[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C07C209/48
C07C253/30 C07C209/52

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97196966.3

[43]公开日 1999年8月25日

[11]公开号 CN 1226885A

[22]申请日 97.7.29 [21]申请号 97196966.3
[30]优先权
[32]96.7.31 [33]DE [31]19630788.0
[86]国际申请 PCT/EP97/04100 97.7.29
[87]国际公布 WO98/04515 德 98.2.5
[85]进入国家阶段日期 99.2.1
[71]申请人 BASF公司
地址 联邦德国路德维希港
[72]发明人 W·施努尔 G·沃伊特 K·弗里克
R·菲舍尔
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 马崇德 吴大建

权利要求书1页 说明书9页 附图页数0页

[54]发明名称 胺和氨基腈的制备

[57]摘要

通过在一种催化剂存在下,不低于室温且提升了氢气分压,存在 或不存在一种溶剂的条件下,用氢气氢化一种包含至少一个不饱和 碳-氮键的化合物制备一种含氨基化合物的方法,该方法包括

a)使用一种包含一个含钴和/或铁的催化剂的催化剂,且

b)在基于被氢化的化合物的转化率和/或基于所求产品的选 择性已经降至低于某定值,或者不想要的副产品的量升至高于某定值 之后,通过停止加入被氢化的化合物和,如果使用了的话,溶剂,来 停止氢化过程,

c)用从0.1到30MPa的范围内的氢气压力和从2到48小时范围 的处理时间,在从150℃到400℃之间用氢气处理该催化剂,并且

d)接下来继续氢化该包含至少一个不饱和碳-氮键的化合物。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1. 通过在一种催化剂存在下，不低于室温且提升了氢气分压，存在或不存在一种 溶剂的条件下，用氢气氢化一种包含至少一个不饱和碳－氮键的化合物制备一种含氨基化合物的方法，该方法包括

a)　使用一种包含一个含钴和／或铁的催化剂的催化剂，且

b)　在基于被氢化的化合物的转化率和／或基于所求产品的选择性已经降至低于某定值，或者不想要的副产品的量已升至高于某定值之后，通过停止加入被氢化的化合物和，如果使用了的话，溶剂，来停止氢化过程，

c)用从 0.1 到 30Mpa 的范围内的氢气压力和从 2 到 48 小时范围的处理时间，在从 150℃到 400℃之间用氢气处理该催化剂，并且

d)接下来继续氢化该包含至少一个不饱和碳－氮键的化合物。

2.权利要求 1 中的方法，其中包含至少一个不饱和碳－氮键的化合物是 C_4-C_8烷基腈、C_5-C_8-环烷基腈、C_4-C_8-烷基二腈或者 C_5-C_8-环烷基二腈。

3. 权利要求 1 或 2 中的方法，其中己二腈用来制备 6－氨基己腈和六亚甲基二胺。

4. 权利要求 1 到 3 中任一项的方法，其中氢化包含至少一个不饱和碳－氮键的化合物的过程在悬浮液中在 40 到 150℃温度，2 到 20Mpa 压力范围内实现。

5. 权利要求 1 到 3 中任一项的方法，其中氢化包含至少一个不饱和碳－氮键的化合物的过程在固定床反应器中在 30 到 200℃温度，2 到 30Mpa 压力范围内在下流或上流过程中实现。

6. 一个再生包含钴和／或铁的催化剂的方法，包括用从 0.1 到 30Mpa 范围内的氢气压力和从 2 到 48 小时范围的处理时间，在从 150℃到 400℃之间用氢气处理该催化剂。

说　明　书

胺和氨基腈的制备

本发明涉及一种经改进的通过用氢气氢化一种包含至少一个不饱和碳－氮键的化合物制备一种含氨基化合物的方法，此方法在一种催化剂存在下，不低于室温且提升了氢气分压，存在或不存在一种 溶剂的条件下实现。

本发明进一步涉及一个具体制备 6－氨基己腈（ACN）和六亚甲基二胺(HMD)的方法，一个其中氢化包含至少一个不饱和碳－氮键的化合物的过程在悬浮液中或固定床反应器中以向下流或向上流过程中实现的方法，一个再生包含钴和／或铁的催化剂的方法。

