

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

B01J 25/00 (2006.01)

C07C 209/48 (2006.01)

B01J 25/02 (2006.01)

专利号 ZL 99812935.6

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1245256C

[22] 申请日 1999.11.4 [21] 申请号 99812935.6

[30] 优先权

[32] 1998.11.5 [33] US [31] 09/186987

[86] 国际申请 PCT/US1999/025951 1999.11.4

[87] 国际公布 WO2000/027525 英 2000.5.18

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.30

[71] 专利权人 因维斯塔技术有限公司

地址 瑞士苏黎世

[72] 发明人 M·J·哈珀

审查员 孙瑞丰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 杨九昌

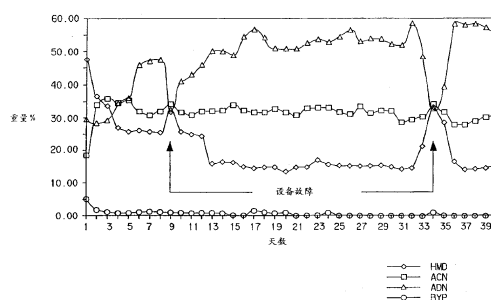
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 4 页

[54] 发明名称

阮内铁催化剂及其用于氢化有机化合物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种阮内催化剂，其包括铁、钴和一种第三金属，其中第三金属选自镍、铈、钆、钇、铂、钨、铋及这些金属的任何混合物。在实施例中镍是该第三金属，该催化剂用于氢化己二腈(ADN)为 6-氨基己腈(ACN)和 1,6-己二胺(HMD)。



1、一种阮内铁催化剂，包括铁、钴及第三金属，其中该第三金属选自镍、镧、钕、钐、钕、钐、钐和这些金属的任何混合物，且其中铁在催化剂中的浓度按干基计至少 30 重量%，但不超过 70 重量%；在
5 催化剂中钴的浓度按干基计 10-40 重量%；第三金属在催化剂中的含量按干基计 1 重量%至不超过 6 重量%。

2、权利要求 1 的催化剂，其中的第三金属是镍。

3、权利要求 1 的催化剂，其中铁的浓度 50 重量%；钴的浓度从 5 重量%至 15 重量%，镍的浓度不超过 4 重量%。

10 4、权利要求 1 的催化剂，其中铁的浓度 50 重量%；钴的浓度 9-15 重量%，镍的浓度不超过 4 重量%。

5、按照权利要求 3 的催化剂，其中镍的浓度 2%。

6、一种腈的氢化方法，包括使腈在氢气存在、反应压力 0.345-13.78 MPa 及反应温度 25-150℃ 下与权利要求 1 的阮内铁催化剂进行
15 接触。

7、按照权利要求 6 的方法，其中该反应压力 0.345-13.78 MPa，反应温度 60-80℃。

8、权利要求 6 的方法，其中该方法是连续的。

9、权利要求 6 的方法，其中该方法是间歇或半间歇的。

20 10、权利要求 6 的方法，其中的腈是己二腈。

11、一种制备阮内金属催化剂的方法，包括以碱金属氢氧化物对金属合金进行处理，该合金包括 20-50 重量%的铁、3-30 重量%的钴、0.5-3 重量%的第三金属，其中该第三金属选自镍、镧、钕、钐、钐、钐、钐及这些金属的任何混合物，及其中该合金的其余部分是一种选
25 自铝、锌、镁及硅的碱溶性金属。

12、权利要求 11 的方法，其中的第三金属是镍。

13、权利要求 11 的方法，其中该第三金属的浓度为 0.5-1.5%。

14、权利要求 11 的方法，其中该第三金属的浓度为 1%。

15、权利要求 11 的方法，其中铁的浓度为 24-34%、钴的浓度 5-
30 15%及镍的浓度 0.5-1%。

阮内铁催化剂及其用于氢化有机化合物的方法

本发明涉及一种新的阮内铁催化剂、其制备和用于包括具有碳-碳
5 重键基团、含氧基团及可还原含氮基团尤其腈的不饱和有机基团的催化氢化。更具体地说，但非限制，本发明提供一种氢化己二腈(ADN)至6-氨基己腈(ACN)和1,6-己二胺(HMD)的改性催化剂及方法。

