

无溶剂催化加氢合成 2,2'-二氯化偶氮苯

丁军委*, 毛康成

(青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266042)

摘要:利用浸渍法制备铂碳催化剂,该催化剂在不使用溶剂的条件下催化加氢邻硝基氯苯合成 2,2'-二氯化偶氮苯的反应中有较高的活性。对该反应进行工艺优化得到最优条件为:氢氧化钠质量分数为 30%、反应时间为 9 h、反应温度为 90℃、反应压力为 0.6~0.8 MPa、搅拌转速为 800 r/min、铂碳催化剂质量分数为 0.4% (以干基对邻硝基氯苯的质量计)、2,3-二氯-1,4-萘醌的质量分数为 0.4%、十二烷基苯磺酸钠的质量分数为 0.8%。在最优条件下催化剂重复使用 14 次,2,2'-二氯化偶氮苯的收率稳定在 93.4% 左右。通过 TEM、ICP、BET 等手段对新鲜和失活的催化剂进行表征,结果发现催化剂载体部分孔道堵塞与晶粒长大是催化剂失活的主要原因。

关键词:铂碳催化剂; 2,2'-二氯化偶氮苯; 催化加氢; 2,3-二氯-1,4-萘醌

中图分类号: TQ612.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)07-0170-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.07.035

Synthesis of 2,2'-dichlorohydroazobenzene by catalytic hydrogenation without solvent

DING Jun-wei*, MAO Kang-cheng

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Pt/C catalyst is prepared by means of the impregnation method, which has a high activity in the hydrogenation of *o*-chloronitrobenzene to make 2,2'-dichlorohydroazobenzene without organic solvent. The optimal reaction conditions are obtained as follows: the reaction time is 9 h, reaction temperature at 90℃, reaction pressure 0.6–0.8 MPa, stirring speed 800 rpm, and the contents of catalyst, 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone and sodium dodecyl benzene sulfonate are 0.4%, 0.4% and 0.8% respectively on the basis of dry *o*-chloronitrobenzene. Under these conditions, the catalyst can be reused for 14 times and the yield of 2,2'-dichlorohydroazobenzene can be stabilized at around 93.4%. The fresh and deactivated Pt/C catalyst both are characterized by means of TEM, ICP, BET. It is found that catalyst deactivation is because a part of the pores of the catalyst carrier is blocked and the catalyst crystal grains grow.

Key words: Pt/C catalyst; 2,2'-dichlorohydroazobenzene; catalytic hydrogenation; 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone

2,2'-二氯化偶氮苯(简称 DHB)是合成 3,3'-二氯联苯胺盐酸盐过程中的重要中间体,3,3'-二氯联苯胺盐酸盐则是合成黄色、橙色有机颜料的重要中间体,以其为主体制造的多种有机颜料广泛应用于油墨、油漆、橡胶、塑料、蜡笔等着色和涂料印花浆及染料染色浆的生产,占有机颜料的 22%。

目前,已经工业化的 DHB 生产工艺主要有甲醛法、锌粉法、甲酸法、硫化钠法和水合肼法^[1],其缺点都是污染重、废物多、毒性高。为了改进 DHB 的生产工艺,国内外研究主要集中在催化加氢法^[2-4]和电解还原法^[5-6] 2 个方向上,也有使用离子交换膜法制得 DHB 的报导^[7]。其中催化加氢法因为操作简单、设备要求低而成为主要的研究方向。

催化加氢法是以甲苯和氢氧化钠为溶剂,通过催化加氢邻硝基氯苯合成 DHB。然而甲苯作为一种有机溶剂也会对环境造成污染。针对这一情况,在不加甲苯只加氢氧化钠溶液的条件下,以铂碳为主催化剂,2,3-二氯 1,4-萘醌为助催化剂,十二烷基苯磺酸钠为表面活性剂,对催化加氢邻硝基氯苯合成 DHB 进行了研究。

