

【文章编号】 1004-1540(2005)04-0325-03

2-甲基吡嗪的合成工艺改进

郑 杰¹, 赵贵财², 陈 欣³

(1. 中国计量学院 生命科学学院 浙江 杭州 310018; 2. 浙江大学 材料与化工工程学院, 浙江 杭州 310027
3. 广东省药品检验所, 广东 广州 510180)

【摘 要】 研究了以乙二胺和 1,2-丙二醇为原料合成 2-甲基吡嗪的工艺路线. 通过研究催化剂活性组分及配比、反应温度、反应载气、原料的配比等影响因素, 确立了 KB-207 催化剂具有较高的活性和选择性. 这种催化剂在 380 °C 下反应, 收率可达到 82.6%.

【关键词】 催化剂; 乙二胺; 1,2-丙二醇; 2-甲基吡嗪

【中图分类号】 O643.32+1; TQ460.4

【文献标识码】 A

Study on the synthesis of 2-methylpyrazine

ZHEN Jie¹, ZHAO Gui-cai², CHEN xin³

(1. College of Life Sciences, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China;
2. College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
3. Guangdong Institute for Drug Control, Guangzhou 510180, China)

Abstract: This process studies a preparing 2-methylpyrazine by vapor-gas phase heterogeneous catalytic dehydration-dehydrogenation reaction of ethylenediamine with propylene glycol. By changing the effects of active components, carry gas and the ratio of water in materials systematically, it is confirmed that KB-207 is an effective and selective catalyst. The catalyst is used at 380 °C with a yield of 82.6%.

Key words: catalyst; ethylenediamine; propylene glycol; 2-methylpyrazine

2-甲基吡嗪是一种重要的化工产品, 是一种食用香料, 可作食品添加剂^[1]; 它也是一种医药中间体, 可以制备抗结核药物吡嗪酰胺类医药产品的基本原料 2-氰基吡嗪^[2].

2-甲基吡嗪可以通过以乙二胺和丙二醇为原料进行环合反应合成^[3,4]. 另外还可以通过 2-甲基吡嗪脱氢^[5], 长链分子内环合^[6], 其他小分子环合^[7]如环氧丙烷与乙二胺合成^[8]等方法得到.

本文主要对以乙二胺和丙二醇为原料的环合反应进行研究, 重点考察 KB-207 催化剂的催化效果. 目前, 有关 KB-207 催化剂在 2-甲基吡嗪合成的应用还未见文献报道.

1 主要原料和仪器

环乙烷; 1,2-丙二醇; 乙二胺; 硝酸锌; 硝酸铜; 硝酸钡; 硝酸铬; 氨水; 以上均为分析纯. 固定

【收稿日期】 2005-07-03

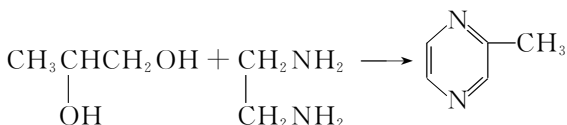
【作者简介】 郑 杰(1978—), 男, 浙江诸暨人, 助理工程师. 主要研究方向为有机合成.

床自备;102-G型气相色谱仪. 催化剂 KB-207, 四川亚联生产, 含 CuO 41.26%, ZnO 41.79%, Al₂O₃ 7.75%, 摩尔比 Zn:Cu = 1.01:1, 强度为 193 N/cm, 堆积比重为 12.2g/100ml, 所用粒度为 10~18 目.

2 实验部分

2.1 实验原理

以乙二胺和 1,2-丙二醇为原料, 通过气固相接触催化反应合成产品, 反应方程式如下:



2.2 催化剂的制备

2.2.1 Cu-Cr-Ba-O 催化剂的制备 称取重铬酸铵 37.8 克, 加入 169 ml 水, 配成溶液, 搅拌. 另称硝酸铜 65 g, 硝酸钡 7.8 g, 加入 225 ml 水中混合, 水浴加热使之全部溶解. 将此溶液倒入搅拌着的重铬酸铵溶液中, 静置分层, 真空抽滤, 所得滤饼用水洗涤后置于 75~80 °C 干燥箱中干燥, 焙烧分解, 冷却后用 10% 醋酸浸泡, 挤压成型, 置于 350 °C 马富炉中焙烧, 冷却后折成 3 mm 左右长度备用.

