



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112300007 A

(43)申请公布日 2021.02.02

(21)申请号 201910682259.1

(22)申请日 2019.07.26

(71)申请人 中石化南京化工研究院有限公司

地址 210048 江苏省南京市六合区葛关路
699号

申请人 中国石油化工集团公司

(72)发明人 吴其建 王晓宁 陈永平 刘卓

(74)专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任
公司 32112

代理人 汤志武

(51)Int.Cl.

C07C 209/36(2006.01)

C07C 209/38(2006.01)

C07C 211/54(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

含4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液
的催化加氢方法

(57)摘要

本发明涉及催化加氢技术领域,公开了一种含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液的催化加氢方法。本发明提供一种加氢催化剂,实现缩合液在不加入加氢溶剂的条件下进行加氢反应,提高了4-氨基二苯胺的收率,克服了加入溶剂的缺陷,避免了溶剂回收的问题,节省了回收加氢溶剂的设备,节约了回收加氢溶剂的能耗,降低了生产成本,提高了经济效益。

1. 一种含4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液的催化加氢方法,其特征在于,以含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液为加氢处理对象,加入加氢催化剂,所述的加氢催化剂为掺杂铁、钼、钒的雷尼镍催化剂。

2. 根据权利要求1所述的一种含4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液的催化加氢方法,其特征在于:加氢温度为 $65^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$,氢气压力为 $1.0\text{MPa}\sim 3.0\text{MPa}$,得到含有4-氨基二苯胺的加氢还原液。

3. 根据权利要求1所述的一种含4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液的催化加氢方法,其特征在于:所述的加氢催化剂中铁的质量百分含量为 $0.1\sim 0.5\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种含4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液的催化加氢方法,其特征在于:所述的加氢催化剂中钼的质量百分含量为 $0.1\sim 0.2\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种含4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液的催化加氢方法,其特征在于:所述的加氢催化剂中钒的质量百分含量为 $0.1\sim 0.5\%$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种含4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液的催化加氢方法,其特征在于:所述的加氢催化剂中镍的质量百分含量为 $90\sim 95\%$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种含4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液的催化加氢方法,其特征在于:所述的加氢催化剂中铝的质量百分含量为 $2.5\sim 7.5\%$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种含4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液的催化加氢方法,其特征在于:所述的加氢催化剂用量为缩合液质量的 $1.5\sim 3.0\%$ 。

9. 根据权利要求2所述的一种含4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液的催化加氢方法,其特征在于:所述的氢气压力为 $1.3\text{MPa}\sim 2.5\text{MPa}$ 。

10. 根据权利要求1所述的一种含4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液的催化加氢方法,其特征在于:含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液是以苯胺、硝基苯为原料缩合反应所得。

含4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液的催化加氢方法

技术领域

[0001] 本发明属于精细化工技术领域,更具体涉及一种含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液的催化加氢方法。

背景技术

[0002] 4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺是制备4-氨基二苯胺的原料,4-氨基二苯胺是一种重要的精细化工中间体,广泛应用于橡胶助剂、染料、纺织及制药工业。

[0003] 在硝基苯法合成4-氨基二苯胺工艺中,首先在四甲基氢氧化铵催化作用下,以苯胺、硝基苯为原料缩合反应得到含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液,往缩合液中加入加氢反应溶剂,在骨架镍催化剂作用下,加氢还原得到含有4-氨基二苯胺的还原液,还原液萃取分离出水相和有机相,有机相精馏得4-氨基二苯胺。

[0004] 缩合液的催化加氢是制备4-氨基二苯胺的重要反应。在现有缩合液的催化加氢中催化剂主要分为两类,一类为镍系催化剂,一类为贵金属催化剂,镍系催化剂还原缩合液所用溶剂为甲醇,贵金属催化剂还原缩合液所用溶剂为水。

[0005] 无论是镍系催化剂还原缩合液所用溶剂甲醇还是贵金属催化剂还原缩合液所用溶剂水,都需要后续蒸馏处理,回收甲醇和水套用于还原反应,浓缩四甲基氢氧化铵溶液套用于缩合反应,蒸馏处理需要大量耗能,镍系催化剂还原缩合液所用溶剂为甲醇,甲醇易燃有毒,其蒸气与空气混合,能形成爆炸性混合物。

发明内容

[0006] 本发明目的意在克服现有技术的不足,提供一种含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液的催化加氢方法,同时提供一种加氢催化剂,该加氢催化剂能够不需要加入加氢还原溶剂,对缩合液加氢还原。

[0007] 本发明是通过如下技术方案来实现的:含4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液的催化加氢方法,其特征在于,以含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺缩合液为加氢处理对象,加入加氢催化剂,所述的加氢催化剂为掺杂铁、钼、钒的雷尼镍催化剂。

[0008] 所述加氢温度为65℃~80℃,氢气压力为1.0MPa~3.0MPa,得到含有4-氨基二苯胺的加氢还原液。

[0009] 本发明是以苯胺、硝基苯为原料,缩合反应所得的含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的缩合液为加氢处理对象。

[0010] 以苯胺、硝基苯为原料,缩合制备含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的缩合液时,本领域通常选用四甲基氢氧化铵作为缩合催化剂。

