

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C07C 209/36 (2006.01)  
C07C 211/43 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050601.8

[43] 公开日 2008年9月10日

[11] 公开号 CN 101260044A

[22] 申请日 2008.4.15

[21] 申请号 200810050601.8

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 赵凤玉 孟祥春 才淑霞

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公  
司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

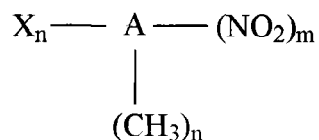
H<sub>2</sub>O—CO<sub>2</sub>体系中芳烃硝基化合物催化加氢制  
备芳胺类化合物的方法

[57] 摘要

本发明涉及 H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> 体系中芳烃硝基化合物催化加氢制备芳胺类化合物的方法。以 H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> 为反应介质，由芳烃硝基化合物 (ANCs) 低温 (25 - 100℃) 选择性加氢制备芳胺类化合物的可控、高效、绿色催化过程。在负载型金属催化剂作用下，CO<sub>2</sub> 的存在显著加快 ANCs 的 -NO<sub>2</sub> 基团在 H<sub>2</sub>O 相中的加氢速率，并抑制副产物的生成，目的产物选择性大于 99%；加氢速率随 CO<sub>2</sub> 压力的增加而增大。CO<sub>2</sub> 的效应在 CO<sub>2</sub> 压力低于临界压力的范围内即十分显著，通过改变 CO<sub>2</sub> 的压力，可实现对 ANCs 加氢强放热反应过程速率的调控。另外，在 H<sub>2</sub>O 相中反应，易于实现反应热均匀分布，加之 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 具有阻燃特性，因此可降低发生爆炸等事故的风险。

1、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  体系中芳烃硝基化合物催化加氢制备芳胺类化合物的方法，其特征在于，将  $\text{H}_2\text{O}$ 、芳烃硝基化合物、催化剂加入反应器中， $\text{H}_2\text{O}$  与 ANCs 的摩尔比为(0.1~600):1，ANCs 与催化剂的质量比为 (3~15000) :1，催化剂中金属的质量含量为 0.1~50%，拧紧反应器，室温下用高纯氮吹扫 3 min，再用 2 MPa 的  $\text{H}_2$  置换 2 次，排除反应器内的空气，而后再将反应器加热至 25~100 °C，充入 0.1~8 MPa  $\text{H}_2$ ，再加入 0.1~16 MPa  $\text{CO}_2$ ，启动搅拌，反应 5~200 min，得到芳胺类化合物；

所述的芳烃硝基化合物为硝基苯酚、硝基苯甲醚或具有如下分子结构：



式中，A 代表苯或萘，X 为 F、Cl、Br 或 I，n=0~2，m=1~2；

所述的用于  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  体系中的金属催化剂包括：负载于  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、活性炭、纳米碳纤维或碳纳米管载体上的 Ni、Pd、Pt、Ru 单金属或双金属催化剂；Raney Ni 催化剂；负载或非负载的非晶态 Ni 基合金催化剂；采用 Sn、Fe、Cr、Mg、Pb 或 Mo 对上述金属活性组分进行修饰后的催化剂。

2、按照权利要求 1 所述的  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  体系中芳烃硝基化合物催化加氢制备芳胺类化合物的方法，其特征在于，所述的排除反应器内的空气，而后再将反应器加热至 30~60 °C。

3、按照权利要求 1 所述的  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  体系中芳烃硝基化合物催化加氢制备芳胺类化合物的方法，其特征在于，所述的充入 0.1~8 MPa  $\text{H}_2$ ，再加入 0.2-10 MPa  $\text{CO}_2$ 。

## H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 体系中芳烃硝基化合物催化加氢制备芳胺类化合物的方法

### 技术领域

本发明涉及芳烃硝基化合物（ANCs）催化加氢制备芳胺类化合物的方法，具体涉及 H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 体系中芳烃硝基化合物催化加氢制备芳胺类化合物的方法。

