

铂/碳催化加氢法合成 2,2'-二氯氢化偶氮苯的研究

蒋成君¹, 蒋 伟²

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023; 2. 浙江振港染料化工股份有限公司, 浙江 台州 318000)

摘 要: 在碱性介质中,以自制的 Pt/C 为催化剂,对邻硝基氯苯催化加氢制备 2,2'-二氯氢化偶氮苯(DHB)进行研究;采用正交法对加氢还原条件进行了优化,最优条件为反应温度 60 ℃,反应压力 0.6 MPa,氢氧化钠的质量浓度为 25 g/L,助催化剂用量为 3%。在该条件下催化剂使用 10 次活性未见明显下降,所得产物 DHB 质量分数大于 90%。

关键词: 催化加氢;邻硝基氯苯;3,3'-二氯联苯胺;2,2'-二氯氢化偶氮苯

中图分类号: TQ612.1

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2007)03-0205-03

Synthesis of 2,2'-Dichlorohydrazobenzene by Pt/C Catalytic Hydrogenation

JIANG Cheng-jun¹, JIANG Wei²

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Zhejiang Zhengang Dyestuffs and Chemicals Co., Ltd, Taizhou 318000, China)

Abstract: 2,2'-Dichlorohydrazobenzene(DHB) was prepared by catalytic hydrogenation of 2-nitrochlorobenzene using Pt/C as a catalyst in alkaline medium. The optimum reaction condition were determined by orthogonal experiments as follows: reaction temperature was 60℃; reaction pressure was 0.6 MPa; concentration of NaOH was 25 g/L; Pt/C catalyst could be recycled at least 10 times under optimum conditions and did not loss the activity in evidence, the yield of DHB was over 90%.

Key words: catalytic hydrogenation; 2-nitrochlorobenzene; 3,3'-dichlorobenzidine; 2,2'-dichlorohydrazobenzene

2,2'-二氯氢化偶氮苯(DHB)是合成 3,3'-二氯联胺盐酸盐(DCB)的原料,以 DCB 为中间体合成双氯联苯胺系列的有机颜料约占有机颜料总量的 25%。多年来,DCB 产品的工艺一直掌握在美国、

日本、德国、韩国等发达国家的一些生产厂家手中,其中日本和歌山精化公司居领先地位。随着世界染料工业中心东移,东南亚及南亚地区染料工业迅猛发展。而许多发达国家近十年来逐渐减少染料及中

收稿日期: 2007-05-17

基金项目: 浙江科技学院科研基金项目(ZF200512)

作者简介: 蒋成君(1981—),男,浙江富阳人,助理工程师,硕士,主要从事药物中间体的合成研究。

间体生产,有的甚至停产,在亚洲特别是中国寻找合作伙伴或干脆向我国购买染料中间体,因此我国的DCB市场潜力巨大^[1]。DCB工艺的关键在于DHB的合成,目前工业生产DHB主要有两种方法:一种是甲醛-水合肼法^[2],另一种是催化加氢法^[3-6]。使用催化加氢法原子利用率高,反应可一步完成,具有操作简单、废水量小、对环境友好的特点,而甲醛-水合肼法恰好相反。最近,也有用离子交换膜法合成DHB,但是难以在工业上应用^[7]。催化加氢法均用钯/碳(Pd/C)或铂/碳(Pt/C)贵金属催化剂,以Pd/C为催化剂最明显的副反应是邻硝基氯苯的脱氯反应。Pt/C的价格虽然高于Pd/C,但是只要解决Pt/C的使用寿命和回收问题,它就具有比Pd/C明显的优势。蒋成君等研究了载体炭对Pt/C催化剂的影响^[8],Pt/C催化加氢的动力学^[9],均表明以Pt/C为催化剂对邻硝基氯苯催化加氢制备2,2'-二氯氢化偶氮苯(DHB)的效果优于Pd/C。本研究采用自制Pt/C催化加氢法,通过正交实验对合成DHB进行了实验研究,在优化条件下做了稳定实验,得到理想的加氢反应结果。

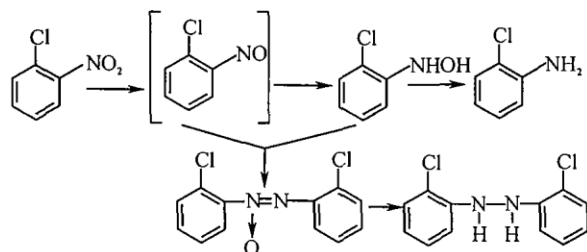
1 实验部分

1.1 仪器及试剂

岛津SPD-10A型高效液相色谱仪(C18柱,125 mm×4 mm),流动相:乙腈-水(体积比55:45),流速1.05 mL/min,紫外检测波长220 nm。

邻硝基氯苯,工业级;5% Pt/C,自制;其余皆为化学纯试剂。

1.2 反应原理



1.3 实验操作

在1 000 mL高压反应釜中,加入80 mL甲苯、250 g邻硝基氯苯、10 g十二烷基苯磺酸钠、4.0 g Pt/C催化剂(含量5%,含水率50%)、250 mL一定质量浓度氢氧化钠溶液及一定质量的助催化剂DHAQ。系统封闭后,用氢气置换3次,在一定的氢气压力和温度下,开动搅拌,当釜内氢气压力不再下降时,停止加氢操作,开釜取料,过滤出催化剂备

