

## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96196954.7

[45] 授权公告日 2002 年 5 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1084226C

[22] 申请日 1996.9.12 [24] 颁证日 2002.5.8

[21] 申请号 96196954.7

[30] 优先权

[32] 1995.9.15 [33] FR [31] 95/11064

[86] 国际申请 PCT/FR96/01406 1996.9.12

[87] 国际公布 WO97/10052 法 1997.3.20

[85] 进入国家阶段日期 1998.3.13

[73] 专利权人 罗狄亚纤维与树脂中间体公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 G·科迪尔 J·M·波帕

[56] 参考文献

CN1088198A 1994.6.22 C07C209/48

US3879523 1975.4.22 C01G56/00

US5286372 1994.2.15 C10G19/073

US5399537 1995.3.21 B01J21/16

审查员 刘克宽

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 可用作催化剂的新的金属化合物

[57] 摘要

本发明涉及新的金属化合物、制备这些金属化合物的方法和它们作为 催化剂的用途。本发明的新的金属化合物当用作催化剂时,效果与阮内镍 或阮内钴相同。这些金属化合物,更具体地说是含有一种或多种二价金属 的化合物,该二价金属至少有一部分处于还原态,被一个含有一种或多种 呈氧化物形式的掺杂金属的相结构变形,该掺杂金属选自铬、钼、铁、锰、钛、钒、镓、铟、铋、铈、镧和其他三价镧系元素。更具体地,它们可 被用作加氢催化剂。因此,它们可被用于各种氮化合物、优选腈的加氢 处理。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 腈的氢化方法，其特征在于它是在一种催化剂存在下进行，该催化剂选自含有一种或多种选自镍与钴的二价金属的金属化合物，该二价金属至少部分地处于还原态，该金属化合物被一个含有一种或多种呈氧化物形式的掺杂金属的相结构变形，该掺杂金属选自铬、钼、铁、锰、钛、钒、镓、铟、铋、钇、铈、镧和其他镧系元素，掺杂金属/二价金属摩尔比为0.01~0.50。

2. 权利要求1的方法，其特征在于所述腈选自脂族、脂环族、杂环的或芳香的单腈或二腈。

3. 权利要求1或2的方法，其特征在于所述腈选自通式(II)的腈基质：



其中R表示直链或支链含有1到12个碳原子的亚烷基或亚链烯基或取代或未被取代的亚芳基或芳基亚烷基或者芳基亚链烯基。

4. 权利要求1的方法，其特征在于至少20%所述二价金属原子处于还原态。

5. 权利要求1的方法，其特征在于所述二价金属呈粒度为1~20纳米的颗粒形式。

6. 权利要求1的方法，其特征在于所述掺杂金属/二价金属的摩尔比为0.05~0.30。

7. 权利要求1的方法，其特征在于相对于每摩尔二价金属，0~50摩尔%镍或钴被一种或多种选自锌、铜、银、金、钨、铂和钯的其他金属取代。

8. 权利要求1的方法，其特征在于0~50摩尔%掺杂金属氧化物被氧化铝取代。

# 说明书

## 可用作催化剂的新的金属化合物

本发明涉及新的金属化合物、制备这些金属化合物的方法以及它们作为催化剂的用途。

镍基或钴基氢化催化剂在许多可在各种化学反应中特别用作催化剂的金属化合物中属于重要一类。它们尤其是适用于许多工业化氢化反应的阮内镍和阮内钴。

这类催化剂是非常有效的并具有广阔的应用领域，但是存在许多缺点和使用局限。

首先，它们通过用强碱来腐蚀合金来制备，该合金含有镍或钴和高含量的铝。

因此，这类制备方法必然产生大量必须处理的含有铝酸盐的碱性废液。

使用阮内镍和阮内钴的另一个局限是由下面情况造成的，即它们的被还原体是引火性的；其必须小心地处理并只能以悬浮液或液体的形式或者以包裹在保护固体中的形式被保护使用。因此难以在工业规模的固定床上使用。

