



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102307659 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 04

(21) 申请号	201080006934. 6	<i>B01J 27/18</i> (2006. 01)
(22) 申请日	2010. 02. 04	<i>B01J 27/185</i> (2006. 01)
(30) 优先权数据		<i>B01J 35/04</i> (2006. 01)
	09152400. 9 2009. 02. 09 EP	<i>B01J 37/02</i> (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日		<i>C07C 209/48</i> (2006. 01)
	2011. 08. 08	<i>C07C 211/11</i> (2006. 01)
(86) PCT申请的申请数据		<i>C07C 211/12</i> (2006. 01)
	PCT/EP2010/051355 2010. 02. 04	<i>C07C 211/36</i> (2006. 01)
(87) PCT申请的公布数据		<i>C07C 253/30</i> (2006. 01)
	W02010/089346 DE 2010. 08. 12	<i>C07C 255/24</i> (2006. 01)
(71) 申请人	巴斯夫欧洲公司	
地址	德国路德维希港	
(72) 发明人	C·W·维格博斯 J·施泰纳	
	M·恩斯特 B·W·霍费尔	
	E·施瓦布 J-P·梅尔德	
(74) 专利代理机构	北京市中咨律师事务所	
	11247	
代理人	刘金辉 林柏楠	
(51) Int. Cl.		
	<i>B01J 23/78</i> (2006. 01)	
	<i>B01J 23/83</i> (2006. 01)	

权利要求书 1 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

氢化催化剂及其制备和用途

(57) 摘要

本发明涉及一种包含一种或多种选自钴、镍和铜的元素的催化剂,其中所述催化剂为结构化单块。本发明的特征在于所述催化剂包含一种或多种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的元素。本发明进一步涉及制备本发明催化剂的方法以及所述催化剂在氢化有机物质,尤其是氢化腈的方法中的用途。

1. 一种包含一种或多种选自钴、镍和铜的元素的催化剂,其中所述催化剂以结构化单块的形式存在,其中所述催化剂包含一种或多种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的元素。
2. 根据权利要求1的催化剂,其包含Co或Ni。
3. 根据权利要求1或2的催化剂,其包含Li、Na、K、Mg、Ca或Cs。
4. 根据权利要求1-3中任一项的催化剂,其包含Co和Li或Ni和Na。
5. 根据权利要求1-4中任一项的催化剂,其包含一种或多种掺杂元素。
6. 根据权利要求1-5中任一项的催化剂,其中催化剂中Co、Cu和Ni原子与碱金属、碱土金属和稀土金属元素的原子的摩尔比为1 : 1-10000 : 1。
7. 根据权利要求1-6中任一项的催化剂,其中催化剂中Co、Cu和Ni原子与碱金属、碱土金属和稀土金属元素的原子的摩尔比小于100 : 1。
8. 根据权利要求1-7中任一项的催化剂,其中所述结构化单块包括堇青石。
9. 根据权利要求1-8中任一项的催化剂,其可通过将一种或多种选自钴、镍和铜的元素和一种或多种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的元素施加至单块催化剂载体上而获得。
10. 可根据权利要求9获得的催化剂,其中通过浸渍将所述元素施加至单块催化剂载体上。
11. 可根据权利要求9获得的催化剂,其中通过涂覆将所述元素施加至单块催化剂载体上。
12. 可根据权利要求9获得的催化剂,其中通过涂覆以一步或多步施加元素Cu、Co和/或Ni,然后通过浸渍以一步或多步施加一种或多种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的元素。
13. 可根据权利要求9-12中任一项获得的催化剂,其中使单块催化剂载体与包含一种或多种选自钴、镍、铜、碱金属、碱土金属和稀土金属的元素的不溶性或微溶性化合物的悬浮液一起接触。
14. 可根据权利要求9-13中任一项获得的催化剂,其中所述元素Cu和/或Ni和/或Co以其不溶性氧化物或氢氧化物或混合氧化物形式使用。
15. 可根据权利要求9-14中任一项获得的催化剂,其中将 LiCoO_2 用作不溶性化合物。
16. 一种氢化包含至少一个不饱和碳-碳、碳-氮或碳-氧键的化合物的方法,其包括使用根据权利要求1-8中任一项的催化剂或可根据权利要求9-15中任一项获得的催化剂。
17. 根据权利要求16的方法,其用于由包含至少一个腈基的化合物制备伯胺。
18. 根据权利要求17的方法,其用于制备六亚甲基二胺、氨基己腈、N,N-二甲基氨基丙胺或异佛尔酮二胺。
19. 根据权利要求16-18中任一项的方法,其中所述催化剂以固定形式排列在反应器中,如以催化剂固定床形式排列。
20. 根据权利要求17-19中任一项的方法,其中包含至少一个腈基的化合物的氢化在氨不存在下进行。
21. 根据权利要求1-8中任一项的催化剂或可根据权利要求9-15中任一项获得的催化剂在由包含至少一个腈基的化合物制备伯胺中的用途。

氢化催化剂及其制备和用途

[0001] 本发明涉及一种通过使呈结构化单块形状且包含一种或多种选自钴、镍和铜的元素的催化剂与一种或多种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的碱性化合物接触,而改进所述催化剂的催化性能的方法。本发明进一步涉及一种在包含一种或多种选自钴、镍和铜的元素的催化剂存在下,氢化包含至少一个不饱和碳-碳、碳-氮或碳-氧键的化合物的方法,其中所述催化剂以结构化单块的形式存在,其中使所述催化剂与一种或多种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的碱性化合物接触。本发明还涉及一种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的碱性化合物在改进包含铜和/或钴和/或镍的催化剂的催化性能中的用途,其中所述催化剂以结构化单块的形式存在。

[0002] 胺的制备通常通过在包含元素 Cu、Ni 和 Co 的催化剂存在下,氢化腈而进行。

[0003] 在腈的氢化中,经常发生的副反应为仲胺的形成。

[0004] 当氢化在氨存在下进行,可减少该副反应的发生(参见 Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版, 第 2 卷, 第 385 页)。然而,为有效减少副反应的形成,需要较大量的氨。额外的是,氨的处理在技术上是复杂的,因为其必须在高压下储存、处理和反应。

[0005] US 2, 449, 036 公开了在使用活性镍或钴海绵催化剂的情况下,当氢化在强碱如碱金属或碱土金属氢氧化物存在下进行,仲胺的形成甚至可在氨不存在下被有效抑制。

[0006] WO 92/21650 描述了其它碱如碱金属醇盐和碱金属碳酸盐在用阮内催化剂氢化中的用途。

[0007] EP-A1-913388 教导了当在水和已用催化量的 LiOH 处理过的悬浮的阮内钴催化剂存在下操作时,在腈的氢化中获得伯胺的良好选择性和产率。

[0008] 为使金属如在骨架催化剂情况下的铝或碱性促进剂如锂从催化剂中浸出最小化,WO 2007/104663 描述了混合氧化物催化剂,特别是 LiCoO_2 , 其中将碱金属原子掺入晶格中。

[0009] 在上述方法中,催化剂通常以未负载催化剂形式使用,即催化剂几乎完全由催化活性材料组成。在所引用的现有技术中,通常在悬浮液中进行氢化。这意味着,在反应结束之后必须将催化剂通过过滤从反应混合物中除去。

[0010] WO 2007/028411 对负载型阮内催化剂的制备进行了综述。其中描述了这些催化剂所具有的数个缺点,包括它们的低机械稳定性、它们的活性较低以及它们制备的复杂性。WO 2007/028411 的公开内容描述了通过用镍/铝、钴/铝或铜/铝合金涂覆载体材料获得了具有改进活性的负载型阮内催化剂。如此制备的催化剂通过用碱浸出所有或部分铝而活化。

[0011] WO 2006/079850 描述了据说适用于腈氢化的负载型催化剂的另一制备途径。这些催化剂通过将金属施加至结构化单块上而得到,其中所述施加通过用溶液浸渍该单块而进行,其中金属以胺配合物存在于所述溶液中。根据该公开内容,如此制备的催化剂适用于一系列化学反应,所提及的反应之一为腈的氢化。然而,对于腈的氢化,WO 2006/079850 并没有构成可实施的公开内容,因为其并没有对该反应类型给出细节、教导或实验。

[0012] 借助本发明,应改进以结构化单块形式存在的催化剂的催化性能。

[0013] 更具体而言,应减少不希望的副产物的形成,更特别是减少由腈形成仲胺,从而以高的产率和选择性获得目标产物。

[0014] 此外,应该改进催化剂的使用寿命,以及应降低随操作时间增加的选择性及活性损失。另一目的是恢复用过的催化剂的催化性能。

[0015] 因此找到了一种改进包含一种或多种选自钴、镍和铜的催化剂的催化性能的方法,所述催化剂以结构化单块形式存在,其中使所述催化剂与一种或多种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的碱性化合物接触。

[0016] 用于本发明方法的催化剂包含一种或多种选自钴、镍和铜的元素。该催化剂优选包含钴或镍,在优选实施方案中,催化剂包含钴。

[0017] 在特别优选的实施方案中,本发明催化剂进一步包含一种或多种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的元素。