用,分出有机相,取样用高压液相色谱分析DHB的含量,通过外标法计算质量百分比。

2 结果与讨论

2.1 正交设计法优化反应条件

从反应原理看,亚硝基化合物与羟胺的偶合是反应的关键步骤。为找出此反应的优化条件,考察了各主要条件对反应的影响,并采用正交法对工艺条件进行了优化,设计了4因素3水平正交表,所选的4种因素分别为:反应温度,NaOH的质量浓度,反应压力,助催化剂的用量(相对于邻硝基氯苯的质量分数)。因素与水平见表1,正交实验及分析结果见表2。

表1 影响因素及水平

水平	A	B	C	D
1	40	10	0.4	1
2	50	25	0.5	2
3	60	40	0.6	3

注:A代表温度,℃;B代表NaOH的质量浓度,g/L;C代表压力,MPa;D代表 ω (DHAQ),%。

表2 正交实验结果

试验号	A	B	C	D	ω (DHB)/%
1	1	1	1	1	84.6
2	1	2	2	2	90.9
3	1	3	3	3	90.1
4	2	1	2	3	85.7
5	2	2	3	1	92.2
6	2	3	1	2	88.1
7	3	1	3	2	86.5
8	3	2	1	3	93.4
9	3	3	2	1	90.2
J_1	88.533	85.600	88.700	89.000	
J_2	88.667	92.167	88.933	88.500	
J_3	90.033	89.467	89.600	89.733	
R	1.500	6.567	0.900	1.233	

由表2可知,最佳工艺条件为 $A_3B_2C_3D_3$,即反应温度为60℃,NaOH质量浓度为25 g/L,反应压力为0.6 MPa,助催化剂的用量3%。经再次实验,得此条件下DHB含量为93.8%。通过极差分析可知:碱的质量浓度对反应的影响最大,温度和助剂对反应的影响也比较明显,压力对反应的影响最小。其原因分析可能是因为碱的质量浓度直接影响亚硝基化合物与羟胺的偶合。在低的碱浓度下两者不易偶合,而在高的碱浓度下,亚硝基化合物又容易转化

为羟胺,导致副产物增多。而压力仅仅影响氢气在催化剂表面的吸附、脱附,在这个反应中不起关键作用。助催化剂使催化剂部分中毒,有利于反应停留在偶合阶段,大的使用量有利于反应选择性的提高。

2.2 对自制 5%Pt/C 催化剂的考察

在工业生产中催化剂的选择性及使用寿命是决定产品质量和生产成品关键,特别是在使用 Pt/C 为催化剂时。在得到的较优条件下,对 Pt/C 的选择性及寿命进行了考察。在第一次反应结束后,过滤出 Pt/C 催化剂,用甲苯洗涤,并在套用实验中每次补加原用量 5% 的催化剂,其他物料的配比和加入量不变,所得实验结果见表 3。

表 3 催化剂重复使用的实验结果

催化剂重复使用	Pt/C/g	$\omega(\text{DHB})/\%$	反应时间/min
1	4.0	90.7	210
2	4.2	90.4	220
3	4.4	90.7	230
4	4.6	90.5	245
5	4.8	91.6	270
6	5.0	91.8	300
7	5.2	92.0	330
8	5.4	92.5	420
9	5.6	92.6	470
10	5.8	93.2	500

由表 3 可见,在较优的条件下,催化剂使用 10 次,活性未见明显下降,催化剂仍可以套用,说明 Pt/C 催化剂的使用寿命优于其他催化剂。分析产物成分时未见有脱氯产物,DHB 的质量分数大于 90%,即邻氯苯胺的含量小于 10%,催化剂表现出良好的选择性。

3 结 论

邻硝基氯苯经 Pt/C 催化加氢合成 DHB 最优

条件为:反应温度 60 °C,反应压力 0.6 MPa,氢氧化钠的质量浓度为 25 g/L,助催化剂用量为 3%。

在加氢反应中,氢氧化钠的质量浓度对反应影响最大,温度和助催化剂对反应的影响也很明显,压力对反应影响最小。

在最优条件下,催化剂可重复使用 10 次而活性未见明显下降。

参考文献:

- [1] 梁诚. 我国染料中间体投资热点分析[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2003(4): 46-52.
- [2] 张天永, 张友兰, 邢文康. 甲醛还原法制备 2,2'-二氯氢化偶氮苯[J]. 应用化学, 2004, 21(5): 521-523.
- [3] 闫茂文, 陈宏博, 徐善利, 等. Pd/C 催化加氢法合成 3,3'-二氯联苯胺[J]. 染料与染色, 2005(4): 64-65.
- [4] 杨山药, 丁军委, 江秀华. 3,3'-二氯联苯胺合成新工艺的研究[J]. 山东化工, 2006, 35(3): 10-13.
- [5] ALLEN W S. Methods of the reducing aromatic nitrogen compounds[P]. US2794046, 1957.
- [6] HITOSHI M T. Process for preparation of hydrazobenzenes by catalytic hydrogenation of nitrobenzenes [P]. US4326078, 1982.
- [7] 王雅丹, 王其南, 李培金. 离子交换膜法合成二氯联苯胺盐酸盐[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2006, 33(3), 61-63.
- [8] JIANG C J, YIN H, CHEN Z R. Hydrogenation of ortho-nitrochlorobenzene on activated carbon supported platinum catalysts[J]. Journal of Zhejiang University Science, 2005, 6 (5): 378-381.
- [9] JIANG C J, YIN H, CHEN Z R. Kinetics of ortho-nitrochlorobenzene hydrogenation on platinum/carbon catalyst[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2004: 12(5): 652-657.