最后，阮内镍或阮内钴会逐渐失活，而目前尚无有效的再生途径。一个可被接收的解释其失活的假设具体地是在含有水的介质，更具体地说在碱性介质中剩余的铝逐渐被氧化成铝酸盐，它包裹镍或钴的表面。

为了克服阮内催化剂的上述缺点，已经采用的另一种形式的金属催化剂是：将金属沉积在载体上。因此，专利 EP0566197 记载了沉积在一种固体载体，例如硅酸铝、氧化铝或二氧化硅上的镍基和/或钴基氢化催化剂，优选地含有助催化剂，如非酸性的碱金属或碱土金属氧化物或盐。

在这类催化剂中，活性金属在固体载体上的分散均匀性不太好。另外，载体的存在在一些情况下限制了催化剂的活性，并且会稀释活性金属相。

专利 EP0566197 的实施例表明：载体上的催化剂的活性金属含量不超

过 20 %，通常是 5 %。最后，通过浸渍载体沉积活性金属的方法会导致在使用该催化剂时活性金属部分地溶解在反应混合物中。

专利 FR2091785 记载了由活性金属氧化物、活性金属或者活性金属氧化物和载体材料构成的催化剂，它含有镁、镍、钴；二价铜，锌、锰和/或铁和三价铝、铬和/或铁。在这些催化剂中二价和三价金属的比例实际上是每 2 个三价金属原子有 6 个二价金属原子。

这些催化剂主要含有作为三价金属的铝和有时与其他金属结合作为二价金属的锰、镍和钴。它们可用于仲醇或单烯烃的脱氢反应，异构化反应或脱除烷基的反应或者用于硝基化合物的氢化反应中。

当将本发明的这些新的金属化合物用作催化剂时，特别是作为氢化反应催化剂时，其效果与采用阮内镍或阮内钴得到的效果一样，并且没有上述缺点，特别是与其失活和再生有关的缺点。

另外，由于它们不含有载体，因此它们实际上只由活性化合物构成。

再者，它们具有较宽的金属摩尔比范围，这使其适用作催化剂。

这些金属化合物更具体地说是含有一种或者多种二价金属的化合物，这些二价金属至少一部分处于还原态，并被掺杂金属的相结构变形，这些掺杂金属含有一种或者多种氧化物形式的选自铬、钼、铁、锰、钛、钒、镓、铟、铋、钇、铈、镧和其他三价镧系元素的金属。

这些以氧化物形式存在的金属在本说明书中被视作掺杂金属，因为必须借助二价金属最大限度地提高催化活性，特别是因为它们从整体上讲提供了足够的比表面。

二价金属优选镍或钴。

通常其原子的至少 20 % 处于还原态，就是说处于 0 氧化态。优选地至少 50 % 的镍或钴原子处于还原态。

二价金属是粒度一般在 1 ~ 20 纳米的颗粒。更具体地说，二价金属颗粒的粒度为 3 ~ 5 纳米。这些粒度是通过 X 射线衍射测定的。

二价金属颗粒被至少一种选自上述种类的掺杂金属氧化物颗粒均匀地结构变形。该掺杂金属氧化物具有与二价金属颗粒相同数量级的粒度。

本发明的金属化合物的比表面通常为 20 ~ 150m<sup>2</sup>/g。

在本发明的金属化合物中，掺杂金属与二价金属的摩尔比通常为

0.01 ~ 0.50 .

该摩尔比优选地为 0.05 ~ 0.30 .

一部分二价金属镍或钴可以被一种或者几种其他金属, 如特别是锌、铜、银、金、钇、铂或钯来取代。这些金属以每摩尔镍和/或钴的摩尔数表示为 0 ~ 50 % .

对于上述掺杂金属与二价金属的比例来说, 这些视具体情况而存在的其他金属被认为是二价金属总体的组成部分。

同样, 掺杂金属氧化物可部分地被氧化铝取代。该氧化铝以相对于每摩尔全部掺杂金属的铝的摩尔数计为 0 ~ 50 % .

