



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101252987 B

(45) 授权公告日 2012.12.05

(21) 申请号 200680031556.0 *B01J 37/02* (2006.01)
(22) 申请日 2006.08.21 *C07C 209/00* (2006.01)

(30) 优先权数据
102005041532.6 2005.08.31 DE (56) 对比文件
CN 1454713 A, 2003.11.12, 说明书第2页第24行至第4页第4行.
WO 2005/037768 A1, 2005.04.28, 权利要求1, 说明书第3页第30-35行, 第6页第34行至第7页第12行.
US 4374046 A, 1983.02.15, 实施例1-5.

(85) PCT申请进入国家阶段日
2008.02.28

(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2006/065478 2006.08.21

(87) PCT申请的公布数据
W02007/025884 DE 2007.03.08

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港

(72) 发明人 P·库巴内克 E·施瓦布
F·范拉尔 W·马肯罗特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 刘金辉 张雪珍

(51) Int. Cl.
B01J 21/18 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

用含有铂、镍和其他金属的催化剂制备胺的方法

(57) 摘要

本发明提供一种通过使相应的硝基化合物催化加氢而制备芳族胺, 尤其是通过使二硝基甲苯加氢而制备甲苯二胺的方法。本发明特征在于使用加氢催化剂, 在加氢催化剂中存在的活性组分为铂、镍和其他金属的混合物。

1. 一种通过使相应的硝基化合物催化加氢而制备芳族胺的方法,其包括使用加氢催化剂,在加氢催化剂中存在的活性组分为载体上的铂、镍和其他金属的混合物,其中所述催化剂包含 1-5 重量%铂,0.3-1.5 重量%镍和 0.05-1.5 重量%其他元素,每种情况下基于催化剂的重量。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述其他金属选自铜、钴、铁、锌、锰和铬。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中所述其他金属选自铜、钴、铁和锌。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中所述载体选自活性炭、炭黑、石墨和金属氧化物。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中所述催化剂中非贵金属的含量基于催化剂的重量不超过 0.9 重量%。

6. 根据权利要求 1 的方法,其中所述催化剂以基于反应混合物 0.01-5 重量%的量使用。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中所述方法为通过使二硝基甲苯加氢而制备甲苯二胺的方法。

8. 载体上的铂、镍和其他金属的混合物作为活性组分存在的催化剂在使二硝基甲苯加氢中的用途,其中所述催化剂包含 1-5 重量%铂,0.3-1.5 重量%镍和 0.05-1.5 重量%其他元素,每种情况下基于催化剂的重量。

9. 一种制备加氢催化剂的方法,其中该催化剂中载体上的铂、镍和其他金属的混合物作为活性组分存在,该方法包括如下步骤:

a) 用水使载体悬浮,

b) 加入水溶性还原化合物,

c) 洗涤并过滤催化剂,

其中所述催化剂包含 1-5 重量%铂,0.3-1.5 重量%镍和 0.05-1.5 重量%其他元素,每种情况下基于催化剂的重量。

用含有铂、镍和其他金属的催化剂制备胺的方法

[0001] 本发明涉及一种通过使相应的硝基化合物催化加氢而制备胺的方法,以及用于进行该方法的新型催化剂。

[0002] 通过使相应的单-、二-和/或多硝基化合物催化加氢而制备胺,尤其是芳族单胺、二胺和/或多胺已知一段时间并在文献中多次描述。工业上常用的芳族胺为可进一步加工成甲苯二异氰酸酯的甲苯二胺(TDA)并通过使二硝基甲苯(DNT)加氢而制备。DNT的加氢中的问题是增加的副产物形成;除低沸点物,通常为脱胺和环加氢产物外,常常产生高分子量或焦油状产物,不仅降低方法的收率,而且还导致催化剂的过早钝化。

