



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101462967 B

(45) 授权公告日 2014.04.02

(21) 申请号 200910000528.8

(22) 申请日 2009.01.15

(73) 专利权人 青岛科技大学

地址 266061 山东省青岛市崂山区松岭路
99号青岛科技大学化工学院

(72) 发明人 王广建 钟立梅 丁浩

(74) 专利代理机构 北京英特普罗知识产权代理
有限公司 11015

代理人 齐永红 黄爽英

(51) Int. Cl.

C07C 211/52(2006.01)

C07C 209/74(2006.01)

B01J 23/89(2006.01)

B01J 23/40(2006.01)

(56) 对比文件

US 5041671 A, 1991.08.20,

US 2649482 A, 1953.08.18,

Shunji Takemura 等. A concise total
synthesis of (+)-A80915G, a member of the

napyradiomycin family of antibiotics.

《Tetrahedron Letters》. 1999, 第40卷(第42
期),

宋园园等. 2, 5-二甲氧基-4-氯苯胺的合
成. 《染料与染色》. 2008, 第45卷(第3期),

审查员 李满宇

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

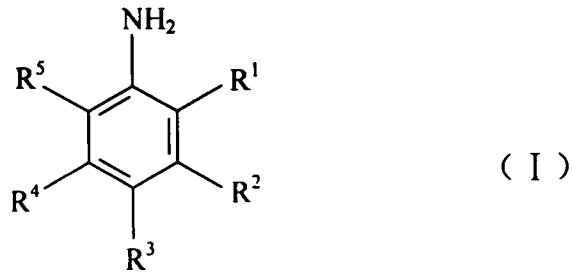
一种多卤代芳胺化合物转化的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种多卤代芳胺化合物转化的方法,是以合成2,5二甲氧基-4-氯苯胺过程中产生的精馏残渣为原料,采用以第VIII族金属为活性组分的负载型催化剂,在H₂、液体溶剂和碱的存在下,将精馏残渣中富含的多氯苯胺化合物(I)进行部分加氢脱氯反应。本发明的优点是可将合成2,5二甲氧基-4-氯苯胺过程中产生的精馏残渣进行最大程度的回收再利用,降低精馏残渣的排放而引起的环境污染。

1. 一种多氯代芳胺化合物转化的方法,其特征在于以合成 2,5-二甲氧基-4-氯苯胺过程中产生的富含有多氯苯胺化合物(I)的精馏残渣为原料,采用以第 VIII 族金属为活性组分的负载型催化剂,在 H_2 、有机溶剂和碱的存在下,将精馏残渣中富含的多氯苯胺化合物(I)进行部分加氢脱氯反应;

所述多氯苯胺化合物(I)的结构式如下:



其中,苯环上的取代基 $R^1 \sim R^5$ 可以相同或不同,并且至少有两个取代基为氯原子,除氯原子以外的取代基是氢原子、烷基、羟基或烷氧基;

反应温度为 $80 \sim 120^\circ\text{C}$,反应压力为 $1.5 \sim 3.0\text{MPa}$;

所述催化剂中活性组分占催化剂总量的 $0.5 \sim 10\%$;

所述催化剂活性组分为 Pd 和 / 或 Ni;

所述催化剂在反应溶液中的浓度为 $0.05\text{g} / 100\text{mL}$;

碱与所述多氯苯胺化合物的摩尔比为 $2 : 1 \sim 1 : 4$;

所述有机溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇或乙二醇。

2. 按照权利要求 1 所述的多氯代芳胺化合物转化的方法,其特征在于,所述催化剂的载体为活性炭。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述碱为氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠,吡啶、吡咯、乙胺、二乙胺、三乙胺乙醇胺中的一种或多种。

4. 按照权利要求 1 所述的多氯代芳胺化合物转化的方法,其特征在于,所述碱与多氯苯胺类化合物的摩尔比为 $1 : 4 \sim 2 : 1$ 。

5. 按照权利要求 4 所述的多氯代芳胺化合物转化的方法,其特征在于,所述碱与多氯苯胺类化合物的摩尔比为 $1 : 2 \sim 1 : 1$ 。

一种多卤代芳胺化合物转化的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多卤代芳胺化合物的转化方法,特别是一种以一卤代苯胺化合物——即 2,5-二甲氧基-4-氯苯胺的生产过程中产生的精馏残渣为原料,将其中富含的多氯代苯胺类化合物通过部分加氢脱卤反应转化为一氯代苯胺化合物而加以回收利用的方法。

