

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050642.7

[51] Int. Cl.
C07C 209/36 (2006.01)
C07C 211/52 (2006.01)

[43] 公开日 2008年9月17日

[11] 公开号 CN 101265194A

[22] 申请日 2008.4.24

[21] 申请号 200810050642.7

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 赵凤玉 孟祥春 才淑霞

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公
司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 4 页

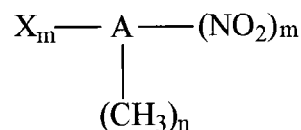
[54] 发明名称

卤代芳烃硝基化合物催化加氢制备卤代芳胺的方法

[57] 摘要

本发明涉及催化卤代芳烃硝基化合物选择加氢制备卤代芳胺的方法。该方法在 $scCO_2$ 中，采用非贵金属 Ni 催化剂，催化卤代芳烃硝基化合物在低温 31 - 100℃ 选择性加氢制备卤代芳胺。在 $scCO_2$ 中，卤代芳烃硝基化合物的 -NO₂ 基团的加氢速率明显快于乙醇中的速率，并且脱卤反应受到显著抑制，可以实现卤代芳胺的选择性大于 99%。Ni 催化剂的成本低于贵金属催化剂；同时，Ni 催化剂具有铁磁性，为采用外加磁场进行反应器操作和催化剂分离提供了可能。

1、卤代芳烃硝基化合物催化加氢制备卤代芳胺的方法，其特征在于步骤和条件如下：
所述的卤代芳烃硝基化合物具有如下分子结构：



式中，A 代表苯，X 为 F, Cl, Br, I, n=0~2, m=1~2；

所述的金属 Ni 催化剂为下述的催化剂中的任意一个：TiO₂、Al₂O₃、SiO₂、SiO₂-Al₂O₃、ZrO₂、Fe₂O₃、活性炭、纳米碳纤维或碳纳米管载体上负载的 Ni 催化剂，Raney Ni 催化剂，负载或非负载的非晶态 Ni 基催化剂，采用金属阳离子对上述金属催化剂进行修饰后的催化剂；

将卤代芳烃硝基化合物、金属 Ni 催化剂加入反应器中，卤代芳烃硝基化合物与催化剂的质量比为 (3:1) ~ (500:1)，催化剂中 Ni 的质量含量为 1~50%，拧紧反应器，室温下用高纯氮吹扫 3 min，再用 2 MPa 的 H₂ 置换 2 次，排除反应器内的空气，而后将反应器加热至 32~100 °C，充入 0.1~8 MPa H₂，再加入 7.4~25 MPa CO₂，启动搅拌，反应 5~200 min。

2、如权利要求 1 所述的卤代芳烃硝基化合物催化加氢制备卤代芳胺的方法，其特征在于，所述的卤代芳烃硝基化合物为氯代硝基苯、溴代硝基苯或二氯代硝基苯。

3、如权利要求 1 所述的卤代芳烃硝基化合物催化加氢制备卤代芳胺的方法，其特征在于，所述的排除反应器内的空气，而后将反应器加热至 35~60 °C。

卤代芳烃硝基化合物催化加氢制备卤代芳胺的方法

技术领域

本发明涉及卤代芳烃硝基化合物催化加氢制备卤代芳胺的方法。具体涉及以具有铁磁性的非贵金属 Ni 为催化剂，催化卤代芳烃硝基化合物在超临界二氧化碳（scCO₂）介质中加氢制备卤代芳胺的方法。

背景技术

卤代芳胺类化合物是生产农药、医药、染料、颜料及石油溶剂等重要化工产品的中间体。

卤代芳烃硝基化合物催化加氢是制备卤代芳胺的有效方法。目前，催化加氢方法遇到的主要问题是：（1）卤代芳烃硝基化合物催化加氢过程常伴有脱氯反应发生，抑制脱氯反应是防止设备腐蚀、提高卤代芳胺收率、影响过程经济性的关键因素之一。此前关于提高卤代芳胺选择性的研究多在有机溶剂中进行，集中于催化剂的制备、修饰（CN1199935，CN101069847，EP647472，EP595124，EP494568，(Chen, Wang et al., Chem. Commun., 2005)，(Xing, Qiu et al., J. Catal., 2007)，(Xiong, Chen et al., Catal. Commun., 2007)，(Zhang, Wang et al., J. Catal., 2005))和向反应体系中添加脱卤抑制剂(US4020107, JP48056633, JP53147033, EP473552, EP325892, EP409709)两方面。（2）催化加氢过程使用大量易挥发性有机溶剂，造成环境污染，增加了产品分离工序的负担。另外，目前工业上大规模应用的加氢反应体系（H₂、卤代芳烃硝基化合物及有机溶剂）易燃易爆，增加了生产过程的风险性。

