



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106995392 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(21)申请号 201610041489.6

(22)申请日 2016.01.22

(71)申请人 济南和润化工科技有限公司

地址 250000 山东省济南市高新区正丰路
554号6号科研楼418室

(72)发明人 王光 侯卫波 韩龙凯 王超
李娟 唐国武

(51)Int.Cl.

C07C 303/22(2006.01)

C07C 309/46(2006.01)

B01J 23/38(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种催化氢化法生产M酸的方法

(57)摘要

本文公开了一种催化加氢法生产M酸的方法。将溶有3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸的水溶液,加入氢化釜,加入催化剂,通入氢气,氢化反应后,过滤,滤液经过酸化、结晶干燥得M酸。本发明原料转化率100%,所得产品为白色粉末,色谱纯度:99%以上,收率可达95%以上。

1. 一种催化加氢法制备M酸的方法,其特征在于该方法包括如下步骤:用碱液溶解3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸,配置质量百分含量为5-30%的3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸溶液;将滤液加入到氢化反应釜内,加入催化剂,通入氢气,在一定的压力和温度下,进行氢化反应;反应液过滤,滤液经过酸化,结晶干燥得成品。

2. 根据权利要求1所述的催化加氢法制备M酸的方法,其特征在于步骤(1)所述的碱液为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或碳酸钾溶液。

3. 根据权利要求1要求所述的催化加氢制备M酸的方法,其特征在于步骤(1)所述碱的加入量为硝基物当量,水与3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸质量比为3-10:1。

4. 根据权利要求1要求所述的催化加氢制备M酸的方法,其特征在于步骤(3)所述催化剂为负载有金属的活性炭(自制催化剂)。

5. 根据权利要求1要求所述的催化加氢制备M酸的方法,其特征在于步骤(3)所述催化剂加入量为3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸质量的0.1-3%,氢气通入量保持还原釜压力为0.3-1.0Mpa,反应温度为50-100℃,搅拌转速为150-200转。

6. 根据权利要求1要求所述的催化加氢制备M酸的方法,其特征在于步骤(4)所述酸化调节pH值为4-5,结晶温度为常温。

一种催化氢化法生产M酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机酸的生产方法,具体的说是一种催化氢化法生产M酸的方法。

背景技术

[0002] M酸是重要的染料、医药中间体,主要用于合成溴氨蓝3R及活性艳蓝K-3R等,国外需求量较大。文献中涉及3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸还原制备M酸共有三种途径:即铁粉还原、肼还原和加氢还原三条路线。采用铁粉还原法生产M酸,成本较低,生产已较成熟,但劳动条件差,铁泥造成的环境污染严重,一般已不采用。印度学者Gowda 用肼甲酸盐作为还原剂,用铁粉还原也取得了成功,但至今只是在实验室中实验,要进一步在工业大规模生产应用尚有待时日。从产品质量和环保角度考虑,加氢还原是首选路线。

发明内容

[0003] 本发明针对国内M酸的现状,提供了一种催化加氢法生产M酸的方法。此方法具有工艺简单、无污染,由3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸制备M酸附加值高等特点。

[0004] 本发明是根据催化加氢法研发出的工艺,其特点在于本方法采用催化氢化法,所得产品质量提高,收率增高,成本降低,生产稳定,适合工业化大生产,且本方法采用环境友好的反应介质,可实现催化剂和溶剂的循环利用,无三废排出,减轻了环境压力。

[0005] 下面具体阐述实现本发明目的的技术方案:

(1)用碱液溶解3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸,配置质量百分含量为5-30%的3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸溶液。

[0006] (2)将溶液加入到氢化反应釜内,加入3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸质量0.5-5%的催化剂,通入氢气,压力控制在0.3-1.0Mpa,温度控制在50-100℃,搅拌转速150-200r/min,进行氢化反应反应。

[0007] (3)将反应液过滤,滤液加入酸调节pH值为4-5,降温至常温,离心烘干得成品。

[0008] 本发明所得成品M酸,外观呈现白色,长期放置不变色,含量在99%以上,收率95%以上。

[0009] 本发明提供了一种温度和压力相对较低,且转化率相对较高,可实现催化剂连续套用的方法,可大幅度地降低成本,提高产量,安全性高,适用于工业化大规模生产,且无三废污染,属于环境友好工艺。采用水作为溶剂,来源广泛,成本低,又不会产生污染,安全性高,并且水能和物料在一定条件下完全相容,有显著的经济效益和社会效益。以贵金属负载作为催化剂,仅仅负载一种金属,减少了金属的使用,降低了成本,催化剂在水中可促进反应的进行,使反应条件温和,所得产品质量好。所用的水和催化剂均可循环利用,大大降低了生产成本,并且无三废污染。

[0010] 本发明经过对工艺的改进,采用水-金属/活性炭催化剂体系,虽然负载金属比传统的镍催化剂贵,但经过反复试验,发现催化剂在反应中可循环套用,套用次数可达数十次以上,本发明中催化剂套用后,新加入的催化剂仅为原先量的1/10左右,大大降低,这样

从整体上催化剂的使用量远小于单次使用量,成本降低,与传统催化剂价格相当,克服了贵金属作为催化剂成本高的技术难题,且所用的溶剂为水,来源广泛,也可循环套用,不会污染环境,是环境友好型溶剂。

[0011] 具体实施措施:

下面通过具体实施例对本发明进行进一步的阐述,应该明白的是,下述说明仅是为了解释本发明,并不对其内容进行限制。

[0012] 下述实施例以本公司连续化生产设备为例,详细阐述本发明的工艺过程,所用主要原料为:3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸(工业级,99%)、氢气(工业级,99.9%)、金属/C催化剂(自制);所用主要设备为:精制釜(5m³);氢化釜(5m³),计量槽(5m³),酸化釜(5m³),过滤器(精密)。

