

# 环己胺合成工艺优化及苯胺联产研究

杨正刚\*

(中国石化集团南京化学工业有限公司, 江苏 南京 210048)

**摘要:**利用苯胺装置的循环氢和粗苯胺对环己胺合成工艺进行优化,通过分析苯胺真空尾气冷凝液组成和改造实验室环己胺合成小试装置,对固定床加氢制备环己胺的过程进行研究,考察了不同原料纯度、氢气纯度、催化剂、氢油摩尔比、反应温度等因素对苯胺加氢制环己胺的影响。结果表明,苯胺真空尾气冷凝液蒸馏后可作为环己胺生产原料。反应温度和氢油摩尔比对反应有一定的影响,而其他因素对反应效果影响不大。在反应温度为 165°C、氢油摩尔比为 12:1 的条件下,苯胺转化率为 100%,环己胺(包含环己胺和二环己胺)选择性达到 98.8%。

**关键词:**环己胺;苯胺;尾气;冷凝液;联产

**中图分类号:**TQ028

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2025)05-0200-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.05.033

## Research on optimization of cyclohexylamine synthesis process and co-production with aniline

YANG Zheng-gang\*

(Sinopec Nanjing Chemical Industries Co., Ltd., Nanjing 210048, China)

**Abstract:**Cyclic hydrogen and crude aniline in aniline production plant are utilized to optimize the synthesis process of cyclohexylamine. The process for preparing cyclohexylamine via hydrogenation in a fixed bed is studied through analyzing the composition of condensate of vacuum tail gas from aniline production plant, and innovating the laboratory cyclohexylamine synthesis pilot plant. The influences of different raw material purity, hydrogen purity, catalyst, hydrogen-to-oil molar ratio and reaction temperature on the hydrogenation of aniline to cyclohexylamine are analyzed. The results show that aniline vacuum tail gas condensate after distillation can be used as raw material for cyclohexylamine production. Both reaction temperature and hydrogen-to-oil molar ratio have some impact on the reaction, while the other factors have little influences. At a reaction temperature of 165°C and a hydrogen-to-oil molar ratio of 12:1, the conversion rate of aniline is 100%, and the selectivity of cyclohexylamine (including cyclohexylamine and dicyclohexylamine) reaches 98.8%.

**Key words:**cyclohexylamine; aniline; tail gas; condensate; co-production

环己胺是一种重要的有机化工原料及精细化工产品中间体<sup>[1]</sup>,广泛应用于橡胶助剂、食品添加剂、防腐、造纸、塑料加工和纺织业<sup>[2-3]</sup>。目前世界上已经工业化的制备环己胺的方法为苯胺催化加氢法和环己醇催化氨解法<sup>[4-7]</sup>,由于环己醇催化氨解法原料成本高、缺乏成熟的催化剂,而苯胺催化加氢法工艺成熟、原子效率高,因此国内企业普遍采用苯胺催化加氢法<sup>[8-9]</sup>。

目前,硝基苯催化加氢是工业生产苯胺的主要方法<sup>[10]</sup>,硝基苯还原生产苯胺过程中会产生大量的尾气,其主要成分为氢气(约含 85%),其他成分主要有氮气及少量的苯胺、甲烷、氨气、惰性气体等。目前大多数苯胺生产企业采用多级吸收和洗涤后达标高空排放或直接燃烧<sup>[11]</sup>,不仅造成氢气极大浪费,而且尾气中的苯胺、甲烷、氨气等有毒有害物质对环境也造成污染。循环氢放空尾气中氢气体积分数达 80%以上,将这些氢源用作下游产品原料

是处理苯胺尾气的理想路径,无论是对于提高生产流程原子经济性,还是减少环境污染均具有重要意义。

此外,苯胺尾氢中夹带的苯胺催化剂颗粒对环己胺的合成会造成不良影响。若能对循环氢加以分离净化,则可利用苯胺装置的循环氢和粗苯胺直接合成环己胺,将环己胺与苯胺装置合并成联合装置,可显著节约人工管理成本和占地面积。

