

二氯乙烷连续催化氨化合成乙二胺

邓信忠, 裴世红, 程 怡, 王晓冰, 李 磊, 朱 虹, 戴 玺, 郭瓦力*

(沈阳化工大学, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:以二氯乙烷为原料、氯化亚铜和 2,2-联吡啶为催化剂, 连续制备乙二胺。通过单因素实验考察了影响因素, 通过响应面实验设计优化了工艺条件, 适宜的工艺条件为: 反应温度 120 °C, 反应压力 4 MPa, 氨烷比 24.4, 催化剂加入量 0.48 g, 氨水质量分数 60%, 双催化剂质量比 1:1, 反应停留时间 7 min, 在该工艺条件下乙二胺的收率为 64.24%。与间歇工艺相比, 连续催化氨化法制备乙二胺明显提高了收率, 缩短了反应周期, 降低了物耗, 减少了氯化氢、氨气在空气中的逸散引起的环境污染, 反应条件温和、安全性高。

关键词:二氯乙烷 连续 催化氨化 乙二胺

中图分类号:TQ413.26 **文献标识码:**A

乙二胺是一种重要的化工原料, 广泛应用于医药、染料、农药等行业。以二氯乙烷和氨水为原料的二氯乙烷(EDC)法是目前乙二胺工业生产主要方法, 其产量约占世界总产量的 60%; 此外还有乙醇胺(MEA)法、环氧乙烷(EO)法等。二氯乙烷法的优点是原料易得、反应快速、副产物多乙烯多胺和哌嗪等是高附加值产品。目前工业生产方法均为间歇操作, 存在反应条件苛刻、生产周期长、乙二胺收率较低、反应产物氯化氢对设备腐蚀严重、三废排放量大等缺点^[1]。笔者研究了以二氯乙烷和氨水为原料的催化氨化连续合成乙二胺的新工艺, 旨在解决目前间歇操作生产周期长、乙二胺收率低等问题, 实现二氯乙烷的高效生产。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

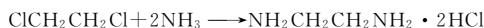
1,2-二氯乙烷, 化学纯, 天津博迪化工股份有限公司; 氨水, 化学纯, 天津市大茂化学试剂厂; 液氨, 工业级; 氯化亚铜, 化学纯, 沈阳市新西试剂厂; 2,2-联吡啶, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司。

乙二胺连续制备实验装置, 自制; Agilent6890N 型气相色谱仪(全自动进样器, SE-54 毛细柱, FID 检测器), 安捷伦科技有限公司。

1.2 反应原理

二氯乙烷氨化合成乙二胺由二氯乙烷和氨水液相直接反应完成, 工业上采用质量分数 65% 的氨水, $n(\text{氨水}) : n(\text{二氯乙烷}) = 30 : 1$, 反应温度

为 90~160 °C, 压力 4.9 MPa, 乙二胺的收率为 50% 左右^[2]。主反应为:



二氯乙烷氨化反应属于快速、放热反应, 主产物乙二胺为连串反应的中间产品, 反应生成的乙二胺碱性强于无机氨, 所以会继续与二氯乙烷反应生成二乙烯三胺(DETA)、三乙烯四胺(TE-TA)以及其他多乙烯多胺^[3-7]。

