

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C209/32

C07C209/34 C07C209/36

B01J 19/24 B01J 19/26

B01J 10/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99814387.1

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1190411C

[22] 申请日 1999. 12. 9 [21] 申请号 99814387. 1
[30] 优先权
[32] 1998. 12. 12 [33] DE [31] 19857409. 6
[32] 1999. 7. 14 [33] DE [31] 19932821. 8
[86] 国际申请 PCT/EP1999/009680 1999. 12. 9
[87] 国际公布 WO2000/035852 德 2000. 6. 22
[85] 进入国家阶段日期 2001. 6. 12
[71] 专利权人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 M·森德 U·潘扎尔
H·V·施瓦兹 E·斯特罗弗
D·斯图特泽 J·穆勒 M·毛勒
P·杰纳 E·史瓦伯 R·柏林
D·瓦诺潘

审查员 王 静
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 杜京英

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称 胺的制备

[57] 摘要

本发明涉及一种通过硝基化合物的氢化制备胺的方法，包括在长度大于直径的立式反应器中进行所述反应，所述反应器的上部装有朝下的喷嘴，通过其加入起始原料和反应混合物，在所述反应器的任何需要点处有出口，在外环中利用传送装置使反应混合物通过该出口返回所述喷嘴，所述反应器的下部有回流。

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

1. 一种通过硝基化合物的氢化制备胺的方法，包括在长度大于直径的立式反应器中进行所述氢化，所述反应器的上部装有朝下的喷嘴（1），通过其加入起始原料和反应混合物，在所述反应器的任何需要点处有出口，在外环流中利用传送装置（6）使反应混合物通过该出口返回所述喷嘴，所述反应器的下部有回流，所述反应器中装有整体换热器（4），其中所述反应在催化剂存在下进行。

2. 权利要求1的方法，其中所述出口位于所述反应器的下端。

3. 权利要求1的方法，其中垂直于反应器壁的挡板（3）位于所述反应器的下部。

4. 权利要求1的方法，其中同心套管（2）平行于反应器壁安装在反应器中。

5. 权利要求1的方法，其中所用换热器（4）为冷却管、板式换热器和/或蒸发管。

6. 权利要求1的方法，其中在反应器中循环的内环流反应混合物与外环流反应混合物之体积比为2:1至30:1。

7. 权利要求1的方法，其中在反应器中循环的内环流反应混合物与外环流反应混合物之体积比为5:1至10:1。

8. 权利要求1的方法，其中所用硝基化合物为芳族硝基化合物。

9. 权利要求8的方法，其中所用硝基化合物为硝基苯和/或二硝基甲苯。

10. 权利要求1的方法，其中用于硝基化合物氢化的催化剂为承载于碳上的铂/铁催化剂。

11. 权利要求10的方法，其中所述铂的存在量基于载体重量为0.1至10%重量，所述铁的存在量基于载体重量按氧化铁（III）计为0.1至10%重量。

12. 权利要求1的方法，其中所述硝基化合物的氢化在80至200℃的温度下进行。

13. 权利要求 1 的方法，其中所述硝基化合物的氢化在 10 至 50 巴的压力下进行。

胺的制备

本发明涉及通过胺所基于的硝基化合物的催化氢化制备胺特别是芳香胺的连续法。

通过相应的单和/或多硝基化合物的催化氢化制备胺特别是芳香单和/或多胺是已知的，文献中有许多描述。

本领域常用的通过硝基化合物与氢气反应制备芳香单和/或多胺中，释放相当多的热量。因此，工业中所述氢化通常在极低温度下在液相中在氢化催化剂存在下进行。欲还原化合物在溶剂中与催化剂混合，间歇地在高压釜中或连续地在环管反应器、鼓泡塔或串联反应器中还原。这些已知方法有许多缺点，例如必须除去钝化的催化剂部分，特别是在连续法中，这导致催化剂损失。此外，常发生的副反应导致形成干扰物质例如焦油状组分，从而导致产率降低，是迄今所用许多方法的问题。