1 材料、试剂与仪器

1.1 材料与试剂

邻硝基氯苯,常州德金化工有限公司生产;椰壳活性炭(500 目)、核桃壳活性炭(500 目)、杏壳活性炭(500 目),温县鸿宇活性炭厂生产;氯铂酸、硝酸

收稿日期:2018-10-29;修回日期:2019-05-08

作者简介:丁军委(1970-),男,博士,教授,主要从事新型催化技术开发等研究,通讯联系人,djwnsf@126.com。

(质量分数 65%)、甲醇、甲苯、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 国药集团化学试剂有限公司生产; 氢气 (99.99%)、氮气 (99.9%), 青岛合力气体有限公司生产; 十二烷基苯磺酸钠, 嘉兴群丰化工生产; 2,3-二氯-1,4-萘醌, 湖北鑫鸣泰化学有限公司生产。

1.2 仪器

OTF-1200X 真空管式高温烧结炉, 合肥科晶材料技术有限公司生产; GSH0.5/20 高压反应釜, 威海汇鑫化工机械有限公司生产; LC-10 高效液相色谱仪, 日本岛津公司生产; Varian715-ES 电感耦合等离子体发射光谱, 瓦里安公司生产; JEM-2100E 场发射透射电镜, 日本电子生产; TriStar 3000 全自比表面动孔隙度分析仪, 美国麦克公司生产。

2 实验方法

2.1 催化剂的制备

将活性炭用 5% 硝酸在 90℃ 油浴中搅拌 5 h, 对其进行氧化处理, 以增加其表面酸性含氧基团^[10-11], 然后用去离子水洗涤活性炭至中性; 将活性炭用去离子水分散, 在磁力搅拌下加入一定量氯铂酸水溶液, 2 h 后, 洗涤干燥; 干燥后置于管式炉中, 用 H₂/N₂ 混合气 (体积比为 1:10) 还原^[12], 在流量 0.5 L/min、温度 300℃ 条件下还原 2 h, 冷却至室温, 得铂碳催化剂备用。

2.2 催化剂的评价

在 500 mL 高压釜中依次加入邻硝基氯苯、铂碳催化剂、2,3-二氯-1,4-萘醌、一定质量浓度的氢氧化钠溶液、十二烷基苯磺酸钠。系统密闭后,

用氢气置换空气 8 次, 开始搅拌并加热, 调节转速为 400 r/min 左右, 当到达所需温度时, 调节转速为 800 r/min 左右, 反应期间持续通入氢气维持压力稳定, 直至釜内氢气压力不变化, 卸釜, 趁热过滤, 滤出的催化剂用甲醇洗净至无色后, 用水多次冲滤后取出以便重复使用。

2.3 产品分析方法

利用反相高效液相色谱仪对加氢液进行分析, 采用外标法定量, 保留时间定性, 液相色谱分析条件如表 1 所示。

表 1 液相分析条件

分析条件	设定值
色谱柱	VP-ODS, ϕ 4.6 mm×250 mm, 5 μ m
流动相	V(甲醇):V(水)=0.8:0.2
柱温/℃	25
检测波长/nm	254
流速/(mL·min ⁻¹)	1
进样量/ μ L	20