### 背景技术

芳胺类化合物是生产农药、医药、炸药、染料、颜料、塑料、橡胶及石油溶剂等重要化工产品的中间体。采用铁粉还原法或催化加氢方法，可以由 ANCs 制备芳胺化合物。

传统的铁粉或锌粉还原法，是在盐酸等酸性水溶液中，以铁粉或锌粉还原 ANCs 制备芳胺。该工艺存在铁粉耗用量大、产生大量铁泥、环境污染与设备腐蚀严重、反应速率慢等缺点。最近，蒋景阳等（参考文献：CN 101007768）对铁粉还原法进行了改进，ANCs 在超临界二氧化碳(scCO<sub>2</sub>)-H<sub>2</sub>O 介质中，被铁粉还原生成芳胺。该方法不需使用无机酸，避免了含盐废水对环境的污染，但仍然存在铁粉耗用量大、反应速率慢、铁粉与水发生副反应从而额外增加了铁粉用量等缺点。

ANCs 催化加氢是制备芳胺类化合物的有效方法。已工业化的催化加氢工艺分为气相和液相加氢。以硝基苯加氢为例，气相加氢工艺通常以 Cu 为催化剂，采用固定床或流化床反应器，加氢反应在 240-280 °C 进行。液相加氢在有机溶剂中进行，常采用 Ni、Pd、Pt 和 Ru 催化剂。

目前，催化加氢方法遇到的主要问题是：（1）ANCs 加氢是强放热反应，例如，硝基苯加氢生成苯胺放出的反应热为 493 kJ/mol。这对气相反应过程温度的控制提出了较高要求。此前提出的解决方案包括调控反应器的进料组成（参考文献：US3499034）、选择适宜的反应器型式和改进反应器的结构设计（参考文献：WO200035852，CN1634860，CN1528737）等，以达到强化过程传质传热、控制反应器内温度均匀分布的目的。（2）ANCs 催化加氢包含复杂的反应步骤，例如在卤代芳烃硝基化合物加氢制备卤代芳胺的过程中，常伴有脱氯反应发生，抑制脱氯反应是防止设备腐蚀、提高卤代芳胺收率的关键。此前关于提高卤代芳胺收率的研究集中于催化剂的制备、修饰（参考文献：CN1199935，CN101069847，EP647472，EP595124，EP494568）和向反应体系中添加脱卤抑制剂（参考文献：US4059627，EP473552，EP409709）两方面。（3）液相催化加氢过程使用大量易挥发有机溶剂，造成环境污染，并增加了产品分离工序的负担。另外，目前工业上大规模应用的加氢反应体系（H<sub>2</sub>、ANCs 及有机溶剂）易燃易爆，增加了生产过程的风险性。（4）H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 无毒、阻燃、来源丰富，是绿色反应介质，采用 H<sub>2</sub>O 或 scCO<sub>2</sub> 替代有机溶剂的研究取得一定进展，但还面临诸多挑战。专利 SU1089920 公开了以镍镧氢化物为催化剂，在水相中催化硝基苯加氢制苯胺的方法。专利 RU2217415 公开了硝基苯在 Cu-Zn-Al 氧化物催化剂的作用下，于水蒸汽相中催化加氢制苯胺的方法，反应温度为 180~350 °C。专利 WO9730967 公开了以甲醇为改性溶剂，芳烃硝基化合物在超临界流体（二氧化碳、乙烷、

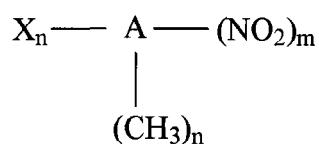
丙烷)中催化加氢的方法。JP2004277409公开了以贵金属Pt为催化剂,在scCO<sub>2</sub>介质中,卤代芳烃硝基化合物加氢制备卤代芳胺的方法。以H<sub>2</sub>O或scCO<sub>2</sub>为反应介质,通常会遇到如下问题:反应物ANCs难溶于水;不同物质在scCO<sub>2</sub>中的溶解度差异很大,并且溶解度常随温度的增加而降低,因此,对于在scCO<sub>2</sub>中溶解度小的物质,或反应温度较高的体系,在需要形成均一反应相时,通常需加入共溶剂或提高scCO<sub>2</sub>压力。

### 发明内容

本发明涉及ANCs在金属催化剂的作用下,在H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>体系中选择性加氢生成芳胺类化合物的方法。本发明基于以下发现:以H<sub>2</sub>O为反应介质,CO<sub>2</sub>的存在可显著提高ANCs的-NO<sub>2</sub>基团的加氢速率和目的产物的选择性,并且通过调控CO<sub>2</sub>的压力,可以控制过程的反应速率。

