 *N*-(1,4-二甲基戊基)-*N,N*-苯基对苯二胺 (7PPD)、*N,N'*-双(1,4-二甲基戊基)对苯二胺 (77PD)、*N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺 (IPPD) 等对苯二胺类防老剂的连续化制备工艺优化提供重要参考, 其技术路径尤其适用于贵金属催化体系下的固定床连续化生产场景。

3 结论

为了研究自制 Pt-2 催化剂连续化制备 6PPD 的较优工艺条件, 分别在催化剂装填量为 0.1 L 和 10 L 的固定床反应器中, 对体积空速、反应温度、反应压力和酮胺摩尔比 4 个因素对产物质量的影响进行了考察, 并对相关数据进行了分析, 最终确定了催化剂装填量为 0.1 L 固定床中的较优工艺条件: 体积空速 0.15 h^{-1} , 反应温度 115°C , 反应压力 2.0 MPa, 酮胺摩尔比 5.0; 催化剂装填量为 10 L 固定床中的较优工艺条件: 体积空速 0.20 h^{-1} , 反应温度 115°C , 反应压力 1.0 MPa, 酮胺摩尔比 4.0。该研究具有良好的推广前景, 更能有效推动我国橡胶助剂产业的技术升级, 对行业可持续发展具有积极意义。

参考文献

- [1] Zhao W, He J, Yu P, *et al.* Recent progress in the rubber antioxidants: A review [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 207: 110223.
- [2] Wang X, Sun C, He L, *et al.* Synthesis and properties of a novel reactive and low-migration-resistant antioxidant and its application in rubber composites [J]. *ACS Omega*, 2024, 9(13): 15401-15409.

(下转第 206 页)

时 NO_x 吸收率为 70.11%。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为氧化剂,最佳实验条件为浓度 0.009 75 mol/L(0.556 2 g)、温度 60℃、pH 为 11,吸收率为 77.18%。

模型预测的脱硝效率最佳工艺条件为:氨水浓度 0.734 mol/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度 0.014 7 mol/L、温度 67.18℃。在该条件下预测的最佳脱硝效率为 92.394%,经 3 次平行实验验证,得到平均脱硝效率的实验值为 91.622%,与预测值误差仅为 0.772%,证明模型准确可靠。