通过对装置现场取样进行追踪分析,以实际生产过程中的粗苯胺及循环氢气为模型,改造实验室环己胺合成小试装置,开展固定床加氢制环己胺的试验研究,并对工艺进行优化。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

苯胺(纯度 99.95%)、尾气冷凝液(工业品),中国石化集团南京化学工业有限公司生产;氢气(纯

收稿日期:2025-01-23;修回日期:2025-03-13

作者简介:杨正刚(1968-),男,硕士,高级工程师,研究方向为化工工艺、精细化学品和催化剂,通讯联系人,yangzg.nhgs@sinopec.com。

度 99.9%),南京瑞尔特种气体有限公司生产;氮气(纯度 99.9%),南京瑞尔特种气体有限公司生产;钴系催化剂,JH-1型,甘肃刘化集团生产。

## 1.2 仪器设备

7890A 气相色谱仪(安捷伦);C30 水分分析仪(梅特勒);固定床反应器(天津鹏翔);RW-20 磁力搅拌(IKA);RH-1 磁力加热搅拌(IKA);循环氢净化装置(久朗高科)。

## 1.3 实验方案

为模拟装置的实际运行情况,跟踪分析苯胺尾气冷凝液、循环氢的组成。在实验过程中,分别用装置成品苯胺、通过向苯胺中加入特定杂质和尾气冷凝液作原料,考察不同杂质对环己胺合成的影响。此外,循环氢纯度较低,需要比较不同纯度氢气对加氢效果的影响。考虑到过滤效率、微量催化剂颗粒可能对合成反应造成影响,通过向苯胺加氢合成环己胺催化剂中加入苯胺催化剂,考察尾氢中夹带的苯胺催化剂对环己胺合成的影响。最后对反应温度、氢油摩尔比等因素对环己胺合成的影响进行考察。

在固定床管式反应器中装填 JH-1 型钴系催化剂 100 mL。通入氮气、氢气的混合气氛对装置进行活化,其中氢气体积分数为 20%~100%,活化时,催化剂床层反应温度应达到 270℃。反应时,控制反应压力在 0.2 MPa,反应温度为 160~180℃,苯胺进料空速为 0.1 h<sup>-1</sup>,氢油摩尔比为 12~20:1。固定床加氢反应工艺流程图如图 1 所示。

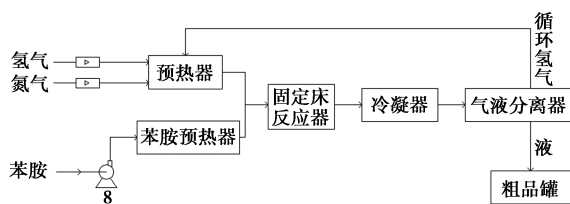
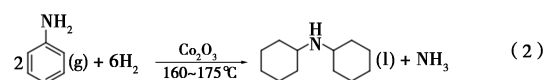
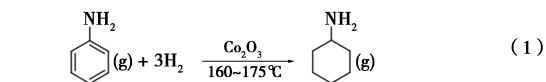


图 1 苯胺加氢制环己胺流程图

条件实验包括:苯胺中加入苯酚(≤0.1%)、环

己醇(≤0.1%)、苯(≤1%)等常见杂质;同时考察向 JH-1 型催化剂中加入少量(10%)硝基苯加氢催化剂,考察催化剂之间的影响。苯胺加氢制环己胺和二环己胺的反应方程式为:



## 1.4 分析方法

利用 7890A 型安捷伦气相色谱仪对原料和产品进行分析。填充色谱柱为安捷伦 HP-5 毛细管柱,325℃,30 m×320 μm×0.5 μm,氢焰离子化检测器。初始柱温 150℃ 保持 5 min,升温速率为 6℃/min,最终温度为 250℃,终温保持时间 10 min;检测器温度为 300℃;汽化室温度为 280℃;载气为氮气,流量为 30 mL/min;燃烧气为氢气,流量为 30 mL/min;助燃气为空气,流量为 300 mL/min;进样量为 1 μL;定量方法为面积归一法;测试样品质量浓度约 20 g/L,样品溶剂为二氯甲烷(质量分数大于 99.9%);定量方法为峰面积归一化法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 苯胺真空尾气冷凝液跟踪分析