1.3 实验装置

二氯乙烷为原料连续催化氨化制备乙二胺的工艺流程示意图如图 1。

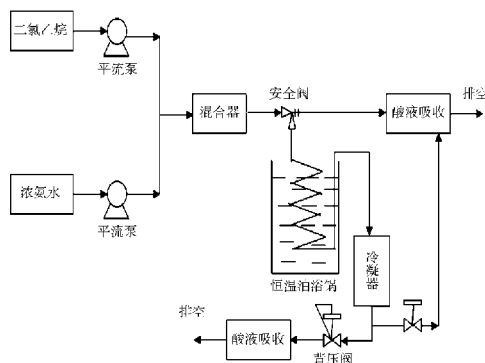


图1 合成乙二胺工艺流程

1.4 催化剂的确定

实验采用 2,2-联吡啶和氯化亚铜双催化剂

收稿日期: 2012-08-03; 修改稿收到日期: 2012-12-24。

作者简介: 邓信忠(1988-), 硕士。E-mail: dengxinzhongox@sina.com。

基金项目: 辽宁省教育厅科研项目(LT2010086)。

* 通信联系人, E-mail: gw13730@yahoo.com.cn。

体系^[8],以提高二氯乙烷氨化生成乙二胺的选择性。其中的氯化亚铜起抗氧化作用和配位络合作用,2,2-联吡啶主要起配位络合作用。

1.5 连续操作步骤

1)用纯氨气和质量分数为25%的稀氨水配制高浓度氨水。

2)设置好平流泵流量、反应温度、反应压力等工艺条件。

3)开启平流泵将原料氨水、二氯乙烷和催化剂连续输入反应器中进行实验。

4)取样进行色谱分析。

1.6 单因素实验

考察氨水质量分数、催化剂加入量、双催化剂质量比、氨烷比、反应温度、反应压力、反应时间的单因素实验,为响应面实验做准备。

1.7 响应面实验设计

在单因素的基础上,采用 Box-Behnken 实验设计对工艺条件进行4因素3水平响应面分析,以乙二胺的收率为响应值。

2 结果与讨论

2.1 连续催化氨化反应规律及影响因素

2.1.1 氨水质量分数的影响

在催化剂加入量(以每62.65 g二氯乙烷的加入量计)0.5 g,双催化剂 $m(2,2\text{-联吡啶}) : m(\text{氯化亚铜}) = 1 : 1$,氨烷比20.37,反应温度120℃,反应压力3 MPa,反应时间6.93 min的条件下考察氨水质量分数的影响,结果见图2。

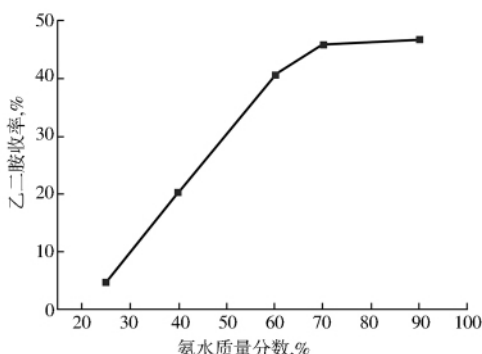


图2 乙二胺收率与氨水质量分数关系

由图2可知:随着氨水质量分数的增大,乙二胺的收率先不断增大,当氨水质量分数到达60%后,乙二胺的收率变化不大。所以氨水质量分数确定为60%。

2.1.2 催化剂加入量的影响

在氨水质量分数60%, $m(2,2\text{-联吡啶}) : m$

(氯化亚铜)=1 : 1,氨烷比20.37,反应温度120℃,反应压力3 MPa,反应时间6.93 min的条件下考察催化剂加入量的影响,结果见图3。

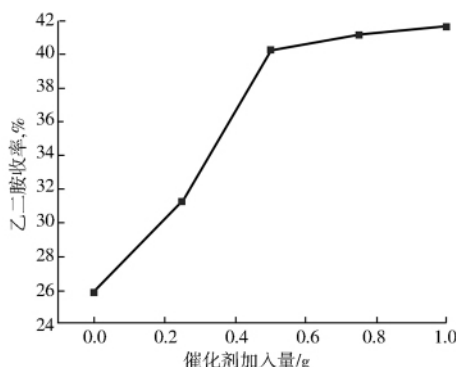


图3 乙二胺收率与催化剂加入量关系

由图3可知:乙二胺的收率随着催化剂加入量的增加而变大。当不加入催化剂时,在该工艺条件下乙二胺的收率为26%左右;加入催化剂后,乙二胺的收率明显增大。

2.1.3 双催化剂质量比的影响

保持其他条件不变,考察双催化剂质量比的影响,结果见图4。由图4可知:在催化剂总质量一定的条件下,目的产物乙二胺的收率随着2,2-联吡啶质量的增加而增大,当 $m(2,2\text{-联吡啶}) : m(\text{氯化亚铜}) = 1 : 1$ 时,催化效果最佳。

