

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C209/36

[12] 发 明 专 利 说 明 书

C07C211/46 C07C211/47

C07C211/51 C07C211/50

B01J 23/62



[21] ZL 专利号 96106186.3

[45] 授权公告日 2003 年 8 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1119318C

[22] 申请日 1996.6.14 [21] 申请号 96106186.3

[30] 优先权

[32] 1995. 6.14 [33] DE [31] 19521587.7

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 R·兰格 H·—J·布施

U·彭特林

[56] 参考文献

EP0490151A1 1992.06.17 C07C209/36

EP0494568A1 1992.07.15 C07C209/36

审查员 王 静

[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 田舍人

权利要求书 2 页 说明书 11 页

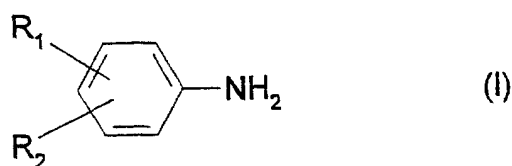
[54] 发明名称 通过气相氢化制备芳族胺的方法及其使用的催化剂

[57] 摘要

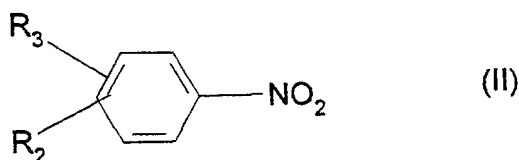
通过在气相中硝基芳族化合物的催化氢化制备了芳族二胺。 催化剂包括载于石墨或含石墨焦炭载体上的钨和钼。 在该方法中,对于每当量硝基,使 30-6000 当量氢气与催化剂接触。

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

1. 生产下式(I)芳族胺的方法:



式中, R^1 和 R^2 各自独立地代表氢、甲基或乙基, R^1 也可以代表氨基;
该方法包括用氢气以固定催化剂在气相中将式(II)代表的硝基芳族化合物氢化,



式中, R^2 和 R^3 各自独立地代表氢、甲基或乙基, R^3 也可以代表硝基;
所述固定催化剂的组成为:

(a) 基于催化剂总重量计, 0.001-7 重量%钨;

(b) 基于钨(a)的重量计, 0.1-50 重量%铅;

(c) BET 表面积为 0.2-10 平方米/克的石墨或含石墨的焦炭载体;

氢气用量应使得对于每当量硝基有 30-6000 当量的氢气与催化剂接触。

2. 权利要求 1 的方法, 其中氢化是在 1-30 巴的操作压力下进行的。

3. 权利要求 1 的方法, 其中含有硝基芳族化合物和氢气的排出气体混合物在与催化剂接触之前的温度为 200-400℃, 催化剂最高温度

为 600℃。

4. 权利要求 1 的方法, 其中将催化剂载荷设定在每小时每升催化剂 0.05-20 公斤硝基芳族化合物。

5. 权利要求 1 的方法, 其中氢化反应在没有分散反应热的系统的反应器中进行。

6. 权利要求 1 的方法, 其中所述硝基芳族化合物是硝基苯或硝基甲苯。

7. 一种适用于硝基芳族化合物的氢化的催化剂, 它载于 BET 表面积为 0.2-10 平方米/克的石墨或含石墨焦炭载体上; 浸渍有催化剂总重量的 0.001-7 重量%的钨和钨重量的 0.1-50 重量%的钨。

8. 权利要求 7 的催化剂, 其中通过 1-50 个浸渍步骤将含钨溶液施用到载体上而将钨浸渍到载体上, 在每个步骤之间将催化剂载体在热气流中干燥。

9. 权利要求 7 的催化剂, 其中将催化剂在 1-10 巴的氢气流中, 在 250-450℃ 的温度下活化。

通过气相氢化制备芳族胺的方法 及其使用的催化剂

本发明涉及通过在气相中将硝基芳族化合物催化氢化制备芳族胺的改进方法，以及该方法中使用的新的催化剂。

苯胺是制备染料、聚氨酯和植物保护产品的重要中间体。

已知有多种将一硝基甲苯和其它硝基芳族化合物氢化的方法。由于在这些已知的方法中释放出大量的热焓，它们都在具有一体化热载体系的反应器中实施。例如在 EP 476404 中描述了用悬浮的催化剂(例如 Pd 催化剂)在液相中氢化的方法。在例如 US 3136818 中描述了在气相中用流化固体催化剂氢化的方法。DE-A 2244401; 2849002 和 4039026 描述了用固定催化剂(例如载于载体上的 Pd 催化剂)在气相中氢化的方法。

