

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94194694.0

[45] 授权公告日 2002 年 4 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1082389C

[22] 申请日 1994. 12. 16 [24] 颁证日 2002. 4. 10

[21] 申请号 94194694.0

[30] 优先权

[32] 1993. 12. 28 [33] FR [31] 93/16007

[86] 国际申请 PCT/FR94/01477 1994. 12. 16

[87] 国际公布 WO95/17960 法 1995. 7. 6

[85] 进入国家阶段日期 1996. 6. 28

[73] 专利权人 罗纳布朗克化学公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 M. 比桑 G. 科迪尔 P. 佛劳克斯

J. 马桑

[56] 参考文献

US4153578 1979. 5. 8 B01J23/64

US4182721 1980. 1. 8 C07D307/44

US4425159 1984. 1. 31 C07C87/14

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 3 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用于将腈催化加氢为胺的催化剂及其制备方法
和用途

[57] 摘要

本发明涉及腈类催化加氢生成胺类的技术领域,更具体地说,涉及二腈类如己二腈(ADN)催化加氢生成二胺类如六亚甲基二胺(HMD)。更准确地说,涉及腈类催化加氢生成胺类的催化剂的制备方法,所述的催化剂是用至少一种附加金属元素掺杂的阮内镍催化剂,所述的至少一种附加金属元素选自周期表的 IVb、Vb 和 VIb 族。提供一种经济而易执行的方法,制得关于腈的活性及选择性和随时间的稳定性都好的催化剂。特征是将阮内镍催化剂悬浮在溶液中,优选悬浮在附加金属元素的酸性溶液中。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 用于将腈类催化加氢生成胺类的催化剂的制备方法, 所述催化剂是用至少一种附加金属元素掺杂的阮内镍型催化剂, 所述附加金属元素选自 Cr 和 Ti, 其特征在于将阮内镍悬浮在附加金属元素的酸性溶液中。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于所用的附加金属元素以氧化物或无机酸盐或有机酸盐形式提供。

3. 权利要求 2 的方法, 其特征在于所述附加金属元素以氯化物和/或氧化物形态提供。

4. 权利要求 3 的方法, 其特征在于所述附加金属元素以 $TiCl_3$ 的形态提供。

5. 权利要求 1-3 中任一项的方法, 其特征在于在放置于悬浮液中的操作之后, 紧接着洗涤至少部分掺杂附加金属元素的阮内镍, 这两种操作中的至少一种被重复 n 次。

6. 权利要求 1 的方法, 其特征在于在强碱中收集并贮存掺杂的阮内镍催化剂。

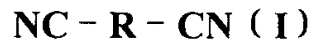
7. 权利要求 1 的方法, 其特征在于悬浮在至少一种附加金属元素溶液中的阮内镍在高于或等于室温的温度下进行碱沥滤处理, 所述沥滤处理在氢压为 0.1-20MPa 下进行。

8. 权利要求 1 的方法, 其特征在于选择附加金属元素的用量和反应条件使得被获得的催化剂的掺杂剂/Ni 重量比为 0.5-5%。

9. 权利要求 1-7 中任一项的方法制备的催化剂在将腈催化

氢化为胺的过程中的用途。

10. 权利要求 9 的用途, 其特征在于使用式 (I) 的腈作用物:



式中 R 代表直链或支链含有 1-12 个碳原子的亚烷基或亚烯基或取代或未取代的亚芳基、或芳亚烷基或芳亚烯基。

11. 权利要求 10 的用途, 其特征在于式 I 中的 R 代表直链或支链 C₂₋₆ 亚烷基。

12. 权利要求 10 的用途, 其特征在于腈作用物选自己二腈、甲基戊二腈、乙基丁二腈、丙二腈、丁二腈和戊二腈及其混合物。

13. 权利要求 9-12 中任一项的用途, 其特征在于在全部反应介质中腈作用物的浓度为 0.001% - 30% (W/W)。

14. 权利要求 9 的用途, 其特征在于利用由至少一种下述化合物组成的碱: LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH。