苯胺真空尾气冷凝液主要杂质有环己胺、环己烷、苯、环己醇、苯酚等,为苯胺成品中含量较高的典型低沸物质,直接使用尾气冷凝液进行加氢反应,可以较好地评价苯胺加氢过程杂质的影响。同时,根据苯胺尾气装置现场实际情况,冷凝液有机相年产量约 36 t 且暂无处置方法,若能将此股物料综合利用,将产生显著的经济效益。

为进一步研究苯胺尾气的组成,对苯胺尾气管道内冷凝液进行取样分析,样品静置后分层,上层无色液体经分析为水,下层为深棕色油状液体,采用气相色谱对其组成进行分析,结果如表 1 所示。

表 1 苯胺尾气管道内冷凝液组分分析结果

序号	油水体积比	w(苯胺)/%	w(环己烷)/%	w(环己胺)/%	w(苯)/%	w(环己醇)/%	w(苯酚)/%	w(其他杂质)/%
1	1:1	74.4	0.30	0.4	19.7	3.0	—	2.2
2	1:4	92.2	0.10	1.2	1.6	3.4	—	1.5
3	2:1	93.6	—	2.3	—	2.6	—	1.5
4	5:1	97.4	0.02	0.5	0.3	1.5	—	0.3
5	4:1	96.8	—	0.5	1.3	1.2	—	0.2
6	纯油相	97.6	—	0.6	0.2	1.5	—	0.1
7	纯油相	97.5	—	0.6	0.4	1.4	—	0.1

从表 1 中可以看出,苯胺尾气管道内冷凝液主要成分为水、苯胺、环己醇等沸点较高物质,除 1 号样品外,苯胺质量分数均在 90% 以上。因在尾气管道内油和水已经分层,油水比例与取样时间和操作有关,所取样品油水比例无实际参考意义。

继续用 100 L 桶收集每天产生的尾气冷凝液,

在相同取样间隔时间内将膜分离前后冷凝液全部放入取样桶,准确计量冷凝液中油水比例,并分析样品中组成成分,结果如表 2 所示。

从表 2 中可以看出,该混合冷凝液油水体积比平均值约为 1:4。油相经气相色谱分析主要成分为苯和苯胺,另含少量环己烷、环己胺、环己醇,且每批

表 2 苯胺尾气管道与膜分离后冷凝液混合组分分析结果

序号	油水体积比	w(苯胺)/%	w(环己烷)/%	w(环己胺)/%	w(苯)/%	w(环己醇)/%	w(苯酚)/%	w(其他杂质)/%
1	1:5	38.8	0.7	0.4	57.7	0.8	—	1.6
2	1:6	43.5	0.6	0.4	52.9	0.9	—	1.7
3	2:3	36.2	0.7	0.2	60.6	0.7	—	1.6
4	2:7	28.8	0.5	0.3	69.2	0.6	—	0.6
5	2:7	31.3	0.4	0.3	66.5	0.7	—	0.8

次样品组成变化不大,说明该冷凝液组成较稳定,可通过蒸馏将苯等低沸物分离后作为环己胺生产原料。

## 2.2 不同质量分数苯胺对反应的影响

采用中国石化集团南京化学工业有限公司生产

的苯胺成品进行环己胺合成,考察不同取样下苯胺还原产物的变化。反应条件为:反应温度为 165℃,压力为 0.2 MPa,苯胺空速为 0.06 h<sup>-1</sup>,苯胺的进料液体流速为 0.1 mL/min,氢油摩尔比为 16,氢气进气流速为 480 mL/min,实验结果如表 3 所示。