2.4 催化剂的失活与再生

将失活催化剂依次置于甲醇、甲苯、DMF 中洗涤, 90℃ 油浴搅拌 2 h, 洗涤 2 次, 处理过程采用 N₂ 保护。

3 结果与讨论

3.1 液相色谱分析结果

液相色谱催化加氢分析结果如图 1、表 2 所示。

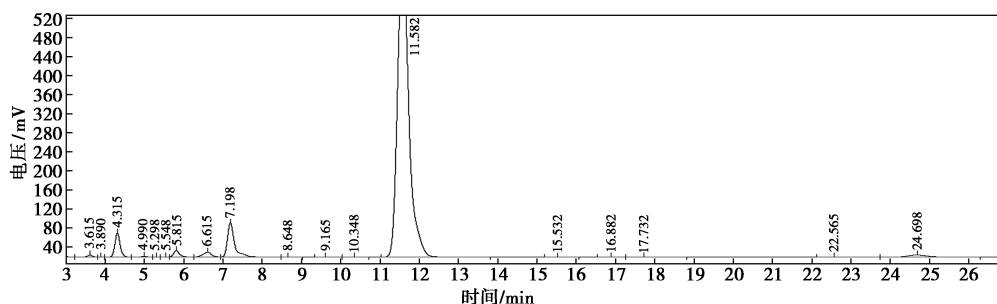


图 1 液相催化加氢反应典型色谱图

表 2 催化加氢液相色谱分析结果

保留时间/min	物质
4.3	邻氯苯胺(副产物)
7.2	甲苯
7.6	DOB(2,2'-二氯氧化偶氮苯)
11.5	DHB(2,2'-二氯氢化偶氮苯)

其中, 主产物 DHB 和副产物邻氯苯胺占总产物的比重是评价催化剂的关键数据。2,2'-二氯氧化偶氮苯是加氢反应的中间产物, 如果生成物中含有 2,2'-二氯氧化偶氮苯则证明反应没有结束, 需要延长时间。

3.2 载体对催化剂活性的影响

保持氢氧化钠质量分数为 30%、反应温度为

90℃、反应压力为 0.6~0.8 MPa、搅拌转速为 800 r/min、铂碳催化剂质量分数为 0.4%、2,3-二氯-1,4-萘醌质量分数为 0.4%、十二烷基苯磺酸钠质量分数为 0.8% 不变,分别使用温县鸿宇活性炭厂生产的椰壳活性炭、杏壳活性炭、枣壳活性炭为载体制作催化剂,用于邻硝基氯苯加氢合成 DHB 的反应,结果如表 3 所示。

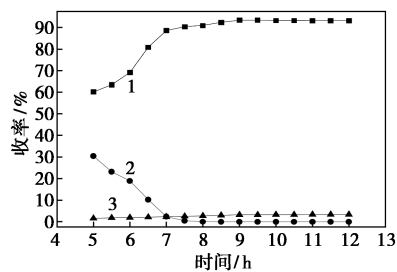
表 3 不同载体对催化活性的影响

载体	反应时间/h	DHB 收率/%
椰壳活性炭	9.0	93.4
杏壳活性炭	11.0	90.1
枣壳活性炭	12.5	85.4

由表 3 可以看出,不同材料的活性炭为载体制作的催化剂活性有明显的差异,其中椰壳活性炭的催化活性最高,达 93.4%。

3.3 反应时间的影响

反应条件同 3.2 部分,考察邻氯苯胺、DOB (2,2'-二氯化偶氮苯)、DHB (2,2'-二氯化偶氮苯) 产物收率随时间的变化情况,结果如图 2 所示。



1—DHB;2—DOB;3—邻氯苯胺

图 2 最终产物与时间的关系

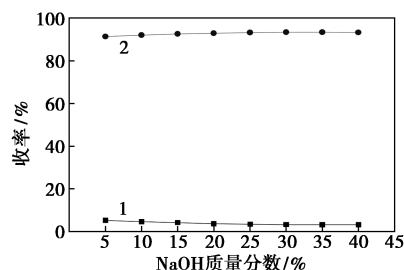
由图 2 可以看出,中间产物 DOB 在大约 9 h 后反应完全,应该作为反应终点的判据。主产物 DHB 的收率在 9 h 之后不再变化,而副产物邻氯苯胺的收率则随着反应时间的延长有不断增多的趋势。

3.4 氢氧化钠质量分数的影响

硝基化合物加氢的方向除了与催化剂本身相关外,还与 pH 有关系。总体来说,pH 为酸性时更有利于硝基化合物直接加氢为氨基化合物,而在碱性条件下更倾向于耦合的方式生成偶氮化合物^[10]。所以氢氧化钠质量分数在总体转化率上应该能起到重要的作用。

反应条件同 3.2 部分,考察邻氯苯胺和 DHB 收率随氢氧化钠质量分数的变化情况,结果如图 3

所示。



1—DHB;2—邻氯苯胺

图 3 最终产物收率与氢氧化钠质量分数的关系

从图 3 中可以看出,随着氢氧化钠质量分数的增加,反应产物中邻氯苯胺的收率降低,DHB 占总比重升高,但是在氢氧化钠质量分数过高时,DHB 收率反而稍有下降,这是因为氢氧化钠质量分数过高会引起不必要的副反应。因此氢氧化钠质量分数选择 30% 最为合适。