2.2.2 Cu-Zn-Ba-O 催化剂的制备 取硝酸铜 32.1 g, 硝酸锌 118.7 g, 硝酸铬 11.5 g, 混合后加入水 400 ml, 水浴加热至全部溶解, 将此溶液加入到搅拌着的 200 ml 28% 氨水中, 静置分层, 真空抽滤, 所得滤饼用水洗涤后置于 75~80 °C 干燥箱中干燥. 经研磨后加适量水挤压成型, 干燥后置于 350 °C 马富炉中焙烧, 备用.

2.3 实验方法

将一定量的催化剂装入不锈钢反应管中间段的恒温区, 其上、下两段填装瓷环. 1,2-丙二醇与乙二胺按摩尔比 1:1 配比再加入一定量水混匀后由计量泵输入, 在加热置预定温度的反应器中进行气固相接触催化反应, 产品经冷凝后收集, 废气经吸收后排出.

2.4 产品分析条件

气相色谱条件: 载气为氮气, 检测氢火焰, 气相色谱固定相为 G. D. X-102, 柱温为 160 °C, 气化室温度为 210 °C.

3 结果与讨论

3.1 原料配比的影响

采用 KB-207 催化剂, 在不同原料配比下所得结果如表 1 所示:

表 1 原料配比的影响

原料中水分含量/%	转化率/%	选择性/%	收率/%
0	38.4	85.0	33.0
30	63.2	92.8	58.7
40	75.8	74.9	56.8
50	74.9	68.2	51.1
63.2	76.4	43.3	33.1

对于理想反应, 乙二胺与 1,2-丙二醇为等摩尔反应, 所以控制反应原料配比为等摩尔. 同时由于纯原料浓度较高, 副反应较多, 加入一定量的水稀释原料. 对于整个反应是分子数增加的反应, 降低压力有利于提高平衡转化率. 加入水做稀释剂后, 不仅降低了各组分分压, 提高了平衡转化率, 而且可以消除催化剂表面结焦. 从表 1 中可以看出, 水蒸汽用量比增加, 1,2-丙二醇平衡转化率随之增加, 但达到 30% 以后, 增加缓慢. 从工业生产方面考虑, 能耗却大幅上升. 水分含量对于收率的另一个影响是对于液空速一定时, 汽化后的原料气在催化床层停留时间上的影响. 显然, 在催化剂表面活性中心足够的情况下, 当水分含量减少时, 停留时间缩短, 这样可以有效地避免产品进一步反应造成副产物增加, 选择性下降. 但过小的水分含量, 则可能由于表面活性中心数目的限制, 导致进入催化剂床层的原料部分来不及完全反应而流出反应器, 造成转化率下降. 所以, 控制一个好的收率及选择性指标, 合理地控制水分含量, 是十分必要的. 如表 1 所示, 在水分含量小的情况下, 随着水分的增加, 转化率大幅上升, 选择性变化不大. 合理的水分含量为 30~40%, 本文采用 40% 水分含量.

3.2 载气的影响

采用 KB-207 催化剂, 在不同载气流量下反应所得结果如表 2 所示.

表 2 载气的影响

氮气流量/ml/min	转化率/%	选择性/%	收率/%
0	80.5	77.1	62.1
40	86.7	80.9	70.2
60	83.7	75.2	63.0

实验中通入惰性气体,对降低分压、提高平衡转化率有利.由表2中可以看出,通入适量的氮气,反应的收率比不通入氮气或氮气流量过大时的收率高.催化活性物质是以活性金属单质和氧化物状态存在的,通入氮气能保证反应在惰性条件下进行,防止活性中心氧化,同时可使原料气在高速流速下被稀释.因此,采用40 ml/min流量氮气作为载气,从成本来看,也较为经济.

