

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C209/02
C07C209/36
C07C209/38
B01J 25/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 02155113.8

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 29 日 [11] 授权公告号 CN 1208309C

[22] 申请日 2002. 12. 17 [21] 申请号 02155113. 8
[71] 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
共同专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院
[72] 发明人 刘仲能 侯闽渤 吴晓玲 朱海燕
审查员 侯 曜

[74] 专利代理机构 上海浦东良风专利代理有限责
任公司
代理人 张惠明

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 用于还原硝基、亚硝基、偶氮或/和
氧化偶氮化合物的催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种用于还原硝基、亚硝基、偶氮或/和氧化偶氮化合物的催化剂，主要解决以往技术在还原硝基、亚硝基、偶氮或/和氧化偶氮化合物过程中，只能使用贵金属催化剂，使生产成本高，且偶氮或/和氧化偶氮化合物需额外分离后再氢化或使用骨架镍催化剂时，只能使用纯净原料，不能在强碱或强有机碱存在下反应的问题。本发明通过采用在骨架镍上负载稀土元素、选自磷、硫或硼中的至少一种以及选自锡、铝、钛、铋、砷、铬、钼、钨、镓、铜、或卤素中的至少一种助催化剂的技术方案，较好地解决了该问题，可用于还原硝基、亚硝基、偶氮或/和氧化偶氮化合物的工业生产中。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种用于还原硝基、亚硝基、偶氮或/和氧化偶氮化合物的催化剂，包括骨架镍、稀土元素、选自磷、硫或硼中的至少一种以及选自锡、铝、钛、铋、砷、铬、钼、钨、镓、铜、或卤素中的至少一种助催化剂，其中以相对于镍的重量比计，稀土元素的用量为 0~0.3%，选自磷、硫或硼中的至少一种的用量为 0.005~1%，选自锡、铝、钛、铋、砷、铬、钼、钨、镓、铜、或卤素中的至少一种的用量为 0.05~0.3%。

2、根据权利要求 1 所述用于还原硝基、亚硝基、偶氮或/和氧化偶氮化合物的催化剂，其特征在于稀土元素选自镨、钕、钐、铈或钕中的至少一种。

3、根据权利要求 1 所述用于还原硝基、亚硝基、偶氮或/和氧化偶氮化合物的催化剂，其特征在于以相对于镍的重量比计，稀土元素的用量为 0.005~0.2%。

4、根据权利要求 3 所述用于还原硝基、亚硝基、偶氮或/和氧化偶氮化合物的催化剂，其特征在于以相对于镍的重量比计，稀土元素的用量为 0.01~0.1%。

5、根据权利要求 1 所述用于还原硝基、亚硝基、偶氮或/和氧化偶氮化合物的催化剂，其特征在于以相对于镍的重量比计，选自磷、硫或硼中的至少一种的用量为 0.05~0.3%。

6、根据权利要求 5 所述用于还原硝基、亚硝基、偶氮或/和氧化偶氮化合物的催化剂，其特征在于以相对于镍的重量比计，选自磷、硫或硼中的至少一种的用量为 0.05~0.2%。

7、根据权利要求 1 所述用于还原硝基、亚硝基、偶氮或/和氧化偶氮化合物的催化剂，其特征在于以相对于镍的重量比计，选自锡、铝、钛、铋、砷、铬、钼、钨、镓、铜、或卤素中的至少一种的用量为 0.05~0.2%。

用于还原硝基、亚硝基、偶氮或/和 氧化偶氮化合物的催化剂

技术领域

本发明涉及一种用于还原硝基、亚硝基、偶氮或/和氧化偶氮化合物的催化剂，特别是关于适于强碱或强有机碱存在下，还原硝基、亚硝基、偶氮或/和氧化偶氮化合物的催化剂。

背景技术

硝基或亚硝基化合物加氢可还原成氨基化合物，例如4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺加氢可还原成4-氨基二苯胺。偶氮或/和氧化偶氮化合物加氢可还原成胺类化合物，例如偶氮苯或/和氧化偶氮苯加氢可还原成苯胺。在4-硝基二苯胺和4-亚硝基二苯胺的制备过程中本身会生成较大量的副产物偶氮苯或/和氧化偶氮苯，因此寻找到一种能同时使硝基、亚硝基、偶氮或/和氧化偶氮化合物加氢可还原成胺类化合物的催化剂，具有重要的经济和技术意义。