本发明采用的技术方案是:将H<sub>2</sub>O、ANCs、催化剂加入反应器中,H<sub>2</sub>O与ANCs的摩尔比为(0.1~600):1,ANCs与催化剂的质量比为(3~15000):1,催化剂中金属的质量含量为0.1~50%,拧紧反应器,室温下用高纯氮吹扫3min,再用2MPa的H<sub>2</sub>置换2次,排除反应器内的空气,而后将反应器加热至25~100℃,优选30~60℃,充入0.1~8MPa H<sub>2</sub>,再加入0.1~16MPa CO<sub>2</sub>,优选0.2-10MPa,启动搅拌,反应5~200min,得到芳胺类化合物。反应产物经萃取后用气相色谱分析。

所述的ANCs为硝基苯酚、硝基苯甲醚或具有如下分子结构的芳烃硝基化合物,



式中,A代表苯或萘,X为F、Cl、Br或I,n=0~2,m=1~2;

所述的用于H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>体系中的金属催化剂包括:负载于TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、活性炭、纳米碳纤维或碳纳米管载体上的Ni、Pd、Pt、Ru单金属或双金属催化剂;Raney Ni催化剂;负载或非负载的非晶态Ni基合金催化剂;采用Sn、Fe、Cr、Mg、Pb或Mo对上述金属活性组分进行修饰后的催化剂。

本发明具有如下优点:

(1) H<sub>2</sub>O与CO<sub>2</sub>为环境友好物质,以H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>为反应介质,消除了有机溶剂对环境造成的污染。另外,H<sub>2</sub>O是硝基加氢的产物之一,不需增加额外分离工序,与产物分离后,水可循环使用。

(2) ANCs加氢反应为强放热过程,在水相中进行反应,容易实现反应热的均匀分布,加之水的热容较高,可有效避免局部过热和飞温现象发生。另外,H<sub>2</sub>O和CO<sub>2</sub>均为阻燃物质,降低了操作过程发生燃烧、爆炸等生产事故的风险。

(3) H<sub>2</sub>在水和有机溶剂中的溶解度甚微,采用多相催化剂在水和有机溶剂中进行加氢反应,通常需要克服较大的传质阻力。而在H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>体系中,H<sub>2</sub>与CO<sub>2</sub>可以混溶,CO<sub>2</sub>

在  $\text{H}_2\text{O}$  中的溶解度较大且可调控，因此， $\text{CO}_2$  的存在增加了  $\text{H}_2$  在水中的溶解度，有效降低了传质阻力。

(4) 在  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  体系中，在一定的  $\text{CO}_2$  压力范围内，ANCs 的  $-\text{NO}_2$  基团的加氢速率随  $\text{CO}_2$  压力的增加而增大，依此，通过调变  $\text{CO}_2$  的压力，可以实现对反应速率的有效控制。同时，可高选择性的制备芳胺类化合物，目的产物选择性大于 99%，并且目的产物选择性受转化率的影响很小。在上述体系中进行卤代硝基苯加氢反应，脱卤反应受到显著抑制。

(5) 对于在  $\text{scCO}_2$  中溶解度较小的物质，其加氢反应也适于在  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  体系中进行。

(6) 在  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  体系中，允许反应在  $\text{CO}_2$  压力低于临界压力的条件下进行，因此，相对于在  $\text{scCO}_2$  中进行反应，降低了对设备耐压性能的要求。

(7) 上述反应体系中进行的反应，可采用间歇操作，也可采用连续操作方式。

综上所述，在  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  体系中进行 ANCs 的催化加氢反应，是一种可控、高效、安全和环境友好的工艺过程。

具体实施方式

#### 实施例 1 硝基苯加氢制备苯胺

在 50 ml 不锈钢反应釜中加入 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ，2 ml 硝基苯，100 mg 还原的  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$  催化剂， $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$  采用共沉淀方法制备，Ni 的质量含量 40%。拧紧反应釜，室温下用高纯氮吹扫 3 min，再用 2 MPa 的  $\text{H}_2$  置换 2 次，排除反应釜内的空气。反应釜于 50 °C 的恒温水浴中预热 20 min，而后加入 6 MPa  $\text{H}_2$ ，0.8 MPa  $\text{CO}_2$ ，开启搅拌，50 °C 反应 30 min，得到苯胺。经苯萃取后用气相色谱分析。硝基苯的转化率为 55.7%，苯胺选择性为 99.1%。