用氢气氢化不饱和碳－氮键的过程在例如 Houben-Weyl，卷 11／1（氮化合物 II，胺），545－574 页，1957 年第 4 版中描述。

US－A 2，257，814 揭示出从二腈通过在含钴和可选择的铁的催化剂存在下在液相中实现氢化制备氨基腈的方法。而且，DE－A 848，654 描述了己二腈（ADN）在基于铜／钴／锌和铁－钴尖晶石的固定床催化剂存在下 部分氢化为 ACN 的过程。DE－A 954，416 描述了使用硅胶上的钴作为催化剂通过用氢气氢化二腈制备氨基腈和二胺。DE－A 4，235，466 描述了一个在海绵铁制成的催化剂存在下通过催化氢化制备环脂族和脂肪族氨基腈的方法。

在氢化腈和亚胺过程中使用的包含钴和包含铁的催化剂长期运转以后会失去活性，因此一旦达到关于转化率和／或选择性或副产品水平的某种限度时就不得不用新催化剂替换。

被碳沉积包裹住的催化剂的再生通常通过用氮气－空气混合物烧掉有机表层而实现（Chem. Eng. Sci. 46 (1991)，11-21）。但是，这种方法仅仅对于与空气反应时保持机械稳定的催化剂有效。具有稳定的氧化材料结构的承载催化剂，例如二氧化硅、氧化铝、二氧化钛，可以用此方法成功再生。例如，GB-A 2,284,163 描述了用至少包含氯和氧的一种气体处理而再生具有 Pt,Pd,Ru,Rh,Os,Ir 或 Ni 的承载催化剂的方法。

用空气烧掉有机沉积，而改变了它们的机械特性时，很高金属含量的催化剂被毁坏。（例如，参见 EP－A 61,042）

从 Journal of Catalysis 143 (1993), 187-200, 可知用于气相氢化乙腈的一种镍催化剂（二氧化硅中 25% 重量比的镍）能够用氢在 200℃以上温度下处理而再生。

引用的参考文献并未揭示出在这些条件下是否也可能再生含钴和/或铁的催化剂。

提供一种其中可能用一种简单方法再生用于氢化一种包含至少一个不饱和碳-氮键的化合物的含钴和含铁的催化剂，而不招致催化剂再生过程中长时间停工的过程，是本发明的一个目标。更具体的，目标是氢化一种包含至少一个不饱和碳-氮键的化合物过程中，提升关于转化率和选择性的催化活性，直到尽可能的接近回复到未使用的催化剂的水平。

我们发现这些目标，通过在一种催化剂存在下，不低于室温且提升了氢气分压，存在或不存在一种 溶剂的条件下，用氢气氢化一种包含至少一个不饱和碳-氮键的化合物制备一种含氨基化合物的方法，得以实现。该方法包括

a) 使用一种包含一个含钴和/或铁的催化剂的催化剂，且

b) 在基于被氢化的化合物的转化率和/或基于所求产品的选择性已经降至低于某定值，或者不想要的副产品的量升至高于某定值之后，通过停止加入被氢化的化合物和，如果使用了的话，溶剂，来停止氢化过程，

c) 用从 0.1 到 30Mpa 的范围内的氢气压力和从 2 到 48 小时范围的处理时间，在从 150℃到 400℃之间用氢气处理该催化剂，并且

d) 接下来继续氢化那种包含至少一个不饱和碳-氮键的化合物。

我们也发现一个在悬浮液或固定床反应器中在下流或上流过程中实现氢化包含至少一个不饱和碳-氮键的化合物的方法，一个专门制备 6-氨基己腈（ACN）和六亚甲基二胺(HMD)的方法，一个再生含钴和含铁的催化剂的过程。

根据本发明，所使用的起始化合物是包含至少一个不饱和碳-氮键，例如碳-氮双键或三键，的化合物。优选使用 C_4-C_8 烷基腈或二腈，例如丁烷基腈、戊烷基腈、己烷基腈、庚烷基腈、辛烷基腈、丁烷基二腈（己二腈，短 ADN）、戊烷基二腈、己烷基二腈、庚烷基二腈、