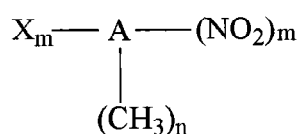
采用绿色反应介质替代有机溶剂的研究取得一定进展，但还面临诸多挑战。专利 WO9730967 公开了以甲醇为改性溶剂，硝基苯、硝基甲苯、硝基二甲苯、二硝基甲苯和对甲基硝基苯甲酸盐等非卤代芳烃硝基化合物在超临界流体（二氧化碳、乙烷、丙烷）中催化加氢的方法。JP2004277409 公开了以贵金属 Pt 为催化剂，在 scCO₂ 介质中，卤代芳烃硝基化合物加氢制备卤代芳胺的方法。CO₂ 无毒、阻燃、来源丰富，scCO₂ 是有望替代有机溶剂的绿色反应介质。Pt、Au、Ag 等贵金属资源有限，工业生产中应用贵金属催化剂将大幅增加卤代芳胺的生产成本。迄今为止，采用非贵金属催化剂，在 scCO₂ 介质中，催化卤代芳烃硝基化合物加氢制备卤代芳胺的研究尚未见报道。

发明内容

本发明涉及以非贵金属 Ni 为催化剂活性组分，在 scCO₂ 介质中，催化卤代芳烃硝基化合物选择加氢制备卤代芳胺的方法。

该催化卤代芳烃硝基化合物选择加氢制备卤代芳胺的方法的步骤和条件如下：

所述的卤代芳烃硝基化合物具有如下分子结构：



式中，A 代表苯，X 为 F, Cl, Br, I, $n=0\sim 2$, $m=1\sim 2$ ；优选氯代硝基苯、溴代硝基苯或二氯代硝基苯；

所述的金属 Ni 催化剂为下述的催化剂中的任意一个：TiO₂、Al₂O₃、SiO₂、SiO₂-Al₂O₃、ZrO₂、Fe₂O₃、活性炭、纳米碳纤维或碳纳米管载体上担载的 Ni 催化剂，Raney Ni 催化剂，负载或非负载的非晶态 Ni 基催化剂，采用金属阳离子对上述金属催化剂进行修饰后的催化剂；

将卤代芳烃硝基化合物、金属 Ni 催化剂加入反应器中，卤代芳烃硝基化合物与催化剂的质量比为 (3:1) ~ (500:1)，催化剂中 Ni 的质量含量为 1~50%，拧紧反应器，室温下用高纯氮吹扫 3 min，再用 2 MPa 的 H₂ 置换 2 次，排除反应器内的空气，而后将反应器加热至 32~100 °C，优选 35~60 °C，充入 0.1~8 MPa H₂，再加入 7.4~25 MPa CO₂，启动搅拌，反应 5~200 min。

反应产物经有机溶剂稀释后用气相色谱分析。

所述的催化剂可以采用浸渍、共沉淀、溶胶-凝胶、离子交换、合金经碱液沥滤以及化学还原等方法制备。

本发明具有如下优点：(1) 以 scCO₂ 为反应介质，一方面消除了有机溶剂对环境造成的污染；另外，CO₂ 与产物的分离十分简单，CO₂ 可循环使用，是对温室气体 CO₂ 的利用。

(2) CO₂ 为阻燃物质，以 scCO₂ 为反应介质，降低了操作过程发生燃烧爆炸等生产事故的风险。

(3) H₂ 在有机溶剂中的溶解度甚微，采用多相催化剂在有机溶剂中进行加氢反应，通常需要克服较大的传质阻力。而在 scCO₂ 中进行反应，H₂、CO₂ 和反应物形成均一相，不存在气液、液固界面，大幅降低了传质阻力。

(4) 与在有机溶剂中进行的反应相比，在 scCO₂ 中进行卤代硝基苯加氢反应，脱卤反应受到显著抑制，可高选择性的制备卤代芳胺类化合物。可以实现卤代芳胺的选择性大于 99%。

(5) Ni 为非贵金属，采用 Ni 为活性组分，有效降低了催化剂成本。此外，镍为铁磁性物质，可以利用催化剂的磁性质，采用外加磁场的方式进行反应器操作、催化剂分离回收等。