4-氨基二苯胺(4-aminodiphenylamine)又名对氨基二苯胺、N-苯基对苯二胺或RT培司，主要用于生产对苯二胺类橡胶防老剂4010NA、4020、4010及688等。此外还可用于合成蓝色盐VRT，用于染料、纺织、印刷及制药工业等方面。

4-氨基二苯胺的生产方法有十余种之多，目前已工业化的主要有苯胺法、甲酰苯胺法、二苯胺法和硝基苯法。这几种方法都要先合成4-硝基二苯胺或4-亚硝基二苯胺，然后还原得到4-氨基二苯胺。

苯胺法是以对硝基氯苯与苯胺为原料，在催化剂存在下缩合生成4-硝基二苯胺，经还原得到RT培司。该法缩合反应中不引入甲酸，不腐蚀设备，但反应温度高，反应转化率低，三废污染严重。

甲酰苯胺法以对硝基氯苯和苯胺为原料，先将苯胺甲酰化生成较活泼的甲酰苯胺，然后与对硝基氯苯缩合生成4-硝基二苯胺，再还原得到RT培司。该法在缩合反应中使用甲酸，对设备有腐蚀，而且增加生产成本，工艺流程长，三废污染严重，尤其含氯废水难以治理。

二苯胺法是以二苯胺为原料，先用亚硝酸盐使其亚硝化，制得N-亚硝基二苯胺，然后转位重排成4-亚硝基二苯胺，最后还原得RT培司。二苯胺法的缩合反应条件比较温和，产

品质量较好，但国内二苯胺的生产工艺比较落后，使得二苯胺量少价高，因此该法生产成本低，而且三废量较大。

苯胺法、甲酰苯胺法、二苯胺法都存在成本高，三废严重等问题。

硝基苯法是 1992 年孟山都公司发明的最新生产工艺(US5608111)，该法以硝基苯和苯胺为原料，在有机碱作用下生成 4-硝基二苯胺和/或 4-亚硝基二苯胺，所得混合物直接还原得到 RT 培司。该法与前述几种方法相比，具有反应温度低、能耗低、流程短、原料价廉易得、生产过程中不产生含氯废水等优点。该方法典型的工艺如下(US6140528，中国专利申请号 99807982.1)，具体工艺条件如下：

- 1、缩合：硝基苯和苯胺在四甲基氢氧化胺(TMAH)存在下于 20~80℃无氧条件下，经 2~20 小时反应偶合；
- 2、加氢还原：偶合反应混合物在铂碳或钯碳等贵金属催化剂存在下加氢还原，1、2 两步中会产生主要杂质氧化偶氮苯/偶氮苯和/或氢化偶氮苯，其含量约 1~25%(基于硝基苯)；
- 3、分离除去氢化催化剂，混合物分层得到两相，水相(含有 TMAH)可循环至缩合反应；
- 4、有机相减压精馏，分离除去苯胺和杂质偶氮苯或氢化偶氮苯，可得目的物；
- 5、前一步得到偶氮苯或氢化偶氮苯，再在贵金属催化剂和助催化剂的存在下加氢还原成苯胺，并回收套用至缩合反应。

