

【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℃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℃ 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

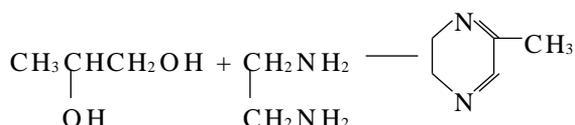
【作者简介】 郑杰(1978—), 男, 浙江诸暨人, 助理工程师. 主要研究方向为有机合成.

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

以乙二醇和 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 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 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 干燥箱中干燥.经研磨后加适量水挤压成型,干燥后置于 350 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,气化室温度为 210.

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/	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 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 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/	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/	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 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,顾龙勤,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()-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.