在 DE-A 2244401 和 2849002 中，描述了载于氧化铝载体上的 Pd 催化剂，它可以以在热交换器管中的固定催化剂床的形式在常压和低于 1 克硝基苯(Nbz)/ml 催化剂小时的载荷条件下，以低的氢气/硝基苯比操作。对于每摩尔硝基苯，将 6-11 摩尔氢气送入反应器中。大约每过 1000 小时，必须将催化剂再生。上述方法均在 600-900 h⁻¹ 之间的气时空速(GHSV)下操作。

在 DE-A 4039026 中，描述了载于石墨载体上的 Pd 催化剂。在这些公开说明书中描述的方法实施的条件类似于使用载于氧化铝的 Pd 催化剂的方法的。在明显低于 1 g(Nbz)/ml 催化剂小时的载荷和氢气/硝基苯比为 14-26 摩尔比 1 摩尔的条件下，催化剂产生的转化不完全。在冷凝物中有 1000-4000ppm(相对于形成的苯胺)硝基苯。对苯胺的选择性

在 99.1%和 99.6%之间变化。所述方法的 GHSV 范围在大约 2000-3150 h^{-1} 之间。

硝基芳族化合物负荷的增加和氢气/硝基芳族化合物比的升高都会提高通过催化剂床的体积流率，从而减少了在催化剂上的停留时间。因此，这两种措施都会导致硝基芳族化合物的突破(即不完全转化)。

这一通过催化剂床的气流的一般量度是以 h^{-1} 为单位表示的气时空速(GHSV)。

然而，在芳族胺中即使少量硝基芳族化合物也会导致无色芳族胺明显变色，因此是不合需要的。必须通过蒸馏除去硝基芳族化合物，这需要设备和能耗。

在这些方法变体中，产生的大量反应热必须通过复杂的热量携带系统将其从工业反应器中带走。

用简单的绝热催化剂床进行的气相催化方法特别经济，因为可以使用简单的装置而不必使用一体化热交换器系统。然而，硝基基团氢化的大量放热意味着催化剂必须满足一定的要求。催化剂必须在较宽的范围内具有氢化选择性。在绝热法中，还将热载体(在氢化过程中，该载体通常是氢气)与排出混合物混合，使得停留时间很短(即 GHSV 很大)。因此，催化剂除了具有在较宽的温度范围内的选择性之外，还必须具有高活性，以便即使在低硝基苯负荷下也可以获得硝基苯的完全转化。

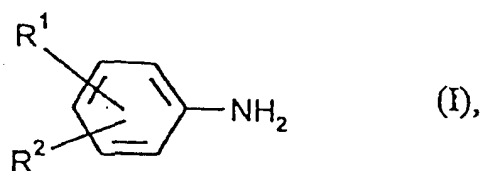
本发明的一个目的是提供一种比已知的催化剂具有更高负荷能力的催化剂，即提供一种能够在大 GHSV 下完全转化的并且可以用于简单反应器结构的催化剂。

本发明的目的还在于提供一种生产芳族胺的方法，它从催化剂的开始到失活都能够实现连续的高选择性，从而无需使用特制的设备对芳族胺冷凝物进行昂贵的蒸馏处理。

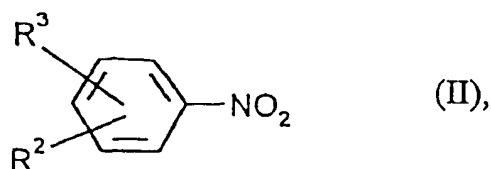
本发明的另一目的是提供一种能够以出人意料长的在线时间和高选择性实施的生产芳族胺的方法。

上述目的以及其它本领域技术人员显而易见的目的通过在载于石墨或石墨碳载体上的钨—铅催化剂和大量过量的氢气存在下，硝基芳族化合物在气相中的氢化得以实现。可以使用可选的热载体系统将热从催化剂床中移出。迄今尚不能够用于硝基苯氢化的简单绝热反应器结构是适当的。本发明方法的连续高选择性使得冷凝芳族胺的蒸馏处理成为不必要。