[0018] 就本发明而言,碱金属、碱土金属和稀土金属中的一种或多种的存在导致催化性能和机械性能的额外改进。

[0019] 碱金属族的优选元素为 Li、Na、K、Rb 和 Cs,其中特别优选 Li、Na、K 和 Cs,特别是 Li、Na 和 K。

[0020] 碱土金属的的优选元素为 Be、Mg、Ca、Sr 和钡,其中特别优选 Mg 和 Ca。

[0021] 稀土族的优选元素为 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu,其中特别优选 Sc、Y、La 和 Ce。

[0022] 当催化剂包含 Ni 时,在特别优选的实施方案中,催化剂包含 Na 作为碱金属。其它优选组合为 Ni 和 Li、Ni 和 K,以及 Ni 和 Cs。

[0023] 当催化剂包含 Co 时,在特别优选的实施方案中,催化剂包含 Li 作为碱金属。其它优选组合为 Co 和 Na、Co 和 K,以及 Co 和 Cs。

[0024] 催化剂可任选包含一种或多种掺杂元素。

[0025] 掺杂元素优选选自元素周期表第 3-8 过渡族和第 3、4 和 5 主族的元素。

[0026] 优选掺杂元素为 Fe、Ni、Cr、Mo、Mn、P、Ti、Nb、V、Cu、Ag、Pd、Pt、Rh、Ir、Ru 和 Au。

[0027] 在催化剂中,Cu、Co 和 Ni 原子与碱金属、碱土金属和稀土金属元素原子的摩尔比优选为 0.1 : 1-10000 : 1,优选 0.5 : 1-1000 : 1,更优选 0.5 : 1-500 : 1。

[0028] 在非常特别优选的实施方案中,Cu、Co 和 Ni 原子与碱金属、碱土金属和稀土金属元素原子的摩尔比优选低于 300 : 1,优选低于 100 : 1,特别优选低于 50 : 1,最优选低于 25 : 1。

[0029] Co、Cu 和 Ni 原子与掺杂元素原子的摩尔比优选为 10 : 1-100000 : 1,优选 20 : 1-10000 : 1,更优选 50 : 1-1000 : 1。

[0030] 在下文中,术语“催化活性组分”用于元素 Cu、Co、Ni,碱金属、碱土金属和稀土金属的元素,所述掺杂元素,即元素周期表第 3-8 过渡族和第 3、4 和 5 主族的元素。

[0031] 活性材料组分相互间的原子摩尔比可通过元素分析的已知方法,如原子吸收光谱法(AAS)、原子发射光谱法(AES)、X-射线荧光分析(RFA)或 ICP-OES(感应耦合等离子体-发光光谱法)测定。然而,活性材料组成相互间的原子摩尔比如也可通过算术确定,例如通过测定包含活性材料组分的所用化合物的起始重量并基于所用化合物的已知化学计量确定活性材料组分的原子比例,从而可由所用化合物的起始重量和化学计量式计算原子

比。当然,所用化合物的化学计量式也可例如通过一种或多种上述方法实验测定。

[0032] 本发明催化剂以结构化单块形式存在。术语“结构化单块”应理解为指已经成型为包含多个通道的型体的成型体,其中反应物和产物通过所述通道经由流动/对流输送。

[0033] 因此,就本发明而言,术语“结构化单块”应理解为指具有未相互径向连接的平行通道的“常规”成型体,以及在成型体内具有三维通道的呈泡沫、海绵等形式的成型体。术语“单块”还包括具有交叉流动通道的成型体。

[0034] 在结构化单块中每平方英寸的通道数目(cpsi),这也称为“泡孔密度”优选为5-2000cpsi,更优选25-1000cpsi,特别优选250-900cpsi,最优选400-900cpsi。

[0035] 本发明催化剂可通过将催化活性组分或催化活性组分的化合物与催化剂骨架材料混合,并将它们成型为结构化单块而转化成结构化单块形式。该制备例如可类似于EP-A2-1147813中所述的制备方法,通过将催化活性组分与催化剂骨架材料和任选其它添加剂,如粘合剂和变型助剂混合,并用合适的成型挤出模具将它们挤出为蜂窝状而进行。

[0036] 本发明催化剂优选通过将催化活性组分或催化活性组分的化合物施加至催化剂骨架材料上而制备,其中所述催化剂骨架材料已经呈结构化单块形式。

[0037] 就本发明而言,呈结构化单块形式的催化剂骨架材料称作单块催化剂载体。

[0038] 制备单块催化剂载体的方法是已知的并且详细描述于出版物:Nijhuis等人,Catalysis Reviews 43(4)(2001),第345-380页,引入其内容作为参考。

[0039] 作为催化剂骨架材料,结构化单块通常包括陶瓷、金属或碳。

[0040] 优选催化剂骨架材料为陶瓷材料,如氧化铝,特别是 γ -或 δ -氧化铝, α -氧化铝、二氧化硅、硅藻土、二氧化钛、二氧化锆、二氧化铈、氧化镁及其混合物。

[0041] 特别优选催化剂骨架材料为陶瓷材料,如高岭石和莫来石,其为 SiO_2 和 Al_2O_3 以约2:3的比例的氧化物混合物,以及氧化铍、碳化硅、氮化硼或碳化硼。

[0042] 在特别优选的实施方案中,催化剂骨架材料为堇青石。

[0043] 堇青石材料以及基于其的变型为添加粘土、高岭土、耐火粘土、刚玉和莫来石来烧结皂石或滑石时直接形成的镁铝硅酸盐。纯陶瓷堇青石的简化近似值和组成为约14% MgO 、35% Al_2O_3 和51% SiO_2 (来源:www.keramikverband.de)。

[0044] 结构化单块或单块催化剂载体可具有任何所需尺寸。

[0045] 单块催化剂的尺寸优选为1cm至10m,优选10cm至5m,最优选20-100cm。结构化单块也可具有由各单块形成的组件结构,其中将小单块基础结构组合(如粘结)形成更大单元。

[0046] 单块催化剂载体例如也可市购,例如以Corning **Celcor**[®]牌购自Corning,以及以**HoneyCeram**[®]牌购自NGK Insulators Ltd。

[0047] 在优选实施方案中,将催化活性组分施加至单块催化剂载体上。

[0048] 催化活性组分例如可通过浸渍或涂覆施加至单块催化剂载体上。

[0049] 浸渍(也称作“浸透”)单块催化剂载体也可通过常规方法,如通过以一步或多步浸渍施加催化活性组分的可溶性化合物而进行。

[0050] 有用的催化活性组分的可溶性化合物通常包括催化活性组分的可溶性金属盐,如氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、草酸盐、硝酸盐、乙酸盐或氯化物。所述浸渍也可用具有相应元素的其它合适的可溶性化合物进行。

[0051] 元素 Cu、Co 和 / 或 Ni 优选以其可溶性碳酸盐、氯化物或硝酸盐形式使用。然而，也可使用 Cu、Ni 或 Co 的可溶性氨配合物，这例如描述于 WO 2006/079850。

[0052] 碱金属、碱土金属和稀土金属元素优选以其可溶性氢氧化物，优选 LiOH、KOH、NaOH、CsOH、Ca(OH)₂ 或 Mg(OH)₂ 形式使用。

[0053] 浸渍优选在液体中进行，其中在所述液体中溶解了催化活性元素的可溶性化合物。

[0054] 所用液体优选为水，腈，胺，醚如四氢呋喃或二噁烷，酰胺如 N,N-二甲基甲酰胺或 N,N-二甲基乙酰胺。特别优选使用水作为所述液体。

[0055] 当将腈用作液体时，优选使用随后要用本发明催化剂氢化的腈。用作液体的胺优选为在随后的氢化中作为产物形成的那些。

[0056] 催化活性组分的可溶性化合物在液体中的浓度在每种情况下基于所用液体的质量通常为 0.1-50 重量%，优选 1-30 重量%，更优选 5-25 重量%。

[0057] 具体而言，碱金属、碱土金属和稀土金属的可溶性化合物的浓度在每种情况下基于所用液体的质量为 0.1-25 重量%，优选 0.5-20 重量%，特别优选 1-15 重量%，最优选 5-10 重量%。

[0058] Cu、Ni 和 Co 的可溶性化合物的浓度在每种情况下基于所用液体的质量为 1-50 重量%，优选 5-25 重量%，更优选 10-20 重量%。

[0059] 浸渍优选通过将单块催化剂载体浸没到包含溶解的催化活性组分的液体（浸渍溶液）中而进行。

[0060] 在特别优选的实施方案中，在浸渍过程中，浸渍溶液在单块催化剂载体的通道中被吸收，使得浸渍溶液非常基本完全穿透到单块的通道中。浸渍溶液可如下吸收：例如可通过在单块催化剂载体的一端产生负压并将单块催化剂载体的另一端浸入浸渍溶液，以吸收浸渍溶液。

[0061] 浸渍也可通过所谓的“初湿方法”进行，其中用浸渍溶液将单块催化剂载体根据其吸收容量潮湿到最大饱和。然而，浸渍也可在上清液中进行。随后，通常从浸渍溶液中取出浸渍的单块催化剂载体。

[0062] 浸渍溶液也可通过例如滗析、滴沥、过滤或滤除而除去。优选通过在单块催化剂载体的一端产生升高压力并强迫过量的浸渍溶液移出通道而除去浸渍溶液。该升高压力例如可通过将压缩空气吹入通道而产生。

