



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101687181 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 12

---

(21) 申请号 200880015378. 1 *C07C 209/36* (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 05. 05 (56) 对比文件

(30) 优先权数据 RU 2095136 C1, 1997. 11. 10, 摘要 .  
07107893. 5 2007. 05. 10 EP WO 2006/134403 A2, 2006. 12. 21, 实施例  
24, 实施例 2.

(85) PCT 申请进入国家阶段日 US 3781227 , 1973. 12. 25, 实施例 3, 8.  
2009. 11. 09 审查员 张伟

(86) PCT 申请的申请数据 PCT/EP2008/055447 2008. 05. 05

(87) PCT 申请的公布数据 W02008/138784 DE 2008. 11. 20

(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 J·科埃略邹 E·施瓦普  
P·库班内特 W·马肯霍斯  
S·约伦施莱格 H·佛斯 S·内托

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限  
公司 11285  
代理人 钟守期 苏萌

(51) Int. Cl. *B01J 23/89* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

---

(54) 发明名称  
制备胺类的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过催化氢化相应的硝基化合物制备芳香胺类, 特别是通过氢化二硝基甲苯制备甲苯二胺的方法, 其特征在于使用其中一种以下物质的混合物作为活性成分存在于载体上的氢化催化剂: 镍、钨和一种选自钴、铁、钒、锰、铬、铂、铀、金、铋、钼、硒、碲、锡和铈的另外的元素。

1. 一种通过催化氢化相应的硝基化合物制备芳香胺类的方法,其中使用其中一种以下物质的混合物作为活性成分存在于载体上的氢化催化剂:镍、钨和一种选自钴、铁、钒、锰、铬、铂、铌、金、铋、钼、硒、碲、锡和铈的另外的元素,所述载体选自活性碳、炭黑、石墨和金属氧化物,且所述催化剂包含 5 至 30 重量%的镍、0.01 至 20 重量%的钨和 0.01 至 20 重量%的所述另外的元素,其各自以所述催化剂的重量为基准。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述另外的金属选自钴和铁。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述催化剂包含 10 至 20 重量%的镍、0.5 至 5 重量%的钨和 0.5 至 5 重量%的另外的元素,其各自以所述催化剂的重量为基准。

4. 权利要求 1 的方法,其中以所述反应混合物为基准,所述催化剂的用量为 0.01 至 5 重量%。

5. 一种用于通过催化氢化相应的硝基化合物制备芳香胺类的催化剂,其包含一种在载体上的作为活性成分的以下物质的混合物:镍、钨和一种选自钴、铁、钒、锰、铬、铂、铌、金、铋、钼、硒、碲、锡和铈的另外的元素,其中所述载体选自活性碳、炭黑、石墨和金属氧化物,并且镍为 10 至 20 重量%,钨为 0.5 至 20 重量%,并且所述另外的元素为 0.5 至 5 重量%,其各自以所述催化剂的重量为基准。

6. 权利要求 5 的催化剂,其中所述另外的元素选自钴和铁。

7. 一种制备权利要求 5 的氢化催化剂的方法,其包含以下步骤:

a) 将一种载体与以下物质的水溶液混合:至少一种钨盐、至少一种镍盐和至少一种钴、铁、钒、锰、铬、铂、铌、金、铋、钼、硒、碲、锡或铈的盐,

b) 蒸发掉水,

c) 加入一种水溶性的碱性化合物,

d) 用氢还原形成的催化剂。

8. 权利要求 7 的方法,其中步骤 a) 和 c) 同时进行。

9. 一种制备权利要求 5 的氢化催化剂的方法,其包含以下步骤:

a) 将所述载体悬浮于水中,加入以下物质的水溶液:至少一种钨盐、至少一种镍盐和至少一种钴、铁、钒、锰、铬、铂、铌、金、铋、钼、硒、碲、锡或铈的盐,

b) 加入一种具有还原性的水溶性化合物,

c) 冲洗并过滤所述催化剂。

10. 权利要求 5 的催化剂用于氢化二硝基甲苯的用途。

## 制备胺类的方法

[0001] 本发明涉及一种通过催化氢化相应的硝基化合物制备胺类的方法,以及用于实施该方法的新型催化剂。

[0002] 通过催化氢化相应的单硝基、二硝基和 / 或多硝基化合物制备胺类,特别是芳香单胺、二胺和 / 或多胺已知之甚久且在文献中广泛描述。工业中常用的可用于进一步加工得到甲苯二异氰酸酯的芳香胺是甲苯二胺 (TDA),其通过氢化二硝基甲苯 (DNT) 制备。氢化 DNT 中的一个问题是形成的副产物增加;除了低沸化合物,还常常生成去氨基化和环氢化产物、相对高分子量或焦油状产物,并可导致本方法的产率降低以及催化剂的过早失活。

