

# Pt/C 催化剂还原烷基化 制备防老剂 4030

丁军委<sup>1\*</sup>, 任 鲲<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102200;  
2. 中国石油大学(北京)新能源研究院, 北京 102200)

**摘要:**对 Pt/C 催化剂还原烷基化制备防老剂 4030 进行了研究, 分别考察了未经修饰的 Pt/C 和 Pt-S/C 的催化性能。结果表明: Pt/C 活性过高导致副反应加剧, Pt-S/C 兼具高活性、高选择性和较好的稳定性; 较佳的反应条件为反应温度为 110℃, 反应压力为 3.5 MPa, 酮胺摩尔比为  $n(5\text{-甲基-2-己酮}):n(\text{对苯二胺})=4:1$ , Pt-S/C 催化剂质量分数为 1.25%。反应条件温和, 得到的 4030 产品质量分数稳定在 98.5% 以上。利用 TEM、ICP 以及  $N_2$  低温物理吸附对催化剂进行表征发现, 新鲜和使用后催化剂表面 Pt 分散度较好, 使用后催化剂出现 Pt 流失及比表面积和孔容减少是造成活性劣化的原因。

**关键词:** Pt/C; Pt-S/C; 还原烷基化; 防老剂 4030

中图分类号: TQ225.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)02-0069-04

## Preparation of antioxidant 4030 by reductive alkylation reaction using Pt/C as catalyst

DING Jun-wei<sup>1\*</sup>, REN Kun<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102200, China;  
2. New Energy Research Institute, China University of Petroleum, Beijing 102200, China)

**Abstract:** The preparation of antioxidant 4030 is studied by reductive alkylation reaction, using Pt/C as catalyst. The catalytic performance of two catalysts, Pt/C and Pt-S/C, is investigated, respectively. The results show that Pt/C with exorbitant activity causes the side reaction. The Pt-S/C has high activity, selectivity and stability. The optimized reaction conditions are as follows: 110℃ of reaction temperature, 3.5 MPa of reaction pressure, 4:1 molar ratio of ketone and amine, and 1.25% mass fraction of Pt-S/C. The content of antioxidant 4030 remains above 98.5% under these mild reaction conditions. The catalysts are characterized by TEM, ICP and  $N_2$  physical adsorption. The results indicate that fresh and used catalysts have perfect Pt particle dispersion. But the Pt content, BET and pore volume of used catalysts are decreased, which could be the reason for inactivation.

**Key words:** Pt/C; Pt-S/C; reductive alkylation; antioxidant 4030

防老剂 4030 化学名称为  $N,N'$ -双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺, 是一种高效抗臭氧性防护助剂, 尤其在静态下抗臭氧老化性能极佳<sup>[1-5]</sup>。目前国内对于防老剂 4030 的生产和相关研究报道较少<sup>[8]</sup>, 其原因在于原料 5-甲基-2-己酮来源较少, 加之 4030 合成技术难度较大, 尤其是原料对苯二胺沸点低于 RT 培司, 采用传统铜系催化剂, 正常缩合加氢温度、压力普遍较高, 原料对苯二胺容易挥发升华影响反应进行, 若降低加氢温度和压力则反应不完全, 反应进程难于控制<sup>[1-7]</sup>。笔者采用兼具高活性和高选择性的改性 Pt/C 催化剂作为加氢缩合催化剂, 通过还原烷基化反应制备  $N,N'$ -双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺, 反应条件温和, 避免了传统加氢缩合工艺的缺陷, 产品质量得到了较大提升。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及装置仪器

氯铂酸、硝酸(质量分数为 65%)、水合肼(85%)、无水乙醇(99.5%)、5-甲基-2-己酮(99%)、对苯二胺(99.5%), 以上均来自国药集团化学试剂有限公司; 二苯硫醚(99%)、阿拉丁试剂; 氢气(99.9%)、氮气(99.9%), 来自青岛合利气体。活性炭(600目), 溧阳德胜活性炭公司生产。

