



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104974047 B

(45)授权公告日 2017.02.15

(21)申请号 201410131356.9

RU 2485094 C1,2013.06.20,

(22)申请日 2014.04.03

WO 2007116111 A1,2007.10.18,

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104974047 A

Ken-ichi Shimizu等.Size- and support-dependent silver cluster catalysis for chemoselective hydrogenation of nitroaromatics.《Journal of Catalysis》.2010,第270卷

(43)申请公布日 2015.10.14

(73)专利权人 长春工业大学

地址 130012 吉林省长春市朝阳区延安大街2055号

Avelino Corma等.Transforming Nonselective into Chemoselective Metal Catalysts for the Hydrogenation of Substituted Nitroaromatics.《Journal of the American Chemical Society》.2008,第130卷

(72)发明人 孟祥春 种芬芬

(51)Int.Cl.

C07C 211/45(2006.01)

C07C 209/36(2006.01)

B01J 23/644(2006.01)

审查员 方庭

(56)对比文件

CN 101260044 A,2008.09.10,

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

硝基苯乙烯催化加氢制备氨基苯乙烯的方法

(57)摘要

本发明涉及硝基苯乙烯催化加氢制备氨基苯乙烯的方法。该方法在绿色溶剂H₂O、乙醇、正庚烷、H₂O-乙醇或H₂O-正庚烷中,以Pt/SnO₂-Sb₂O₃为催化剂,催化硝基苯乙烯在35~120℃加氢制备氨基苯乙烯。Pt/SnO₂-Sb₂O₃对生成氨基苯乙烯具有高选择性,在H₂O、乙醇和正庚烷中,氨基苯乙烯的选择性分别为>97%、>95%和>96%;在H₂O中反应速率最高,氨基苯乙烯的收率>97%。反应过程没有苯羟胺等有害中间体的累积。Pt/SnO₂-Sb₂O₃对氨基苯乙烯加氢几乎没有催化活性,因此在反应物完全转化后,氨基苯乙烯的收率不随时间的延长而下降。

1. 硝基苯乙烯催化加氢制备氨基苯乙烯的方法,其特征在于,将溶剂、硝基苯乙烯、催化剂Pt/SnO₂-Sb₂O₃加入反应器中,溶剂与硝基苯乙烯的质量比为(0.5~50):1,硝基苯乙烯与催化剂的质量比为(1~100):1,拧紧反应器,室温下用高纯氮气吹扫5min,排除反应器内的空气,而后将反应器加热至35~120℃,充入0.1~8MPa H₂,开启搅拌,反应5~240min;

所述的硝基苯乙烯为3-硝基苯乙烯和4-硝基苯乙烯;

所述的溶剂为下述之一:H₂O、乙醇、正庚烷、任意比例的H₂O-乙醇混合物、任意比例的H₂O-正庚烷混合物;

所述的催化剂为Pt/SnO₂-Sb₂O₃,Pt的质量含量为0.1~3%,Sb与Sn的摩尔比为(0~0.2):1。

2. 按照权利要求1所述的硝基苯乙烯催化加氢制备氨基苯乙烯的方法,其特征在于,所述的催化剂的载体为由共沉淀方法制备的SnO₂-Sb₂O₃,Sb与Sn的摩尔比为(0~0.2):1。

3. 按照权利要求1所述的硝基苯乙烯加氢催化制备氨基苯乙烯的方法,其特征在于,所述的催化剂Pt/SnO₂-Sb₂O₃,Pt的质量含量为0.1%~3%。

4. 按照权利要求1所述的硝基苯乙烯催化加氢制备氨基苯乙烯的方法,其特征在于,所述的催化剂Pt/SnO₂-Sb₂O₃在350~500℃煅烧3~6h。

5. 按照权利要求1所述的硝基苯乙烯催化加氢制备氨基苯乙烯的方法,其特征在于,所述的催化剂Pt/SnO₂-Sb₂O₃用H₂或H₂-N₂混合气在200~250℃还原2h。

