[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1026978C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91100918.3

[51]Int.Cl[5]

[45]授权公告日 1994 年 12 月 14 日

C07C211／46

[24]颁证日 94.8.10

[21]申请号 91100918.3

[22]申请日 91.2.13

[30]优先权

[32]90.5.15 [33]JP[31]123007／90

[73]专利权人 三井东压化学株式会社 地址 日本东京都

[72]发明人 永田辉幸 渡边胜治 神野嘉嗣

玉置晃弘 小林隆

C07C209／36

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 齐曾度

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 高纯度苯胺的制备方法

[57]摘要

本发明公开了一种通过氢化硝基苯来连续地制备苯胺的方法，该方法包括将沉积在吸油性至少为 100 的亲油性炭上的钯或钯-铂催化剂悬浮于苯胺溶剂中；向反应体系中加入锌化合物和碱金属碳酸盐或锌化合物和碱金属碳酸氢盐作为助催化剂；以及在基本上无水存在下在 150-250℃的温度下进行反应，同时以蒸汽形式连续地从反应产物中蒸出反应中形成的苯胺和水，并将硝基苯在反应液中的浓度维持在 0.01%（重量）或更低。

权利要求书

1.一种通过氢化硝基苯来连续地制备苯胺的方法，该方法包括将沉积在吸油性至少为 100 的亲油性炭上的钯或钯-铂催化剂悬浮于苯胺溶剂中；向反应体系中加入锌化合物和碱金属碳酸盐或锌化合物和碱金属碳酸氢盐作为助催化剂；以及在基本上无水存在下在 150-250℃的温度下进行反应，同时以蒸汽形式连续地从反应产物中蒸出反应中形成的苯胺和水，并将硝基苯在反应液中的浓度维持在 0.01%（重量）或更低。

2.根据权利要求 1 的连续制备苯胺的方法，其中所述碱金属碳酸盐是碳酸钠。

3.根据权利要求 1 的连续制备苯胺的方法，其中所述碱金属碳酸氢盐是碳酸氢钠。

本发明涉及一种通过氢化硝基苯制备苯胺的方法。苯胺作为聚氨酯橡胶、橡胶助剂、染料、药品等的基本原料是一种非常重要的化合物。

美国专利 2292879 公开了一种在液相中氢化芳族硝基化合物制备相应的芳族胺的方法。该方法是将承载在细碎的载体上的镍、钴或铜催化剂分散在芳族硝基化合物和该硝基化合物的氢化产物芳族胺的混合物中，然后使氢通过该混合物来进行反应。该美国专利说明书描述说，反应在连续地从反应体系中与胺一起蒸掉反应中形成的水的条件下进行，由此可将催化剂活性维持在高水平，并且用芳族胺作为反应溶剂以相对地提高该胺的浓度，由此增强催化剂的活性。

日本专利公报 50-15779 公开了在上述美国专利所述的液相反应中，将用作溶剂的、所产生的芳族胺的浓度的液相中维持在 95%（重量）或以上；反应在沸点或接近于沸点的温度下、在尽可能接近大气压力的压力下进行，以便能容易地从体系中除去该反应所产生的水；方便地从反应器中蒸出的芳族胺产物含有少量的硝基化合物。

此外，为了抑制不希望的杂质副产物的产生，上述日本专利公报 50-15779 建议，加入有机碱如链烷醇胺。例如，在通过氢化硝基苯制备苯胺的情况下，加入三乙醇胺，但是既使在该情况下，已蒸出的冷凝的苯胺仍然含有约 0.02%或更少的硝基苯和约 0.5%或更少的具有氢化核的杂质。在上述公报中进一步描述了在不加入三乙醇胺的情况下，含有较大量的杂质，并且将含冷凝苯胺产物的苯胺层与水层分开是困难的。事实上，本发明人按照日本专利公报 50-15779 中实施例 1 的方法用硅藻土-镍催化剂进行了跟踪试验，蒸出的冷凝的苯胺含有 0.05%或更多的未反应的硝基苯和 0.6%或更多的具有氢化核的化合物。

就克服了这些缺点的方法，本发明人已提交了两件专利申请，一件是关于制备高纯度的苯胺的方法，所述方法包括将在其上沉积有钯或钯-铂催化剂的、吸油性至少为 100 的亲油性炭分散于苯胺溶剂中，然后在基本上无水存在下、在 150-250℃温度下进行反应，同时维持反应液中硝基苯的浓度在 0.5%（重量）或更低，并且以蒸汽形式连续地从反应产物中蒸出反应中形成的苯胺和水（日本专利公开 57-167946）；另一件是通过硝基苯的催化氢化连续地制备高纯度苯胺的方法，该方法包括在选自碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、乙酸锌和硝酸锌的化合物存在下进行反应，同时维持硝基苯在苯胺反应液中的浓度在 0.5%（重量）或更低（日本专利公开 58-4750），这些方法与常规方法相比可以提供纯度较高的苯胺，但还需要进一步改进。