GSH0.5/20 磁力反应釜, 威海汇鑫化工机械有限公司生产; Agilent 7890A 气相色谱仪, 安捷伦科技有限公司生产; Varian715-ES 电感耦合等离子体发射光谱, 瓦里安公司生产; JEM-2100F 场发射透射电镜, 日本电子生产; TriStar3000 全自动比表面积

孔隙度分析仪,美国麦克公司生产。

## 1.2 催化剂制备和表征

Pt/C 催化剂采用浸渍还原湿法制备<sup>[9-11]</sup>:活性炭采用硝酸预处理以改善其炭表面化学性质,增加表面含氧基团,酸处理后的载体炭用去离子水洗至中性干燥备用;将预处理好的载体炭加入一定量配制好的氯铂酸水溶液,50℃搅拌浸渍过夜后加入还原剂水合肼并调节 pH 维持在弱碱性,还原剂加入量为 Pt 理论量的 50 倍,还原结束过滤并用去离子水洗净氯离子,真空干燥,得到质量分数为 3% Pt/C。催化剂实际 Pt 负载量采用 ICP 分析。

制备好的 Pt/C 催化剂加入一定量无水乙醇分散并加热,加入计量好的二苯硫醚搅拌,一段时间后过滤并真空干燥,得到改性 Pt/C 催化剂,记为 Pt-S/C。新鲜催化剂和使用后的催化剂采用 TEM、BET 及 ICP 进行形貌及负载量的表征。

## 1.3 防老剂 4030 制备和分析

### 1.3.1 加氢缩合反应

将原料对苯二胺与 5-甲基-2-己酮按一定配比加入 500 mL 高压釜,加入一定量催化剂,高压釜用螺栓上紧密封。确保高压釜密封良好后先用氮气置换,再采用氢气置换。通氢气至设定压力开始搅拌,加热至设定温度反应。反应结束,降温、泄压、拆釜、出料,得到加氢液(含催化剂)。

### 1.3.2 加氢液后处理和分析

将含催化剂的加氢液过滤,催化剂用少量溶剂冲洗回收以备重复使用。加氢液采用减压蒸馏,蒸出的 5-甲基-2-己酮回收重复使用,高沸釜残液即产品 4030。精馏过程采用氮气保护。采用气相色谱法对防老剂 4030 含量进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 防老剂 4030 制备实验

#### 2.1.1 2 种加氢催化剂对比试验

固定反应压力为 3.0 MPa,酮胺摩尔比为 4:1,催化剂质量为反应底物质量的 1%,只改变反应温度,考察 2 种催化剂对反应的影响,结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出,随着反应温度升高,对苯二胺转化率升高。当反应温度为 90℃时,采用 Pt/C 催化剂的反应中,对苯二胺已基本完全转化;而采用 Pt-S/C 催化剂的反应中,对苯二胺转化率不到 90%,当温度升至 100℃时,采用 Pt-S/C 催化剂反应对苯二胺才基本转化完全。说明未经修饰的 Pt/

