

# 整体催化反应器应用于催化加氢合成间苯二胺的进展

包传平, 郭光东

(武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:**介绍了催化加氢合成间苯二胺催化剂的研究进展, 以及间苯二胺的生产方法和用于间苯二胺生产的反应器, 并对催化加氢合成间苯二胺研究的趋势进行了展望。

**关键词:**催化; 加氢; 间苯二胺; 间二硝基苯; 整体催化反应器

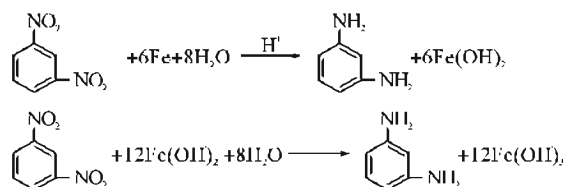
**中图分类号:** TQ032 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2010.07.015

## 0 引言

间苯二胺, 又名间二氨基苯, 白色针状晶体。其是一种重要的有机化工原料, 在染料工业被广泛用作偶氮染料、毛皮染料、活性染料和硫化染料的中间体; 另外, 还用于媒染剂、染发剂、显色剂、橡胶配合剂、环氧树脂固化剂、石油添加剂、水泥促凝剂以及金属溶解剂等合成。近些年来, 国外对间苯二胺在工程材料(尤其是在特种纤维)等领域<sup>[1]</sup>的应用研究很活跃, 大量用于芳香聚酰胺和聚氨酯高分子材料, 用量也逐年增加。

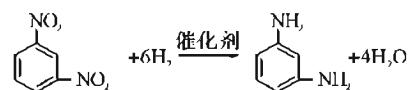
## 1 间苯二胺的生产方法

国内企业生产间苯二胺基本上是用铁粉还原法<sup>[2]</sup>, 此方法是以铁粉为还原剂, 在酸性溶液中将间二硝基苯还原为间苯二胺。其主要反应式如下:



首先向还原釜中加入一定量的回收洗涤液, 搅拌下加入铁粉和盐酸, 升温活化后滴加间二硝基苯进行还原反应, 温度控制在 98~102℃; 反应后加纯碱中和至 pH 值为 8~8.5。然后经过滤, 水洗滤渣, 将滤液与洗涤液合并后在减压下浓缩、蒸馏得凝固点约为 62℃ 的间苯二胺, 收率为 75%。此方法技术成熟, 工艺简单, 但生产成本低, 收率低, 产生大量含有芳胺的有毒铁泥, 废水难处理,

严重污染环境, 工人劳动强度大。与化学还原法相比较, 催化加氢法具有生产能力大, 产品收率高, 质量好, 成本低, 三废少, 有利于保护环境等优点, 因此日益受到重视。由间二硝基苯催化加氢生产间苯二胺的化学反应方程式如下:



此反应是强放热反应, 低温对反应有利。从反应前后体积的变化可以看出, 提高压力对反应有利, 随着压力的增加, 间二硝基苯转化率增加。硝基化合物加氢反应过程比较复杂, 包含了几个平行反应和连串反应, 可能生成不同的加氢中间产物。在加氢还原过程中, 氢与硝基化合物在催化剂表面的化学吸附是反应的控制步骤<sup>[3]</sup>。Chaudhari 等<sup>[4]</sup>指出, 不饱和有机物的催化加氢反应对氢表现为一级反应。左东华等<sup>[5]</sup>认为硝基化合物加氢还原过程的速率取决于氢在催化剂上吸附活化的速率。只有那些既能容纳氢, 又能容纳被加氢物的催化剂活性中心才能显示催化活性, 因此, 催化加氢反应速度正比于催化剂的活性中心数目, 也正比于催化剂的用量。由此可见, 催化剂的性质及用量将是间二硝基苯加氢反应的决定因素。介质的酸碱性对硝基化合物的加氢还原反应速度也有明显的影响, 其中以中性介质中的反应速度为最快, 酸性介质不利于氢的吸附, 碱性介质将会与部分质子生成水分子。常用于间二硝基苯催化加氢的过渡金属催化剂大体可分为两类, 一类是贵金属催化剂如 Pd、Pt、Rh 等; 另一类是非贵金属催化剂如 Ni。各种金属催化剂的加氢活性对比结果见表