本发明的目的是提供一种以高产率制备比上述建议的两种方法含有更少的杂质的高纯度苯胺的方法。

本发明是关于一种通过氢化硝基苯来连续地制备苯胺的方法，该方法包括将沉积在吸油性至少为 100 的亲油性炭上的钯或钯-铂催化剂悬浮于苯胺溶剂中；向反应体系中加入锌化合物和碱金属碳酸盐或锌化合物和碱金属碳酸氢盐作为助催化剂；以及在基本上无水存在下在 150-250℃的温度下进行反应,同时以蒸汽形式连续地从反应产物中蒸出反应中形成的苯胺和水，并将硝基苯在反应液中的浓度维持在 0.01%（重量）或更低。

根据本发明的方法，与本发明人前述建议的两种方法相比，含氢化核的物质的产生可更有效地被抑制，并且可以得到基本上不含未反应的硝基苯的苯胺。因此，可以很高的产率制得高纯度苯胺。此外，由本发明方法制得的苯胺不需任何特殊的附加纯化而用作为例如生产亚甲基二苯胺（MDA）的

原料，不使未反应的硝基苯在生产 MDA 方法的体系中聚集便可生产高质量的 MDA.

在用苯胺作为溶剂通过氢化硝基苯来连续制备苯胺的方法中，希望将胺在反应液中的浓度维持在高水平，因为这样可以降低未反应的硝基化合物在从反应体系中蒸出的产物中的含量．此外，对于象本反应中这样的包含大量放热的反应来说，通常推荐使用大量的溶剂，以通过溶剂的潜热来控制反应温度．

从上述观点来看，将胺在反应液中的浓度维持在尽可能接近 100%并降低硝基化合物的浓度，显然是有利的．然而，如果通过降低每单位时间的硝基化合物的进料量来降低硝基化合物在反应体系中的浓度进行反应．那么每单位时间的胺的产量会因此而下降，结果降低了生产效率．更重要的一点是，在降低硝基化合物在胺溶剂中的浓度的条件下，作为副反应的芳环氢化反应容易发生，所以容易形成诸如环已胺、环已酮、环亚已基苯胺及环已基苯胺之类的杂质．硝基化合物在反应体系中的浓度越低，这些副产物的比例就越高．因此，过度降低硝基化合物在反应体系中的浓度将会生产出含有增加量的具有氢化核的化合物的苯胺，这是不理想的．为了获得能满足市售产品要求的高纯度苯胺，必需进行在常规的苯胺生产方法中所采取的这种复杂的纯化步骤．此外，已经发现，硝基化合物在反应体系中的浓度越低，随着反应的进行，高沸点杂质和焦状物质在反应液中的聚集会更迅速．这些杂质和焦状物质降低催化剂的活性并缩短其寿命，这就使得难以经济地进行长期的连续反应．

作为解决这些问题的手断和改进日本专利公报 50—15779 方法的技术，本发明人已研究出并公开了上述两种方法．

然而，本发明人经过进一步研究，结果发现，上述提出的两种方法不足以达到在反应体系中的硝基化合物浓度为 0.01%（重量）或更低时维持高浓度的蒸馏苯胺的质量的预期目的．

本发明涉及一种通过氢化硝基苯制备苯胺的方法，更具体地讲，它涉及通过对本发明人先前提出的两种方法进行另外的改进之后而得到的方法．

本发明涉及一种通过氢化硝基苯来连续制备苯胺的方法，该方法包括将沉积在吸油性至少为 100 的亲油性炭上的钯或钯—铂催化剂悬浮在苯胺溶剂

中；向反应体系中加入助催化剂锌化合物和碱金属碳酸盐或锌化合物和碱金属碳酸氢盐；在基本上无水存在下在 150—250℃的温度下进行反应，同时连续地以蒸汽形式从反应产物中蒸出反应中形成的苯胺和水，并将硝基苯在反应液中的浓度维持在 0.01%（重量）或更低．

本发明所用的催化剂是沉积在吸油性为 100 或更大的多孔亲油性炭上的钯或钯—铂催化剂．如日本专利公报 32—9320 所定义，该载体的吸油性用就每 100 份（重量）的可胶化碳而言酸值为 2—4 的原棉籽油的重量份数表示．通常，在本发明中使用市售的承载在多孔活性炭或氧化铝载体上的钯和／或铂催化剂，不能得到良好的结果．本发明所要求的载体是吸油性为 100 或更大，最好在 150—300 之间的亲油性炭．此外，合适的载体，其粒径为 20—60mμ，表面积为 50—100m^2／g．