表 3 苯胺成品作原料反应物组成

取样时间/h	w(环己胺)/%	w(二环己胺)/%	w(苯胺)/%	w(环己烷)/%	w(苯)/%	w(环己醇)/%	w(苯酚)/%	w(杂质总量)/%
16	65.93	15.54	3.83	0.35	0.10	4.33	—	14.70
32	40.83	56.57	1.17	0.23	0.09	0.35	0.04	1.43
48	40.58	57.54	0.47	0.23	0.10	0.30	—	1.41
64	36.78	62.45	0.11	0.21	0.07	0.13	—	0.66

从表 3 中可以看出,反应初期苯胺转化率偏低,杂质质量分数较高,主要为反应器清洗不彻底导致。反应 32 h 后,反应趋于稳定,反应液中苯胺质量分数降低,苯胺转化率均大于 98%,环己胺(包含环己胺和二环己胺)的选择性>98%。此外,随着反应时间的延长,各样品中环己胺质量分数逐渐降低,二环己胺质量分数逐渐提高,这与催化剂初期活性有关。

苯酚是苯胺成品中的重要杂质组分,其质量分数高低决定了苯胺成品的品质和用途,生产中当苯胺中的苯酚质量分数大于 100 μg/g 时,很难作为成品外销。因此,针对高质量分数苯酚的苯胺样品开展了环己胺的合成实验。在纯度为 99.95% 成品苯胺中加入 0.1% 的苯酚开展苯胺加氢实验,结果如表 4 所示。

表 4 苯胺加入 0.1% 苯酚作原料反应物组成

取样时间/h	w(环己胺)/%	w(二环己胺)/%	w(苯胺)/%	w(环己烷)/%	w(苯)/%	w(环己醇)/%	w(苯酚)/%	w(杂质总量)/%
24	31.36	67.94	0.14	0.08	—	0.12	—	0.56
48	50.41	48.67	0.16	0.40	0.14	0.18	—	0.76
72	50.92	48.04	0.03	0.42	0.15	0.07	—	1.01
96	48.11	50.43	0.03	0.41	0.15	0.10	—	1.43

从表 4 中可以看出,向成品苯胺中加入 0.1% 苯酚原料,对苯胺加氢反应基本没有影响。连续反应 4 d 后,苯胺的转化率均大于 99%,环己胺(含环己胺和二环己胺)的选择性>98%,产品中均未检出苯酚。值得注意的是,随着反应时间的延长,样品中苯胺质量分数

有所降低,而环己烷、苯等低沸物质量分数逐渐升高。

苯胺真空尾气膜分离后冷凝液中含有较多的轻组分如环己醇、环己烷、苯等,将其作为原料复配到苯胺成品中,可以综合考察几种轻组分对苯胺加氢反应的影响。实验结果如表 5 所示。

表 5 苯胺加入 2%尾气冷凝液作原料反应物组成情况

取样时间/h	w(环己胺)/%	w(二环己胺)/%	w(苯胺)/%	w(环己烷)/%	w(苯)/%	w(环己醇)/%	w(苯酚)/%	w(杂质总量)/%
24	47.95	50.97	—	0.42	0.28	0.09	—	1.08
48	50.04	48.73	—	0.44	0.30	0.09	—	1.23
72	50.38	48.41	—	0.44	0.30	0.09	—	1.21

注:冷凝液组成:环己烷(0.6%)、苯(19.1%)、环己醇(2.4%)、环己胺(0.5%)、苯胺(76.2%)、其他 3 种低沸物(共 1.2%)。

从表 5 中可以看出,加入少量苯胺尾气冷凝液,对苯胺的转化率和环己胺(包含环己胺和二环己胺)的选择性均没有显著影响,苯胺转化率均为 100%,环己烷等杂质含量变化不大,说明苯胺中低沸物对反应基本没有影响。