[0003] 有用的加氢催化剂,例如如EP-A-0124010所述,常常为周期表的过渡族VIII的金属,尤其是阮内(Raney)铁、阮内钴和阮内镍。

[0004] 通常,催化剂也用于硝基芳族物质的加氢并包含贵金属,尤其是钯或铂。关于这一点还已知包含铂和镍的催化剂。

[0005] 例如,US 3,127,356描述了一种制备用于将DNT加氢成TDA的加氢催化剂的方法。催化剂包含载体、亲油烃组分如炭黑,将金属施用其上。在此情况下,镍作为氧化物或氢氧化物存在于催化剂中。

[0006] US 5,214,212描述了一种使芳族胺环加氢的方法。所用的催化剂为可额外用其他金属,包括镍掺杂的贵金属催化剂。所用贵金属可以为在与其他贵金属的混合物中的铂。贵金属作为金属和盐形式的掺杂金属存在于催化剂中。

[0007] DE 3928329描述了一种由相应的硝基化合物制备氯取代的芳族胺的方法。在此方法中使用的催化剂由作为载体的活性炭组成,铂和其他金属,尤其是镍施用在载体上。

[0008] EP 595124描述了一种由相应的硝基化合物制备氯取代的芳族胺的方法。所用催化剂包含在活性炭上的铂和镍。在此方法中,铂首先施用在活性炭上并还原,然后将镍以盐形式施用在载体上。镍作为氢氧化物存在于此催化剂中。

[0009] EP 768917描述了一种用于制备羧酸盐的催化剂。这由锚金属如铂组成,其一些嵌入耐碱性载体中,其至少一些已涂覆有具有催化活性非贵金属如镍的化学沉积。在此催化剂中,两种金属作为分离相存在于载体上。

[0010] US 2004/0199017A1描述了用于将二硝基甲苯加氢成甲苯二胺整体式催化剂。这由具有氧化铝涂层的整装载体组成;所述活性组分为钯、镍和促进剂,例如锌、镉、铜或银。

[0011] US 4,185,036描述了一种用于使硝基芳族物质的混合物加氢的方法。所用催化剂包含铂和如果合适的话在活性炭上的其他金属如镍。其他金属以氧化物或氢氧化物的形式存在于载体上。

[0012] DE 19911865和DE 19636214描述了使二硝基甲苯加氢的方法。所用催化剂包含钇以及至少一种掺杂元素如镍或铂。

[0013] WO 03/39743描述了一种使用由铂、其他贵金属和非贵金属组成的加氢催化剂制备TDA的方法。

[0014] WO 05/037768描述了用于将二硝基甲苯加氢成甲苯二胺的催化剂和方法。催化剂由铂和镍组成,其中两种金属以合金形式存在于载体上。

[0015] 当将 DNT 加氢成 TDA 时,经常存在的目的是进一步提高收率,以及尤其是改善方法的选择性,因此以抑制导致高分子量副产物形成或低沸点物形成的副反应。另外,催化剂应甚至在相对高的反应温度下稳定并且不容许方法选择性的任何劣化。

[0016] 为进行经济可行的方法,催化剂的制备和后处理必须为最低费用。当它以最少制备步骤进行时,催化剂的制备变得更便宜。当其他非贵金属组分含量最小化时,消耗的贵金属催化剂的后处理变得更便宜。

[0017] 本发明的目的是提供用于将芳族硝基化合物加氢成相应胺,尤其是将 DNT 加氢成 TDA 的催化剂,其导致方法的更高收率和选择性,其制备和后处理费用低。

[0018] 令人惊讶地是,该目的通过在将芳族硝基化合物加氢成相应胺中使用由载体上的铂、镍和其他元素组成的加氢催化剂实现。

[0019] 因此,本发明提供通过使相应的硝基化合物催化加氢而制备芳族胺,尤其是通过使二硝基甲苯加氢而制备甲苯二胺的方法,其包括使用加氢催化剂,其中存在的活性组分为铂、镍和载体上的其他金属的混合物。