15. 权利要求 9 的用途, 其特征在于液体反应介质包括水。

16. 权利要求 9 的用途, 其特征在于液体反应介质含有目标胺。

17. 权利要求 16 的用途, 其特征在于引入液体反应介质的目标胺的比率相对于全部液体反应介质的重量为 50-99%。

18. 权利要求 9 的用途, 其特征在于使用的液体反应介质包括醇和/或酰胺。

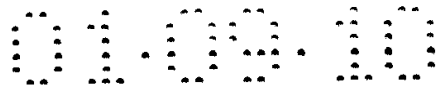
19. 权利要求 18 的用途, 其特征在于醇选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、选自乙二醇和/或丙二醇的二醇、多元醇及其混合物, 所述酰胺是二甲基甲酰胺和/或二甲基乙酰胺。

20. 权利要求 9 的用途, 其特征在于所述碱的用量大于或等于

0.1mol/kg 催化剂。

21. 权利要求 9 的用途, 其特征在于所述碱的用量大于或等于 0.05mol/kg 催化剂。

22. 权利要求 9 的用途, 其特征在于加氢是在低于或等于 150 ℃ 的反应介质温度下进行。



说 明 书

用于将腈催化加氢为胺的催化剂及其制备方法和用途

本发明涉及腈类催化加氢生成胺类的技术领域,更具体地讲,本发明涉及二腈类如己二腈(ADN)催化加氢生成二胺类如六亚甲基二胺(HMD),或生成氨基腈类如氨基己腈。

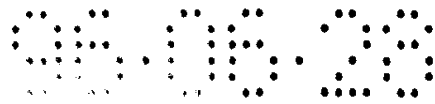
更准确地说,本发明涉及腈类加氢生成胺类的催化剂的制备方法,所述的催化剂至少用一种附加的金属元素掺杂,所述的附加金属元素选自周期表的 IVb、Vb 和 VIb 族。

本发明还涉及通过执行这种方法所得到的催化剂,最终的主题是在腈类催化加氢生成胺类的过程中应用这些催化剂,更准确地说,但不受限于是在己二腈催化加氢中生成六亚甲基二胺的过程中这些催化剂的应用。

使用阮内镍催化剂进行催化加氢已经进行了相当长的时间,这些阮内镍催化剂是通过富铝的 Al/Ni 母体合金进行碱沥滤而制得的,碱沥滤一般产生除去大部分铝的效果。最终的成品催化剂以细分散的镍的微晶聚集态存在,其特征是高比表面和可变的残余铝含量。

通常,构成可能评价催化剂的行为的那些参数是活性、选择性和随时间的稳定性。

在努力使阮内镍加氢催化剂中的这些性质最佳化的过程中,人们建议将一些促进剂或掺杂剂加入阮内镍催化剂中,这些促进剂或掺杂剂选自周期表中过渡金属的一些附加的金属元素(特别是 Fe、



Co、Cr、Mo、Zr、Ta 或 Ti)。

按照第一条所谓的“冶金”路线，在阮内镍型催化剂中促进剂的掺杂或掺入是在 Ni/Al 母体合金碱蚀步骤前进行。将掺杂剂引入合金是在熔融状态进行。

B. N. Tyutyunnikov 的论文“The Soviet Chemical Industries, NO. 6, June 1971, Pages 380 - 382”，和 Freidling 等的公开的研究工作“Russian Chemical Reviews V01. 33, No. 6, June 1964, Pages 319 - 329”的现有文献涉及了通过冶金路线用至少一种过渡金属掺杂阮内镍催化剂。这些已知的催化剂关于活性、选择性和随时间的稳定性方面都不太满意。例如，Tyutyunnikov 等公开的催化剂似乎专用于从含 7-20 个碳原子的脂肪酸制备单腈，但是，这不是关于二腈类实例的有效性证据。

Freidling 等公开和掺杂的阮内镍催化剂对二腈类是活泼的，但是，它们对于那些物质的选择性保持很低。最后，这些催化剂(Ni/Al/Ti)所要求的加氢反应条件按工业规模来说不理想：温度为 140 - 180°C，氢压 140 巴，和反应介质是由正-丁醇 + 氨组成。

