



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103429563 B

(45)授权公告日 2017.03.29

(21)申请号 201280014093.2

(22)申请日 2012.03.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103429563 A

(43)申请公布日 2013.12.04

(30)优先权数据
11159147.5 2011.03.22 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.09.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/055024 2012.03.21

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/126956 DE 2012.09.27

(73)专利权人 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 C·米勒
W·马格莱恩 P·库巴内克
T·海德曼 J-P·梅尔德
T·克鲁格 O·贝

(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.
C07C 209/48(2006.01)

(56)对比文件
CN 101443306 A, 2009.05.27, 说明书全文.
CN 1245162 A, 2000.02.23, 说明书全文.
CN 101443306 A, 2009.05.27, 说明书全文.
US 5371292 A, 1994.12.06, 说明书全文.

审查员 安玲玲

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

氢化腈类的方法

(57)摘要

本发明涉及一种借助氢气在催化剂存在下在其中所述催化剂以固定床设置的反应器中氢化腈类的方法。本发明的特征在于该反应器中的横截面载荷为5-50kg/(m²s)。本发明进一步涉及一种由根据本发明制备的胺类制备异佛尔酮二胺(IPDA)或N,N-二甲氨基丙胺(DMAPA)的次级产物的方法。

1. 一种借助氢气在催化剂存在下在其中所述催化剂以固定床设置的反应器中氢化腈类的方法,其中所述反应器中的横截面载荷为 $10\text{--}20\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$,所述腈类为3-(二甲氨基)丙腈以及异佛尔酮腈和/或异佛尔酮腈亚胺。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述固定床为由松散的负载型或非负载型成型体构成的催化剂床。

3. 根据权利要求2的方法,其中所述成型体以片、环、圆柱体、球或星形挤出物形式使用。

4. 根据权利要求2的方法,其中所述成型体

-在球的情况下具有 $0.1\text{--}10\text{mm}$ 的球直径,或

-在棒或圆柱体的情况下长度:直径之比为 $2:1\text{--}20:1$ 且直径为 $0.1\text{--}10\text{mm}$,或

-在片的情况下所述片的直径 D 为 $1\text{--}10\text{mm}$ 且所述片的高度 h 与直径之比为 $1:1\text{--}1:5$,或

-在所有其他几何结构的情况下所述成型体具有 $0.1\text{--}2\text{mm}$ 的当量直径 $L=1/a'$,其中 a' 为以 $\text{mm}_s^2/\text{mm}_p^3$ 计的每单位体积的外表面积,其中

$$a' = \frac{A_p}{V_p},$$

其中 A_p 为以 mm_s^2 计的所述成型体的外表面积且 V_p 为以 mm_p^3 计的所述成型体的体积。

5. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中所述床的堆密度为 $0.1\text{--}3\text{kg}/\text{l}$ 。

6. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述催化剂包含Co或Ni。

7. 根据权利要求1-6中任一项的方法,其中所述催化剂通过还原催化剂前体而生产。

8. 根据权利要求1-7中任一项的方法,其中将部分来自所述氢化反应器的输出物(部分输出物)作为再循环料流再循环到所述反应器中(循环料流)且循环料流与供入的进料流之比为 $0.5:1\text{--}250:1$ 。

9. 根据权利要求1-8中任一项的方法,其中所述氢化在压力为 $15\text{--}85$ 巴和/或温度为 $70\text{--}150^\circ\text{C}$ 下进行。

10. 根据权利要求1-9中任一项的方法,其中该方法在竖式反应器、管式反应器或管壳式反应器中进行。

11. 根据权利要求10的方法,其中所述管式反应器的高度与直径之比为 $1:1\text{--}500:1$ 。

12. 根据权利要求1-11中任一项的方法,其中在所述催化剂床上的压差小于 1000 毫巴/m。

13. 根据权利要求1-12中任一项的方法,其中将异佛尔酮腈亚胺或3-(二甲氨基)丙腈用作腈。

14. 根据权利要求1-13中任一项的方法,其中将异佛尔酮腈亚胺用作腈且将通过氢化制备的异佛尔酮二胺用于制备环氧树脂和涂料用硬化剂、特种聚酰胺、聚氨酯和染料的另一工艺步骤中。

15. 根据权利要求1-13中任一项的方法,其中将3-(二甲氨基)丙腈用作腈且将通过氢化制备的N,N-二甲氨基丙胺用于生产表面活性物质、皂类、化妆品、洗发水、卫生产品、洗涤剂 and 作物保护剂的另一工艺步骤中。

氢化腈类的方法

[0001] 本申请将2011年3月22日提交的美国临时申请61/466016作为参考引入。

[0002] 本发明涉及借助氢气在催化剂存在下在其中该催化剂以固定床设置的反应器中氢化腈类的连续方法,其中该反应器中的横截面负载为5-50kg/(m²s)。

[0003] 本发明进一步涉及一种由根据本发明制备的胺类制备异佛尔酮二胺(IPDA)或N,N-二甲氨基丙胺(DMAPA)的下游产物的方法。

[0004] 在腈类氢化形成相应胺中,通常必须实现所用腈类的高转化率,因为未反应的或仅部分反应的腈难以分离,可能发生次级反应并且可能在随后的应用中导致不希望的性能如臭味和变色。此外,通常希望在由伯腈形成伯胺方面实现高选择性并避免形成仲胺和叔胺。

[0005] 腈类的氢化通常通过在贵金属如Pt、Pd或铑或Co和Ni催化剂上催化氢化而进行(例如参见“Amines, Aliphatic”, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000年6月15日在线公布, DOI:10.1002/14356007.a02_001)。

[0006] 该方法通常以悬浮模式或在固定床反应器中进行。

[0007] 在悬浮模式中,所用催化剂必须与反应混合物分离,以使经济方法成为可能。该分离伴有工艺工程成本。

[0008] 当使用基于Co、Ni或Cu的催化剂时,在固定床中的氢化中通常需要非常高的温度和压力,以降低仲胺和叔胺的形成,这二者可能通过伯胺与部分氢化的腈(=亚胺中间体)反应而形成。