[0013] 本发明所用的水为去离子水,所用催化剂为负载在活性炭上的金属(自制)。虽该系列催化剂价格稍贵,但由于活性较高,用量较少,已在工业上普遍应用,但在3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸生产M酸的工艺中却未见报道。

[0014] 实施例1:

以400公斤3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸为例,所用催化剂为负载贵金属自制催化剂,生产过程中使用催化剂的总量为原料的0.1-5%(0.4-20公斤),水总量为原料的3-10倍(1200-4000公斤),在氢化前,3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸、水和催化剂投入釜的顺序如下:

1、把3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸400公斤,水1200-4000公斤加入反应釜,通过加入氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾或碳酸钠等,调节反应液pH值为7-8,气体置换。

[0015] 2、通入氢气,氢化反应开始,控制反应温度为50-100℃,控制反应压力为0.3-1.0Mpa。

[0016] 3、反应结束过滤催化剂,滤液通过加入盐酸、硫酸等酸化剂,调节其pH值为4-5,有大量结晶析出,待晶体全部析出后,过滤、滤饼烘干,得到成品M酸。

[0017] 4、按照上述方法制得的产品进行分析,3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸的转化率为100%,M酸的选择性为99.6%,M酸含量为99.9%,收率为96.5%。

[0018] 实施例2:

以400公斤间3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸生产M酸为例,生产过程中使用的催化剂为负载贵金属的自制催化剂,用量为3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸0.1-5%(0.4-20公斤),水总量为原料的3-10倍(1200-4000公斤),在连续生产时,3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸、水和催化剂是按照(一)的顺序加入,为考察工艺的稳定性,连续进行五次实验,其结果为表1如下:

表1 自制催化剂催化下制备M酸实验结果

编号	3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸转化率%	M酸选择性%	含量%	收率%
1	100	99.6	99.8	97.5
2	100	99.8	99.7	98.6
3	100	99.7	99.9	96.9
4	100	99.9	99.8	97.8
5	100	99.7	99.9	98.5

反应条件：温度50-100℃，压力0.3-1.0Mpa，ph7-8。

[0019] 从表上看出，3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸转化率为100%，M酸的选择性在99.5%以上，成品含量在99.7%以上，收率在97%以上。

[0020] 实施例3：

以400 公斤3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸生产M酸为例，生产过程中使用催化剂为负载贵金属自制催化剂，用量为3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸的0.1-5%(0.4-10公斤)，水总量为原料的3-10倍(1200 -4000公斤)，在连续生产时，按照实施例1 的生产工艺进行反应，不同的是催化剂进行循环套用。每一釜反应结束，压滤完催化剂后，将催化剂反吹进反应釜内，补加0.1-1.0公斤的催化剂，经行催化剂的循环套用。催化剂开始套用后，新催化剂的加入量大为减少，仅为原来的5%-25%，大大降低了成本，经大量生产实验，此催化剂可连续套用十次以上。

[0021] 为了降低催化剂用量，节约成本，现按照实施例2 的方法进行了催化剂套用实验，每次补加新催化剂的量是硝基物的0.1%(即原来催化剂使用量的10%)，连续套用五次，结果见表2。

[0022]

表 2 自制催化剂催化下制备 M 酸实验结果

编号	3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸转化率%	氨基苯甲酸选择性%	含量%	收率%
1	100	99.5	99.6	97.5
2	100	99.7	99.5	98.6
3	100	99.7	99.7	98.9
4	100	99.6	99.6	97.8
5	100	99.5	99.6	96.5

反应条件:温度50-100℃,压力0.3-1.0Mpa,ph7-8。

[0023] 从表上看出,3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸转化率为100%,M酸的选择性在99.5%以上,成品含量在99.7%以上,收率在97%以上,与不套用的结果基本一致,但催化剂的用量和生产成本却可以大幅度下降。

[0024] 施例4:

以400公斤3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸为例,所用催化剂为负载贵金属自制催化剂,生产过程中使用催化剂的总量为原料的0.1-5%(0.4-20公斤),水总量为原料的3-10倍(1200-4000公斤),在氢化前,3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸、水和催化剂投入釜的顺序如下:

1、把3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸400公斤,水1200-4000公斤加入反应釜,通过加入氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾或碳酸钠等,调节反应液ph值为7-8,气体置换。

[0025] 2、通入氢气,氢化反应开始,控制反应温度为50-100℃,控制反应压力为0.3-1.0Mpa。

[0026] 3、反应结束,过滤回收催化剂,回收的催化剂循环使用。

[0027] 4、滤液通过加入盐酸、硫酸等酸化剂,调节其ph值为4-5,有大量结晶析出,待晶体全部析出后,过滤、滤饼烘干,得到成品M酸。

[0028] 5、结晶后过滤出的滤液,经减压蒸馏浓缩,进一步析出结晶,在浓缩之前加入无机类抗氧化剂,以防止溶液中的M酸氧化。浓缩的水和蒸馏出的水,加入氢化釜,进行循环套用,避免环境污染和资源浪费。

[0029] 6、按照上述方法制得的产品进行分析,3,5-二硝基-2,4,6-三甲基苯磺酸的转化率为100%,M酸的选择性为99.6%,M酸含量为99.9%,收率为96.5%。随着上述生产步骤的重复进行,催化剂和水进行着大量的套用和重复利用的工作,避免了环境污染和资源浪费。