

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C209/48
C07C211/12



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01821254.9

[43] 公开日 2004 年 3 月 17 日

[11] 公开号 CN 1483016A

[22] 申请日 2001.12.21 [21] 申请号 01821254.9
[30] 优先权
[32] 2000.12.23 [33] DE [31] 10065031.7
[32] 2001.10.31 [33] EP [31] PCT/EP01/12566
[86] 国际申请 PCT/EP01/15268 2001.12.21
[87] 国际公布 WO02/051791 德 2002.7.4
[85] 进入国家阶段日期 2003.6.23
[71] 申请人 德古萨股份公司
地址 德国杜塞尔多夫市
[72] 发明人 丹尼尔·奥斯特加德
莫尼卡·贝尔魏勒 斯特凡·勒德尔

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 过晓东

权利要求书 7 页 说明书 32 页

[54] 发明名称 通过氢化腈和亚胺制备伯胺和仲胺的方法

[57] 摘要

本发明涉及用包含氢的气体催化氢化亚胺和/或腈制备胺的方法，其中使用成型的 Raney 催化剂作为氢化催化剂，而且该催化剂为中空体的形式。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、通过用包含氢的气体催化氢化亚胺和/或腈制备胺的方法，其中使用成型的 Raney 催化剂作为氢化催化剂，该方法的特征在于，所述 Raney 催化剂为中空体的形式。

2、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，中空体形式的 Raney 催化剂包含镍、钴、铜、铁、钯、铂和/或钌作为催化活性组分。

3、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，Raney 催化剂是中空球的形式。

4、如权利要求 1 或 3 所述的方法，其特征在于，Raney 催化剂具有 0.3—1.3 g/ml 的堆积密度。

5、如权利要求 1 或 4 所述的方法，其特征在于，所用的催化剂成型体具有 0.05—20 mm 范围的直径。

6、如权利要求 1—5 之一所述的方法，其特征在于，所用的催化剂成型体具有 0.1—7 mm 范围的壳厚。

7、如权利要求 1—6 之一所述的方法，其特征在于，所用的催化剂成型体不包含粘合剂。

8、如权利要求 1—6 之一所述的方法，其特征在于，所用的催化剂成型体包含无机粘合剂。

9、如权利要求 1—8 之一所述的方法，其特征在于，所用的钴催化剂还包含元素周期表中 3B—7B、8 和 1B 族的元素，特别是铬、锰、铁、钒、钽、钛、钨、钼、铈和/或铂族金属。

10、如权利要求 1—8 之一所述的方法，其特征在于，所用的钴催化剂还包含元素周期表中 1A、2A、2B 和/或 3A 族的元素和/或锕、锡、铅、铋或铊。

11、如权利要求 1—10 之一所述的方法，其特征在于，氢化反应是在固定床或者悬浮反应器中连续地进行。

12、如权利要求 11 所述的方法，其特征在于，氢化反应是按照滴流床法实施的。

13、如权利要求 1—12 之一所述的方法，其特征在于，在胺化氢化中存在选自于钴或镍盐的助催化剂。

14、如权利要求 1—10 之一所述的方法，其特征在于，氢化反应是分批进行的。

15、如权利要求 1—14 之一所述的方法，其特征在于，在氢化反应时存在碱性物质，优选碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物或氢氧化铵。

16、如权利要求 1—15 之一所述的方法，其特征在于，以用于

氢化反应的总混合物计，在氢化反应中存在 0—80 重量%的氨。

17、如权利要求 1—16 之一所述的方法，其特征在于，产物是通式为 $R^1R^2CH-NHR^3$ 的胺，其中： R^1 、 R^2 和 R^3 分别独立地代表脂族和/或芳香、直链和/或支链、取代和/或未取代、饱和和/或不饱和的基团，或者是氢。

18、如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，所得到的产物胺包含两个或者更多个氨基。

19、如权利要求 17 或 18 所述的方法，其特征在于，基团 R^1 、 R^2 或 R^3 可被以下组中的一个或者多个基团取代：F、Cl、Br、I、 NO_2 、 NH_2 、HO、CN、烷基、芳基、烯基、炔基、 $O=C$ 、HOOC、 H_2NOC 、ROOC、RO，其中 R 为烷基、芳基、烯基或炔基。

20、如权利要求 17 或 18 所述的方法，其特征在于，作为产物制得通式为 $R^1-CH_2-NH_2$ 的脂族胺，其中 R^1 代表式 $H_3C-(CH_2)_n$ 一的有机基团，而 n 是 1—30 整数。

21、如权利要求 17 或 18 所述的方法，其特征在于，作为产物制得通式为 $H_2N-CH_2-(CH_2)_m-CH_2-NH_2$ 的脂族 α, ω —二胺，其中 m 是 1—12 整数，特别是 2、3、4、5 或 6，

22、如权利要求 1—16 之一所述的方法，其特征在于，作为产物制得以下组中的一种或多种胺：乙胺、正丙胺、正丁胺、正戊胺、正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺、硬脂胺、戊烯基胺、

丁炔基胺、氯乙胺、三氯乙胺、羟乙基胺、3-甲氧基-丙胺、1, 3-二(3-氨基丙氧基)-2-丙醇、三(3-氨基丙基)-硝基甲烷、4-(N, N-二甲基氨基)-丁胺、4-(N, N-二乙基氨基)-丁胺、二(3-氨基丙基)醚苯基乙胺、(2-氯苯基)-甲胺、(2, 6-二氯苯基)-甲胺、1, 3-二(氨基甲基)苯、3-(氨基甲基)-苄腈、4-二(氨基甲基)-苄、4-(氨基甲基)-苄腈、丁二胺、戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺、癸二胺、 ω -氨基-丁腈、 ω -氨基-戊腈、 ω -氨基-己腈、 ω -氨基-庚酸腈、 ω -氨基-辛酸腈、或者异佛尔酮二胺。

23、在成型的根据 Raney 的镍氢化催化剂存在下用包含氢的气体催化氢化己二腈制备己二胺(HMD)的方法, 其特征在于, 所述催化剂为中空体的形式。

24、在成型的根据 Raney 的镍氢化催化剂存在下用包含氢的气体以及氨催化氢化己二腈制备己二胺(HMD)的方法, 其特征在于, 所述催化剂为中空体的形式。

25、在成型的根据 Raney 的镍氢化催化剂存在下用包含氢的气体催化氢化己二腈制备己二胺(HMD)的方法, 其特征在于, 所述催化剂为中空体的形式, 而且还包含元素周期表中 3B-7B、8 和 1B 族的元素, 特别是铬、锰、铁、钒、钽、钛、钨、钼、铌和/或铂族金属。

26、在氢氧化钠和/或氢氧化锂以及成型的根据 Raney 的镍氢化催化剂存在下用包含氢的气体催化氢化己二腈制备己二胺(HMD)

的方法，其特征在于，所述催化剂为中空体的形式，而且还包含元素周期表中 3B—7B、8 和 1B 族的元素，特别是铬、锰、铁、钒、钽、钛、钨、钼、铈和/或铂族金属。

27、在成型的根据 Raney 的镍氢化催化剂存在下用包含氢的气体催化氢化己二腈制备己二胺（HMD）的方法，其特征在于，所述催化剂为中空体的形式，而且还包含元素周期表中 1A、2A、2B 和/或 3A 族的元素和/或锗、锡、铅、铋或铊。

28、在成型的根据 Raney 的镍氢化催化剂存在下用包含氢的气体以及氨催化氢化己二腈制备己二胺（HMD）的方法，其特征在于，所述催化剂为中空体的形式，而且还包含元素周期表中 3B—7B、8 和 1B 族的元素，特别是铬、锰、铁、钒、钽、钛、钨、钼、铈和/或铂族金属。

29、在成型的根据 Raney 的镍氢化催化剂存在下用包含氢的气体以及氨催化氢化己二腈制备己二胺（HMD）的方法，其特征在于，所述催化剂为中空体的形式，而且还包含元素周期表中 1A、2A、2B 和/或 3A 族的元素和/或锗、锡、铅、铋或铊。

30、在成型的根据 Raney 的钴氢化催化剂存在下用包含氢的气体催化氢化己二腈制备己二胺（HMD）的方法，其特征在于，所述催化剂为中空体的形式。

31、在成型的根据 Raney 的钴氢化催化剂存在下用包含氢的气体以及氨催化氢化己二腈制备己二胺（HMD）的方法，其特征在于，

所述催化剂为中空体的形式。

32、在成型的根据 Raney 的钴氢化催化剂存在下用包含氢的气体催化氢化己二腈制备己二胺（HMD）的方法，其特征在于，所述催化剂为中空体的形式，而且还包含元素周期表中 3B—7B、8 和 1B 族的元素，特别是铬、锰、铁、钒、钽、钛、钨、钼、铼和/或铂族金属。

