

## 技术进展

# 硝基苯液相催化加氢制苯胺技术进展

张超林

(南化集团研究院, 江苏 南京 210048)

**摘要:**介绍了传统苯胺生产工艺中 ICI、三井东亚、DuPont 公司的硝基苯液相催化加氢制苯胺工艺,并对目前研究的硝基苯乙醇重整制氢、CO/H<sub>2</sub>O 还原、超临界二氧化碳低温、微波辐射水相法及电化学合成苯胺的工艺做了简述,说明我国应继续研究和推广催化加氢制取苯胺清洁生产工艺,重点开发硝基苯超临界 CO<sub>2</sub> 加氢制苯胺技术。

**关键词:**硝基苯;液相催化加氢;苯胺

中图分类号:TQ246.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)12-0011-04

## Progress in preparation of aniline by catalytic hydrogenation of nitrobenzene in liquid phase

ZHANG Chao-lin

(Research Institute of Nanjing Chemical Industry Group, Nanjing 210048, China)

**Abstract:** On the basis of the traditional processes of ICI, MTC, DuPont companies for the preparation of aniline by the catalytic hydrogenation of nitrobenzene in liquid phase introduced, the current new processes for the synthesis of aniline including solvent hydrogen from ethanol reformation, carbon monoxide and water reduction, supercritical carbon dioxide processes at low temperature, microwave radiation in water phase and electrochemical preparation technologies, are reviewed. The clean manufacture of aniline by the catalytic hydrogenation of nitrobenzene should be further studied and extended, with the focus on developing supercritical carbon dioxide technology for nitrobenzene hydrogenation for aniline.

**Key words:** nitrobenzene; liquid-phase catalytic hydrogenation; aniline

苯胺是一种用途十分广泛的有机化工中间体,广泛应用于聚氨酯原料二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、燃料、医药、橡胶助剂、农药及精细化工中间体的生产。尤其是作为 MDI 的生产原料,具有很大的市场潜力。近年来,随着 MDI 生产的不断发展,苯胺生产能力不断扩大,生产装置趋向大型化。目前苯胺生产工艺路线主要有硝基苯铁粉还原法、苯酚氨化法和硝基苯催化加氢法,分别占苯胺总生产能力的 5%、10% 和 85%,其中硝基苯催化加氢法又分为固定床气相催化加氢、流化床气相催化加氢和液相催化加氢法。目前我国除山东烟台万华聚氨酯集团公司采用固定床工艺、山西天脊集团公司采用液相加氢工艺外,全部采用流化床气相催化加氢法。虽然气相加氢取得了流化床和固定床的混合床技术、催化剂体外再生等一些科技成果,使加氢装置有了很大的改进;但是当年产量达到 10 万 t 以上时,就遇到了设备体积以及产品质量的巨大挑战。而国外应运而生的液相法加氢制苯胺技术则成功地解决

了这一问题,使苯胺的生产技术有了质的飞跃<sup>[1]</sup>。由于液相加氢具有反应温度低、副反应少、催化负荷高、设备生产能力大、总投资低等优点,近年来已引起人们的关注。本文介绍了硝基苯液相催化加氢技术研究进展,为我国硝基苯催化加氢制苯胺技术提供参考建议。

### 1 传统硝基苯液相加氢制苯胺工艺

为了解决硝基苯气相加氢制苯胺反应温度高等问题,英国 ICI、日本三井东亚(Mitsui Toatsu)、美国杜邦(DuPont)公司等相继开发出硝基苯液相催化加氢工艺。

#### 1.1 ICI 公司硝基苯液相加氢制苯胺工艺<sup>[2]</sup>

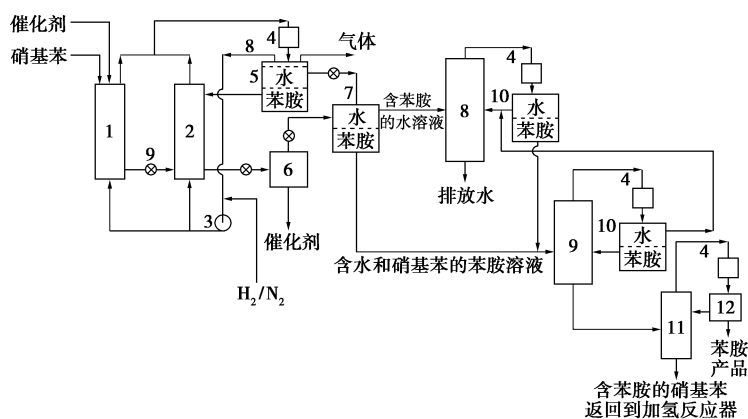
ICI 公司在 1939 年成功开发硝基苯液相加氢制苯胺工艺,采用苯胺作为溶剂,以硅藻土为载体的活性镍为催化剂,载体的粒径为 200 目,在反应时要及时移走反应中产生的水,防止水浸湿催化剂。当硝基苯浓度较低时,如当苯胺的摩尔分数大于还原的