在本发明的金属化合物中, 以氧化物形式存在的掺杂金属的常见氧化态为 3, 但是它们中的一部分至少有一部分氧化态为 4 或 5 .

本发明的另一个目的涉及上述金属化合物的前体。

这些前体是含有一种或多种氧化物形式的二价金属的金属化合物, 它被含有一种或多种氧化物形式的掺杂金属的相结构变形, 所说的掺杂金属选自铬、钼、铁、锰、钛、钒、镓、铟、铋、铈、钕和其他三价镧系元素。

如上所述, 对于其中二价金属至少部分地以还原态存在的金属化合物来说, 这些掺杂金属氧化物的 0 ~ 50 % (摩尔) 可以被氧化铝取代, 并且二价金属氧化物的 0 ~ 50 % (摩尔) 可被锌、铜、银、金、钇、铂和/或钯氧化物取代。

这些前体的二价金属氧化物和可取代一部分二价金属的大多数金属的氧化物可以很容易地被还原。这些前体可通过在比较温和的温度下进行还原来制备本发明的金属化合物。

该还原反应可通过在氢气中加热来进行。该还原反应的温度优选地为 200 ~ 500 °C .

氢气可以在有压力情况下或者通过吹入来采用。

该还原反应的持续时间具有很宽的范围。作为说明, 通常是几分钟到 24 小时, 最通常是 1 - 10 小时。

掺杂金属的氧化物, 特别是视具体情况而存在的氧化铝在还原上述二价金属的条件下不会被还原。因此, 这些本发明的金属化合物不含有氧化

态为 0 的铝，这与阮内镍或阮内钴不同。

合成本发明的金属化合物的前体的方法包括制备化合物，该化合物的结构属于水滑石型的片状二元氢氧化物(LDH)类，和接着焙烧该水滑石型的化合物。

水滑石(或 LDH)又被称为天然化合物  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  是通式(I)的化合物：



其中：

- A 表示无机阴离子，如碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、碘酸盐、卤化物、钒酸盐、铬酸盐、钼酸盐、铝酸盐、锡酸盐、锌酸盐、高锰酸钾、铜酸盐、镓酸盐、杂多酸阴离子、羧酸根阴离子或者这些阴离子的混合物，

- M(II)是二价金属，

- M(III)是氧化态为 3 的掺杂金属，

- x 表示从 0.01 ~ 0.33 的数，

- n 表示阴离子 A 的价态，

- m 表示分子的可变数目，由这种制备方法和干燥条件而定。

在由 LDH 制备本发明金属化合物的前体时，M(II)的至少一部分表示镍或钴，M(III)表示至少一种氧化态为 3 的掺杂金属，该掺杂金属选自铬、钼、铁、锰、钛、钒、镓、铟、铋、钇、铈、镧和其他三价镧系元素。

优选通式(I)的水滑石是其中 A 表示碳酸盐、硝酸盐、钒酸盐、铬酸盐、钼酸盐、铝酸盐、锡酸盐、锌酸盐、高锰酸钾、铜酸盐、镓酸盐或羧酸根阴离子或者这些阴离子的混合物，x 表示 0.048 ~ 0.23 的数。

通式(I)的水滑石是通过沉淀制备的，是在将所说水滑石的组成部分的二价金属和掺杂金属的无机化合物的水溶液和碳酸盐，特别是碱金属碳酸盐混合的过程中进行的。

可以采用的化合物是各种 M(II)和 M(III)金属的水溶性盐。

作为这些化合物的非限定性的例子，可以提到的是硝酸镍、氯化镍、溴化镍、碘化镍、硫酸镍、溴化钴、氯化钴、碘化钴、硝酸钴、硫酸钴、乙酸铜、氯化铜、硝酸铜、硫酸铜、氯化银、硝酸银、乙酸锌、溴化锌、