33、在氢氧化钠和/或氢氧化锂以及成型的根据 Raney 的钴氢化催化剂存在下用包含氢的气体催化氢化己二腈制备己二胺（HMD）的方法，其特征在于，所述催化剂为中空体的形式，而且还包含元素周期表中 3B—7B、8 和 1B 族的元素，特别是铬、锰、铁、钒、钽、钛、钨、钼、铼和/或铂族金属。

34、在成型的根据 Raney 的钴氢化催化剂存在下用包含氢的气体催化氢化己二腈制备己二胺（HMD）的方法，其特征在于，所述催化剂为中空体的形式，而且还包含元素周期表中 1A、2A、2B 和/或 3A 族的元素和/或锆、锡、铅、铋或铊。

35、在成型的根据 Raney 的钴氢化催化剂存在下用包含氢的气体以及氨催化氢化己二腈制备己二胺（HMD）的方法，其特征在于，所述催化剂为中空体的形式，而且还包含元素周期表中 3B—7B、8 和 1B 族的元素，特别是铬、锰、铁、钒、钽、钛、钨、钼、铼和/或铂族金属。

36、在成型的根据 Raney 的钴氢化催化剂存在下用包含氢的气

体以及氨催化氢化己二腈制备己二胺（HMD）的方法，其特征在于，所述催化剂为中空体的形式，而且还包含元素周期表中 1A、2A、2B 和/或 3A 族的元素和/或锆、锡、铅、铟或铋。

通过氢化腈和亚胺制备伯胺和仲胺的方法

技术领域

本发明涉及由亚胺和腈制备伯胺和/或仲胺的改进方法，其包括在 Raney 类型的成型氢化催化剂存在下用氢或包含氢的气体对腈或亚胺进行催化氢化。更具体而言，本发明涉及单胺和二胺的制备以及制备氨基腈的制备。本发明的方法能够在制备胺时使用比目前已知的方法明显更少量的催化剂，但具有相同高或者更高的产率。

背景技术

腈可用氢催化还原为胺。已知的是，在该氢化过程中通常跃过亚胺的中间阶段。为此原因，可假设腈的氢化还总是包括了亚胺的氢化。

胺是有机化学中极为重要的一类物质。例如，它们可用作制备溶剂、表面活性剂、杀菌剂、防腐剂、消泡剂、添加剂、药物或者颜料的起始物。它们在制备聚酰胺和聚氨酯塑料中也是非常重要的。

在通过氢化腈和亚胺来制备胺时，由于具有良好的催化性质，而且与载体催化剂相比可更为简单地制备，所以通常优选 Raney 催化剂。Raney 催化剂也称为活化金属催化剂，是由至少一种催化活性金属与至少一种可用碱提取的金属的合金组成的。主要使用铝作为可溶于碱的合金组分，但也可使用其他金属，例如锌和硅。在合金中添加碱，由此溶出可提取的组分，其结果是活化了催化剂。

已知有大量的发明涉及通过用 Raney 催化剂催化氢化由腈和亚胺制备胺。取决于所用的方法，使用不同的 Raney 催化剂，更精确

地是包含不同活性金属或金属组合的催化剂。

例如，US 5,777,166 描述了借助于经过掺杂且用醇盐处理过的 Raney 镍催化剂氢化腈形成胺的方法。由其实施例可以清楚地看出，该专利所描述的方法优选借助于粉末状的催化剂分批地进行。另一方面，在 DE 223 81 53 中描述了用钴催化剂将脂肪酸腈氢化为脂肪酸胺。在该方法中，氢化反应也是借助于粉末状 Raney 催化剂实施的。

根据 Raney 的粉末状催化剂具有以下缺点：它们仅可用于分批进行的方法中，而且必须在催化转化后按照复杂的操作由反应介质中分离出来。为此原因，优选借助于成型的 Raney 催化剂通过氢化腈和亚胺来制备胺，而且在连续的方法中也是可行的。为此，固定床催化剂是必须的，并且除具有良好的催化活性外，它们对于连续运行还必须还具有足够高的强度。

Raney 催化剂中的金属组合也是已知的。US 6087296 描述了用 Raney 催化剂氢化不饱和有机化合物的方法，该 Raney 催化剂包含铁、钴和其他金属以及促进剂。

在专利说明书 DE 195 40 191 中描述了用于制备异佛尔酮二胺的二步法。在该方法中，首先在有或没有亚胺化催化剂存在下使用氨将异佛尔酮腈转化为异佛尔酮腈亚胺，然后添加氢将所得产物混合物氢化为异佛尔酮二胺。异佛尔酮腈亚胺包含可氢化的氰基和可氢化的亚胺基。使用基于钴的成型 Raney 催化剂作为氢化催化剂。除钴和铝的催化剂合金外，催化剂还可进一步包含金属钴，其起到粘合剂的作用，保持成型体必须的稳定性。该方法的缺点是：所添加用作粘合剂的钴仅具有轻微的催化活性，其结果是与没有粘合剂的催化剂相比降低了催化剂的活性。因此，为实现良好的产物产率，必须使用较大量的催化剂。

在 EP 0 880 996 中描述的制备异佛尔酮二胺的方法避免了上述缺陷。在通过提取铝进行活化前，用于氢化反应的 Raney 类型的成型钴催化剂仅由钴-铝合金组成。该催化剂与 DE 19540191 中使用的催化剂相比具有以下优点：具有显著更低的堆积密度，仅为 1.2 kg/l。尽管堆积密度较低，但用仅由催化剂合金组成的催化剂进行催化反应，在相同的催化剂重量情况下产生明显更高的产率。EP 0 880 996 中描述的方法具有以下缺点：与非 Raney 类型的固定床催化剂相比，所用的催化剂仍具有非常高的堆积密度。

DE 199 3 450.1 披露了为中空体形式的金属催化剂，其优选为中空球形。这些催化剂具有 0.3—1.3 g/ml 的低堆积密度。除催化剂外，该专利申请还要求保护在氢化反应中的应用。实施例提到了将硝基苯氢化为苯胺的活性试验，其中当使用中空球形催化剂时，氢的消耗以及因此每克催化剂的催化剂活性都显著高于使用对比催化剂的结果。但是，并没有提及该催化剂可用于通过氢化腈和亚胺来制备胺。

发明内容

因此，本发明的目的是提供一种通过氢化催化由腈和亚胺制备胺的方法，其中用 Raney 类型的成型氢化催化剂进行氢化反应，该催化剂同时具有足够强度的催化活性层以及比对照催化剂明显更低的堆积密度，而且与目前使用的催化剂相比具有相同或者更好的氢化活性。本发明的另一个目的是与已知的方法相比使用更少的催化剂材料但可实现相同或者更好的起始物转化率。

本发明表明，通过用 DE 199 33 450.1 中描述的中空体形式的 Raney 催化剂氢化亚胺或腈来制备胺，与对照催化剂相比每质量单位的催化剂具有显著更高的转化率。该发现是非常令人惊奇的，其

原因在于没有想到中空体形式的 Raney 催化剂在氢化亚胺和腈的特殊情况下达到了所需要的活性。

因此，本发明包括通过催化氢化亚胺和/或腈制备胺的方法，其中使用成型的 Raney 催化剂作为氢化催化剂，该方法的特征在于，Raney 催化剂为中空体的形式。该方法具有以下优点：与目前现有技术中已知的方法相比，使用明显更少量的催化剂就可以相同或者更高的产率制备胺。

具体实施方式

本发明的优点是通过使用中空体形式的 Raney 催化剂实现的。可根据 DE 199 33 450.1 中描述的方法制备在本发明方法中所使用的催化剂。根据该现有技术中的方法，由催化活性金属与可提取的金属（优选铝）组成的合金粉末、有机粘合剂、以及任选无机粘合剂、水和促进剂的混合物涂布在由通过热处理可除去材料组成的球上。优选使用聚苯乙烯泡沫球。在聚合物球上涂布包含金属合金的混合物优选在流化床中进行。作为有机粘合剂，优选使用 0—10 重量%的聚乙烯醇和/或 0—3 重量%的甘油。经涂布的聚合物泡沫球然后在 300℃以上、优选在 450—1300℃范围内煅烧，以通过热处理除去聚合物泡沫并烧结金属。中空球由此获得了稳定的形状。在煅烧后，中空体形式的催化剂通过用碱溶液、优选碱金属或碱土金属氢氧化物水溶液、更优选氢氧化钠水溶液处理进行活化。如此得到的催化剂具有 0.3—1.3 kg/l 的堆积密度。

在本发明方法中使用的 Raney 催化剂优选包含镍、钴、铜、铁、钯、铂、钨或者这些金属的混合物作为催化活性组分。根据本发明用于制备胺的 Raney 催化剂优选是已通过用碱提取铝、硅和/或锌（特别是铝）进行活化的那些催化剂。

在本发明方法中使用的 Raney 催化剂为中空体的形式。在优选的实施方案中，Raney 催化剂为中空球的形式。中空球在制备方法上通常更简单，而且具有高的破碎强度。