3.5 催化剂及助剂质量分数的影响

主催化剂质量分数和 DHB 收率的关系如图 4 所示。

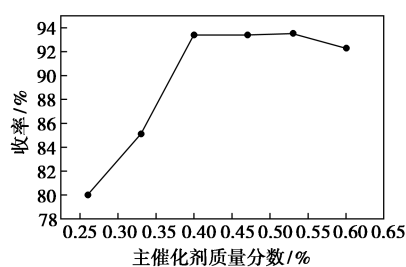


图 4 主催化剂质量分数和 DHB 收率的关系

由图 4 可以看出,当主催化剂的质量分数超过 0.4% 后,收率不再变化,所以主催化剂质量分数为 0.4% 最为合适。

助催化剂 2,3-二氯-1,4-萘醌起到抑制中间产物邻氯苯基羟胺直接加氢还原为邻氯苯胺,促进中间邻亚硝基氯苯与邻氯苯基羟胺之间缩合反应的进行,从而提高目标产物 DHB 的选择性的作用^[8],助催化剂质量分数对收率的影响如图 5 所示。

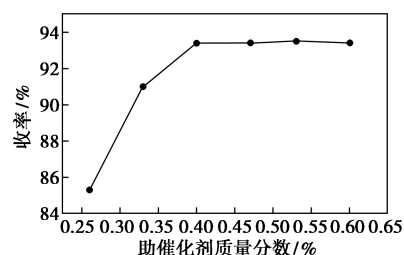


图 5 助催化剂质量分数和 DHB 收率的关系

由图5可以看出,随着2,3-二氯-1,4-萘醌质量分数的增大,DHB收率逐渐提高,当质量分数达到0.4%时,DHB收率不再增高,所以2,3-二氯-1,4-萘醌的最佳质量分数为0.4%。

十二烷基苯磺酸钠是一种表面活性剂,可以在水相和有机相的界面处产生一层稳定的乳化层,使原料邻硝基氯苯在界面处与氢氧化钠产生作用。十二烷基苯磺酸钠质量分数对收率的影响如图6所示。

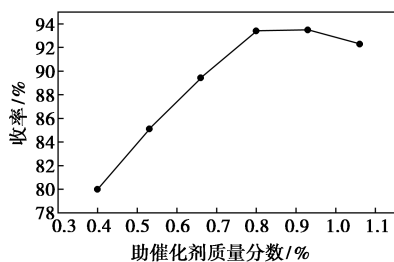


图6 十二烷基苯磺酸钠质量分数对DHB收率的影响

由图6可以看出,在十二烷基苯磺酸钠质量分数小于0.8%以前,DHB收率随十二烷基苯磺酸钠质量分数的增大而升高,继续增加十二烷基苯磺酸钠质量分数,转化率反而下降,这是因为反应体系中传质速度很快,催化剂提供的活性位点有限,没有占据活性位点的邻硝基氯苯转化为邻氯苯胺所致。

3.6 温度的影响

温度和DHB收率的关系如图7所示。

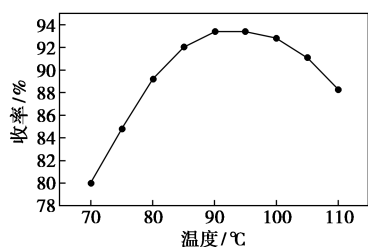


图7 温度和DHB收率的关系

由图7可以看出,随着反应温度的升高,DHB的收率先增大后减小,在90°C达到最高。这是因为温度比较低时,催化剂活性较低,升高温度可以有效地提高催化剂活性,提高硝基加氢反应在缩合路径上的速度,从而提高选择性。而当温度过高时,除了催化剂的活性有可能下降,还有可能引发额外的副反应,使得DHB收率下降。所以最佳反应温度为90°C。