收稿日期:2007-09-20

作者简介:张超林(1951-),男,硕士,高级工程师,研究方向为硫酸新工艺的研究开发、甲醇催化剂及贵金属催化剂的研制与开发,025-57793747,chaolinhz@sina.com。

摩尔分数时,该催化剂具有很好的活性。一般在 100℃、3 MPa 压力下反应。采用浆态床反应器或流化床反应器,通过反应压力将反应物混合进行浓缩,从而去除反应热。

该技术的先进性在于氢气不必为高纯气,可以是摩尔比为 3:1 的  $H_2$  与  $N_2$  的混合气体,而且混合气体可以循环使用。从加氢反应器出来的气体冷却分离水汽后,再补充一部分氢气重新进入反应段反应,该工艺中必须具有大量的循环气,确保快速移走反应中产生的水蒸气,并且确保催化剂悬浮在反应段中。图 1 为 ICI 公司硝基苯液相加氢制苯胺工艺流程图。



1、2—加氢反应器；3—气体循环泵；4—冷凝器；5—初始分离器；  
6—压滤器；7—第二分离器；8—水蒸馏器；9—苯胺蒸馏器；  
10—分离器；11—苯胺精馏塔；12—回流器

图 1 ICI 公司硝基苯液相加氢制苯胺工艺流程图

在 ICI 工艺中,溶剂苯胺在液相中的质量分数维持在 84% 左右,而且反应温度在 100℃,此时制备的苯胺中含有质量分数为 0.6% 的硝基苯,并含有其他具有氢化核的杂质,需经过精馏装置对其精馏,才能得到高纯度苯胺。

### 1.2 日本三井东亚化学株式会社硝基苯液相加氢制苯胺工艺<sup>[3]</sup>

为了克服 ICI 公司硝基苯反应体系中杂质较多的缺点,日本三井东亚化学株式会社提出改进型硝基苯液相加氢技术,通过降低硝基苯在反应物中的浓度来提高苯胺的纯度,采用贵金属催化剂,包括将沉积在吸油性至少为 100 的亲油性炭上的钯或钯-铂催化剂悬浮于苯胺溶剂中,向反应体系加入锌化合物和碱金属碳酸盐(碳酸钠)或碱金属碳酸氢盐(碳酸氢钠)作为助催化剂,以及在基本无水情况下在温度 150~250℃、压力 0.3~0.7 MPa 下进行反应,并将硝基苯在反应物中的质量分数维持在

0.01% 或更低,同时以蒸汽形式连续蒸出产物苯胺和水。

在该技术中所用的催化剂是粒径为 20~60  $\mu\text{m}$ 、比表面积为 50~100  $\text{m}^2/\text{g}$ 、负载 Pd 质量分数为 0.5%~1.0% 的 Pd/C、Pd-Pt/C 催化剂,载体还可以含有少量的铁或镍的氧化物或氢氧化物,反应混合物中催化剂的质量分数通常为 0.2%~2.0%。

该技术的采用可更有效地抑制含氢化核物质的产生,并且可以得到基本上不含未反应的硝基苯的苯胺,制得的苯胺不需任何特殊的附加纯化就可作为生产亚甲基二苯胺(MDA)的原料,不使未反应的硝基苯在生产 MDA 方法的体系中聚集便可生产高质量的 MDA,而且大量溶剂的添加可以通过溶剂的潜热来控制反应温度。

### 1.3 DuPont 硝基苯液相加氢制苯胺工艺<sup>[4]</sup>

一般制备的粗硝基苯中通常含有聚硝基苯酚(PNP),以前人们通常在加氢前先通过碱性溶液抽提分离 PNP,这种方法虽然效果很好,但由于 PNP 具有很大的毒性,完全分离是非常困难的,而且分离费用很高。为了避免该分离工序,美国 DuPont 公司在 1983 年提出通过含有聚硝基苯酚杂质的硝基苯液相催化加氢制苯胺工艺,反应后杂质聚硝基苯酚被转化为焦油,以焚烧的方式达到分离除去的目的。