[0063] 在除去浸渍溶液之后，优选将浸渍的单块催化剂载体干燥并煅烧。

[0064] 干燥通常在 80-200℃，优选 100-150℃ 的温度下进行。煅烧通常在 300-800℃，优选 400-600℃，更优选 450-550℃ 的温度下进行。

[0065] 在优选实施方案中，浸渍以一步或多步进行。在多步浸渍方法中，合适的是，在多步浸渍步骤之间进行干燥和可能的煅烧。当使单块催化剂载体与较大量的金属盐接触时，有利的是应使用多步浸渍。

[0066] 在非常特别优选的实施方案中，在一步或多步浸渍的最后的浸渍步骤中，通过浸渍将一种或多种选自碱金属、碱土金属或稀土金属的元素施加至单块催化剂载体上。

[0067] 为了使单块催化剂上的碱金属、碱土金属和稀土金属元素的比例处于最大，有利的是在施加碱金属、碱土金属和稀土金属元素之后不洗涤催化剂或以类似的导致这些元素

含量降低的方式处理。优选将用碱金属、碱土金属和稀土金属浸渍的单块催化剂载体在浸渍之后直接如上所述干燥和煅烧。

[0068] 为了向单块催化剂载体施加多种组分,例如可用一种或多种催化活性组分的可溶性化合物一起同时进行浸渍,或以催化活性组分的各可溶性化合物任何所需顺序依次浸渍。

[0069] 在非常特别优选的实施方案中,通过涂覆施加催化活性组分。

[0070] 涂覆方法通常包括使单块催化剂载体与包含一种或多种催化活性组分的不溶性或微溶性化合物的悬浮液一起接触。就本发明而言,包含催化活性组分的凝胶也包括在微溶性或不溶性化合物中。然而,悬浮液也可额外包含一种或多种催化活性组分的可溶性化合物。

[0071] 其中悬浮有与单块催化剂载体一起的催化活性组分的不溶性或微溶性化合物或其凝胶的所用液体优选为水,腈,胺,醚如四氢呋喃或二噁烷,酰胺如N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺。特别优选使用水作为所述液体。

[0072] 当将腈用作液体时,优选使用随后要用本发明催化剂氢化的腈。用作液体的胺优选为在随后的氢化中作为产物形成的那些。

[0073] 催化活性组分的不溶性或微溶性化合物优选为催化活性组分的含氧化合物,如氧化物、混合氧化物或氢氧化物或其混合物。

[0074] 元素Cu和/或Ni和/或Co优选以其不溶性氧化物或氢氧化物或混合氧化物形式使用。特别优选使用铜氧化物,如CuO,钴氧化物,如CoO,镍氧化物,如NiO,通式 $M^1_z(M^2_xO_y)$ 的混合氧化物,其中 M^1 为碱金属、碱土金属或稀土金属元素, M^2 为钴、镍或铜。在该式中, $z = y - x$ 。也可使用其混合物。在每种情况下,优选最热力学稳定的多晶型物。

[0075] 在特别优选的实施方案中,使用微溶性或不溶性氧化物或氧化物混合物、混合氧化物,或氧化物或混合氧化物的混合物,其同时包含Cu和/或Co和/或Ni以及碱金属、碱土金属和稀土金属中的一种或多种元素以及任选一种或多种掺杂元素。

[0076] 特别优选混合氧化物,如专利申请PCT/EP2007/052013中公开的氧化物混合物,并且在用氢气还原之前,包含a) 钴和b) 碱金属族、碱土金属族、稀土金属族的一种或多种元素或锌或其混合物,其中元素a) 和b) 至少部分以其混合氧化物如 $LiCoO_2$ 存在,或

[0077] 氧化物混合物,如EP-A-0636409中所公开的氧化物混合物,其在用氢气还原之前包含55-98重量%Co(以CoO计算),0.2-15重量%磷(以 H_3PO_4 计算),0.2-15重量%锰(以 MnO_2 计算)和0.2-5.0重量%碱金属(以 M_2O 计算, M =碱金属),或

[0078] EP-A-0742045中公开的氧化物混合物,其在用氢气还原之前包含55-98重量%Co(以CoO计算),0.2-15重量%磷(以 H_3PO_4 计算),0.2-15重量%锰(以 MnO_2 计算)和0.05-5重量%碱金属(以 M_2O 计算, M =碱金属),或EP-A-696572中公开的氧化物混合物,其在用氢气还原之前包含20-85重量% ZrO_2 、1-30重量%铜的含氧化合物(以CuO计算),30-70重量%镍的含氧化合物(以NiO计算),0.1-5重量%钼的含氧化合物(以 MoO_3 计算),和0-10重量%铝和/或锰的含氧化合物(分别以 Al_2O_3 和 MnO_2 计算),例如该引用文献的第8页公开的催化剂,组成为31.5重量% ZrO_2 、50重量%NiO、17重量%CuO和1.5重量% MoO_3 ,或

[0079] EP-A-963 975中公开的氧化物混合物,其在用氢气还原之前包含22-40重量%

ZrO₂、1-30 重量%铜的含氧化合物(以 CuO 计算),15-50 重量%镍的含氧化合物(以 NiO 计算),其中 Ni : Cu 的摩尔比大于 1,15-50 重量%钴的含氧化合物(以 CoO 计算),0-10 重量%铝和 / 或锰的含氧化合物(分别以 Al₂O₃ 和 MnO₂ 计算),并且没有钼的含氧化合物,例如该引用文献的第 17 页公开的催化剂 A,其组成为 33 重量% Zr(以 ZrO₂ 计算),28 重量% Ni(以 NiO 计算),11 重量% Cu(以 CuO 计算)和 28 重量% Co(以 CoO 计算),或 DE-A-2445303 公开的含铜的氧化物混合物,例如其中实施例 1 公开的含铜的沉淀催化剂,其通过用碳酸氢钠处理硝酸铜和硝酸铝溶液,随后洗涤、干燥并加热处理沉淀物而制备,并且具有约 53 重量% CuO 和约 47 重量% Al₂O₃ 的组成,或

[0080] WO 2004085356、WO 2006005505 和 WO 2006005506 公开的氧化物混合物,该氧化物混合物包含铜氧化物(比例为 $50 \leq x \leq 80$,优选 $55 \leq x \leq 75$ 重量%),氧化铝(比例为 $15 \leq y \leq 35$,优选 $20 \leq y \leq 30$ 重量%)和氧化镧(比例为 $1 \leq z \leq 30$,优选 2-25 重量%),其中在每种情况下基于煅烧后的氧化物材料的总重量,其中 $80 \leq x+y+z \leq 100$,特别是 $95 \leq x+y+z \leq 100$,以及金属铜粉末、铜片或水泥粉末或其混合物,其比例基于氧化物材料的总重量为 1-40 重量%,还有石墨,其比例基于氧化物材料的总重量为 0.5-5 重量%,其中氧化物材料、金属铜粉末、铜片或水泥粉或其混合物和石墨之和为由该材料制备的成型体的至少 95 重量%。

[0081] 在非常特别优选的实施方案中,催化活性组分的不溶性或微溶性化合物为 LiCoO₂。

[0082] 制备 LiCoO₂ 的方法例如描述于 Antolini(E. Antolini, Solid State Ionics, 159-171(2004)) 和 Fenton 等人(W. M. Fenton, P. A. Huppert, Sheet Metal Industries, 25(1948), 2255-2259) 中。

[0083] 例如, LiCoO₂ 可通过将相应的锂和钴化合物,如硝酸盐、碳酸盐、氢氧化物、氧化物、乙酸盐、柠檬酸盐或草酸盐热处理而制备。

[0084] 此外, LiCoO₂ 可通过加入碱性溶液将水溶性锂和钴盐沉淀,随后煅烧而制备。

[0085] LiCoO₂ 也可通过溶胶-凝胶法得到。

[0086] LiCoO₂ 也可如 Song 等人(S. W. Song, K. S. Han, M. Yoshimura, Y. Sata, A. Tatsuhiro, Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 606, 205-210(2000)) 所述通过将钴金属与 LiOH 水溶液一起水热处理而得到。

[0087] 在特定的实施方案中,催化活性组分的不溶性或微溶性化合物的悬浮液通过“沉淀”(通过加入沉淀剂将溶于上述液体的催化活性组分的化合物沉淀)得到。

[0088] 催化活性组分的有用的可溶性化合物通常包括催化活性组分的可溶性金属盐,如氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、草酸盐、硝酸盐、乙酸盐或氯化物。沉淀也可用具有相应元素的其它合适的可溶性化合物进行。