[0003] 使用的氢化催化剂描述于,例如, EP-A-0124010,其通常是周期表 VIII 族的过渡金属,特别是阮内铁、阮内钴和阮内镍。

[0004] 包含贵金属、特别是钯和铂的催化剂也常用于氢化硝基芳香族化合物。也已知包含铂和镍的催化剂用于此目的。

[0005] 因此,US 3,127,356 描述了一种制备可用于将 DNT 氢化为 TDA 的氢化催化剂的方法。该催化剂包含一种在其之上施加金属的载体,即一种亲油性碳成分,如炭黑。此处,在催化剂中镍作为氧化物或氢氧化物存在。

[0006] US 5,214,212 描述了一种环氢化芳香胺类的方法。其用可另外掺杂其他金属、包括镍的贵金属催化剂作为催化剂。对于贵金属,可用铂与其他贵金属的混合物。所述贵金属在催化剂中以金属形式存在,掺杂的金属以盐的形式存在。

[0007] DE 3928329 描述了一种由相应的硝基化合物制备氯取代的芳香胺类的方法。所述方法使用的催化剂包含作为载体的活性碳,在其上可施加铂和另一种金属,特别是镍。

[0008] EP 595124 描述了一种由相应的硝基化合物制备氯取代的芳香胺类的方法。使用的催化剂包含活性碳上的铂和镍。此处,铂首先施加于活性碳并被还原,然后镍以盐的形式施加于载体上。在所述催化剂中镍以氢氧化物的形式存在。

[0009] EP 768917 描述了一种制备羧酸盐的催化剂。其包含一种固定金属 (anchor metal),例如铂,所述固定金属部分地嵌入耐碱载体,且至少部分地用催化活性碱金属、例如镍通过无电镀法进行涂覆。在该催化剂中,两种金属以独立相的形式存在于载体上。

[0010] US 4,185,036 描述了一种氢化硝基芳香族化合物的混合物的方法。使用的催化剂包含在活性碳上的铂和——如果合适——另一种金属,例如镍。所述另一种金属以氧化物或氢氧化物的形式存在于载体上。

[0011] DE 19911865 和 DE 19636214 描述了氢化二硝基甲苯的方法。使用的催化剂包含铱和至少一种掺杂元素,例如镍或铂。

[0012] WO 03/39743 描述了一种使用包含铂、另一种贵金属和一种碱金属的氢化催化剂制备 TDA 的方法。

[0013] WO 05/037768 描述了将二硝基甲苯氢化为甲苯二胺的催化剂和方法。所述催化剂包含铂和镍,这两种金属以合金的形式存在于载体上。

[0014] US 2004/0199017 描述了一种使用催化剂将二硝基甲苯氢化为甲苯二胺的方法,所述催化剂包含镍、钯和选自锌、镉、铜和银的第三金属,以载体的重量为基准,所述催化剂

的用量为 0.01 至 10 重量%。

[0015] 将 DNT 氢化为 TDA 的另一个目标是进一步提高产率,特别是提高方法的选择性以抑制导致高分子量副产物形成或低沸物形成的副反应。此外,所述催化剂还应在相对较高的反应温度下稳定,并丝毫不会造成方法选择性的下降。

[0016] 为进行有经济效益的方法,催化剂的制备和后处理必须非常有利。当制备步骤很少时,催化剂的制备会更便宜。当另外的碱金属成分的比例很低时,对消耗的贵金属催化剂的后处理会更便宜。

[0017] 因此本发明的一个目标是提供用于将芳香族硝基化合物氢化为相应的胺类,特别是将 DNT 氢化为 TDA 的催化剂,其能使本方法具有更高的产率和选择性,且其制备和后处理便宜。

[0018] 出乎意料地,该目标可通过在将芳香族硝基化合物氢化为相应的胺类的过程中使用包含在载体上的镍、钨和一种选自钴、铁、钒、锰、铬、铂、铱、金、铋、钼、硒、碲、锡和铈的另外的元素的氢化催化剂而实现。