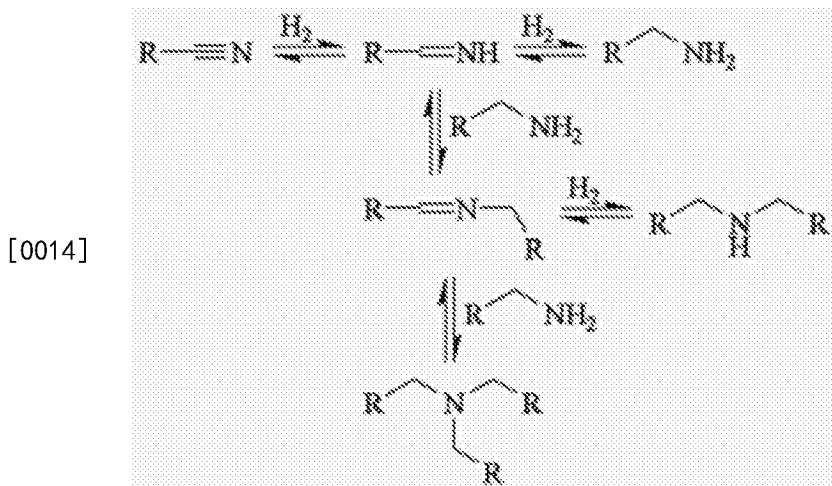
[0009] 例如,EP-449089公开了在250巴下将异佛尔酮腈氢化成异佛尔酮二胺,而WO2007/128803描述了在180巴下将N,N-二甲氨基丙腈(DMAPN)氢化成N,N-二甲氨基丙胺(DMAPA)。

[0010] 这些剧烈的反应条件可能增加其他不希望的副产物形成且要求高的材料成本和确保安全成本。

[0011] 本发明的目的是要提供一种氢化有机腈化合物的固定床方法,该方法使得可以在较温和的反应条件下,即尤其在较低的压力和/或温度下使用氢化催化剂,尤其是包含Cu、Co和Ni的催化剂。本发明的另一目的是要提供一种固定床方法,其中可以在腈的氢化中实现高产率和高选择性并且此外该方法实施起来是经济的。

[0012] 具体而言,应降低例如可能通过未反应的胺与部分氢化的腈(=亚胺中间体)根据方案1反应而形成的仲胺和叔胺的形成。

[0013] 方案1:



[0015] 根据本发明,该目的通过借助氢气在催化剂存在下在其中该催化剂以固定床设置的反应器中氢化腈类的连续方法实现,其中该反应器中的横截面载荷为5-50kg/(m²s)。

[0016] 在本发明方法中氢化腈类。

[0017] 优选在本发明方法中使用具有1-30个,尤其是2-18个或2-8个碳原子的脂族单腈、二腈和/或三腈(线性或支化的)或具有6-20个,尤其是6-12个碳原子的脂环族单腈和二腈或具有1-30个,尤其是2-8个碳原子的 α -、 β -或 ω -氨基腈或烷氧基腈。

[0018] 还优选使用具有6-18个碳原子的芳族腈。上述单腈、二腈或三腈可以是单取代或多取代的。

[0019] 特别优选的单腈是用于制备乙胺的乙腈,用于制备丙胺的丙腈,用于制备丁胺的丁腈,用于制备月桂胺的月桂腈,用于制备硬脂胺的硬脂腈,用于制备N,N-二甲氨基丙胺(DMAPA)的N,N-二甲氨基丙腈(DMAPN)以及用于制备苄胺的苄腈。

[0020] 特别优选的二腈是用于制备六亚甲基二胺(HMD)和/或6-氨基己腈(ACN)的己二腈(ADN),用于制备2-甲基戊二胺的2-甲基戊二腈,用于制备1,4-丁二胺的丁二腈以及用于制备八亚甲基二胺的辛二腈。

[0021] 特别优选的环状腈是用于制备异佛尔酮二胺的异佛尔酮腈亚胺(IPNI)和/或异佛尔酮腈(IPN)和用于制备间苯二亚甲基二胺的间苯二腈。

[0022] 特别优选的 β -氨基腈为用于制备1,3-二氨基丙烷或烷基胺、烷基二胺或链烷醇胺在丙烯腈上的加成产物的氨基丙腈。因此,可以将乙二胺和丙烯腈的加成产物转化成相应的二胺。例如,可以将3-(2-氨基乙基)氨基丙腈转化成3-(2-氨基乙基)氨基丙胺并且可以将3,3'-(亚乙基二氨基)二丙腈或3-[2-(3-氨基丙基氨基)乙基氨基]丙腈转化成N,N'-二(3-氨基丙基)乙二胺。

[0023] 特别优选的 ω -氨基腈是用于制备六亚甲基二胺的氨基己腈。

[0024] 进一步特别优选的 α -腈类—已知为“扩充剂腈”(extender nitriles)—是用于制备二亚乙基三胺的亚氨基二乙腈(IDAN)以及用于制备乙二胺(EDA)和二亚乙基三胺(DETA)的氨基乙腈(AAN)。

[0025] 优选三腈为三乙腈胺(trisacetonitrilamine)。

[0026] 非常特别优选在本发明方法中使用N,N-二甲氨基丙腈(DMAPN)制备N,N-二甲氨基丙胺(DMAPA),使用己二腈(ADN)制备六亚甲基二胺(HMD)或6-氨基己腈(6-ACN)和HMD以及

使用异佛尔酮腈亚胺制备异佛尔酮二胺。

[0027] 在特别优选的实施方案中,在本发明方法中使用N,N-二甲氨基丙腈(DMAPN)制备N,N-二甲氨基丙胺(DMAPA)。

[0028] 在进一步特别优选的实施方案中,在本发明方法中使用异佛尔酮腈亚胺制备异佛尔酮二胺并且在进一步特别优选的实施方案中使用己二腈(ADN)制备六亚甲基二胺(HMD)或制备6-氨基己腈(6-ACN)和HMD。