3.7 压力的影响

压力和DHB收率的关系如图8所示。

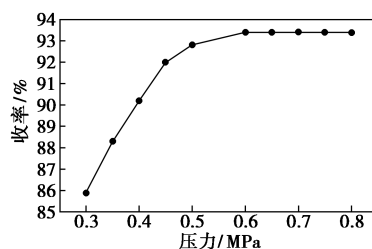


图8 压力和DHB收率的关系

从图8中可以看出,随着压力的增大,DHB收率随之增大,当氢气压力达到0.6 MPa时,收率达到最大,之后再增大压力收率基本不变。这是因为氢气压力较小时催化剂表面吸附的活性氢较少,反应速度慢,产品收率低。提高氢气压力催化剂表面活性氢的数目增加,反应速率变快,有利于DHB收率的提高。当氢气压力提高到一定程度时,催化剂表面的活性位点占满,无法提供多余的活性位点给氢气附着,所以DHB的收率无法再继续提高。考虑到氢气压力过大会给反应设备和操作带来安全隐患,所以选择氢气压力维持在0.6~0.8 MPa。

3.8 搅拌转速的影响

搅拌速度和DHB收率的关系如图9所示。

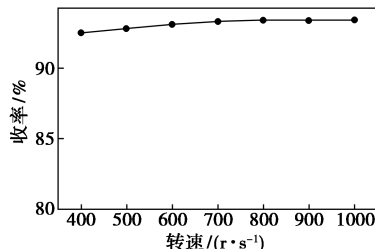


图9 搅拌速度和DHB收率的关系

从图9中可以看出,随着搅拌速度的提高,收率有轻微的上升。这是因为搅拌速度较高时,两相之间传质速度很快,在催化剂上反应完毕的物质可以及时地脱附,空余的活性位点就相对较多,使反应的选择性更强。

3.9 催化剂的重复试验结果

在优化反应条件下,重复使用催化剂直至失活,催化剂使用次数和DHB收率的关系如图10所示。

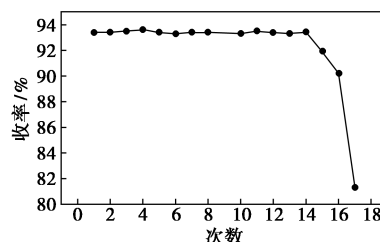


图10 催化剂使用次数和DHB收率的关系

由图 10 可以看出,催化剂连续使用 14 次之前 DHB 收率稳定在 93.4% 左右,在 15 次之后收率有明显下降。由此可见,所制得的催化剂具有比较高稳定性。

3.10 催化剂失活与再生

引起催化剂活性下降的原因有很多,除了催化剂在重复使用的过程中会有所损失,导致催化剂的实际使用量不足以外。催化剂中毒、活性组分流失、金属粒子聚集、催化剂孔道堵塞都有可能造成催化剂活性下降,甚至永久失活。

3.10.1 ICP 分析

对新鲜和失活的铂碳催化剂进行 ICP 分析,其铂及杂质金属质量分数如表 4 所示。

表 4 新鲜与失活铂碳催化剂中铂及杂质金属质量分数

样品名称	%		
	$\omega(\text{Pt})$	$\omega(\text{Fe})$	$\omega(\text{Ni})$
新鲜铂碳	0.9597	0.001	—
失活铂碳	0.9467	0.003	0.003

由表 4 可以看出,新鲜制备的铂碳催化剂有接近 96% 的铂质量分数,铂的负载效果较好。与新鲜催化剂相比,失活铂碳催化剂铂质量分数有少许的下降但幅度不大,这是催化剂在使用过程中的物理磨损导致铂粒子少量脱落导致。另外,失活的铂碳催化剂中铁、镍等杂质金属的质量分数有所增加,这是因为总金属量减少导致杂质金属的质量分数增加,实际的杂质金属量应该没有变化。因此,铂粒子流失和杂质金属富集不是催化剂失活的主要原因。