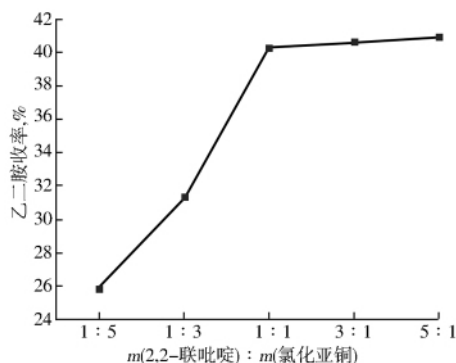


图4 乙二胺收率与双催化剂质量比关系

2.1.4 氨烷比的影响

保持其他条件不变,考察氨烷比的影响,结果见图5。由图5可知:随着氨烷比的增大,乙二胺的收率先增大后减小。氨烷比过低,体系中含水相对较少,反应生成的大量盐在溶液中达到饱和后,会以晶体析出,造成管路堵塞。采用过量氨水来合成乙二胺,增加二氯乙烷与氨碰撞的机会,促进反应进行,又有助于生成盐的溶解。但过量的氨水又将进一步和目的产物乙二胺反应,生成更多副产物,导致乙二胺的收率变小。由实验结果

可以看出最佳氨烷比为 20 左右。

2.1.5 反应温度的影响

保持其他条件不变,考察反应温度的影响,结果见图 6。

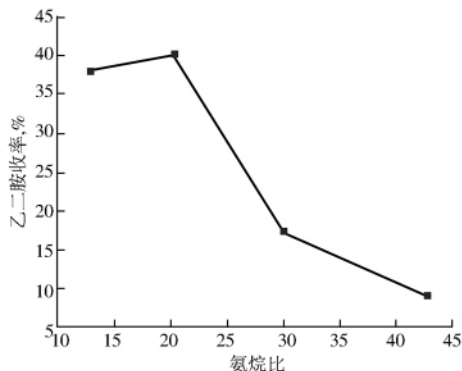


图 5 乙二胺收率与氨烷比关系

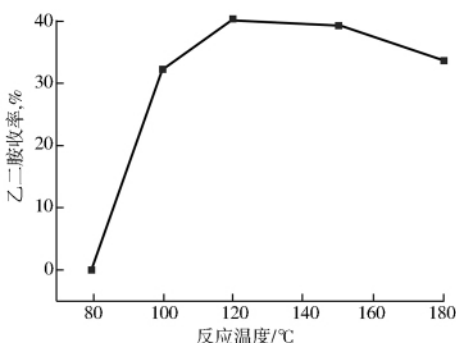


图 6 乙二胺收率与反应温度关系图

由图 6 可知:随着反应温度的升高,乙二胺的收率先增大后减小。由阿伦尼乌斯公式及反应速率的定义可知,温度升高反应速率加快,所以在 80 至 120 °C 温度范围内,乙二胺的收率随着温度的升高而变大。然而二氯乙烷氨化反应是一个放热反应,过高的温度不利于目的产物乙二胺的生成,但却促进了其他副反应,因此乙二胺收率有所减小。

