(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103265438 B
(45)授权公告日 2014.11.05

(21)申请号 201310190370.1
(22)申请日 2013.05.22
(73)专利权人 万华化学集团股份有限公司
地址 264002 山东省烟台市幸福南路7号
专利权人 万华化学(宁波)有限公司
(72)发明人 李鑫 陈浩 张聪颖 高山 刘振国 王伟嘉 唐磊 刘志鹏 黎源 姜庆梅 宋锦宏 华卫琦 丁皓
(51)Int.Cl.
C07C 211/36(2006.01)
C07C 209/72(2006.01)
(56)对比文件
US 5196594 A,1993.03.23,摘要,实施例,权利要求书.
CN 1668573 A,2005.09.14,实施例.
CN 101050184 A,2007.10.10,全文.
US 5196594 A,1993.03.23,摘要,实施例,权利要求书.
审查员 刘彦明

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

二氨基二环己基甲烷的制备方法

(57)摘要

本发明公开一种二氨基二苯基甲烷(MDA)加氢制备二氨基二环己基甲烷(H_{12}MDA)的制备方法,首先4,4'-MDA原料进行加氢制备4,4'-H_{12}MDA,当催化剂活性下降,将进料切换为2,4'-MDA和4,4'-MDA的混合物,当转化率稳定后,将进料切换为4,4'-MDA原料。该工艺通过切换进料为2,4'-MDA和4,4'-MDA的混合物,使失活的催化剂在线活化。生产反反体含量为16-24%的4,4'-H_{12}MDA的同时,联产含有2,4'-H_{12}MDA和4,4'-H_{12}MDA的混合物,混合物中2,4'-H_{12}MDA的含量为4-15wt%。

CN 103265438 B

1. 一种二氨基二环已基甲烷的制备方法，包括以下步骤：

1)4,4'-二氨基二苯基甲烷原料在装填催化剂的反应器中进行加氢反应制备 4,4'-二氨基二环已基甲烷，转化率为 98-99.99%；

2)当步骤 1)中的转化率在 90-98%时，切换进料为 2,4'-二氨基二苯基甲烷和 4,4'-二氨基二苯基甲烷的混合物，继续进行加氢反应制备 2,4'-二氨基二环已基甲烷和 4,4'-二氨基二环已基甲烷；

3)当步骤 2)中 2,4'-二氨基二苯基甲烷和 4,4'-二氨基二苯基甲烷的混合物的转化率≥ 90% 并持续 20-40h 后，切换进料为 4,4'-二氨基二苯基甲烷原料，继续加氢反应制备 4,4'-二氨基二环已基甲烷；

所述的 4,4'-二氨基二苯基甲烷原料的组成为 98-100wt% 的 4,4'-二氨基二苯基甲烷、0-2wt% 的 2,4'-二氨基二苯基甲烷、0-1wt% 的 N- 甲基 -4,4'-二氨基二苯基甲烷和 0-1wt% 的其它杂质，以 4,4'-二氨基二苯基甲烷原料总重计；所述的 2,4'-二氨基二苯基甲烷和 4,4'-二氨基二苯基甲烷的混合物的组成为 83-95wt% 的 4,4'-二氨基二苯基甲烷、3-16wt% 的 2,4'-二氨基二苯基甲烷、0-1wt% 的 N- 甲基 -4,4'-二氨基二苯基甲烷和 0-1wt% 的其它杂质，以混合物总重计；所述的催化剂为金属负载型催化剂，其中金属为 VIIIB 族金属的一种或两种或多种，载体为稀土、硅藻土、氧化铝、活性炭、铝酸锂、尖晶石、氧化钛、氧化硅和硅铝氧化物的一种或两种或多种，金属和载体的重量比为 1-10 :100。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的 4,4'-二氨基二苯基甲烷原料的组成为 99-100wt% 的 4,4'-二氨基二苯基甲烷、0-1wt% 的 2,4'-二氨基二苯基甲烷、0-0.5wt% 的 N- 甲基 -4,4'-二氨基二苯基甲烷和 0-0.5wt% 的其它杂质，以 4,4'-二氨基二苯基甲烷原料总重计。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的 2,4'-二氨基二苯基甲烷和 4,4'-二氨基二苯基甲烷的混合物的组成为 85-95wt% 的 4,4'-二氨基二苯基甲烷、5-15wt% 的 2,4'-二氨基二苯基甲烷、0-0.5wt% 的 N- 甲基 -4,4'-二氨基二苯基甲烷和 0-0.5wt% 的其它杂质，以混合物总重计。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的金属负载型催化剂的金属为 Pt、Rh、Ru、Ir 和 Pd 中的一种或两种或多种。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述的金属负载型催化剂为 Rh/Al_2O_3 和 Ru/Al_2O_3 的混合物，其中 Rh 与 Ru 的重量比为 1-50 :1；Rh 的含量为 1-10wt%，以 Rh/Al_2O_3 计；Ru 的含量为 1-10wt%，以 Ru/Al_2O_3 计。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述 Rh 与 Ru 的重量比为 30-40 :1；Rh 的含量为 3-7wt%，以 Rh/Al_2O_3 计；Ru 的含量为 3-7wt%，以 Ru/Al_2O_3 计。

7. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述 Rh 的含量为 4-6wt%，以 Rh/Al_2O_3 计；Ru 的含量为 4-6wt%，以 Ru/Al_2O_3 计。

8. 根据权利要求 5-7 任一项所述的方法，其特征在于，所述 Rh/Al_2O_3 的用量为 0.5-5wt%，以反应器中反应液的总重计。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述 Rh/Al_2O_3 的用量为 1-3wt%，以反应器中反应液的总重计。

10. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述 4,4'-二氨基二苯基甲烷原料的进

料方式为不含或含有溶剂。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述 4,4’-二氨基二苯基甲烷原料的进料方式为含有溶剂，溶液中 4,4’-二氨基二苯基甲烷的浓度为 40-60wt%。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述溶液中 4,4’-二氨基二苯基甲烷的浓度为 50wt%。

13. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述 2,4’-二氨基二苯基甲烷和 4,4’-二氨基二苯基甲烷的混合物的进料方式为不含或含有溶剂。

14. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述 2,4’-二氨基二苯基甲烷和 4,4’-二氨基二苯基甲烷的混合物的进料方式为含有溶剂，溶液中 2,4’-二氨基二苯基甲烷和 4,4’-二氨基二苯基甲烷的总浓度为 40-60wt%。

15. 根据权利要求 14 所述的方法，其特征在于，所述溶液中 2,4’-二氨基二苯基甲烷和 4,4’-二氨基二苯基甲烷的总浓度为 50wt%。

16. 根据权利要求 10-15 任一项所述的方法，其特征在于，所述溶剂为环己烷、二氧六环、四氢呋喃、环己胺、二环己胺、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇和甲基环己烷中的一种或两种或多种。

17. 根据权利要求 16 所述的方法，其特征在于，所述溶剂为四氢呋喃。

18. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤 1）中催化剂对 4,4’-二氨基二苯基甲烷原料的处理能力为 0.4-1g/g cat/min ；所述步骤 2）中催化剂对 2,4’-二氨基二苯基甲烷和 4,4’-二氨基二苯基甲烷的混合物的处理能力为 0.4-1g/g cat/min ；所述加氢反应的反应温度为 100-190℃，反应绝对压力为 5-15MPa。

二氨基二环己基甲烷的制备方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种二氨基二苯基甲烷加氢反应制备二氨基二环己基甲烷的方法，特别是涉及一种连续化制备反反体含量为 16-24% 的 4,4’- 二氨基二环己基甲烷，同时联产含有 2,4’- 二氨基二环己基甲烷和 4,4’- 二氨基二环己基甲烷的混合物的方法，混合物中 2,4’- 二氨基二环己基甲烷的含量为 4-15wt%。

背景技术：

[0002] 二氨基二环己基甲烷（H_{12}MDA）含有 4,4’- 二氨基二环己基甲烷（4,4’-H_{12}MDA）、2,4’- 二氨基二环己基甲烷（2,4’-H_{12}MDA）和 2,2’- 二氨基二环己基甲烷（2,2’-H_{12}MDA）等异构体。其中 4,4’-H_{12}MDA 主要用途是制备新一代性能优越的抗老化聚氨酯二环己基甲烷二异氰酸酯（H_{12}MDI），该类异氰酸酯适合用来制备轻质、性能稳定的聚氨酯涂料和油漆；4,4’-H_{12}MDA 也可作环氧树脂的固化剂和透明尼龙的胺类组分。4,4’-H_{12}MDA 含有反式 - 反式 -、反式 - 顺式 - 和顺式 - 顺式 - 三种构型的异构体，对应简称为反反体、顺反体、顺顺体。