而且，上述主催化剂可通过常规方法制备．所述方法包括，如在上述日本专利公报 32—9320 的说明书中所述，使钯和／或铂化合物在亲油性炭载体的水分散液中沉积．沉积在亲油性炭上的钯或钯和铂的浓度，优选为 0.1—5%（重量），更好为 0.5—1.0%（重量）．可以单独使用钯，但当钯与铂一起使用时，会对活性和选择性产生很大影响．在此情况下，就钯而言，最好使用约 5—20%（重量）的铂．此外，如在上述日本专利公报的说明书中所述，该载体可以含有少量的金属如铁或镍的氧化物或氢氧化物．反应混合物中催化剂的浓度通常为 0.2—2.0%（重量）．

在本发明中，作为助催化剂加入的锌化合物的实例包括氧化锌、乙酸锌、草酸锌和硝酸锌．碱金属的碳酸盐和碳酸氢盐的实例包括碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铷、碳酸氢钠、碳酸氢钾和碳酸氢铯．其中，优选碳酸钠和碳酸氢钠．

如果用碱金属的氢氧化物代替碱金属的碳酸盐或碳酸氢盐，那么会略微抑制 N—环已基苯胺的生成，但环亚已基苯胺的生成会增加．至于具有氢化核的物质的总量，未观察到任何影响．

上述日本专利公报 50—15779 中所述的有机碱没有任何作用，即使与锌化合物一起使用也是如此．

加到反应体系中的碱金属碳酸盐或碳酸氢盐和锌化合物的量通常为 10—500ppm（以金属计），优

选 20–200ppm．当其用量低于该范围时，不会产生任何影响，而当用量太大时，会扰乱由硝基苯生成苯胺的主反应，因此未反应的硝基苯的量会增加．这种干扰倾向比在用锌化合物的情况下更加显著．

在用本发明的催化剂进行本发明的方法时，如果反应体系中存在水，则该水会降低催化剂活性并增加副产物．因此，要求连续地从反应体系中除去反应过程中形成的水，并且必需在基本上无水的环境下进行该反应．因此，在本发明的方法中，反应如下进行，即通过一种途径将少量硝基苯引入反应器，同时将引入的硝基苯转化成苯胺和水，并以蒸汽状态从反应体系中排出反应产物．

反应产物的排出可以通过用在 150–250℃的反应温度下产生的部分反应热蒸发几乎所有的反应产物来进行，所述反应温度可根据氢压适当选择．然后，将蒸汽冷凝，从苯胺中分出水并从体系中除去水．此时，如果需要，最好是将一部分苯胺冷凝物返回到反应器中，以便使反应期间反应器中反应液的体积基本上保持恒定．

在本发明中，虽然氢化反应可以在大气压力下完成，但最好在 1.5–10atm 下进行．在大气压力下进行氢化反应会导致杂质的相对增加，结果会缩短催化剂的寿命．因此，特别优选的是在 3–7atm 下进行氢化反应．

该反应温度在 150–250℃之间．当温度低于 150℃时，反应太慢，每小时的产量太低．此外，为了有效地从体系中除去在反应期间形成的水，温度必需为 150℃或更高．然而，当温度高于 250℃时，副产物会增加．

在本发明的方法中，反应进行的同时，将苯胺溶剂与原料硝基苯一起进料，硝基苯的量基本上相应于要转化成苯胺的硝基苯，以便将反应液中硝基苯的浓度维持在 0.01%（重量）或更低，优选在 0.005%（重量）或更低．如果反应在硝基苯在反应液中的浓度高于 0.01%（重量）（但低于 0.5%（重量））的条件下进行，那么蒸馏出的苯胺含约 50ppm 的硝基苯并且为无色或浅黄色．如果将该苯胺产品直接用作原料生产亚甲基二苯胺(MDA)，那么所得 MDA 为浅黄色，并且如果将生产 MDA 时所用的过量苯胺回收并循环，那么在该循环的苯胺中硝基苯便会聚集．因此，如果在

氢化反应进行的同时，将产物保持在高质量状态，并将硝基苯在反应液中的浓度维持在 0.01%（重量）或更低，那么就会改进苯胺的生产率，这样得到的苯胺可以提供特别高质量的 MDA，并且也可能防止在生产 MDA 时硝基苯在循环的苯胺中聚集．因此可以说，上述构思在工业上是有益的．