2.1.6 反应压力的影响

保持其他条件不变,考察反应压力的影响,结果见图 7。

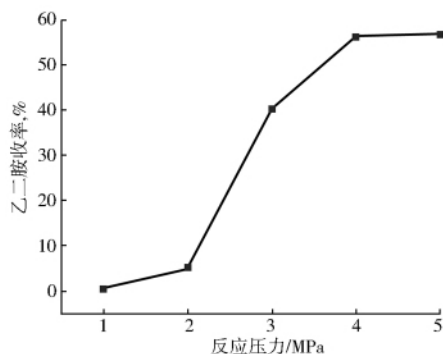


图 7 乙二胺收率与反应压力关系

由图 7 可知:随着反应压力的增大,乙二胺的收率增大。二氯乙烷氨化合成乙二胺为液液相应,反应压力低时,氨从液相逸出进入空间,减少了液相中反应物量,不利于反应进行,致使乙二胺收率下降。高压下氨以液相存在,促进反应进行。由实验结果可看出:当反应压力达到 4 MPa 后,随着反应压力的增加,乙二胺的收率基本不变。

2.1.7 反应停留时间的影响

保持其他条件不变,考察反应停留时间的影响,结果见图 8。

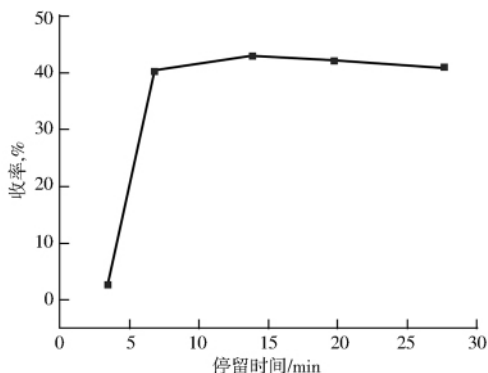


图 8 乙二胺收率与停留时间关系图

由图 8 可知:随着反应停留时间的增长,乙二胺的收率先增大后基本不变。二氯乙烷氨化反应为快速反应,反应停留时间过短,反应未充分进行,随着反应停留时间的增加,二氯乙烷和氨水反应更加充分,故反应停留时间在 3~7 min 内,目的产物乙二胺的收率不断增加,反应停留时间达到 7 min 后,乙二胺的收率基本不随停留时间变化,说明反应在 7 min 左右,反应基本进行完全。含辅助操作时间在内的间歇操作时间约为 2~3 h,连续操作可在 7 min 内完成,反应生产周期明显缩短,效率可大大提高。

2.2 适宜反应条件的确定

根据单因素实验阶段各参数的影响变化情况,选取反应温度、反应压力、氨烷比、催化剂加入量进行响应面实验,其真实值分别用 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 表示,按照下式对因子进行编码。借助 Design-Expert 7.0.0 软件确定最优工艺条件。

$$Z_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X}$$

式中: Z_i —自变量编码值; X_i —自变量真实值; X_0 —实验中心点自变量真实值; ΔX —自变量变化步长。

实验因数和水平见表 1。按照 Box-Behnken 实验设计,进行了 29 组实验,结果见表 2。

表 1 Box-Behnken 试验设计因数和水平编码表

因素	代码		水平		
	编码值	真实值	-1	0	1
反应温度/℃	Z_1	X_1	100	120	140
反应压力/MPa	Z_2	X_2	2	3.5	5
氨烷比	Z_3	X_3	12	21	30
催化剂质量/g	Z_4	X_4	0.25	0.5	0.75

表 2 Box-Behnken 试验结果

序号	X_1	X_2	X_3	X_4	Y
1	1	0	-1	0	34.5
2	1	0	1	0	38.28
3	0	0	0	0	56.293 4
4	-1	0	0	-1	38.959 9
5	0	0	0	0	56.293 4
6	0	1	0	1	60.022 5
7	-1	0	-1	0	31.304 7
8	0	1	-1	0	17.560 5
9	1	1	0	0	69.92
10	0	-1	-1	0	28.696 3
11	0	1	0	-1	50.870 5
12	-1	1	0	0	35.237 7
13	0	0	-1	-1	23.788 3
14	1	-1	0	0	25.9
15	0	0	-1	1	56.293 4
16	0	0	0	0	56.293 4
17	-1	0	1	0	31.304 7
18	0	0	0	0	56.293 4
19	0	-1	0	1	10.486 2
20	0	0	1	-1	16.765 8
21	0	-1	1	0	26.732 1
22	0	0	1	1	45.606 3
23	-1	0	0	1	39.298 1
24	1	0	0	1	24.573 3
25	0	0	0	0	56.293 4
26	-1	-1	0	0	26.408 9
27	0	-1	0	-1	11.766 5
28	0	1	1	0	47.288 5
29	1	0	0	-1	54.722 5