[0003] 二氨基二苯基甲烷（MDA）含有 4,4’- 二氨基二苯基甲烷（4,4’-MDA）、2,4’- 二氨基二苯基甲烷（2,4’-MDA）和 2,2’- 二氨基二苯基甲烷（2,2’-MDA）等异构体。由于芳环的稳定性和空间位阻效应，4,4’-MDA 的加氢难度很大。大部分关于 4,4’-MDA 的催化加氢专利均采用负载的贵金属催化剂，在搅拌釜式反应器或者固定床反应器上，高温高压下进行间歇催化反应，以获得满意的收率和反反体比例。

[0004] EP0231788 公开了一种改进的 4,4’-MDA 的间歇加氢工艺，其采用了 THF 为溶剂，铑和钌的双组分催化剂，在 170-195℃和 700-1500psig 下，制备反反体含量为 17-24% 的 4,4’-H_{12}MDA。但其中并未涉及当催化剂使用较长周期性能下降通过技术手段处理恢复活性的技术方案。

[0005] 关于连续化生产 4,4’-H_{12}MDA 的方法在专利中也有所提及。US20020198409 公开了一种 4,4’-MDA 的连续还原工艺，其在由连续鼓泡塔形成的一连串悬浮液反应器中，采用粉末状负载钌为催化剂，其中钌金属含量为 1-10%，粉末的微孔直径为 5-150μm，反应体系中水含量低于 1%，并以醇类作为溶剂，在 130-200℃和 50-400bar 下，催化反应进行。当催化剂反应活性降低，需要停车使用溶剂对催化剂进行洗涤，从而造成成本上升，不利于生产连续进行。

[0006] US5196594 公开了一种连续化加氢还原 4,4’-MDA 或者 2,4’-MDA、2,2’-MDA 与 4,4’-MDA 混合物的工艺，其在至少一根固定床反应器上，在 100-190℃和 50-350bar 下，以负载钌为催化剂，载体的 BET 表面积约为 70-280m^2/g，平均孔径为 10-320A，可以制备反反体含量为 18.5-23.5% 的 4,4’-H_{12}MDA，在经过 360h 的运转之后，H_{12}MDA 的收率仍然可以达到 93.7%，但是其催化剂每小时原料处理量仅为 0.04-0.1Kg MDA/Kg Cat，而且未提及催化剂活性降低后的活化方法。

[0007] 在 4,4’-HMDA 的连续化生产过程中，当催化剂经过长时间的运转之后，其催化活性和选择性等均有下降。而以上专利并未提及在连续化反应过程中的实时催化剂再生活

化。US3071551 介绍了一种铑催化剂通过加热再生的手段，但该技术方案需要取出催化剂，并且需要增加相应设备来实现，无论是对于间歇方式还是连续化方式都很难实现该过程。US3856862 介绍一种采用单独再生系统再生催化剂的技术方案，其通过专门的管式反应器，在氧气作为氧化剂的条件下，高温加热再生，同样该技术方案需要取出并有专门设备来实现催化剂的再生。

[0008] 现有技术存在以下缺陷：

[0009] 1）催化剂处理能力低，每小时原料处理量仅为 0.04-0.1Kg MDA/Kg Cat。

[0010] 2）催化剂活性降低后，需要停止产品的生产，并且需要单独的设备进行催化剂的活化，增加了投资及成本，不利于连续化生产。

发明内容：

[0011] 本发明提供一种 MDA 加氢反应制备 H_{12}MDA 的方法，该方法将在 4,4'-MDA 加氢制备 4,4'-H_{12}MDA 的反应中活性降低的催化剂进行活化，继续用于制备 4,4'-H_{12}MDA。无需停车，无需提高反应温度，实现在线活化催化剂，联产 4,4'-H_{12}MDA 和 2,4'-H_{12}MDA 的混合物，不降低产能，节约成本。