收稿日期: 2010-04-08

作者简介: 包传平 (1952-), 男, 湖北武汉人, 副教授, 硕士研究生导师。研究方向: 整体催化剂。

表1 金属催化剂对间二硝基苯的加氢性能

催化剂	含量 (质量分数)	反应时 间/h	转化率/ %	收率/ %	参考 文献
PVP-Pd -1/4Pt	Pd + Pt = $4 \times 10^{-6}$	0.4	99.0	—	[6-7]
Pd/聚合物	12.25%	7.0	—	92.0	[8]
Pd/C	5%	—	—	86.4	[9]
Pd/C	5%	—	—	92.0	[10]
骨架镍	20%	—	100	90~95	[2]
骨架镍	—	—	—	>96	[11]
活性 Ni	—	1/12	—	93	[12]
Mg-Fe 水滑石	—	1.5	—	100	[13]

## 2 间苯二胺生产的反应器

使用的较多的反应器是滴流床反应器,滴流床反应器是一种用固体催化剂填充的气液固三相固定床反应器,气液两相的流动均接近活塞流,而且气液固相之间相界面积很大,有利相间传质;同时,通过液相的汽化吸收反应热,容易控制反应温度,从而有利于反应的进行.该反应器在石油产品加氢精制中已获得广泛应用,天津大学化工学院催化科学与工程系课题组对催化加氢合成间苯二胺负载型镍基催化剂的制备及其在反应釜中的反应性能进行了较为系统的研究<sup>[14-17]</sup>,其中 $\text{La}_2\text{O}_3$ 助剂改性的 $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ 催化剂性能较佳<sup>[18]</sup>.该研究以 $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 为催化剂,在滴流床反应器中考察了反应工艺条件对间二硝基苯加氢反应性能的影响.实验结果表明, $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 催化剂具有较好的间二硝基苯催化加氢活性和生成间苯二胺的选择性.以乙酸乙酯为溶剂,在温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,压力 $3.0\text{ MPa}$ ,氢气空速 $1\,000\text{ h}^{-1}$ 、间二硝基苯液时空速 $0.44\text{ h}^{-1}$ 的条件下,间二硝基苯转化率和间苯二胺选择性均可以达到99.5%以上.

气液固三相浆态床反应器因其结构简单、分散效果均匀、传递性能良好、操作方便等优点吸引了越来越多的研究者.尤其是近年来在天然气制合成油以及天然气合成甲醇工艺中产业化的成功显示了浆态床反应器在石油化工、生物化工等领域的巨大发展潜力.尽管有很多突出的优点,浆态床反应器的产业化进程却非常缓慢,主要原因在于浆态床反应器的放大很困难.浆态床反应器放大存在的主要问题有:分布器堵塞、逆流、催化剂分布不均匀、温度分布不均匀等.

本课题组提出采用整体催化反应器,在国内外鲜有文献报道,既解决了泥浆流反应器不能连

续生产、催化剂与产物分离的问题,又解决了滴流床反应器中反应物扩散至催化剂内表面的距离较长的问题.其使用的整体催化剂也具有较高的活性.

## 3 整体催化剂的应用

整体式催化剂首次工业应用是于1966年,Anderne<sup>[19]</sup>等人用其对硝酸车间尾气中 $\text{NO}_x$ 做还原脱色.近年来整体式催化剂已在许多领域得到研究者的关注,主要在以下几个方面得以应用.

### 3.1 化肥工业领域

甲烷化是整体式催化剂在无机化工领域较早的应用之一<sup>[20]</sup>.由于整体式催化剂具有压降低、扩散距离短等特点,使得反应的转化率和选择性较颗粒状催化剂均有提高,反应器设计也趋于简单化.整体式催化剂在无机化工领域另一个重要的应用是作为水煤气变换催化剂<sup>[21]</sup>.

### 3.2 石油化工领域

整体式催化剂在有机化工领域的应用涉及加氢、脱氢、催化氧化以及 $\text{F-T}$ 合成<sup>[22-23]</sup>等方面.在加氢反应方面,由蒽醌生产过氧化氢是迄今为止唯一应用整体式催化剂实现工业化的多相反应<sup>[24]</sup>.使用整体式催化剂保证了较大规模的生产,并使操作简便易行.另外,Nijhuis等研究了 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 堇青石整体催化剂上, $\alpha$ -甲基苯乙烯和苯甲醇的加氢反应<sup>[25]</sup>,中试结果表明使用整体式反应器代替传统的滴流床反应器可得到更高的产量和选择性.