氯化锌、甲酸锌、硝酸锌、硫酸锌、氯化铬、硫酸铬、溴化铬、溴化铁、氯化铁、甲酸铁、硝酸铁、草酸铁、硫酸铁、氯化钛、溴化钛、溴化镓、氯化镓、硝酸镓、硫酸镓、溴化铟、氯化铟、硝酸铟、硫酸铟、溴化钷、碘化钷、硫酸氧钷、乙酸铈、溴化铈、碘化铈、硝酸铈、乙酸镧、溴化镧、碘化镧、硝酸镧、硝酸铋、硝酸铟或硝酸锰。

这些化合物的溶解和通式(I)的水滑石的沉淀在等于或者低于 100 °C 的温度下进行。

其中 A 是除了碳酸根阴离子之外的其他阴离子的通式(I)的水滑石可以由上面制备的碳酸盐水滑石通过用其他 A 阴离子在水溶液中交换碳酸根阴离子来制备。

重要的是洗涤水滑石，以去除大部分由所用的化合物带来的未沉淀的无机阴离子和阳离子。这些离子是不希望存在的，这是因为至少在某些情况下，它们可以加快二价金属颗粒的结块，结果提高了其粒度并降低了由水滑石制备的前体和金属化合物的比表面。

接着干燥得到的水滑石，并进行焙烧，以生成本发明金属化合物的前体。

焙烧通常是在 250 ~ 600 °C 的温度下进行，同时通入空气。根据掺杂金属的性质和掺杂金属/二价金属的比例，在限定的范围内调整焙烧温度。

焙烧时间可有很大变化。例如，通常是几分钟到 24 小时。

上述本发明的金属化合物可在许多反应中用作催化剂。它们通常可被用于用阮内镍或阮内钴催化的反应中。

因此，更具体地讲，它们是氢化反应的催化剂。它们可用于下列物质的氢化反应：

- 各族含氮化合物，如腈、亚胺、脞、含氮杂环、偶氮化合物或者硝基化合物，
- 羰基化合物，如糖，
- 具有碳-碳不饱和度的化合物，如烯属化合物，
- 具有芳环的化合物，如苯或萘化合物。

在其氢化反应可以采用本发明的金属化合物来催化的物质中，优选腈。

本发明的金属化合物可用于氢化脂族、脂环族、杂环或者芳香单腈或二腈的方法中。二腈由于其生成的化合物而是令人特别感兴趣的一类。

这些二腈更具体地但是是非限定的说是通式(II)的腈基质：



其中R表示直链或支链的含有1到12个碳原子的亚烷基或亚链烯基或者未被取代或被取代的亚芳基或芳基亚烷基或者芳基亚链烯基。

优选采用通式(II)的二腈，其中R表示直链或支链的含有1~6个碳原子的亚烷基基团。

作为这类二腈的例子，可特别提到的是己二腈、甲基戊二腈、乙基丁二腈、二甲基丁二腈、丙二腈、丁二腈和戊二腈和它们的混合物，特别是采用与合成己二腈的方法相同的方法合成的己二腈、甲基戊二腈和乙基丁二腈化合物的混合物。

二腈的氢化反应通常是在强碱存在下进行的。这种强碱优选选自：LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH和它们的混合物。

实际上尽管氢氧化铷和氢氧化铯产生较好的效果，但是为了获得良好的效果兼顾成本，最常用的是氢氧化钠和氢氧化钾。

氢化反应介质优选是液体。它含有至少一种能够溶解要被氢化的腈基质的溶剂，这是因为当该基质呈溶液状态时，该反应进行的更好。

氢化方法的有利形式是采用至少部分含水的液态反应混合物。其水的含量以相对于反应混合物总量的重量计一般小于或者等于50%，有利的是小于或等于20%。更优选地是反应混合物中的含水量为所说混合物全部组分的0.1~15%（重量）。

可以加入至少一种醇和/或酰胺类的其他溶剂来辅助或者取代水。实际上特别合适的醇例如是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、二元醇，如乙二醇和/或丙二醇，多元醇和/或所说化合物的混合物。