[0020] 本发明进一步提供用于通过使相应的硝基化合物催化加氢而制备芳族胺,尤其是通过使二硝基甲苯加氢而制备甲苯二胺的催化剂,其中加氢催化剂包含铂、镍和载体上的其他金属的混合物作为活性组分。

[0021] 本发明进一步提供包含铂、镍和载体上的其他金属的混合物作为活性组分的加氢催化剂在通过使相应的硝基化合物催化加氢而制备芳族胺,尤其是通过使二硝基甲苯加氢而制备甲苯二胺中的用途。

[0022] 本发明进一步提供一种制备加氢催化剂的方法,其中该催化剂中载体上的铂、镍和其他金属的混合物作为活性组分存在,该方法包括如下步骤:

[0023] a) 用水使载体悬浮,

[0024] b) 加入水溶性还原化合物,

[0025] c) 洗涤并过滤催化剂,

[0026] 其中所述催化剂包含 1-5 重量%铂,0.3-1.5 重量%镍和 0.05-1.5 重量%其他元素,每种情况下基于催化剂的重量。

[0027] 其他金属优选选自铜、钴、铁、锌、锰和铬,尤其是选自铜、钴、铁和锌。

[0028] 金属粒子通常为多晶的并且可以用高分辨率 TEM(FEG-TEM:场致发射枪-透射电子显微镜法)表征。

[0029] 用于催化剂的载体可以为常规和已知用于此目的的材料。优选使用活性炭、炭黑、石墨或金属氧化物,优选水热稳定性金属氧化物如 ZrO_2 、 TiO_2 。在石墨的情况下,特别优选表面积为 $50-300m^2/g$ 的 HSAG(高表面积石墨)。特别优选活性炭,尤其是物理或化学活性的活性炭,或炭黑如乙炔黑。

[0030] 本发明加氢催化剂包含优选 1-5 重量%铂,0.3-1.5 重量%镍和 0.05-1.5 重量%其他元素,每种情况下基于催化剂的重量。非贵金属含量优选不多于 1.6 重量%,尤其是不超过 0.9 重量%,每种情况下基于催化剂的重量。

[0031] 在本发明加氢方法的进行中,本发明催化剂优选以基于反应混合物 0.01-10 重量%,更优选 0.01-5 重量%,尤其是 0.2-2 重量%的量使用。

[0032] 催化剂通常以还原和钝化状态引入反应器中。催化剂的还原和钝化状态意指催化

剂在制备以后已活化,但为了安全原因,活性中心已例如通过通入氧气或二氧化碳而钝化。作为选择,可以调整催化剂并在惰性气氛下或在不可燃溶剂如水、TDA/水或更高醇如丁醇或乙二醇中稳定。

[0033] 本发明方法可以使用具有常规工艺参数如压力和温度的常规反应器中连续或分批进行。

[0034] 优选在 5-100 巴,更优选 10-40 巴,尤其是 20-25 巴的压力下使用本发明催化剂进行制备芳族胺,尤其是 DNT 的方法。

[0035] 优选在 80-250°C,更优选 100-220°C,尤其是 160-200°C 的温度下使用本发明催化剂进行制备芳族胺,尤其是 DNT 的方法。

[0036] 通常,加氢以连续悬浮加氢的形式在常规和适合的反应器中进行。有用的反应器例如为搅拌槽或环管反应器如喷射环管反应器、文丘里 (Venturi) 环管反应器或具有内流循环的环管反应器,如 WO 00/35852 所述。为从排出的反应混合物中取出催化剂,可例如使用横向流动过滤器。这种方法例如描述于 WO 03/66571 中。