为减少这些缺点，将催化剂安排在固定床中是已知的。例如 DE-A-2 135 154 描述了硝基化合物（单独或在稀释剂存在下）的氢化，在液态于管式反应器中在钨/尖晶石催化剂存在下在固定床中进行。此钨/尖晶石催化剂的制备非常复杂，在所述载体上的锚固固定只在某些情况下才有可能。此外，此固定床氢化导致氢化产率低，并生成高沸点副产物。在此方面可提及例如氢化裂解、环上加氢或高分子量、焦油状物质的生成。由于所述硝基反应的高度放热和在升温下的高反应速率，也可能发生爆炸性副反应。

为尽可能排除这些不希望的副反应，工业规模的芳族硝基化合物的氢化在较低温度下进行。

EP-A-124 010 描述了在大气压以上>1 巴的压力下在同时产生水蒸汽条件下催化氢化相应的二硝基化合物制备芳香二胺的方法。所用反应器为配有 Field 管的鼓泡塔。主要由芳族二硝基化合物、相应的二

胺、氢化催化剂、作为溶剂的具有 1 至 6 个碳原子的饱和脂族醇和水组成的反应悬浮液与氢气一起供入反应器。设定供入鼓泡塔的反应悬浮液的量和冷却水的压力、温度和量使鼓泡塔内的反应温度为 140 至 250℃。所用催化剂是已知的氢化催化剂，优选元素周期表第 VIII 副族的金属，特别是阮内铁、钴和镍。

EP-A-124 010 中所述方法的缺点是使用大量溶剂，但它们不产生多硝基化合物在升温下氢化中的问题，它们在氢化条件下不全是惰性的，形成不希望的副产物，导致产率下降。

EP-A-263 935 描述了用于进行放热反应的搅拌釜式反应器，区别在于利用在 Field 管中转化成水蒸汽的水使反应器冷却。Field 管换热器的特征在于换热器表面积与反应空间的体积之间的比例高，从而在消散已释放的反应热方面特别有效。然而，EP-A-263 935 中所述方法仅有限地适用于催化氢化，因为最佳相混合无保证。特别地，必须始终确保反应混合物上的高氢气浓度以保证氢气不断地溶解在反应混合物中。然而，在反应器内形成部分贫氢的区域。由于所预计的不均匀性，导致在更大程度上发生不可控制的副反应，使产率损失。此外，冷却表面被高分子量化合物和/或催化剂组分覆盖。而且，在此方法中所述催化剂经受高机械应力，导致催化剂的使用寿命缩短。

EP-A-634 391 描述了将芳族多硝基化合物氢化成胺的方法，据说利用有喷射器的文丘里环管反应器与特定条件如精确的循环体积比、精确的能量输入和精确调节的氢气体积流量相结合通过工艺优化使上述芳族多硝基化合物氢化的问题最小。所用催化剂为 EP-A-124 010 中所述化合物。

该方法中，用于消散反应热的换热器布置在环管反应器外，在喷射器和反应器中可能存在局部过热，而立即引发副反应如环上加氢、加氢裂解或形成覆盖在催化剂表面上的高分子量焦油状产物。此外，在喷射器外的反应器体积内在流动和停留时间方面产生纯鼓泡塔特性，其中出现无规的小-和大-体积漩涡，物料传递性能较低。因此，该方法在氢化产率、氢化选择性和时空产率方面实际上无明显改善。此外，

整个反应混合物的泵送还意味着使催化剂经受高机械应力，也导致催化剂的使用寿命缩短。

GB-A-1 452 466 描述了硝基苯的氢化方法，其中在恒温反应器下游安装绝热反应器。大多数硝基苯在恒温的管束反应器中反应，只有残余的硝基苯在绝热反应器中在低于 30:1 的较低过量的氢气下氢化。然而，此方法技术上很复杂。

DE-B-1 809 711 涉及通过雾化将液态硝基化合物均匀地加入热气流中，优选在紧邻反应器之前的狭窄点加入。然而，该方法显示尽管氢气过量相当多，大部分反应热未随产品气一起离开反应器，导致冷却问题。