[0089] 元素 Cu 和 / 或 Co 和 / 或 Ni 优选以其可溶性碳酸盐、氯化物或硝酸盐形式使用。

[0090] 碱金属、碱土金属和稀土金属元素优选以其可溶性氢氧化物,如 LiOH、KOH、NaOH、CsOH、Ca(OH)₂ 或 Mg(OH)₂ 形式使用。

[0091] 通常,沉淀包括通过加入沉淀剂将可溶性化合物沉淀为微溶性或不溶性碱性盐。

[0092] 所用沉淀剂优选为碱,特别是无机碱,如碱金属碱。沉淀剂的实例为碳酸钠、氢氧化钠、碳酸钾或氢氧化钾。

[0093] 所用沉淀剂也可为铵盐,如卤化铵、碳酸铵、氢氧化铵或羧酸铵。

[0094] 沉淀例如可在 20-100℃,尤其是 30-90℃,特别是 50-70℃ 的温度下进行。

[0095] 在沉淀中得到的沉淀物通常是化学不均匀的且通常包含所用金属的氧化物、氧化物水合物、氢氧化物、碳酸盐和 / 或碳酸氢盐的混合物。

[0096] 在优选实施方案中,通过向液体中加入颗粒形式,如粉末形式的催化活性组分而制备悬浮液。该实施方案的优点在于,悬浮液的制备易于重复。以颗粒形式使用的催化活性组分尤其为上述优选和特别优选的微溶性和不溶性氧化物或氧化物混合物,混合氧化物,或氧化物或混合物氧化物的混合物,其同时包含 Cu 和 / 或 Co 和 / 或 Ni 以及碱金属、碱土金属和稀土金属中的一种或多种元素以及任选一种或多种掺杂元素。

[0097] 颗粒形式的催化活性组分优选通过喷雾干燥,例如通过将沉淀得到的悬浮液喷雾干燥而获得。

[0098] 存在于悬浮液中的催化活性组分的不溶性或微溶性化合物的颗粒具有 0.001-1000 μm ,更优选 1-500 μm ,特别优选 10-100 μm ,最优选 20-80 μm 的平均粒径。该数量级的尺寸使得可以均匀涂覆并产生具有高活性和机械稳定性的催化剂。

[0099] 为了防止催化活性组分的不溶性或微溶性化合物在悬浮液中沉降,通常将悬浮液强烈分散,其中分散优选借助强烈搅拌或借助超声进行。分散也可优选通过将悬浮液连续循环泵送进行。

[0100] 催化活性组分的不溶性或微溶性化合物在悬浮液中的浓度在每种情况下基于所用液体通常为 0.1-50 重量%,优选 1-30 重量%,更优选 5-25 重量%。

[0101] 碱金属、碱土金属和稀土金属的不溶性或微溶性化合物的浓度在每种情况下基于所用液体的质量尤其为 0.1-20 重量%,优选 0.5-10 重量%,更优选 1-5 重量%。

[0102] Cu、Ni 和 Co 的不溶性或微溶性化合物的浓度在每种情况下基于所用液体的质量为 1-50 重量%,优选 5-25 重量%,更优选 10-20 重量%。

[0103] 通过使单块催化剂载体与存在于悬浮液中的催化活性组分的不溶性或微溶性化合物接触而涂覆单块催化剂载体。

[0104] 在接触之前,优选将单块催化剂载体干燥。干燥通常在 100-200℃ 下进行 1-48 小时。

[0105] 优选通过在接触单块催化剂载体之前制备悬浮液并使单块催化剂载体与已经制备的悬浮液接触而涂覆单块催化剂载体。

[0106] 优选通过将单块催化剂载体浸入悬浮液或通过将悬浮液连续泵送至单块催化剂载体上而使单块催化剂载体与悬浮液接触。

[0107] 在特别优选的实施方案中,将单块催化剂载体浸入悬浮液中。

[0108] 在非常特别优选的实施方案中,在浸渍过程中,悬浮液在单块催化剂载体的通道中被吸收,使得悬浮液非常基本完全穿透到单块的通道中。悬浮液可如下吸收:例如可通过在单块催化剂载体的一端产生负压并将单块催化剂载体的另一端浸入悬浮液中,以吸收悬浮液。

[0109] 然而,也可通过将单块催化剂载体已经悬浮于液体中并通过“沉淀”在液体中“原位”制备悬浮液而涂覆单块催化剂载体。在该方法中,催化活性组分的不溶性或微溶性化合物直接沉淀在单块催化剂载体上。

[0110] 通常通过例如浸渍到确保催化剂载体完全和均匀涂覆来使单块与悬浮液接触。

[0111] 优选将悬浮液在单块催化剂载体的接触过程分散,以使颗粒可非常基本完全穿透到单块通道中并获得均匀涂覆。

[0112] 在接触之后,通常除去过量悬浮液。悬浮液例如可通过例如离心、滴沥、过滤或滤除而除去。优选通过在单块催化剂载体的一端产生升高压力并强迫过量的悬浮液移出通道而除去悬浮液。该升高压力例如可通过将压缩空气吹入通道而产生。

[0113] 随后通常将涂覆的单块催化剂载体干燥并煅烧。干燥通常在 80-200℃,优选 100-150℃的温度下进行。煅烧通常在 300-800℃,优选 400-600℃,更优选 450-550℃的温度下进行。

[0114] 单块催化剂载体与悬浮液的接触可重复一次或超过一次。

[0115] 在特别优选的实施方案中,本发明催化剂通过将浸渍和涂覆组合而制备。非常特别优选通过涂覆在第一步或以多步向单块催化剂载体施加元素 Cu 和 / 或 Co 和 / 或 Ni,然后通过浸渍以一步或多步施加碱金属、碱土金属或稀土金属元素或掺杂元素。

[0116] 该特别优选的制备催化剂的方法使得可以施加高比例的碱金属、碱土金属和稀土金属元素。

[0117] 在特别优选的实施方案中,在用催化活性组分浸渍之前,以及在用催化活性组分涂覆单块催化剂载体之前和 / 或之中,将粘合剂施加至单块催化剂载体上。将粘合剂施加至单块催化剂载体上可增加内表面,由此允许施加更多的活性材料,这增加了催化剂的催化活性。

[0118] 所用粘合剂优选为氧化铝,特别是 γ -或 δ -氧化铝, α -氧化铝、二氧化硅、硅藻土、二氧化钛、二氧化锆、二氧化铈、氧化镁及其混合物。特别优选粘合剂为氧化铝,特别是 γ -或 δ -氧化铝, α -氧化铝、二氧化硅或氧化镁及其混合物。

[0119] 粘合剂优选通过涂覆单块催化剂载体而施加。涂覆通常包括使单块催化剂载体与包含粘合剂的悬浮液(包含粘合剂的液体)一起接触。

[0120] 粘合剂在悬浮液中的浓度基于所用液体优选为 0.5-25 重量%,更优选 1-15 重量%,最优选 1-5 重量%。

[0121] 所用液体通常为上述液体。

[0122] 在优选实施方案中,悬浮液通过将颗粒形式,例如粉末形式的粘合剂加入液体而制备。

[0123] 存在于悬浮液中的粘合剂颗粒优选具有 0.001-1000 μm ,更优选 1-500 μm ,特别优选 10-100 μm ,最优选 20-80 μm 的平均粒径。

[0124] 为了防止催化活性组分的不溶性或微溶性化合物在悬浮液中沉降,通常将悬浮液强烈分散,其中分散优选借助强烈搅拌或借助超声进行。分散也可优选通过将悬浮液连续循环泵送进行。

[0125] 通过使单块催化剂载体与存在于悬浮液中粘合剂接触而涂覆单块催化剂载体。

[0126] 优选通过在接触单块催化剂载体之前制备悬浮液并使单块催化剂载体与已经制备的悬浮液接触而用粘合剂涂覆单块催化剂载体。

[0127] 优选通过将单块催化剂载体浸入悬浮液或通过将悬浮液连续泵送至单块催化剂载体上而使单块催化剂载体与悬浮液接触。

[0128] 在特别优选的实施方案中,将单块催化剂载体浸入悬浮液中。

[0129] 在非常特别优选的实施方案中,在浸渍过程中,悬浮液在单块催化剂载体的通道中被吸收,使得悬浮液非常基本完全穿透到单块的通道中。悬浮液可如下吸收:例如可通过在单块催化剂载体的一端产生负压并将单块催化剂载体的另一端浸入悬浮液中,以吸收悬浮液。

[0130] 在接触之后,通常除去过量悬浮液。悬浮液例如可通过例如离心、滴沥、过滤或滤除而除去。优选通过在单块催化剂载体的一端产生升高压力并强迫过量的悬浮液移出通道而除去悬浮液。该升高压力例如可通过将压缩空气吹入通道而产生。

[0131] 随后通常将涂覆的单块催化剂载体干燥并煅烧。干燥通常在 80–200℃,优选 100–150℃ 的温度下进行。煅烧通常在 300–800℃,优选 400–600℃,更优选 450–550℃ 的温度下进行。

[0132] 单块催化剂载体与包含粘合剂的悬浮液的接触可重复一次或超过一次。

[0133] 当催化活性组分通过浸渍施加时,优选在浸渍之前用粘合剂涂覆单块催化剂载体。

[0134] 当通过涂覆施加催化活性组分时,可在涂覆催化活性组分之前用粘合剂涂覆单块催化剂载体。

[0135] 然而,在优选实施方案中,通过使用除了催化活性组分的微溶性或不溶性组分外还额外包含颗粒形式粘合剂的用于涂覆的悬浮液,在涂覆催化活性组分的同时用粘合剂涂覆单块催化剂载体。

[0136] 在非常特别优选的实施方案中,在施加粘合剂之前和/或之中,使单块催化剂载体和/或粘合剂与酸接触。用酸处理单块催化剂载体和/或粘合剂可进一步增加单块的比表面积并改进单块催化剂载体和粘合剂之间的粘合,这提高了本发明催化剂的机械稳定性以及催化活性。