和辛烷基二腈，特别是己二腈，特别优选的是末端 C_4-C_8-二腈例如 1，4－二氰基丁烷（己二腈）、1，5－二氰基戊烷、1，6－二氰基己烷、1，7－二氰基庚烷和 1，8－二氰基辛烷，特别是己二腈，C_5-C_8-环烷基腈或二腈，例如环戊腈、环己腈、环庚腈、环辛腈、环戊二腈、环己二腈、还有含有 4 到 8 个碳原子的氨基腈，特别是 alpha,omiga-氨基腈，例如 5－氨基戊腈和 6－氨基己腈（ACN），尤其是 ACN。

腈、二腈、氨基腈也可以带有其他官能团，只要它们不破坏氢化过程或者需要它们同步或部分氢化。例子有 C_1-C_4-烷基、芳基、特别是苯基、C_5-C_8-环烷基、氨基烷基、N-烷基氨基烷基、N-（氰基甲基）氨基烷基和亚氨基（C=NH,C=NR）、优选亚氨基。

特别优选的化合物是 ADN、ACN、3-氰基-3,5,5-三甲基环己基亚胺、$NC-(CH_2)_2-N(H)-(CH_2)_2-CN$、$NC-(CH_2)_2-N(H)-(CH_2)_2-N(H)-(CH_2)_2-CN$ 和 1-氰基－2－氨基乙烷。

钴和／或铁催化剂可以无载体使用，特别是对于固定床或者悬浮方法，例如阮内催化剂形式或其他常用的非承载形式。非承载形式可以包含低的（相对于高活性组分含量）混合物。这些混合物可以对于催化剂催化活性和／或选择性或者例如硬度、磨损性、化学或热稳定性的特性有好的影响。混合物总量通常是介于 0 到 20%，基于活性组分的重量比。可用的混合物是碱金属和碱土金属的氧化物、磷酸盐和硫酸盐化合物、热稳定氧化物例如二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、二氧化锆和其他过渡金属氧化物。同样，以承载催化剂形式使用也是可能的。所使用的承载物典型的是氧化铝、硅石、活性碳、二氧化钛和二氧化锆。在承载催化剂中，钴和／或铁催化剂相对于承载物的水平通常在 3 到 95，优选是 30 到 95 的重量百分之间，视是否只有一种或钴铁两种都存在。

如果需要的话，催化剂可以用元素周期表 VIB 组（Cr、Mo、W）、VIII 组（Ru,Os,Rh,Ir,Pd,Pt） 金属和铜、锰和铼改性，此种情况下，催化剂中钴和／或铁含量通常为活性组分（钴和／或铁＋改性金属）的 50 到 99.9，优选 80 到 99 重量百分。

进一步的，催化剂可以用碱金属或碱土金属，例如锂、钠、钾、铯、铯、镁、钙、锶、钡，特别是铯的化合物改性。习惯使用介于 0 到 5，特别是从 0.1 到 3 的、基于钴和铁（其中一个不一定存在）质

量的重量百分比的碱金属或碱土金属。

优选的催化剂是非承载铁和钴催化剂，其具有至少 60%（基于钴和／或铁和任何改性剂，如果存在，的总质量）的铁和／或钴含量。

主要用于氨合成，即 Fischer-Tropsch 反应，或作为从乙苯制备苯乙烯的脱氢反应催化剂的铁催化剂，可以用文献中所描述的多种方法制备。例如，铁催化剂可以从自然发生的铁氧化物如赤铁矿和磁铁矿或者冶金方法（氧化法）生产的铁（参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol A2, 第 169－192 页）来制备。改性剂（也被称为促进剂）通常用和氧化物共同熔融或者用接下来的铁氧化物浸渍而将其施加进内表面的方法来掺入。但是，铁氧化物的前身也可以靠沉淀（参见例如 B.E. Leach, Applied Industrial Catalysis, 2 (1983), 177-180）或者作为碳酸盐或氢氧化物从铁盐水溶液中共沉淀到惰性氧化物材料上而得到。这些前身可以通过压片材或挤出（A.B. Stiles, Catalyst manufacture, New York 1983, 第 137－138 页，或者 M. Sittig, Catalyst Manufacture, Recovery and Use, 1972, Noyes data corporation, 第 217－221 页）的一种传统方法制成技术上可用的形式。