DE-A-3 636 984 描述了通过硝化然后氢化由相应的芳烃生产硝基和二硝基芳香化合物的结合方法。所述氢化在 176-343.5℃ 下在气相中进行。该方法中所述氢气流也用于从反应器中消散反应热。所述气相氢化装置主要由两个串联连接的反应器组成，冷却的起始原料从其间加入；但未描述它们的尺寸。反应器的温度分布图显示由于氢气的低热容，相当多的反应热未随产物气流一起离开反应器。该方法的另一缺点是硝基芳烃的蒸发需消耗大量能量。

本发明的目的是开发一种通过硝基化合物、特别是芳族硝基化合物在氢化催化剂（优选负载的金属催化剂）存在下氢化制备胺、特别是芳香胺的连续方法，该方法使用简单的设备，其中时空产率和氢化选择性得到改善，避免局部过热，从而避免发生更大程度的副反应。

我们已意外地发现通过以下方法可实现此目的：通过在长度大于直径的立式（优选圆筒形）反应器中使相应的硝基化合物氢化制备胺特别是芳香胺方法，所述反应器的上部装有朝下的喷嘴 1，通过其加入起始原料和反应混合物，在所述反应器的任何需要点处（优选在下部）有出口，在外环流中利用传送装置 6（优选泵）使反应混合物通过该出口返回所述喷嘴，所述反应器的下部有回流。

因此，本发明提供一种通过相应的硝基芳族化合物的氢化制备胺、特别是芳香胺的方法，包括在长度大于直径的立式（优选圆筒形）反

反应器中进行所述反应，所述反应器的上部装有朝下的喷嘴 1，通过其加入起始原料和反应混合物，在所述反应器的任何需要点处（优选在下部）有出口，在外环流中利用传送装置 6（优选泵）使反应混合物通过该出口返回所述喷嘴，所述反应器的下部有回流。以下将所述反应器称为环管反应器。

在反应器上部移出反应混合物的情况下，可通过注入的反应混合物对反应器底部的冲击实现所述回流，从而形成内部环流。在反应器下部移出反应混合物的优选情况下，通过垂直于反应器壁的内件特别是挡板实现所述回流，尤其是其中垂直于反应器壁的挡板位于所述反应器的下部。

在所述新方法的优选实施方案中，所述环管反应器在所述喷嘴 1 和所述回流之间有平行于反应器壁的优选同心的套管 2。该套管可以是简单的管、管板换热器或盘旋的冷却管。

同心套管 2 与挡板 3 组合使反应器内的环流（以下称为内环流）稳定。除产生回流之外，所述挡板还确保不将气泡带入外环流而损害泵。

环管反应器的直径小于其高度产生足以贯穿反应器的环流，防止形成死区域。

本发明另一优选实施方案中，所述反应器内部有整体换热器 4。这些换热器应这样设计以致它们不妨碍内环流且不导致湍流。可使用的换热器的例子是冷却管、板式换热器和/或蒸发管，具体来说可使用的换热器的例子是载有冷却介质的管（优选平行于反应器壁）、板式换热器（优选平行于反应器壁）、或底部密封的蒸发管（如 EP-A-263 935 中所述，称为 Field 管）。如果使用 Field 管，可用生成的蒸汽作为生产用蒸汽。在此实施方案中，本发明所用反应器可视为反应换热器，因为反应热在其生成点被消散。除并入反应器中的换热器之外，也可在外环流中安装换热器。

大部分反应混合物在内环流中传送；仅一小部分反应混合物在外部泵送，从而为环流提供驱动力。内环流和外环流的体积流量之比为 2:1 至 30:1，优选 5:1 至 10:1。

总体上反应混合物中外环流的比例低,意味着较之于通过外部换热器冷却的情况而言,单位时间通过循环泵循环的催化剂量明显较少。这导致对催化剂的机械应力降低,从而导致催化剂的使用寿命延长。此外,该实施方案与整体换热器组合确保反应高度恒温,即在反应器的高度上温度梯度非常小,因为氢化实际上完全在内环流中进行,因此反应热就在其产生点被消散。实际上消除了物料和热传递对反应速率的限制。实际上完全抑制了反应系统中的温度梯度所促进的副反应。则反应速率仅受反应动力学限制。此外,与在外环中冷却相比,工艺的安全性得到改善,因为即使用于外循环的泵出现故障,反应器的冷却仍可继续运行。