背景技术

[0002] 作为一氯代苯胺化合物的 2,5-二甲氧基-4-氯苯胺是一种重要的有机颜料中间体,可通过重氮化反应制备永固黄 HR(染料索引号 C. I. Pigment Yellow 83(21108)) 和永固桃红 FBB-B(染料索引号 C. I. Pigment Red 146(12485)),用于高级油墨及塑料制品。

[0003] 2,5-二甲氧基-4-氯苯胺的起始原料为对苯二酚。对苯二酚经醚化(即甲基化)反应变成对苯二甲醚(即 1,4-二甲氧基苯)。1,4-二甲氧基苯与磺酰氯反应生成 2,5-二甲氧基-1-氯苯,再经硝化,还原,生成 2,5-二甲氧基-4-氯苯胺。然而,目的产物一氯代苯胺化合物即 2,5-二甲氧基-4-氯苯胺伴生有较多的多氯代苯胺化合物,这些多氯代苯胺化合物富含在 2,5-二甲氧基-4-氯苯胺的精馏残渣中,通常含量高达 95%以上。这种精馏残渣如果不经处理而外排,将对环境造成严重污染。目前,合成 2,5-二甲氧基-4-氯苯胺所形成的富含多氯代苯胺化合物的精馏残渣还没有一种较好的处理方法。

[0004] 在催化加氢脱卤条件下,含卤的烃类及其衍生物可进行脱卤反应。例如,美国专利 US3579596 采用贵金属催化剂,通过对 CCl_4 进行选择性的加氢脱氯生产 CH_2Cl_2 和 CHCl_3 ;美国专利 US4618686 以活性炭负载钯作为催化剂,使多氯代联苯脱氯;中国专利 CN02132909.5 及 CN200510054509.5 采用过渡金属催化剂,使卤代苯酚化合物进行加氢脱卤反应。然而目前文献中还未见对三卤代芳胺化合物进行加氢脱卤的报道,特别是未见对有机颜料中间体——一氯代苯胺化合物即 2,5-二甲氧基-4-氯苯胺的精馏残渣为原料进行部分加氢脱卤反应将其中富含的多氯代苯胺化合物转化为一氯代苯胺化合物从而加以回收利用的报道。

发明内容

[0005] 本发明人认为,如果能对作为一氯代苯胺化合物的有机颜料中间体 2,5-二甲氧基-4-氯苯胺生产过程中的富含多氯代苯胺化合物的精馏残渣进行处理,将其中的副产物多氯代苯胺化合物经部分加氢脱卤反应转化为一氯代苯胺化合物从而加以回收利用,既降低了环境污染的程度,又提高了目的产品一氯代苯胺化合物的收率,不失为一种有效的具有工业价值的方法。本发明人惊奇地发现,在催化加氢条件下,所述多氯代苯胺化合物能够进行部分脱氯反应,而苯环上的其它取代基并不受到加氢脱氯反应的影响。因此所述多氯代苯胺化合物在经过部分加氢脱卤处理后可转化为一氯代苯胺化合物产品而使用。

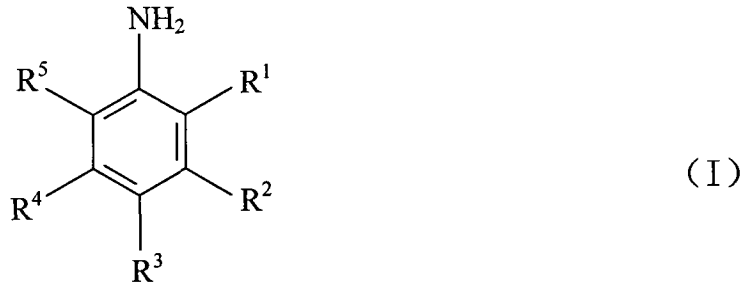
[0006] 如此,本发明的目的是提供一种以有机颜料中间体 2,5-二甲氧基-4-氯苯胺生产过程中的精馏残渣为原料,将其中富含的多氯代苯胺化合物通过部分加氢脱卤反应转化为