根据本发明使用的中空体形式的催化剂见可包含粘合剂。该粘合剂可使催化剂中空体具有更高的强度，这对于中空形式是必须的。在制备催化剂中空体时添加的粘合剂优选是催化剂合金中作为催化活性组分所包含的金属的粉末。但是，也可添加其他粘合剂，特别是其他金属作为粘合剂。如果根据本发明制备胺时使用钴催化剂，则优选使用不添加粘合剂的催化剂。中空体形式的钴催化剂即使不添加粘合剂仍具有足够的强度。

根据本发明使用的催化剂中的催化剂合金优选由 20—80 重量%的一种或多种催化活性金属以及 20—80 重量%的一种或多种可用碱提取的金属（优选铝）组成。快速或缓慢冷却的合金可用作催化剂合金。快速冷却应理解为，例如以 $10-10^5$ K/s 的速率冷却。冷却介质可以是各种气体或液体，例如水。缓慢冷却应理解为，用更低的冷却速率进行冷却的方法。

在根据本发明的方法中，可使用掺杂有其他金属的中空体形式的 Raney 催化剂。掺杂金属通常称为促进剂。Raney 催化剂的掺杂例如描述在以下文献中：US 4,153,578、DE 21 01 856、DE 21 00 373 或 DE 20 53 799。掺杂用的金属优选为元素周期表中 1A、2A、3B—7B、8、1B、2B 和 3A 族的元素以及锆、锡、铅、铈和铋。特别优选的是铬、锰、铁、钒、钽、钛、钨、钼、铌和/或铂族金属。促进剂在催化剂中的量优选为 0—20 重量%。促进剂可为合金的组分，或者可在以后的时间添加，特别是在活化后添加。

在根据本发明的方法中，所用中空体形式的催化剂优选具有 0.05—20 mm 的直径，而且壳厚为 0.05—7 mm。催化剂壳可为非渗透性

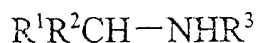
的或者具有 80% 或以上的孔隙率。

在根据本发明的方法中，所用中空体形式的催化剂可由一层或者多个层组成。如果催化剂体具有多个层，则在制备过程中在每个涂布步骤之间都进行催化剂体的干燥。这优选在 60—150℃ 下于流化床中进行。还可制备具有多个层的中空体形式的催化剂，其中在每个涂布步骤之间不进行干燥。

在根据本发明的方法中，中空体形式的 Raney 催化剂是以经过活化的形式使用。未经活化的催化剂体中存在的可提取的金属可在活化态时被碱完全或者部分提取出来。

在根据本发明的方法中，挤出物、颗粒、纤维片或壳活化片对于放热反应也是优选的，这是由于它们具有良好的热交换性质。

在根据本发明的方法中，可由腈或亚胺制备脂族和芳香胺。该胺可以是伯胺和仲胺。胺可以是以下式表示的化合物：



其中：R¹、R² 和 R³ 分别独立地代表脂族和/或芳香、直链和/或支链、取代和/或未取代、饱和和/或不饱和的基团，或者是氢。当 R³ 不是氢时，酮亚胺和醛亚胺可作为本发明方法的起始物。当 R³ 为 H 时，起始化合物可以是腈、酮亚胺或醛亚胺。根据本发明制得的胺可以是开链、脂族或芳香的。

优选的胺是以下的化合物，其中 R¹ 为 H₃C—(CH₂)_n—，n 是 1—30，而且 R² 和 R³ 是氢。其例子是乙胺、正丙胺、正丁胺、正戊胺、正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、或正癸胺。此等胺可由腈 R¹—CN 和亚胺 R¹HC=NH 制得，其中 R¹ 为 H₃C—(CH₂)_n— (n 是 1)。

基团 R¹、R² 和 R³ 可以是被取代的基团。它们可被在根据本发明的方法进行氢化时自身也被氢化的那些基团取代，或者被不易被氢化的基团取代。如果胺是在基团 R¹、R² 或 R³ 上被可氢化的基团

取代，反应条件的选择应主要使氰基或亚胺基被氢化。可能的取代基的例子是 F、Cl、Br、I、NO₂、NH₂、HO、CN、烷基、芳基、烯基、炔基、O=C、HOOC、H₂NOC、ROOC、RO，其中 R 为烷基、芳基、烯基或炔基。在根据本发明制备的胺中可存在一个或多个这些取代基。取代基本身也可被上述取代基之一取代。因此，用本发明的方法可例如制备二胺、多胺和/或氨基腈。

本发明特别优选的实施方案是制备通式 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 的脂族 α ， ω -二胺，其中 m 是 1-12 整数，特别是 2、3、4、5 或 6，例如是制备丁二胺、戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺或癸二胺。

本发明还优选的实施方案是制备通式 $\text{NC}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 的脂族 ω -氨基- α -腈，其中 m 是 1-12 整数，特别是 2、3、4、5 或 6，例如是制备 ω -氨基-丁腈、 ω -氨基-戊腈、 ω -氨基-己腈、 ω -氨基-庚酸腈、或 ω -氨基-辛酸腈。

例如在制备异佛尔酮二胺时，也可由包含一个或多个腈基并同时包含一个或多个亚氨基的化合物起始。此等化合物可通过根据本发明的方法转化为相应的二胺或多胺。

本发明同样还优选的实施方案是制备被芳基取代的甲胺。所述芳基本身也可被以下基团中的一个或多个取代：F、Cl、Br、I、NO₂、NH₂、HO、CN、烷基、芳基、烯基、炔基、O=C、HOOC、H₂NOC、ROOC、RO，其中 R 为烷基、芳基、烯基或炔基。例如，根据本发明的方法可制备苄胺、甲基苄胺、或（3-氯苯基）-甲胺。

本发明还优选的实施方案是制备氟代、氯代、溴代或碘代单胺或多胺的方法。

根据本发明的方法特别优选制备乙胺、正丙胺、正丁胺、正戊胺、正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺、硬脂胺、戊烯基

胺、丁炔基胺、氯乙胺、三氯乙胺、羟乙基胺、3-甲氧基-丙胺、1, 3-二(3-氨基丙氧基)-2-丙醇、三(3-氨基丙基)-硝基甲烷、4-(N, N-二甲基氨基)-丁胺、4-(N, N-二乙基氨基)-丁胺、二(3-氨基丙基)醚苯基乙胺、(2-氯苯基)-甲胺、(2, 6-二氯苯基)-甲胺、1, 3-二(氨基甲基)苯、3-(氨基甲基)-苄腈、4-二(氨基甲基)-苯、4-(氨基甲基)-苄腈、或异佛尔酮二胺。

根据本发明可在反应中仅制备一个胺。但是，根据本发明的方法还可制备不同胺的混合物。此等混合物可例如通过非选择性地氢化包含多个可氢化氰基或亚氨基的起始物来得到，或者通过氢化包含两种或更多种腈和/或亚胺的混合物来得到。

根据本发明的方法可使用氢作为氢化气体或者使用包含氢的气体混合物来进行，所述气体混合物例如是氢与一氧化碳和/或二氧化碳的混合物。为避免有可能发生的催化剂中毒，优选使用包含至少95%、优选至少99%氢的气体或气体混合物来实施本发明的方法。

根据本发明的方法可在液相或气相中实施。

根据本发明的方法可分批或连续进行。如果是连续的方法，反应器可通过液相或滴流床法运行，其中优选滴流床法。对于优选的连续方法，在反应器的头部供给至少一种腈和/或亚胺与氢的混合物。如果本发明的方法是分批进行的，证明将催化剂装于催化剂筐中放置于反应器内是有利的，由此待氢化的物质或者包含待氢化物质的混合物紧密地在催化剂周围流过。

但是，无论是采用何种方法，已证明在反应混合物中添加一种或多种溶剂是有利的。常规的溶剂例如是液氨，氨水，具有1-6个碳原子的胺、二胺或三胺，具有1-4个碳原子的脂族醇，具有4-10个碳原子的醚或烃。合适溶剂的例子是甲醇、乙醇、三乙胺、三

甲胺、三丙胺、三丁胺、氨或己烷。存在一种或多种溶剂一方面可使操作参数如压力和温度都处于比没有溶剂时更为温和的范围。另一方面，通过适当地选择溶剂可增加氢化反应的选择性。在起始物分子除腈基或亚氨基以外还包含其他可氢化的基团时，或者在由其中仅一个腈基被氢化的二腈化合物制备氰基胺时，存在溶剂是特别重要的。以所用的腈或亚胺的重量计，溶剂通常以 1: 1—10: 1 的重量比使用。但是，也可在没有溶剂或者有高于上述比例的大量溶剂存在时进行本发明的反应。

根据本发明所进行的氢化反应通常是在以下条件进行：存在溶剂，压力范围是 0.3—15 MPa。进行液相反应时的温度是在 20—150 °C 的范围，优选为 30—100 °C。这通常取决于制备所希望的胺使用的腈或亚胺，以及例如在制备 ω -氨基-己腈时实现完全或者仅部分的氢化。当反应在气相中进行时，也可使用更高的温度。