经多种拟合模型比对,确定采用包括两交互作用因子在内的二次多项式模型:

$$Y = -341.827\ 83 + 4.079\ 07X_1 - 5.128\ 60X_2 + 4.722\ 00X_3 + 328.500\ 27X_4 + 0.293\ 26X_1X_2 + 5.250\ 00E - 003X_1X_3 - 1.524\ 37X_1X_4 + 0.586\ 89X_2X_3 + 6.954\ 87X_2X_4 - 0.407\ 18X_3X_4 - 0.017\ 769\ X_{12} - 5.354\ 41X_{22} - 0.168\ 44\ X_{32} - 148.231\ 73\ X_{12}$$

由上述模型预测出乙二胺的预测收率为 64.496%,对应的最优工艺条件为:反应温度 120℃,反应压力 4 MPa,氨烷比 24.38,催化剂加入量 0.48 g;氨水质量分数 60%,双催化剂质量比 1:1,反应停留时间 6.93 min。

对上述条件进行适当圆整后,进行了验证性实验,乙二胺实际收率为 64.2%,预测值与实际值的相对误差为 0.4%。

与间歇操作相比,连续催化氨化乙二胺收率由 50%提高至 64.2%,收率明显提高;反应时间由 2~3 h 降至 7 min,显著降低了反应时间;反应压力由间歇操作的 4.9 MPa 将为 4 MPa,反应条件更加温和,更加安全;连续反应产物始终在反应器内,大大减轻了副产物氯化氢在空中的逸散,减少了对设备的腐蚀和对环境的污染;氨烷比由 30 降至 24,减少了物耗,也减少了在空气中的逸散。

3 结 论

a. 以二氯乙烷为原料连续催化氨化制备了乙二胺,适宜工艺条件为:反应温度 120℃,反应压力 4 MPa,氨烷比 24.4,催化剂加入量 0.48 g;氨水质量分数 60%,双催化剂质量比 1:1,反应停留时间 7 min,在该工艺条件下乙二胺的收率为 64.24%。

b. 二氯乙烷连续催化氨化法制备乙二胺明显提高了收率,缩短了反应周期,降低了物耗,减少由于氯化氢、氨气在空气中的逸散引起的环境污染,反应条件更温和,安全性更高。

参 考 文 献

[1] 王彦明,姚晓龙,王建明. 乙二胺合成及分离工艺进展[J]. 广州化工,2010,38(10):49.
[2] 张海江. 管道反应器合成乙二胺的工艺研究[D]. 浙江大学,2008.
[3] Steele C S. Ethylene amines from ethylene chloride and ammonia:DE ,2427440 [P]. 1975.
[4] Zagidullin R N. Amination method for the production of ethylenediamine and polyethylene polyamines from aqueous ammonia and 1,2-dichlorethane ;Russ,2226189 [P]. 2004.
[5] Su W Y. Decolorization of polyethylene polyamines using ruthenium;US, 5364971 [P]. 1994.
[6] Grice N J,Kniftion J F. Catalytic process for the preparation of linear polyethylenepolyamines with tungseophosphoric acid-ormolyb-dophosphoric acid on tritania catalysts; US, 4683335 [P]. 1987.
[7] 黄福贤. 亚乙基胺生产技术进展[J]. 精细石油化工,1997(2):46-51.
[8] 葛亮明. 制备乙撑胺产品的新工艺及其催化剂:中国,101862683 [P]. 2010-10-20.