另一种制备铁催化剂的方法是，例如，铁氧化物热分解为铁碳化物和铁氮化物，它们通常可以通过进一步加热（参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A2, 第 169－172 页）转化为 alpha-铁。

钴催化剂可以通过用含钴化合物的水溶液或有机溶液浸渍一个陶瓷承载体制备。浸渍过程可以在制好的载体挤出物或载体粉末上进行。如果陶瓷承载体作为粉末使用，钴浸渍过的粉末通常要例如靠挤出或者压片，最好是在煅烧之后，来定形。

如果一个浸渍步骤没能把足够的钴浸入载体，例如因为使用的钴盐的溶解性或是载体表面积，那么根据目前为止的观察，重复浸渍直到达到所需求的钴的量是可能的，此种情况下每一浸渍步骤之后，进行下一次浸渍之前，所得到的块应干燥并煅烧。

也可以用从水溶液或有机溶液中沉淀的方法制备含钴催化剂，此种情况下改性剂（或者促进剂）通常被共沉淀或者被接下来浸渍而加进去。最好是靠沉淀钴的氢氧化物或是相应的碳酸盐或是其他微溶的

钴的化合物。沉淀后，习惯上要干燥沉淀物，然后例如通过挤出或者压片处理干燥了的块，尽管，如果需要，可以在定形为挤出物或片材之前先在从 200 到 700℃温度范围内煅烧以获得确定的，符合要求的固态相。

在用作氢化催化剂之前，钴氧化物和／或铁氧化物的催化剂雏形最好用氢处理的方法还原为相应的金属，此种情况下，一般来说，重量上不超过 10%，优选的不超过 5%，特别优选的重量上不超过 1%（基于金属和氧化物总质量）的氧化物含量从至今为止的实践看更为可取。这个含氧化物材料还原为相应的活性催化剂块的过程可以在大气压或超大气压、在 200℃以上用常规方式实现。

氢化过程可以在上流、下流或者悬浮液中进行。

当反应在悬浮液中进行时，习惯上选择从 40 到 150℃，优选的从 50 到 100℃，特别优选的从 60 到 90℃的温度范围；压力通常选择从 2 到 20，优选的从 3 到 10，特别优选的从 4 到 9Mpa。停留时间决定性的依赖于要求的产率、选择性、和要求的转化率；习惯上的，停留时间选择应尽量使产率最高，例如时间范围从 50 到 275，优选的从 70 到 200 分钟。

在悬浮液方法中，优选的溶剂是氨、有 1 到 6 个碳原子的胺、二胺和三胺例如三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺或醇类，特别是甲醇和乙醇，特别优选的是氨。要氢化的化合物的使用浓度从 10 到 90，优选的从 30 到 80，特别优选的从 40 到 70（基于要氢化的化合物和溶剂总量）重量百分是可取的。

催化剂的使用量通常是从 1 到 50，优选的从 5 到 20（基于所使用的要氢化的化合物量）重量百分。

悬浮液氢化过程可以分批的或者，优选的连续的，通常在液相中进行。

氢化过程也可以分批或者连续的在一个固定床反应器中以下流或者上流方法进行，此种情况下，习惯上使用从 30 到 200℃，优选的从 50 到 150℃的温度，和通常从 2 到 30，优选的从 3 到 20Mpa 的压力。氢化优选地在一种溶剂，最好是氨、有 1 到 6 个碳原子的胺、二胺和三胺例如三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺或醇类，特别是甲醇和乙醇，特别优选的是氨，的存在下进行。在一个优选的

实例中，使用氨的量是从 0.5 到 10，优选从 1 到 6 克（对每克要氢化的化合物，特别是己二腈）。优选使用催化剂空速从 0.1 到 2.0，优选从 0.3 到 1.0 千克要氢化的化合物/升* · 小时，特别是己二腈/升* · 小时。这里通过改变停留时间以特定方式调整转化率进而调整选择性也是可能的。