在该工艺中,含有 PNP 杂质的粗硝基苯进行液相催化加氢生成苯胺,在反应中 PNP 可以转化为聚合焦油,其可从苯胺产品中轻易分离出来,然后进行焚烧除去。这种方法的先进性在于粗硝基苯转化为苯胺工艺中本身副产焦油,而产生的焦油必须从苯胺产品中分离,因此 2 种焦油可以混合除去。

DuPont 公司的液相加氢技术使用以炭为载体的铂/钯催化剂,以铁为改性剂,使用改性剂可以延长催化剂使用寿命,提高活性,并使之不受芳环的加氢反应引起的损害,反应在一个活塞式流动床反应器内进行。该工艺采用贵金属催化剂在无水条件下,通常反应在温度 150~250℃、压力 0.15~1.00 MPa,催化剂为 Pd(4.50%)—Pt(0.54%)—Fe(5.00%)/C。所得苯胺经精馏后硝基苯质量分数小于 0.001%,苯胺产品中只有 5  $\mu\text{g}/\text{g}$  的 PNP,PNP 转化为焦油的转化率大于 99%,苯胺收率大于 99%。该工艺优点是反应温度低,催化剂负荷高,副反应少,催化剂寿命长,设备生产能力大;缺点是所需压力高,反应物与催化剂及溶剂必须进行分离,设备操作费用高。

现在 DuPont 公司已建成 12.5 万 t/a 液相法装置。我国山西天脊集团公司现采用 DuPont 技术建成 13 万 t/a 液相法装置,目前装置运行良好。图 2 为 DuPont 公司硝基苯液相催化加氢制苯胺工艺流程图。

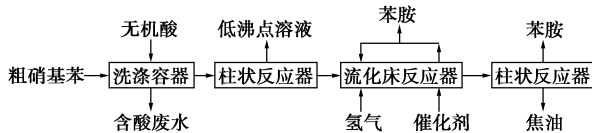


图 2 DuPont 公司硝基苯液相催化加氢制苯胺工艺流程图

## 2 硝基苯液相加氢制苯胺工艺研究进展

除上述介绍的 3 种生产工艺外,为了降低生产成本,解决反应温度和压力较高的情况,国内外还对其他工艺路线进行研究与开发,不过目前均处于实验室研究阶段。

### 2.1 乙醇重整制氢进行硝基苯原位液相加氢合成苯胺工艺

硝基苯催化加氢合成苯胺是先进的生产工艺,但是催化加氢法要使用氢气,由于氢气是易燃气体,在生产中危险性很大,储存、运输困难,且大多数中小企业无氢源,直接影响到催化加氢生产工艺的推广应用。

浙江工业大学严新焕等<sup>[5]</sup>提出硝基苯在乙醇溶剂中液相加氢制苯胺工艺,该工艺采用直接从溶剂中获得氢用于硝基苯催化加氢反应,减少了反应步骤,降低了生产成本,简化了生产工艺。在该反应体系中,溶剂具有双重作用,既是溶剂,也是氢供体,而催化剂既能催化液相重整制氢,又能催化液相加氢反应,液相制氢与加氢还原反应合二为一,突破了外加氢气的限制,因而具有重要的实际应用价值<sup>[6]</sup>。该工艺是一种反应系统自供氢源的苯胺制备方法。硝基苯在醇溶液及催化剂存在下,在 190 ~ 230℃ 下进行还原反应,反应时间 5 ~ 6 h,产品处理后得到苯胺。催化剂可选用 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiB、Renay-Ni,催化剂用量为原料质量的 10% ~ 20%,其中乙醇溶液中乙醇的质量分数为 92% ~ 97%,反应从醇催化裂解直接获得氢,该氢可直接用于硝基苯催化加氢反应,苯胺收率在 99% 以上,催化剂表现出较高的加氢活性和选择性。

### 2.2 CO/H<sub>2</sub>O 还原硝基苯制苯胺工艺

国外专利<sup>[7-8]</sup>曾报道采用水和一氧化碳还原硝

基苯制备苯胺,如在甲醇、乙醇存在下,将水、钨、三氯化铁、三氧化二铁和吡啶在高压釜中加热并通入一氧化碳,温度为 180℃,压力为 6.9 MPa,硝基苯转化率为 98%,苯胺选择性为 100%,其优点是原料价廉,但是需要高温、高压条件,反应技术难度比较大。