[0137] 所用酸优选为有机酸,如甲酸或乙酸。

[0138] 优选将酸直接加入粘合剂与液体的悬浮液中。

[0139] 酸在液体中的浓度在每种情况下基于所用液体的质量优选为 0.1–5 重量%,优选 0.5–3 重量%,更优选 1–2 重量%。

[0140] 通过浸渍或涂覆得到的单块催化剂在煅烧之后通常包含呈其含氧化合物混合物形式,即特别作为氧化物、混合氧化物和/或氢氧化物的催化活性组分。如此制备的催化剂可直接储存。

[0141] 在将它们用作氢化催化剂之前,如上所述已经通过浸渍或涂覆得到的本发明催化剂通常通过在煅烧或整理之后用氢气处理而预还原。然而,它们也可不经预还原而用于方法中,此时它们在氢化条件下通过存在于反应器中的氢气还原,这通常将催化剂在原位转化成其催化活性形式。

[0142] 对于预还原,通常首先将催化剂在 150–200℃ 下暴露于氮气–氢气气氛中 12–20 小时,然后在 200–400℃ 下在氢气气氛中再额外处理约至多 24 小时。该预还原将催化剂中的部分含氧金属化合物还原为相应的金属,以使它们以与不同种类的含氧化合物一起的催化剂活性形式存在。

[0143] 在特别优选的实施方案中,催化剂的预还原在其中随后进行本发明氢化方法的相

同反应器中进行。

[0144] 在预还原之后,可将如此形成的催化剂在惰性气体如氮气中,或在惰性液体,如醇、水中,或使用该催化剂的特定反应的产物中处理和储存。然而,在预还原之后,还可用含氧气流如空气或空气与氮气的混合物将催化剂钝化,即提供氧化物保护层。

[0145] 在惰性物质中储存催化剂或催化剂的钝化使得催化剂的处理和储存变得不复杂和不危险。因此,在真正的反应开始之前可能必须从惰性液体中取出催化剂或除去钝化层,例如通过用氢气处理或包含氢气的气体处理而除去钝化层。

[0146] 在氢化开始之前,可从催化剂中除去惰性液体或钝化层。这例如通过用氢气或包含氢气的气体处理而完成。

[0147] 然而,催化剂前体也可如上所述不经预还原而用于方法中,此时将它们在氢化条件下通过存在于反应器中的氢气还原,这通常在原位形成其活性形式的催化剂。

[0148] 上述催化剂的催化性能可通过使催化剂与一种或多种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的碱性化合物接触而改进。

[0149] 因此,本发明还涉及选自碱金属、碱土金属和稀土金属的碱性化合物在改进催化剂,特别是包含铜和/或钴和/或镍氢化催化剂的活性中的用途,其中所述催化剂以结构化单块形式存在。

[0150] 催化性能的改进例如可包括催化剂的选择性和/或活性的增加。然而,催化性能的改进还可以指上述催化剂的使用寿命的增加以及催化剂经长时间保存。而催化剂的催化活性和/或选择性没有显著损失。催化性能的改进还额外指例如经长时间操作降低的催化性能的恢复(催化剂再生)。

[0151] 在特别优选的实施方案中,使上述催化剂进行如下接触,使作为溶液的碱性化合物在催化剂用于反应之前、之后或之中与催化剂接触。

[0152] “反应”应理解为指将一种或多种反应物经上述催化剂转化。

[0153] 在将催化剂用于反应之前使催化剂与选自碱金属、碱土金属和稀土金属的碱性化合物接触例如可如下进行:使上述催化剂在其制备过程中与选自碱金属、碱土金属和稀土金属的碱性化合物接触,例如通过用碱金属、碱土金属和稀土金属的一种或多种可溶性化合物浸渍已经优选涂覆了 Ni、Co 和/或 Cu 的单块催化剂载体而接触。

[0154] 在特别优选的实施方案中,使催化剂第一次和/或额外在反应过程中与一种或多种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的元素的可溶性化合物接触。

[0155] 在反应过程中的催化剂的接触更优选通过将碱性化合物的溶液与反应物料流一起引入和/或将其与反应物一起加入反应器而进行。特别优选将碱性化合物在水中或其它合适的溶剂,如链烷醇,如 C1-C4 链烷醇,如甲醇或乙醇,或醚,如环状醚,如 THF 或二噁烷中的溶液加入反应混合物。特别优选加入碱金属或碱土金属氢氧化物或稀土金属氢氧化物的水溶液,更优选 LiOH、NaOH、KOH 和/或 CsOH 的水溶液。优选碱性化合物在水或其它合适的溶剂中的浓度为 0.01-20 重量%,优选 0.1-10 重量%,更优选 0.2-5 重量%。

[0156] 通常选择所加入的碱性化合物溶液的量,以使所加入的碱性化合物与反应混合物中待转化的反应物的质量比为 100-10 000 : 1 000 000,优选 150-5000 : 1 000 000,更优选 200-1000 : 1 000 000。

[0157] 供料可在整个反应时间或仅在反应时间的一部分中进行。

[0158] 优选将碱性化合物溶液在整个反应时间内供入。

[0159] 催化性能的改进也可通过使催化剂在反应之后与选自碱金属、碱土金属和稀土金属的碱性化合物接触而实现。接触例如可通过用碱性化合物的溶液浸渍反应后的催化剂，或将碱性化合物的溶液通过催化剂而进行。所述反应后的催化剂接触可使催化性能至少部分再生。

[0160] 如上所述，碱性化合物的接触可例如在制备过程中，例如通过在碱性化合物存在下涂覆催化剂，通过用碱性化合物浸渍单块催化剂载体和 / 或通过用碱性化合物浸渍涂覆的单块催化剂载体而进行。

[0161] 当在接触之后煅烧时，Cu、Ni 和 Co 的化合物通常以其氧化化合物形式，如作为氧化物、混合氧化物和 / 或氢氧化物存在。

[0162] 在优选实施方案中，在催化剂已经被还原并且以还原形式存在之后，使催化剂与碱性化合物接触。特别优选使催化剂在氢气存在下与碱性化合物接触。非常特别优选在氢化反应过程中在氢气存在下进行所述接触。

[0163] 特别是当使用或要使用上述催化剂的反应为氢化包含至少一个不饱和碳 - 碳、碳 - 氮或碳 - 氧键的化合物的方法时，本发明方法可改进上述催化剂的催化性能。

[0164] 合适的化合物通常为包含至少一个或超过一个氢化成胺的羧酰胺基团、腈基、亚胺基、烯胺基、吡嗪基或肟基的化合物。

[0165] 此外，在本发明方法中，可将包含至少一个或超过一个羧酸酯基、羧酸基、醛基或酮基化合物氢化成醇。

[0166] 合适的化合物还有可转化成不饱和或饱和碳环或杂环的芳族化合物。

[0167] 可用于本发明方法的特别合适的化合物为有机腈化合物、亚胺和有机肟。这些化合物可氢化成伯胺。

[0168] 在非常特别优选的实施方案中，将腈用于本发明方法。

[0169] 氢化可以例如是具有 1-30 个碳原子的脂族单 - 和二腈的氢化，具有 6-20 个碳原子的脂环族单 - 和二腈的氢化，或 α - 和 β - 氨基腈或烷氧基腈的氢化。

[0170] 合适的腈例如为制备乙胺的乙腈、制备丙胺的丙腈、制备丁胺的丁腈、制备月桂胺的月桂腈、制备硬脂胺的硬脂腈、制备 N, N- 二甲基氨基丙胺 (DMAPA) 的 N, N- 二甲基氨基丙腈 (DMPN) 和制备苄胺的苄腈。合适的二腈为制备六亚甲基二胺 (HMD) 或 HMD 和 6- 氨基己腈 (CAN) 的己二腈 (AND) 和制备 2- 甲基戊二胺的 2- 甲基戊二腈，制备 1,4- 丁二胺的琥珀腈和制备八亚甲基二胺的辛二腈。还合适的是，环状腈，如制备异佛尔酮二胺的异佛尔酮腈亚胺，和制备间 - 苯二甲胺的间苯二甲腈。同样合适的是 α - 氨基腈和 β - 氨基腈，如制备 1,3- 二氨基丙烷的氨基丙腈，或 ω - 氨基腈，如制备六亚甲基二胺的氨基己腈。还合适的化合物为所谓的“Strecker 腈”，如制备二亚乙基三胺的亚氨基二乙腈。其它合适的腈为 β - 氨基腈，例如烷基胺、烷基二胺或链烷醇胺与丙烯腈的加合产物。例如，例如可以将乙二胺和丙烯腈的加合产物转化成相应的二胺。例如，3-[2- 氨基乙基] 氨基丙腈可转化成 3-(3- 氨基乙基) 氨基丙胺，3,3'-(亚乙基二亚氨基) 二丙腈或 3-[2-(氨基丙基氨基) 乙基氨基] 丙腈可转化成 N, N' - 二 (3- 氨基丙基) 乙二胺。

[0171] 特别优选在本发明方法中使用制备 N, N- 二甲基氨基丙胺 (DMAPA) 的 N, N- 二甲基氨基丙腈 (DMPN)，制备六亚甲基二胺 (HMD) 或 6- 氨基己腈 (6-ACN) 和 HMD 的己二腈

