[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 19/00 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
C07C 209/36 (2006.01)
C07C 211/46 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780008949.4

[43] 公开日 2009 年 4 月 1 日

[11] 公开号 CN 101400438A

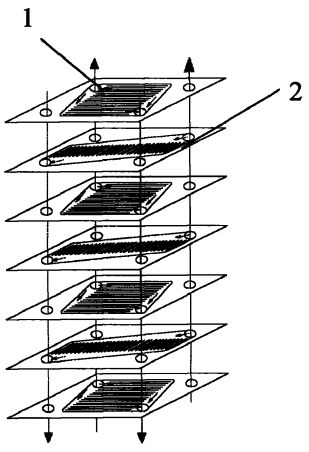
[22] 申请日 2007.3.1
[21] 申请号 200780008949.4
[30] 优先权
[32] 2006.3.14 [33] DE [31] 102006011497.3
[86] 国际申请 PCT/EP2007/001751 2007.3.1
[87] 国际公布 WO2007/104434 德 2007.9.20
[85] 进入国家阶段日期 2008.9.12
[71] 申请人 拜尔技术服务有限责任公司
地址 德国莱沃库森
[72] 发明人 S·舒伯特 R·谢伦
L·姆莱兹科 S·劳 P·莱纳
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 温宏艳 林 森
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称

通过多相催化氢化制备芳族胺的方法和设备

[57] 摘要

本发明涉及通过多相催化氢化制备芳族胺的方法和装置，其中反应要求的催化剂被施涂在 1 或多条从外部冷却的反应通道的内壁上。



1. 一种用于制备芳族胺的方法，其通过芳族硝基化合物的催化氢化来进行，其特征在于，反应要求的催化剂被施涂到 1 或多个从外部冷却的反应通道的内壁上。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于，与反应通道热接触的冷却介质被，相对于反应通道中主流动方向，按并流、逆流或错流送过。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，冷却介质被分配到至少 2 条基本平行的流动通道中。

4. 权利要求 1～3 中任何一项的方法，其特征在于，1 或多种冷却介质被，相对于反应通道中主流动方向，按错流送过，分配到至少 2 条基本平行的冷却介质通道中，且冷却介质通道具有不同材料性质、流动速度、通过量或温度。

5. 权利要求 1～4 中任何一项的方法，其特征在于，施涂到反应通道内壁上的催化剂具有介于 5 μm～1000 μm 的层厚。

6. 权利要求 1～5 中任何一项的方法，其特征在于，催化剂被同时施涂到至少 2 条从外部冷却的反应通道的内壁上。

7. 一种用于进行化学反应的设备，其特征在于，它包含 1 或多条在其内壁上施涂了反应要求的催化剂的、从外部冷却的反应通道。

8. 权利要求 7 的设备，其特征在于，反应通道具有圆形或矩形断面以及 0.05 mm～100 mm 的水力直径。

9. 权利要求 7 或 8 的设备，其特征在于，至少 2 条几何参数相同的反应通道平行地布置着。

10. 权利要求 7～9 中任何一项的设备，其特征在于，反应通道排列在 1 个平面内，并且该平面与至少一个平行布置的、流通着冷却介质的空间热接触。

11. 权利要求 7～10 中任何一项的设备，其特征在于，至少 2 个反应通道的平面与流通着冷却介质的空间交替地、平行地彼此重叠地排列着。

12. 权利要求 7～11 中任何一项的设备，其特征在于，催化剂体积在设备总体积中所占比例介于 1%～50%。

通过多相催化氢化制备芳族胺的方法和设备

技术领域

本发明涉及一种用于制备芳族胺的方法，其通过芳族硝基化合物在施涂到从外部冷却的反应通道内壁上的催化剂存在下的催化氢化来进行。

背景技术

芳族胺是一种必需要低成本、大量制备的重要中间体。因此，高时空产率和长催化剂操作寿命对该方法的经济性具有决定意义。硝基芳烃的氢化是强放热反应。因此，反应热的移出和所含能量利用是芳族胺制备的一个重要方面。