6. 按照权利要求1所述的硝基苯乙烯催化加氢制备氨基苯乙烯的方法,其特征在于,所述的反应器加热温度为35~120℃。

硝基苯乙烯催化加氢制备氨基苯乙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硝基苯乙烯催化加氢制备氨基苯乙烯的方法。具体涉及以Pt/SnO₂-Sb₂O₃为催化剂,在绿色溶剂H₂O、乙醇、正庚烷、H₂O-乙醇或H₂O-正庚烷体系中,催化硝基苯乙烯选择性加氢制备氨基苯乙烯的方法。

背景技术

[0002] 氨基苯乙烯是芳胺类化合物的一种,是生产医药、稳定剂、杀菌剂、杀虫剂、除草剂等重要化工产品的中间体。

[0003] 硝基苯乙烯催化加氢是制备氨基苯乙烯的有效方法。硝基苯乙烯分子中,硝基和乙烯基团均易被加氢还原,研发对硝基加氢具有较高活性、而对乙烯基团加氢具有较低活性的催化剂,是提高氨基苯乙烯收率的关键。另外,加氢过程应设法避免产生苯羟胺等有害中间体的累积。目前,用于该反应的催化剂有:CoS₃、Co₃O₄、Fe₂O₃等化合物以及Au、Ag、Pt等金属催化剂。在甲醇中,以CoS₃催化50g硝基苯乙烯加氢5h,获得37g氨基苯乙烯,摩尔收率为92.6%(US4051177)。该催化剂存在的不足之处是,在加氢反应过程中,产生含硫副产物,降低了产品质量,并且限制了溶剂的再利用。另外,反应过程中产生硫化氢等挥发性强的含硫化合物,这在大规模工业化合成的情况下,可能造成严重的安全问题。CN1149287A公开了以Pb改性的负载Pt为催化剂、铁盐为助催化剂、季胺碱为共助催化剂,制备含有不饱和碳-碳键取代基的芳胺化合物的方法。Pt等贵金属催化剂经过磷化合物改性后,也可催化芳烃硝基化合物加氢,制备氨基苯乙烯等多种芳胺化合物,向反应体系中加入钒或铁的化合物,能有效抑制有害中间体苯羟胺的累积(US6258982,W09813331)。上述使用Pt催化剂的两种方法,需要向反应体系中加入铁盐、钒和磷的化合物等额外物质,这将增加操作的复杂性和产物的分离难度。在甲苯中采用Au/TiO₂、Au/Fe₂O₃,或在四氢呋喃中采用Ag/Al₂O₃催化硝基苯乙烯加氢,不需任何添加剂,反应过程没有苯羟胺的累积,氨基苯乙烯的收率可达94%~96%(W02007116111,(Corma,Serna,Science,2006),JP2011036748,(Shimizu,Miyamoto et al.,J. Catal.,2010))。以TiO₂、Fe₂O₃和活性炭负载的5%Ni、0.2%Pt、1%Ru等金属催化剂,经450℃还原后,在甲苯中催化硝基苯乙烯加氢,氨基苯乙烯的收率为70%~94%。提高金属负载量,将导致催化剂选择性降低,例如,以0.2%Pt/TiO₂为催化剂,氨基苯乙烯的收率为92%;若采用2%Pt/TiO₂,收率降至55%(W02009071727,(Corma,Serna et al.,J. Am. Chem. Soc.,2008))。通过高温热分解方法制备的Co₃O₄和Fe₂O₃催化剂,在四氢呋喃或四氢呋喃-水溶剂中,110~120℃可催化合成包括氨基苯乙烯在内的多种芳胺化合物(DE102012209634,(Westerhaus,Jagadeesh et al.,Nat. Chem.,2013),(Jagadeesh,Surkus et al.,Science,2013))。

[0004] 目前,加氢制备氨基苯乙烯存在以下主要问题:(1)反应多在甲苯、四氢呋喃等有毒有害、易挥发有机溶剂中进行。(2)上述的CoS₃、Co₃O₄、Fe₂O₃以及Au、Ag等催化剂,活性较低,反应需要较高的温度(110~160℃)和较长的时间。(3)W02009071727公开的方法,即利用高温还原产生的金属与载体间的强相互作用修饰金属中心的方法,有如下不足:高温还