(AND), 和制备异佛尔酮二胺的异佛尔酮腈亚胺。

[0172] 所用还原剂可为氢气或含氢气气体。氢气通常以工业级纯度使用。氢气也可以含氢气气体形式,即与其它惰性气体如氮气、氦气、氖气、氩气或二氧化碳的混合物使用。所用含氢气气体例如可为重整废气,炼厂气等,条件是这些气体不含所用氢化催化剂的任何催化剂毒物,例如CO。然而,在方法中优选使用纯氢气或基本纯氢气,例如氢气含量超过99重量%,优选超过99.9重量%,更优选超过99.99重量%,特别是超过99.999重量%的氢气。

[0173] 氢气与用作反应物的化合物的摩尔比通常为1:1-25:1,优选2:1-10:1。氢气可作为循环气体再循环至反应。

[0174] 在通过还原腈制备胺的方法中,氢化可通过加入氨进行。此时,通常以0.5:1-100:1,优选2:1-20:1的氨与腈基的摩尔比使用氨。然而,优选实施方案为其中不加入氨的方法。

[0175] 反应可以本体或在液体中进行。

[0176] 氢化优选在液体存在下进行。

[0177] 合适的液体例如为C₁-C₄醇,如甲醇或乙醇,C₄-C₁₂二烷基醚,如二乙醚或叔丁基甲基醚,或C₄-C₁₂环醚,如四氢呋喃或二噁烷。合适的液体还可以是上述液体的混合物。液体也可以是氢化产物。

[0178] 反应也可在水存在下进行。然而,水含量基于所用液体的质量应该不超过10重量%,优选低于5重量%,更优选低于3重量%,以非常基本防止碱金属、碱土金属和/或稀土金属的化合物被浸出和/或洗掉。

[0179] 氢化通常在1-150巴,特别是5-120巴,优选8-85巴,更优选10-65巴的压力下进行。优选在低于65巴的压力下作为低压方法进行氢化。温度通常处于25-300℃,特别是50-200℃,优选70-150℃,更优选80-130℃的范围。

[0180] 本发明氢化方法可连续、分批或半连续进行。优选半连续或连续进行氢化。

[0181] 合适的反应器因此为搅拌釜反应器和管式反应器两者。典型的反应器例如为高压搅拌釜反应器、高压釜、固定床反应器、流化床反应器、移动床、循环流化床、连续搅拌釜、泡罩反应器,循环反应器,如喷射环流反应器等,其中在每种情况下使用适用于所需反应条件(如温度、压力和停留时间)的反应器。

[0182] 各反应器可作为单个反应器,或作为单个反应器的串联和/或以两个或更多个平行反应器形式使用。

[0183] 反应器可以AB模式(交替模式)操作。本发明方法可以以分批反应、半连续反应或连续反应进行。

[0184] 特定的反应器结构和反应的进行可取决于待进行的氢化方法、待氢化的起始材料状态、所需反应时间和所用催化剂的性质而变化。

[0185] 在非常特别优选的实施方案中,用于氢化的本发明方法在高压搅拌釜反应器、泡罩塔、循环反应器如喷射环流反应器,或固定床反应器(其中催化剂以固定床方式排列,即以催化剂固定床形式排列)中连续进行。氢化可以以液相模式或滴流模式,优选以液相模式进行。以液相模式操作在技术上较为简单。

[0186] 在该优选实施方案中,本发明催化剂的优点显示的特别充分,这是因为本发明催化剂具有高机械稳定性并因此具有高使用寿命,这使得它们适用于连续方法。

[0187] 在特别优选的实施方案中, 腈的氢化在液相中连续进行, 其中催化剂以固定方式排列在搅拌高压釜、泡罩塔、循环反应器如喷射环流反应器或固定床反应器中。

[0188] 连续模式的催化剂时空速率通常为 0.01-10kg 反应物 /L 催化剂 · 小时, 优选 0.2-7kg 反应物 /L 催化剂 · 小时, 更优选 0.5-5kg 反应物 /L 催化剂 · 小时。

[0189] 在优选实施方案中, 在液相中的连续氢化过程中如上所述通过将一种或多种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的元素的碱性化合物溶液与待氢化的反应物一起引入而进行催化剂的接触。

[0190] 如上所述, 由于反应优选在高压下进行, 因此通常必须在反应器的高操作压力下进行碱性化合物溶液的计量加入。适用于在高压条件下计量加入物质的工业装置对本领域技术人员是已知的。更具体而言, 可将泵, 如高压泵或活塞泵用于在高压条件下计量加入物质。

[0191] 在液相中分批氢化的情况下, 通常首先将反应物和催化剂的悬浮液装入反应器中。为了确保高转化率和高选择性, 必须将反应物和催化剂的悬浮液例如借助高压釜中的涡轮搅拌器彻底混合。悬浮的催化剂材料又可借助常规技术引入和除去 (沉降、离心、滤饼过滤、交叉流过滤)。催化剂可使用一次或超过一次。催化剂浓度在每种情况下基于反应物和催化剂组成的悬浮液的总重量有利地为 0.1-50 重量%, 优选 0.5-40 重量%, 更优选 1-30 重量%, 特别是 5-20 重量%。

[0192] 反应物可任选用合适的惰性溶剂稀释。

[0193] 在本发明方法中, 在以分批法进行的情况下, 停留时间通常为 15 分钟至 72 小时, 优选 60 分钟至 24 小时, 更优选 2 小时至 10 小时。

[0194] 在特别优选的实施方案中, 在分批氢化过程中的催化剂接触通过将一种或多种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的元素的碱性化合物溶液与待氢化的反应物一起加入而进行。通常首先将碱性化合物溶液与反应物一起装入, 以使碱性化合物在整个反应时间中与催化剂接触。

[0195] 然而, 所述接触也可通过将碱性化合物在反应之前, 与反应物分开或一起加入而进行。此时, 如果碱性化合物可至少部分溶于反应介质, 也可将碱性化合物以固体形式加入。

[0196] 同样可以在固定床反应器或流化床反应器中在气相中进行氢化。进行氢化反应的常规反应器例如描述于 [Ullmann's Encyclopedia, 电子版, 2000, 章节: Hydrogenation 和 Dehydrogenation, 第 2-3 页]。

[0197] 在气相中氢化的情况下, 催化剂的接触优选通过在反应之前通过用一种或多种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的元素的碱性化合物浸渍催化剂而施加至催化剂来进行。

[0198] 本发明催化剂的活性和 / 或选择性可随使用寿命增加而降低。因此, 找到了一种再生本发明催化剂的方法, 其中用液体处理催化剂。用液体处理催化剂应导致阻断催化剂活性位置的任何粘结化合物脱离。用液体处理催化剂可通过在液体中搅拌催化剂或通过从液体中洗涤催化剂而进行, 并且在处理结束时, 液体可通过过滤或倾析与脱离的杂质一起从催化剂中除去。

[0199] 合适的液体通常为氢化产物、水或有机溶剂, 优选醚、醇或酰胺。

[0200] 在另一实施方案中, 可在氢气或含氢气气体存在下用液体处理催化剂。

[0201] 该再生可在升高温度,通常为 20-250℃的升高温度下进行。也可干燥用过的催化剂并用空气将粘附的有机化合物氧化成挥发性化合物,如二氧化碳。在将催化剂进一步用于氢化之前,在氧化结束时,通常必须如上所述将其活化。

[0202] 在再生中,可使催化剂与催化活性组分的可溶性化合物接触。该接触可以以使得催化剂被催化活性组分的水溶性化合物浸渍或润湿的方式进行。更特别的是,催化活性组分的化合物为掺杂元素的化合物,或碱金属、碱土金属或稀土金属的化合物。

[0203] 更优选,在再生之后将催化剂与一种或多种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的元素的碱性化合物接触,优选如上所述通过用一种或多种选自碱金属、碱土金属和稀土金属的元素浸渍催化剂,或通过随后反应过程中计量加入碱性化合物而接触。

[0204] 本发明的一个优点在于改进了以结构化单块形式存在的催化剂的催化性能。

[0205] 更特别的是,减少了不希望的副产物的形成,更特别是减少了由腈形成仲胺,从而以高的产率和选择性获得目标产物。此外,改进了催化剂的使用寿命,以及降低了随操作时间增加的选择性及活性损失。本发明方法可额外用于恢复用过的催化剂的催化性能(再生)。

[0206] 本发明通过如下实施例说明:

[0207] 定义:

[0208] 催化剂的时空速率以进料中的反应物量和催化剂体积与时间的乘积的商报道。

[0209] 催化剂时空速率 = 反应物量 / (催化剂体积 · 反应时间)。

[0210] 催化剂体积对应于被具有等同于催化剂(单块)的外部几何形状的实心圆柱体占据的体积。

[0211] 反应器通常完全被单块催化剂充满。

[0212] 催化剂的时空速率的单位以 $[\text{kg}_{\text{反应物}} / (\text{l} \cdot \text{h})]$ 报道。

[0213] 所报道的选择性通过气相色谱分析测定并由面积百分数计算。

[0214] 反应物的转化率 C(R) 通过下式计算:

[0215]

$$C(R) = \frac{A\%(R)_{\text{起始}} - A\%(R)_{\text{结束}}}{A\%(R)_{\text{起始}}} \quad \circ$$

[0216] 产物产率 Y(P) 由产物信号的面积百分数计算。

[0217] $Y(P) = A\%(P)$,

[0218] 其中反应物的面积百分数 ($A\%(R)$), 产物的面积百分数 ($A\%(P)$), 副产物的面积百分数 ($A\%(B)$) 或一般物质 i 的面积百分数 ($A\%(i)$) 由物质 i 信号下的面积 A(i) 和总面积 $A_{\text{总}}$ (即信号 i 下的面积之和) 的商并乘以 100 计算:

[0219]

$$A\%(i) = \frac{A(i)}{A_{\text{总}}} \cdot 100 = \frac{A(i)}{\sum_i A(i)} \cdot 100 \quad \circ$$

[0220] 反应物 S(R) 的选择性以产物产率 Y(P) 和反应物转化率 C(R) 的商计算:

[0221] $S(R) = \frac{Y(P)}{C(R)} * 100 \quad \circ$

[0222] 实施例中报道的金属含量通过最终催化剂前体的元素分析得到并且应解释为基

于最终涂覆单块（=催化剂前体）总质量的金属重量百分数。

[0223] 本文列出的实施例用来自 Corning 的堇青石单块(**Celcor**[®])进行,但是同样可用相当的单块（如来自 NGK Insulators 的**HoneyCeram**[®])得到。

[0224] 实施例 1 :

[0225] 根据 EP-B1-636409,用氧化物混合物涂覆单块催化剂载体。根据其中所述的方法,所述氧化物混合物可包含 55-98 重量%钴,0.2-15 重量%磷,0.2-15 重量%锰和 0.2-5 重量%碱金属（以氧化物计算）。所用氧化物混合物的确切组成在各实施例中给出。

[0226] 实施例 1a :

[0227] 所用单块催化剂载体为来自 Corning,呈结构化成型体形状（圆的,20×50mm）且 400cpsi 的堇青石单块(**Celcor**[®])。

[0228] 在 120℃下将单块催化剂载体干燥 10 小时。

[0229] 在起始投料中,用 3g 甲酸将 9g γ-氧化铝 (Pural SB,来自 Sasol) 表面浸蚀。

[0230] 随后,在该混合物中加入 300g 由喷雾干燥获得的,包含 92 重量% Co₃O₄,以及 5 重量% Mn₃O₄ 和 3 重量%磷酸钠,粒度级分为 20-50 μm 的氧化物混合物。

[0231] 将 300g 软化水加入该混合物并将所得悬浮液用高效分散器 (Ultra-Turrax,来自 IKA) 均化。

[0232] 将干燥的单块浸入悬浮液,用压缩空气吹干并在约 140℃下在热空气鼓风机上干燥。重复这些步骤,总计浸入 6 次。随后,将单块在 500℃下煅烧 3 小时。催化剂前体的平均钴含量为 26.1 重量%（以金属钴报道）。

[0233] 催化剂中钴原子与钠原子的摩尔比为 125 : 1。

[0234] 实施例 1b :

[0235] 所用单块催化剂载体为来自 Corning,呈结构化成型体形状（圆的,18×50mm）且 900cpsi 的堇青石单块(**Celcor**[®])。

[0236] 在 120℃下将单块催化剂载体干燥 10 小时。

[0237] 在起始投料中,用 2g 甲酸将 7g γ-氧化铝 (Pural SB,来自 Sasol) 表面浸蚀。

[0238] 随后,在该混合物中加入 225g 由喷雾干燥获得的,包含 92 重量% Co₃O₄,以及 5 重量% Mn₃O₄ 和 3 重量%磷酸钠,粒度级分为 20-50 μm 的氧化物混合物。

[0239] 将约 400g 软化水加入该混合物并将所得悬浮液用高效分散器 (Ultra-Turrax,来自 IKA) 均化。

[0240] 将干燥的单块浸入悬浮液,用压缩空气吹干并在约 140℃(±10℃)下在热空气鼓风机上干燥。重复这些步骤,总计浸入 6 次。随后,将单块在 500℃下煅烧 3 小时。所得催化剂前体的平均钴含量为 14.5 重量%（以金属钴报道）。

[0241] 催化剂中钴原子与钠原子的摩尔比为 125 : 1。

[0242] 实施例 2 :

[0243] 所用单块催化剂载体为来自 Corning,呈结构化成型体形状（圆的,18×50mm）且 900cpsi 的堇青石单块(**Celcor**[®])。

[0244] 在 120℃下将单块催化剂载体干燥 10 小时。

[0245] 在起始投料中,用 3g 甲酸将 9g γ-氧化铝 (Pural SB,来自 Sasol) 表面浸蚀。随

后,将 310g LiCoO_2 (Alfa Aesar :97%) 加入添加了约 200g 软化水的该混合物中,并将所得悬浮液用高效分散器 (Ultra-Turrax, 来自 IKA) 均化。

[0246] 将干燥的单块浸入悬浮液,用压缩空气吹干并在约 140°C ($\pm 10^\circ\text{C}$) 下在热空气鼓风机上干燥。重复这些步骤,总计浸入 6 次。随后,将单块在 500°C 下煅烧 3 小时。催化剂前体的平均钴含量为 30.5 重量% (以金属钴报道),锂含量为 3.7 重量% (以金属锂报道)。

[0247] 催化剂中钴原子与锂原子的摩尔比为 1 : 1。

[0248] 实施例 3 :

[0249] 六胺合钴溶液通过将 634g 碳酸铵溶解在 1709ml 氨溶液 (33% NH_3) 中而制备。随后,将 528g 碳酸钴 (II) 水合物按份加入。将溶液过滤,以除去不溶成分。所得溶液的氧化还原电势为 -248mV ; 钴含量为 4 重量%。

[0250] 所用单块催化剂载体为来自 Corning, 呈结构化成型体形状 (圆的, $9.5 \times 20\text{mm}$) 且 400cps 的堇青石单块(**Celcor[®]**)。

[0251] 在 120°C 下将单块催化剂载体干燥 10 小时。

[0252] 在起始投料中,用 2.4g 甲酸将 7.9g γ -氧化铝 (Pural SB, 来自 Sasol) 表面浸蚀。将 256g γ -氧化铝 (D10-10, BASF SE) 与表面浸蚀的 γ -氧化铝混合并加入六胺合钴溶液。

[0253] 将干燥的单块浸入如此制备的悬浮液中,用压缩空气吹干并在约 140°C ($\pm 10^\circ\text{C}$) 下在热空气鼓风机上干燥。重复这些步骤,总计浸入 4 次。随后,将单块在 105°C 下在干燥箱中干燥 2 小时,并在 280°C 下煅烧 4 小时。催化剂前体的平均钴含量为 1.0 重量% (以金属钴报道)。

[0254] 实施例 4 :

[0255] 所用单块催化剂载体为来自 Corning, 呈结构化成型体形状 (圆的, $9.5 \times 20\text{mm}$) 且 400cps 的堇青石单块(**Celcor[®]**)。

[0256] 在 120°C 下将单块催化剂载体干燥 10 小时。

[0257] 在起始投料中,用 0.6g 冰乙酸 (100%) 将 2.1g 氧化铝 (Disperal, SOL 73, 磨细) 表面浸蚀。

[0258] 随后,在该混合物中加入 65.5g 由喷雾干燥获得的,包含 71 重量% NiO , 以及 20.4 重量% Al_2O_3 , 8.5 重量% ZrO_2 和 0.04 重量% Na_2O , 粒度级分为 $20\text{--}50\mu\text{m}$ 的氧化物混合物。

[0259] 将约 160g 软化水加入该混合物并将所得悬浮液用高效分散器 (Ultra-Turrax, 来自 IKA) 均化。

[0260] 将干燥的单块浸入悬浮液,用压缩空气吹干并在约 140°C ($\pm 10^\circ\text{C}$) 下在热空气鼓风机上干燥。重复这些步骤,总计浸入 5 次。随后,将单块在 120°C 下干燥 10 小时,并在 350°C 下煅烧 2 小时。所得催化剂前体的平均镍含量为 8.6 重量% (以金属镍报道)。

[0261] 催化剂中钴原子与钠原子的摩尔比为 730 : 1。

[0262] 实施例 5 :

[0263] 将根据实施例 1a 制备的催化剂前体在 300°C 下,用 90% 氢气和 10% 氮气的混合物还原 10 小时,然后在室温下用空气钝化。随后将钝化的单块挤出物装入装配在支架中的 11 个孔中,以使所述孔完全充满单块挤出物。

[0264] 为使钝化的催化剂活化,将具有单块的支架装入 160ml Parr 高压釜(来自 hte),所述高压釜配有磁耦合盘搅拌器(搅拌器速率为 1000 转/分钟),电加热和内部温度计,并且氢气经由重复的差压计量供应。

[0265] 在腈的氢化之前,将钝化催化剂在 150℃/100 巴下,用氢气活化 12 小时,同时将单块催化剂在 THF 中搅拌。

[0266] 将具有活化的钴单块催化剂(13 重量%钴)的支架从高压釜中卸除并用 THF 冲洗。在实施例 5a 的情况下,将支架不经进一步处理而装入反应器中。或者,将支架在室温下,在 0.85 摩尔的碱金属氢氧化物 LiOH、NaOH、KOH 或 CsOH(实施例 5b-5e)的水溶液中储存 30 分钟,这使得单块催化剂完全被溶液润湿(浸渍)。