C 催化剂其低温反应活性更高。

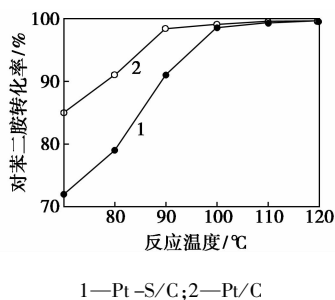


图 1 不同催化剂反应温度与对苯二胺转化率的关系

不同催化剂反应温度与 4030 质量分数的关系如图 2 所示。

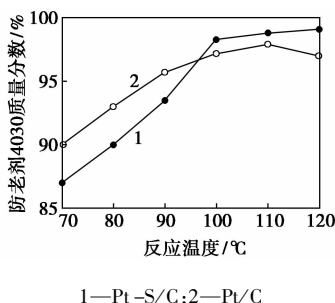


图 2 不同催化剂反应温度与 4030 质量分数的关系

由图 1、图 2 可以看出,采用未经修饰的 Pt/C 催化剂,当反应温度升至 90℃,对苯二胺基本转化完全,4030 质量分数为 95% 左右,继续升温 4030 质量分数稍有增加后又出现下降;采用 Pt-S/C 催化剂,100℃时对苯二胺基本转化完全,对应 4030 质量分数为 98%,继续升温 4030 质量分数维持在较高水平。说明未经修饰的 Pt/C 催化剂反应活性过高,在较高温度区间引发了较为严重的副反应,催化剂整体选择性低于 Pt-S/C 催化剂,而 Pt-S/C 催化剂在 100℃以上温度区间同时表现出了高活性和高选择性。综合比较发现,采用 Pt-S/C 催化剂制备防老剂 4030 更为合适,以下工艺优化实验均采用 Pt-S/C 催化剂进行。

#### 2.1.2 温度对反应影响

反应压力为 3.0 MPa,酮胺摩尔比为 4:1,催化剂质量为反应底物质量的 1%,考察温度对反应的影响,结果如图 3 所示。

反应温度低于 100℃时,部分对苯二胺未转化,导致 4030 质量分数偏低;当温度升至 100℃时,对苯二胺基本完全转化,4030 质量分数为 98% 左右;继续升温,4030 质量分数有小幅增加并维持在较高

水平。根据实验结果,反应温度控制在 110 ~ 120℃ 较为合适。

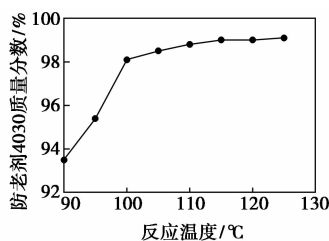


图3 温度对反应的影响

### 2.1.3 压力对反应影响

反应温度为 110℃, 酮胺摩尔比为 4:1, 催化剂质量为反应底物质量的 1%, 考察加氢压力对反应的影响, 结果如图 4 所示。

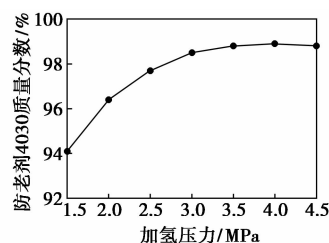


图4 加氢压力对反应的影响

从图 4 可以看出, 提高反应压力, 4030 质量分数随之提高, 加氢压力为 1.5 MPa 时, 部分对苯二胺未转化, 4030 质量分数偏低; 当加氢压力升至 3.5 MPa 时, 4030 质量分数为 98.5% 左右, 继续升压 4030 质量分数不再增加。反应压力控制在 3.5 MPa 较为合适。

### 2.1.4 酮胺摩尔比对反应影响

反应温度为 110℃, 加氢压力为 3.5 MPa, 催化剂质量为反应底物质量的 1%, 考察酮胺摩尔比对反应的影响, 结果如图 5 所示。

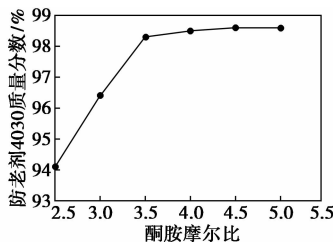


图5 酮胺摩尔比对反应的影响

由图 5 可以看出, 开始时随着酮胺摩尔比的增大, 产品 4030 质量分数逐步提高, 当酮胺摩尔比  $n(5\text{-甲基-2-己酮}):n(\text{对苯二胺}) = 3.5:1$  时, 反应得到 4030 质量分数达到较高水平, 继续增大配比对实际加氢效果意义不大。当酮胺摩尔比过小时, 整

个反应体系黏度过大, 导致反应缓慢, 转化率过低, 但若溶剂量过大, 同时又会造成溶剂回收的压力变大。综合分析, 实际反应中酮胺摩尔比  $n(5\text{-甲基-2-己酮}):n(\text{对苯二胺}) = 4:1$  为宜。