Annaland等研究了 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 整体催化剂上的丙烷脱氢反应<sup>[26-27]</sup>.在催化氧化方面,Grezee等应用炭负载的整体催化剂对环己酮选择性氧化制己二酸做了初步的研究<sup>[28]</sup>.Groppi和Tronconi在金属作载体的整体催化剂上研究了甲醇制甲醛,以及乙烯选择性氧化制环氧乙烷的反应<sup>[29]</sup>,指出应用热导率大的催化剂可实现近似等温的操作,从而达到控制床层温度,提高反应选择性的目的.

由上述可知,在石油化工领域应用整体式催化剂的反应许多都是三相反应.虽然其中绝大多数仍处于研究和开发阶段,但由于整体式反应器具有诸多优于滴流床、浆态床反应器的特点,其发展前景十分好.

## 4 催化反应动力学的研究

催化反应动力学的研究目的主要有两个:一是为反应器设计和操作条件优化提供依据<sup>[30-32]</sup>;二是为有关催化剂的性质和反应历程提供资料和

信息<sup>[33]</sup>。由于动力学研究与催化剂的选择有关,即与反应机理有关,而催化剂又是各研究者的专利,所以很少有相关的报道结果。Janssen 等<sup>[34-35]</sup>采用 Langmuir-Hinshelwood 模型研究了 Pd/C 催化剂上 2,4-二硝基甲苯的加氢还原动力学,结果表明实验数据与模型计算所得到的数据符合。刘迎新<sup>[36]</sup>对间一二硝基苯催化加氢动力学的研究也采用 Langmuir-Hinshelwood 模型,并作了如下假设:

a. 在镍基催化剂上有两类活性位,氢和有机化合物分别吸附在不同的活性位上,即氢和有机物在催化剂的活性位上发生非竞争吸附,每个分子只能被一个活性位点束缚,即吸附为分子吸附<sup>[37]</sup>;

b. 有机化合物之间是竞争性吸附<sup>[38]</sup>;

c. 各种吸附和脱附均处于平衡状态,表面反应为速率控制步骤<sup>[39]</sup>。

其机理<sup>[40]</sup>为:

$H_2$  的吸附:  $H_2 \rightleftharpoons (H_2)\sigma_1$ ,

有机物  $i$  的吸附:  $i + \sigma_2 \rightleftharpoons i\sigma_2$ ,

表面反应:  $i\sigma_2 + (H_2)\sigma_1 \rightleftharpoons j\sigma_2 + \sigma_1$ ,

$j$  的吸附:  $j\sigma_2 \rightleftharpoons j + \sigma_2$ 。

结果发现:动力学模型参数估值得到的各反应步骤的活化能约为 20~36 kJ/mol,各反应物吸附热约为 10~28 kJ/mol。

## 5 展 望

化工过程正向着紧凑、安全、高效和环境友好的可持续性方向发展。通过不断发展的化学工程新技术和新设备,实现化工过程强化,相应对催化反应过程也提出了强化的要求。整体催化剂有许多优点,其与粒状催化剂载体相比,整体式催化剂载体具有不同的工程性质,主要表现在传热、传质和压力降上。负载型镍基催化剂具有价廉以及活性高等优点,广泛用于多种加氢反应中,而其在间二硝基苯催化加氢中的应用较少。在堇青石基体上负载镍基催化剂制备出整体催化剂具有低压力降、低热膨胀系数、高机械强度和高抗热振荡等优点。因此,在催化加氢制备间苯二胺中使用整体催化剂将成为发展趋势。

参考文献:

- [1] 郑亚萍,宁荣昌. 环氧树脂/间苯二胺体系性能研究[J]. 中国塑料,2001,15(2):24-26.
- [2] 陈慧颖,白续铎,王淑红,等. 热解聚间一苯二胺基超级电容器电极材料的研究[J]. 黑龙江大学学报:自然科学,2004,21(1):122-125.