发明背景

含铁阮内金属催化剂已有报道，但这些催化剂在氢化反应中表现
10 效果差。例如，据“苏联科学院科学论文报告”(112, 880(1957))报道，富雷德林、巴兰金及斯拉德科娃(L. Kh. Freidlin, A. A. Balandin and T. A. Sladkova)用阮内铁作为催化剂进行过对苯二甲酸二腈的氢化试验，未分离出二胺。后来，富雷德林及斯拉德科娃在“俄罗斯化学评论”(33, 319(1964))上指出“阮内铁催化活性低”及“金属催化
15 剂对二腈还原活性按以下顺序递减：Pt, Pd>Ni>Co>Fe, Cu”。奥古斯汀(R. L. Augusting)在“催化氢化”(Dekker, 纽约, 1965)一书第32页中指出，“阮内铜及阮内铁都未引起有机合成化学家太多关注，因为它们实现的反应只有少数几个。”

US 2, 257, 814 描述了在温和作用催化剂存在下氢化二腈，该催化
20 剂是用碱水溶液对铝、铁及钴合金进行浸提，制成一种含5-10重量%钴及95-90重量%铁的催化剂。不赞成采用本专利中所述催化剂组合物中的第三金属。

US 4, 826, 799 及 US 4, 895, 994，均针对由阮内方法制备的催化剂及使其在聚合物和增塑剂基质中造粒，广泛公开了由45-75重量%A1
25 及25-55重量%常规阮内方法金属如Ni、Co、Cu或Fe或其混合物组成的阮内方法合金。对这些阮内催化剂一般可用约总金属的2重量%的金属如Cr、Mo、Pt、Rh、Ru、Os及Pd进行改性。

US 5, 151, 543 报告了一种对脂肪二腈低压选择性氢化为氨基腈的方法，采用阮内型催化剂达到高的收率，该阮内型催化剂选自阮内镍、
30 阮内钴及由选自元素周期表第VIB族金属或金属氧化物改性的或用第VIII族亚铁金属改性的阮内镍。因此，在这种催化剂中，即使肯定用铁，铁也应当只是低浓度的。

本发明目的在于提供一种对低压催化氢化各种有机化合物有效的阮内铁催化剂，特别是一种对脂肪有机腈氢化为有机伯胺有效的催化剂。

发明综述

5 本发明提供包括铁、钴及第三金属的阮内铁催化剂，其中的第三金属选自镍、镉、钨、钼、铂、钽、铌及这组金属的任何混合物，而且其中催化剂中铁浓度按干基计至少为 30 重量%，但不超过约 70 重量%；催化剂中钴浓度按干基计为至少 10 重量%至 40 重量%；催化剂中第三金属的含量按干基计为约 1 重量%至不超过 6 重量%。镍是优选的
10 第三金属，优选催化剂具有下述金属浓度：铁约 50 重量%；钴约 15 重量%；镍约 2 重量%。

优选本发明的催化剂是，其中铁的浓度 50 重量%；钴的浓度从 5 重量%至 15 重量%，镍的浓度不超过 4 重量%。

更优选本发明的催化剂是，其中铁的浓度 50 重量%；钴的浓度 9-
15 15 重量%，镍的浓度不超过 4 重量%。

本发明包括一种对不饱和有机化合物进行氢化的方法，其包括在反应压力 50-2000psig(13.78 MPa)和反应温度 25-150℃及氢存在下，使不饱和有机化合物与本发明阮内铁催化剂进行接触。

本方法可用于对选自烯烃、炔烃、酮、醛、酰胺、羧酸、羧酸酯、
20 硝基化合物、腈及亚氮化合物的不饱和有机化合物进行氢化。本发明方法特别适用于腈类氢化，尤其是己二腈氢化。

本发明方法适用于温和条件：反应压力约 50-1000 psig(6.89 MPa)及反应温度约 25-80℃。

本发明方法可按连续、半连续或间歇法运行。

25 本发明催化剂是用碱处理金属合金的方法制备的，该合金包括 20-50 重量%铁、3-30 重量%钴、0.5-3 重量%第三金属，其中第三金属选自镍、镉、钨、钼、铂、钽、铌及这组金属的任何混合物，其余部分是选自铝、锌、镁及硅的碱溶性金属。镍是优选的第三金属，镍的优选浓度在 0.5-1.5%范围。最优选的镍浓度范围在约 1%或以下。该合
30 金的优选组成是铁约 24-34%、钴约 5-15%及镍约 0.5-1%。