3.10.2 BET 分析

对新鲜铂碳催化剂、失活铂碳催化剂、再生铂碳催化剂进行氮气低温物理吸附测定,其孔容、孔径、比表面积等物理参数如表 5 所示。

表 5 新鲜、失活与再生后催化剂 BET 表征结果

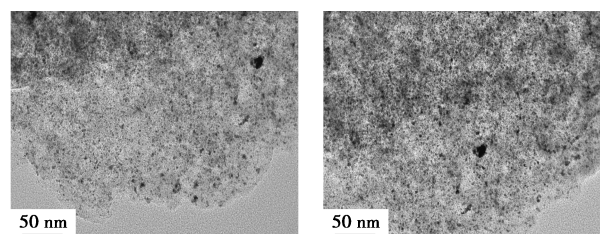
样品名称	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
失活铂碳	730	96	543	0.69	4.24
甲醇再生后	782	90	599	0.73	4.24
甲苯再生后	1179	169	873	0.91	3.99
DMF 再生后	1193	181	920	0.92	3.90

由表 5 可以看出,相对新鲜催化剂,失活催化剂

的比表面积和孔容明显减少,这是由于反应过程中产生的杂质堵塞了催化剂的孔道引起。分别用甲醇、甲苯、DMF 洗涤失活后的催化剂,并将洗涤后的催化剂再次进行 BET 表征,结果表明使用甲醇洗涤前后比表面积差别不大,但是使用甲苯和 DMF 洗涤过后的失活催化剂比表面积增大明显,孔道结构明显恢复。这是因为胺类化合物容易聚合生成高分子化合物^[13],甲苯和 DMF 相对甲醇对分子质量大、极性低的化合物具有更高的溶解度。因此,孔道堵塞的主要原因是副产物邻氯苯胺聚合生成高分子,从而造成孔道堵塞,部分铂活性位点被覆盖所导致。

3.10.3 TEM 表征

对新鲜和失活的铂碳催化剂进行 TEM 表征,结果如图 11 所示。



(a) 新鲜铂碳催化剂

(b) 失活铂碳催化剂

图 11 铂碳催化剂使用前 TEM 分析及粒径分布

从图 11 中可以看出,新鲜催化剂晶粒较小且分布均匀,平均粒径为 2.2 nm 左右。失活后的催化剂晶粒的粒径有长大的现象,平均粒径增长到 2.7 nm,增大为原来的 1.2 倍,这样幅度的粒径增大不足以引起催化剂大幅度失活,因此,粒径的增大不是失活的主要原因。

3.10.4 再生催化剂用于催化加氢的效果评价

将再生之后的催化剂用于催化加氢,维持原有条件不变,结果如表 6 所示。

表 6 再生催化剂使用效果

再生方法	反应时间/h	收率/%	
		邻氯苯胺	DHB
甲醇	11	5.25	85.2
甲苯	9	3.25	93.4
DMF	9	3.23	93.4

由表 6 可以看出,经甲苯和 DMF 处理过的失活催化剂,在催化效果上与原催化剂效果相仿。经甲醇处理的失活催化剂在催化效果上远远达不到原本催化剂的催化效果。这是因为甲苯和 DMF 作为一种非极性有机溶剂对胺类的高聚物有比较高的溶解

性,可以把附着在催化剂活性位点上的物质溶解清洗出来,从而使中毒失活的催化剂回复原本的活性,考虑到DMF价格较贵,选择甲苯比较合适。

4 结语

(1)以邻硝基氯苯为原料,不使用溶剂的条件下,以铂碳为主催化剂,2,3-二氯-1,4-萘醌为助催化剂,十二烷基苯磺酸钠为表面活性剂,催化加氢制得DHB。

(2)用硝酸预处理的椰壳活性炭,负载金属铂的催化剂在邻硝基氯苯催化加氢为DHB的反应中有很高的活性和寿命。在催化剂使用期间DHB的收率稳定在93.4%左右,可以重复使用14次。

(3)催化剂失活后用甲苯搅拌洗涤催化剂,在90℃氮气保护下搅拌2h,失活的催化剂可以再生,再生之后使用效果与失活前相仿。

(4)对该反应进行工艺优化,得到的最优条件是:氢氧化钠质量分数为30%,反应时间为9h,反应温度为90℃,反应压力为0.6~0.8MPa,搅拌转速为800r/min,铂碳催化剂质量分数为0.4%(以干基对邻硝基氯苯的质量分数计),2,3-二氯-1,4-萘醌质量分数为0.4%,十二烷基苯磺酸钠质量分数为0.8%。

参考文献

[1] 李薇,陈学云,苏玉忠,等.2,2'-二氯氢化偶氮苯合成方法进展

[J].化工生产与技术,2000,2:16-23.