氢化可以在常规的适当的反应器中进行。

如果反应在气相中进行的话，惯常使用从 100 到 250℃，优选的从 160 到 200℃的温度；使用的压力通常在 0.01 到 3，优选从 0.09 到 0.5Mpa。而且，氢与包含至少一个不饱和碳－氮键的化合物的摩尔比通常是从 2：1 到 300：1，优选从 10：1 到 200：1。

在一个更优的实例中，在氨作为溶剂存在下、使用固定床催化剂通过一个方法进行 ADN 的氢化，其中，在催化剂去除活性，也就是 ADN 的转化率和／或基于 ACN 的选择性下降至低于某设定值后，首先切断己二腈和氨的通入，然后调温至 200－250℃，接下来催化剂用从 200 到 800，优选从 500 到 700，特别是 600 升氢气／升催化剂 × 小时处理 10 到 20 小时。在此之后温度通常被降回到反应温度并且继续氢化。

开始再生之前，移除仍存在于反应器中的氢化反应混合物是更可取的。如果能在实际的再生之前用系统中存在的溶剂，特别是氨清洗催化剂则更可取。使用的清洗温度一般是从 20 到 200℃，特别从 20 到 100℃。清洗持续进行 2 到 24 个小时一般是可取的。

根据本发明，催化剂的再生在从 150 到 400℃，优选从 180 到 350℃，特别是从 200 到 300℃温度下，从 0.1 到 30MPa，优选从 0.1 到 20Mpa 的氢气压力下进行。一个连续的过程通常在从 100 到 1500，优选从 200 到 1000 升氢气／升反应器体积 × 小时的氢气速率下进行。

本发明的方法使包含钴和／或铁的催化剂在氢化包含至少一个不饱和碳－氮键的化合物的过程中，特别是氢化己二腈以制备氨基己腈和六亚甲基二胺(尼龙 6 和尼龙 66 中间体)的过程中的寿命和时空产量获得显著的提高。

实施例

实施例 1－非承载钴催化剂的制备

20％重量浓度的碳酸钠溶液在 50℃下被一次一点的加入到含有 10％重量钴（以硝酸钴为根据计算）、0.55％重量锰（从硝酸锰的量计算）和 0.45％重量比的 H_3PO_4 的硝酸钴、硝酸锰和磷酸水溶液中，加入的方法应使加入碳酸钠溶液后总是使得 pH 为 6；相应的碳酸盐被沉淀。沉淀结束时，这可以从已形成的 pH 值 6 不再改变辨别出。进一步加入碳酸钠溶液直到 pH 达到 7.5。得到的沉淀用水洗去硝酸根和钠离子直到最后得到 20μ 西门子的导电性，并且，根据 Merckoquant 硝酸盐试验带条（从 Merck），溶液的硝酸盐含量重量上不足 0.02％。将这样洗过的沉淀悬浮在水中并且喷进一个喷射塔（入口温度是 550℃）。喷射后的材料在 500℃干燥，研磨并用挤出器制成 4mm 直径 1cm 长的挤出物。挤出物在从 100 到 120℃下干燥，并在 900℃煅烧 1 小时。煅烧产物重量构成成分有 90％的 CoO，5％的 Mn_2O_3，3％的 P_2O_5，和 2％的 Na_2O。这样得到的挤出物 320℃下在氢气流中还原 16 小时并用氮气－空气混合物（5％空气，95％氮气体积比）在室温下钝化。

实施例 2－非承载铁催化剂的制备

Catalyst Manufacture，A.B. Stiles，T.A. Koch (1995)，第 167／8 页描述的方法，被用来在 1600 到 2000℃之间熔化铁的氧化物（磁铁矿）和促进剂 Al_2O_3，K_2CO_3 和碳酸钙的混合物。 熔化物接下来冷却并粉碎。 得到的材料（氧化态的催化剂）具有如下的组成：重量比 1.1％K_2O，3.0％Al_2O_3，2.3％CaO，和其余剩下的 FeO 和 Fe_2O_3。为了得到有用的催化剂，得到的材料在 450℃，3Mpa 下用氢气处理 32 小时，然后在室温下用氮气／空气混合物（体积比 5％的空气，95％的氮气）钝化。金属和氧化物的质量比（“还原度“）是 9：1。