附图简述

图 1 对照实施例 2 催化剂的理论一级反应速率直线表明用实施例 2

的稳定催化剂时 ADN 的消失。

图 2 表明实施例 3 所述连续运行时的产品分布。

图 3 对照理论一级反应速率直线表明用实施例 6 的不稳定催化剂时 ADN 的消失。

5 图 4 表明实施例 7 的不稳定催化剂的产品分布。

发明详述

本发明阮内铁催化剂是用一种碱处理一种合金粉末而制备的，该合金组成为 20-50 重量%铁、3-30 重量%钴、0.5-3 重量%的第三金属，其中该第三金属选自镍、铈、钕、钐、钕、钕、铈及这些金属的任何混合物。该催化剂组合物其余部分是一种碱溶性金属。这种碱溶性金属包括铝、锌、镁及硅。铝是优选的碱溶性金属，镍是该催化剂的优选第三金属。

10 用生产合金坯料的常用冶金方法制备该合金。为得到所需粉末形态的合金，要研磨粉碎坯料。优选采用其粒度可通过 30 目筛网的筛过的合金粉末。

15 用 10-30 重量%的碱金属氢氧化物水溶液，优选采用氢氧化钠，在 50-110℃ 下对该合金进行处理，使之转化为活性催化剂。在对该合金及碱溶液进行混合并停止释放氢(通常在 2 小时内)时，用去离子水充分洗涤该催化剂 2 或 3 次。通常将所得催化剂存放于水中，使它不与空气接触。本发明活性催化剂的金属含量按干基计为约 30-70 重量%的铁、5-40 重量%的钴及约 1-6 重量%的镍。该催化剂组合物的其余部分取决于是否加有助催化剂，并取决于浸提过程的充分程度。一般在催化剂内总会保留少量的铝。此外，由于对催化剂按干基分析，所以它还存在某些氧化物。上述数字是已按无氧化物归一化的数据。

25 据报道，由铁及钴组成的阮内催化剂是与由铁及镍组成的催化剂一样。本发明的发明人发现，钴与铁的组合会得到稳定的催化剂；而铁与镍的组合会得到活性的催化剂。尽管铁/镍组合是非常理想的，但这种组合也是短寿命的，在工业过程中其减活速率太快。本发明人发现，三种金属在精确浓度范围内的组合会得到既有活性又稳定的催化剂。30 本发明的催化剂是按这一精确浓度范围配制的，它具有出乎意料的铁/镍组合的活性又有相同于或优于铁/钴组合的稳定性。为获得本发明催化剂的长处，在该合金中钴浓度可多至 15%，镍浓度可多至 6%。

本发明要求钴在合金中浓度至少 5%，优选为至少 9%；而镍浓度在合金中必须为 0.5%，优选为 1.5%以下。

本发明人发现，本发明催化剂中的镍可用其它金属来替换。这些其它金属为铑、钌、铂和一种铂与钌的混合物。铂与钌的优选混合物中铂占 90 重量%。尽管这些金属与铁及钴达到最大活性及稳定性的浓度与镍的浓度不同，而且也彼此不同，但在合金中这些浓度落入约 0.5 到 6%的范围。

与早期报告的阮内催化剂不同，本发明催化剂要求三种金属组合。在本催化剂中也可加入助催化剂。这些助催化剂包括一些已知用于阮内催化剂的助催化剂。

本发明催化剂用于促进氢与含不饱和基团的有机化合物的反应。不饱和基团包括烯基；炔基；酮、醛、酰胺、羧酸及酯类中的羰基；硝基；亚氨基；及腈基基团。本发明催化剂也可用于醇类的还原，含硫有机化合物的氢解以及费-托反应。