但是，用于阮内镍型加氢催化剂掺杂的第二条路线是已知的，由 Takagi 和 Yamanaka in “Scientific Papers I.P.C.R. - Tokyo, 55 (1961), 105 - 108”中进行详细的描述。

这些作者们建议，在对母体合金进行碱蚀步骤过程中，通过加入不同的金属元素(Cu、Co 或 Cr 的硝酸盐、钼酸铵、钨酸钠或氯化铁)的盐来提高阮内镍型催化剂的活性和选择性。在这些试验中进行加氢试验的腈是乙腈。按照这篇文件，所使用的掺杂催化剂相对于它们的非掺杂同类物活性较高。由于他们仅根据氢气消耗的变化曲线

目视观察,因此这些报告是不可靠的。

此外,已经知道这些金属盐引入碱沥滤介质中,能够干扰催化剂的制备方法。

T. Koscielski 等在“Applied Catalysis, 49(1989), 91 - 99, ESP BV”已经公开使用含 CrCl_3 的碱性介质(NaOH)溶液进行阮内镍催化剂的掺杂,在催化剂上沉积了细分散的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。在环己烯、乙酰苯和葡萄糖的加氢过程中,掺杂的催化剂是活泼的。但是这种教导并没有应用到腈类加氢生成胺类的过程中。实际上,在该现有技术文件中描述的 Cr -掺杂的催化剂在这种类型的加氢中没有显著的效果。

在现有技术这种状况下,本发明的主要目的之一是提供腈类催化加氢生成胺类,优选二腈类催化加氢生成二胺类或氨基腈的掺杂的阮内镍型催化剂的制备方法。

本发明的另一个目的是提供一种经济而便于实施的催化剂的制备方法。

本发明的第三个目的是提供掺杂阮内镍催化剂的制备方法,这些催化剂在腈类加氢生成胺类,优选二腈类加氢生成二胺类或氨基腈类方面是活泼的,有选择性的和稳定的。

本发明的第四个目的是提供利用这些催化剂进行加氢的方法,特别是该加氢方法能够实现从己二腈加氢选择性生成六亚甲基二胺,且转化率在 95% 以上。

为了实现上述的那些目的,申请人的公司已经十分令人惊奇而意想不到地证实,用过渡金属元素进行阮内镍催化剂的掺杂必须是使用上述金属元素的溶液,对最终的催化剂进行才有利。

因此,本发明涉及腈类加氢生成胺类的阮内镍型催化剂的制备方法,所述的催化剂用至少一种附加的金属元素掺杂,所述的附加金属元素选自周期表中 IVb、Vb 和 VIb 族,其特征是将阮内镍催化剂悬浮在附加金属元素的溶液中,优选悬浮在附加金属元素的酸性溶液中。

这一方法的布置促进了输入金属元素掺入催化剂。实际上,不希望受到理论的限制,通过酸溶液中的 H^+ 稍微腐蚀镍好像有利。

在本发明的意义范围内,术语酸对应于 PH 小于或等于 7,而优选小于或等于 0.5 的溶液。

PH 为 1-4 之间似乎特别适宜。

换言之,所要求的酸度相当于当量浓度为 0.3-0.5N 之间。

这种酸度可以通过掺杂元素,例如通过这种掺杂元素的媒介物,或作为可供选择的替代方式通过产生酸的辅助剂和/或其它的酸来引入。

按照本发明,优选以氧化物或盐,优选无机酸盐或有机酸盐的形式,提供所使用的掺杂元素或附加的金属元素。

无机酸盐表示强酸(例如 HCl 、 H_2SO_4 、或 HNO_3 之类)的所有共轭离子,或弱无机酸如酸式磷酸盐的所有共轭离子。

如上所述,作为有机酸盐的实例是:乙酸盐、苯二甲酸盐、己二酸盐、柠檬酸盐、酒石酸盐或丙二酸盐。

氧化物也是构成掺杂剂的载体的工具,以便将它们掺入阮内镍催化剂中。氧化物可以是一氧化物、二氧化物、三氧化物或其它的氧化物。

氯化物,特别是包括 $TiCl_3$ 的氯化物和氧化物是特别优选的。

在本发明中,为了补充或代替掺杂剂的媒介物,或掺杂剂本身以便赋予介质以酸性,可以使用一种酸和/或产生酸的添加物,例如HCl、H₂SO₄、H₃PO₄、CH₃COOH等。在这种情况下,简单的酸度调节步骤完全在本领域内普通技术人员的能力范围之内。