参考文献

- [1] Wang H, Zhuang Z, Sun C, *et al.* Numerical evaluation of the effectiveness of NO_2 and N_2O_5 generation during the NO ozonation process[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 41(3): 51-58.
- [2] Zhang Y, Wang Z, He Y, *et al.* Experimental study on three additives used for the removal of nitrite, a byproduct of ozone oxidation denitration technology[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2023, 32: 103236.
- [3] Wen Z, Jin J, Wang Z, *et al.* Using Chlorine dioxide to remove NO_x in low-temperature flue gas[J]. *Environmental Engineering Science*, 2023, 40(4): 167-176.
- [4] Zheng C, Xu C, Zhang Y, *et al.* Nitrogen oxide absorption and nitrite/nitrate formation in limestone slurry for WFGD system[J]. *Applied Energy*, 2014, 129: 187-194.
- [5] Rezaei F, Rownaghi A A, Monjezi S, *et al.* SO_x/NO_x removal from flue gas streams by solid adsorbents: A review of current challenges and future directions[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(9): 5467-5486.
- [6] Glomba M, Hałat A, Kordylewski W, *et al.* Research on products of simultaneous removal of SO_2 and NO_x from flue gas by ozonation and alkaline absorption[J]. *Environment Protection Engineering*, 2016, 42(2): 125.
- [7] 冉佳. 臭氧氧化结合碱液吸收法脱硫脱硝过程研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2020.
- [8] 孙云雪. 臭氧氧化结合氨水吸收实现多污染物控制的实验研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2011.
- [9] 应孟悦. 液相亚硝酸盐高级氧化工艺实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [10] Oguz M T, Robinson K G, Layton A C, *et al.* Volatile fatty acid impact on nitrite oxidation and carbon dioxide fixation in activated sludge[J]. *Water Res*, 2006, 40(4): 665-674.
- [11] Kumar M, Chakraborty S. Chemical denitrification of water by zero-valent magnesium powder[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 135(1): 112-121.
- [12] 丁卫, 胡小芳, 张建国. 次氯酸钠氧化法去除水体中亚硝酸盐的应急技术研究[J]. *供水技术*, 2010, 4(3): 9-11.
- [13] Chu H, Chien T W, Li S Y. Simultaneous absorption of SO_2 and NO from flue gas with $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ solutions[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 275(1/2/3): 127-135.
- [14] Xu Z H, Xiao X, Jia Y, *et al.* Simultaneous removal of SO_2 and NO by O_3 oxidation combined with wet absorption[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(11): 5844-5853.
- [15] 何辉, 祁贵生, 刘有智, 等. 过硫酸铵液相高级氧化法净化 NO 的实验研究[J]. *现代化工*, 2020, 40(6): 133-137, 144.
- [16] Kang X, Ma X, Yin J, *et al.* A study on simultaneous removal of NO and SO_2 by using sodium persulfate aqueous scrubbing[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(7): 1536-1544.
- [17] Adewuyi Y G, Sakyi N Y. Simultaneous absorption and oxidation of nitric oxide and sulfur dioxide by aqueous solutions of sodium persulfate activated by temperature[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(33): 11702-11711. ■
- (上接第 198 页)
- [3] 欧阳素芳, 周道伟, 黄伟, 等. 新型耐迁移橡胶防老剂的研究进展[J]. *化工进展*, 2023, 42(7): 3708-3719.
- [4] Cataldo F. Early stages of p-phenylenediamine antiozonants reaction with ozone: Radical cation and nitroxyl radical formation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 147: 132-141.
- [5] 须辑, 张智亮, 张雁. 橡胶助剂制备新工艺[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2022: 208-212.
- [6] Higham L T, Konno K, Scott J L, *et al.* One-step synthesis of N,N' -dialkyl-p-phenylenediamines[J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(1): 80-84.
- [7] Ismael M, Parveen B, Dogar S S, *et al.* Comparing green and conventional methods for schiff base synthesis and unveiling environmental stability applications: A review[J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2024, 77(9): 921-959.
- [8] Younus H A, Saleem F, Hameed A, *et al.* Part-II: An update of schiff bases synthesis and applications in medicinal chemistry-A patent review (2016-2023)[J]. *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 2023, 33(12): 841-864.
- [9] Dechasa T, Arasu P T, Lealem A A. A review on the synthesis, characterization and application of Schiff bases containing resorcinol moieties and their first row transition metal complexes[J]. *Results in Chemistry*, 2024, 9: 101596.
- [10] Mäki-Arvela P, Kumar N, Paseka I, *et al.* Support effects in nerol hydrogenation over Pt/SiO_2 , $\text{Pt}/\text{H-Y}$ and $\text{Pt}/\text{H-MCM-41}$ catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2004, 98(4): 173-179.
- [11] Gao H, Liu F, Xue D, *et al.* Study on sulfur-tolerant benzene hydrogenation catalyst based on Pt-encapsulated sodalite zeolite[J]. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2018, 124(2): 891-903.
- [12] Li F, Cao B, Zhu W, *et al.* Hydrogenation of phenol over Pt/CNTs : The effects of Pt loading and reaction solvents[J]. *Catalysts*, 2017, 7(5): 145.
- [13] Li F, Liang J, Zhu W, *et al.* In-situ liquid hydrogenation of m-chloronitrobenzene over Fe-modified $\text{Pt}/\text{carbon nanotubes}$ catalysts[J]. *Catalysts*, 2018, 8(2): 62.
- [14] Kato S, Ohyama J, Machida M, *et al.* Gas-phase synthesis of morphology-controlled Pt nanoparticles and their impact on cinnamaldehyde hydrogenation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(9): 2097-2102. ■