[0029] 作为还原剂可以使用氢气或含氢气体。通常使用工业级氢气。氢气还可以以含氢气体形式使用,即与其他惰性气体如氮气、氦气、氩气、氙气或二氧化碳混合使用。作为含氢气体,可以使用例如重整装置废气、炼油厂气等,只要这些气体对所用氢化催化剂而言不包含任何催化剂毒物,例如CO。然而,优选在该方法中使用纯氢气或基本纯氢气,例如含量大于99重量%氢气,优选大于99.9重量%氢气,特别优选大于99.99重量%氢气,尤其是大于99.999重量%氢气的氢气。

[0030] 在通过还原腈制备胺的本发明方法中,氢化任选可以在加入氨下进行。在该方法中优选使用纯氨,优选含量大于99重量%氨,特别优选大于99.9重量%氨的氨。

[0031] 作为将腈官能团氢化相应胺的催化剂,尤其可以使用包含一种或多种周期表第8过渡族的元素(Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt),优选Fe、Co、Ni、Ru或Rh,特别优选Co或Ni作为活性组分的催化剂。进一步优选的活性成分是Cu。

[0032] 上述催化剂可以以常规方式掺杂促进剂,例如铬、铁、钴、锰、钼、钛、锡、碱金属族的金属、碱土金属族的金属和/或磷。

[0033] 作为催化剂可能优选使用通过沥滤(活化)氢化活性金属和其他组分(优选Al)的合金而得到的骨架催化剂(也称为**Raney**[®]类型,下文还称为阮内催化剂)。优选使用阮内镍催化剂或阮内钴催化剂。

[0034] 此外,优选将负载型Pd或Pt催化剂用作催化剂。优选的载体材料是活性炭、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂和SiO₂。

[0035] 在非常优选的实施方案中,在本发明方法中使用通过还原催化剂前体生产的催化剂。

[0036] 催化剂前体包含活性组合物,后者包含一种或多种催化活性组分、任选促进剂和任选载体材料。

[0037] 催化活性组分为上述金属的含氧化合物,例如其金属氧化物或氢氧化物,例如CoO、NiO、CuO和/或其混合氧化物。

[0038] 对本专利申请而言,术语“催化活性组分”用于上述含氧金属化合物,但并不意欲用来表示这些含氧化合物本身是催化活性的。催化活性组分通常仅在还原之后在本发明反应中显示催化活性。

[0039] 特别优选催化剂前体,如

[0040] 公开于EP-A-0636409中且在用氢气还原之前包含以CoO计算为55-98重量%的Co,以H₃PO₄计算为0.2-15重量%的磷,以MnO₂计算为0.2-15重量%的锰以及以M₂O(M=碱金属)计算为0.2-5.0重量%的碱金属的氧化物混合物,或者

[0041] 公开于EP-A-0742045中且在用氢气还原之前包含以CoO计算为55-98重量%的Co,以H₃PO₄计算为0.2-15重量%的磷,以MnO₂计算为0.2-15重量%的锰以及以M₂O(M=碱金属)计

算为0.05-5重量%的碱金属的氧化物混合物,或

[0042] 公开于EP-A-696572中且在用氢气还原之前包含20-85重量%ZrO₂,以CuO计算为1-30重量%的铜的含氧化合物,以NiO计算为30-70重量%的镍的含氧化合物,以MoO₃计算为0.1-5重量%的钼的含氧化合物以及以Al₂O₃或MnO₂计算为0-10重量%的铝和/或锰的含氧化合物的氧化物混合物,例如公开于上文第8页中的催化剂,其组成为31.5重量%ZrO₂,50重量%NiO,17重量%CuO和1.5重量%MoO₃,或

[0043] 公开于EP-A-963975且在用氢气还原之前包含22-40重量%ZrO₂,以CuO计算为1-30重量%的铜的含氧化合物,以NiO计算为15-50重量%的镍的含氧化合物,Ni:Cu的摩尔比大于1,以CoO计算为15-50重量%的钴的含氧化合物,以Al₂O₃或MnO₂计算为0-10重量%的铝和/或锰的含氧化合物并且不含钼的含氧化合物的氧化物混合物,例如公开于上文第17页中的催化剂A,其组成为以ZrO₂计算为33重量%的Zr,以NiO计算为28重量%的Ni,以CuO计算为11重量%的Cu以及以CoO计算为28重量%的Co。

[0044] 催化剂或催化剂前体优选以成型体形式用于本发明方法中。

[0045] 合适的成型体为具有任何几何结构或形状的成型体。优选的成型体是片、环、圆柱体、星形挤出物、货车轮或球,特别优选片、环、圆柱体、球或星形挤出物。非常特别优选棒形。

[0046] 在球的情况下,球的直径优选为10mm或更小,特别优选4mm或更小,非常特别优选3mm或更小,尤其是2.5mm或更小。

[0047] 在优选实施方案中,在球的情况下球的直径优选为0.1-10mm,特别优选0.5-4mm,非常特别优选1-3mm,尤其是1.5-2.5mm。

[0048] 在棒或圆柱体的情况下,长度:直径之比优选为1:1-20:1,特别优选1:1-14:1,非常特别优选1:1-10:1,尤其是1:2-6:1。

[0049] 棒或圆柱体的直径优选为10mm或更小,特别优选5mm或更小,非常特别优选3mm或更小,尤其是2.5mm或更小。

[0050] 在优选实施方案中,棒或圆柱体的直径优选为0.1-10mm,特别优选0.5-3mm,非常特别优选1-2.5mm,尤其是1.5-2.5mm。

[0051] 在片的情况下,片的高度h优选为10mm或更小,特别优选4mm或更小,非常特别优选3mm或更小,尤其是2.5mm或更小。

[0052] 在优选实施方案中,片的高度h优选为0.1-10mm,特别优选0.5-4mm,非常特别优选1-3mm,尤其是1.5-2.5mm。

[0053] 片的高度h(或厚度)与片的直径D之比优选为1:1-1:5,特别优选1:1-1:2.5,非常特别优选1:1-1:2,尤其是1:1-1:2。

[0054] 在所有其他几何结构的情况下,本发明方法中所用催化剂成型体在每种情况下具有的当量直径 $L=1/a'$ 为2mm或更小,特别优选1mm或更小,非常特别优选0.7mm或更小,尤其是0.5mm或更小,其中 a' 为每单位体积的外表面积($\text{mms}^2/\text{mmp}^3$),其中:

$$[0055] \quad a' = \frac{A_p}{V_p},$$

[0056] 其中 A_p 为成型体的外表面积(mms^2)且 V_p 为成型体的体积(mm^3)。

[0057] 在优选实施方案中,用于本发明方法中的催化剂成型体在所有其他几何结构的情况下优选具有的当量直径 $L=1/a'$ 为0.1-2mm,特别优选0.1-0.7mm,非常特别优选0.2-0.5mm,尤其是0.3-0.4mm。

[0058] 成型体的表面积和体积根据已知的数学公式衍生于该成型体的几何尺寸。

[0059] 体积还可以通过下列方法计算,其中:

[0060] 1.测定成型体的内部孔隙率(例如通过在室温和1巴总压下测量吸水率[m1/g催化剂]),

[0061] 2.确定成型体在浸入流体中时的排出量(例如通过借助氦气比重瓶的排气量),以及

[0062] 3.计算这两个体积的总和。

[0063] 表面积在理论上也可以通过下列方法计算,其中限定围绕成型体的包壳,包壳的曲率半径不超过5 μ m(以不因该包壳“突入”孔中而包住内孔表面积)且尽可能紧密接触成型体(不与载体相交)。为了说明的目的,这将对应于非常薄的膜,该膜设置在成型体周围并且随后由内部施加真空以使该膜非常紧贴成型体。

[0064] 所用成型体优选具有0.1-3kg/1,优选1.5-2.5kg/1,特别优选1.7-2.2kg/1的堆密度(按照EN IS06)。

[0065] 在优选实施方案中,催化剂以成型体形式用于本发明方法中,该成型体通过浸渍具有上述几何结构的载体材料而生产或在浸渍之后成型而生产具有上述几何结构的成型体。

[0066] 可能的载体材料例如为碳如石墨、碳黑、石墨烯、碳纳米管和/或活性炭、氧化铝(γ 、 δ 、 θ 、 α 、 κ 、 ζ 或其混合物),二氧化硅,二氧化锆,沸石,硅铝酸盐或其混合物。

[0067] 上述载体材料的浸渍可以通过常规方法(A.B.Stiles,Catalyst Manufacture-Laboratory and Commercial Preparations,Marcel Dekker,New York,1983)进行,例如通过在一个或多个浸渍步骤中施加金属盐溶液。可能的金属盐通常为水溶性金属盐如合适催化活性组分或掺杂元素的硝酸盐、乙酸盐或氯化物,例如硝酸钴或氯化钴。然后通常干燥并任选煅烧浸渍过的载体材料。

[0068] 煅烧通常在300-800 $^{\circ}$ C,优选350-600 $^{\circ}$ C,尤其是450-550 $^{\circ}$ C的温度下进行。

[0069] 浸渍还可以通过“初湿含浸法”进行,其中将载体材料用浸渍溶液根据其吸水容量润湿至最大饱和。然而,浸渍还可以用上清溶液进行。

[0070] 在多步浸渍方法中,有利的是在各浸渍步骤之间干燥和任选煅烧该载体材料。多步浸渍在要将较大量金属盐施加于载体材料上时是有利的。为了将多种金属组分施加于载体材料上,浸渍可以用所有金属盐同时进行或者用单独的金属盐以任何顺序依次进行。