实施例 3－液相中固定床氢化

用 750ml（1534 克）例 1 中的钝化催化剂填充一个 2 米长 2.5 厘米内径的管状反应器。然后在氮气流（500 l/h）中、大气压下、通过从 30℃升温至 280℃(此段时间中先前未转换的 CoO 被还原为钴)超过 48 小时来活化钝化的催化剂。

在降低反应器的入口温度至 45℃，出口温度降低至 85℃之后，在 20Mpa 的总压力下向反应器中加入 400ml/h 己二腈、600ml/h 氨和 500 l/h 的氢。此外，为除去热量，大约四倍于填充量（4.2 l/h）

经过一个热交换器循环。在这样的条件下，己二腈转化率是 70%。初始反应混合物包含 30% 重量的 ADN,35%重量的 ACN 和 34.5% 的 HMD(ACN 选择性：50%，ACN + HMD 选择性：>99%)。运转 3，600 小时之后，ACN 选择性从起始的 50% 降到 23% 而转化率保持不变。

此后二腈和氨的通入被切断并在反应器中 200℃，总压力 200bar（500 l/h 的氢气速率）条件下反应超过 12 小时来再生催化剂。再一次在相同条件（见上面）下启动反应则产生选择性上升到 50%；就是说，催化剂恢复到了原来的选择性。

实施例 4 - 液相中固定床氢化

用 800ml（1598 克）例 1 中的钝化催化剂填充一个 2 米长 2.5 厘米内径的管状反应器。催化剂然后在氢气流（500 l/h）中、大气压下通过从 30℃升温至 320℃ (此段时间中残留的 CoO 被还原为钴)超过 48 小时来活化。

在降低反应器的入口温度至 120℃，出口温度降低至 140℃之后，在 25Mpa 的压力下向反应器中向下流方向加入 180ml/h 的 3 - 氰基 - 3，5，5 - 三甲基环己亚胺、1700ml/h 氨和 500 ml/h 的氢的混合物。在这样的条件下，亚胺转化率是 100%。3 - 氨基甲基 - 3，5，5 - 三甲基环己胺的产量是 94%（选择性：94%）。3 - 氰基 - 3，5，5 - 三甲基环己胺是一个氢化反应中间体并因此成为催化剂活性的指示剂。这个化合物的浓度从起始的 0ppm 升到 5700 小时之后的 1500ppm(基于反应混合物)，这样，对于产物构成来说，催化剂再生看起来是必要的了。

此后腈和氨的通入被切断，并在反应器中 300℃，总压力 25MPa（500 l/h 的氢气速率）条件下反应超过 24 小时来再生催化剂。再一次在相同条件（见上面）下启动反应，则中间体的浓度降低到 200ppm；就是说，催化剂几乎完全恢复到了原来的活性。

实施例 5 - 液相中固定床氢化

用 60 l（130 千克）实施例 2 中得到（还原度是 9：1）的催化剂填充一个 7 米长 10.5 厘米内径的管状反应器，催化剂然后通过在 370℃和 15Mpa 的总压力下(还原先前剩下的铁的氧化物为铁)超过 72 小时来活化，在最初 24 小时，先将氮气通入反应器，然后逐步用氢气替换氮气。

在降低反应器的入口温度至110℃，出口温度降低至135℃之后，在25Mpa的总压力下向反应器中加入30kg/h的ADN、50 l/h的液态氨和40标准立方米／h的氢的混合物。此外，为除去热量，五倍的填充量（400 l/h）经过一个热交换器循环（产生110℃的反应器的入口的循环流体温度）。在这样的条件下，ADN转化率是70％。初始反应混合物包含30％重量的ADN,35%重量的ACN和34.5％的HMD(ACN选择性：50％，ACN＋HMD选择性：＞99％)。800小时之后通过切断通入料而不漂洗特意去除催化剂活性。

为了再生,催化剂最初用氮气(80m3/h)在从200到250℃和15Mpa压力下在反应器中处理24小时。接下来加热到270℃并逐渐用氢气替换氮气（80m^3/h）超过5小时。在替换氮气为氢气过程中，温度相应的逐渐升到380℃。最后反应器在从350到380℃和20MPa氢气压力下维持24小时。再一次在相同条件（见上面）下启动反应之时，催化剂选择性恢复到了原来的水平。