[0019] 因此,本发明提供了一种通过催化氢化相应的硝基化合物制备芳香胺类,特别是通过氢化二硝基甲苯制备甲苯二胺的方法,其中使用其中一种以下物质的混合物作为活性成分存在于载体上的氢化催化剂:镍、钨和一种选自钴、铁、钒、锰、铬、铂、铱、金、铋、钼、硒、碲、锡和铈的另外的元素。

[0020] 本发明还提供了用于通过催化氢化相应的硝基化合物制备芳香胺类,特别是通过氢化二硝基甲苯制备甲苯二胺的催化剂,其包含一种在载体上的作为活性成分的以下物质的混合物:镍、钨和一种选自钴、铁、钒、锰、铬、铂、铱、金、铋、钼、硒、碲、锡和铈的另外的元素。

[0021] 本发明还提供了包含一种在载体上的作为活性成分的以下物质的混合物的氢化催化剂用于通过催化氢化相应的硝基化合物制备芳香胺类,特别是通过氢化二硝基甲苯制备甲苯二胺的用途:镍、钨和一种选自钴、铁、钒、锰、铬、铂、铱、金、铋、钼、硒、碲、锡和铈的另外的元素的混合物。

[0022] 所述另外的元素优选选自钴和铁。

[0023] 金属颗粒通常是多晶的,可用高分辨率 TEM(FEG-TEM:场发射枪-透射电子显微镜)表征。

[0024] 对于催化剂的载体,可使用常规用于此目的的已知材料。优选使用活性炭、炭黑、石墨或金属氧化物,优选热液稳定的金属氧化物如  $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 。在用石墨的情况下,特别优选表面积为 50 至  $300m^2/g$  的 HSAG(大表面积石墨)。特别优选活性炭,特别是物理或化学活性炭,或炭黑,例如乙炔黑。

[0025] 本发明的氢化催化剂优选包含 5 至 30 重量%,特别是 10 至 20 重量%的镍;0.01 至 20 重量%,特别是 0.01 至 5 重量%的钨;和 0.1 至 20 重量%,特别是从 0.01 至 5 重量%的另外的元素,其各自以催化剂的重量为基准。

[0026] 实施本发明的氢化方法时,以反应混合物为基准,本发明的催化剂的用量优选为 0.01 至 10 重量%,特别优选 0.01 至 5 重量%,特别是 0.2 至 3 重量%。

[0027] 所述催化剂通常以还原态、优选还原钝化态加入反应器。为本发明的目的,所述催化剂的还原钝化态意指催化剂在其制备之后是活化的,但为安全起见,之后钝化其活性部

位,例如通过用氧气或二氧化碳穿过所述催化剂。或者,所述催化剂可在惰性氛围下或在相对不易燃的溶剂中从制备反应器中除去,并在例如水, TDA/ 水或高级醇如丁醇或乙二醇中被稳定。

[0028] 本发明的方法可用常规反应器和常规工艺参数如压力和温度连续或间歇地进行。

[0029] 使用本发明的催化剂制备芳香胺类、特别是 TDA 的方法优选在 5 至 100bar, 特别优选 10 至 40bar, 特别是 20 至 25bar 的压力范围下进行。

[0030] 使用本发明的催化剂制备芳香胺类、特别是 DNT 的方法优选在 80 至 250°C, 特别优选 100 至 220°C, 特别是 160 至 200°C 的温度范围下进行。

[0031] 所述氢化通常以连续悬浮氢化方式在常规的合适反应器中进行。使用的反应器有,例如搅拌容器或环管反应器,如环管喷射反应器——已知的文丘里 (Venturi) 环管反应器,或内部逆流的环管反应器,如 W000/35852 中所述。为从排出的反应混合物中分离所述催化剂,可使用例如交叉流过滤器。该方法描述于例如 W0 03/66571 中。