本发明涉及生产下式(I)芳族胺的方法：



式中， R^1 和 R^2 相互独立地代表氢、甲基或乙基， R^1 也可以代表氨基；该方法包括用氢气以固定催化剂在气相中将式(II)代表的硝基芳族化合物氢化，



式中， R^2 和 R^3 相互独立地代表氢、甲基或乙基， R^3 也可以代表硝基；所述固定催化剂由载于BET表面积为0.2-10平方米/克的石墨或含石墨焦炭载体上的钨和铅组成。基于催化剂的总重量计，催化剂的钨含量为0.001-7%(重量)，优选0.1-6%(重量)，更优选0.5-5%(重量)，最优选1.5-4%(重量)；基于钨的重量计，铅含量为0.1-50%(重量)，优选0.2-30%(重量)；氢气用量应使得对于每当量硝基有30-6000当量、优选

80-1000 当量、最优选 100-300 当量的氢气送入催化剂中。

本发明还涉及载于 BET 表面积为 0.2-10 平方米/克的石墨或含石墨焦炭上的催化剂。基于催化剂的总重量计，催化剂的钨含量为 0.001-7%(重量)；基于钨含量计，钨含量为 0.1-50%(重量)、优选 0.2-30%(重量)。

在催化剂的制造中，含石墨材料被用作载体材料。适宜的石墨的例子有电解石墨和焦炭，例如针状焦炭或石油焦炭。这些载体的 BET 表面积通常为 0.2-10 平方米/克。

本发明的催化剂可以这样制备：通过 1-50 个、优选 2-30 个、最优选 4-10 个浸渍步骤将钨与钨分别或一起施用到载体上。在各浸渍步骤之间，将催化剂载体在热气流中、优选在空气或氮气流中干燥。在钨和钨浸渍之间，可以用例如氢气将钨还原。

本发明的催化剂可通过将适宜的盐形式的钨施用到直径为 1-30mm 的片状、球状、粒状、Rasching 环状、Pall 环状、马车车轮状和蜂窝状结构的载体上来生产。在使用这种方法制备时，可以用几个浸渍步骤进行，每次施用后均进行干燥。干燥在空气流中，在 30-140 °C、优选 30-60 °C 的温度下，优选在常压下进行。可以将水性溶剂和有机溶剂以及它们的混合物用于载体的浸渍。适宜的溶剂包括：水、 NH_3 ，简单醇类、胺类、酮类、酯类、环状酯类、卤代烃类和腈类。适宜的有机溶剂的具体例子有：甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、甲胺、乙胺、异丙胺、丙酮、甲基乙基酮、二氧六环、二氯甲烷、乙腈和相当的溶剂。适宜的钨盐包括氯化钨、硝酸钨、乙酰丙酮酸钨、乙酸钨和钨的胺配合物。催化剂最好在没有任何含卤素溶剂和金属盐存在的情况下制备。

有机和无机钨化合物可以用来制备本发明的催化剂。适宜的有机钨化合物包括例如四烷基钨化合物，象四乙基钨。适宜的钨盐包括：

氯化铅、硝酸铅和乙酸铅。催化剂最好在没有任何含卤素溶剂或金属盐存在下的情况下制备。在浸渍并最后干燥后，便制得了本发明的催化剂。

在使用之前，可以在大约 250-450 °C、优选大约 300-400 °C 的温度下用 1-10 巴的氢气流将催化剂处理大约 1-50 小时、优选 5-30 小时进行活化。

本发明的氢化方法通常在大约 1-30 巴、优选大约 1-15 巴、最优选 1-7 巴下进行。

在催化剂床之前，含有一硝基芳族化合物和氢气的排出气体混合物的温度为大约 200-400 °C，优选大约 230-370 °C，最优选 250-350 °C。最高催化剂温度为 600 °C，优选 550 °C，更优选 500 °C，最优选 460 °C。

本发明的催化剂可以用于不带有热去除系统的反应器。

本发明方法的短停留时间(即高 GHSV)可以允许催化剂负荷达到每小时每升催化剂 0.05-20kg，优选 0.1-10kg 硝基芳族化合物。这样的停留时间被认为是惊人的。

本发明方法的不同之处在于不存在催化剂起始相并且初始选择性高于大约 99.7%，短时后达到并超过 99.9%。

本发明方法的另一个重要优点是硝基芳族化合物的定量转化，令人惊讶和出人意料是即使在短的停留时间即高的 GHSV 下也可达到定量转化。

在本发明的方法中，硝基芳族化合物的转化率通常大于 99.95%，优选 99.99%以上，更优选 99.995%以上。当然，在必要时可以选择过程参数来获取低的转化率。