所述喷嘴1可设计成单-或双-组件喷嘴。在单组件喷嘴的情况下,只有液态反应混合物通过该喷嘴注入,氢气在其它任何需要点供入,但优选在液相中供入。该实施方案的优点是此喷嘴的结构简单,但缺点是氢气在反应混合物中的分散差。在设计更复杂的双组件喷嘴的情况下,氢气在喷嘴的中心供入并分散。在此实施方案中,氢气在反应混合物中的分散明显更好。实际上可排除在反应器的个别区域出现部分贫氢。

无论所用硝基化合物的类型如何,优选在反应器内保持5至100巴、优选10至50巴的压力和80至200℃、优选100至150℃的操作温度。功率输入在喷嘴处优选为15至30kW/l,反应系统总体的功率输入为3至10W/l。

产品在任何需要点、优选在反应器底部连续地从系统中排出,或者特别地通过催化剂分离装置或没有催化剂分离装置从外环流中排出。此分离装置可以是重力分离器例如沉降器、适合的过滤器例如交叉流过滤器、或离心机。可将催化剂从产品中分离出来,然后使催化剂再返回反应器系统。优选在保留催化剂的情况下排出产品。然后可通过常规的已知方法例如通过蒸馏或萃取提纯所述胺。

用于完成反应的补充反应器可位于所述反应混合物出口和所述分离装置之间。此补充反应器可具有与新反应器相同的设计,也可使用

至少一个搅拌反应器和/或流量管。

在所述新方法中，可使用如下所述形式的单-和/或多硝基化合物：纯态的、与相应的单-和/或多胺的混合物、与相应的单-和/或多胺和水的混合物、或与相应的单-和/或多胺、水和溶剂（特别是醇类溶剂）的混合物。所述芳族单和/或多硝基化合物以粉碎形式加入所述混合物中。所述硝基化合物优选如入喷嘴中，特别优选加入喷嘴的混合室中。

所述新方法中优选使用有一或多个硝基和 6 至 18 个碳原子的芳族硝基化合物，例如硝基苯类如硝基苯、1, 3-二硝基苯；硝基甲苯类如 2, 4 或 2, 6-二硝基甲苯、2, 4, 6-三硝基甲苯；硝基二甲苯类如 1, 2-二甲基-3-、1, 2-二甲基-4-、1, 4-二甲基-2-、1, 3-二甲基-2-、2, 4-二甲基-1-和 1, 3-二甲基-5-硝基苯；硝基萘类如 1-、2-硝基萘、1, 5 和 1, 8-二硝基萘；氯代硝基苯如 2-氯-1, 3-和 1-氯-2, 4-二硝基苯，邻-、间-和对-氯硝基苯，1, 2-二氯-4-、1, 4-二氯-2-、2, 4-二氯-1-和 1, 2-二氯-3-硝基苯；氯代硝基甲苯类如 4-氯-2, 4-氯-3-、2-氯-4-和 2-氯-6-硝基甲苯；硝基苯胺类如邻-、间-和对-硝基苯胺；硝基醇类如三（羟甲基）-硝基甲烷、2-硝基-2-甲基-和 2-硝基-2-乙基-1, 3-丙二醇、2-硝基-1-丁醇和 2-硝基-2-甲基-1-丙醇；和所述硝基化合物之两或多种的任何需要的混合物。

所述新方法优选用于使芳族硝基化合物氢化成相应的胺，优选单硝基苯、甲基硝基苯或甲基硝基甲苯，特别是 2, 4-二硝基甲苯或其与 2, 6-二硝基甲苯的工业级混合物，这些混合物优选包含最多 35%重量（基于总混合物）2, 6-二硝基甲苯，有 1-4%邻近的 DNT 和 0.5 至 1.5%的 2, 5-和 3, 5-二硝基甲苯；尤其是所用硝基化合物为硝基苯和/或二硝基甲苯。

所述新方法在使二硝基甲苯异构体氢化成相应的甲苯二胺（TDA）中和使单硝基苯氢化成苯胺中特别有利。实际上可完全抑制现有技术方法中形成高分子量焦油状副产物，导致产率下降、形成团块、从而导致催化剂过早钝化的问题。生成的芳香胺特别是 TDA 的提纯也比现有技术方法简单。