为进一步验证苯胺纯度对环己胺合成的影响,开展了一批以苯胺尾气冷凝液为原料的加氢实验,以验证极端情况下反应效果,结果如表 6 所示。

表 6 苯胺尾气冷凝液作原料反应物组成

w(环己胺)/%	w(二环己胺)/%	w(苯胺)/%	w(环己烷)/%
31.82	34.25	0.01	0.55
w(苯)/%	w(环己醇)/%	w(苯酚)/%	w(其他杂质)/%
31.96	0.42	未检出	0.99

注:环己胺合成原料组成:环己烷(0.3%)、苯(47.4%)、环己醇(0.5%)、环己胺(0.2%)、苯胺(50.9%)、其他低沸物(0.2%)。

表 7 不同氢气质量分数合成环己胺样品组成

氢气质量分数/%	w(环己胺)/%	w(二环己胺)/%	w(苯胺)/%	w(环己烷)/%	w(苯)/%	w(环己醇)/%	w(杂质总量)/%
90	60.24	38.75	—	0.16	0.15	0.10	1.01
80	57.43	41.55	—	0.14	0.12	0.13	1.02
70	57.85	41.07	—	0.15	0.12	0.15	1.08
60	60.21	38.68	0.02	0.15	0.12	0.19	1.09

从表 7 中可以看出,在反应温度、压力、空速等条件不变的情况下,掺入不同质量分数的氮气后,苯胺加氢反应效果稳定,各样品组成质量分数变化不大,苯胺的转化率均接近于 100%,环己胺(包含环己胺和二环己胺)的选择性均高于 98%,说明氮气的加入对苯胺加氢制环己胺基本没有影响。

## 2.4 催化剂对环己胺合成的影响

由于循环氢中夹带少量硝基苯加氢催化剂(下称铜系催化剂),为考察该催化剂对环己胺合成的影响,在 100 mL 钴系催化剂中加入 7 mL 铜系催化剂,在反应压力为 0.2 MPa、反应温度为 165℃、氢油摩尔比为 16:1、苯胺的进料流速为 0.1 mL/min 条件下开展环己胺合成实验,结果如表 8 所示。

表 8 催化剂对环己胺样品的影响

w(环己胺)/%	w(二环己胺)/%	w(苯胺)/%	w(环己烷)/%
74.08	24.18	—	0.12
w(苯)/%	w(环己醇)/%	w(杂质总量)/%	
0.65	0.14	1.74	

从表 6 中可以看出,直接以苯胺尾气冷凝液为原料,对苯胺的转化率和环己胺的选择性没有显著影响,均达到 98%以上。在反应器出料不凝气二级冷凝集液罐内放出大量液体,主要成分为原料中苯、环己醇、环己烷,并结合环己胺样品组成说明凝液中低沸物不参与反应,对苯胺加氢合成环己胺无明显影响。

## 2.3 氢气纯度对环己胺合成的影响

控制反应温度为 165℃、反应压力在 0.2 MPa、氢油摩尔比为 16:1、苯胺的进料液体流速为 0.1 mL/min,通入一定比例的氮气与氢气混合作为反应原料,气体总流量为 480 mL/min,氢气纯度对苯胺加氢制备环己胺反应的影响如表 7 所示。

从表 8 中可以看出,掺入铜系催化剂后,苯胺转化率仍为 100%,环己胺选择性大于 98%,相较于前期实验结果,产物中苯等质量分数有所升高,导致杂质质量分数略有上升,说明铜系催化剂对苯胺加氢制环己胺反应略有影响。此外,由于铜系催化剂粒径小,在实验中发现样品为黑色悬浊液,说明铜系催化剂夹带在产物中,将给产品分离带来一定影响。

## 2.5 氢油摩尔比对环己胺合成的影响

氢油摩尔比直接关系到苯胺加氢时氢气的循环量,在不影响苯胺转化率和选择性的前提下,适当降低氢油摩尔比可以节约循环压缩机压缩功,降低能耗。控制反应压力为 0.2 MPa、反应温度为 165℃、苯胺的进料液体流速为 0.1 mL/min,通过改变氢气流速调整氢油摩尔比,研究不同氢油摩尔比下反应产物的变化情况,结果如表 9 所示。