本发明的催化剂可以用于任意的具有固定催化剂床的反应器中。

在本发明的一个实施方案中，催化剂是固定的，并且被用于任何

一种已知的绝热反应器中。关于这种已知反应器的描述可参见例如：Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第四版, 第3卷, 第468-469页；和 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第19卷(1982), 第880-914页。然而, 催化剂床也可以分布在数个并联或串联的反应器中, 这类反应器的实例是用来将甲醇氧化为甲醛所用的已知的反应器。

可以将催化剂床置于透气的壁之间。然而, 必须注意确保足够的气体分布。也可以制备催化剂并将其用于作为载体材料的适当填料上, 而不以床的形式使用。

在催化剂床之前, 将新鲜的硝基芳族化合物计量送入循环气流中, 该循环气流主要包含循环和新添加的氢气。最好将硝基芳族化合物在新鲜氢气中完全汽化, 然后以气态加到循环气流中。在通过催化剂床之后, 通过蒸汽回收将产物气体冷却。蒸汽回收可以用任何已知的热交换器来完成。然后通过冷凝将产物气体冷却, 以便从反应混合物中除去芳族胺和反应的水。在分出少量气体以除去循环气中的气态成分后, 将剩下的循环气循环。在循环之前, 循环气和新鲜排出物必须混合预热至入口温度。

本发明方法特别适用于硝基苯和硝基甲苯的氢化。

本发明方法允许使用超过了先有技术方法的高催化剂负荷或GHSV。此外, 本发明的催化剂能够获得高于99.7%的选择性, 反应一开始便完全转化。该选择性是已知的硝基芳族化合物的气相氢化所达到的最高选择性。该高选择性使得通过蒸馏对冷凝的芳族胺的处理变得不必要。

通过下述实施例进一步阐述本发明(但不受其限制), 除非另有说明, 其中所有份数和百分数均为重量份数和重量百分数。

实施例

GHSV(气时空速)表明在正常条件下或者在所述压力下, 相对于催化剂床所占的空体积气体的时空速度。

催化剂的制备

以 BET 表面积为 0.4-0.8 平方米/克的粒状石墨 EG 17(可从 Ringsdorff 公司购得)作为在这些实施例中所用的各催化剂的载体材料。石墨的颗粒尺寸在 1-3mm 之间。

当然, 其它具有小的 BET 表面积的石墨和含石墨材料用作本发明的催化剂的载体材料时将产生类似的结果。

这些实施例中所用的催化剂是用下述方法制备的:

将吸收度为 7ml 乙腈/100g 载体的粒状石墨 EG 17(1-3mm 的颗粒, 堆积密度为 650-1000g/l)投入到一个可旋转容器中。使混合物保持运动直至溶液被载体完全吸收。然后将固体在 40 °C 的迅速上升的空气流中干燥 5 分钟。重复浸渍和干燥步骤, 直到施加了所需量的钯。

然后, 以相同的方式, 用三水合乙酸铅的水溶液进行浸渍和干燥, 直到施加了所需量的铅。

然后在常压下, 将干燥的催化剂在热氢气流中活化。

实施例 1

按照上述方法将 2000g 载体用在 140g 乙腈中的 9.25g PdAc₂ 浸渍 9 次, 用在 130g 水中的 18 g PbAc₂·3H₂O 浸渍 2 次, 然后在 370 °C 下活化 20 小时制得催化剂 1(2% Pd, 0.5%Pb, 载于 EG 17 上)。

实施例 2

将 2000g 载体用在 140g 乙腈中的 9.25g PdAc₂ 浸渍 9 次, 然后在 370 °C 下活化 20 小时制得催化剂 2(不含铅的比较催化剂, 2% Pd, 载于 EG 17 上)。

实施例 3

将 220ml(219.0g) 含 2.0%Pd 和 0.5%Pb 的催化剂 1 (在实施例 1 中制备的)引入床高度为 180mm 的隔热非常好的反应器中。在反应器的上端装有蒸发器和过热器。为连续排出产物气, 在反应器出口处连接一隔热良好的管子。该隔热良好的管子引导产物进入管簇和旋管冷凝器以便将其冷凝。催化剂床前、中和后温度用滑动热电偶测定。首先将催化剂在 200 °C 和常压下在反应器中处理 10 个小时, 氢气通过蒸发器和过热器供给。随后, 将氢气流调节至 1620 l/h。在 $T_{init}=202\text{ °C}$ 的起始温度下, 用计量泵通过蒸发器过热器计量送入氢气流中。这对应于氢气/硝基苯摩尔比为 81/1, 它在定量转化率和绝热条件下导致排出气流与产物气流之间产生大约 200 °C 的温度差。数小时后, 在催化剂床在自动建立了温度分布。该温度分布对应于通过反应器壁的大约 10% 的热损失。剩下的反应热与产物气体混合物离开催化剂床。冷凝物的气相色谱分析结果示于下表中。3000h 后, 催化剂仍未表现出任何失活的迹象。