待氢化的化合物与催化剂的接触时间很大程度上取决于用于具体反应的催化剂以及起始化合物是完全或者部分氢化。催化剂的负载量通常为 0.01—15 kg、优选 0.1—5 kg 腈或亚胺每 kg 催化剂每小时。特别是在仅希望进行部分氢化时，可通过选择催化剂的负载量有目的地控制反应的选择性。

反应混合物中的氢含量也在很大程度上取决于具体情况下待氢化的化合物以及产物所希望的氢化程度。以所用的腈或亚胺的量计，氢气通常以 1: 1—300: 1 的摩尔比范围使用。例如在制备异佛尔酮二胺时，以所用的异佛尔酮腈酰亚胺的量计，优选以 1: 1 的摩尔比使用氢气。另一方面，对于其他化合物，使用过量的氢是有利的。

无论根据本发明制备胺的方法是否是按照优选实施方案进行的，可在氢化亚胺或腈的过程中向反应混合物中添加碱性化合物、优选一种或多种氢氧化物碱。添加氢氧化物碱可增加胺的产率和/或

增加所制备的胺的纯度。在氢化腈和亚胺中经常发生的次要反应是形成仲胺。这是由于亚氨基的交换导致的，其中已经形成的伯胺通过氨或胺的排代由氢化反应过程中经过的亚胺的中间阶段或者由亚胺起始化合物形成新的、正烷基化的亚胺，该新的、正烷基化亚胺被进一步氢化形成仲胺。添加碱可减少或者完全抑制该次要反应。

合适的氢氧化物碱的例子是碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物或氢氧化铵。特别优选的氢氧化物碱是季铵氢氧化物。合适的氢氧化铵具有通式 $(R^4R^5R^6R^7N)^+OH^-$ ，其中 R^4-R^7 可以相同或不同，并代表脂族、环脂族或芳香基团。优选的例子是四甲基-、四乙基-、四正丙基-、和四正丁基氢氧化铵。合适的浓度是每摩尔异佛尔酮腈为 0.01—100 mmol、优选 0.2—20 mmol 的四烷基氢氧化铵。

取决于所用的催化剂、待氢化的化合物以及反应参数，优选在氢化反应过程中存在氨。存在氨可有利于使反应更具有选择性或者减少或完全抑制副产物的形成。以经受氢化反应的总混合物计，氨的常用量为 0—80 重量%。如果添加氨没有达到积极的效果，或者仅形成少量的副产物，则优选省略氨的添加。例如，在使用钴催化剂时，氨的添加在许多情况下都不是必须的。

在根据本发明使用中孔体形式的 Raney 催化剂氢化腈和亚胺来制备胺时，也可使用一种或多种助催化剂。合适的助催化剂例如是钴、镍、镧、铈或钇的盐，优选钴和镍的盐。对于每摩尔钴催化剂，助催化剂的量优选为 0.01—0.5 mol，特别是 0.05—0.2 mol。助催化剂可以无水盐或者包含结晶水的盐的形式以粉末、溶液或悬浮液添加至 Raney 催化剂或者反应混合物中。

根据本发明制备胺时所用的起始物是腈或亚胺。本发明还包括通过催化氢化由亚胺制备胺，其中亚胺是在氢化反应过程中原位形成的或者在氢化为胺之前刚刚形成亚胺。例如，亚胺可在氢化反应

器中由醛和酮在氨或伯胺存在下原位制备，并可在给定的氢化条件下转化为所希望的胺。亚胺化也可在氢化反应之前才发生，以使或多或少包含至少一种亚胺的复杂混合物进行氢化。该根据本发明的方法在制备异佛尔酮二胺时是特别优选的，其中首先由异佛尔酮腈在氢化反应之前立即或者原位制备异佛尔酮腈亚胺，然后进行胺化氢化。相应的步骤方法也可用于制备其他的胺。

在优选的实施方案中，本发明涉及制备异佛尔酮二胺。可一步或者多步进行异佛尔酮二胺的制备。如果方法是按照一步进行的，则异佛尔酮腈在氨、氢、中空体形式的 Raney 催化剂、以及任选的其他添加剂存在下经受胺化氢化。在此情况下，异佛尔酮腈亚胺首先原位形成，然后再被氢化。

术语“多步”是指异佛尔酮腈首先在单独的反应器或者反应器段中完全或者部分地转化为异佛尔酮腈亚胺，纯物质或者与其他成分的混合物形式的异佛尔酮腈亚胺优选在氨存在下进行胺化氢化。在氢化异佛尔酮腈亚胺时，根据本发明使用中空体形式的 Raney 催化剂是特别重要的。

根据本发明方法之特别优选的实施方案是两步法制备异佛尔酮二胺：在第一步中，至少部分的所用异佛尔酮腈在有或没有亚胺化催化剂存在下转化为异佛尔酮腈亚胺。在亚胺化之后，异佛尔酮腈亚胺与异佛尔酮腈的比例应大于 1，优选大于 4，并更优选大于 9。在第二步中，第一步中的反应产物未经处理或者在进一步处理后在至少氨和氢存在下借助于中空体形式的 Raney 催化剂进行氢化。

亚胺化可在有或没有亚胺化催化剂存在下进行。如果亚胺化反应是在没有亚胺化催化剂存在下进行的，则在 10—60℃ 的温度下需要几个小时的反应时间，以实现所希望的亚胺化程度。在更高的温度下，有形成更多副产物的危险，这将大大影响异佛尔酮二胺最终

产物的纯度。进一步的后处理和纯制步骤是必须的。

为加速达到亚胺化反应的平衡，使用亚胺化催化剂是优选的。为此目的可以使用现有技术中已知的亚胺化催化剂。合适的催化剂例如是无机或有机离子交换剂（见 EP 0 042 119）、结合载体的杂多酸（见 DE 44 26 472）、酸金属氧化物、特别是氧化铝和二氧化钛（锐钛矿）（见 EP 0 449 089）、包含磺酸基的有机聚硅氧烷（DE 196 27 265.3）、以及酸沸石。在使用亚胺化催化剂时，反应温度可以是 10—150℃，优选为 60—130℃，特别是 80—120℃。亚胺化反应优选在 2—30 MPa 的压力下实施。

虽然可在没有其他溶剂的情况下用液氨进行异佛尔酮腈的亚胺化，但是额外使用溶剂证明是有利的，所述溶剂可选自于以下组中：具有 1—4 个碳原子的醇，优选一元伯醇、特别是甲醇，或者水溶性醚，如四氢呋喃或二氧六环。包含异佛尔酮腈、液氨、和甲醇的混合物优选送入亚胺化反应器中。该混合物可有利地包含 10—40 重量%、优选 10—30 重量%的异佛尔酮腈，以及 10—40 重量%、优选 20—40 重量%的氨。有利的是相互混合异佛尔酮腈、氨和溶剂，它们之间的比例应使得能够得到基本上均匀的混合物。原则上，使用量也可低于或者高于上述范围，但应能够得到基本上均匀的混合物。通过使用有机溶剂，可在比没有溶剂时更低的温度下进行亚胺化反应。在有溶剂存在时，优选的压力范围是 2—10 MPa。

如果有亚胺化催化剂存在下进行亚胺化，可以悬浮催化剂或者固定床催化剂的形式使用所述催化剂。使用固定床催化剂是有利的，因为这样可以避免复杂的由反应混合物中分离催化剂的步骤。在有固定床催化剂存在下对异佛尔酮腈进行亚胺化时，该催化剂是以常规催化剂成型品的形式使用，如挤出物、丸和片，作为固定床反应器中的填充材料。亚胺化催化剂可放置在其本身的反应器中。

但是，也可将亚胺化催化剂放置在一反应器中，该反应器包含亚胺化催化剂的填充材料以及用于胺化氢化的催化剂的填充材料。取决于反应器是以滴流床或者吹泡反应器的形式运行，亚胺化催化剂的填充材料位于氢化催化剂的填充材料之上（滴流床反应器）或者之下（吹泡反应器）。使用同时包含氢化催化剂的填充材料以及亚胺化催化剂的填充材料的单反应器被证明是有利的。在此情况下，异佛尔酮二胺合成的两个步骤可在一个反应器中发生，但是在两个分开的反应器段。此等反应器优选是以滴流床反应器的形式运行。在此情况下，于反应器的头部供给异佛尔酮腈、氨和醇（特别是甲醇）。此时，用于胺化氢化的氢气可有利地同时由顶部流入反应器中。

在制备异佛尔酮二胺时，使用中空体形式的 Raney 催化剂进行催化氢化对于本发明是最根本的。虽然原则上对于氢化反应也可以使用包含镍、铜、铁、钨或铂的 Raney 催化剂，但优选使用所述中空体形式的、基于钴和钨的 Raney 催化剂。除钴和/或钨以外，也可存在其他催化活性金属。