在溶剂含有酰胺的情况下，它可以是例如N-甲基吡咯烷酮或二甲基乙酰胺。

当与水一起被采用时，溶剂，优选地是醇溶剂相对于水的重量为1~1000%（重量），优选地为2~300%（重量）。

根据氢化反应的其他优选特性，在反应中产生的二胺可与反应混合物结



合, 例如当腈基质是己二腈时, 它是六亚甲基二胺。

在反应混合物中所需的胺的浓度有利的是相对于在该反应混合物中所含的全部溶剂为50~99%(重量), 更优选地是60~99%(重量)。

液相氢化反应可以通过只加入腈或者视具体情况而定加入其他液态化合物不连续地(批量地)进行, 所说的化合物例如是在反应中形成的二胺和/或溶剂。

反应也可通过连续加入腈基质进行。

当反应采用腈和一种或多种溶剂和/或二胺来进行时, 在观察到以相对于液态反应混合物的总量的重量(w/w)表示浓度为0.001~30%, 优选地是0.1~20% w/w时, 将腈基质, 例如己二腈加入到反应混合物中。

反应混合物中碱的量根据反应混合物的性质改变。

当反应混合物只含有水和所要的胺作为液态溶剂介质时, 碱的量有利的是大于或等于0.1mol/kg催化剂, 优选地为0.1~2mol/kg的催化剂, 最优选地是0.5~1.5mol/kg的催化剂。

在当反应混合物含有水和醇和/或酰胺时, 碱的量大于或等于0.05mol/kg催化剂, 优选地为0.1~10.0mol/kg催化剂, 最优选地是0.1~8.0mol/kg催化剂。

对催化剂的量没有严格限定, 这是因为根据本方法的实施方案, 其量可以几倍于要被氢化的基质, 在将要被氢化的基质连续地加入到含有该催化剂的反应混合物中的情况下尤为如此。举例来说, 催化剂可以是液态反应混合物重量的0.1~100%(重量), 通常是1~50%(重量)。

一旦确定了反应混合物的组成和催化剂的选择, 将这两个组分混合, 并将该混合物加热到低于或等于150℃, 优选地低于或等于120℃, 更优选低于或等于100℃的反应温度。

在具体操作时, 该温度为室温(约20℃)~100℃。

在预热同时或后加热之时, 向反应室提供足够的氢气压力, 实际上是0.10~10MPa。

反应时间随反应条件和催化剂而变化。

在批量操作时, 反应时间为几分钟到数小时。

在连续操作时, 这被认为完全适合于这类反应, 反应时间显然不是一个

设定的参数。

应该注意到本领域的技术人员可以根据操作条件改变该方法步骤的顺序。上述给出的顺序只是优选的氢化反应的形式，但是是非限定的。

控制氢化反应的其他条件(在连续或者分批式模式中)与已知的常规技术的安排是一样的。

借助于上述有利的安排，本发明的金属化合物可以有选择的、快速地、方便地并且是经济地将腈基质氢化生成胺。

将己二腈氢化成六亚甲基二胺是特别重要的，因为该氢化产物是制备聚酰胺6.6的原料单体。

二腈的氢化反应也可用于制备氨基腈。这样就可以氢化己二腈的两个腈官能团之一，来制备氨基己腈。后者可容易地通过环化水解生成己内酰胺，它是在另一个大规模工业合成聚酰胺，即聚酰胺6的原料。

本发明通过下面制备本发明的金属化合物和本发明金属化合物用于将己二腈氢化生成六亚甲基二胺的用途的实施例来说明。

## 实施例

### 制备本发明金属化合物的实施例

#### 实施例1

制备200毫升水溶液A，它含有0.3摩尔硝酸盐 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 形式的Ni和Cr，其中Ni/Cr的摩尔比为3。