[0011] 所述加氢催化剂中掺杂的铁、钼、钒能有效阻止加氢催化剂表面镍被氧化,强化加氢催化剂的热稳定性,防止表面活性中心被破坏,增加加氢催化剂的表面积,增强加氢催化剂的抗毒性和强度,提高4-氨基二苯胺的收率。

[0012] 所述加氢催化剂中铁的质量百分含量为0.1~0.5%。

[0013] 所述加氢催化剂中钼的质量百分含量为0.1~0.2%。

[0014] 所述加氢催化剂中钒的质量百分含量为0.1~0.5%。

[0015] 所述加氢催化剂中镍的质量百分含量为90~95%。

[0016] 所述加氢催化剂中铝的质量百分含量为2.5~7.5%。

[0017] 所述加氢催化剂用量为缩合液质量的1.5~3.0%。

[0018] 所述的氢气压力优选为1.3MPa~2.5MPa。

[0019] 本发明方法采用掺杂铁、钼、钒的雷尼镍催化剂,不需要加入加氢溶剂,直接用缩合液还原,节省了回收加氢溶剂的设备,节约了回收加氢溶剂的能耗,降低了生产成本,提高了经济效益。

具体实施方式

[0020] 下面结合实施例对本发明加以详细描述。(下面实施例中百分含量为质量百分含量)。

[0021] 实施例1

取在四甲基氢氧化铵催化作用下,以苯胺、硝基苯为原料缩合反应所得的含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的200g缩合液加入反应釜中,加入3.0 g掺杂0.10%铁、0.15%钼、0.3%钒的雷尼镍催化剂到反应釜中进行加氢反应,反应温度75℃,氢气压力2.0 MPa,维持加氢温度和加氢压力,加氢55min后,加氢还原液用液相色谱分析,4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的转化率100%,4-氨基二苯胺的收率99.5%,套用5次后,掺杂铁、钼、钒的雷尼镍催化剂活性6.84mLH₂/g·min、比表面积101.6m²/g、晶粒尺寸4.36nm保持稳定。

[0022] 对比例1

取在四甲基氢氧化铵催化作用下,以苯胺、硝基苯为原料缩合反应所得的含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的200g缩合液加入反应釜中,加入3.0 g不掺杂铁、钼、钒的雷尼镍催化剂到反应釜中进行加氢反应,反应温度75℃,氢气压力2.0 MPa,维持加氢温度和加氢压力,加氢55min后,加氢还原液用液相色谱分析,4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的转化率80%,4-氨基二苯胺的收率76.0%。

[0023] 实施例2

取在四甲基氢氧化铵催化作用下,以苯胺、硝基苯为原料缩合反应所得的含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的200g缩合液加入反应釜中,加入3.0 g掺杂0.15%铁、0.20%钼、0.15%钒的雷尼镍催化剂到反应釜中进行加氢反应,反应温度80℃,氢气压力1.3 MPa,维持加氢温度和加氢压力,加氢58min后,加氢还原液用液相色谱分析,4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的转化率100%,4-氨基二苯胺的收率99.4%,套用5次后,掺杂铁、钼、钒的雷尼镍催化剂活性6.88mLH₂/g·min、比表面积102.1m²/g、晶粒尺寸4.33nm保持稳定。

[0024] 对比例2

取在四甲基氢氧化铵催化作用下,以苯胺、硝基苯为原料缩合反应所得的含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的200g缩合液加入反应釜中,加入3.0 g不掺杂铁、钼、钒的雷尼镍催化剂到反应釜中进行加氢反应,反应温度80℃,氢气压力1.3 MPa,维持加氢温度和加氢压力,加氢58min后,加氢还原液用液相色谱分析,4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的转化率82%,4-氨基二苯胺的收率77.5%。

[0025] 实施例3

取在四甲基氢氧化铵催化作用下,以苯胺、硝基苯为原料缩合反应所得的含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的200g缩合液加入反应釜中,加入6.0 g掺杂0.20%铁、0.10%钼、0.40%钒的雷尼镍催化剂到反应釜中进行加氢反应,反应温度65℃,氢气压力1.5 MPa,维持加氢温度和加氢压力,加氢60min后,加氢还原液用液相色谱分析,4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的转化率100%,4-氨基二苯胺的收率99.6%,套用5次后,掺杂铁、钼、钒的雷尼镍催化剂活性6.83mLH₂/g·min、比表面积102.4m²/g、晶粒尺寸3.98nm保持稳定。

[0026] 对比例3

取在四甲基氢氧化铵催化作用下,以苯胺、硝基苯为原料缩合反应所得的含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的200g缩合液加入反应釜中,加入6.0 g不掺杂铁、钼、钒的雷尼镍催化剂到反应釜中进行加氢反应,反应温度65℃,氢气压力1.5 MPa,维持加氢温度和加氢压力,加氢60min后,加氢还原液用液相色谱分析,4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的转化率78%,4-氨基二苯胺的收率75.7%。