在制备异佛尔酮二胺过程的氢化反应中，包含异佛尔酮腈亚胺的混合物优选还包含有机溶剂，优选脂族 C_{1-4} 醇，特别是甲醇，或者水溶性醚，特别是四氢呋喃。在此情况下，可在比没有此等溶剂存在时更低的温度下进行胺化氢化反应。如果在第一步的亚胺化过程的反应混合物中没有包含有机溶剂，则可在要进行胺化氢化反应的反应混合物中添加有机溶剂，优选甲醇。但是，不添加溶剂也是可以的。

对于氢化反应也可串联多个滴流床反应器，离开第一个反应器的反应混合物又在第二个反应器的头部 15 被吸收。通过该方法，可进一步分开氢化步骤。此等反应器的结构和运行在现有技术中是已知的。

氢化反应所需的氢可过量地送入反应器中，例如高达 10000 摩尔当量，或者其量应使没有氢从反应器中排出并循环。如果在反应混合物中存在溶剂，则优选不过量地供给氢，以避免用于排出过量物质、冷凝其中所包含的氨和溶剂、以及压缩纯氢的费用支出。根据不太优选的实施方案，如果在反应混合物中存在溶剂，可在 4.5—30 摩尔当量的过量氢中实施胺化氢化。如果根据本发明的方法是连续进行的，则可以并流或对流的形式供给氢。

如果根据本发明的优选实施方案在胺化氢化过程的混合物中包含溶剂，例如甲醇，则胺化氢化通常可以在 20—150℃、优选 90—130 的温度，0.3—10 MPa、优选 5—8 MPa、特别是低于 8 MPa 的压力下进行。通过上述中等的运行压力，该压力在给定的温度条件下在使用异佛尔酮腈、氨、氢和溶剂的优选混合物时是可能的，减少了投资量，而且与需要高运行压力的方法相比增加了经济性。所述压力应理解为由氨、氢、C₁₋₄ 醇以及混合物的残余组分的分压组成的总压力。但是，例如在反应混合物中不存在有机溶剂时，也可在其他的温度和压力范围进行胺化氢化，例如 150—250℃ 的温度或者最高至 50 MPa 的压力。

在氢化异佛尔酮腈或异佛尔酮腈亚胺时，可形成两种不同的立体异构体。优选通过选择氢化步骤中的温度程序来影响异构体的比例。例如，首先在 20—90℃ 的温度范围内，然后在随后的段中于 90—150℃ 的温度范围内进行包含异佛尔酮腈或异佛尔酮腈亚胺的混合物的氢化，两个氢化段之间的温度差至少为 30℃。例如用反应器隔板将氢化步骤分为两个分段，由此可在氢化反应期间实现此等温度程序。以此方式，可使选择性向有利于顺式异构体的方向移动。

在制备异佛尔酮二胺时，优选在氨存在下进行氢化反应。每摩尔腈或亚胺通常使用 2 或更多摩尔的氨，大多数情况下为 5—500 摩

尔的氨。有利的是，可选择在以前制备异佛尔酮腈亚胺时达到的氨量。除去亚胺化，氨也可部分地作为溶剂，或者在没有其他溶剂如甲醇或四氢呋喃存在时完整地作为溶剂。

氢化步骤中需要的固定床催化剂的体积是由 LHSV 值（液体时空速率）控制的，取决于运行压力、温度和催化剂活性，必须维持这些参数，以便尽可能地以定量方式转化包含异佛尔酮腈亚胺和异佛尔酮腈的混合物。当使用异佛尔酮腈亚胺、氨、氢和溶剂的优选混合物时，LHSV 值 25 通常至少为 0.5 h^{-1} ，优选在 $1-4 \text{ h}^{-1}$ 的范围内，更优选在 $2-3 \text{ h}^{-1}$ 的范围内。

在根据本发明特别优选的实施方案中，在制备异佛尔酮二胺时，滴流床反应器包含下部的氢化催化剂填充材料以及上部的亚胺化催化剂填充材料，而填充高度分别根据相应的催化剂活性来调节。在此情况下，亚胺化可有利地在氢存在下已经进行。

由制备异佛尔酮二胺的氢化反应器中出来的反应混合物按照本领域技术人员已知的方式进行后处理。后处理通常包括通过蒸馏除去氨，然后如果存在溶剂的话通过蒸馏除去溶剂，最后分级蒸馏粗产物。

如以上详细讨论的，当制备异佛尔酮二胺时，可使用助催化剂——氢氧化物碱，特别是季烷基氢氧化铵。

根据本发明通过用中空体形式的 Raney 催化剂氢化腈和/或亚胺来制备胺的方法具有以下优点：

根据本发明所用的中空体形式的 Raney 催化剂比目前使用的 Raney 催化剂具有显著更低的堆积密度。其结果是，比目前已知的方法需要更少量的催化剂材料。

尽管明显更少量的催化剂材料，但是胺的制备可以有高的转化率、非常好的产率、以及非常好的时空产率。

根据本发明的方法所用的催化剂具有非常好的强度，产生非常好的氢化活性，可持续相对较长的时间。

应用例 1

比较实施例 1—8 的催化剂在氢化丁腈为丁胺中的催化活性。为此目的，在管式反应器中引入 20 ml 的催化剂（11—41 g 的合适催化剂），然后在滴流相中测试。反应温度为 75℃，丁腈在甲醇中的浓度为 20 重量%，而反应压力为 40 bar。氢输入量为 60 l/h，LHSV 是 0.6 h^{-1} 。产物混合物通过 GC 进行分析。

实施例 1

制备根据 DE 197 21 897 的催化剂，其包含 50 重量%钴/50 重量%铝合金。在室温下制备且由 15 重量%聚甲醛共聚物和 85 重量%钴/铝合金组成的混合物在双螺杆挤出机（Werner & Pfleider, Extruder ZSK 30）中挤出，温度为 190℃，物质流率是 10 kg/h。聚甲醛共聚物包含 2.7 重量%的丁烷二醇—甲醛作为共聚单体（Ultraform® N2320），而且其 MVR（190℃，2.16 kg）为 6.7—8.5。

为分解聚甲醛，首先在炉子中于 10 分钟的时间内将坯体加热至 120℃。然后在 90 分钟的时间内连续增加温度，由 120℃升高至 280℃，由此进行分解。此后，分解进行完全。接着在 125 分钟的时间内将温度升高至 800℃。坯体进一步在该温度下煅烧 140 分钟。

冷却后，成型体在氢氧化钠溶液（20 重量%）中于 80℃的温度下活化 120 分钟。根据应用例 1 测试 20 ml（30.83 g）本实施例的催化剂，而测试的结果见表 1 所示。

表 1：实施例 1 的测试结果

时间 [h]	转化 [%]	选择性 [%]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]
1.17	67.1	92.51	2.92	4.51
8.72	47.73	93.66	2.06	3.18

实施例 2

如下制备涂覆液：将 1730 克的 50%Co 和 50%Al 合金粉末悬浮在 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液中。该悬浮液喷涂至 1000 ml 直径为约 2 mm 的聚苯乙烯球上，同时将所述球悬浮至向上流动的空气流中。1 升的此等球进一步用合金溶液涂覆。用于第二层的溶液由 1203 g 的 50%Co 和 50%Al 合金粉末在 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液中组成。该悬浮液接着喷涂在 1000 ml 如上所述已用 Co/Al 涂覆的聚苯乙烯球上，同时将所述球悬浮至向上流动的空气流（也可使用氮气以及其他气体）中。用上述溶液涂覆聚苯乙烯球后，将所述球加热至 500℃，以烧掉聚苯乙烯。接着将 Co/Al 中空球体加热至 800℃。中空球在 20 重量%的氢氧化钠溶液中于 80℃下活化 1.5 小时。所得的经过活化的中空球具有约 3.3 mm 的直径，而且壳厚为约 700 μm。根据应用例 1 测试 20 ml（14.61 g）的本实施例催化剂，而该测试的结果示于表 2 中。

表 2：实施例 2 的测试结果

时间 [h]	转化 [%]	选择性 [%]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]
1.77	99.26	94.98	9.14	6.67
3.63	97.98	93.27	8.91	6.51
5.57	95.06	92.88	8.64	6.31

实施例 3

根据实施例 2 制备催化剂, 但改变金属的量, 使得 20 ml 的催化剂的重量为 11.86 g, 而不是 14.61 g。根据应用例 1 测试 20 ml (11.86 g) 的本实施例催化剂, 而该测试的结果示于表 3 中。

表 3: 实施例 3 的测试结果

时间 [h]	转化 [%]	选择性 [%]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]
1.95	84.16	95.03	9.31	5.52
3.83	75.70	93.61	8.61	5.02
5.75	72.35	93.21	8.43	5.00