- [3] 姚蒙正,程侣柏,王家儒. 精细化工产品合成原理[M]. 北京:中国石化出版社,2000:430.
- [4] Chaudhary R V, Jaganathan R, Kolhe P S, et al. Kinetic modeling of hydrogenation of butynediol using 0.2 Pd/C catalyst in a slurry reactor[J]. Appl Catal, 1987, 29(1):141-159.
- [5] 李永芳,侯晓燕. 盐酸间一苯二胺紫外分光光度法测定亚硝酸盐的探讨与应用[J]. 中国卫生检验杂志, 2004,11(1):17-18.
- [6] 王德生,陈维,刘斌,等. 间一苯二胺固化环氧树脂凝胶现象研究[J]. 西安交通大学学报,2000,34(5):1-45.
- [7] 王德生,刘庆峰,陈维,等. 胺/环氧当量比对固化环氧树脂性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2001,17(4):142-144.
- [8] Mizuta H, Nishimura T, Wad M, et al. Preparation of highly pure m-phenylenediamine: JP, 05331113 [P]. 1993-12-14.
- [9] Mizuta H, Nishimura T, Wad M, et al. Method for the preparation of pure m-phenylenediamine from crude m-dinitrobenzene: JP, 0609551 [P]. 1994-08-10.
- [10] 蔡明中,黎芳. 含氯取代基的聚间苯二甲酰间一苯二胺的合成与表征[J]. 石油化工,2002,31(6):440-443.
- [11] Li H B, Zhang R, Wang H, et al. A convenient and mild synthetic route to aminoarenes by reduction of nitroarenes with activated nickel and hydrazine hydrate[J]. Synth Commun, 1997, 27(17):3047-3052.
- [12] Kumbhar P S, Sanchez V, Millel J M M, et al. Mg—Fe hydrotalcite as a catalyst for the reduction of aromatic nitro compounds with hydrazine hydrate[J]. J Catal, 2000,191:467-473.
- [13] Shimazu K, Tateno Y, Magara M, et al. Hydrogenation of Organic Compounds with Recyclable Lump Raney Nickel Catalyst: JP, 09132536 [P]. 1997-05-20.
- [14] 刘迎新,陈吉祥,张继炎. Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂上间二硝基苯液相加氢制间苯二胺[J]. 催化学报,2003,24(3):224-228.
- [15] 刘迎新,陈吉祥,张继炎. Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂的制备条件对催化间二硝基苯加氢反应性能的影响[J]. 化工学报,2004,55(1):37-41.
- [16] 赵磊,陈吉祥,张继炎. 负载型镍基催化剂催化加氢合成间苯二胺反应工艺及稳定性的研究[J]. 石油化工,2005,34(2):160-163.
- [17] 陈吉祥,刘迎新,王日杰,等. 用于间二硝基苯液相加氢制间苯二胺的催化剂及制备方法:中国, CN 1439456 [P]. 2003-09-03.
- [18] 刘迎新,张继炎,陈吉祥,等. 助剂对 Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂结构和间二硝基苯加氢性能的影响[J]. 石油学报:石油加工,2005,21(2):58-62.