本发明催化剂尤其可用于腈类的氢化。在腈类的氢化中，本催化剂可使工艺成本降低至最低，因为它可采用低压，即在约 50 psig(0.345 MPa)到 2000 psig(13.78 MPa)的范围内，而且在约 25-150℃温度下氢化反应进行充分。对于采用本发明催化剂的腈类氢化，其优选压力范围在约 200 psig(1.38 MPa)至 1000 psig(6.89 MPa)范围，优选温度为约 60-80℃。本发明的氢化一般不要求苛性钠或其它强碱存在。

本发明的氢化可在溶剂存在下运行，诸如在液氨、氨水(如实施例 2)、有 1 至 4 个碳原子的脂肪醇(如实施例 3)、或有 4 至 10 个碳原子的脂肪族烃中运行。一种或多种溶剂的存在可以提高二腈氢化为氨基腈的选择性。在己二腈(ADN)氢化中，每摩尔二腈可用 1 摩尔以上的溶剂量，优选采用为每摩尔 ADN 使用约 1 至 5 摩尔的溶剂量。

本发明工艺在适当反应器中可间歇、半间歇或连续地操作。对于工业生产，连续方法是优选的。在 ADN 氢化生产丙烯腈(ACN)及 1,6-己二胺(HMD)中，本发明催化剂减活率低，其所达到的稳定反应速率及产物分布均满足成功连续工业生产过程的要求。

对于催化剂可能用在腈类连续氢化中的稳定性，可根据间歇反应得出的速率数据加以评定。因此，在己二腈氢化中，反应遵循一级反

应速率关系。对一级速率图形随时间的负偏差可表明本催化剂的活性衰减(稳定性损失)的过程。实验上,根据工艺试验中最初几个数据点按最小二乘法绘制一级速率直线。当整个反应实验数据点对一级速率直线拟合好时,如图1所示,说明本催化剂是稳定的,活性未衰减,但当实验数据点显示负偏差(斜率降低)时,则催化剂出现了减活。催化剂的活性衰减示于图3中。本发明催化剂表现出了突出的稳定性,如以下实施例所示。

用于按照本发明进行连续氢化的反应器一般包括任何常规氢化反应器。这些反应器的实例包括,但不局限于,柱塞流反应器、连续搅拌釜式反应器及鼓泡塔反应器。U.S. 4,429,159描述了一种鼓泡塔反应器的实例,而并不限于这个反应。在奥克塔夫列温斯皮尔(Octave Levenspiel)著的“化学反应工程学”一书中对活塞流式及连续搅拌釜式反应器进行过描述。

下述实施例3及4中的己二腈连续氢化是在连续搅拌釜式反应器(CSTR)中进行的,该反应器是一台由高压釜工程师公司(Autoclave Engineers)设计及装配的300毫升高压釜。该高压釜用哈斯特洛伊耐蚀镍基合金-C(Hastelloy-C)制造,在300℃下其最高允许工作压力为约1500 psig(10.34 MPa)。用装配在管轴上由电动机驱动的一种电磁联轴叶轮在反应器中进行混合。反应器用400瓦的带式外加热器加热。

本发明优选的催化剂是用按重量计含25-45%铁、5-15%钴、0.7-1.5%镍和其余为诸如铝的碱溶性金属的合金制成的,因为在连续操作中这些催化剂具备长期稳定性而没有减活。镍含量特别重要,因为镍的浓度高于约2%时其稳定性会降低。通过实施例3连续运行可表明由含1%镍的合金制成的优选催化剂组合物的长期稳定性,而实施例7表明镍含量5%会使催化剂不太稳定。

本发明还提供一种氢化有机腈的方法,其包括在阮内铁催化剂存在下,使腈与气态氢接触;然后搅拌腈、氢和催化剂,以形成伯胺,该阮内铁催化剂是用按重量计含20-50%铁、3-30%钴和0.5-3%的第三金属的金属合金制成的,其中该第三金属选自镍、钴、钨、钼、铂、钽、铌和这些金属的任何混合物。

虽然对于本发明的方法低压是优选的,但是本方法也可在更高的压力下运行。对本发明方法和催化剂,可以采用2000 psig(13.78 MPa)