[0032] 氢化形成的胺类在氢化过程中被连续或非连续地取出并进行后处理,例如通过蒸馏进行的后处理。

[0033] 在本发明的方法中,优选使用含有一个或多个硝基和 6 至 18 个碳原子的芳香族硝基化合物,例如,硝基苯,如邻、间、对硝基苯,1,3-二硝基苯;硝基甲苯,如 2,4-二硝基甲苯、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-硝基苯、1,2-二甲基-4-硝基苯、1,4-二甲基-2-硝基苯、1,3-二甲基-2-硝基苯、2,4-二甲基-1-硝基苯和 1,3-二甲基-5-硝基苯;硝基萘,如 1-硝基萘、2-硝基萘,1,5-二硝基萘和 1,8-二硝基萘;氯硝基苯,如 2-氯-1,3-二硝基苯、1-氯-2,4-二硝基苯,邻、间、对氯硝基苯,1,2-二氯-4-硝基苯、1,4-二氯-2-硝基苯、2,4-二氯-1-硝基苯和 1,2-二氯-3-硝基苯;氯硝基甲苯,如 4-氯-2-硝基甲苯、4-氯-3-硝基甲苯、2-氯-4-硝基甲苯和 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-丙二醇、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-丙醇以及两种或多种提及的硝基化合物的任意混合物。

[0034] 优选通过本发明的方法将芳香族硝基化合物氢化为相应的胺类,所述芳香族硝基化合物优选单硝基苯、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混合物,以总的混合物为基准,这些混合物优选包含最高达 35 重量%的 2,6-二硝基甲苯和比例为 1 至 5%的邻位 DNT 和 0.5 至 1.5%的 2,5-二硝基甲苯和 3,5-二硝基甲苯。

[0035] 本发明的催化剂可用于氢化方法,在所述氢化方法中,芳香族硝基化合物以纯的形式,与相应的二胺和 / 或多胺的混合物形式,与相应的二胺和 / 或多胺和水的混合物形式,与相应的二胺和 / 或多胺、水和醇溶剂的混合物形式,或与相应的二胺和 / 或多胺、水、醇溶剂和催化剂再活化添加剂的混合物形式使用,在每种情况下也可使用两种或多种上述硝基化合物、相应的胺类化合物、醇溶剂和催化剂再活化添加剂的混合物。

[0036] 如果使用上述混合物,胺类化合物与水的比例优选在 10 : 1 至 1 : 10 的范围内,特别优选在 4 : 1 至 1 : 1 的范围内,且胺 / 水混合物与至少一种醇溶剂的比例优选为 1000 : 1 至 1 : 1,特别优选为 50 : 1 至 5 : 1。

[0037] 为抑制副反应,优选在催化剂的负载极限使用催化剂来实施所述方法。这可以例

如通过加入的硝基化合物的量、反应混合物中催化剂的量、温度或压力来控制。

[0038] 为本发明的目的,所述催化剂的负载极限为在给定的压力和温度条件下,可被催化剂氢化的可氢化含氮和氧基团的量。所述含氮和氧基团不仅可为硝基,也可为亚硝基或亚硝酸基。

[0039] 本发明的催化剂通过例如将载体置于反应容器中并使其与一种钯盐和镍盐与另外的元素的水溶液接触来制备。用于溶解所述盐的水的量应使得可形成可塑糊状物。水的用量优选为载体的 100 至 200 重量%。作为金属盐,使用特别是硝酸盐或氯化物,因硝酸盐腐蚀性低而优选硝酸盐。混合所述糊状物,然后在低压和 50 至 100°C 的温度范围内于例如旋转蒸发器或烘箱中蒸发掉水。为安全起见,可在氮气流下进行蒸发。当金属盐使用氯化物时,金属在载体上的固定可通过氢气还原来实现。然而,这种情况下金属会发生腐蚀。因此,优选在碱性条件下固定金属。这可以通过特别是加入一种碱金属碳酸盐的水溶液,接着冲洗载体使其不含阴离子来实现。或者,金属也可在碱性条件、特别是 pH 为 8 至 9 的条件下从上清液沉积到载体上。然后优选按照上述方法将载体干燥并用氢气还原。这可以在例如回转球管炉 (rotary bulb furnace) 中进行。在催化剂从所述炉中移出之前,使其在例如惰性气体下钝化,所述惰性气体如含少量空气、优选不超过 10 体积% 空气的氮气。

[0040] 通过本方法制备的新型氢化催化剂优选包含 0.5 至 5 重量% 的钯,10 至 20 重量% 的镍和 0.5 至 5 重量% 的另外的元素。

[0041] 在制备本发明的氢化催化剂的另一个实施方案中,所述催化剂通过加入具有还原性的盐来还原,所述盐例如羧酸铵或碱金属羧酸盐,例如甲酸铵或甲酸钠。为此目的,将载体悬浮于水中,在将其悬浮的同时或在其悬浮之后加入金属盐的溶液。使用的金属盐为特别是硝酸盐或氯化物,因硝酸盐腐蚀性低而优选硝酸盐。将具有还原性的盐加入此溶液并通过例如回流沸腾加热悬浮液。然后冲洗所得催化剂直至不含阴离子,并通过例如压滤机或离心机过滤,作为潮湿糊状物使用。