原后,催化剂活性显著下降;另外,金属负载量较低,若提高金属负载量,将导致催化剂选择性明显下降。(4)上述Au、Ag等催化剂,对氨基苯乙烯C=C键加氢有活性,因此,在反应物完全转化后,继续延长反应时间,生成的氨基苯乙烯将进一步加氢转化,导致其收率降低,这增加了生产中控制反应的难度((Shimizu,Miyamoto et al.,J. Catal.,2010),(Shimizu,Miyamoto et al.,J. Phys. Chem. C,2009))。

发明内容

[0005] 本发明涉及在绿色溶剂H₂O、环境可接受溶剂乙醇、正庚烷、H₂O-乙醇或H₂O-正庚烷中,以Pt/SnO₂-Sb₂O₃为催化剂,催化硝基苯乙烯选择性加氢制备氨基苯乙烯的方法。

[0006] 本发明采用的技术方案是:将溶剂(水、乙醇、正庚烷、水-乙醇或水-正庚烷)、硝基苯乙烯、Pt/SnO₂-Sb₂O₃催化剂加入反应器中,溶剂与硝基苯乙烯的质量比为(0.5~50):1,硝基苯乙烯与催化剂的质量比为(1~100):1,催化剂中Pt的质量含量为0.1~3%,拧紧反应器,室温下用高纯氮气吹扫5min,排除反应器内的空气,而后将反应器加热至35~120℃,优选50~90℃,充入0.1~8MPa H₂,优选0.5~4MPa H₂,开启搅拌,反应5~240min,得到氨基苯乙烯。

[0007] 所述的硝基苯乙烯为3-硝基苯乙烯和4-硝基苯乙烯。

[0008] 所述的Pt/SnO₂-Sb₂O₃催化剂采用如下方法制备:将一定配比的SnCl₄、SbCl₃的盐酸混合液,与氨水同时滴加至聚乙烯醇水溶液中,调节pH值为3.5,制得SnO₂-Sb₂O₃的前驱体沉淀化合物,将该化合物于80~150℃干燥后,研成粉末,在马弗炉中500~800℃煅烧3~6h,获得载体SnO₂-Sb₂O₃,其中Sb与Sn的摩尔比为(0~0.2):1;采用等体积浸渍法或过量浸渍-超声法将H₂PtCl₆或Pt(NH₃)₄Cl₂负载至SnO₂-Sb₂O₃上,催化剂中Pt的质量含量为0.1%~3%;采用过量浸渍-超声法时,将SnO₂-Sb₂O₃粉末倒入体积过量的H₂PtCl₆或Pt(NH₃)₄Cl₂溶液中,将该浆液超声30min,而后在50℃水浴中搅拌,直至粘稠状取出;经80~120℃干燥、350~500℃煅烧3~6h后,用H₂或H₂-N₂混合气在200~250℃还原2h,用于反应。

[0009] 本发明具有如下优点:(1)H₂O是绿色溶剂,乙醇和正庚烷是环境可接受溶剂,采用H₂O、乙醇、正庚烷为反应介质,降低了甲苯、四氢呋喃等有害溶剂对环境造成的污染。采用H₂O-乙醇或H₂O-正庚烷为溶剂,可进一步减少乙醇和正庚烷的用量。

[0010] (2)Pt/SnO₂-Sb₂O₃对硝基加氢具有较高活性,而对乙烯基双键加氢无催化活性,因此可催化硝基苯乙烯高选择性加氢生成氨基苯乙烯,氨基苯乙烯最高选择性>97%;在反应物完全转化后,即使继续延长反应时间,氨基苯乙烯的收率几乎不下降,这降低了规模化生产中控制反应的难度。