从表 9 可知,在反应压力、空速、反应温度等条件不变的情况下,氢油摩尔比从 20:1 降低到 12:1,

表 9 不同氢油摩尔比下环己胺样品组成

氢油摩尔比	w(环己胺)/%	w(二环己胺)/%	w(苯胺)/%	w(环己烷)/%	w(苯)/%	w(环己醇)/%	w(其他杂质)/%
20:1	50.04	48.73	—	0.44	0.30	0.09	1.23
16:1	47.44	51.41	—	0.52	0.37	0.10	1.15
12:1	43.93	54.91	—	0.60	0.41	0.11	1.16

苯胺的转化率始终大于 99%，加氢反应液中环己胺质量分数呈下降趋势，二环己胺质量分数呈上升趋势，总体上环己胺(包含环己胺和二环己胺)的选择性>98%。因此可以通过控制氢油摩尔比调节产物环己胺和二环己胺的比例，从而更加灵活地适应市场变化。在不追求二环己胺产量时，综合能耗和成本角度考虑，氢油摩尔比优选 12:1，此优化条件下苯胺转化率为 100%，环己胺和二环己胺综合选择性为 98.8%。

表 10 不同反应温度下环己胺样品组成

反应温度/℃	w(环己胺)/%	w(二环己胺)/%	w(苯胺)/%	w(环己烷)/%	w(苯)/%	w(环己醇)/%	w(杂质总量)/%
160	59.65	39.25	0.04	0.105	0.185	0.11	1.06
165	60.78	37.89	—	0.145	0.230	0.115	1.33
170	55.49	43.08	—	0.205	0.155	0.09	1.43
175	52.32	46.58	—	0.310	0.165	0.09	1.10
180	39.68	58.47	0.29	0.220	0.085	0.22	1.56

从表 10 中可以看出，在反应压力、氢油摩尔比、空速等条件不变的情况下，160~180℃ 反应温度下苯胺的转化率均>99%，环己胺(包含环己胺和二环己胺)的选择性>97%。总体趋势上，随着温度的升高，加氢反应液中二环己胺的质量分数有所升高，环己胺质量分数有所降低，且杂质质量分数有所升高。从理论上来看，苯胺加氢生成环己胺、环己胺脱氨缩合生成二环己胺二者是连串反应，苯胺加氢合成环己胺反应热为-183.7 kJ/mol，环己胺脱氨缩合生成二环己胺反应热为-63.1 kJ/mol，提高温度有利于促进二环己胺的生成。综合以上结果，苯胺加氢制环己胺反应温度优选 165℃，并可根据环己胺和二环己胺市场情况适当调节反应温度，以调节 2 种产品的产量。

### 2.7 环己胺与苯胺联产方案

经过上述环己胺合成工艺的优化，在中国石化集团南京化学工业有限公司工业生产装置实施环己胺与苯胺联合生产，工艺条件如下：苯胺装置采用硝基苯气相加氢技术，反应器为流化床反应器。环己胺采用苯胺催化加氢，反应器为固定床反应器，催化剂装填量 16.5 t，反应温度为 165℃，反应压力为 0.3 MPa，氢油摩尔比为 12:1(循环氢流量 4 072 Nm<sup>3</sup>/h)，苯胺流量为 768.5 L/h。其中苯胺转

### 2.6 反应温度对环己胺合成的影响

反应温度对反应速率、苯胺转化率及产物选择性均有重要影响。考察了不同反应温度下纯度≥99.95%的成品苯胺加氢还原制环己胺和二环己胺反应产物比例的影响。

控制反应压力为 0.2 MPa、苯胺的进料液体流速为 0.1 mL/min、氢油摩尔比为 12:1，开展不同温度下苯胺加氢制备环己胺实验研究，结果如表 10 所示。