一氯代苯胺化合物而加以再利用的方法。

[0007] 本发明提供的技术方案为：以 2,5 二甲氧基 -4- 氯苯胺的生产过程中产生的精馏残渣为原料，采用负载型过渡金属催化剂，在有机溶剂与氢气条件下，进行部分加氢脱卤反应，将残渣中富含的多氯代苯胺化合物转化为一氯代苯胺化合物。

[0008] 本发明所述的多卤代苯胺化合物的结构式 (I) 如下所示：

[0009]



[0010] 其中，苯环上的取代基 $R^1 \sim R^5$ 可以相同或不同，并且至少有两个取代基为卤素原子，除卤素原子以外的取代基可以是氢原子、烷基、羟基或烷氧基。

[0011] 本发明处理 2,5-二甲氧基 -4- 氯苯胺精馏残渣、使其中富含的多氯代苯胺化合物通过部分加氢脱卤反应转化为一氯代苯胺化合物的条件如下：反应温度为室温 $0 \sim 250^\circ\text{C}$ ，优选 $50 \sim 120^\circ\text{C}$ ，反应压力 $0.5 \sim 5\text{MPa}$ ，优选 $1.5 \sim 2.5\text{MPa}$ ，作为反应原料的精馏残渣与有机溶剂的重量比为 $1 : 5 \sim 1 : 20$ ，优选 $1 : 10 \sim 1 : 15$ ，氢气与反应原料的精馏残渣的摩尔比为 $1 : 2 \sim 1 : 12$ ，优选 $1 : 4 \sim 1 : 6$ 。

[0012] 本发明所述部分加氢脱卤催化剂采用以过渡金属为活性组分的负载型催化剂，以多孔性材料为载体。所述催化剂活性组份选自元素周期表第 VI、VII、VIII B 族的过渡金属、贵金属，包括 Pd、Rh、Pt、Co、Cu、Fe、Zr、Ni 等，优选 Pd。所述作为催化剂载体的多孔性材料选自氧化铝、二氧化硅、硅铝酸盐、炭质材料、天然或人造粘土、碱土金属氧化物、以及适合作为载体的过渡金属氧化物如 TiO_2 与 ZrO_2 等，优选炭质材料，更优选活性炭。以催化剂为基准，所述活性金属总含量为 $0.01 \sim 5\%$ ，优选 $0.05 \sim 0.6\%$ 。所述部分加氢脱卤催化剂的制备优选浸渍方式。

[0013] 按照本发明提供的方法，所述部分加氢脱卤催化剂采用浸渍技术制备，即用含催化剂活性组分的溶液浸渍多孔性载体，然后干燥、焙烧制备出催化剂。具体步骤如下：

[0014] 将含催化剂活性组分的溶液直接浸渍多孔性载体，室温下存放 $1 \sim 6\text{hr}$ ， $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 干燥 $1 \sim 6\text{hr}$ ， $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 焙烧 $2 \sim 6\text{hr}$ ，焙烧可以在空气或水蒸气中进行，也可以在惰性气体 N_2 气氛中进行。

[0015] 所述含催化剂活性组分的溶液可以选自其水溶性的或可以溶于氨水、硝酸或盐酸的各类无机或有机化合物，如含 Pd 的溶液优选自氯钯酸、氯化钯。

[0016] 所述部分加氢脱卤反应是在有机溶剂存在的条件下进行的。所述有机溶剂选自烃类、杂环化合物、醇类中的一种或多种，优选醇类。所述烃类包括烷烃与芳烃，如正己烷、环己烷、石油醚、苯、甲苯、二甲苯等，所述杂环化合物包括四氢呋喃、二氧六环、吡啶等，所述醇类包括甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇等。所述反应原料的精馏残渣与有机溶剂的重量比为 $1 : 5 \sim 1 : 20$ ，优选 $1 : 10 \sim 1 : 15$ 。