制备200毫升含有0.4摩尔碳酸钠的水溶液B。

将溶液A用几分钟的时间边搅拌边缓慢加入到溶液B中，两种溶液的温度为80℃。

观察到产生均相的沉淀。将混合物在搅拌情况下在80℃保持约20分钟。

过滤沉淀，并在过滤器中用1500毫升80℃的水洗涤沉淀。

接着在120℃的通风炉中将沉淀干燥12小时；得到绿色粉末，其通式是： $\text{Ni}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

在通风炉中在300℃焙烧该化合物3小时。这样就除去了化学吸附的水和二氧化碳。本发明金属化合物的前体是由非常微细的晶状Ni和Cr的混合氧化物构成。

接着将该前体用氢在350℃还原29小时。得到的本发明金属化合物由氧

化态为0的Ni和Cr氧化物(Ni/Cr的摩尔比 = 3)构成; 该化合物是比表面积为  $70\text{m}^2/\text{g}$  的黑色粉末: 化合物(a).

#### 实施例2-4

重复实施例1, 改变相应的硝酸镍和硝酸铬的量, 以便使Ni/Cr的摩尔比为5(实施例2)、10(实施例3)和20(实施例4).

在实施例1描述的合成的各个步骤之后, 得到下面三个本发明的金属化合物:

- 化合物(b): 由Ni和Cr氧化物以Ni/Cr的摩尔比 = 5构成的黑色粉末, 其比表面积是  $103\text{m}^2/\text{g}$ ;

- 化合物(c): 由Ni和Cr氧化物以Ni/Cr的摩尔比 = 10构成的黑色粉末, 其比表面积是  $80\text{m}^2/\text{g}$ ;

- 化合物(d): 由Ni和Cr氧化物以Ni/Cr的摩尔比 = 20构成的黑色粉末, 其比表面积是  $30\text{m}^2/\text{g}$ .

#### 实施例5-10

将使Ni/Cu的摩尔比达到5、10或20或Ni/Zn的摩尔比达到5、10或20所需量的硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或硝酸锌 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到溶液A中, 重复实施例1所述的步骤. 在全部实施例中Ni+Cu/Cr或Ni+Zn/Cr的摩尔比均为5.

在实施例1所述的合成的各个步骤之后, 得到下面六个本发明的金属化合物:

- 化合物(e): 由Ni、Cu和Cr氧化物以Ni/Cu的摩尔比 = 5和Ni+Cu/Cr的摩尔比 = 5构成的黑色粉末, 其比表面积是  $85\text{m}^2/\text{g}$ ;

- 化合物(f): 由Ni、Cu和Cr氧化物以Ni/Cu的摩尔比 = 10和Ni+Cu/Cr的摩尔比 = 5构成的黑色粉末, 其比表面积是  $75\text{m}^2/\text{g}$ ;

- 化合物(g): 由Ni、Cu和Cr氧化物以Ni/Cu的摩尔比 = 20和Ni+Cu/Cr的摩尔比 = 5构成的黑色粉末, 其比表面积是  $70\text{m}^2/\text{g}$ ;

- 化合物(h): 由Ni、Zn和Cr氧化物以Ni/Zn的摩尔比 = 5和Ni+Zn/Cr的摩尔比 = 5构成的黑色粉末, 其比表面积是  $95\text{m}^2/\text{g}$ ;

- 化合物(j): 由Ni、Zn和Cr氧化物以Ni/Zn的摩尔比 = 10和Ni+Zn/Cr的摩尔比 = 5构成的黑色粉末, 其比表面积是 $87\text{m}^2/\text{g}$ ;

- 化合物(k): 由Ni、Zn和Cr氧化物以Ni/Zn的摩尔比 = 20和Ni+Zn/Cr的摩尔比 = 5构成的黑色粉末, 其比表面积是 $82\text{m}^2/\text{g}$ ;

#### 实施例11和12

采用为了使Ni/Ce的摩尔比达到5或Ni/Cr+Ce的摩尔比达到4所需量的硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和硝酸铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或者硝酸镍、硝酸铬 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和硝酸铈制备溶液A, 重复实施例1所述的步骤。