英国 Skupinska 等<sup>[9]</sup>研究了还原硝基苯制备苯胺在 CO 和水存在下,使用 PdCl<sub>2</sub>/Fe/I<sub>2</sub> 催化剂体系。在 180℃、2.5 ~ 4.0 MPa 下反应 2 h,硝基苯转化率大于 98%,苯胺的选择性为 100%。

中国科学院大连化学物理研究所的彭爱东等<sup>[10]</sup>提出硒催化下 CO/H<sub>2</sub>O 还原硝基苯制苯胺工艺,采用价廉易得的 Se 作催化剂,利用一氧化碳和水反应作为氢源,用于硝基苯催化加氢制苯胺,发现在较高的温度下,不使用任何助催化剂也可以得到苯胺,这使得反应体系得以简化,有利于产物的分离。将硝基苯、四氢呋喃和一定量的硒粉及水加入到反应釜中,密封,用 CO 气体置换釜中的空气,数次后充至所需压力,升温到 160℃,反应 3 h,硝基苯转化率为 98.2%,苯胺选择性为 100%。

### 2.3 超临界二氧化碳低温硝基苯加氢工艺

中国科学院长春应用化学研究所赵风玉等<sup>[11-12]</sup>提出一种低温硝基苯加氢一步获得高品质的苯胺的方法,该工艺中硝基苯在负载型过渡金属钨存在下,在超临界二氧化碳中在温和的反应条件下与氢气接触,发生催化还原反应。该工艺具有反应条件温和、反应过程清洁、没有副产物和废弃物产生等优点,避免大量有机溶剂及添加剂使用时所带来的后续分离过程,并可一步获得高品质的苯胺。该工艺的反应温度从已有技术的 200℃ 以上降到 30 ~ 100℃,极大地节省能源,而且不添加任何有机溶剂和添加剂,反应过程不产生任何副产物,有利于环境保护。

反应物硝基苯和钨为活性组分的负载型催化剂的投料质量比为(200 ~ 500):1,在高压反应釜中加入配比量的硝基苯和钨催化剂,密闭反应釜,用氮气吹扫,排净釜内空气,把高压釜加热到 30 ~ 100℃,向反应釜中充入氢气,其压力为 1 ~ 5 MPa,然后通过二氧化碳液泵充入二氧化碳,压力为 2 ~ 16 MPa,开启磁力搅拌器,反应时间为 10 ~ 50 min,得到低温硝基苯合成的苯胺。其催化剂为 Pd/C、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/TiO<sub>2</sub>、Pd/SiO<sub>2</sub>,温度为 35 ~ 50℃。苯胺的选择性为 100%,苯胺收率大于 99.9%。

超临界二氧化碳中硝基苯加氢反应与现有的硝基苯反应工艺如流化床硝基苯气相加氢的传统方法

相比,具有反应条件温和、产品纯度高和反应过程清洁等优点,该发明的反应温度从已有技术的 200℃ 以上降到 30~100℃,极大地节省了能源,并且不添加任何有机溶剂和添加剂,反应过程不生成任何副产物,有利于环境保护。

#### 2.4 微波辐射水相法还原硝基苯制苯胺的研究

饶美香等<sup>[13]</sup>研究了微波水相法还原硝基苯制备苯胺的方法。选择锌粉为催化剂、乙酸乙酯为萃取剂,在硝基苯、氯化铵及锌粉摩尔比为 1:1:4、微波功率 50% 的最佳条件下,苯胺产率达 90% 以上。其合成方法如下:在平底烧瓶中加入 6.15 mL (0.06 mol) 硝基苯、3.21 g (0.06 mol) 氯化铵、15.6 g (0.24 mol) 锌粉以及 100 mL 水,混合均匀,装上回流冷凝管,微波辐射(薄层色谱法检测),直至反应完全。冷却,反应物用乙酸乙酯萃取,过滤,水层用旋转蒸发除去水;再用乙酸乙酯萃取,分离有机层,用无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥后,旋转蒸发除去乙酸乙酯,分离得到产物,苯胺产率为 91.4%。

#### 2.5 电化学合成苯胺的工艺

伊朗 Abdollahi 等<sup>[14]</sup>研究了硝基苯在不同的溶剂和 pH 下电化学合成苯胺的工艺,发现在较低的 pH 下容易得到苯胺,而在较高的 pH 下羟胺是最终产物,在最适宜的电化学体系下,在很短的时间内大范围电解硝基苯制备苯胺,苯胺收率大于 85%,这在其他化学方法中是很难得到的。