实施例 4

根据 EP 0 648 534 A1 中给出的指示制备自由流动且能够成粒的催化剂混合物, 其由 1000 g 的 50%Co 和 50%Al 合金粉末、150 g 纯钴粉和 50 g 乙烯一二硬脂酰基酰胺组成。将该混合物压制成直径为 3 mm、厚度为 3 mm 的片。成型品在 700℃下煅烧 2 小时。煅烧后, 在 20%氢氧化钠溶液中于 80℃下活化该片 2 小时。根据应用例 1 测试 20 ml (40.8 g) 的本实施例催化剂, 而该测试的结果示于表 4 中。

表 4: 实施例 4 的测试结果

时间 [h]	转化 [%]	选择性 [%]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]
1.73	64.23	95.47	2.13	4.35
6.62	57.46	91.94	1.93	3.95

实施例 5

如下制备涂覆液：将 1730 克的 48.5%Ni、50.1%Al、0.9%Cr 和 0.5%Fe 合金粉末以及 130 g 纯镍粉（99%Ni， $d_{50}=21\text{ }\mu\text{m}$ ）悬浮在 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液中。该悬浮液喷涂至 1000 ml 直径为约 2 mm 的聚苯乙烯球上，同时将所述球悬浮至向上流动的空气流中。1 升的此等球进一步用合金溶液涂覆。用于第二层的溶液由 1203 g 的 48.5%Ni、50.1%Al、0.9%Cr 和 0.5%Fe 合金粉末以及 90 g 纯镍粉（99%Ni， $d_{50}=21\text{ }\mu\text{m}$ ）和 1083 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液组成。该悬浮液接着喷涂在 1000 ml 如上所述已用 Ni/Al/Cr/Fe 涂覆的聚苯乙烯球上，同时将所述球悬浮至向上流动的空气流（也可使用氮气以及其他气体）中。用上述溶液涂覆聚苯乙烯球后，将所述球加热至 500℃，以烧掉聚苯乙烯。接着将 Ni/Al/Cr/Fe 中空球体加热至 800℃，以将合金颗粒与镍粉烧结在一起。中空球在 20 重量%的氢氧化钠溶液中于 80℃下活化 1.5 小时。所得的经过活化的中空球具有约 3.3 mm 的直径，而且壳厚为约 700 μm 。根据应用例 1 测试 20 ml（15.54 g）的本实施例催化剂，而该测试的结果示于表 5 中。

表 5：实施例 5 的测试结果

时间 [h]	转化 [%]	选择性 [%]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]
1.83	81.05	67.56	7.10	5.51
5.83	87.17	63.90	7.69	5.98

实施例 6

如下制备涂覆液：将 1730 克的 53%Ni 和 47%Al 合金粉末以及

130 g 纯镍粉 (99%Ni, $d_{50}=21\ \mu\text{m}$) 悬浮在 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液中。该悬浮液喷涂至 1000 ml 直径为约 2 mm 的聚苯乙烯球上, 同时将所述球悬浮至向上流动的空气流中。1 升的此等球进一步用合金溶液涂覆。用于第二层的溶液由 1203 g 的 53% Ni 和 47% Al 合金粉末以及 90 g 纯镍粉 (99%Ni, $d_{50}=21\ \mu\text{m}$) 和 1083 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液组成。该悬浮液接着喷涂在 1000 ml 如上所述已用 Ni/Al 涂覆的聚苯乙烯球上, 同时将所述球悬浮至向上流动的空气流 (也可使用氮气以及其他气体) 中。用上述溶液涂覆聚苯乙烯球后, 将所述球加热至 500°C , 以烧掉聚苯乙烯。接着将 Ni/Al 中空球体加热至 800°C , 以将合金颗粒与镍粉烧结在一起。中空球在 20 重量%的氢氧化钠溶液中于 80°C 下活化 1.5 小时。所得的经过活化的中空球具有约 3.3 mm 的直径, 而且壳厚为约 $700\ \mu\text{m}$ 。根据应用例 1 测试 20 ml (16.69 g) 的本实施例催化剂, 而该测试的结果示于表 6 中。

表 6: 实施例 6 的测试结果

时间 [h]	转化 [%]	选择性 [%]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]
2.47	87.98	64.77	7.17	5.99
6.27	88.25	59.90	7.13	5.95

实施例 7

根据 EP 0 648 534 A1 中给出的指示制备自由流动且能够成粒的催化剂混合物, 其由 1000 g 的 40%Ni、58.5%Al、1.0%Cr 和 0.5% Fe 合金粉末、75 g 纯镍粉 (99%Ni, $d_{50}=21\ \mu\text{m}$) 和 50 g 乙烯—二硬脂酰基酰胺组成。将该混合物压制成直径为 3 mm、厚度为 3 mm

的片。成型品在 700℃下煅烧 2 小时。煅烧后，在 20%氢氧化钠溶液中于 80℃下活化该片 2 小时。根据应用例 1 测试 20 ml (25.48 g) 的本实施例催化剂，而该测试的结果示于表 7 中。

表 7：实施例 7 的测试结果

时间 [h]	转化 [%]	选择性 [%]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]
1.7	85.7	71.0	4.58	5.83
6.2	76.7	65.8	4.06	5.18

实施例 8

如下制备涂覆液：将 1730 克的 53%Ni 和 47%Al 合金粉末以及 130 g 纯镍粉（99%Ni， $d_{50}=21\ \mu\text{m}$ ）悬浮在 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液中。该悬浮液喷涂至 1000 ml 直径为约 2 mm 的聚苯乙烯球上，同时将所述球悬浮至向上流动的空气流中。1 升的此等球进一步用合金溶液涂覆。用于第二层的溶液由 1203 g 的 53%Ni 和 47%Al 合金粉末以及 90 g 纯镍粉（99%Ni， $d_{50}=21\ \mu\text{m}$ ）和 1083 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液组成。该悬浮液接着喷涂在 1000 ml 如上所述已用 Ni/Al 涂覆的聚苯乙烯球上，同时将所述球悬浮至向上流动的空气流（也可使用氮气以及其他气体）中。用上述溶液涂覆聚苯乙烯球后，将所述球加热至 500℃，以烧掉聚苯乙烯。接着将 Ni/Al 中空球体加热至 800℃，以将合金颗粒与镍粉烧结在一起。中空球在 20 重量%的氢氧化钠溶液中于 80℃下活化 1.5 小时。所得的经过活化的中空球具有约 3.3 mm 的直径，而且壳厚为约 700 μm 。该催化剂用钼酸钠溶液掺杂，而且催化剂中最终的 Mo 含量为 0.3%。根据应用例 1 测试 20 ml (18.74 g) 的本实施例催化剂，

而该测试的结果示于表 8 中。

表 8：实施例 8 的测试结果

时间 [h]	转化 [%]	选择性 [%]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]
3.8	84.0	55.2	6.05	5.67
11.7	81.3	51.7	5.95	5.58

应用例 2

比较实施例 9 和 10 的催化剂在氢化苄腈为苄胺中的催化活性。为此目的，在管式反应器中引入 20 ml 的催化剂（15—41 g 的合适催化剂），然后在滴流相中测试。反应温度为 75℃，苄腈在甲醇中的浓度为 20 重量%，而反应压力为 40 bar。氢输入量为 60 l/h，LHSV 是 2 h^{-1} 。产物混合物通过 GC 进行分析。

实施例 9

根据 EP 0 648 534 A1 中给出的指示制备自由流动且能够成粒的催化剂混合物，其由 1000 g 的 50%Co 和 50%Al 合金粉末、150 g 纯钴粉和 50 g 乙烯一二硬脂酰基酰胺组成。将该混合物压制成直径为 3 mm、厚度为 3 mm 的片。成型品在 700℃下煅烧 2 小时。煅烧后，在 20%氢氧化钠溶液中于 80℃下活化该片 2 小时。根据应用例 2 测试 20 ml（40.58 g）的本实施例催化剂，而该测试的结果示于表 9 中。

表 9：实施例 9 的测试结果

时间 [h]	转化 [%]	选择性 [%]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]
1.18	87.29	91.23	8.25	16.7
3.18	89.01	91.76	8.44	17.1

实施例 10

如下制备涂覆液：将 1730 克的 50%Co 和 50%Al 合金粉末悬浮在 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液中。该悬浮液喷涂至 1000 ml 直径为约 2 mm 的聚苯乙烯球上，同时将所述球悬浮至向上流动的空气流中。1 升的此等球进一步用合金溶液涂覆。用于第二层的溶液由 1203 g 的 50%Co 和 50%Al 和 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液组成。该悬浮液接着喷涂在 1000 ml 如上所述已用 Co/Al 涂覆的聚苯乙烯球上，同时将所述球悬浮至向上流动的空气流（也可使用氮气以及其他气体）中。用上述溶液涂覆聚苯乙烯球后，将所述球加热至 500℃，以烧掉聚苯乙烯。接着将 Co/Al 中空球体加热至 800℃。中空球在 20 重量%的氢氧化钠溶液中于 80℃下活化 1.5 小时。所得的经过活化的中空球具有约 3.3 mm 的直径，而且壳厚为约 700 μm。根据应用例 2 测试 20 ml (15.76 g) 的本实施例催化剂，而该测试的结果示于表 10 中。