[0071] 优选使用已经具有成型体的上述优选几何结构的载体材料。

[0072] 然而,还可以使用作为粉末或粉碎材料存在的载体材料并对浸渍的载体材料成型。

[0073] 因此,例如可以调节浸渍且干燥和/或煅烧过的载体材料。

[0074] 调节例如可以通过使浸渍过的载体材料通过研磨达到特定粒度而进行。

[0075] 在研磨之后,可以将调节且浸渍过的载体材料与成型助剂如石墨或硬脂酸混合并进一步加工以生产成型体。

- [0076] 常规成型方法例如描述于Ullmann[Ullmann's Encyclopedia, 2000年电子版。“Catalysis and Catalysts”章节, 第28-32页]和Ertl等[Ertl, **Knözinger**, Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, 1997, 第98页及随后各页]中。
- [0077] 常规成型方法例如为挤出, 压片, 即机械压制, 或造粒, 即借助圆周和/或旋转运动压实。
- [0078] 具有上述几何结构的成型体可以通过成型方法得到。
- [0079] 在调节或成型之后, 通常热处理成型体。热处理中的温度通常对应于煅烧中的温度。
- [0080] 在优选实施方案中, 将通过联合沉淀(共沉淀)所有其组分而生产的成型体用于本发明方法中且将已经以此方式沉淀的催化剂前体成型。
- [0081] 为此, 在液体中在搅拌的同时用沉淀剂趁热处理合适活性组分的可溶性化合物、掺杂元素和任选载体材料, 直到沉淀完全。
- [0082] 通常将水用作液体。
- [0083] 活性组分的可能可溶性化合物通常为相应的金属盐, 如上述金属的硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐或氯化物。
- [0084] 作为载体材料的可溶性化合物, 通常使用Ti、Al、Zr、Si等的水溶性化合物, 例如这些元素的水溶性硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐或氯化物。
- [0085] 作为掺杂元素的可溶性化合物, 通常使用掺杂元素的水溶性化合物, 例如这些元素的水溶性硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐或氯化物。
- [0086] 在进一步优选的实施方案中, 成型体可以通过沉积(precipitating on)而生产。对本发明而言, 沉积是一种其中将微溶性或不溶性载体材料悬浮于液体中并加入合适金属氧化物的可溶性化合物, 例如可溶性金属盐, 然后通过加入沉淀剂而将可溶性化合物沉淀于悬浮的载体上的生产方法(例如如EP-A2-1106600, 第4页和A.B. Stiles, Catalyst Manufacture, Marcel Dekker, Inc., 1983, 第15页所述)。
- [0087] 可能的微溶性或不溶性载体材料例如为碳化合物如石墨、碳黑和/或活性炭, 氧化铝(γ 、 δ 、 θ 、 α 、 κ 、 ζ 或其混合物), 二氧化硅, 二氧化锆, 沸石、硅铝酸盐或其混合物。
- [0088] 载体材料通常作为粉末或粉碎材料存在。
- [0089] 作为载体材料悬浮于其中的液体, 通常使用水。
- [0090] 可能的可溶性化合物是活性组分和掺杂元素的上述可溶性化合物。
- [0091] 在沉淀反应中, 可溶性化合物通常通过加入沉淀剂作为微溶性或不溶性碱性盐沉淀。
- [0092] 作为沉淀剂, 优选使用碱, 尤其是无机碱, 如碱金属碱。沉淀剂的实例是碳酸钠、氢氧化钠、碳酸钾和氢氧化钾。
- [0093] 作为沉淀剂还可以使用铵盐, 例如卤化铵、碳酸铵、氢氧化铵或羧酸铵。
- [0094] 沉淀反应例如可以在20-100°C, 特别优选30-90°C, 尤其是50-70°C的温度下进行。
- [0095] 在沉淀反应中得到的沉淀通常是化学不均匀的且通常包含所用金属的氧化物、水合氧化物、氢氧化物、碳酸盐和/或碳酸氢盐的混合物。就沉淀的可过滤性而言可能证明有利的是将它们陈化, 即使它们在沉淀之后静置一定时间, 任选趁热或者使空气通过。
- [0096] 由这些沉淀方法得到的沉淀通常通过将它们洗涤、干燥、煅烧和调节而加工。

- [0097] 在洗涤之后,通常将沉淀在80-200℃,优选100-150℃下干燥,然后煅烧。
- [0098] 煅烧通常在300-800℃,优选350-600℃,尤其是450-550℃的温度下进行。
- [0099] 在煅烧之后通常调节通过沉淀反应得到的粉末催化剂前体。
- [0100] 调节例如可以通过使沉淀的催化剂通过研磨达到特定粒度而进行。
- [0101] 在研磨之后,可以将通过沉淀反应得到的催化剂前体与成型助剂如石墨或硬脂酸混合并进一步加工以生产成型体。
- [0102] 常规成型方法例如描述于Ullmann[Ullmann's Encyclopedia,2000年电子版。“Catalysis and Catalysts”章节,第28-32页]和Ertl等[Ertl, **Knözinger**, Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, 1997, 第98页及随后各页]中。
- [0103] 常规成型方法例如为挤出,压片,即机械压制,或造粒,即借助圆周和/或旋转运动压实。
- [0104] 具有上述几何结构的成型体可以通过成型方法得到。
- [0105] 在调节或成型之后,通常热处理成型体。热处理中的温度通常对应于煅烧中的温度。
- [0106] 通过浸渍或沉淀生产的成型体通常在煅烧之后以其含氧化合物形式,例如其金属氧化物或氢氧化物,例如CoO、NiO、CuO和/或其混合氧化物(催化剂前体)包含催化活性组分。
- [0107] 已经如上所述通过浸渍或沉淀生产的催化剂前体通常在煅烧或调节之后还原。还原通常将催化剂前体转化成其催化活性形式。
- [0108] 催化剂前体的还原可以在升高的温度下在搅动或未搅动的还原炉中进行。
- [0109] 作为还原剂通常使用氢气或含氢气体。
- [0110] 通常使用工业级氢气。氢气也可以以含氢气体形式使用,即与其他惰性气体如氮气、氦气、氩气、氙气或二氧化碳混合使用。氢气流还可以作为再循环气体再循环到还原中,任选与新鲜氢气混合且任选在通过冷凝除去水之后。
- [0111] 催化剂前体的还原优选在其中成型体以固定床设置的反应器中进行。催化剂前体的还原特别优选在其中进行腈与氢气的随后反应的相同反应器中进行。
- [0112] 此外,催化剂前体的还原可以在流化床反应器中的流化床中进行。
- [0113] 催化剂前体的还原通常在50-600℃,尤其是100-500℃,特别优选150-450℃的还原温度下进行。
- [0114] 氢气分压通常为1-300巴,尤其是1-200巴,特别优选1-100巴,这里及下文所示压力为测量的绝对压力。
- [0115] 还原的持续时间优选为1-20小时,特别优选5-15小时。
- [0116] 在还原过程中,可以引入溶剂以除去反应形成的水和/或例如能够更快速加热反应器和/或能够在还原过程中更快速除热。该溶剂在这里也可以以超临界形式引入。
- [0117] 可以使用的合适溶剂是上述溶剂。优选的溶剂是水,醚如甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、二噁烷或四氢呋喃。特别优选水或四氢呋喃。合适的混合物同样可以作为合适的溶剂。
- [0118] 以此方式得到的成型体可以在还原之后在惰性条件下处理。成型体优选可以在惰