3.3 反应温度的影响

采用KB-207催化剂,在不同温度下反应,所得结果如表3所示:

表3 反应温度的影响

反应温度/°C	转化率/%	选择性/%	收率/%
347	74.9	89.5	67.0
380	84.9	97.3	82.6
410	84.3	95.9	80.8

由表3可知,随着反应温度增高,催化剂的活性增大,转化率增至最大,收率也随着提高.由于反应是吸热的,放适当提高反应温度对热力学平衡和反应速率都有利.温度太高,反应十分剧烈,选择性下降.如果温度太高又可能使催化剂烧结,从而引起催化剂失活.所以,最佳反应温度在380°C附近.

3.4 其他催化剂性质

3.4.1 Cu-Cr-Ba-O 催化剂的研究 由表4可知:反应温度较低时,反应的转化率、选择性都较低.随着反应温度增高,催化剂的活性增大,转化率增至最大,收率也随着提高.温度太高,反应十分剧烈,选择性下降.而到了400°C以上时选择性大幅度下降,这可能是由于温度太高引起了催化剂的烧结.此催化剂加入的BaO中和了部分酸中心,而脱水反应是在L酸中心上进行的,由于酸中心的减少,影响了催化剂的脱水性能.

表4 Cu-Cr-Ba-O 催化剂反应温度的影响

反应温度/°C	转化率/%	选择性/%	收率/%
360	39.0	63.4	24.7
375	61.2	73.9	45.2
405	69.3	37.1	25.7

3.4.2 Cu-Zn-Ba-O 催化剂的研究 从表5可以看出,随着反应温度的提高,催化剂活性提高.此催化剂收率不高,是由于BaO的加入降低了酸中心的数量及强度.ZnO的脱水功能比Cr₂O₃弱导致Cu-Zn-Ba-O催化剂的性能比Cu-Cr-Ba-O催化剂差.而温度上升能够提高酸中心的数量及强度,所以能够提高催化剂的活性.

表5 Cu-Zn-Ba-O 催化剂反应温度的影响

反应温度/°C	转化率/%	选择性/%	收率/%
347	39.0	29.4	11.5
377	55.6	33.1	18.4
400	66.5	44.0	29.3

4 结论

以乙二胺和1,2-丙二醇为原料,通过气固相接触催化合成2-甲基吡嗪是可行的.本文通过对KB-207、Cu-Zn-Ba-O、Cu-Cr-Ba-O的催化性能的初步研究发现,KB-207的催化效果远大于另两种催化剂.因此,催化剂选择KB-207,原料液中含水分40%时可得到较好的转化率和选择性,反应温度为380°C时有最高收率82.6%.

【参 考 文 献】

- [1] 周立山,冯亚青,宋红雨,等.2-甲基吡嗪的合成研究[J].天津大学学报,2001,34(5):694-697.
- [2] 金文清,陈金华,顾龙勋,等.2-甲基吡嗪氨氧化制2-氰基吡嗪研究[J].精细化工,2002,19(6):324-325.
- [3] 冯续,刘蓓华,高定基,等.吡嗪类化合物的制造方法[P].中国:发明专利申请公开说明书,CN 85105846,1986-07-09.
- [4] 周立山,冯亚青,曲红梅,等.2-甲基吡嗪的合成研究(I)-催化剂的研究[J].化学工业与工程,2001,18(5):266-268.
- [5] 徐克勋.精细有机化工原料及中间体手册[M].北京:化学工业出版社,1999.
- [6] 曲红梅,周立山,陈宏亮,等.2-甲基吡嗪的研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2001(3):22-23.
- [7] SUBRAHMANYAM M, PRADAD A R, KULKARNI S J, et al. Synthesis of 2-methylpyrazine and pyrazine using N-(2,3-dihydroxypropyl) ethylenediamine over chromite based catalysts[J]. Indian Journal of Chemistry, 1995, 34: 573-575.
- [8] 冯亚青,吴鹏,周立山,等.环氧丙烷与乙二胺合成2-甲基吡嗪的研究[J].化学工业与工程,2003,20(5):266-269.