化率>99%，精馏后环己胺和二环己胺产品纯度 99.5%以上。该方案实施后可以实现苯胺装置不合格产品、尾气中有机物(尾气冷凝液)及循环氢的资源化利用。

### 3 结论

通过装置现场样品跟踪和实验室改造环己胺合成小试装置，开展固定床加氢制环己胺实验，模拟装置现场粗苯胺和循环氢工艺条件，研究苯胺和环己胺装置联合优化的实验效果，结果如下：

(1)跟踪分析了苯胺真空尾气冷凝液的组成含量，进入膜堆前后凝液内成分相差较大。混合后的样品中油水体积比约为 1:4。据测算冷凝液有机相产量约 36 t/a，其主要成分为苯和苯胺，另含少量环己烷、环己胺、环己醇，可通过蒸馏将苯等低沸物分离后作为环己胺生产原料。

(2)开展了不同原料纯度、反应温度、氢油摩尔比等因素对苯胺加氢制环己胺的实验研究，结果表明反应温度和氢油摩尔比对反应有一定的影响，而其他因素对反应效果影响不大。在反应温度为 165℃、氢油摩尔比为 12:1 的优化条件下苯胺转化率为 100%，环己胺(包含环己胺和二环己胺)选择

(下转第 210 页)

- (1): 15-21, 60.
- [10] Li Y, Ma H, Xie W, *et al.* Exploring well-defined TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for enhancing SnO<sub>2</sub>-Sb-Nd-Pt electrode performance [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2024, 967: 118447.
- [11] 苗东洋, 沈方琳, 陈晖, 等. 紫外线照射对羟基吡啶毒性效应的影响[J]. *环境化学*, 2023, 42(10): 3265-3275.
- [12] Li Y, Ma H, Li Q, *et al.* One-step synthesis of Pt-Nd co-doped Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb nanosphere electrodes used to degrade nitrobenzene [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31: 4528-4538.
- [13] 刘森, 冷粟, 陈嵩岳, 等. 改性 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 电极降解硝基苯废水 [J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(8): 1899-1906.
- [14] 王崇太, 华英杰, 韦吉崇, 等. Keggin 型缺位杂多阴离子 PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub><sup>-</sup> 电催化降解硝基苯 [J]. *化学学报*, 2010, 68(19): 1961-1964.
- [15] Shi Y J, Wu Z L, Huang Y H, *et al.* Electrochemical nitrate reduction as affected by the crystal morphology and facet of copper nanoparticles supported on nickel foam electrodes (Cu/Ni) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123157.
- [16] Chen Y, Li H, Liu W, *et al.* Electrochemical degradation of nitrobenzene by anodic oxidation on the constructed TiO<sub>2</sub>-NTs/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> electrode [J]. *Chemosphere*, 2014, 113: 48-55.
- [17] Liu D, Liao Z, Hu Z, *et al.* Electrochemical degradation of nitrobenzene wastewater: From laboratory experiments to pilot-scale industrial application [J]. *Catalysts*, 2022, 12(2): 190.
- [18] Kulikowska D. Usability of powdered activated carbon for landfill leachate treatment-continued research [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(59): 28560-28569.
- [19] 郑淑平, 李亚静, 孙力平. pH 值对垃圾渗滤液中溶解有机物检测的影响及分析 [J]. *环境工程*, 2013, 31(4): 123-125.
- [20] Miklos D B, Wang W L, Linden K G, *et al.* Comparison of UV-AOPs (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/PDS and UV/Chlorine) for TORC removal from municipal wastewater effluent and optical surrogate model evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 537-547.
- [21] 晏彩霞, 杨雪, 文鑫梅, 等. 南昌市灰尘中可淋溶态 DOM 的光谱特性 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(5): 1452-1463.
- [22] Ou H S, Wei C H, Mo C H, *et al.* Novel insights into anoxic/aerobic<sup>1</sup>/aerobic<sup>2</sup> biological fluidized-bed system for coke wastewater treatment by fluorescence excitation-emission matrix spectra coupled with parallel factor analysis [J]. *Chemosphere*, 2014, 113: 158-164.
- [23] 王碧. 石化综合废水及其特征污染物的三维荧光光谱特性研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2018.
- [24] 王碧, 席宏波, 周岳溪, 等. 不同取代基对苯系物三维荧光光谱特征的影响 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(12): 3763-3770.
- [25] Bai H, He P, Pan J, *et al.* Boron-doped diamond electrode: Preparation, characterization and application for electrocatalytic degradation of m-dinitrobenzene [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 497: 422-428.
- [26] Wu N, Qu R, Li C, *et al.* Enhanced oxidative degradation of decabromodiphenyl ether in soil by coupling Fenton-persulfate processes: Insights into degradation products and reaction mechanisms [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 737: 139777.
- [27] 堵锡华, 王超. 硝基芳烃化合物急性毒性预测的理论研究 [J]. *生态环境学报*, 2017, 26(7): 1152-1156.
- [28] 张德禄, 杜庆才, 彭亮, 等. 硝基芳烃类污染物对水生生态系统的毒理研究评述 [J]. *西北师范大学学报(自然科学版)*, 2007, 43(5): 98-101.
- [29] 江野立, 王柏俊, 朱兆连, 等. 电催化还原氧化处理甲苯硝化废水的研究 [J]. *工业水处理*, 2014, 34(9): 36-39. ■