[0027] 实施例4

取在四甲基氢氧化铵催化作用下,以苯胺、硝基苯为原料缩合反应所得的含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的200g缩合液加入反应釜中,加入4.5 g掺杂0.30%铁、0.20%钼、0.20%钒的雷尼镍催化剂到反应釜中进行加氢反应,反应温度70℃,氢气压力1.8 MPa,维持加氢温度和加氢压力,加氢55min后,加氢还原液用液相色谱分析,4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的转化率100%,4-氨基二苯胺的收率99.6%,套用5次后,掺杂铁、钼、钒的雷尼镍催化剂活性6.90mLH₂/g·min、比表面积102.8m²/g、晶粒尺寸4.31nm保持稳定。

[0028] 对比例4

取在四甲基氢氧化铵催化作用下,以苯胺、硝基苯为原料缩合反应所得的含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的200g缩合液加入反应釜中,加入4.5g不掺杂铁、钼、钒的雷尼镍催化剂到反应釜中进行加氢反应,反应温度70℃,氢气压力1.8 MPa,维持加氢温度和加氢压力,加氢55min后,加氢还原液用液相色谱分析,4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的转化率81%,4-氨基二苯胺的收率77.8%。

[0029] 实施例5

取在四甲基氢氧化铵催化作用下,以苯胺、硝基苯为原料缩合反应所得的含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的200g缩合液加入反应釜中,加入3.8g掺杂0.40%铁、0.10%钼、0.20%钒的雷尼镍催化剂到反应釜中进行加氢反应,反应温度75℃,氢气压力1.8 MPa,维持加氢温度和加氢压力,加氢52min后,加氢还原液用液相色谱分析,4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的转化率100%,4-氨基二苯胺的收率99.5%,套用5次后,掺杂铁、钼、钒的雷尼镍催化剂活性6.82mLH₂/g·min、比表面积103.9m²/g、晶粒尺寸4.35nm保持稳定。

[0030] 对比例5

取在四甲基氢氧化铵催化作用下,以苯胺、硝基苯为原料缩合反应所得的含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的200g缩合液加入反应釜中,加入3.8g不掺杂铁、钼、钒的雷尼镍催化剂到反应釜中进行加氢反应,反应温度75℃,氢气压力1.8 MPa,维持加氢温度和加氢压力,加氢52min后,加氢还原液用液相色谱分析,4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的转化率80%,4-氨基二苯胺的收率76.0%。

[0031] 实施例6

取在四甲基氢氧化铵催化作用下,以苯胺、硝基苯为原料缩合反应所得的含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的200g缩合液加入反应釜中,加入5.5g掺杂0.50%铁、0.10%钼、0.10%钒的雷尼镍催化剂到反应釜中进行加氢反应,反应温度65℃,氢气压力2.5 MPa,维持加氢温度和加氢压力,加氢53min后,加氢还原液用液相色谱分析,4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的转化率100%,4-氨基二苯胺的收率99.6%,套用5次后,掺杂铁、钼、钒的雷尼镍催化剂活性6.79mLH₂/g·min、比表面积105.3m²/g、晶粒尺寸4.37nm保持稳定。

[0032] 对比例6

取在四甲基氢氧化铵催化作用下,以苯胺、硝基苯为原料缩合反应所得的含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的200g缩合液加入反应釜中,加入5.5g不掺杂铁、钼、钒的雷尼镍催化剂到反应釜中进行加氢反应,反应温度65℃,氢气压力2.5 MPa,维持加氢温度和加氢压力,加氢53min后,加氢还原液用液相色谱分析,4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的转化率82%,4-氨基二苯胺的收率79.6%。

[0033] 实施例7

取在四甲基氢氧化铵催化作用下,以苯胺、硝基苯为原料缩合反应所得的含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的200g缩合液加入反应釜中,加入4.0g掺杂0.10%铁、0.10%钼、0.50%钒的雷尼镍催化剂到反应釜中进行加氢反应,反应温度78℃,氢气压力1.6 MPa,维持加氢温度和加氢压力,加氢50min后,加氢还原液用液相色谱分析,4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的转化率100%,4-氨基二苯胺的收率99.5%,套用5次后,掺杂铁、钼、钒的雷尼镍催化剂活性6.80mLH₂/g·min、比表面积101.7m²/g、晶粒尺寸4.34nm保持稳定。

[0034] 对比例7

取在四甲基氢氧化铵催化作用下,以苯胺、硝基苯为原料缩合反应所得的含有4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的200g缩合液加入反应釜中,加入4.0g不掺杂铁、钼、钒的雷尼镍催化剂到反应釜中进行加氢反应,反应温度78℃,氢气压力1.6 MPa,维持加氢温度和加氢压力,加氢50min后,加氢还原液用液相色谱分析,4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的转化率81%,4-氨基二苯胺的收率76.8%。

[0035] 本发明可用其它不违背本发明的精神或主要特征的具体形式来概述。因此,无论从哪点来看,本发明的上述实施方案都只能认为是对本发明的说明而不能限制本发明,权利要求书指出了本发明的范围,而上述的说明并未指出本发明的范围,因此,在与本发明的权利要求书相当的含意和范围内的任何变化,都应认为是包括在权利要求书的范围内。