2-氟-4,5-二氯硝基苯的合成

蒋锐¹, 董燕敏¹, 杨金会², 赵天生², 陈兴权^{1*}

(1. 常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 宁夏大学能源化工重点实验室, 宁夏 银川 750021)

摘要:以 4-氟苯胺为原料, 经乙酰化、氯代、水解、重氮化-桑德迈耳以及硝化合成了 2-氟-4,5-二氯硝基苯。乙酸酐为乙酰化试剂合成 4-氟乙酰苯胺, 收率为 95.9%; 4-氟乙酰苯胺再经 SO_2Cl_2 氯代反应, 合成 2-氯-4-氟乙酰苯胺, 收率为 79.1%; 2-氯-4-氟乙酰苯胺水解合成 2-氯-4-氟苯胺, 收率为 73.6%; 2-氯-4-氟苯胺经重氮化氯代制得 3,4-二氯氟苯, 收率为 48.0%; 3,4-二氯氟苯经硝化制得目的产物 2-氟-4,5-二氯硝基苯, 收率 74.9%。过程的总收率为 20.1%。

关键词: 2-氟-4,5-二氯硝基苯 中间体 合成

中图分类号: TQ246.3⁺8 **文献标识码:** A

2-氟-4,5-二氯硝基苯是一种重要的医药、农药中间体。可用于制备具有高抗菌活性的 6,7-二氯-2-氨基苯并咪唑二聚物^[1]; 合成作为受体激动剂来治疗神经紊乱的 7,8-二氯-11-哌嗪基-2-苯并[1,4]二氮杂卓^[2]; 此外, 尚能制备苯磺酰胺类化合物, 这是一种高效的 CCR2 类拮抗剂, 可显著地减少临床炎症^[3]; 近来, 亦有报道合成嘧啶羧酸及其衍生物, 如 2-(4,5-二氯-2-氟

苯基)-6-氨基-5-氯-4-嘧啶甲酸, 它们是一种广谱、高效的除草剂^[4]。目前未见有 2-氟-4,5-二氯硝基苯合成方法的报道, 因此, 开发一条合成路线十分必要。

收稿日期: 2012-08-22; 修改稿收到日期: 2012-12-07。

作者简介: 蒋锐(1987-), 硕士在读, 主要从事精细化学品合成方面的研究工作。E-mail: jiangrui870814@126.com。

基金项目: 国家自然科学基金(20962016)。

* 通信联系人, E-mail: chenxqnzu2163.com。

CONTINUOUS CATALYTIC SYNTHESIS OF ETHYLENEDIAMINE FROM DICHLOROETHANE AND AMMONIA

Deng Xinzong, Pei Shihong, Cheng Yi, Wang Xiaobing,

Li Lei, Zhu Hong, Dai Xi, Guo Wali

(Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: The continuous ethylenediamine preparation was realized by taking dichloroethane as raw material, cuprous chloride and 2,2-bipyridine as catalysts. The reaction regularity and influencing factors were studied by single factor experiments. The optimum reaction conditions were obtained by response surface methodology (RSM). Under the optimum conditions of reaction temperature 120 °C, reaction pressure 4 MPa, the ratio of ammonia to dichloroethane 24.4, the amount of catalyst 0.48 g, ammonia concentration 60%, the quality ratio of dual-catalyst 1 : 1, reaction time 7 min, the yield of ethylenediamine could be up to 64.24%. Compared with batch process, the yield of continuous process was significantly improved, the reaction time was shortened, material consumption was reduced, environmental pollution caused by the escape of ammonia and hydrogen chloride in the air was reduced. The operating condition and security got better. It can be proved that the continuous process is more efficient, energy conservation and environmentally friendly.

Key words: dichloroethane; continuous; amine and catalytic; ethylenediamine