- [19] 赵骥. 催化剂[M]. 北京: 中国物资出版社, 2001.
- [20] Cybulski A, Moulijn J A. Structure Catalysts and Reactors[M]. New York: Marcel Dekker, 1998.
- [21] 华金铭, 郑起, 林性胎, 等. 整体式高温水煤气变换催化剂的初步研制[J]. 工业催化, 2003, 11(3): 16-20.
- [22] Hilmen A M, Bergene E. Fischer-Tropsch synthesis on monolithic catalysts of different materials[J]. Catalysis Today, 2001, 69: 227-232.
- [23] Deugd R M, Kapteijn F, Moulijn J A. Using Monolithic Catalysts for Highly Selective Fischer-Tropsch synthesis[J]. Catalysis Today, 2003(4): 79-80, 495-501.
- [24] Edvinsson Alberts R, Nystrom M, Siverstrom M, et al. Development of a monolithic-based process for  $H_2O_2$  production: from idea to large-scale implementation[J]. Catalysis Today, 2001, 69: 247-252.
- [25] Nijhuis T A, Kretzer M T, Romijn A C J, et al. Monolithic catalysts as efficient three-phase reactors[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 823-829.
- [26] Annaland V M S, Kuipers J A M, Swaaij W P M V. A kinetic rate expression for the time-dependent coke formation rate during propane dehydrogenation over a platinum alumina monolithic catalyst[J]. Catalysis Today, 2001, 66: 427-436.
- [27] Annaland V M S, Kuipers J A M, Van W P M. Swaaij. Safety analysis of switching between reductive and oxidative conditions in a reaction coupling reverse flow reactor[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 1517-1524.
- [28] Edwin C, Arjan B, Freek K, et al. Carbon coated monolithic catalysts in selective oxidation of cyclohexanone[J]. Catalysis Today, 2001, 69: 283-290.
- [29] Gianpiero G, Enrico T. Simulation of structure catalytic reactor with enhanced thermal conductivity for selective oxidation reaction[J]. Catalysis Today, 2001, 69: 63-73.
- [30] 张杨, 梁淑敏, 任秀霞, 等. 潜伏性环氧树脂固化促进剂 M—Cd 的合成及其应用[J]. 化学与粘合, 2002(3): 109-111.
- [31] Pelcc B, Daza L, Fierro J L G, et al. Regeneration of Ni-USY catalysts used in benzene hydrogenation[J]. Appl Catal A, 1996, 145(1/2): 307-322.
- [32] Ruatancn P A, Aittamaa J R, Kruasc A O I. Liquid Phase hydrogenation of tetralin on  $Al_2O_3$  [J]. Chem Eng Sci, 2001, 564: 1247-1254.
- [33] Suh D J, Pakr T J, Lee S H, et al. Nickel-alumina composite aerogels as liquid-Phase hydrogenation catalysts[J]. J Non-CrystSolids, 2001, 285(1/2/3): 309.
- [34] 许峰, 张继炎, 张夔. 多相催化反应动力学的研究方法进展[J]. 化学通报, 1997, 5: 7-12.
- [35] Janssen H J, Kuzithof A J, Steghuis C J, et al. Kinetics of the catalytic hydrogenation of 2, 4-dinitrotoluene. II Modeling of the reaction rates and Catalyst activity[J]. Ind Eng Chem Res, 1990, 29: 1822-1829.
- [36] Kut O M, Brehlmann T, Mayer F, et al. Kinetics of liquid-Phase reduction of 2, 4-dimethyl nitrobenzene to 2, 4-dimethylaniline by hydrogen with Pd/C as catalysts[J]. J Chem Technol Biotechnol, 1987, 39: 107-114.
- [37] 刘迎新. 镍基催化剂上间一二硝基苯催化加氢反应性能及其反应动力学的研究[D]. 天津: 天津大学, 2002.
- [38] 姚蒙正, 程侣柏, 王家儒. 精细化工产品合成原理[M]. 2版. 北京: 中国石化出版社, 2000: 430.
- [39] 姚少华, 武学军, 李宏勤. 混合二硝基苯催化加氢合成苯二胺[J]. 天津化工, 2002(2): 21-23.

(下转第 98 页)

---

## Modeling and stabilization of networked control systems with time-varying delay

*TIAN Yu-kang<sup>1</sup>, HU Rong-qiang<sup>2</sup>*

(1. College of Electronics & Information Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430073, China;

2. School of Automotive Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Considering a class of network control systems (NCSs) with time-varying delay, a new model of the NCSs is provided under consideration of the network-induced delay in the transmission. Supposed that sensor nodes were time driven, actuators and the controller were event driven, the generalized plant was modeled as an uncertain linear system. In terms of the given model, the sufficient conditions is asymptotically stable given on the basis of utilizing Lyapunov stability theory and linear matrix inequality. Simulation results show that the stability criterion is feasible.

**Key words:** Lyapunov function; time delay; networked control system (NCS); linear matrix inequality

本文编辑:陈小平

---

☆

(上接第 61 页)

## Research progress on application of the monolith catalyst reactor for the catalytic hydrogenation of m-phenylenediamine

*BAO Chuan-ping, WU Guang-dong*

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The m-phenylenediamine is an important organic chemical raw material, and it is very active in applied research abroad. It can be manufactured by catalical hydrogenation of m-dinitrobenzene. The production methods of m-phenylenediamine and production reactor were discussed in this paper. In addition, the future prospect of the process for m-phenylenediamine synthesis by catalytic hydrogenation was viewed.

**Key words:** catalytic; hydrogenation; m-phenylenediamine; m-dinitrobenzene monolith catalyst reactor

本文编辑:张瑞