综上所述，采用 Ni 催化剂，在 scCO₂ 中进行卤代芳烃硝基化合物的催化加氢反应，是制备卤代芳胺的一种经济高效和环境友好的工艺过程。

具体实施方式

实施例 1 邻氯代硝基苯 (o-CNB) 加氢

在 50 ml 不锈钢反应釜中加入 1.5 g o-CNB, 150 mg 还原的 Ni/TiO₂-I 催化剂, Ni/TiO₂-I 催化剂采用硝酸镍溶液浸渍 TiO₂ 粉末的方法制备，催化剂中 Ni 的质量含量为 15%。拧紧

反应釜，室温下用高纯氮吹扫 3 min，再用 2 MPa 的 H₂ 置换 2 次，排除反应釜内的空气。反应釜于 35 °C 的恒温水浴中预热 20 min，而后加入 4 MPa H₂，10.5 MPa CO₂，开启搅拌，35 °C 反应 50 min，产物经乙醇稀释后用气相色谱分析。o-CNB 的转化率为 82%，邻氯代苯胺选择性为 99.8%。

对比例 1

反应体系中加入 6 MPa CO₂，其它条件同实施例 1。35 °C 反应 50 min，o-CNB 的转化率为 64.5%，邻氯代苯胺选择性为 99.5%。

对比例 2

在 50 ml 反应釜中加入 10 ml 乙醇，1.5 g o-CNB，150 mg 催化剂，催化剂同实施例 1。拧紧反应釜，室温下用高纯氮吹扫、H₂ 置换后，反应釜于 35 °C 的恒温水浴中预热 20 min，而后加入 4 MPa H₂，开启搅拌，35 °C 反应 50 min，产物用气相色谱分析。o-CNB 的转化率为 35.7%，邻氯代苯胺选择性为 69.9%。

实施例 2 间氯代硝基苯 (m-CNB) 加氢

在 50 ml 反应釜中加入 1.5 g m-CNB，150 mg 催化剂，催化剂同实施例 1。拧紧反应釜，室温下用高纯氮吹扫、H₂ 置换后，反应釜于 35 °C 的恒温水浴中预热 20 min，而后加入 4 MPa H₂，11 MPa CO₂，开启搅拌，35 °C 反应 80 min，产物经乙醚稀释后用气相色谱分析。m-CNB 的转化率为 100%，间氯代苯胺选择性为 99.5%。

实施例 3 对氯代硝基苯 (p-CNB) 加氢

在 50 ml 反应釜中加入 1.5 g p-CNB，150 mg 催化剂，催化剂同实施例 1。拧紧反应釜，室温下用高纯氮吹扫、H₂ 置换后，反应釜于 35 °C 的恒温水浴中预热 20 min，而后加入 4 MPa H₂，11 MPa CO₂，开启搅拌，35 °C 反应 30 min，产物用气相色谱分析。p-CNB 的转化率为 50.5%，对氯代苯胺选择性为 99.2%。

实施例 4 邻氯代硝基苯(o-CNB)加氢

在 50 ml 反应釜中加入 1.5 g o-CNB，100 mg 还原的 Ni/Al₂O₃ 催化剂，Ni/Al₂O₃ 采用共沉淀方法制备，催化剂中 Ni 的质量含量为 41%。室温下用高纯氮吹扫、H₂ 置换后，反应釜于 35 °C 的恒温水浴中预热 20 min，而后加入 4 MPa H₂，10.5 MPa CO₂，开启搅拌，35 °C 反应 31 min，产物经乙醇稀释后用气相色谱分析。o-CNB 的转化率为 62%，邻氯代苯胺选择性为 97.0%。

实施例 5 邻氯代硝基苯(o-CNB)加氢

在 50 ml 反应釜中加入 1.5 g o-CNB, 150 mg 还原的 Ni/TiO₂-II 催化剂, Ni/TiO₂-II 催化剂的制备方法如下: 采用 Ni(NH₃)₆²⁺ 溶液浸渍 TiO₂ 粉末, 催化剂经干燥后, 使用前用 H₂ 还原, 催化剂中 Ni 的质量含量为 7.9%。拧紧反应釜, 室温下用高纯氮吹扫、H₂ 置换后, 反应釜于 35 °C 的恒温水浴中预热 20 min, 而后加入 4 MPa H₂, 8 MPa CO₂, 开启搅拌, 35 °C 反应 50 min, 产物经乙醇稀释后用气相色谱分析。o-CNB 的转化率为 66%, 邻氯代苯胺选择性为 99%。