应当考虑,制备掺杂阮内镍催化剂的介质的酸特性与优选的但非限制性的本发明方法的实施方案相一致

根据上述的实施方案吸附在Ni/Al催化剂上的掺杂元素产生了特别活泼的Ni/Al/掺杂剂催化单元,该催化单元相对于腈类,特别是相对于二腈类如己二腈是具有选择性的。

这种催化单元随时间也很稳定,并产生很少量的加氢杂质。这是特别有利的,因为在某些情况下,这些杂质很难以与目标胺分离。如上所述,作为这类杂质的实例是:二氨基环己烷、与己二腈加氢生成的六亚甲基二胺具有基本上相同沸点的化合物。

按照本发明方法另一有利的布置,于放置在悬浮液中这一操作完成后,接着进行洗涤至少部分掺杂附加金属元素的阮内镍催化剂,优选用水洗涤,至少这两个操作之一被任意重复n次,n为1-5之间有利。

为了完善悬浮在掺杂剂溶液中优选酸液中阮内镍催化剂的掺杂,重要的是用水洗涤掺杂的阮内镍催化剂,洗涤重复直到洗液清亮和中性为止。

将阮内镍催化剂悬浮在掺杂剂溶液中的许多相继的操作也可以设想在本发明方法的范围内。

在洗涤后收集制得的掺杂阮内催化剂,然后贮存,优选贮存在强碱、例如NaHO、KOH或其它的碱金属氢氧化物中。

按照本发明的掺杂或没掺杂的变体, 悬浮在至少一种附加金属元素的溶液中的阮内镍催化剂进行碱沥滤处理, 该碱沥滤处理在高于或等于室温的温度, 优选 50-200°C, 更优选 80-120°C 下进行, 任选碱沥滤在氢压为 0.1-20MPa, 优选 1-5MPa, 更优选 1.5-3MPa 下进行。

实际上, 这种补充的处理是由将掺杂或没掺杂的催化剂置入碱金属的氢氧化物溶液中(例如 NaOH 溶液等)和边搅拌边加热到约 100°C 及在氢压约 2.5MPa 下构成。

在这种高温碱蚀后, 该催化剂用降低检测的碱金属氢氧化物溶液漂洗, 然后用水洗直到母液呈中性为止。

和上述的方法相同, Ni/Al/掺杂剂催化剂贮存在强碱例如 NaOH 溶液(1N)之中。

钛是优选的附加的金属元素。相应的适宜媒介物之一是 $TiCl_3$ 。

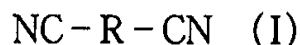
显然, 特别有利地是掺杂阮内镍催化剂直到掺杂剂/Ni 之比为 0.5%-5%, 优选 1%-4%, 更优选 1.2%-3%(重量)为止。

按照本发明催化剂的制备方法的另一方案, 也可以掺入两种不同性质的掺杂元素, 例如 Ti 和 Cr。

本发明的另一个目的是通过使用上述的本发明方法所制得的掺杂阮内镍催化剂, 使腈类催化加氢生成胺类的方法。

借助于本发明方法制备的催化剂, 腈类加氢生成胺类十分顺利地进行, 而且催化剂能够达到完全令人满意的活性和选择性。但是, 要指出的是, 产生的杂质很少。

掺杂阮内镍催化剂的制备和它应用于腈类催化加氢生成胺类, 特别是式(I)的二腈类:



式中, R 代表 1-12 个碳原子的直链或支链的亚烷基或亚烯基, 或取代或未取代的亚芳基, 或芳亚烷基, 或芳亚烯基。

在本发明的方法中, 优选使用式 (I) 的二腈类, 其中 R 代表有 2-6 个碳原子的直链或支链的亚烷基。

如上所述, 作为这种二腈类的实例, 特别是己二腈、甲基戊二腈、乙基丁二腈、丙二腈、丁二腈和戊二腈及它们的混合物, 特别是己二腈和/或与合成己二腈的方法相同的方法合成的甲基戊二腈和/或乙基丁二腈的混合物。

实际上, 在这种情况下, $\text{R} = (\text{CH}_2)_4$ 代表绝大多数的机会, 因为这相应于 ADN 转化成:

- - HMD, 构成制备聚酰胺-6,6 的基本单体之一的二胺,
- - 或氨基己腈, 氨基己腈加工可能得到己内酰胺, 它是聚酰胺-6 的前体。

当观察到浓度为相对于反应介质的总重量的 0.001% - 30% (W/W), 优选为 0.1 - 20% (W/W) 时, 将腈作用物例如己二腈引入反应介质。

所使用的强碱优选自下述化合物: LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH 和它们的混合物。

实际上, 虽然使用 RbOH 和 CsOH 甚至得到了更好的结果, 但是对性能与价格之间一个好的折衷方案来说, 优选使用 NaOH 和 KOH。

加氢反应介质优选液态。它至少包含一种能溶解被加氢的腈作用物的溶剂, 已知当上述作用物为液态时, 这种转化更容易发生。

按照本发明方法一个优选的实施方案,使用至少由部分水溶液组成的反应介质。通常水的存在量小于或等于 50%,优选小于或等于 20%,以相对于总反应介质的重量计。更优选反应介质的水量为 0.1-15%,这是以上述介质的所有组分的重量计。

为了补充或替代水,可以提供醇和/或酰胺类的至少一种其它的溶剂,醇类是特别适宜的,例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、二醇类如乙二醇和/或丙二醇、多元醇类和/或上述化合物的混合物。

在该情况下,溶剂是由酰胺组成,例如可以是二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺。

当使用水时,溶剂优选醇,其量为每一重量份的水为 2-4 重量份的溶剂,优选每一份重量的水为 3 重量份溶剂。

按照本发明另一优选的特征,是将通过本发明的方法制备的目标化合物胺引入反应介质中。例如,当腈作用物是己二腈时,目标化合物是六亚甲基二胺。

在反应介质中目标胺相对于包括在上述反应介质中所有溶剂的浓度优选为 50%-99%(wt),更优选 60%-99%(wt)。

反应介质中碱的量随反应介质的特性而改变。

当反应介质只含水和目标胺作为液体溶剂介质时,碱的量大于或等于 0.1mol/kg 催化剂有利,优选为 0.1-2mol/kg 催化剂,更优选 0.5-1.5mol/kg 催化剂。

在此情况下,反应介质包括水,醇和/或酰胺,碱的量大于或等于 0.05mol/kg 催化剂,优选为 0.1-10.0mol/kg,更优选 1.0-8.0mol/kg。

一旦反应介质的组成和催化剂的选择已经确定,那么这两组分

就混合,然后就在小于或等于 150℃ 的反应温度下加热该混合物,优选在小于或等于 120℃,更优选在小于或等于 100℃ 的反应温度下加热该混合物。

实际上,这一温度是在室温(约 20℃)与 100℃ 之间。

实际上,在加热前、加热期间和加热后,反应室的压力为适宜的氢气压力,也就是说,为 0.10-10MPa 的压力。

反应的持续时间随反应条件和催化剂而变化。

在非连续的操作模式中,持续时间可在几分钟——数小时之间变化。

在连续操作模式中,完全可以想像本发明方法的持续时间显然不是可设定的参数。

应当指出,本领域内的技术人员按照操作条件能够调节本发明方法各步骤的排列顺序。上面仅给出了相应的优选顺序,但不是对本发明方法形式的限制。

本发明加氢(连续或非连续模式)给出的其它条件包括传统的工艺布置,并且这自然都是已知的。

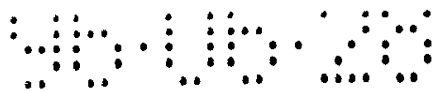
掺杂阮内镍催化剂的下述制备实施例和 ADN 加氢生成 HMD 的实施例将能够更好地理解本发明。本发明的所有优点和一些变体也都包括在下述的实施例中。

