

催化加氢法制 3,4-二氯苯胺的工艺研究

陈志明, 徐德忠(浙江富盛控股集团有限公司研发中心, 浙江 常山 324202)

摘要:目的 优化 3,4-二氯硝基苯催化加氢工艺。方法 选取温度、压力、催化剂用量、溶剂用量和反应时间作为重点考察的影响因素, 进行系列对比试验。结果 催化剂用量约 1.1%, 转化率几近 100%, 选择性 98% 以上。所得产品色观好, 可长期保存不变色, 熔点 71 ~ 72℃, 纯度 99.5% 以上, 总收率 93%。结论 工艺简便, 污染小, 而产品质量好, 收率高, 是一种理想的生产方法。

关键词: 催化加氢; Raney-Ni; 3,4-二氯硝基苯; 3,4-二氯苯胺

中图分类号: TQ463.4 文献标识码: B 文章编号: 1007-7693(2006)08-0774-02

Study on preparation of 3,4-dichloroaniline by catalytic hydrogenation

CHEN Zhi-ming, XU De-zhong(R&D Center, Zhejiang Fusheng Holding Group Co., Ltd., Changshan 324202, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To optimize the process of catalytic hydrogenation of 3,4-dichloronitrobenzene. **METHODS** Did serial comparative experiments according to the selected main interacting factors, such as temperature, pressure, dose of catalyst, volume of solvent, and reaction time, etc. **RESULTS** The dose of catalyst was about 1.1%, the conversion rate of 3,4-dichloronitrobenzene to 3,4-dichloroaniline was nearly to 100%, and the selectivity was more than 98%. The product had good appearance allowing for storage for considerable long time. Melting point 71 ~ 72℃, purity 99.5%, total yield 93%. **CONCLUSION** It's an ideal manufacturing method with simple process, slight pollution, high yield and good quality.

KEY WORDS: Catalytic hydrogenation; Raney-Ni; 3,4-Dichloronitrobenzene; 3,4-Dichloroaniline

3,4-二氯苯胺是一种重要的中间体, 如在医药工业用于合成利可替奈(Licostinel)、NMDA受体拮抗剂^[1]和二氯苯基硫脲^[2], 在农药工业可用于合成敌稗、利谷隆、灭草灵等农药, 而在染料工业则可用于合成偶氮染料^[3]。国内以往普遍采用铁粉还原法, 虽然成本较低, 但收率不高, 品质较次, 色观较差, 且操作环境恶劣, 易造成工人中毒。近年来情况大有改观, 催化加氢技术有了长足的进步, 目前国内催化加氢法已使用 5000L 的反应釜和自吸式磁力搅拌器。该法虽然投资较大, 但操作简便, 安全而环保, 产品色观较好和品质较高。采用催化加氢工艺而规模较大的企业在 3,4-二氯苯胺市场上已占据主导地位。尽管如此, 该法在抑制脱氯^[4,6]、改进色观和提高收率方面仍有较大的改进余地。

本研究以本公司自产 3,4-二氯硝基苯(99.65%)为原料, 自制的 Raney-Ni 为催化剂^[7,8], 并添加少量助催化剂^[9], 以甲醇为溶剂, 在不同实验条件下对 3,4-二氯硝基苯进行催化加氢试验。比较了各种因素对试验结果的影响, 从而得到较优化的工艺条件。另外对 3,4-二氯苯胺的分离和提纯进行了研究。

1 实验部分

在 1L 高压釜中加入 3,4-二氯硝基苯(100g, 0.521mol)、

Raney-Ni(~1.1g)及少量助催化剂、甲醇(250mL)。密封。用氮气吹扫三次后充氢气(1.0MPa)。设定温度 80℃, 开始加热, 当升温至 60℃时启动搅拌, 转速 350rpm。每当釜压降至 0.8MPa 即补充氢气至 1.0MPa。约 3.5h 后, 釜压不再明显变化, 可认为反应已近终点。继续保持 30min。卸压, 打开釜盖, 将反应物料倾出, 小心过滤, 防止着火。GC 检测, 反应液中无原料峰, 3,4-二氯苯胺含量 98% 以上。

将上述滤液转移到蒸馏装置中, 加入适量抗氧化剂, 在真空条件下加热, 回收甲醇后, 收集 138 ~ 142℃(22mmHg)馏分, 冷却后即得白色固体产品。收率 93%, 纯度 99.5%(GC), 熔点 71 ~ 72℃(文献值 72℃)。

2 结果与讨论

本研究选取温度、压力、催化剂用量、溶剂用量和反应时间作为重点考察的影响因素, 分别进行了系列的对比试验, 从而确定了优化的小试条件。

2.1 温度对反应的影响

由表 1 可知, 当温度低于原料的熔点, 则反应缓慢甚至不完全; 当温度较高时, 则随着温度的上升, 副产物明显增加。即温度升高反应时间缩短, 但选择性变差。故确定反应温度为 80℃。

表1 温度对反应的影响

Tab 1 Effect of temperature

温度 (℃)	转化率 (%)	选择性 (%)	反应时间 (h)
50	未反应完全	99.60	7
60	100	99.20	6
80	100	98.46	4.15
100	100	98.18	3.67
120	100	97.18	2.25
140	100	出现油状物	2.25