性气体如氮气下或在惰性液体,例如醇、水或该催化剂所用于的相应反应的产物下处理和储存。然后可能必须在实际反应开始之前从该催化剂中除去惰性液体。

[0119] 在惰性物质下储存该催化剂使得成型体的处理和储存可能并不复杂且没有危害。

[0120] 然而,在还原之后也可以使成型体与含氧气流如空气或空气与氮气的混合物接触。

[0121] 结果得到钝化的成型体。钝化的成型体通常具有氧化物保护层。该氧化物保护层简化该催化剂的处理和储存,从而例如简化钝化成型体在反应器中的安装。优选在与原料接触之前如上所述通过用氢气或含氢气体处理钝化的催化剂而还原钝化成型体。还原条件通常对应于催化剂前体的还原中所用还原条件。保护性钝化层通常通过活化除去。

[0122] 本发明方法优选在其中催化剂设置成固定床的反应器中进行。

[0123] 在优选实施方案中,固定床设置包括真正意义上的催化剂床,即优选具有上述几何结构或形状的松散的负载型或未负载型成型体。

[0124] 为此,将成型体引入反应器中。

[0125] 为了使成型体保留在反应器中并且不从后者中落下,通常使用成型体设置在其上的网筛或气体-和液体-渗透性金属板。

[0126] 成型体可以在反应器入口或出口均被惰性材料围绕。作为惰性材料,通常使用与上述催化剂成型体具有类似几何结构但在该反应中呈惰性的成型体,例如鲍尔环、惰性材料(例如陶瓷、滑石、铝)的球。

[0127] 然而,成型体还可以与惰性材料混合并作为混合物引入反应器中。

[0128] 催化剂床(成型体+任选惰性材料)优选具有的堆密度(按照EN ISO6)为0.1-3kg/l,优选1.5-2.5kg/l,特别优选1.7-2.2kg/l。

[0129] 在该床上的压差优选小于1000毫巴/m,优选小于800毫巴/m,特别优选小于700毫巴/m。在该床上的压差优选为10-1000毫巴/m,优选50-800毫巴/m,特别优选100-700毫巴/m,尤其是200-500毫巴/m。

[0130] 在下向流模式(液体的流动方向是由顶部向下)中,压差衍生自在催化剂床之上测量的压力和和在催化剂床之下测量的压力。

[0131] 在上向流模式(液体的流动方向是由底部向上)中,压差衍生自在催化

[0132] 剂床之下测量的压力和和在催化剂床之上测量的压力。

[0133] 合适的固定床反应器例如描述于论文“Fixed-Bed Reactors”(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,在线出版,2000年6月15日,D0I:10.1002/14356007.b04_199)中。

[0134] 该方法优选在竖式反应器、管壳式反应器或管式反应器中进行。

[0135] 该方法特别优选在管式反应器中进行。

[0136] 反应器在每种情况下可以作为单一反应器、作为一系列单个反应器和/或以两个或更多个平行反应器的形式使用。

[0137] 具体反应器构造和其中该反应进行的方式可以随待实施的氢化方法、所要求的反应时间和所用催化剂的性质而改变。

[0138] 反应器,尤其是管式反应器的高度与直径之比优选为1:1-500:1,特别优选2:1-100:1,尤其是5:1-50:1。

[0139] 反应物(原料、氢气、任选液氨)的流动方向通常是由顶部向下或者由底部向上。

[0140] 反应物(原料、氢气、任选液氨)的流动方向特别优选由顶部向下通过反应器。

[0141] 在连续操作中在该催化剂上的空速通常为0.01-10kg原料/1催化剂·小时,优选0.2-5kg原料/1催化剂·小时,特别优选0.2-4kg原料/1催化剂·小时。

[0142] 根据本发明,横截面载荷为5-50kg/(m²s),优选8-25kg/(m²s),特别优选10-20kg/(m²s),尤其是12-18kg/(m²s)。

[0143] 横截面载荷 v [kg/(m²s)]定义为 $v = \frac{Q}{A}$,其中 Q 为质量流速[kg/s]且 A 为空塔的横截面积[m²]。

[0144] 质量流速 Q 又定义为引入的所有进料流和再循环料流的质量总和。引入的氢气、再循环气体和任何惰性气体不用于计算质量流速,因为氢气、再循环气体和惰性气体通常在常规氢化条件下以气相存在。

[0145] 为了实现高横截面载荷,将部分来自氢化反应器的输出物(部分输出物)作为再循环料流再循环到反应器中(循环料流)。再循环的料流可以分开供入反应器中或者可以特别优选与供入的原料混合并与这些一起供回到反应器中。

[0146] 循环料流与供入的进料流之比优选为0.5:1-250:1,特别优选1:1-200:1,尤其是2:1-180:1。若不将氨引入该方法中,则循环料流与供入的进料流之比优选在上述范围的上端区域。另一方面,若将大量氨引入该方法中,则循环料流与供入的进料流之比优选在上述范围的下端区域。

[0147] 在进一步优选的实施方案中,当该反应在具有细长构造的反应器中,尤其是在具有细长构造的管式反应器中进行时可以实现高横截面载荷。

[0148] 因此,该反应器的高度与直径之比如上所述优选为1:1-500:1,特别优选2:1-100:1,尤其是5:1-50:1。

[0149] 氢化通常在1-200巴,尤其是5-150巴,优选10-100巴,特别优选15-95巴的压力下进行。氢化非常特别优选在低于95巴的压力下作为低压方法进行。

[0150] 该温度通常为25-300℃,尤其是50-200℃,优选70-150℃,特别优选80-140℃。

[0151] 优选选择反应条件以使得在所述反应条件下所用腈以及任何加入的液体和任何引入的氨通常存在于液相中且仅所用氢气或惰性气体存在于气相中。

[0152] 氢气与所用腈的摩尔比通常为2:1-25:1,优选2.01:1-10:1。氢气可以作为再循环气体返回该反应中。

[0153] 在通过还原腈类制备胺的本发明方法中,氢化可以在加入氨下进行。氨通常以与腈基的摩尔比为0.5:1-100:1,优选2:1-20:1加入。然而,优选的实施方案是一种其中不加入氨的方法。