[0011] (3)催化剂中Pt的负载量可在较宽范围变化,增加Pt的负载量,不会使氨基苯乙烯的选择性降低。

[0012] (4)无需对催化剂进行改性,也不需要向反应体系中加入任何添加剂。

[0013] (5)反应过程没有苯羟胺、亚硝基化合物、偶氮化合物等有害中间体的累积。

[0014] 综上所述,采用Pt/SnO₂-Sb₂O₃催化剂,在H₂O、乙醇、正庚烷、H₂O-乙醇或H₂O-正庚烷中催化硝基苯乙烯加氢制备氨基苯乙烯,是一种高效、安全和绿色环保的工艺过程。

具体实施方式

[0015] 实施例1 3-硝基苯乙烯加氢

[0016] 在50mL高压反应釜中加入5mL H₂O、0.25g 3-硝基苯乙烯、0.15g还原的催化剂Pt/SnO₂-Sb₂O₃,Pt的质量含量为0.5%,Sb与Sn的摩尔比为0.1:1,采用等体积浸渍法负载Pt,反应前催化剂在H₂中250℃还原2h。拧紧反应釜,室温下用高纯N₂吹扫5min,排除反应釜内的空气。反应釜于50℃恒温水浴预热15min,充入4MPa H₂,开启搅拌,反应3h。将反应釜冷却降温,反应产物经甲苯萃取,用气相色谱分析。硝基苯乙烯转化率为96.7%,氨基苯乙烯选择性为98.1%。

[0017] 实施例2 3-硝基苯乙烯加氢

[0018] Pt的质量含量为1.0%,反应时间为2h,其它条件同实施例1。硝基苯乙烯转化率为98.2%,氨基苯乙烯选择性为98.4%。

[0019] 实施例3

[0020] 反应时间为4h,催化剂及其他条件同实施例2。硝基苯乙烯转化率为100%,氨基苯乙烯选择性为97.3%。

[0021] 由实施例2和实施例3可知,延长反应时间,氨基苯乙烯选择性几乎不变,表明Pt/SnO₂-Sb₂O₃对目标产物氨基苯乙烯加氢几乎没有催化活性。

[0022] 实施例4 3-硝基苯乙烯加氢

[0023] Pt的质量含量为2.0%,反应时间为1h,其他条件同实施例1。硝基苯乙烯转化率为91.7%,氨基苯乙烯选择性为98.1%。

[0024] 实施例5 3-硝基苯乙烯加氢

[0025] 催化剂Pt/SnO₂-Sb₂O₃采用过量浸渍-超声法制备,Pt的质量含量为0.5%,其它条件同实施例1。硝基苯乙烯转化率为100%,氨基苯乙烯选择性为97.6%。

[0026] 实施例6 3-硝基苯乙烯加氢

[0027] 溶剂为5mL正庚烷,催化剂及其他条件同实施例1,反应产物经乙醇稀释后用气相色谱分析。硝基苯乙烯转化率为82.4%,氨基苯乙烯选择性为96.3%。

[0028] 实施例7 4-硝基苯乙烯加氢

[0029] 在50mL高压反应釜中加入5mL乙醇、0.25g 4-硝基苯乙烯、0.15g还原的催化剂Pt/SnO₂-Sb₂O₃,催化剂及其它条件同实施例1,反应产物经乙醇稀释后用气相色谱分析。硝基苯乙烯转化率为97.6%,氨基苯乙烯选择性为95.6%。

[0030] 实施例8 3-硝基苯乙烯加氢

[0031] 溶剂为5mL H₂O-正庚烷,H₂O与正庚烷的体积比为1:1,催化剂Pt/SnO₂-Sb₂O₃采用过量浸渍-超声法制备,Pt的质量含量为0.5%,Sb与Sn的摩尔比为0.025:1,反应时间为2h,其它条件同实施例1。硝基苯乙烯转化率为90.4%,氨基苯乙烯选择性为97.4%。

[0032] 实施例9 3-硝基苯乙烯加氢

[0033] 反应温度为120℃,H₂压为1 MPa,反应时间为50min,催化剂及其它条件同实施例1。硝基苯乙烯转化率为100%,氨基苯乙烯选择性为94.7%。