[0267] 为进行 3-二甲基氨基丙腈(DMAPN)至 3-二甲基氨基丙胺(DMAPA)的半分批氢化,在高压釜中装入 18.0g 3-二甲基氨基丙腈(DMAPN),18.0gTHF 和 25.1g 3-二甲基氨基丙胺。将具有活化的,任选碱浸渍的催化剂的支架装入已填料的高压釜中。使氢化在 100℃和 100 巴下,在惰性气体(氮气)中进行 1.5 小时。随后,通过气相色谱法分析反应混合物的组成。当计算转化率和选择性时,推导出起始投料的 3-二甲基氨基丙胺的量(表 1)。

[0268] 表 1

[0269]

实验序号	用碱浸渍	DMAPN 转化率 [%]	DMAPA 选择性 [%]
5a	—	99.2	83.3
5b	LiOH	99.2	97.0
5c	NaOH	99.7	95.4
5d	KOH	99.9	96.4
5e	CsOH	99.8	95.0

[0270] 实施例 6 :

[0271] 氢化在泡罩塔中以液相模式进行,所述泡罩塔包含根据实施例 1a、1b 或实施例 2 制备的催化剂,所述催化剂呈堆叠形式。在相分离容器中将氢化流出物分离为气体和液相。将液相排出并通过 GC 分析法定量分析。将 99.2-99.9%液相与新鲜的 DMAPN 和新鲜氢气一起再循环入泡罩塔中。

[0272] 实施例 6a :

[0273] 将根据实施例 1a 制备的催化剂(11 单块,20.4×50mm,1 单块,20.4×18.5mm)在 120℃和 60 巴下,在 THF 中还原 18 小时。将 THF 排出,然后将装置(泡罩塔+催化剂)在室温下,用 800ml 2 重量% LiOH 水溶液冲洗 60 分钟。随后,将水溶液排出并将所述系统用 800ml 四氢呋喃冲洗两次,每次 10 分钟。然后将 DMAPN 连续导入充 THF 的反应器中。

[0274] 将 3-二甲基氨基丙腈(DMAPN)氢化成 3-二甲基氨基丙胺(DMAPA)在不存在氨下,在 120℃,30-50 巴的压力范围以及 0.26kg/1·h DMAPN 至 0.4kg/1·h DMAPN 的 WHSV 下,以液相模式进行 500 小时。DMAPN 转化完全;DMAPA 产率为 99.0-99.7%。相应双 DMAPA 的

比例低于 1%。

[0275] 实施例 6b :

[0276] 将根据实施例 1b 制备的催化剂前体如在实施例 6a 中一样还原,用氢氧化锂溶液处理,然后用四氢呋喃冲洗。DMAPN 的氢化在实施例 6a 中描述的装置中进行。该氢化在不存在氨下,在 120℃,30-50 巴的压力范围以及 0.26kg/1·h DMAPN 的 WHSV 下,以液相模式进行 300 小时。DMAPN 转化完全 ;DMAPA 产率 > 99.8%。

[0277] 实施例 6c :

[0278] 将根据实施例 2 制备,由堇青石、 γ -氧化铝和 LiCoO_2 产生的钝化的催化剂前体在 130℃和 50 巴下,在泡罩塔中用氢气活化 18 小时。然后,不必对单块进行洗涤或其它后处理,而将 DMAPN 在不存在氨下,在 120℃和 50 巴下,以液相模式连续泵入反应器中。WHSV 为 0.26kg/1·h DMAPN。将这些条件保持 75 小时。在该时间内,转变完全 ;产率为 99.9%。这些值在接下来的 50 小时,在压力已经降至 30 巴后也保持恒定。在接下来的 200 小时,在其它条件恒定下,将 WHSV 逐步从 0.26kg/1·h DMAPN 增加至 1.04kg/1·h DMAPN。仅有的变化为转化率降至 99.7% ;选择性为 99.9%。在接下来的 115 小时,在 WHSV 为 1.1kg/1·h DMAPN 下将温度提高为 130℃,则转化率为 99.8%,选择性相同。

[0279] 实验显示,经 440 小时时间,在高 WHSV 值下获得 99.7% -100% 的转化率和 99.8-99.9% 的选择性。未观察到催化剂失活。锂仅以痕量排出 (1ppm)。在相似实验中,将 2.6 重量%的水计量加入进料中 ;这样在 DMAPA 选择性为 99.4% 下,经 176 小时,直至反应结束,获得 > 99.8% 的转化率。

[0280] 实施例 7 :

[0281] 为将辛二腈氢化成八亚甲基二胺,使用与实施例 2 相似制备的 LiCoO_2 涂覆的单块催化剂。所用单块催化剂载体为来自 Corning,呈结构化成型体形状 (圆的,18×50mm) 且 400cpsi 的堇青石。

[0282] 单块挤出物的钴含量为 24-29 重量%,锂含量为 2-4 重量%。

[0283] 将催化剂前体在 300℃下,用 90%氢气和 10%氮气的混合物还原 10 小时,然后在室温下用空气钝化。随后将钝化的单块挤出物装入装配在支架中的 11 个孔中,以使所述孔完全充满单块挤出物。

[0284] 为使钝化催化剂活化,将具有单块的支架装入 160ml Parr 高压釜 (来自 hte),所述高压釜配有磁耦合盘搅拌器 (搅拌器速率为 1000 转 / 分钟),电加热和内部温度计,并且氢气经由重复的差压计量供应。

[0285] 在腈的氢化之前,将钝化催化剂在 150℃/100 巴下,用氢气活化 12 小时,同时将单块催化剂在 THF 中搅拌。

[0286] 将 11 个单块催化剂挤出物装入高压釜,并引入 43g 辛二腈和 43g 甲醇。氢化在 100℃和 65 巴下进行 3 小时。氢化流出物的气相色谱分析显示,在 99.4% 的辛二腈转化率下,八亚甲基二胺的选择性为 95.9%。

[0287] 实施例 8 :

[0288] 将根据实施例 3 制备的催化剂前体在 300℃下,用 90%氢气和 10%氮气的混合物还原 10 小时,然后在室温下用空气钝化。随后将钝化的单块挤出物装入装配在支架中的 11 个孔中,以使所述孔完全充满单块挤出物。

[0289] 为使钝化催化剂活化,将具有单块的支架装入 160ml Parr 高压釜(来自 hte),所述高压釜配有磁耦合盘搅拌器(搅拌器速率为 1000 转/分钟),电加热和内部温度计,并且氢气经由重复的差压计量供应。

[0290] 在腈的氢化之前,将钝化催化剂在 150℃/100 巴下,用氢气活化 12 小时,同时将单块催化剂在 THF 中搅拌。

[0291] 将具有活化的钴单块催化剂(1 重量%钴)的支架从高压釜中卸除并用 THF 冲洗。随后将支架不经进一步处理而装入反应器中(实施例 8a),或者将支架在室温下,在 0.065 摩尔或 0.85 摩尔的碱金属氢氧化物 LiOH 的水溶液中储存 30 分钟(分别为实施例 8b 和实施例 8c),这使得单块催化剂完全被溶液润湿(浸渍)。

[0292] 为进行 3-二甲基氨基丙腈(DMAPN)至 3-二甲基氨基丙胺(DMAPA)的半分批氢化,在高压釜中装入 18.0g 3-二甲基氨基丙腈(DMAPN),18.0gTHF 和 25.1g 3-二甲基氨基丙胺。将具有活化的,任选碱浸渍的催化剂装入已填料的高压釜中。使氢化在 100℃和 100 巴下,在惰性气体(氮气)中进行 6 小时。随后,通过气相色谱法分析反应混合物的组成。当计算转化率和选择性时,推导出起始投料的 3-二甲基氨基丙胺的量(表 2)。

[0293] 表 2:

[0294]

实验序号	用碱浸渍	DMAPN 转化率 [%]	DMAPA 选择性 [%]
8a	—	33.8	85.8
8b	LiOH(0.065 摩尔)	49.4	83.2
8c	LiOH(0.85 摩尔)	50.7	83.7

[0295] 实施例 9:

[0296] 与实施例 5 类似,在其它反应条件不变的情况下,将根据实施例 4 生产的, NiO 涂覆的单块催化剂用于将 DMAPN 转化成 DMAPA。与实施例 5 不同的是,反应进行 6 小时。

[0297] 将具有活化的镍单块催化剂(8.6 重量%镍)的支架从高压釜中卸除并用 THF 冲洗。随后将支架不经进一步处理而装入反应器中(实施例 9a),或者将支架在室温下,在 0.85 摩尔的碱金属氢氧化物 LiOH 的水溶液中储存 30 分钟(实施例 9b),这使得单块催化剂完全被溶液润湿(浸渍)。

[0298] 结果如表 3 所示:

[0299] 表 3

[0300]

实验序号	用碱浸渍	DMAPN 转化率 [%]	DMAPA 选择性 [%]
9a	—	96.6	50.9
9b	LiOH	97.4	90.8