[0037] 在加氢中形成的胺连续或分批从加氢过程中取出并经受后处理如蒸馏后处理。

[0038] 在本发明方法中优选使用具有一个或多个硝基和 6-18 个碳原子的芳族硝基化合物,例如硝基苯如邻-、间-、对-硝基苯、1,3-二硝基苯,硝基甲苯,例如 2,4-、2,6-二硝基甲苯、2,4,6-三硝基甲苯,硝基二甲苯如 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,例如 1-、2-硝基萘、1,5-和 1,8-二硝基萘,氯硝基苯如 2-氯-1,3-、1-氯-2,4-二硝基苯、邻-、间-、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,氯硝基甲苯如 4-氯-2-、4-氯-3-、2-氯-4-和 2-氯-6-硝基甲苯,硝基苯胺如邻-、间-、对-硝基苯胺;硝基醇如三(羟基甲基)硝基甲烷、2-硝基-2-甲基-、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,以及任何两种或多种所提到的硝基化合物的混合物。

[0039] 优选使用本发明方法以将芳族硝基化合物,优选单硝基苯、甲基硝基苯或甲基硝基甲苯,尤其是 2,4-二硝基甲苯或它与 2,6-二硝基甲苯的工业混合物加氢成相应的胺,这些混合物优选基于总混合物具有至多 35 重量% 2,6-二硝基甲苯,同时邻 DNT 含量为 1-5%,2,5-和 3,5-二硝基甲苯含量为 0.5-1.5%。

[0040] 本发明催化剂可用于加氢方法中,其中芳族硝基化合物以纯形式、作为与相应二胺和/或多胺的混合物、作为与相应二胺和/或多胺和水的混合物、作为与相应二胺和/或多胺、水和醇溶剂的混合物或作为与相应二胺和/或多胺、水、醇溶剂和催化剂再活化添加剂的混合物使用,也可使用两种或多种上述硝基化合物、相应胺化合物、醇溶剂和催化剂再活化添加剂的混合物。

[0041] 当使用上述混合物时,胺化合物与水之比优选为 10 : 1-1 : 10,更优选 4 : 1-1 : 1,胺/水混合物与至少一种醇溶剂之比任选为 1000 : 1-1 : 1,更优选 50 : 1-5 : 1。

[0042] 为抑制副反应,优选以这样的方式进行该方法使得以其负荷限度使用催化剂。这可例如通过计量加入的硝基化合物的量、反应混合物中催化剂的量、温度或压力控制。

[0043] 催化剂的负荷限度意指通过催化剂可在给定压力和温度条件下加氢的包含氮和

氧原子的可加氢基团的量。包含氮和氧原子的基团不仅可以为硝基,也可以为亚硝基和亚硝酸基团。

[0044] 本发明催化剂例如通过首先装入载体并使它与铂和镍盐与其他元素一起的水溶液结合而制备。用于溶解盐的水的量使得产生可搓捏糊。优选以载体质量的 100-200 重量%的量使用水。有用的金属盐尤其是硝酸盐或氯化物,由于它们的低腐蚀性,优选使用硝酸盐。将糊混合,然后将水在降低的压力和 50-100°C 的温度下例如在旋转式蒸发器或烘炉中蒸发。为安全起见,蒸发可以在氮气流中进行。当氯化物用作金属盐时,金属通过用氢还原而固定在载体上。然而,这可导致腐蚀的出现。因此,优选在碱性条件下固定金属。这尤其通过加入碱金属碳酸盐的水溶液并随后洗涤载体以使它不含阴离子而进行。作为选择,金属也可在碱性条件,尤其是 pH 为 8-9 下从上清液中沉淀在载体上。然后,将载体优选如上所述干燥并用氢气还原。这可例如在球形旋转炉中。在调节催化剂以前,将它例如在包含痕量,优选不超过 10 体积%空气的惰性气体如氮气下钝化。

[0045] 通过此方法制备的本发明加氢催化剂优选包含 1-5 重量%铂,0.3-1.5 重量%镍和 0.2-1.0 重量%其他元素。尤其是它们包含至多 0.9 重量%非贵金属。