[0012] 为达到以上目的，本发明的技术方案如下：

[0013] 本发明提供一种 H_{12}MDA 的制备方法，包括以下步骤：

[0014] 1）4,4'-MDA 原料在装填催化剂的反应器中进行加氢反应制备 4,4'-H_{12}MDA，转化率为 98-99.99%；

[0015] 2）当步骤 1）中的转化率在 90-98% 时，优选 95-98%，更优选 96-98%，切换进料为 2,4'-MDA 和 4,4'-MDA 的混合物，继续进行加氢反应制备 2,4'-H_{12}MDA 和 4,4'-H_{12}MDA；

[0016] 3）当步骤 2）中 2,4'-MDA 和 4,4'-MDA 的混合物的转化率≥ 90% 并持续 20-40h 后，切换进料为 4,4'-MDA 原料，继续加氢反应制备 4,4'-H_{12}MDA。

[0017] 本发明所述的步骤 1）中原料的平均停留时间为 30-90min，催化剂的处理能力为 0.4-1g MDA/g cat/min，H_{12}MDA 的收率为 85-95%，其中反反体占 4,4'-H_{12}MDA 的 16-24%。

[0018] 本发明所述的步骤 2）中 2,4'-MDA 和 4,4'-MDA 的混合物的平均停留时间为 30-90min，催化剂的处理能力为 0.4-1g MDA/g cat/min，2,4'-MDA 和 4,4'-MDA 的混合物的转化率≥ 90%，H_{12}MDA 的收率为 50-80%，其中反反体占 4,4'-H_{12}MDA 的 16-24%。

[0019] 本发明所述的步骤 3）中切换进料后，转化率为 98-99.99%，H_{12}MDA 的收率为 85-95%，其中反反体占 4,4'-H_{12}MDA 的 16-24%。

[0020] 本发明所述的转化率 =（反应物中 MDA 的质量 - 产物中 MDA 的质量）/ 反应物中 MDA 的质量 ×100%

[0021] 本发明所述的 H_{12}MDA 的收率 = 产物中 H_{12}MDA 的摩尔量 / 反应物中 MDA 的摩尔量 ×100%

[0022] 本发明所述的步骤 1）中催化剂为金属负载型催化剂，其中金属为 VIIIB 族金属的一种或两种或多种，优选 Pt、Rh、Ru、Ir 和 Pd 中的一种或两种或多种，载体为稀土、硅藻土、氧化铝、活性炭、铝酸锂、尖晶石、氧化钛、氧化硅和硅铝氧化物的一种或两种或多种，金属和载体的重量比为 1-10 :100。

[0023] 本发明所述的催化剂优选为 Rh/Al_2O_3 和 Ru/Al_2O_3 的混合物，其中 Rh 与 Ru 的重量

比为 1-50 :1，优选 30-40 :1，Rh 的含量为 1-10wt%，优选 3-7wt%，更优选 4-6wt%，以 Rh/Al_2O_3 计，Ru 的含量为 1-10wt%，优选 3-7wt%，更优选 4-6wt%，以 Ru/Al_2O_3 计。

[0024] 本发明所述的反应器为单个反应釜或串联的多个反应釜或固定床，优选单个反应釜或串联的多个反应釜。当采用单个反应釜或串联的多个反应釜时，本发明所述的步骤 1）中催化剂对 4,4'-MDA 原料的处理能力为 0.4-1g MDA/g cat/min，本发明所述的步骤 2）中催化剂对 2,4'-MDA 和 4,4'-MDA 的混合物的处理能力为 0.4-1g MDA/gcat/min。反应釜中 Rh/Al_2O_3 的用量为 0.5-5wt%，优选 1-3wt%，以反应釜中反应液的总重计。

[0025] 当采用固定床时，本发明所述的步骤 1）中 4,4'-MDA 原料的空速为 0.4-1g MDA/gcat/min，本发明所述的步骤 2）中 2,4'-MDA 和 4,4'-MDA 的混合物的空速为 0.4-1gMDA/g cat/min。

[0026] 本发明所述的步骤 1）和步骤 3）中 4,4'-MDA 原料的组成为 98-100wt% 的 4,4'-MDA、0-2wt% 的 2,4'-MDA、0-1wt% 的 N- 甲基 -4,4'- 二氨基二苯基甲烷（$N-CH_3$-4,4'-MDA）和 0-1wt% 的其它杂质，以 4,4'-MDA 原料总重计；优选为 99-100% 的 4,4'-MDA、0-1wt% 的 2,4'-MDA、0-0.5wt% 的 $N-CH_3$-4,4'-MDA 和 0-0.5wt% 的其它杂质，以 4,4'-MDA 原料总重计。