### 2.1.5 催化剂用量对反应影响

反应温度为 110℃, 加氢压力为 3.5 MPa, 酮胺摩尔比为 4:1, 考察催化剂质量分数对反应的影响, 结果如图 6 所示。

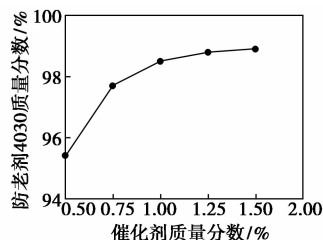


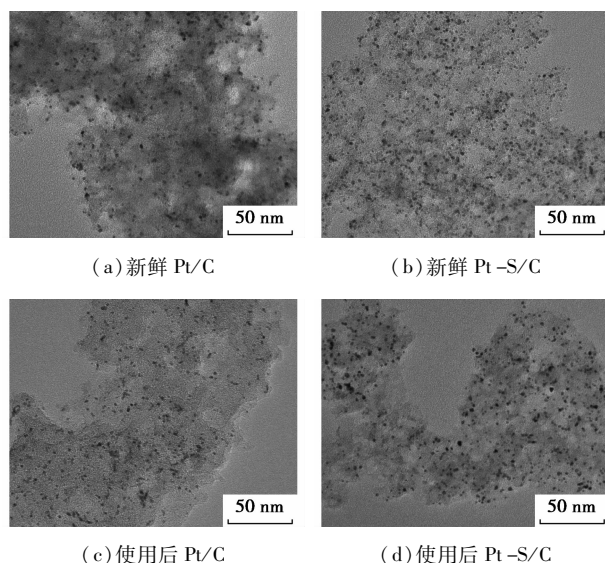
图6 催化剂质量分数对反应的影响

催化剂加入量按照其干基对原料对苯二胺的质量百分比计。由图 6 可以看出, 随催化剂质量分数的增加, 反应得到 4030 质量分数增加, 但并非呈现严格的线性关系。当催化剂质量为反应底物对苯二胺质量的 0.5% 时, 反应结束 4030 质量分数仅为 95%, 有一部分对苯二胺未能转化。催化剂用量过少导致反应催化活性中心不足, 加氢反应不能正常进行。当催化剂质量分数为 1.25% 时, 反应结束 4030 质量分数达到 98.5% 左右, 继续加大催化剂质量分数, 产品质量分数变化不明显。

## 2.2 催化剂表征

### 2.2.1 透射电镜分析

催化剂的 TEM 照片如图 7 所示。



(c) 使用后 Pt/C

(d) 使用后 Pt-S/C

图7 催化剂 TEM 照片

从图 7 可以看出,新鲜催化剂 Pt 负载效果较好,金属粒子尺寸主要集中在 2~4 nm,分散度较好,未出现晶粒团聚现象,使用后的催化剂表面 Pt 晶粒尺寸未发生明显变化,无明显的晶粒烧结和团聚现象,依旧保持较好的分散状态。

### 2.2.2 ICP 分析

新鲜与使用后催化剂 Pt 及其他杂质金属质量分数如表 1 所示。

表 1 新鲜与使用后催化剂 Pt 及其他杂质金属质量分数 %

样品编号	w(Pt)	w(Fe)	w(Ni)	w(Cu)
新鲜 Pt/C	2.93	0.001	—	—
新鲜 Pt-S/C	2.91	0.001	—	—
使用后 Pt/C	2.64	0.009	0.004	0.001
使用后 Pt-S/C	2.68	0.003	0.001	—

由表 1 可以看出,使用 5 次后的催化剂与新鲜催化剂比较,Pt 质量分数出现了小幅减少,造成 Pt 流失的原因与反应过程催化剂磨损和后处理过程中损失有关;而 Fe、Ni、Cu 等杂质金属经过几次使用后在催化剂上出现少量富集,但并不严重。