[0046] 在制备本发明加氢催化剂的另一实施方案中,催化剂通过加入还原盐如羧酸铵如甲酸铵而还原。为此,将载体用水悬浮并同时或在悬浮步骤之后加入金属盐的溶液。将还原盐加入此溶液中并例如通过回流下沸腾而将悬浮液加热。随后,将催化剂如上所述洗涤并以湿糊的形式使用。

[0047] 通过此方法制备的本发明加氢催化剂优选包含 1-5 重量%铂,0.3-1.5 重量%镍和 0.05-0.5 重量%其他元素。尤其是它们包含至多 0.9 重量%非贵金属。

[0048] 本发明催化剂的使用使得可在 120-250°C,尤其是 120-150°C 的温度下进行将 DNT 加氢成 TDA,在此温度下使用常规催化剂时,反应选择性急剧劣化。反应温度的提高是有利的,这是由于各个组分的溶解度较高,反应速率也随着温度增加。因此只要反应能可安全除去,则由此可提高 STY(时空收率)。

[0049] 本发明通过如下实施例阐明。

[0050] 实施例 1

[0051] 首先将 **Norit**[®] SX+ 活性炭载体装入皿中,将基于催化剂重量 3 重量%铂的硝酸铂(II)、基于催化剂重量 0.9 重量%镍的硝酸镍(II)六水合物、0.2 重量%铜的硝酸铜(II)半五水合物以载体量的 200 重量%的量溶于水中并这样加入载体中以得到可搓捏糊。将糊完全混合。在 60-70°C 和 0.2-0.4 巴压力下在温和沸腾下在旋转式蒸发器中将水溶剂蒸发。将金属在碱性条件下通过加入载体量的 16 重量%的碳酸钠在载体量的 200 重量%水中的溶液而固定在载体上,并洗涤试样以使其不含硝酸盐。将这样得到的催化剂在球形回转炉中在氢气料流下在 400°C 下还原 4 小时之前,将它在 80°C 下干燥。在调节之前,将催化剂在室温下在稀空气(氮气中 5 体积%空气)中钝化。这样得到的催化剂称为催化剂 1。这样得到的催化剂的铂含量为 2.5 重量%,镍含量为 0.75 重量%,铜含量为 0.13 重量%。

[0052] 实施例 2

[0053] 重复实施例 1 的程序,不同之处在于加入的其他元素为 0.2 重量%硝酸钴(II)六水合物形式的钴。因此得到的催化剂称为催化剂 2。因此得到的催化剂的铂含量为 2.9 重量%,镍含量为 0.8 重量%,钴含量为 0.1 重量%。

[0054] 实施例 3

[0055] 重复实施例 1 的程序,不同之处在于加入 0.4 重量%镍和 0.25 重量%硝酸锌(II)六水合物形式的锌作为其他元素。因此得到的催化剂称为催化剂 3。因此得到的催化剂的铂含量为 2.7 重量%,镍含量为 0.39 重量%,锌含量为 0.25 重量%。

[0056] 实施例 4

[0057] 将实施例 1 中所用的催化剂悬浮在水中以得到 10%悬浮液。为此,将实施例 1 所述的金属盐以 0.7 重量%镍和 0.2 重量%铜的比例加入并在用甲酸铵回流下沸腾 2 小时。将因此得到的催化剂洗涤以使其不含硝酸盐。因此得到的催化剂称为催化剂 4。因此得到的催化剂的铂含量为 2.9 重量%,镍含量为 0.65 重量%,铜含量为 0.22 重量%。

[0058] 实施例 5

[0059] 重复实施例 4 的程序,不同之处在于加入 0.45 重量%镍和作为其他元素 0.2 重量%钴。因此得到的催化剂称为催化剂 5。因此得到的催化剂的铂含量为 3.0 重量%,镍含量为 0.38 重量%,钴含量为 0.09 重量%。

[0060] 实施例 6

[0061] 重复实施例 4 的程序,不同之处在于加入 0.45 重量%镍和 0.2 重量%铁作为其他元素。因此得到的催化剂称为催化剂 6。因此得到的催化剂的铂含量为 3.0 重量%,镍含量为 0.4 重量%,铁含量为 0.15 重量%。