实施例

实施例 1: Ni/Al/Ti 催化剂的制备,

下文用符号 A 表示

在容积为 25ml 用氢气充满的烧瓶中,制备含 1.8% $TiCl_3$ 的 1.2% HCl 的紫色溶液。取出通过用 NaOH 溶液沥滤工业的 50/50



(wt)Ni/Al 母体合金以常规方式制得约 5g 非掺杂的阮内镍催化剂。用 20ml 水分批漂洗,直到洗液呈中性为止。用比重瓶称取 3.44g 这种湿催化剂,将其置入 100ml 圆底烧瓶中。该圆底烧瓶用氩气清洗。然后加入 20ml TiCl_3 溶液于催化剂上。反应介质置于氩气流下并搅拌一小时,该溶液很快变成绿色。

在一小时后,用水洗涤催化剂 A,直到洗液清亮中性为止。这样,用钛掺杂的这种催化剂 A 贮存在 1N 的 NaOH 溶液中。

该催化剂 A 的 Ti/Ni 重量比为 1.6%。

实施例 2: 用催化剂 A 使己二腈(ADN)催化加氢生成六亚甲基二胺(HMD)

取出实施例 1 的催化剂 A,用约 20ml 水洗涤 4 次(直到洗液呈中性为止)。在比重瓶内精确称取这种催化剂约 0.4g。

利用注射器将 6g 己二腈加入经密封管与高压釜连接的滴液漏斗。关闭滴液漏斗,吹洗并建立 2.5MPa 的氢压。

在高压釜用氩气充满后,将 525 μl 的 2N NaOH 溶液、1475 μl 水和 40g 由 HMD、乙醇和水(63/31.5/5.5 分别以重量计)组成的溶剂加入设置搅拌系统的高压釜中。这样介质含 0.1% (wt)NaOH(相对于溶剂的总质量)。

然后将 0.4g 催化剂加入高压釜,然后小心地关闭,并用 N_2 清洗两次。然后引入 2.5MPa 压力的氢气,进行加热到 80 $^\circ\text{C}$ 。在达到此温度后,开始搅拌,滴液漏斗中的己二腈被加入高压釜。通过氢气消耗稳定,检测反应的结束。

反应持续 47 分钟。

利用氯化物的色谱分析,就可以计算出反应的产率。

HMD 的选择性由下述关系得到的百分数表示:100 - 副产品选择性的总和,实际上,由于 HMD 被用于反应溶剂,因此它不能够很精确地直接定量测定。另一方面,已经证明,作为整体的副产品都是相同的。

每种副产物的选择性都用所产生的副产物相对于转化的 ADN 的摩尔百分数表示。在完成的所有实施例和对比试验中,ADN 的转化度(和氨基己腈的转化度)是 100%。

选择性如下:HMD = 97.18%;HMI(六亚甲基亚胺) = 0.38%;DCHC(二氨基环己烷) = 0.04%;AMCPA(氨基甲基环戊基胺) = 0.05%;NEtHMD(N-乙基六亚甲基二胺) = 0.07%;BHT(双六亚甲基三胺) = 2.27%。

实施例 3: Ni/Al/Ti 催化剂的制备,

下文用符号 A₁ 表示

取出实施例 1 的催化剂 A 的一部分,置于装有 30ml 6N NaOH 溶液的 150ml 反应器中。介质在 2.5M 巴的氢压下在 100°C 搅拌加热一小时。

制得的催化剂 A₁ 用 10ml 的 3N、2N 和 1N 的 NaOH 溶液漂洗后,用 10ml 水洗涤三次,直到洗液呈中性为止。然后将其贮存在 1N 的 NaOH 溶液中。