表 10：实施例 10 的测试结果

时间 [h]	转化 [%]	选择性 [%]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]	活性[mmol 丁腈/g 催化剂 * h]
1.67	82.37	88.15	20.29	16.0
3.75	83.02	89.49	19.87	15.7

应用例 3

比较实施例 11—17 的催化剂在氢化己二腈（ADN）为己二胺（HMD）和氨基己腈（ACN）中的催化活性。为此目的，在管式反应器中引入 40 ml 的催化剂（30—38 g 的合适催化剂），然后在滴流相中测试。反应温度为 110—154℃，己二腈在甲醇中的浓度为 20 重量%，而反应压力为 65 bar。氢输入量为 65—129 l/h，LHSV 是 0.13—1.03 h⁻¹。产物混合物通过 GC 进行分析。

实施例 11

根据 EP 0 648 534 A1 中给出的指示制备自由流动且能够成粒的催化剂混合物，其由 1000 g 的 50%Ni 和 50%Al 合金粉末（该合金在感应炉中熔融，然后用水粉化）、75 g 纯镍粉（99%Ni，d₅₀=21 μm）和 50 g 乙烯一二硬脂酰基酰胺组成。将该混合物压制成直径为 3 mm、厚度为 3 mm 的片。成型品在 700℃下煅烧 2 小时。煅烧后，在 20%氢氧化钠溶液中于 80℃下活化该片 2 小时。根据应用例 3 测试 40 ml（71.49 g）的本实施例催化剂，而该测试的结果示于表 11 中。

表 11：实施例 11 的测试结果

时 间 [h]	LHSV [l/h]	温度 [℃]	H ₂ 体 积[l/h]	转 化 率[%]	选 择 性[%]	活 性 [mol ADN/g 催 化剂* h]	HMD/ ACN	活 性 [mol ADN/g 催 化剂* h]
4.65	0.51	153.9	129	96.5	40.2	0.267	2.8	0.477

实施例 12

如下制备涂覆液：将 1730 克的 53%Ni 和 47%Al 合金粉末以及

130 g 纯镍粉 (99%Ni, $d_{50}=21\ \mu\text{m}$) 悬浮在 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液中。该悬浮液喷涂至 1000 ml 直径为约 2 mm 的聚苯乙烯球上, 同时将所述球悬浮至向上流动的空气流中。1 升的此等球进一步用合金溶液涂覆。用于第二层的溶液由 1203 g 的 53% Ni 和 47%Al 合金粉末以及 90 g 纯镍粉 (99%Ni, $d_{50}=21\ \mu\text{m}$) 和 1083 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液组成。该悬浮液接着喷涂在 1000 ml 如上所述已用 Ni/Al 涂覆的聚苯乙烯球上, 同时将所述球悬浮至向上流动的空气流 (也可使用氮气以及其他气体) 中。用上述溶液涂覆聚苯乙烯球后, 将所述球加热至 500°C , 以烧掉聚苯乙烯。接着将 Ni/Al 中空球体加热至 800°C , 以将合金颗粒与镍粉烧结在一起。中空球在 20 重量%的氢氧化钠溶液中于 80°C 下活化 1.5 小时。所得的经过活化的中空球具有约 3.3 mm 的直径, 而且壳厚为约 $700\ \mu\text{m}$ 。根据应用例 3 测试 40 ml (35.17 g) 的本实施例催化剂, 而该测试的结果示于表 12 中。

表 12: 实施例 12 的测试结果

时 间 [h]	LHSV [l/h]	温度 [$^{\circ}\text{C}$]	H ₂ 体 积[l/h]	转 化 率[%]	选 择 性[%]	活性 [mol ADN/g 催 化剂* h]	HMD/ ACN	活 性 [mol ADN/g 催 化剂* h]
4.03	0.51	154.7	129	98.7	25.4	0.55	5.1	0.484

实施例 13

根据实施例 2 制备催化剂, 但改变金属的量, 使得 20 ml 的催化剂的重量为 12.66 g, 而不是 14.61 g。根据应用例 3 测试 40 ml (25.32 g) 的本实施例催化剂, 而该测试的结果示于表 13 中。

表 13: 实施例 13 的测试结果

时 间 [h]	LHSV [l/h]	温度 [°C]	H ₂ 体 积[l/h]	转 化 率[%]	选 择 性[%]	活 性[mol ADN/g 催 化剂* h]	HMD/ ACN	活 性 [mol ADN/g 催 化剂* h]
2.47	1.03	114.7	129	71.4	88.2	1.02	2.2	0.708
3.35	0.26	110.8	65	99.9	79.8	0.39	796.0	0.247

实施例 14

根据 EP 0 648 534 A1 中给出的指示制备自由流动且能够成粒的催化剂混合物，其由 1000 g 的 50%Co 和 50%Al 合金粉末、150 g 纯钴粉和 50 g 乙烯一二硬脂酰基酰胺组成。将该混合物压制成为直径为 3 mm、厚度为 3 mm 的片。成型品在 700°C 下煅烧 2 小时。煅烧后，在 20%氢氧化钠溶液中于 80°C 下活化该片 2 小时。根据应用例 3 测试 40 ml (82.38 g) 的本实施例催化剂，而该测试的结果示于表 14 中。

表 14: 实施例 14 的测试结果

时 间 [h]	LHSV [l/h]	温度 [°C]	H ₂ 体 积[l/h]	转 化 率[%]	选 择 性[%]	活 性[mol ADN/g 催 化剂* h]	HMD/ ACN	活 性 [mol ADN/g 催 化剂* h]
2.70	1.03	112	129	42.0	90.5	0.20	1.1	0.416
3.97	0.26	111	65	86.5	84.6	0.10	5.2	0.216

实施例 15

如下制备涂覆液：将 1730 克的 47.4%Co、50%Al、1.3%Cr 和 1.3%Ni 合金粉末悬浮在 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液

中。该悬浮液喷涂至 1000 ml 直径为约 2 mm 的聚苯乙烯球上，同时将所述球悬浮至向上流动的空气流中。1 升的此等球进一步用合金溶液涂覆。用于第二层的溶液由 1203 g 的 47.4%Co、50%Al、1.3%Cr 和 1.3%Ni 合金粉末和 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液组成。该悬浮液接着喷涂在 1000 ml 如上所述已用 Co/Al/Cr/Ni 涂覆的聚苯乙烯球上，同时将所述球悬浮至向上流动的空气流（也可使用氮气以及其他气体）中。用上述溶液涂覆聚苯乙烯球后，将所述球加热至 500℃，以烧掉聚苯乙烯。接着将 Co/Al/Cr/Ni 中空球体加热至 800℃。中空球在 20 重量%的氢氧化钠溶液中于 80℃下活化 1.5 小时。所得的经过活化的中空球具有约 3.3 mm 的直径，而且壳厚为约 700 μm。根据应用例 3 测试 40 ml (33.32 g) 的本实施例催化剂，而该测试的结果示于表 15 中。

表 15: 实施例 15 的测试结果

时 间 [h]	LHSV [l/h]	温度 [°C]	H ₂ 体 积[l/h]	转 化 率[%]	选 择 性[%]	活 性[mol ADN/g 催 化剂* h]	HMD/ ACN	活 性[mol ADN/g 催 化剂* h]
2.42	1.03	115	129	71.8	78.4	0.85	1.3	0.711
4.43	0.26	112	65	99.8	66.0	0.30	93.1	0.249

实施例 16

如下制备涂覆液：将 1730 克的 48.5%Ni、50.1%Al、0.9%Cr 和 0.5%Fe 合金粉末以及 130 g 纯镍粉（99%Ni，d₅₀=21 μm）悬浮在 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液中。该悬浮液喷涂至 1000 ml 直径为约 2 mm 的聚苯乙烯球上，同时将所述球悬浮至向上流动的空气流中。1 升的此等球进一步用合金溶液涂覆。用于第

二层的溶液由 1203 g 的 48.5%Ni、50.1%Al、0.9%Cr 和 0.5%Fe 合金粉末以及 90 g 纯镍粉（99%Ni， $d_{50}=21\text{ }\mu\text{m}$ ）和 1083 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液组成。该悬浮液接着喷涂在 1000 ml 如上所述已用 Ni/Al/Cr/Fe 涂覆的聚苯乙烯球上，同时将所述球悬浮至向上流动的空气流（也可使用氮气以及其他气体）中。用上述溶液涂覆聚苯乙烯球后，将所述球加热至 500°C ，以烧掉聚苯乙烯。接着将 Ni/Al/Cr/Fe 中空球体加热至 800°C ，以便将合金颗粒与镍粉烧结在一起。中空球在 20 重量%的氢氧化钠溶液中于 80°C 下活化 1.5 小时。所得的经过活化的中空球具有约 3.3 mm 的直径，而且壳厚为约 $700\text{ }\mu\text{m}$ 。根据应用例 3 测试 40 ml（30.63 g）的本实施例催化剂，而该测试的结果示于表 16 中。