在实施例1所述的合成的各个步骤之后, 得到下面两个本发明金属化合物:

- 化合物(l): 由Ni和Cr氧化物以Ni/Ce的摩尔比 = 5构成的黑色粉末, 其比表面积是 $100\text{m}^2/\text{g}$ ;

- 化合物(m): 由Ni、Ce氧化物和Cr氧化物以Ni/Ce+Cr的摩尔比 = 4, Cr/Ce摩尔比 = 5构成的黑色粉末, 其比表面积是 $90\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### 将本发明的金属化合物用作氢化催化剂的实施例

##### 实施例13 - 22和对比试验1

将上述制备的各种金属化合物作为催化剂进行试验。

在确定好的条件下进行氢化试验。以对比各种组成的金属化合物的活性和选择性。

所用的装置包括一个进行反应的不锈钢蒸压器, 该蒸压器装配有抗压钢制滴液漏斗、氢气或惰性气体进口、自动加热系统、用于测定和控制压力和温度的装置、转速为1500转/分钟的磁力棒和气体出口。

将本发明的金属化合物(0.2g的Ni)与(1)40g乙醇和1.6g水(实施例13 - 16和对比试验1)或者(2)0.3ml乙醇、38g六亚甲基二胺和4g蒸馏水(实施例17 - 22)和碱金属氢氧化物(氢氧化钠, 除非有其它说明)以 $2\text{mol/kg Ni}$ 的金属化合物的比例加入到蒸压器中。将混合物均化并用氢气覆盖。用氮气, 接着用氢气吹扫。加热到选定的温度( $80^\circ\text{C}$ ), 并施加选定的压力(25巴)。

将1g己二腈(AdN)加入到滴液漏斗中, 并用氢气吹扫三次。加入AdN要用1小时的时间。

以对比的方式在与采用溶剂介质(1)的实施例13-16相同的条件下,采用含有4.5% Cr、比表面为 $70\text{m}^2/\text{g}$ (Ni/Cr的摩尔比约为20)的阮内镍进行试验。该阮内镍含有相对于镍来说约7%(重量)的金属铝。

反应完成后,将蒸压器置于该温度和压力下直至停止消耗氢为止。通过气相色谱定量地测定氢化物。因此测定了得到的各种副产物的选择性(S)。

定量测定的副产物如下:

HMI: 六亚甲基亚胺

AMCPA: 氨基甲基环戊基胺

NEtHMD: N-乙基六亚甲基二胺

DCH: 顺和反二氨基环己烷

BHT: 双(六亚甲基三胺)。

对HMD的选择性以百分数计由下面的关系式给出:  $100 - \text{副产物选择性的总数}$ 。实际上,作为反应溶剂的主要部分的HMD不能非常精确地直接定量测定。相反,可以确信副产物作为整体来说可全部测定。

每个副产物的选择性用该副产物相对于转化的AdN的摩尔百分数来表示。在所进行的全部实施例和对比试验中,AdN的转化程度(和中间产物氨基己腈的转化程度)是100%。选择性可方便地以相对于每摩尔转化的AdN的副产物的微摩尔数表示。