[0027] 本发明所述的步骤 2）的 2,4'-MDA 和 4,4'-MDA 的混合物的组成为 83-95wt% 的 4,4'-MDA、3-16wt% 的 2,4'-MDA、0-1wt% 的 $N-CH_3$-4,4'-MDA 和 0-1wt% 的其它杂质，以混合物总重计；优选为 85-95wt% 的 4,4'-MDA、5-15wt% 的 2,4'-MDA、0-0.5wt% 的 $N-CH_3$-4,4'-MDA 和 0-0.5wt% 的其它杂质，以混合物总重计。

[0028] 本发明所述的步骤 1）、2）、3）中加氢反应的反应温度为 100-190 ℃，优选 160-180℃；反应绝对压力为 5-15MPa，优选 6-10MPa。

[0029] 本发明所述的步骤 1）、步骤 3）中 4,4'-MDA 原料可以在无溶剂的条件进料，但是优选与溶剂混合形成溶液进料，溶液中 4,4'-MDA 的浓度为 40-60wt%，优选为 50wt%。

[0030] 本发明所述的步骤 2）中 2,4'-MDA 和 4,4'-MDA 的混合物可以在无溶剂的条件下进行，但是优选与溶剂混合形成溶液进料，溶液中 2,4'-MDA 和 4,4'-MDA 的总浓度为 40-60wt%，优选为 50wt%。

[0031] 本发明所述的溶剂包括环己烷、二氧六环、四氢呋喃、环己胺、二环己胺、甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、2- 丁醇和甲基环己烷中的一种或两种或多种，优选四氢呋喃（THF）。

[0032] 当本发明所述的步骤 3）中催化剂活性下降时，本发明所述催化剂的活化步骤 2）可以重复进行，直至催化剂无法通过本发明所述的活化步骤 2）恢复其活性，无法满足生产的要求，此时失活的催化剂可以采用本技术领域的现有技术进行活化，如 US3071551、US3856862 中公开的方法，活化后的催化剂可以继续用于 MDA 加氢制备 H_{12}MDA。

[0033] 由于该催化体系是一个气 - 液 - 固三相反应体系，氢气需要通过很好地传质作用从气相转移到催化剂表面上，形成活性氢，从而在催化剂表面与底物接触，消耗表面的活性氢完成加氢反应。由于单位催化剂的加氢能力是有限的，当进料速度超过了催化剂的处理能力，随着原料的不断加入，催化剂表面活性氢的消耗速率大于生成速率，催化剂一直处于缺氢状态，最终导致催化剂活性不断下降。由于 2,4'-MDA 的空间位阻效应，其加氢活性明显低于 4,4'-MDA，因此当长时间通入 4,4'-MDA 使催化剂活性下降时，可以通过切换进料含 2,4'-MDA 的原料，降低加氢反应速率，从而使催化剂表面的活性氢再生能力大于其消耗能

力，进而使催化剂的活性得到恢复。与传统的H_{12}MDA连续化过程催化剂再生工艺相比，通过切换进料组成，不断失活的催化剂可以在连续化反应过程中进行在线活化，减少了设备投资成本，同时还可以连续化生产2,4'-H_{12}MDA，大大提高了催化剂的催化效率。

[0034] 本发明的积极效果：

[0035] 1. 本发明的催化剂处理能力高，催化剂的处理能力为0.4-1g MDA/g cat/min，当以4,4'-MDA为原料时，转化率为98-99.99%，H_{12}MDA的收率为85-95%，其中反反体占4,4'-H_{12}MDA的16-24%；当以2,4'-MDA和4,4'-MDA的混合物为原料时，混合物的转化率≥90%，H_{12}MDA的收率为50-80%，其中反反体占4,4'-H_{12}MDA的16-24%。

[0036] 2. 提供了一种连续化制备反反体含量为16-24%的4,4'-H_{12}MDA，同时联产含有2,4'-H_{12}MDA和4,4'-H_{12}MDA的混合物的方法，混合物中2,4'-H_{12}MDA的含量为4-15wt%，大大提高了催化剂的催化效率。