有各种各样的反应器适合硝基芳烃的气相氢化。譬如，US 3 136 818描述一种方法，其中反应在流化床中进行。在该工艺模式中，有效撤热是以停留时间分布(硝基芳烃的返混)的不均一和以催化剂的磨损造成的种种问题为代价的。

其他方法采用被固定在固定床内特定部位的催化剂。此种布置可以使反应得以在非常窄的停留时间分布的情况下进行，并且避免了催化剂磨损的问题。然而，这里的一个公知的技术问题是热斑，即，在固定床催化剂中局部过热区域的形成。这些都导致催化剂因碳化而加剧钝化，而在极端情况下可永久地损伤催化剂。

在固定床反应器的绝热操作中，由于放出的热量完全被气体流带走，因而绕开了撤热的问题。这样一种与结构简单和单个设备能方便地按比例放大相联系的方法描述在，例如，EP 0 696 574 中。然而，为将绝热温升维持在极限值范围内，必须在绝热操作模式中保持非常大的气体流循环。

DE2849002 描述硝基化合物在含钯多组分载体固定床催化剂的存在下在冷却的管壳式反应器中的还原方法。该催化剂主要由 1～20 g 钯、1～20 g 钒和 1～20 g 铅，每升 α-Al_2O_3 组成。现已发现有利的是，活性组分以尽可能靠近催化剂表面的沉淀形式存在于非常鲜明定义的区内，而非活性组分则含于载体材料的内部。DE2849002 中描述的气相氢化的

缺点是催化剂的低比负载（Belastung），这主要是由于不满意的撤热所致。所述负载介于约 0.4 ~ 0.5 kg/(l-h)。负载在这里定义为每小时内通过每升催化剂床层的硝基芳烃的数量（以 kg 表示）。与低催化剂负载相结合，意味着制备芳族胺的工业方法中的时空产率不令人满意。再有，操作期间开始时的选择性显著低于接近结束时的，这导致粗产物收率的降低和加工中出现问题。

在按等温操作的反应器中，催化剂的负载只有当反应中放出的热量能有效地移出时才能提高。WO 98/25881 中描述惰性材料在芳族胺制备中用于稀释催化剂床层的应用。该稀释作用展宽了反应区，从而增加可参与传热的面积。该程序能降低热斑温度，或者能在恒定热斑温度之下增加可能的硝基芳烃-负载。但是，稀释导致床层操作寿命的缩短。在 WO 98/25881 中描述的实施例中，稀释的床层的生产率显著低于未稀释床的生产率，原因就在于操作寿命短，尽管负载较高。

Klemm 等人在 Chemical Engineering Science 56(2001)pp. 1347-1353 中，描述实验室催化壁反应器的生产，旨在确定硝基苯转化为苯胺的催化氢化的钝化动力学。通过 100 μm ~ 400 μm 厚催化剂层在内径 10 mm 并从外部冷却的金属管内壁上的直接施涂可以使等温反应条件得以实现。然而，由于具有必须先单根地涂布，随后装配成为工业反应器的管子，故无法实现所述壁反应器的按比例放大。所述壁反应器的另一个缺点是，以管子体积为基准介于 4% ~ 15%的低固体比例，这，在该概念的工业反应中，将导致非常大的反应器尺寸。

DE 1 0347 439 描述一种制备芳族胺的方法，其中使用一种由整装载体和薄催化活性层组成的催化剂。这里的优点是，由于采用薄催化活性层，故可实现与可比固定床相比较高的选择性。然而，这里的缺点是，所描述的整装载体催化剂不能从外部冷却，而只能按绝热方式，即，通常靠大量循环气体流来冷却，因为其径向导热很差，从而导致工艺操作模式的复杂化以及额外的成本。

发明内容

因此，本发明一个目的是提供一种制备芳族胺的方法，其通过芳族硝基化合物的催化氢化来进行，它能减少热斑的形成并容许高时空产率、较长操作寿命（standzeit）和较高选择性。