二硝基甲苯和单硝基苯的氢化可在溶液中进行。所用溶剂为常用于此用途的物质，特别是低级醇，优选乙醇。由于本发明所用反应器中的最佳流动状态和反应热的立即消散，也可在不使用溶剂的情况下进行所述氢化。其优点是反应混合物的体积更小，可使反应器、泵和管线更小，溶剂和原料之间的副反应消除，加工处理最终产品的工作量减少。

所述新方法用已知用于芳族硝基化合物的氢化催化剂进行。可使用均相和/或特别是多相催化剂。所述多相催化剂以细分状态使用，使其以细分散形式悬浮于反应悬浮液中。适用的催化剂是元素周期表第VIII副族的金属，可负载于诸如活性炭或铝、硅或其它物质的氧化物等载体材料上。优选阮内镍和/或基于镍、钨和/或铂的负载型催化剂。

用于制备芳香胺的本发明方法的特别有利的实施方案中，所用催化剂为负载于碳上的铂/铁催化剂。所用碳载体特别是疏水的碳。优选使用活性炭或乙炔黑。铂通常以金属形式载于载体上。铁通常为铁化合物优选氧化铁(III)形式。基于载体的重量，铂的存在量通常为0.1至10%(重)，铁的存在量按氧化铁(III)计通常为0.1至10%(重)。

所述催化剂通过常规的已知方法制备，如US-A-2 823 235中所述。

意外地，已发现用优选的催化剂进行本发明方法时，可获得特别高的时空产率和特别高的氢化选择性，特别地是基本上抑制了环上氢化。所述优选使用的催化剂能在本发明反应器中在180℃的反应温度下单硝基苯的氢化中获得2 300kg 苯胺/(m³*h)的时空产率和99.9的选择性，而在相同条件下用沸石负载的镍催化剂时，仅获得1 500 kg 苯胺/(m³*h)的时空产率和低于98%的选择性。此外，所述优选使用的催化剂的钝化明显低于其它催化剂。因此，用1g本发明优选的催化剂可制备10kg 苯胺，而在使用沸石负载的镍催化剂的情况下仅能制备0.8kg 苯胺。

与其它反应参数结合，实现各反应物的分散，在低基质浓度下所有组分的充分混合，高物料传递系数和大容积比相界面。冷却管在反应器中平行于反应器壁设置导致其中的反应器内容物实际上没有反应温

度梯度。防止局部过热意味着显著地抑制副反应，基本上避免了催化剂钝化。因此，甚至可在低催化剂浓度下实现高时空产率和高选择性。由于存在外部泵送环路和反应器内的混合比，所述环管反应器在其停留时间方面具有搅拌反应器的特征。

如前面所述，所述新方法特别适用于使二硝基甲苯氢化成甲苯二胺。在此反应中，现有技术方法导致显著的副反应，形成焦油状组分。通过所述新方法制备甲苯二胺在前面针对芳香胺的制备中所提及的常用温度和压力下进行。二硝基甲苯原料与外环流之比优选在 1 t 二硝基甲苯/50m³ 外环中的反应混合物至 1 t 二硝基甲苯/60m³ 外环中的反应混合物的范围内。此量的二硝基甲苯在任何需要点加入反应混合物中，优选加入外环流中，特别优选在喷嘴中或紧邻喷嘴之前加入。

所述甲苯二胺同样可在任何需要点排放，特别是在二硝基甲苯进料点之前从外环流中排出。由于二硝基甲苯的氢化实际大量地在内环流中在所述条件下发生，所以二硝基甲苯进料点之前的外环流主要由纯的甲苯二胺、水、可能的溶剂和催化剂组成。从排出的物流中分离出甲苯二胺，送去提纯，催化剂和任何水返回外环流。

由于二硝基甲苯在反应混合物中的浓度低，不能形成爆炸性混合物。

二硝基甲苯的氢化优选在 80 至 200℃ 和 10 至 50 巴下进行。

通过所述新方法制备的甲苯二胺非常纯。实际上可完全抑制形成焦油状组分。它们的比例通常明显低于 1% 重量（基于甲苯二胺）。所述新方法的时空产率大于 500g/l/h。