[0037] 3. 可以将长时间运转失活的催化剂在线活化，简化工艺设计流程，并节省生产成本。

具体实施例：

[0038] 下面结合实施例，对本发明予以进一步的说明，但本发明不限于所列出的实施例。

[0039] 4wt%Rh/Al_2O_3和5wt%Ru/Al_2O_3均购自庄信万丰公司，

[0040] 4,4'-MDA原料来自万华Wanamine MDA-100，

[0041] 含15wt%2,4'-MDA的MDA混合物万华自产，

[0042] 含10wt%和5wt%2,4'-MDA的MDA混合物由万华自产的15wt%2,4'-MDA与Wanamine MDA-100调配制得。

[0043] 各原料的主要组成见表1。

[0044] 表1各原料的主要组成

[0045]

原料	4,4'-MDA /wt%	2,4'-MDA /wt%	N-CH_3-4,4' -MDA /wt%	其它 /wt%
4,4'-MDA 原料	99.5	-	0.35	0.15
含 5wt% 2,4'-MDA 的 MDA 混合物	94.5	5	0.36	0.14
含 10wt% 2,4'-MDA 的 MDA 混合物	89.5	10	0.35	0.15
含 15wt% 2,4'-MDA 的 MDA 混合物	84.5	15	0.35	0.15

[0046] 气相色谱为安捷伦公司 6890 系列,DB 毛细管色谱柱,FID 检测器温度为 300℃,起始柱温为 160℃,10℃ /min 升至 300℃,停留 20min。

[0047] 实施例 1

[0048] 在体积为 2L 的高压釜中,加入 10g 含 4wt%Rh/Al_2O_3 和 0.2g 含 5wt%Ru/Al_2O_3 催化剂,同时加入 700gTHF。常温下,分别用 10bar (绝对压力) 的 N_2 和 H_2 置换三次后,再用 H_2 补压至 45-50bar (绝对压力)。在 180℃和 8MPa (绝对压力) 下,进料速度和出料速度均为 10g/min,首先以 4,4'-MDA 原料的 THF 溶液(THF 占 50wt%,以溶液总重计)进料。实验过程中,定时取样,并对样品进行气相色谱分析,结果见表 2。

[0049] 从表 2 中可以看出,当 MDA 转化率下降至 96.66% 时,切换进料为含 5wt%2,4'-MDA 的 MDA 混合物的 THF 溶液(THF 占 50wt%,以溶液总重计),当混合物的 MDA 转化率维持在 93-95% 并持续 20h 后,切换进料为 4,4' -MDA 原料的 THF 溶液(THF 占 50wt%,以溶液总重计)。当 MDA 转化率下降至 96.73% 时,切换进料为含 5wt%2,4'-MDA 的 MDA 混合物的 THF 溶液(THF 占 50wt%,以溶液总重计)。当混合物的 MDA 转化率维持在 93-94% 并持续 20h 后,切换进料为 4,4' -MDA 原料的 THF 溶液(THF 占 50wt%,以溶液总重计)。通过两次切换含 5wt%2,4'-MDA 的 MDA 混合物溶液,经过 180h 的反应时间后,催化剂仍然维持着很高的活性,在进料为 4,4' -MDA 原料时,转化率仍然在 98% 以上,H_{12}MDA 的收率仍然在 85% 以上。

[0050] 表 2 实施例 1 的连续化反应结果

[0051]

反应时间(h)	MDA 转化率（%）	H_{12}MDA 收率(%)	2,4'-H_{12} MDA/H_{12} MDA (%)	反反体占 4,4'-H_{12} MDA含量(%)	高沸物收率(%)
进料为 4,4'-MDA 原料的 THF 溶液					
10	97.12	84.34	-	18.55	3.12
20	98.94	90.12	-	19.04	5.37
30	99.11	90.78	-	18.92	5.31
40	99.02	90.24	-	19.17	5.81
50	96.66	81.43	-	18.12	5.12
切换进料为含 5wt% 2,4'-MDA 的 MDA 混合物的 THF 溶液					
60	93.93	73.6	4.23	19.57	5.78
70	94.85	74.57	4.18	20.13	5.98
80	94.91	74.05	4.25	20.45	6.23
切换进料为 4,4'-MDA 原料的 THF 溶液					
90	98.41	86.17	-	19.24	8.15
100	98.45	86.45	-	19.84	8.38
110	98.42	86.29	-	19.56	8.46
120	96.73	79.32	-	19.04	8.57
切换进料为含 5wt% 2,4'-MDA 的 MDA 混合物的 THF 溶液					
130	93.74	72.89	4.21	20.35	8.37
150	93.62	72.89	4.34	20.48	8.26
切换进料为 4,4'-MDA 原料的 THF 溶液					
160	98.33	85.89	-	19.22	8.57
180	98.41	85.67	-	19.38	8.66