本发明的主题提供一种制备芳族胺的方法，其通过芳族硝基化合物的催化氢化来进行，其特征在于，反应所要求的催化剂被施涂到 1 或多条从外部冷却的反应通道的内壁上。现已惊奇地发现，在本发明方法中在工艺期间热斑的形成能有效地减少，并因此使在同样较高选择性下较高时空产率成为可能。

与反应通道热接触的冷却介质优选地被类似地送过至少两条冷却介质通道，这些通道基本上互相平行，并且相对于反应通道中主流动方向，呈并流（Gleichstrom）、逆流或错流送过。

使用的冷却介质是盐熔体、水蒸气（Dampf）、有机化合物或金属熔体，优选盐熔体、水蒸气或传热油，特别优选硝酸钾、亚硝酸钠和硝酸钠的混合物，二苄基甲苯，或二苯醚与联苯的混合物。

在该方法的优选实施方案中，冷却介质或冷却介质们被按照相对于反应通道中主流动方向，以错流方式送过。冷却介质通常被分配到该至少两个基本上平行的冷却介质通道中，且冷却介质通道可具有不同的材料性质、流动速度、通过量或温度。

催化剂被施涂到反应器通道内壁上，呈厚度介于 5 ~ 1000 μm，优选 10 ~ 500 μm，特别优选 20 μm ~ 200 μm 的层。施涂可基本上按照任何公知的技术实施。优选采用在单一涂布步骤中给多个反应通道涂以催化剂的方法。特别优选采用以洗涂层（washcoat）的形式将催化剂施涂到反应通道内壁上去的方法。催化剂通常被同时地施涂到至少两条从外面冷却的反应通道的内壁上。

在气相中氢化芳族硝基化合物用的催化活性涂层优选地含有元素周期表(Mendelejew, Zeitschrift für Chemie 12, 405-6, 1869)的族 VIIIa、Ib、IIb、IVa、Va、VIa、IVb 和 Vb 的金属作为催化活性组分。优选的金属是 Pd、Pt、Cu 或 Ni。催化活性组分可施涂到载体上。合适的载体物质是陶瓷材料，例如，Al_2O_3、SiO_2、TiO_2 或沸石，还有石墨或碳。载体物质优选地经精细研磨。为达到均一涂层，优选研磨的载体物质的基于体积的粒度 d_{90} 优选应小于 50 μm，特别优选小于 10 μm。特别优选采用 DE 2 849 002 中描述的催化剂作为催化活性涂层。

优选在相同反应条件下操作该至少两条反应通道。

下面的本发明反应器，其本身也是本申请的主题，适用于本方法，但不构成对本方法的限制。

按本发明方法催化氢化芳族硝基化合物用的反应器的组成是1或多条从外部冷却的反应通道，在通道内壁上施涂了反应所要求的催化剂。

催化剂体积在设备总体积中所占比例通常介于 1%～50%，优选5%～35%，特别优选 10%～25%。

反应通道具有圆形或矩形断面，断面具有的水力直径，其定义为 4倍的内部断面面积与内径（Umfang）之比，介于 0.05 mm～100 mm，优选 0.1 mm～10 mm，特别优选 0.5 mm～2 mm，并且长度介于长 0.02 m～5.0 m，优选 0.1 m～1.0 m，特别优选 0.2 m～0.7 m。

至少 2，优选 20 000～200 000 000 条反应通道，优选地具有相同几何参数，优选地平行地布置。在一种特定实施方案中，反应通道布置在1 或多个用于反应通道的板中，使得该板与至少一组平行布置的冷却介质通道处于热接触，该板也优选在 1 或多个板中。这里，优选有至少 2，特别优选 200～20 000 条反应通道每板，平行地布置着(图 1)。再有，优选至少 2，特别优选 100 至 10 000 个反应通道的板，与可比数量的冷却介质通道的板交替地，平行地彼此重叠地排列着(图 2 和 3)。