[0154] 该反应可以在本体中或者在液体中进行。

[0155] 氢化优选在液体存在下进行。

[0156] 合适的液体例如为C₁-C₄醇如甲醇或乙醇,C₄-C₁₂二烷基醚如乙醚或叔丁基甲基醚或环状C₄-C₁₂醚如四氢呋喃或二噁烷或烃如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、环己烷或甲苯。合适的液体还可以是上述液体的混合物。在优选实施方案中,该液体为该氢化的产物。

[0157] 该反应还可以在水存在下进行。然而,水含量基于所用液体的质量应不大于10重

量%,优选小于5重量%,特别优选小于3重量%,以基本避免碱金属、碱土金属和/或稀土金属的化合物的浸出和/或洗出。

[0158] 本发明催化剂的活性和/或选择性可能随着操作期延长而降低。因此,我们发现了一种再生本发明催化剂的方法,其中用液体处理该催化剂。用液体处理该催化剂应导致任何封阻催化剂活性位置的附着化合物溶解掉。用液体处理该催化剂可以通过将该催化剂在液体中搅拌或者通过用该液体洗涤该催化剂而进行;在处理完全之后,可以通过过滤或滗析将该液体与溶解掉的杂质一起从该催化剂中分离出来。

[0159] 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。

[0160] 在另一实施方案中,用液体处理催化剂可以在氢气或含氢气体存在下进行。

[0161] 该再生可以在升高的温度下,通常在20-250°C下进行。还可以干燥用过的催化剂并借助空气将附着有机化合物氧化成挥发性化合物如CO₂。在该催化剂进一步用于氢化之前,通常必须如上所述在氧化之后活化该催化剂。

[0162] 在该再生中,可以使该催化剂与催化活性组分的可溶性化合物接触。接触可以以使得该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。

[0163] 在将腈氢化成相应胺中,通常需要实现所用腈的高转化率,因为未反应或仅部分反应的腈仅能困难地除去且可能在随后应用中导致不希望的性能如臭味和变色。

[0164] 本发明的优点是本发明方法使得可以高选择性和高产率地氢化腈类。此外,降低了不希望的副产物的形成。

[0165] 因此可以在较温和的反应条件下,尤其是在更低压力和/或更低温度下进行氢化。

[0166] 因此,本发明使经济的氢化方法成为可能。具体而言,降低了例如如方案1所示可以通过未反应的胺与部分氢化腈(=亚胺中间体)反应而形成的仲胺和叔胺的形成。

[0167] 本发明方法尤其使得可以高选择性和高产率地制备异佛尔酮二胺。具体而言,可以降低不希望的异佛尔酮腈胺(IPNA)的含量。IPNA例如可以通过异佛尔酮腈与氨反应而形成,其中首先反应形成异佛尔酮腈亚胺,后者随后优先与氢气反应而形成异佛尔酮腈胺。

[0168] 异佛尔酮二胺用作生产环氧树脂和涂料用硬化剂(例如异氰酸3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基环己基酯)的中间体且本身也直接用作硬化剂。其他应用是对金属具有优异防腐保护性能的涂料和粘合剂化合物。此外,它用于制备非晶特种聚酰胺,用作聚氨酯中的扩链剂以及用作染料生产用中间体。

[0169] 本发明因此还提供了一种制备环氧树脂和涂料用硬化剂,特种聚酰胺,聚氨酯和染料的方法,其中在第一步中根据权利要求1由异佛尔酮腈亚胺制备异佛尔酮二胺并在第二步中将在第一步中得到的异佛尔酮二胺用于制备环氧树脂和涂料用硬化剂、特种聚酰胺、聚氨酯和染料。

[0170] 由于IPNA的低含量,下游产物也可能具有有利性能。

[0171] 本发明方法同样对于制备3-(二甲氨基)丙胺(DMAPA)是优选的。具体而言,本发明方法使得可以降低双-DMAPA的含量。这例如用作生产表面活性物质、皂类、化妆品、洗发水、卫生产品、洗涤剂 and 作物保护剂的中间体。DMAPA也用于水处理和用作PU和环氧树脂用聚合催化剂。

[0172] 因此,本发明还提供了一种生产表面活性物质、皂类、化妆品、洗发水、卫生产品、洗涤剂 and 作物保护剂的方法,其中在第一步中根据权利要求1由3-(二甲氨基)丙腈制备

DMAPA并在第二步中将在第一步中得到的DMAPA用于生产表面活性物质、皂类、化妆品、洗发水、卫生产品、洗涤剂 and 作物保护剂。

[0173] 由于双-DMAPA的含量低,下游产物也可能具有有利性能。

[0174] 本发明由下列实施例说明:

实施例:

[0175] 定义:

[0176] 催化剂空速记录为进料中原料质量与催化剂体积和时间的乘积的商。

[0177] 催化剂空速=原料质量/(催化剂体积·反应时间)。

[0178] 催化剂空速的单位是[$\text{kg}_{\text{原料}}/(\text{l} \cdot \text{h})$]。

[0179] 所记录的选择性通过气相色谱分析测定并由面积百分数计算。

[0180] GC程序:

[0181] IPDA:GC柱:60m DB1701;ID=0.32mm,膜厚=0.25 μm

[0182] 温度程序:60 $^{\circ}\text{C}$ -5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -280 $^{\circ}\text{C}$ -20min

[0183] DMAPA:GC柱:60m CP Volamnin;WCOT Fused Silica0.32mm

[0184] 温度程序:50 $^{\circ}\text{C}$ -10min-15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -240 $^{\circ}\text{C}$ -30min

[0185] 原料转化率U(E)根据下式计算:

$$[0186] \quad U(E) = \frac{F\%(E)_{\text{开始}} - F\%(E)_{\text{结束}}}{F\%(E)_{\text{开始}}}$$

[0187] 产物的产率A(P)由产物信号的面积百分数得出:

[0188] $A(P) = F\%(P)$,

[0189] 其中原料(F%(E))、产物(F%(P))、副产物(F%(N))或非常一般物质i(F%(i))的面积百分数F%(i)由物质i的信号下的面积F(i)与总面积F_总,即信号i下的面积之和的商乘以100给出:

$$[0190] \quad F\%(i) = \frac{F(i)}{F_{\text{总}}} \cdot 100 = \frac{F(i)}{\sum_i F(i)} \cdot 100$$

[0191] 原料的选择性S(E)由产物产率A(P)和原料转化率U(E)之商给出:

$$[0192] \quad S(E) = \frac{A(P)}{U(E)} * 100$$

[0193] 催化剂的生产

[0194] 作为催化剂使用棒直径为2mm的钴催化剂,其生产描述于EP-A-0636409(示例性催化剂A)中。

[0195] 实施例1:将IPN转化成IPDA

[0196] 该反应在两个串联连接的连续操作管式反应器中进行。此时借助氨将异佛尔酮腈(IPN)亚胺化而得到异佛尔酮腈亚胺(IPNI)是在第一反应器中在60 $^{\circ}\text{C}$ 下在TiO₂(75ml)上进行。IPN的进料速率为84g/h且NH₃的进料速率为180g/h。来自亚胺化反应器的输出物与氢气一起送入第二反应器。将第二反应器的温度设定为90 $^{\circ}\text{C}$ 。引入的氢气量为88l/h。将180ml预

先活化的钴催化剂用作催化剂。氢化反应器具有16mm的内部横截面,其中在反应器中安装外径为3.7mm的温度传感器护套。在各种再循环料流下测定氨基腈(IPNA)在来自氢化反应器的输出物中的比例(见表1)。记录的液体再循环为再循环料流与供入的IPN和氨总和之比。表1示出了在各种再循环:进料比和压力下的IPNA和IPDA值。为此,对各设定值计算横截面载荷(QB)。百分数为GC面积%。

[0197] 表1:在氢化后的值

[0198]

压力	再循环:进料	IPNA	IPDA	横截面载荷
80巴	10:1	24%	62%	4.2kg/m ² /s
80巴	20:1	8%	85%	8.1kg/m ² /s
80巴	40:1	7%	87%	15.8kg/m ² /s
70巴	10:1	19%	73%	4.2kg/m ² /s
70巴	40:1	7%	85%	15.8kg/m ² /s

[0199] 由该表可见在较高再循环料流下,IPNA的比例以及因此部分氢化产物的比例惊人地降低,而IPDA的比例升高。该发现是惊人的,因为在非常高的再循环速率下已经预期到管式反应器的搅拌釜特征。因此,在输出物中未氢化组分的比例应升高。因此,在80巴下提高再循环流并因此提高横截面载荷将IPNA的比例由在4.2kg/m²/s下的最初24%降低至在15.8kg/m²/s下的7%。同时,IPDA比例相应升高(62%或87%)。该效果在70巴下也观察到:此时,IPNA的比例由在QB为4.2kg/m²/s下的最初19%降低至QB为15.8kg/m²/s下的7%,并且IPDA的比例由73%升高至85%。实施例2:将DMAPN转化成DMAPA

[0200] 该反应在具有液体再循环的管式反应器(内径:0.6cm,长度:1m)中在90℃和85巴下在氢气和氨存在下进行。向该反应器中加入40.2g钴催化剂。在反应开始之前,将已还原的钝化钴催化剂在氢气流中在280℃(1巴)下还原12小时并使用DMAPA启动。然后将该反应器冷却至所需反应温度并用85巴氢气加压。在将进料切换至DMAPN之前,设定液体再循环和氨的引入。

[0201] DMAPN的进料速率最初为19.4g/h且NH₃进料速率为19g/h。供入的氢气量为25l/h。设定来自氢化输出物的液体的再循环速率为40g/h(参见表2的1))。通过增加再循环的液体量并增加再循环比(再循环:进料)在其他方面恒定的反应条件下将横截面载荷(QB)提高至10倍。通过QB的提高完全抑制双DMAPA的不希望形成(参见表2的2))。

[0202] 表2:DMAPA

	压力 [巴]	温度 [°C]	空速 [kg/l ^h]	DMAPN [g/h]	再循环进 料[g/h:g/h]	QB [kg/m ² /s]	转化率 [面积%]	双DMAPA [面积%]	DMAPA [面积%]
[0203]	1) 85	90	1.00	19.4	2.1	0.77	100.00	0.87	99.13
	2) 85	90	1.00	19.4	38.5	7.77	99.75	0.00	99.75

[0204] 实施例3:DMAPN转化成DMAPA

[0205] 该反应在由顶部向下流动的管式反应器(内径:0.5cm,高度:1m,横截面积:0.196cm³)中在90℃和85巴下在氢气存在下以液体再循环进行。在反应开始之前,将24.5g已还原的钝化钴催化剂(生产:在加入25%氧化锌粉末和稀硝酸、聚氧化乙烯和Acronal V312下挤出来自Aldrich的市售锂-钴(III)氧化物(“钴酸锂”,LiCoO₂),形成4mm成型体;然

后在300℃/1巴下在氢气流中还原,然后钝化)安装于反应器中并在300℃(1巴)下在氢气料流(25标准l/h)中活化12小时。然后将该反应器冷却至150℃的初始反应温度,用85巴氢气加压并使用DMAPA启动。设定50标准l/h的氢气流。设定934g/h的液体再循环。DMAPN的进料速率为6g/h(对应于横截面载荷(QB)为13.32kg/m²/s)。DMAPN转化率为99%且形成的双DMAPA量为0.1%。随后将液体的再循环设定至63g/h的更低值。在其他方面恒定的反应条件下,这将QB降低到原来的1/15(对应于QB为0.98kg/m²/s)。在99%的恒定高转化率下此时在反应输出物中仅发现0.8%的双DMAPA。