[0042] 通过本方法制备的新型氢化催化剂优选包含 0.5 至 5 重量% 的钯,10 至 20 重量% 的镍和 0.5 至 5 重量% 的另外的元素。

[0043] 使用本发明的催化剂可以在 120 至 250°C 范围内,特别是 120 至 200°C 的范围内的温度下进行 DNT 至 TDA 的氢化,而在所述温度下使用常规催化剂时该反应的选择性会显著降低。反应温度增加是有利的,因为这样单个成分的溶解度会更高,而且反应速率也会随温度升高,从而可提高 STY (时空产率),只要能安全除去反应能量即可。

[0044] 本发明可通过以下实施例详细说明。

[0045] 实施例 1 (比较例):

[0046] 将活性碳载体 **Norit®** SX+ 载体悬浮于水中以形成浓度 10% 的悬浮液。以催化剂的重量为基准,加入 1.0 重量% 钯的硝酸钯 (II)、15 重量% 镍的六水合硝酸镍 (II) 和 1.0 重量% 锌的六水合硝酸锌 (II),所述混合物与甲酸铵一起回流 2 小时。对由此获得的催化剂进行冲洗直至其不含硝酸盐。

[0047] 以这种方法获得的催化剂称为催化剂 1。

[0048] 以这种方法获得的催化剂含有 0.92 重量% 的钯、14 重量% 的镍和 0.96 重量% 的锌。

[0049] 实施例 2:

[0050] 重复实施例 1 中的步骤,但加入 1.0 重量%钯、15 重量%镍和 1.0 重量%锡。以这种方法获得的催化剂称为催化剂 2。以这种方法获得的催化剂含有 0.80 重量%的钯、13 重量%的镍和 0.93 重量%的锡。

[0051] 实施例 3:

[0052] 重复实施例 1 中的步骤,但加入 1.0 重量%钯、15 重量%镍和 1.0 重量%金。以这种方法获得的催化剂被称为催化剂 3。以这种方法获得的催化剂含有 0.98 重量%的钯、10 重量%的镍和 0.96 重量%的金。

[0053] 实施例 4:

[0054] 重复实施例 1 中的步骤,但加入 1.0 重量%钯、15 重量%镍和 1.0 重量%铁。以这种方法获得的催化剂称为催化剂 4。以这种方法获得的催化剂含有 0.74 重量%的钯、8 重量%的镍和 0.83 重量%的铁。

[0055] 实施例 5:

[0056] 重复实施例 1 中的步骤,但加入 1.0 重量%钯、15 重量%镍和 1.0 重量%钴。以这种方法获得的催化剂称为催化剂 5。以这种方法获得的催化剂含有 0.85 重量%的钯、13 重量%的镍和 0.81 重量%的钴。

[0057] DNT 至 TDA 的氢化

[0058] DNT 至 TDA 的氢化在连续的 300ml 搅拌容器中进行,催化剂被机械地保留在反应器中。将所述催化剂悬浮于水中并加入反应器(催化剂的量=反应器中液体的 1 至 2 重量%),加热至 180°C 的温度。在 25bar 的氢气压力下,DNT 以熔体形式以可使时空产率为 150-600kg<sub>TDA</sub>/m<sup>3</sup>.h 的量连续进料。用气相色谱分析样品:监测 TDA 产率、高沸物和低沸物的形成。

[0059] 所述催化剂、其组成和结果示于表 1 中。

[0060]

实施例	催化剂		TDA
#			选择性%
1	0.92% Pd-14% Ni-0.96Zn/C	Ca. 200	98.77
(比较例)		Ca 700	98.97
2	0.80% Pd-13% Ni-0.93Sn/C	Ca 400	98.47
		Ca 700	98.51
3	0.98% Pd-10% Ni-0.96Au/C	Ca 200	98.62
		Ca 700	98.83
4	0.74% Pd-8% Ni-0.83Fe/C	Ca 400	98.79
		Ca 700	99.04

5	0.85% Pd-13% Ni-0.81Co/C	Ca 400	98.82
		Ca 700	99.07

[0061] 实施例显示本发明的催化剂使该方法的选择性提高。特别是当使用铁和钴时,取得非常好的结果。