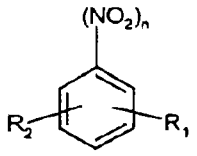
在反应器的特定实施方案中，这些反应通道和冷却介质通道的、彼此重叠交替的板被分为一个个可交换模块(图 4 和 5)。在该方法的特定实施方案中，至少 2 个由彼此重叠布置的反应通道与冷却介质通道平面组成的模块平行地操作在相同反应条件下，以致单个模块，由于其结构，可被从工艺中取出，加入到工艺中，或者更换，而不致中断其他模块的操作。

反应通道中的温度借助冷却介质流过冷却介质通道而保持在尽可能恒定的温度。当采用温控区时，该温度介于 200℃～500℃，优选介于 220℃～400℃，特别优选介于 240℃～330℃。

反应通道中的温度在方法期间可借助传感器监视，而如果要求的话，可以调节冷却介质通道中的冷却介质流率或温度。传感器可布置在冷却介质的区域中或者在反应通道的区域中，优选在冷却介质的进口和出口。

本发明方法优选在 1～30 bar，特别优选 1～20 bar，非常特别优选 1～15 bar 的压力下实施。进料气体混合物的温度在反应器进口上游优选介于 200～400℃。氢气和芳族硝基化合物以优选 3:1～100:1 的氢对硝基基团的摩尔比喂入到反应器中。作为芳族硝基化合物，可氢化特别是下

式的化合物:



其中 R_1 和 R_2 相同或不同，各自是氢或 C_1- ~ C_4-烷基，特别是甲基和乙基，并且 n=1 或 2。优选按本发明方法氢化硝基苯或异构硝基甲苯。

该方法可连续或间歇地进行，优选连续地进行。

本发明方法可在工业规模上实施。时空产率(kg 苯胺每 kg 催化剂和 h)介于 0.1 ~ 100 kg/kg/h，优选介于 1 ~ 50 kg/kg/h，特别优选介于 2 ~ 25 kg/kg/h。

按照本发明用于制备芳族胺所用的、涂有催化剂的反应通道表现出比现有技术公知传统催化剂床的显著优点。

首先，涂布的反应通道中的压力降在可比流动速度下显著低于催化剂床内的。反过来说，反应混合物可在同样压力降下以高得多的速度流过涂布的反应通道。

其次，由于施涂在内壁的催化剂层的厚度小并且所涂催化剂与借助外部冷却介质冷却的通道壁之间传热好，故保证撤热量高，致使反应中放出的反应热能实际上全部从反应通道中撤出，因此可避免热斑和达到较高的操作寿命。

该非常薄的催化活性涂层还提供其他优点。如果催化活性组分被沉积为非常薄的层，则扩散的影响将远小于全活性催化剂（Vollkatalysatoren）的情况。如果主反应伴随发生后续反应，则采用这样非常薄的催化活性涂层可达到较高的选择性。另外，施涂成薄层可带来就有价值产物的选择性而论的优点。

与所描述的现有技术相比，在其中冷却的反应器由多个平行操作的模块组成的——这样的模块反应器概念(图 4)的采用，当采取固定催化剂时，是有利的。用这样的结构，有可能在需要催化剂更换时更换个别模块，从而显著减少生产停顿。生产停顿也可通过短时间以较高负载运转其他反应器模块得到部分或完全的避免。由于容易操作，微反应器的模块结构代表一种特别适宜的，因此优选的变体。

附图的简要说明

附图:

本发明主题的工作实施例示于图 1～5，但本发明不限于此。

图 1: 具有平行布置的反应通道的有构造的板(1)。

图 2: 一种模块，它包含交替地彼此重叠的有构造的板，用于呈错流的反应通道(1)和冷却介质通道(2)。

图 3: 一种模块的断面，它包含交替地彼此重叠的有构造的板，用于呈并流或逆流的反应通道(1)和冷却介质通道(2)。

图 4: 平行操作的可交换模块的布置。

图 5: 2 个不中断其他模块操作地、可更换的平行操作模块的反应通道和冷却介质通道的连接。

参考数字代号:

1-反应通道

2-冷却介质通道

3-反应通道的进料

4-反应通道的出料

5-冷却介质通道的喂入

6-冷却介质通道的排出

具体实施方式

实施例:

下面的实施例展示本发明但本发明不局限于这些实施例。

实施例 1(对比例):

18 g 按 DE-A 28 49 002 A1 的实施例 1 中所述生产的催化剂，已用 43.7 g SiC 稀释过，被引入到内径约 26 mm 并借助油(240℃)恒温的反应管中。床层高度为 300 mm。由 180 g 硝基苯/h、200 l 氢气/h 和 100 l 氮气/h 组成的流入反应气体的温度为约 240℃，压力对应于大气压。硝基苯的转化随时间连续下降。在设定的负载，即，10 g 硝基苯每克催化剂每小时，之下沿头 2 h 平均的平均转化率是 91.6%，对应于 13.8 g 苯胺每千克催化剂每小时的时空产率。在该段时间内，平均选择性是 99.4%。

实施例 2: 在冷却的用催化剂涂布的反应通道内的氢化

为进行硝基苯的氢化，将 2 个由油（240℃）恒温的、每个组成为 28 条平行布置的反应通道的反应器模块被彼此串联连接。反应通道，每条具有 50 mm 的长度、0.5 mm 的宽度和 0.8 mm 的高度，在内侧涂以适合硝基苯氢化用的催化剂。按 DE-A 28 49 002 A1 的实施例 1 中所述生产并研磨至 d_{90}<10 μm 粒度级分的催化剂作为起始。第一反应器模块中的固定催化剂的总质量是 78.2 mg，第二反应器模块中的固定催化剂的总质量是 76.6 mg。由 3 g 硝基苯/h 和 6 ml 氢气/h 组成的流入反应气体的温度为约 240℃，压力对应于大气压。硝基苯的转化随时间连续下降。在设定的负载，即，19.4 g 硝基苯每克催化剂每小时，之下沿头 2 h 平均的平均转化率是 97.2%，对应于 28.4 g 苯胺每千克催化剂每小时的时空产率。在该段时间内，平均选择性是 99.7%。连续测定 2 个反应器模块之间以及第二反应器模块下游的温度，未发现温度升高。

产物的气相色谱分析(头 2 h 操作时间的平均值)

组分		实施例1	实施例2
苯	[%]	0.157	0.024
环己胺	[%]	0.003	0.002
环己醇	[%]	0.002	0.090
环己酮	[%]	0.004	0.058
苯胺	[%]	91.012	96.901
苯酚	[%]	0.022	0.009
硝基苯	[%]	8.409	2.774
N,N-二乙基-间-甲苯胺	[%]	0.000	0.002
邻苯二胺	[%]	0.001	0.000
间苯二胺	[%]	0.007	0.000
邻氨基苯酚	[%]	0.000	0.058
间苯二胺	[%]	0.000	0.005
间苯基环己基亚胺	[%]	0.001	0.000
N-环己基苯胺	[%]	0.039	0.011
邻氨基联苯	[%]	0.000	0.027
二苯基胺	[%]	0.338	0.004