[0052] 实施例 2

[0053] 在体积为 2L 的高压釜中，加入 5g 含 4wt%Rh/Al_2O_3 和 0.13g 含 5wt%Ru/Al_2O_3 催化

剂，同时加入 600gTHF。常温下，分别用 10bar（绝对压力）的 N_2 和 H_2 置换三次后，再用 H_2 补压至 80-85bar（绝对压力）。在 170℃和 12MPa（绝对压力）下，进料速度和出料速度均为 10g/min，首先以 4,4'-MDA 原料的 THF 溶液（THF 占 50wt%，以溶液总重计）进料。实验过程中，定时取样，并对样品进行气相色谱分析，结果见表 3。

[0054] 从表 3 中可以看出，当 MDA 转化率下降至 96.21% 时，切换进料为含 10wt%2,4'-MDA 的 MDA 混合物的 THF 溶液（THF 占 50wt%，以溶液总重计）。当混合物的 MDA 转化率维持在 93-95% 并持续 30h 后，切换进料为 4,4'-MDA 原料的 THF 溶液（THF 占 50wt%，以溶液总重计）。当 MDA 转化率下降至 96.11% 时，切换进料为含 10wt%2,4'-MDA 的 MDA 混合物的 THF 溶液（THF 占 50wt%，以溶液总重计）。当混合物的 MDA 转化率维持在 93-94% 并持续 20h 后，切换进料为 4,4'-MDA 原料的 THF 溶液（THF 占 50wt%，以溶液总重计）。通过两次切换含 10wt%2,4'-MDA 的 MDA 混合物溶液，经过 240h 的反应时间后，催化剂仍然维持着很高的活性，在进料为 4,4'-MDA 原料时，MDA 转化率在 98% 以上，H_{12}MDA 的收率在 85% 以上。然而，经过 260h 的反应后，虽然 MDA 的转化率仍达到 98.45%，但是由于催化剂的选择性下降，导致高沸物的收率升高到 8.57%。

[0055] 表 3 实施例 2 的连续化反应结果

[0056]

反应时间(h)	MDA 转化率（%）	H_{12}MDA 收率(%)	2,4'-H_{12} MDA/H_{12} MDA (%)	反反体占 4,4'-H_{12} MDA含量(%)	高沸物收率(%)
进料为 4,4'-MDA 原料的 THF 溶液					
10	98.78	90.05	-	18.35	3.08
20	98.50	90.28	-	18.62	5.26
40	99.01	90.62	-	18.77	5.15
60	98.75	90.32	-	19.05	5.62
80	96.21	82.93	-	18.07	5.79
切换进料为含 10wt% 2,4'-MDA 的 MDA 混合物的 THF 溶液					
90	93.93	72.02	8.73	20.23	5.25
100	93.85	71.87	8.60	21.01	5.52
120	94.11	71.52	8.72	20.65	5.13
切换进料为 4,4'-MDA 原料的 THF 溶液					
130	98.27	85.57	-	19.32	8.01
150	98.18	85.34	-	19.75	8.23
170	98.32	86.07	-	19.49	8.28
190	96.11	78.21	-	19.02	8.49
切换进料为含 10wt% 2,4'-MDA 的 MDA 混合物的 THF 溶液					
200	93.34	71.08	8.58	20.56	8.22
220	93.02	70.32	8.60	20.69	8.15
切换进料为 4,4'-MDA 原料的 THF 溶液					
240	98.31	85.35	-	20.81	8.41
260	98.45	84.17	-	20.92	8.57

[0057] 实施例 3

[0058] 在体积为 2L 的高压釜中，加入 15g 含 4wt%Rh/Al_2O_3 和 1g 含 5wt%Ru/Al_2O_3 催化剂，

同时加入500gTHF。常温下，分别用10bar（绝对压力）的N_2和H_2置换三次后，再用H_2补压至70-75bar（绝对压力）。在180℃和10MPa（绝对压力）下，进料速度和出料速度均为15g/min，首先以4,4'-MDA原料的THF溶液（THF占50wt%，以溶液总重计）。实验过程中，定时取样，并对样品进行气相色谱分析，结果见表4。