#### 实施例 2 硝基苯加氢制备苯胺

反应体系中  $\text{CO}_2$  压力为 3 MPa，其它条件同实施例 1。硝基苯的转化率为 63.3%，苯胺选择性为 99.5%；反应 75 min，硝基苯的转化率为 99.5%，苯胺选择性为 100%。

#### 实施例 3 硝基苯加氢制备苯胺

$\text{CO}_2$  压力为 11 MPa，其它条件同实施例 1。硝基苯的转化率为 71.5%，苯胺选择性为 99.6%。

#### 实施例 4 硝基苯加氢制备苯胺

在 50 ml 反应釜中加入 1 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ，2 ml 硝基苯，100 mg 还原的  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-I}$  催化剂。拧紧反应釜，室温下用高纯氮吹扫 3 min，再用 2 MPa 的  $\text{H}_2$  置换 2 次。反应釜于 50 °C 的恒温水浴中预热 20 min，而后加入 6 MPa  $\text{H}_2$ ，13.7 MPa  $\text{CO}_2$ ，开启搅拌，50 °C 反应 30 min，得到苯胺。经苯萃取后用气相色谱分析。硝基苯的转化率为 52.1%，苯胺选择性为 99.9%。

### 对比例 1

反应体系中不加入 CO<sub>2</sub>，其它条件同实施例 1。硝基苯的转化率为 5.2%，苯胺选择性为 78.9%。

### 对比例 2

反应体系中加入 3 MPa 高纯氮，其它条件同对比例 1。硝基苯的转化率为 5.5%，苯胺选择性为 96.3%。

### 对比例 3

在 50 ml 反应釜中加入 10 ml 乙醇，2 ml 硝基苯，100 mg 催化剂，催化剂同实施例 1。拧紧反应釜，室温下用高纯氮吹扫 3 min，再用 2 MPa 的 H<sub>2</sub> 置换 2 次。反应釜于 50 °C 的恒温水浴中预热 20 min，而后加入 6 MPa H<sub>2</sub>，开启搅拌，50 °C 反应 30 min，产物用气相色谱分析。硝基苯的转化率为 64.7%，苯胺选择性为 68.1%。

### 对比例 4

在 50 ml 不锈钢反应釜中加入 2 ml 硝基苯，100 mg 催化剂，催化剂同实施例 1。拧紧反应釜，室温下用高纯氮吹扫 3 min，再用 2 MPa 的 H<sub>2</sub> 置换 2 次。反应釜于 50 °C 的恒温水浴中预热 20 min，而后加入 6 MPa H<sub>2</sub>，再加入 CO<sub>2</sub> 至总压为 18 MPa，开启搅拌，50 °C 反应 30 min，产物经乙醇稀释后用气相色谱分析。硝基苯的转化率为 55.8%，苯胺选择性为 99.7%。

### 实施例 5 硝基苯加氢制备苯胺

在 50 ml 反应釜中加入 5 ml H<sub>2</sub>O，2 ml 硝基苯，300 mg 还原的 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-II 催化剂，Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-II 采用浸渍法制备，Ni 的质量含量 15%。拧紧反应釜，室温下用高纯氮吹扫 3 min，再用 2 MPa 的 H<sub>2</sub> 置换 2 次。反应釜于 50 °C 的恒温水浴中预热 20 min，而后加入 4 MPa H<sub>2</sub>，6 MPa CO<sub>2</sub>，开启搅拌，50 °C 反应 50 min。得到苯胺。经苯萃取后，用气相色谱分析。硝基苯的转化率为 49.2%，苯胺选择性为 97.4%。