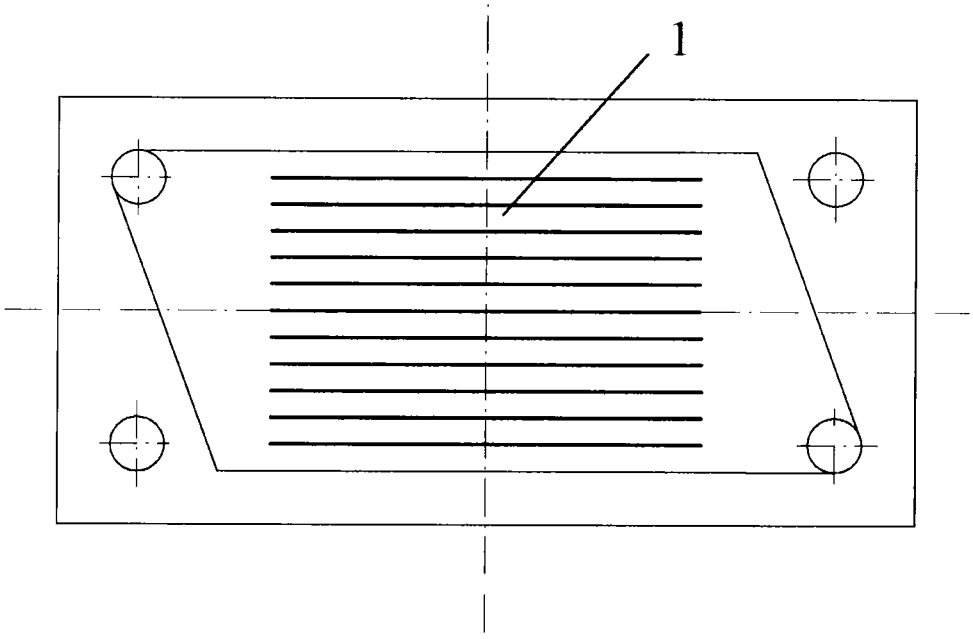


图 1

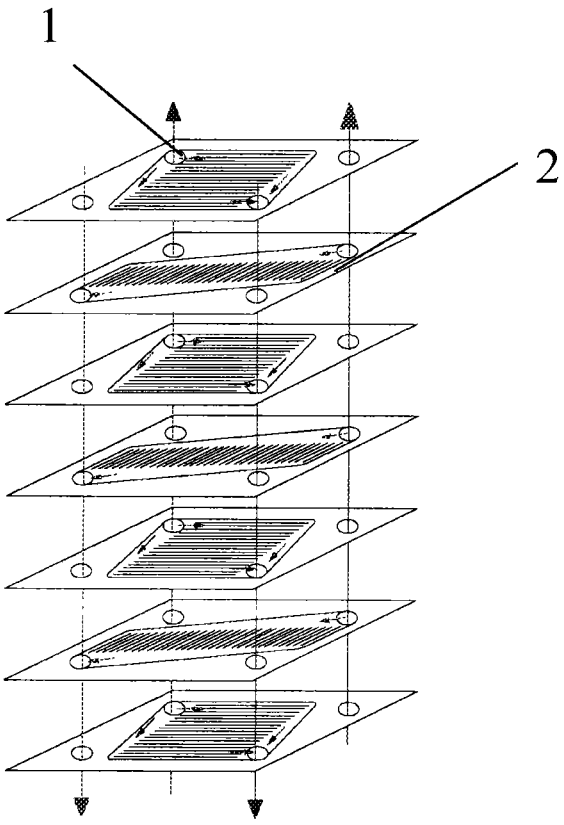


图 2

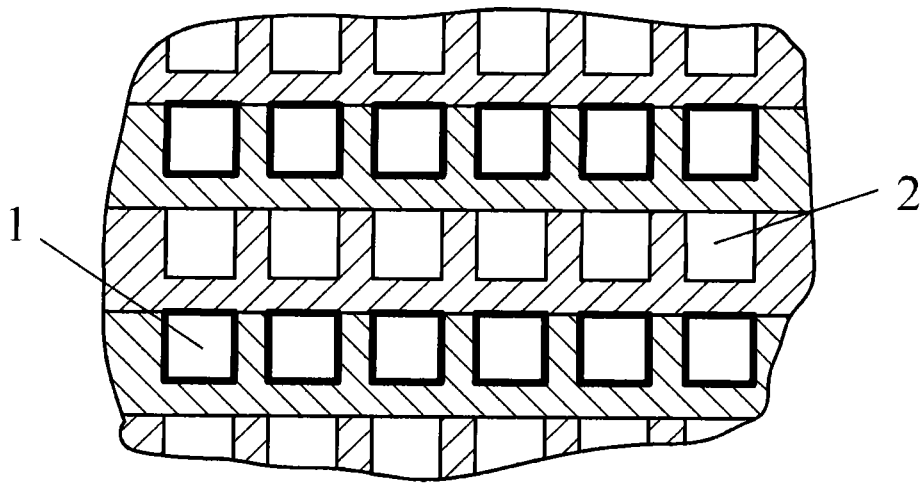