[0017] 所述部分加氢脱卤反应过程伴随着卤化氢的产生，而卤化氢可致催化剂失活，因

此必须加以除去以保证加氢脱卤反应的连续进行。本发明中所述部分加氢脱卤反应体系加入碱性物质用以吸收卤化氢。所述碱性物质可选自无机碱类、有机碱类的一种或多种,所述无机碱类包括碱金属的氢氧化物、碱土金属的氢氧化物、碱金属的碳酸盐类、碱土金属的碳酸盐类、氨水等,所述有机碱类包括吡啶、吡咯、乙胺、二乙胺、三乙胺、乙醇胺等。所述碱性物质的用量以碱性物质与反应原料的摩尔比为 1 : 4 ~ 2 : 1, 优选 1 : 2 ~ 1 : 1。

[0018] 所述部分加氢脱卤反应可以采用连续的固定床方式进行,也可以采用间歇釜式进行。本发明所述部分加氢脱卤反应采用间歇釜式进行,反应时间 0.1 ~ 24h, 优选 3 ~ 8h。

[0019] 本发明的优点是,以 2,5-二甲氧基-4-氯苯胺的生产过程中产生的精馏残渣为原料,将其中富含的多氯代苯胺化合物通过部分加氢脱卤反应转化为一氯代苯胺化合物,既降低了因为所述精馏残渣的排放而引起环境污染的程度,又提高了目的产品一氯代苯胺化合物的收率,从而使作为废物的所述精馏残渣得到最大程度的回收再利用。

具体实施方式

[0020] 实施例中所使用的 2,5-二甲氧基-4-氯苯胺的精馏残渣由青岛天元化工有限公司提供,其它所用的试剂均为市售的化学品。

[0021] 下面通过实例对本发明的方法作进一步的说明,但并不由此而限定本发明的保护范围。

[0022] 实施例 1

[0023] 本实施例用于说明催化剂的制备。

[0024] 根据催化剂最终组成,称取适量的第 VIII 族金属氯化物(如氯化钯)溶于 20ml 浓盐酸中,用水稀释到 100ml。取 50ml 该配置好的混合溶液,加入经硝酸处理过的 100g 活性炭载体中,在 25°C 下浸渍 8 小时,过滤后在蒸发皿中于水浴上蒸干,最后置于烘箱中 120°C 烘干,即得到以第 VIII 族金属为活性组分的活性炭负载型催化剂。催化剂使用前需经过 H₂ 还原。

[0025] 实施例 2

[0026] 本实例说明本发明方法的效果。

[0027] 在 1L 高压反应釜中加入 100 克 2,4,6-三氯苯胺、0.38 克活性炭负载钯催化剂(含钯 0.1 重%)以及 300ml 乙醇溶剂,氢氧化钠 10 克。在 3.5MPa 氢气压力下,控温 120°C,搅拌,进行部分加氢脱氯反应,反应进行 4 小时后,得到 85 克反应终产物,其中二氯苯胺 12%,一氯苯胺 88%。

[0028] 实施例 3

[0029] 在 1L 高压反应釜中加入 100 克 2,6-二氯苯胺、0.2 克活性炭负载钯催化剂(含钯 0.1 重%)以及 300ml 乙醇溶剂,氢氧化钠 10 克。在 2.5MPa 氢气压力下,控温 100°C,搅拌,进行部分加氢脱氯反应,反应进行 5 小时后,得到 80 克反应终产物,其中一氯苯胺 100%。

[0030] 实施例 4

[0031] 在 1L 高压反应釜中加入 100 克 2,5-二甲氧基-4-氯苯胺精馏残渣、0.1 克活性炭负载催化剂(含钯 0.1 重%含镍 1.0 重%)以及 200ml 甲醇溶剂,氢氧化钠 10 克,在 3.0MPa 氢气压力下,控温 80°C,搅拌,反应 6h,得到 75 克反应终产物,其中二氯苯胺化合物 30%,一氯苯胺化合物 68.5%,苯胺化合物 1.5%。

[0032] 实施例 5

[0033] 在不锈钢高压反应釜 (1L) 中,加入制备的催化剂 0.5g(含钨 0.05 重%含镍 1.0 重%),100 克氯苯胺精馏残渣,无水甲醇 200ml,氢氧化钠 10 克。然后在反应温度 120℃,反应压力 3.0MPa 的条件下,恒温反应 6h,停止反应,得到产品 85g,各组分的含量为:二氯苯胺化合物 9.5%,一氯苯胺化合物 89.6%,苯胺化合物 0.9%,多氯苯胺化合物 0%。