(上接第 204 页)

性为 98.8%。可根据环己胺和二环己胺市场情况适当调节反应温度、氢油摩尔比,以调节 2 种产品的产量。

(3) 经过环己胺合成工艺的优化,实现环己胺和苯胺产品联产,苯胺转化率 >99%,精馏后环己胺和二环己胺产品纯度 99.5% 以上。

### 参考文献

- [1] 张美华, 钟齐锋, 陈梦婷, 等. 环己胺合成研究进展 [J]. *石油化工*, 2023, 52(10): 1452-1460.
- [2] Ji N, Lei Y, Yu Z, *et al.* Integrated design of an amination process of lignin oxygenated model compounds to synthesize cyclohexylamine: Catalyst nanostructure engineering and catalytic conditional strategy [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(17): 6335-6359.
- [3] Araki S, Nakanishi K, Tanaka A, *et al.* A ruthenium and palladium bimetallic system superior to a rhodium co-catalyst for TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed ring hydrogenation of aniline to cyclohexylamine [J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 389: 212-217.
- [4] 谢祥, 施翔宇, 袁浩然. 苯胺催化加氢制环己胺的技术概况 [J]. *化学工业与工程技术*, 2010, 31(1): 32-35.
- [5] Wei Y, Ni W, Zhang C, *et al.* Highly dispersed and stable hydrotalcite-derived ni-cu/mg-alloy catalyst for efficient amination of cyclohexanol to cyclohexylamine in the vapor phase [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(40): 13367-13379.
- [6] Churro R, Mendes F, Araujo P, *et al.* Commercial catalysts screening for the direct amination of cyclohexanol [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 95: 190-202.
- [7] Beepala S K, Mitta H, Sk H, *et al.* Reductive amination of cyclohexanol/cyclohexanone to cyclohexylamine using SBA-15 supported copper catalysts [J]. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2022, 99(6): 100451.
- [8] 姜新亮. 苯胺催化加氢制环己胺工艺操作及质量控制 [J]. *工业科技*, 2020, 49(4): 36-39.
- [9] Vales R, Zapletal M, Krupka J. Effect of alkali metal promoters on catalytic performance of Co-based catalysts in selective hydrogenation of aniline to cyclohexylamine [J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2023, 25(1): 1-7.
- [10] 高永平, 康家宁, 刘柏, 等. PCuMo11/MG-800 多相催化硝基苯还原制苯胺 [J]. *化工进展*, 2024. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.
- [11] 姜新亮. 苯胺生产工艺技术改进 [J]. *石化技术与应用*, 2014, 32(6): 426-430. ■