$$GHSV = 7460\text{ h}^{-1}$$

运行时间 h	催化剂号	Nbz* ppm	选择性 %	$T_{init}\text{ °C}$	$T_{max}\text{ °C}$
6	1	0	99.88	202	385
129	1	0	99.90	202	385
983	1	0	99.94	202	386
1804	1	0	99.93	202	383
2912	1	0	99.95	202	384

*NbZ=硝基苯

超过 99.85%的连续高选择性使得冷凝的苯胺可不必进一步处理而直接使用。产物的纯度可选地通过部分冷凝而进一步提高,这将使得低或高沸点副产物的比例小于 0.12%。因此,能够避免昂贵的蒸馏处理。

实施例 4(使用不含铅的催化剂的比较例)

用相同的反应器重复实施例 3 的程序,不同的是使用 220ml(223 g)具有 2.0% Pd 的催化剂 2(实施例 2 制备)。氢化处理后,从 $T_{\text{init}}=201\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的初始温度开始计量加入硝基苯。40 小时后,在定量的转化率下获得 99.5%的苯胺选择性。170 小时后,对苯胺的选择性升高至 99.5%以上。1000 小时后,催化剂未表现出开始失活的迹象。本实施例的结果示于下表中。

$$\text{GHSV} = 7460 \text{ h}^{-1}$$

运行时间 h	催化剂号	Nbz* ppm	选择性 %	$T_{\text{init}}\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}\text{ }^{\circ}\text{C}$
40	2	0	99.49	207	376
214	2	0	99.63	206	375
1004	2	0	99.73	207	377

*Nbz=硝基苯

在其它相同的条件下,使用催化剂 2 得到比催化剂 1 多 400%以上的副产物。

实施例 5(比较)

用相同的反应器重复实施例 3 的程序,不同的是使用 220ml 按照 DE 2849002 的实施例 1 所述的方法制备的催化剂。该催化剂是由载于

α -氧化铝上(SPH 512 可从 Rhône Poulenc Company 购得)的 9 g Pd, 9 g V 和 3 g Pb 组成。在与实施例 3 所用的条件相同的条件下活化和氢化之后, 得到如下的结果:

$$\text{GHSV} = 7460 \text{ h}^{-1}$$

运行时间 h	Nbz* ppm	选择性 %	$T_{\text{init}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} \text{ } ^\circ\text{C}$
3.5	0	98.8	199	383
90	0	99.1	195	372
160	100	99.6	200	375

*Nbz=硝基苯

在相同的硝基苯负荷的油热管式反应器中和氢气/硝基苯比率为 6/1($\text{GHSV} = 637 \text{ h}^{-1}$) 的条件下, 该催化剂在转化周期中显示出大约 1000 小时的寿命和平均为大约 99.8%的选择性。

因此该催化剂不适用于大量氢气过量和大硝基苯负荷的情况。所得选择性明显低于用本发明方法获得的选择性。

下述实施例 6 和 7 是用大约 2 升催化剂 1 在常压下在油热热交换器管中进行的。该管是具有大约 300cm 的常规长度和大约 3 cm 的内径的 V2A 管。

负荷为 0.65 g/ml h, 热传递介质的温度被调节至 250 $^\circ\text{C}$ 。

实施例 6

$$\text{GHSV} = 9707 \text{ h}^{-1}$$

$\text{H}_2/\text{Nbz} = 81/1$ 催化剂寿命大于 5000 小时(没有硝基苯突破)

实施例 7(比较)

GHSV=2131 h⁻¹ (小量氢气过量)

H₂/Nbz = 17/1 催化剂寿命为 108 小时(硝基苯突破大于 100ppm)

尽管气体负荷和 GHSV 明显较小, 但实施例 7 中的催化剂却比实施例 6 中的催化剂失活得快。因此显然在低于一临界氢气/硝基苯比率时, 催化剂逐渐失活。

尽管为说明的目的在上文中详细地描述了本发明, 但应当理解, 上述细节仅仅用于该目的, 本领域技术人员能够在不背离本发明实质和范围的情况下在其中作出改变, 只是它可能会受到本发明的权利要求书的限制。