### 实施例 6 硝基苯加氢制备苯胺

在 50 ml 反应釜中加入 10 ml H<sub>2</sub>O，2 ml 硝基苯，150 mg 还原的 Ni/TiO<sub>2</sub>-I 催化剂，Ni/TiO<sub>2</sub>-I 催化剂采用硝酸镍溶液浸渍 TiO<sub>2</sub> 粉末的方法制备，Ni 的质量含量 15%。拧紧反应釜，室温下用高纯氮吹扫 3 min，再用 2 MPa 的 H<sub>2</sub> 置换 2 次。反应釜于 50 °C 的恒温水浴中预热 20 min，而后加入 6 MPa H<sub>2</sub>，12 MPa CO<sub>2</sub>，开启搅拌，50 °C 反应 1 h，得到苯胺。经苯萃取后，用气相色谱分析。硝基苯的转化率为 98.9%，苯胺选择性为 100%。

### 实施例 7 邻氯代硝基苯(o-CNB)加氢

在 50 ml 不锈钢反应釜中加入 10 ml H<sub>2</sub>O, 1.5 g o-CNB, 150 mg 还原的 Ni/TiO<sub>2</sub>-I 催化剂, 催化剂同实施例 6。反应釜经高纯氮吹扫、H<sub>2</sub> 置换后, 于 35 °C 的恒温水浴中预热 20 min, 而后加入 4 MPa H<sub>2</sub>, 10 MPa CO<sub>2</sub>, 开启搅拌, 35 °C 反应 30 min, 得到产物。经乙醚萃取后, 用气相色谱分析。o-CNB 的转化率为 84.7%, 邻氯代苯胺选择性为 98.4%。

#### 实施例 8 对氯代硝基苯(p-CNB)加氢

称取 1.5 g p-CNB 加入至反应釜中, 其它条件同实施例 7。p-CNB 的转化率为 70.0%, 对氯代苯胺选择性为 99.4%。

#### 实施例 9 间氯代硝基苯(m-CNB)加氢

在 50 ml 反应釜中加入 10 ml H<sub>2</sub>O, 1.5 g m-CNB, 150 mg 还原的 Ni/TiO<sub>2</sub>-I 催化剂, 催化剂同实施例 6。拧紧反应釜, 反应釜经高纯氮吹扫、H<sub>2</sub> 置换 2 次后, 于 35 °C 的恒温水浴中预热 20 min, 而后加入 4 MPa H<sub>2</sub>, 6 MPa CO<sub>2</sub>, 开启搅拌, 50 °C 反应 80 min, 得到产物。产物经乙醚萃取后, 用气相色谱分析。m-CNB 的转化率为 98.1%, 间氯代苯胺选择性为 99.1%。

#### 实施例 10 邻氯代硝基苯(o-CNB)加氢

在 50 ml 反应釜中加入 10 ml H<sub>2</sub>O, 1.5 g o-CNB, 150 mg 还原的 Ni/TiO<sub>2</sub>-II 催化剂, Ni/TiO<sub>2</sub>-II 催化剂的制备方法如下: 采用 Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+</sup> 溶液浸渍 TiO<sub>2</sub> 粉末, 催化剂经干燥后, 使用前用 H<sub>2</sub> 还原, Ni 的质量含量 6%。拧紧反应釜, 反应釜经高纯氮吹扫、H<sub>2</sub> 置换后, 于 35 °C 的恒温水浴中预热 20 min, 而后加入 4 MPa H<sub>2</sub>, 6 MPa CO<sub>2</sub>, 开启搅拌, 35 °C 反应 50 min, 得到产物。产物经乙醚萃取后, 用气相色谱分析。o-CNB 的转化率为 72.5%, 邻氯代苯胺选择性为 99.4%。

#### 对比例 5 邻氯代硝基苯(o-CNB)加氢

反应体系中不加入 CO<sub>2</sub>, 其它条件同实施例 10。o-CNB 的转化率为 29.2%, 邻氯代苯胺选择性为 97.8%。

#### 对比例 6 邻氯代硝基苯(o-CNB)加氢

在 50 ml 反应釜中加入 10 ml 乙醇, 1.5 g o-CNB, 150 mg 催化剂, 催化剂同实施例 10。拧紧反应釜, 反应釜经高纯氮吹扫、H<sub>2</sub> 置换后, 于 35 °C 的恒温水浴中预热 20 min, 而后加入 4 MPa H<sub>2</sub>, 开启搅拌, 35 °C 反应 50 min, 得到产物。o-CNB 的转化率为 16.1%, 邻氯代苯胺选择性为 55.5%。