[2] 蒋成君.催化加氢法合成2,2'-二氯氢化偶氮苯[D].杭州:浙江大学材料科学与化学工程学院,2005.

[3] 闫茂文.Pd/C催化加氢法制备3,3'-二氯联苯胺[D].大连:大连理工大学有机化学学院,2005.

[4] 杨乔森.Pt/C催化剂催化邻硝基氯苯加氢制备2,2'-二氯氢化偶氮苯[J].工业催化,2015,7:570-572.

[5] 陈江华.2,2'-二氯氢化偶氮苯的电化学合成工艺研究[D].北京:北京化工大学材料科学与工程学院,2011.

[6] 张苗苗.电化学法合成氢化偶氮苯类化合物的研究[D].北京:北京化工大学材料科学与工程学院,2014.

[7] 王磊,孟庆函,曹兵.离子交换膜法电化学合成2,2'-二氯氢化偶氮苯[J].染料与染色,2012,6:42-46.

[8] 高鸿宾.有机化学[M].北京:高等教育出版社,2005:482-484.

[9] 江秀华.催化加氢法合成3,3'-二氯联苯胺[D].青岛:青岛科技大学化工学院,2007.

[10] Li J, Ma L, Li X. Effect of nitric acid pretreatment on the properties of activated carbon and supported palladium catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(15): 5478-5482.

[11] Kim J H, Cheon J Y, Shin T J. Effect of surface oxygen functionalization of carbon support on the activity and durability of Pt/C catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. Carbon, 2016, 101: 449-457.

[12] Okhlopkova L B. Properties of Pt/C catalysts prepared by adsorption of anionic precursor and reduction with hydrogen. Influence of acidity of solution[J]. Applied Catalysis A-general, 2009, 355(1): 115-122.

[13] 吕康乐.硝基苯法镍催化一步加氢合成4-氨基二苯胺新方法研究[D].杭州:浙江工业大学,2003.■

巴斯夫与泸天化计划共建新型制造工艺试验装置,可大量减少碳排放

2019年6月12日,巴斯夫与四川泸天化股份有限公司(简称“泸天化”)签署合作谅解备忘录,计划共同建立试验生产装置,致力于通过全新工艺大量减少二甲醚合成过程中的碳排放,提升能源使用效率。二甲醚是生产乙烯和丙烯等低碳烯烃的中间体。截至目前,从合成气生产二甲醚尚需经过合成甲醇这一中间步骤。

根据该备忘录,泸天化将投资建造一个运用巴斯夫与林德集团(简称“林德”)共同开发的新工艺的试验装置,巴斯夫将为其提供新型高性能催化剂系统,促成合成气到二甲醚的一步转化。此外,林德将为二甲醚直接合成提供相关设备设计与工艺工程服务。这一试验装置将于2020年开建。

中国石油和化学工业联合会提供的开放式创新合作平台助力促成了这一合作项目。中国石油和化学工业联合会会长李寿生表示:“我们打造开放式创新合作平台的目的是为了不断取得核心技术的新突破,实现行业高质量发展和转型升级。巴斯夫与泸天化此次的合作项目就是一个很好的例子。”

巴斯夫全球高级副总裁、负责大中华区业务与市场发展的郑大庆博士表示:“气候保护被坚定贯彻于巴斯夫的全新企业战略之中。这一合作项目将助力我们的客户减少温室气体排放。我们会持续与泸天化在这一创新试点项目上推进合作,为中国化工行业在环保领域作出贡献。”(马存宇)