该方法的主要缺点在于，缩合反应中生成的副产物氧化偶氮苯/偶氮苯，催化氢化时可能部分变为偶氮苯/氢化偶氮苯，同时缩合时未反应的硝基苯也可能在氢化时形成偶氮苯。虽然高浓度的酸会促进偶氮苯至苯胺的催化氢化，但酸还促进有害杂质联苯胺的形成。因此在该方法的条件下，由于缩合反应产物中存在大量的有机碱(TMAH)，加氢还原产物中会存在较多的偶氮苯或氢化偶氮苯，该部分杂质需单独处理。加氢还原产物在除去 TMAH、苯胺和成品 4-氨基二苯胺后，偶氮苯/氢化偶氮苯在独立的反应器中，在贵金属催化剂和助催化剂存在下加氢还原成苯胺，再回收套用至缩合反应。该方法虽然能回收偶氮苯，提高收率，但因此要增加设备和操作步骤，增加投资，增加成本，且偶氮苯/氢化偶氮苯分离也较难。

文献美国专利 US4535154 中介绍了一种硝基胺、硝基化合物、腈胺、偶氮或氧化偶氮化合物的还原。该文献中使用镍-铝合金作催化剂进行加氢还原，还原的产物收率也很高，但是该文献中没有涉及在强碱或强有机碱例如四甲基氢氧化铵介质存在下的加氢还原过

程。据试验证实，一般骨架镍催化剂在强碱或强有机碱下，催化剂很快会中毒失活，难以工业应用。

文献 DE2355737 中介绍了一种 4-氨基二苯胺的生产方法。它是以骨架镍为催化剂，以苯胺为溶剂，以纯净的 4-硝基二苯胺为原料加氢还原成 4-氨基二苯胺，同样没有涉及在强碱或强有机碱例如四甲基氢氧化铵存在下的加氢还原过程。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是以往文献在还原硝基、亚硝基、偶氮或/和氢化偶氮化合物过程中，主要使用贵金属催化剂，使生产成本提高，且偶氮或/和氢化偶氮化合物需额外分离后氢化，生产流程长，操作费用高或者使用骨架镍催化剂时，只能使用纯净原料，不能在强碱或强有机碱存在下反应，同样使生产流程较长，操作费用高的问题，提供一种新的用于还原硝基、亚硝基、偶氮或/和氢化偶氮化合物的催化剂。该催化剂具有能适应在强有机碱或强碱介质存在下，将硝基、亚硝基、偶氮或/和氢化偶氮化合物有效转化为氨基化合物，使整个生产流程缩短，操作费用低的特点。

为解决上述技术问题，本发明采用的技术方案如下：一种用于还原硝基、亚硝基、偶氮或/和氧化偶氮化合物的催化剂，包括骨架镍、稀土元素、选自磷、硫或硼中的至少一种以及选自锡、铝、钛、铋、砷、铬、钼、钨、镓、铜、或卤素中的至少一种助催化剂，其中以相对于镍的重量比计，稀土元素的用量为 0~0.3%，选自磷、硫或硼中的至少一种的用量为 0.005~1%，选自锡、铝、钛、铋、砷、铬、钼、钨、镓、铜、或卤素中的至少一种的用量为 0.05~0.3%。

上述技术方案中稀土元素优选方案为选自镨、钕、钐、铈或镱中的至少一种。以相对于镍的重量比计，稀土元素的用量优选范围为 0.005~0.2%，更优选范围为 0.01~0.1%。以相对于镍的重量比计，选自磷、硫或硼中的至少一种的用量优选范围为 0.05~0.3%，更优选范围为 0.05~0.2%。以相对于镍的重量比计，选自锡、铝、钛、铋、砷、铬、钼、钨、镓、铜、或卤素中的至少一种的用量优选范围为 0.05~0.2%。

本发明中催化剂制备方法如下：

首先将镍-铝合金先用所需反应量的氢氧化钠溶液进行反应，用水清洗至中性，然后加入所需量的助催化剂成份进行改性，经水洗、乙醇洗涤 2~3 次并保存在乙醇中。

本发明中，本发明人意外地发现，使用改性的骨架镍催化剂不但能高效地将硝基、亚硝基、偶氮或/和氧化偶氮化合物高效地加氢还原成氨基化合物，例如将 4-硝基二苯胺和 4-亚硝基二苯胺加氢可还原成 4-氨基二苯胺，将偶氮苯或/和氧化偶氮苯还原成苯胺，而且