### 2.2.3 催化剂比表面积和孔容孔径分析

新鲜与使用后催化剂比表面积及孔容孔径如表 2 所示。

表 2 新鲜与使用后催化剂比表面积、孔容及孔径

样品编号	总比 表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	微孔比 表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	中孔比 表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	总孔 容积 ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔 径/nm
新鲜 Pt/C	1438	133	1181	1.14	3.39
新鲜 Pt-S/C	1405	124	1097	1.12	3.31
使用后 Pt/C	778	93	551	0.72	3.74
使用后 Pt-S/C	892	101	587	0.81	3.58

从表 2 可以看出,使用后的催化剂较新鲜催化剂其比表面积和孔容积均出现了较为明显的减少,平均孔径增加。比表面积和孔容积的减少说明在反应过程中,载体孔道结构发生了堵塞。过度加氢和副反应往往会造成胺类化合物在催化剂表面发生聚合生成类似焦油的高聚物,引起载体炭材料微孔结构的堵塞,造成位于孔结构内部的 Pt 被覆盖,导致催化活性位点的减少,是造成催化剂失活的

常见原因。

## 3 结论

未经修饰的 Pt/C 催化剂在还原烷基化制备防老剂 4030 反应中活性过高引起副反应加剧,而 Pt-S/C 在 100℃ 以上区间同时表现出高活性和高选择性。经优化后的工艺条件为:反应温度为 110℃,反应压力为 3.5 MPa,酮胺摩尔比为 4:1,Pt-S/C 催化剂质量分数为 1.25%。反应得到的 4030 产品的质量分数稳定在 98.5 以上。

采用 TEM、BET 及 ICP 对新鲜和使用后催化剂进行表征。新鲜催化剂 Pt 负载效果较好,金属粒子尺寸主要集中在 2~4 nm,分散度较好,使用后的催化剂未出现晶粒团聚现象;使用后的催化剂 Pt 质量分数出现小幅减少,杂质金属元素有少量富集,其比表面积和总孔容积出现较为明显的下降,载体炭材料的孔道结构发生堵塞是导致催化剂随使用次数增加活性劣化的原因。

## 参考文献

- [1] 梁诚. 新型防老剂 4030 的合成与应用[J]. 精细化工原料及中间体, 2009, (7): 19-20.
- [2] 潘振栋, 丁云杰, 江大好, 等. 对硝基苯胺还原烷基化制 N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺铜系催化剂的研究[J]. 分子催化, 2007, 21(8): 559-560.
- [3] 齐琳, 梁诚. 橡胶助剂技术进展[J]. 橡胶科技, 2013, 11(10): 5-11.
- [4] 吕咏梅. 对苯二胺类橡胶防老剂技术进展及市场需求分析[J]. 橡胶科技市场, 2010, 8(21): 1-5.
- [5] 吕咏梅. 新型橡胶抗氧化剂开发与应用[J]. 中国橡胶, 2013, 29(3): 44-46.
- [6] 吕咏梅. 值得关注的小吨位橡胶助剂的开发与应用[J]. 橡胶科技市场, 2007, 5(23): 1-5.
- [7] 梁诚. 橡胶防老剂生产现状与发展趋势[J]. 橡胶科技市场, 2005, 3(23): 5-9.
- [8] 胡立新, 郎旭东, 宗红兴. 橡胶防老剂 4030 制备方法: CN, 103102275[P]. 2013-05-15.
- [9] 苏倡, 丰枫, 张群峰, 等. 硫化铂族金属加氢催化剂的研究进展[J]. 工业催化, 2010, 18(8): 1-6.
- [10] Karin Bartels. Sulphidized catalyst which contains platinum on activated carbon: US, 5498585[P]. 1996-05-12.
- [11] Sajiki H, Mori A, Mizusaki T, et al. Chemoselective hydro. generation catalyzed by Pd/C using diphenylsulfide as a reasonable catalyst poison[J]. Tetrahedron, 2006, 62: 11925-11932. ■