图 3

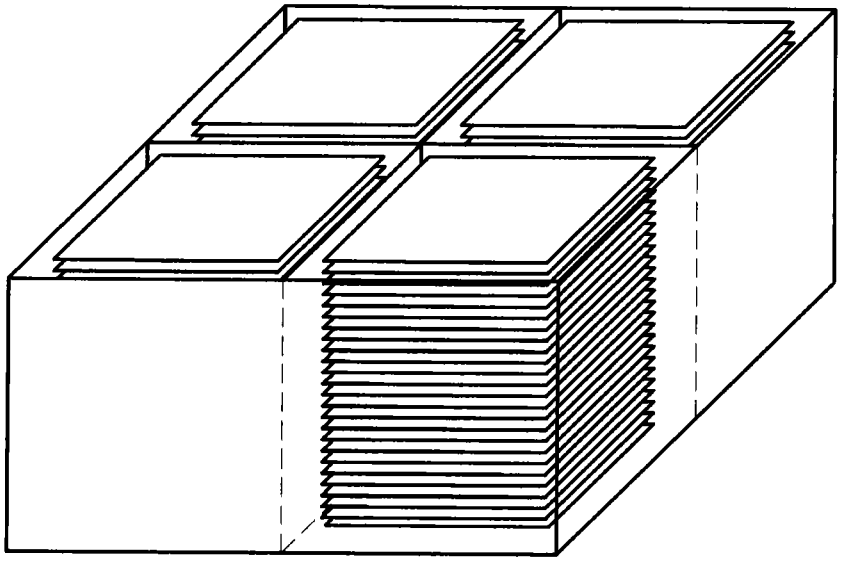


图 4

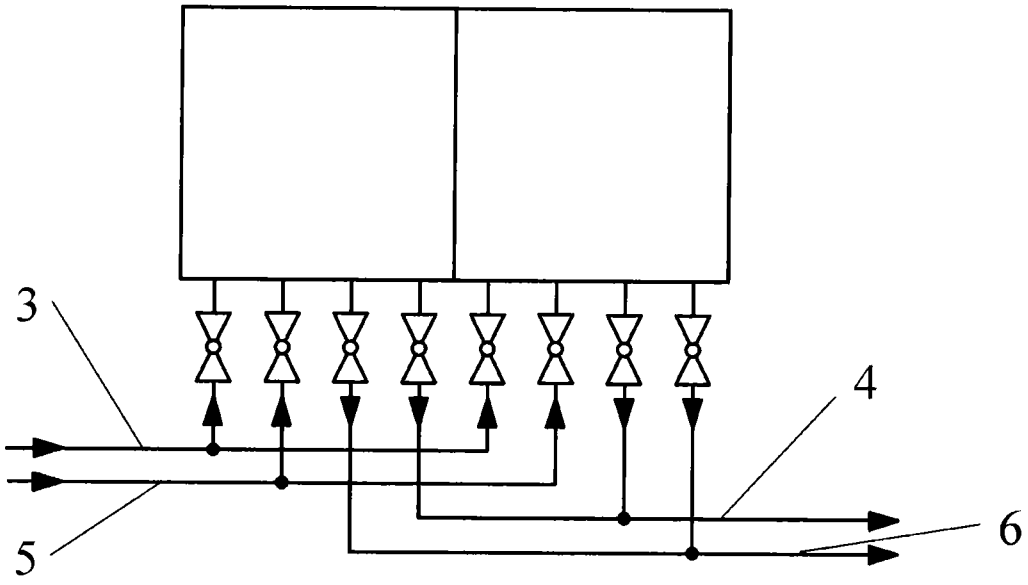


图 5