下面，参考实施例更详细地描述本发明，应该注意，这些实施例是用于解释本发明的，而不是限制本发明的范围．

实施例 1

将 500g 苯胺、0.25g 氢化催化剂（通过将 0.8%（重量）的钯、0.1%（重量）的铂和 0.8%（重量）的铁沉积在吸油性为 260 的碳粉上获得）、0.05g 乙酸锌和 0.1g 碳酸氢钠置于 1l 不锈钢高压釜中，所述高压釜装配有供硝基苯、催化剂和氢气连续进料的入口、供未反应的氢气和产物从反应体系中排出用的出口、冷凝器、搅拌器和温度计．将内部温度和总压分别维持在 190–200℃和 5Kg／cm^3–G,同时,将硝基苯、催化剂、乙酸锌、碳酸氢钠和氢气分别以 130g／hr、0.033g／hr、0.005g／hr、0.01g／hr 和 90–110l／hr 的速率进料，并将形成的水和苯胺与未反应的氢气一起以气态形成连续地从反应体系中排出，然后使该蒸汽引入与高压釜连接的冷凝器并在其中冷却，从而使水和苯胺冷凝．在此操作期间，调整氢气的流速使蒸出苯胺的量相应于由进料硝基苯产生的苯胺，即，总是将主要由苯胺组成的液相在高压釜中的重量维持在约 500g．另一方面，每隔一定的时间，从反应器中排出与催化剂和乙酸锌的进料量（约为硝基苯进料量的 10%（重量）相当的反应液，以维持催化剂和乙酸锌的浓度恒定．将排出的反应液过滤，然后分析，以便知道硝基苯的浓度和具有氢化核的物质如 N–环已基苯胺等和其它副产物的量．将所得冷凝液分成两层，得到无色透明的苯胺层．该苯胺层含约 4.5%的水．根据由气相色谱和极谱的分析结果．杂质如环已醇、环已酮、环亚已基苯胺和硝基苯的含量较低，分别为 10ppm 或更小、50ppm 或更小、20ppm 或更小和 5ppm 或更小，苯胺的纯度为 99.99%或更高．反应期间，不时地对反应器中的反应液分析，其结果表明，硝基苯的浓度保持在 0.01%或更低．因此，没有必要减少硝基苯的进料和增加催化剂的进料．在该液相中，

发现有 N-环已基苯胺，但在反应进行 9 小时后，其含量仅为 0.05%.

实施例 2

使用与实施例 1 相同的的设备和方法进行反应，只是用硝酸锌代替乙酸锌．在该情况下，蒸出的苯胺层含有（作为杂质）10ppm 或更少的环已醇、70ppm 或更少的环已酮、20ppm 或更少的环亚已基苯胺和 5ppm 或更少的硝基苯，苯胺的纯度为 99.99%或更高．此外，反应期间，保持硝基苯在反应器液相中的浓度为 0.01%或更低，当反应进行 9 小时后，N-环已基苯胺的含量仅为 0.06%．因此，没有必要减少硝基苯的进料和／或增加催化剂的进料．

比较实例 1

用与实施例 1 相同的设备和方法进行反应，只是不使用乙酸锌．在此情况下，蒸出的苯胺层含有（作为杂质）200—350ppm 环已醇、1300—2200ppm 环已酮、70—130ppm 环亚已基苯胺和 20ppm 或更少的硝基苯，苯胺的纯度仅为 99.68%—99.80%．此外，在反应器的液相中，虽然在该液相中硝基苯含量维持在 0.01%或更小，但 N-环已基苯胺迅速形成，在反应进行 9 小时后其含量达到约 1.7%．

实施例 3—6 及比较实例 2 和 3

采用与实施例 1 相同的方法，只是改变助催化剂的种类和用量．结果列于表 1 中．

表 1

	碱金属碳酸盐 种类	量(g)	助催化剂 碱金属碳酸氢盐 种类	量(g)	锌化合物 种类	(量(g)
实施例 3	Na_2CO_3	0.15	–	–	乙酸锌	0.06
实施例 4	K_2CO_3	0.10	–	–	硝酸锌	0.05
实施例 5	–	–	$NaHCO_3$	0.15	氧化锌	0.07
实施例 6	–	–	$LiHCO_3$	0.12	乙酸锌	0.10
比较实例 2	–	–	–	–	乙酸锌	0.08
比较实例 3	NaOH	0.10	–	–	乙酸锌	0.06

表 1(续)

	反应压力 Kg/cm^2–G	蒸出的苯胺中的杂质(ppm) 环己醇	环己醇	环亚己基苯胺	硝基苯
实施例 3	5	<10	<50	<20	<10
实施例 4	6	<10	<80	<20	<10
实施例 5	5	<10	<50	<20	<10
实施例 6	5	<20	<100	<20	<20
比较实例 2	5	<300	<2000	<159	20
比较实例 3	5	<20	<100	<200	20