[0062] 实施例 7(比较 1)

[0063] 商业在 ZrO_2 载体上的镍催化剂。

[0064] 实施例 8(比较 2)(5% Pd/C)

[0065] 商业 Pd 指包含 5 重量%在活性炭上的催化剂(50%水-湿气)。

[0066] 实施例 9(比较 3)

[0067] 重复实施例 4 的程序,不同之处在于不加入镍盐。因此得到的催化剂称为催化剂 9。

[0068] 实施例 10(比较 4)

[0069] 重复实施例 1 的程序,不同之处在于仅加入 1.0 重量%镍。因此得到的催化剂称为催化剂 10。金属含量为 2.9 重量%铂和 0.97 重量%镍。

[0070] 实施例 11(比较 5)

[0071] 重复实施例 4 的程序,不同之处在于加入 1.0 重量%硝酸钯(II)形式的钯、15 重量%镍和 1.0 重量%锌。因此得到的催化剂称为催化剂 11。金属含量为 0.92 重量%钯,13.8 重量%镍和 0.96 重量%锌。

[0072] 将 DNT 加氢成 TDA

[0073] 将 DNT 加氢成 TDA 在 300ml 连续搅拌槽中进行;将催化剂机械保持在反应器中。催化剂悬浮在水中并引入反应器中(催化剂的量为反应器中液体体积的 1-2 重量%),使温度为 125℃。在 22 巴的氢气压力下作为熔体连续计量加入 DNT,其量使得达到 150-600kgTDA/ m^3 , h 的时空收率。将试样借助气相色谱法分析;监测 TDA 收率、高沸点物和低沸点物的形成。

[0074] 催化剂、它们的组成和结果由表 1 中得到。

[0075]

实施例	催化剂	催化剂--来源或制备方法	贵金属%	非贵金属%	STY (kg _{TDA} /m ³ ,h)	TDA 选择性 %
1	2.5%Pt-0.75%Ni-0.13%Cu	2-级, 实施例 1	2.5	0.88	150-400	99.62
2	2.9%Pt-0.80%Ni-0.10%Co	2-级, 实施例 1	2.9	0.90	200-600	99.54
3	2.7%Pt-0.39%Ni-0.25%Zn	2-级, 实施例 1	2.7	0.64	200-400	99.60
4	2.9%Pt-0.65%Ni-0.22%Cu	1-级, 实施例 4	2.9	0.87	200-600	99.56
5	3.0%Pt-0.38%Ni-0.09%Co	1-级, 实施例 4	3.0	0.47	400-600	99.53
6	3.0%Pt-0.40%Ni-0.15%Fe	1-级, 实施例 4	3.0	0.55	400-600	99.53
7	65%Ni/ZrO ₂	商业	0.0	65.00	150-600	99.30
8	5%Pd	商业	5.0	0	150-600	约 95
9	3% Pt	1-级, 实施例 4	3.0	0	150-600	99.00
10	2.9%Pt-0.97%Ni	2-级, 实施例 1	2.9	0.97	400-600	99.50
11	0.92%Pd-13.8%Ni-0.96%Zn	1-级, 实施例 4	0.9	15.68	150-600	99.21

[0076] 实施例显示单金属催化剂 (7-9) 产生明显次于本发明催化剂 (1-6) 的收率。根据实施例 1 两级制备的三金属催化剂 1-3, 可实现优于双金属 Pd-Ni 催化剂 10 和三金属

Pd-Ni-Zn 催化剂 11 的高 TDA 选择性。用以一级制备的三金属催化剂 4-6, 可实现与由现有技术已知的双金属 Pt-Ni 催化剂 (10) 可比较的 TDA 选择性。然而, 催化剂 3、5-6 中的非贵金属含量低于比较催化剂 10 ; 因此, 这种催化剂在使用之后的后处理应更有利。