### 3 研究展望

液相加氢法不受芳硝基化合物沸点的限制,适用范围广,液相工艺通过不回收气体来节能,并在反应器内产生较高的时空产率,经济上也较为合理。从工业生产的情况看,液相加氢生成苯胺的转化率高,催化剂体系性能卓越,简化了产品精制系统的工艺流程和设备,而且液相法加氢催化剂不需再生,省去了气相加氢技术催化剂的再生系统,确保了系统内催化剂的活性,在线系数大大提高,因此总投资降低。此外,使用该项技术的设备具有较强的通用性,只要略加调整,便可以用于生产不同品种的芳胺,远比气相加氢的应用更有优势。

在硝基苯液相催化加氢制苯胺工艺中,ICI 技术制备的苯胺杂质含量较高,精制分离较困难,而且催化剂容易中毒;虽然日本三井东亚株式会社对此进行了改进,通过降低单位时间的硝基苯进料量来降低硝基苯在反应体系中的浓度进行反应,结果降低

了生产效率;DuPont 技术的缺点是所需压力高,反应物与催化剂及溶剂必须进行分离,设备操作费用高。而其他几种新技术中,出于设备、成本等方面的考虑,实际工业大规模生产难度较大,而超临界 CO<sub>2</sub> 加氢技术由于苯胺选择性高,为 100%,反应温度接近室温,极大地节省了能源,并且不添加任何有机溶剂和添加剂,反应过程不生成任何副产物,有利于环境保护,再加上超临界技术目前在我国已得到很多方面的工业应用,因此,硝基苯超临界 CO<sub>2</sub> 加氢制苯胺技术具有良好的开发应用前景。

综上所述,我国应继续研究和推广催化加氢制取苯胺清洁生产工艺,重点开发硝基苯超临界 CO<sub>2</sub> 加氢制苯胺技术,并加强液相传质和增加反应速度等方面的研究,不断提质降耗,减少对环境的污染,争取在未来的竞争中掌握生存与发展的主动权。

#### 参考文献

- [1] 路安华. 苯胺生产技术进展[J]. 煤化工, 2005, 35(3): 19-21.
- [2] The Solvay Process Company. Production of aromatic amines: US, 2292879[P]. 1942-08-05.
- [3] 三井东亚化学株式会社. 高纯度苯胺的制备方法: 中国, 1026978C[P]. 1994-12-14.
- [4] El DuPont de Nemours & Co. Process for preparing aniline: US, 4415754[P]. 1983-11-17.
- [5] 浙江工业大学. 一种苯胺的制备方法: 中国, 1660771A[P]. 2005-08-31.
- [6] 杨建峰, 孙军庆, 李小年, 等. 利用乙醇重整制氢进行硝基苯原位液相加氢合成苯胺[J]. 催化学报, 2006, 27(7): 559-561.
- [7] Sumitomo Chemical Company Limited. Process for producing aromatic amines by reduction of aromatic nitro compounds: US, 5087755[P]. 1992-02-11.
- [8] Instytut Chemii Przemysłowej. Method for aniline obtaining: WO, 92/06067[P]. 1992-04-16.
- [9] Skupinska J, Agnieszka Z. Reduction of nitrobenzene to aniline with carbon monoxide and water in the presence of the PdCl<sub>2</sub>/Fe/I<sub>2</sub> system[J]. React Kinet Catal Lett, 2001, 72(1): 21-27.
- [10] 彭爱东, 陆世维. 钨催化下 CO/H<sub>2</sub>O 还原硝基苯制苯胺工艺[J]. 催化学报, 2002, 23(5): 457-459.
- [11] 贾志刚, 李方实. 液相催化加氢法制取芳胺的研究进展[J]. 化工时刊, 2004, 18(1): 1-4.
- [12] 中国科学院长春应用化学研究所. 低温硝基苯加氢合成苯胺的方法: 中国, 1803761A[P]. 2006-07-19.
- [13] 饶美香, 张熊祿, 范小林. 微波辐射水相法还原硝基苯制苯胺的研究[J]. 精细石油化工进展, 2005, 11(6): 24-25.
- [14] Abdollahi S, Kamalizad A. Electrochemical synthesis of aniline, a model for synthesis of more related compounds[J]. Orient J Chem, 1999, 15(2): 217-222. ■