实施例 4: 用 A₁ 催化剂使 ADN 加氢生成 HMD

实施例 3 的催化剂 A₁ 被用于实施例 2。反应持续 23 分钟。

利用氢化物的色谱分析数据可以计算出下述的选择性:HMD = 96.81%;HMI = 0.28%;DCH = 0.33%;AMCPA = 0.05%;NEtHMD = 0.05%;BHT = 2.04%。

实施例 5: Ni/Al/Cr 催化剂的制备,

下文用符号 B 表示

在 25ml 容积烧瓶中称取 2.22gCrCl₃, 体积用水补充达 25ml。

实施例 1 非掺杂阮内镍催化剂 5g、10ml 水和 10mlCrCl₃ 溶液置于圆底烧瓶中。介质搅拌 75 分钟。催化剂 B 用水洗涤, 然后在 75 分钟内, 将 10ml 水和 10mlCrCl₃ 溶液再置于圆底烧瓶中。最后回收催化剂 B, 用 50ml 水洗涤六次呈中性, 并贮存在 1N NaOH 溶液中。

催化剂 B 的 Cr/Ni 重量比为 3.5%。

取出这种催化剂 B 的一部分, 置于装有 30ml 6N NaOH 溶液的 150ml 反应器中, 然后在 2.5M 巴氢压下在 100℃ 搅拌加热一小时。回收这样处理的催化剂 B₁, 用 10ml 3N NaOH 溶液漂洗, 然后用 2N 和 1N NaOH 溶液漂洗, 最后用水洗三次直至洗液为中性为止。然后贮存在 1N NaOH 溶液中。

实施例 6: 用催化剂 B₁ 使 ADN 催化加氢生成 HMD

实施例 5 的催化剂 B₁ 用于实施例 2 中。反应持续 56 分钟。

利用氢化物的色谱分析数据就可以计算出如下的选择性: HMD = 95.24%; HMI = 0.66%; DCH = 0.05%; AMCPA = 0.03%; NEtHMD = 0.08%; BHT = 2.24%。

实施例 7: Ni/Al/Cr 催化剂的制备,

下文用符号 C 表示

称取 0.85gCrO₃, 置入 25ml 容积的烧瓶中, 然后用水补充体积达 25ml。得到的橙色溶液的浓度为 0.34mol/L。

将 5g 实施例 1 没掺杂的阮内镍催化剂置入装有 10ml 水和

10ml 的 CrO_3 溶液的圆底烧瓶中。该介质搅拌 75 分钟。然后催化剂用水洗涤后,再置入装有 10ml 水和 10ml CrO_3 溶液的圆底烧瓶中 75 分钟。经用 CrO_3 溶液这样处理两次的催化剂 C 用 30ml 6N NaOH 转移进入反应器,在 2.5MPa 氢压下在 100°C 加热一小时。回收催化剂,经用 10ml 3N NaOH 溶液、2N NaOH 溶液、1N NaOH 溶液洗涤和最后用 10ml 水洗三次后,贮存在 1N NaOH 溶液中。

该催化剂 C 的 Cr/Ni 重量比为 2.1%。

实施例 8: 用催化剂 C 进行 ADN 催化加氢生成 HMD

在实施例 2 中使用实施例 7 的催化剂 C。反应持续 1 小时 50 分钟。利用氢化物的色谱分析数据就可以计算出下述的选择性: HMD = 96.13%; HMI = 1.05%; DCH = 0.09%; AMCPA = 0.03%; NEtHMD = 0.05%; BHT = 1.79%。

实施例 9: Ni/Al/Cr 催化剂的制备,

下文用符号 D 表示

实施例 1 的没掺杂的 2.15g 阮内镍催化剂置入内装 3ml 水、4.5ml 实施例 7 制备的 CrO_3 溶液和 30ml 6N NaOH 溶液的高压釜中。整个混合物在氢压为 2.5MPa 下在 100°C 加热搅拌一小时。这样掺杂的催化剂 D 用 10ml 3N NaOH 溶液、2N NaOH 溶液、1N NaOH 溶液洗涤后,最后用 10ml 水洗 3 次。贮存在 1N NaOH 溶液中。

该催化剂 D 的 Cr/Ni 重量比为 1.5%。