表 16：实施例 16 的测试结果

时间 [h]	LHSV [l/h]	温度 [$^{\circ}\text{C}$]	H_2 体 积[l/h]	转 化 率[%]	选 择 性[%]	活性[mol ADN/g 催 化剂* h]	HMD/ ACN	活 性 [mol ADN/g 催 化剂* h]
2.62	1.03	112.6	129	51.7	61.7	0.67	1.1	0.512
4.00	0.26	110.5	65	88.3	43.0	0.29	4.6	0.220

实施例 17

如下制备涂覆液：将 1730 克的 47.4%Co、50%Al、1.3%Cr 和 1.3%Ni 合金粉末悬浮在 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液中。该悬浮液喷涂至 1000 ml 直径为约 2 mm 的聚苯乙烯球上，同时将所述球悬浮至向上流动的空气流中。1 升的此等球进一步用合金溶液涂覆。用于第二层的溶液由 1203 g 的 47.4%Co、50%Al、1.3%Cr 和 1.3%Ni 合金粉末和 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水

溶液组成。该悬浮液接着喷涂在 1000 ml 如上所述已用 Co/Al/Cr/Ni 涂覆的聚苯乙烯球上，同时将所述球悬浮至向上流动的空气流（也可使用氮气以及其他气体）中。用上述溶液涂覆聚苯乙烯球后，将所述球加热至 500℃，以烧掉聚苯乙烯。接着将 Co/Al/Cr/Ni 中空球体加热至 800℃。中空球在 20 重量%的氢氧化钠溶液中于 80℃下活化 1.5 小时。所得的经过活化的中空球具有约 3.3 mm 的直径，而且壳厚为约 700 μm。该催化剂用 LiOH 溶液掺杂，并且催化剂中最终的 LiOH 含量为约 0.2%。根据应用例 3 测试 40 ml (31.58 g) 的本实施例催化剂，而该测试的结果示于表 17 中。

表 17: 实施例 17 的测试结果

时间 [h]	LHSV [l/h]	温度 [℃]	H ₂ 体 积[l/h]	转 化 率[%]	选 择 性[%]	活性 [mol ADN/g 催 化剂* h]	HMD/ ACN	活 性 [mol ADN/g 催 化剂* h]
2.38	1.03	113.2	129	78.3	96.4	0.98	3	0.776
3.60	0.26	110.7	65	99.9	95.0	0.32	118	0.249

应用例 4

比较实施例 18 的催化剂在氢化己二腈 (ADN) 为己二胺 (HMD) 和氨基己腈 (ACN) 中的催化活性。为此目的，在管式反应器中引入 40 ml 的催化剂 (30.63 g 的合适催化剂)，然后在滴流相中测试。反应温度为 110—154℃，ADN 在甲醇中的浓度为 20 重量%，氢氧化钠的浓度为 1.9 g/L 的 ADN+甲醇溶液，而反应压力为 65 bar。氢输入量为 65—129 l/h，LHSV 是 0.13—1.03 h⁻¹。产物混合物通过 GC 进行分析。

实施例 18

如下制备涂覆液：将 1730 克的 48.5%Ni、50.1%Al、0.9%Cr 和 0.5%Fe 合金粉末以及 130 g 纯镍粉（99%Ni， $d_{50}=21\ \mu\text{m}$ ）悬浮在 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液中。该悬浮液喷涂至 1000 ml 直径为约 2 mm 的聚苯乙烯球上，同时将所述球悬浮至向上流动的空气流中。1 升的此等球进一步用合金溶液涂覆。用于第二层的溶液由 1203 g 的 48.5%Ni、50.1%Al、0.9%Cr 和 0.5%Fe 合金粉末以及 90 g 纯镍粉（99%Ni， $d_{50}=21\ \mu\text{m}$ ）和 1083 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液组成。该悬浮液接着喷涂在 1000 ml 如上所述已用 Ni/Al/Cr/Fe 涂覆的聚苯乙烯球上，同时将所述球悬浮至向上流动的空气流（也可使用氮气以及其他气体）中。用上述溶液涂覆聚苯乙烯球后，将所述球加热至 500℃，以烧掉聚苯乙烯。接着将 Ni/Al/Cr/Fe 中空球体加热至 800℃，以便将合金颗粒与镍粉烧结在一起。中空球在 20 重量%的氢氧化钠溶液中于 80℃下活化 1.5 小时。所得的经过活化的中空球具有约 3.3 mm 的直径，而且壳厚为约 700 μm 。根据应用例 4 测试 40 ml（30.63 g）的本实施例催化剂，而该测试的结果示于表 18 中。

表 18：实施例 18 的测试结果

时 间 [h]	LHSV [l/h]	温度 [℃]	H ₂ 体 积[l/h]	转 化 率[%]	选 择 性[%]	活 性 [mol ADN/g 催 化剂* h]	HMD/ ACN	活 性 [mol ADN/g 催 化剂* h]
2.82	1.03	115.1	129	79.1	91.3	1.02	3	0.783
4.17	0.26	110.8	65	97.8	92.5	0.32	26	0.244

应用例 5

比较实施例 19 和 20 的催化剂在氢化己二腈 (ADN) 为己二胺 (HMD) 和氨基己腈 (ACN) 中的催化活性。为此目的, 在高压釜中引入在小筐中的 10—12 g 催化剂, 然后在液相中测试。反应温度为 150°C, ADN 的量为 30 g, 甲醇的量为 180 g, 溶液在 1000 rpm 下搅拌, 而反应压力为 70 bar。产物混合物通过 GC 进行分析。

实施例 19

如下制备涂覆液: 将 1730 克的 50%Co 和 50%Al 合金粉末悬浮在 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液中。该悬浮液喷涂至 1000 ml 直径为约 2 mm 的聚苯乙烯球上, 同时将所述球悬浮至向上流动的空气流中。1 升的此等球进一步用合金溶液涂覆。用于第二层的溶液由 1203 g 的 50%Co 和 50%Al 和 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液组成。该悬浮液接着喷涂在 1000 ml 如上所述已用 Co/Al 涂覆的聚苯乙烯球上, 同时将所述球悬浮至向上流动的空气流 (也可使用氮气以及其他气体) 中。用上述溶液涂覆聚苯乙烯球后, 将所述球加热至 500°C, 以烧掉聚苯乙烯。接着将 Co/Al 中空球体加热至 800°C。中空球在 20 重量%的氢氧化钠溶液中于 80°C 下活化 1.5 小时。所得的经过活化的中空球具有约 3.3 mm 的直径, 而且壳厚为约 700 μ m。根据应用例 5 测试 11.50 g 的本实施例催化剂。该催化剂的活性为每分钟 0.3425 ml H₂ 吸附, ADN 选择性为 77 %。

实施例 20

根据应用例 5 测试 10.10 g 市售的在载体上的 Co/Al₂O₃ 催化剂。该催化剂的活性为每分钟 0.1952 ml H₂ 吸附, ADN 选择性为 63%。

应用例 6

比较实施例 21 的催化剂在氢化己二腈 (ADN) 为己二胺 (HMD) 和氨基己腈 (ACN) 中的催化活性。为此目的, 在高压釜中引入在小筐中的 11.50 g 催化剂, 然后在液相中测试。反应温度为 150℃, ADN 的量为 30 g, 甲醇的量为 180 g, 在反应中引入液氨, 液氨与 ADN 的摩尔比为 5: 1, 溶液在 1000 rpm 下搅拌, 而反应压力为 70 bar。产物混合物通过 GC 进行分析。

实施例 21

如下制备涂覆液: 将 1730 克的 50%Co 和 50%Al 合金粉末悬浮在 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液中。该悬浮液喷涂至 1000 ml 直径为约 2 mm 的聚苯乙烯球上, 同时将所述球悬浮至向上流动的空气流中。1 升的此等球进一步用合金溶液涂覆。用于第二层的溶液由 1203 g 的 50%Co 和 50%Al 和 1557 ml 包含约 2 重量%聚乙烯醇的水溶液组成。该悬浮液接着喷涂在 1000 ml 如上所述已用 Co/Al 涂覆的聚苯乙烯球上, 同时将所述球悬浮至向上流动的空气流 (也可使用氮气以及其他气体) 中。用上述溶液涂覆聚苯乙烯球后, 将所述球加热至 500℃, 以烧掉聚苯乙烯。接着将 Co/Al 中空球体加热至 800℃。中空球在 20 重量%的氢氧化钠溶液中于 80℃下活化 1.5 小时。所得的经过活化的中空球具有约 3.3 mm 的直径, 而且壳厚为约 700 μm。根据应用例 6 测试 11.50 g 的本实施例催化剂。该催化剂的活性为每分钟 0.375 ml H₂ 吸附, ADN 选择性为 92 %。