在强碱或强有机碱例如四甲基氢氧化铵介质存在下，将它们高效地加氢还原，而催化剂保持优良的稳定性。因此使用本发明的改性骨架镍催化剂与以往的贵金属催化剂相比，首先催化剂的生产成本大大降低，另外实现了在含强碱或强有机碱介质存在下的高效加氢还原，使偶氮或/和氧化偶氮化合物不再需额外分离后再氢化，从而使生产流程缩短，操作费用降低；使用本发明的改性骨架镍催化剂与以往骨架镍催化剂相比，克服了以往骨架镍催化剂在强碱或强有机碱存在下易中毒、失活，只能适用纯净原料，从而使生产流程长，操作费用高的问题，取得了较好的技术效果。

下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。

具体实施方式

【实施例 1】

在 0.3 升高压釜中投入含有四甲基氢氧化铵的缩合反应液(重量百分比组成为：苯胺 48.9%，4-亚硝基二苯胺 30.1%，4-硝基二苯胺 7.0%，吩嗪 0.35%，偶氮苯 7.6%，四甲基氢氧化铵 6.5%)100 克，45 克苯胺，20 克水和 4 克改性骨架镍催化剂(干基)。用氮气置换三次，再用氢气置换两次。保持釜内氢压为 2.5MPa，升温至 70℃，反应 2 小时，搅拌速度为 300 转/分。改性骨架镍催化剂中包含硼、钨和锡，其中以相对于 Ni 的重量比计，Ni：P：W：Sn 为 100：0.15：0.1：0.05。反应结束后冷却，滤去催化剂，分离水相后，反应液油相经 HPLC 色谱分析结果：4-氨基二苯胺 22.30%，吩嗪 0.26%，苯胺 76.44%，其余为水。产物中无偶氮苯、氢化偶氮苯和其它副产物。4-硝基二苯胺和 4-亚硝基二苯胺转化率 100%，4-氨基二苯胺收率 94.5%(对于硝基苯)。

使用上述过滤回收的催化剂，以上述同样的条件，反复使用 20 次后，反应结果为：产物中无偶氮苯、氢化偶氮苯和其它副产物。4-硝基二苯胺和 4-亚硝基二苯胺转化率 100%，4-氨基二苯胺收率 94.0%(对于硝基苯)。

【实施例 2~5】

按照实施例 1 的各个操作步骤及条件，只是改变催化剂的组成，其反应结果列于表 1。

【比较例 1】

按照实施例 1 的各个操作步骤，只是改变催化剂的组成，其反应结果列于表 1。

表 1

序 号	改性骨架镍催化剂组成 (重量比计)	4-硝基二苯胺和 4-亚硝基二苯胺转化率%		4-氨基二苯胺收率% (对于硝基苯)	
		第一次使用	使用 20 次后	第一次使用	使用 20 次后
实施例 1	Ni ₁₀₀ P _{0.15} W _{0.1} Sn _{0.05}	100	100	94.5	94.0
实施例 2	Ni ₁₀₀ P _{0.1} Pr _{0.01} Cr _{0.05} Sn _{0.1} B _{0.20}	100	100	96.5	96.3
实施例 3	Ni ₁₀₀ P _{0.10} S _{0.05} Ce _{0.1} W _{0.1} Sn _{0.1}	100	100	95.1	94.8
实施例 4	Ni ₁₀₀ Sm _{0.02} La _{0.03} Bi _{0.2} B _{0.05} Cr _{0.10}	100	100	94.7	94.3
实施例 5	Ni ₁₀₀ P _{0.2} S _{0.10} La _{0.1} Mo _{0.05} W _{0.1}	100	100	95.0	94.6
比较例 1	骨架镍	100	第二次使用 催化剂已失活	62.3	/