附图示意的是本发明的圆筒形反应器。其中 1 是喷嘴，2 是同心套管，3 是挡板，4 是整体换热器，6 是传送装置。

下面结合实施例更详细地说明本发明。

实施例 1

使用如附图中所示的圆筒形反应器，有外环、位于反应器下部的挡板 3 和同心套管 2。反应器的反应体积为约 0.05m³。该反应器配有 36 根并联的 Field 管 4，相当于总冷却表面积为约 2.5m²。供入 Field 管

的冷却水量为 $1\text{m}^3/\text{h}$ ，供入 Field 管的冷却水温度为 30°C ，冷却水的排出温度为 90°C 。

利用高压泵，将 $40.3\text{kg}/\text{h}$ 的由 80 重量份 2, 4-二硝基甲苯和 20 重量份 2, 6-二硝基甲苯组成的二硝基甲苯熔体在 120°C 下通过喷嘴注入快速流动的约 62 重量份相应二氨基甲苯混合物、36 重量份水和 2 重量份细分的 Ni 氢化催化剂的混合物中。通过同时引入 $30\text{m}^3(\text{s. t. p.})/\text{h}$ 的氢气在反应器内保持 25 巴的压力。为保持环流蒸气，使 $2.6\text{m}^3/\text{h}$ 的体积流量在外部产品环路中循环。反应喷嘴 1 中的压力为约 3 巴，功率输入为 $5\text{kW}/\text{m}^3$ 。反应在实际上恒温条件下进行，因为反应热就在其生成点被消散。下三分之一反应器的最高反应温度为 122°C 。同时，在保留催化剂的情况下，连续地从反应器中排出 $26.7\text{kg}/\text{h}$ 相应的二氨基甲苯混合物和 $15.8\text{kg}/\text{h}$ 水，相当于时空产率为 580kg 胺混合物/ $\text{m}^3\cdot\text{h}$ 。基于所用二硝基甲苯，二胺的产率 $>99\%$ 。蒸馏后处理产生 0.15%低沸点副产物（“低沸物”）和 0.75%焦油状产物（“高沸物”）。所述产物流中硝基和氨基硝基化合物的含量低于 10ppm 的检测限。用于上述操作状态的氢化催化剂甚至在 100 小时的反应时间后仍无明显的钝化迹象。

实施例 2

使用如附图所示的圆筒形反应器，有外环、位于反应器下部的挡板 3 和同心套管 2。反应器的反应体积为约 0.05m^3 。该反应器配有 36 根并联的 Field 管 4，相当于总冷却表面积为约 2.5m^2 。供入 Field 管的冷却水量为 $2.5\text{m}^3/\text{h}$ ，供入 Field 管的冷却水温度为 30°C ，冷却水的排出温度为约 90°C 。

利用高压泵将 $134\text{kg}/\text{h}$ 液态单硝基苯在 180°C 下注入快速流动的约 71 重量份苯胺、27 重量份水和 2 重量份细分的 Pt/Fe/C 氢化催化剂的混合物中。通过同时引入 $75\text{m}^3(\text{s. t. p.})/\text{h}$ 的氢气在反应器内保持 30 巴的压力。为保持环流蒸气，使 $2.6\text{m}^3/\text{h}$ 的体积流量在外部产品环路中循环。反应喷嘴 1 中的压力为约 3 巴，功率输入为 $5\text{kW}/\text{m}^3$ 。反应在实际上恒温条件下进行，因为反应热就在其生成点被消散。下三分之

一反应器的最高反应温度为 182℃。同时，在保留催化剂的情况下，连续地从反应器中排出 101.3kg/h 苯胺和 39.2kg/h 水，相当于时空产率为 2030kg 苯胺/m³*h。基于所用单硝基苯，苯胺的产率>99.5%。蒸馏后处理产生浓度在数百至一千 ppm 范围内的环己胺和 N-环己基胺副产物。也作为副产物产生的环己醇和环己酮的浓度更低。所述产物流中单硝基苯的含量低于 10ppm 的检测限。用于上述操作状态的氢化催化剂在 30 小时的反应时间后仍无钝化迹象。