[0059] 从表4可以看出，当MDA转化率下降至96.95%时，切换进料为含15wt%2,4'-MDA的MDA混合物的THF溶液（THF占50wt%，以溶液总重计）。当混合物的MDA转化率维持在91-92%并持续20h后，切换进料为4,4'-MDA原料的THF溶液（THF占50wt%，以溶液总重计）。当MDA转化率下降至96.14%时，切换进料为含15wt%2,4'-MDA的MDA混合物的THF溶液（THF占50wt%，以溶液总重计）。当混合物的MDA转化率维持在91-92%并持续20h后，切换进料为4,4'-MDA原料的THF溶液（THF占50wt%，以溶液总重计）。通过两次切换含15wt%2,4'-MDA的MDA混合物溶液，经过160h的反应时间后，在进料为4,4'-MDA原料时，虽然MDA转化率仍达到98.07%，但是由于催化剂的选择性下降，导致高沸物的收率升高到8.92%，所以H_{12}MDA的收率降至84.62%。

[0060] 表4实施例3的连续化反应结果

[0061]

反应时间(h)	MDA 转化率(%)	H_{12}MDA 收率 (%)	2,4'-H_{12} MDA/H_{12} MDA (%)	反反体占 4,4'-H_{12} MDA含量(%)	高沸物收率(%)
进料为 4,4'-MDA 原料的 THF 溶液					
10	97.57	85.35	-	18.63	3.26
20	99.16	90.45	-	18.94	5.16
30	99.23	90.34	-	18.59	5.81
40	99.18	90.03	-	19.01	6.05
50	96.95	80.82	-	18.07	5.68
切换进料为含 15wt% 2,4'-MDA 的 MDA 混合物的 THF 溶液					
60	91.72	67.36	12.23	21.76	5.63
70	91.64	68.24	12.40	21.13	5.54
80	91.75	68.58	12.64	21.45	5.23
切换进料为 4,4'-MDA 原料的 THF 溶液					
90	98.11	86.47	-	19.89	8.56
100	98.47	85.52	-	19.62	9.12
110	98.35	85.87	-	19.48	8.42
120	96.14	77.58	-	19.26	8.52
切换进料为含 15wt% 2,4'-MDA 的 MDA 混合物的 THF 溶液					
130	91.61	65.38	12.42	21.51	8.58
150	91.58	65.02	12.41	21.48	8.81
切换进料为 4,4'-MDA 原料的 THF 溶液					
160	98.07	84.62	-	19.76	8.92
180	98.15	84.57	-	19.58	9.09

[0062] 对比例 1

[0063] 在体积为 2L 的高压釜中，加入 10g 含 4wt%Rh/Al_2O_3 和 0.2g 含 5wt%Ru/Al_2O_3 催化

剂，同时加入 700g 四氢呋喃。常温下，分别用 10bar（绝对压力）的 N_2 和 H_2 置换三次后，再用 H_2 补压至 45-50bar（绝对压力）。在 180℃和 8MPa（绝对压力）下，将 4,4’-MDA 原料的 THF 溶液（THF 占 50wt%，以溶液总重计）以 10g/min 的速度通入反应釜中，同时出料泵以 10g/min 的速度进行出料。实验过程中，定时对出料取样，并对样品进行气相色谱分析，结果见表 5。

[0064] 表 5 对比例 1 的连续化反应结果

[0065]

反应时间 (h)	MDA 转化率 (%)	H_{12}MDA 收率 (%)	反反体占 4,4’-H_{12}MDA 含量 (%)	高沸物收率 (%)
10	97.26	85.29	18.78	3.32
15	98.84	89.01	18.84	4.37
20	99.14	90.78	18.92	5.34
25	99.02	91.22	19.17	5.31
30	98.66	90.35	18.52	5.58
35	99.02	90.18	18.79	5.55
40	99.16	91.16	19.06	5.21
45	97.48	85.83	18.29	5.12
50	96.24	80.27	18.38	5.17
55	94.24	65.34	16.16	3.65
60	85.33	48.33	15.34	3.23
65	76.35	30.82	15.18	3.17

[0066] 从表 5 中可以看到，当反应时间在 45h 时，催化剂活性降低，继续反应，MDA 转化率及 H_{12}MDA 收率继续降低，催化剂活性下降明显。