所用的金属化合物参数、所含的二价金属和掺杂金属的性质、这些金属的摩尔比和测定的对HMD和对副产物的选择性列于下面的表1。

表1

| 实施例   | 催化剂 | 用于与二价<br>金属结合的<br>金属M | Ni+M<br>/Cr | Ni/<br>M | S%<br>HMD | S<br>HMI | S<br>AMCPA | S<br>NEtHMD | S<br>DCH | S<br>BHT |
|-------|-----|-----------------------|-------------|----------|-----------|----------|------------|-------------|----------|----------|
| 实施例13 | a   | 无                     | 3           | -        | 99.3      | 200      | 150        | 1650        | 750      | 4000     |
| 实施例14 | b   | 无                     | 5           | -        | 99.4      | 250      | 100        | 1600        | 750      | 2900     |
| 实施例15 | c   | 无                     | 10          | -        | 99.6      | 450      | 100        | 1350        | 700      | 1250     |
| 实施例16 | d   | 无                     | 20          | -        | 99.7      | 150      | 150        | 1550        | 1000     | 300      |
| 实施例17 | e   | Cu                    | 5           | 5        | 98.7      | 900      | 1400       | 1300        | 400      | 8500     |
| 实施例18 | f   | Cu                    | 5           | 10       | 98.9      | 1150     | 1100       | 1350        | 450      | 7850     |
| 实施例19 | g   | Cu                    | 5           | 20       | 99.6      | 550      | 450        | 850         | 650      | 2650     |
| 实施例20 | h   | Zn                    | 5           | 5        | 99.4      | 500      | 900        | 1300        | 600      | 2100     |
| 实施例21 | j   | Zn                    | 5           | 10       | 99.4      | 300      | 450        | 1300        | 1000     | 2300     |
| 实施例22 | k   | Zn                    | 5           | 20       | 99.4      | 300      | 450        | 1300        | 1000     | 2300     |
| CT1   | 阮内镍 | 无                     | 20          | -        | 98.2      | 1100     | 2300       | 3500        | 1400     | 9000     |

### 实施例23 - 24

在相同的操作条件下并采用溶剂介质(2)重复氢化AdN的实施例17 - 22, 同时采用金属化合物(l)和(m)作为催化剂。

结果列于下面表2中。

表2

|          | 实施例23/化合物(l) | 实施例24/化合物(m) |
|----------|--------------|--------------|
| S%HMD    | 99.0         | 99.0         |
| S HMI    | 900          | 550          |
| S AMCPA  | 3000         | 300          |
| S NEtHMD | 1250         | 550          |
| S DCH    | 400          | 500          |
| S BHT    | 3400         | 7600         |

## 对比试验2

制备不包括在本发明中的金属化合物:  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

采用能够使 $\text{Ni}/\text{Al}$ 的摩尔比等于3所需量的硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和硝酸铝 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 制备溶液A, 重复实施例1所述的步骤。

在实施例1所述的各个合成步骤之后, 得到下面的金属化合物:

- 化合物(p): 由 $\text{Ni}$ 和 $\text{Al}$ 氧化物以 $\text{Ni}/\text{Al}$ 的摩尔比 = 3构成的黑色粉末, 其比表面为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 。

## 对比试验3

该金属化合物(p)作为氢化催化剂的用途

在相同的操作条件下并采用溶剂(I)重复氢化AdN的实施例13 - 16, 采用金属化合物(p)作为催化剂。

得到下面的结果:

|             |        |
|-------------|--------|
| S%HMD       | 81.3   |
| S HMI       | 154000 |
| S AMCPA     | 0      |
| S NEtHMD    | 2500   |
| S DCH       | 420    |
| S BHT       | 15300  |
| S ACA*和CVA* | 15000  |

(\*)ACA = 氨基己酰胺; CVA = 氨基戊酰胺

## 实施例25和对比试验4

氢化反应中催化剂的老化

在实施例13 - 22中描述的操作条件下, 采用介质(2)但是在1小时内加入10gAdN来进行一系列AdN的氢化反应, 一方面, 采用本发明( $\text{Ni}/\text{Cr} = 20$ )的化合物(d), 另一方面, 采用用于对比试验1( $\text{Ni}/\text{Cr} = 20$ )的阮内镍。

在加完AdN之后, 测定每一个氢化反应的完成时间Ct1, 即氢吸收过程的持续时间。

在1小时内在分别采用两种催化剂的条件下, 第二次加入10gAdN, 并测定完成时间Ct2。

得到下面的结果:

- 实施例25: Ct1=15分钟(S HMD = 99 %)

Ct2 = 16分钟

- 对比试验4: Ct1=17分钟(S HMD = 98.7 %)

Ct2 = 99分钟

观察到阮内镍催化剂很快失活, 而本发明催化剂的活性恒定不变。