注:3,4-二氯硝基苯 100g, 催化剂用量约 1.10g, 溶剂用量 250mL, 压力 1.0MPa。

2.2 压力对反应的影响

由表 2 可知,随着压力的升高,反应速度加快,反应时间缩短,但选择性无明显变化。

表2 压力对反应的影响

Tab 2 Effect of pressure

压力 (MPa)	反应时间(h)	选择性(%)
2.5	3.33	98.75
1.5	3.83	99.25
1.0	4.00	98.48
0.5	8.00	98.65

注:3,4-二氯硝基苯 100g, 催化剂用量约 1.10g, 温度 80℃, 溶剂用量 250mL, 以釜压不再变化(期间补气)为反应终点。

2.3 催化剂用量对反应的影响

由表 3 可知,随着催化剂用量的增加,反应时间缩短,但选择性下降。本研究采用约 1.1g。

表3 催化剂用量对反应的影响

Tab 3 Effect of dose of catalyst

催化剂用量(g)	反应时间(h)	选择性(%)
0.505	9	98.58
1.03	6	99.20
5.05	4	97.40
10.07	4	83.90

注:3,4-二氯硝基苯 100g, 催化剂 0.505g 的反应温度 80℃, 其余为 60℃, 溶剂用量 250mL, 压力 1.0MPa。

2.4 溶剂用量对反应的影响

由表 4 可知,溶剂用量对反应选择性影响不明显,但对反应速度有较大的影响,可能与浓度和粘度减小有关。本研究选取溶剂用量为 250mL。

表4 溶剂用量对反应的影响

Tab 4 Effect of volume of solvent

溶剂用量(mL)	反应时间(h)	选择性(%)
100	6.0	98.38
200	4.25	98.68
300	3.75	99.32
400	4.0	98.58
500	3.5	99.23

注:3,4-二氯硝基苯 100g, 催化剂用量约 1.10g, 温度 80℃, 压力 1.0 MPa。

2.5 反应时间对反应的影响

由表 5 可知,随着反应时间的延长,选择性略有下降,而时间短于 3h 则反应不够完全。故选择反应时间为 4h。

表5 反应时间对反应的影响

Tab 1 Effect of reaction time

反应时间(h)	转化率(%)	选择性(%)
2	92.46	99.30
3	98.56	99.61
4	100	99.25
5	100	98.77
6	100	98.26

注:3,4-二氯硝基苯 100g, 催化剂用量约 1.10g, 温度 80℃, 溶剂用量 250mL。

2.6 产品精制

产品的甲醇溶液即使在常温下放置也极易变色,所以直接加热回收甲醇和蒸出产品会产生较多的焦油,收率较低。本研究是在加入适量抗氧剂的条件下进行蒸馏操作的。真空度越高,则焦油越少。本研究的总收率为 93%,产品纯度达 99.5% 以上,在室内敞口暴露放置 2 个月未见明显变色。

3 结论

(1)通过对比试验,确定了优化的试条件为:3,4-二氯硝基苯 100g, Raney-Ni 约 1.1g, 甲醇 250mL, 反应温度 80℃, 压力 1.0MPa, 反应时间 4h, 助催化剂适量。

(2)产品的精制,在添加抗氧剂和抽真空的条件下,用简单蒸馏的方法,得到了高品位的产品,纯度达 99.5% 以上,总收率高达 93%,极具工业价值。

总之,该工艺简便,废渣和废水少,污染小,而产品质量好,收率高,是一种理想的生产方法。

参考文献

[1] LI X, HU Q P, CUI X G, et al. Synthesis of Licostinel[J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals(中国医药工业杂志), 2004, 35(8): 453-454.

[2] Chen Z Y, Pan X J, Lü L. Novel Synthesis of 3,4-Dichloroaniline [J]. Dyestuffs and coloration (染料与染色), 2005, 42(3): 57-59.

[3] OUYANG G. Encyclopedia of Chinese Chemical Products(中国化工产品大全)[M]. Vol 1. 2nd. ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1994: 792-793.

[4] SONG D M, LI S D, XIONG X H. Preparation of 2-chloroaniline by catalytic hydrogenation in liquid phase[J]. Dyestuff Indutry (染料工业), 1994, 31(4): 19-21.

[5] HU T P, CHEN H B, LI H H. Study on Hydrogenation Process of Chlorosubstituted-Nitroaromation [J]. Chemical Engineer (化学工程师), 2000, 80(5): 12-14.

[6] HU T P, CHEN H B. A study of the rules of dechlorination by hydrogenation of nitro -mono -chlorobenzene [J]. Dyestuff Indutry (染料工业), 2000, 37(6): 11-12.

[7] LONG Q D, WANG X Y. Preparation of Normal Catalysts for hydrogenation (催化氢化反应常用催化剂的制备)[M]. Beijing: China Medicine Tecnology Press, 1994: 26.

[8] CHEN J, SHEN D L, ZHANG H Y. Preparation of Raney-Ni Catalyst [J]. Zhejiang Chemical Industry (浙江化工), 35(4): 21-22.

[9] HU T P, CHEN H B. Catalytic Hydrogenation of 3,4-Dichloronitrobenzene to 3,4-Dichloroaniline [J]. Petrochemical Technology (石油化工), 2002, 31(1): 6-9.

收稿日期:2006-06-01