以上的压力，但这样高的压力可能不会成本有效。

下述实施例说明本发明，但不是对本发明的约束。

实施例

实施例 1

- 5 此实施例说明其第三金属为镍和碱溶性金属为铝时的本发明催化剂的制备。

10 将 52.20 克的铝放入石墨坩埚中。再将坩埚放在石英杯中，该石英杯内部分充填米花状石英用于绝热。将石英杯与其内物料放置于感应加热炉感应圈内。当铝熔化时，小心地将 26.10 克铁屑、7.83 克钴屑和 0.87 克镍粒的混合物加至该熔融的铝中。用石墨棒搅拌所得熔融混合物。关闭加热炉，通电 2 分钟。打开加热炉，用石墨棒再搅拌该熔融物，然后再关上加热炉，再另通电 2 分钟的时间。然后切断加热炉电源，并打开加热炉。将石墨坩埚与其内熔融物料从石英杯上提起，将该熔融金属合金从石墨坩埚中倾倒在加热炉内的石墨冷却板上。在
15 该合金冷却变硬约 10 分钟后，将其从石墨冷却板上移出，放在水中加以冷却，直至达到室温。

 对该冷却后的合金进行干燥，使之粉碎至最长尺寸<5 mm 的碎片，并在行星式球磨机中用 1 英寸直径的钢球加以研磨。用 30 目筛网过筛该研磨粉末。将筛过的合金粉末放在标记容器中，以备活化。

- 20 先将 5 克合金粉末与 50 克水进行混合，然后加热搅拌此混合物至约 85℃，使该合金活化。取 60 克 50 重量%的氢氧化钠水溶液，小心地加至该搅拌合金浆液中，并在 90℃下继续搅拌 30 分钟。然后停止搅拌，使该催化剂沉降。滗去液体，用三份每份 100 毫升的去离子水洗涤该催化剂。将所得洗涤后催化剂加至 100 克 5 重量%的氢氧化钠溶液中，并在 90℃下搅拌该混合物 30 分钟。滗去液体，分离液体中的催化
25 剂，然后用若干份每份 100 毫升的去离子水(通常约 5 份)对其逐次洗涤，直至呈中性(pH7，用 EM 科学公司出品的 pH 0-14 的 ColorpHast® 试纸测定)。将活化过的催化剂存入水中。

 所得催化剂干燥后含 51.1%铁、15.4%钴、2.0%镍及 2.9%铝。

- 30 实施例 2

 此实施例说明实施例 1 中制备的催化剂在己二腈氢化中的应用。

 氢化采用(Parr 仪表公司的)100 毫升哈斯特洛伊耐蚀镍基合金-C

搅拌高压釜。将 2.0 克按实施例 1 方法制备的湿催化剂及 26.2 克 30% 的氢氧化铵水溶液加至该高压釜反应器杯中。将该反应器杯固定在该反应器头部 (reactor head)，并用 300 psig (2.07 MPa) 的氮增压该反应器，然后用氢气吹扫。

- 5 在 200 psig 氢压下加热该反应器内物料到 75℃ 后，在 500 psig (3.45 MPa) 氢压下，由 75 毫升加料筒注入 10.8 克己二腈、5.0 克甲醇及 0.5 克 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 的混合物。

保持温度 75℃ 及氢压 500 psig，直至由 1000 毫升供氢容器测量吸入氢量达 81 psig。反应时间为 312 分钟。氢吸入量达 81 psig 被认为
10 认为是反应结束的信号。

在氢化过程中，定期从反应器中取出反应混合物样品 (0.5 毫升)，用气相色谱仪分析，以绘制主反应组分浓度分布图。

反应结束时，冷却反应混合物至 20℃，使高压釜排气，并放出产物。

- 15 气体色谱仪分析数据表明，150 分钟时 ADN 转化率为 95%。在 ADN 转化率 74% 时，形成丙烯腈 (ACN) 53% 和 1,6-己二胺 (HMD) 9%；对丙烯腈选择性 (按玛利斯 (Mares) 等人定义计，见 J. Catal., 112, 145-156, 1988) 为 72%。在 ADN 转化率 74% 时，副产物浓度约 4%；副产物包括双六亚甲基三胺和痕量的六亚甲基亚胺和四氢氮杂
20 (tetrahydroazepine)。

其一级反应速率常数为 1.121 hr^{-1} 。如图 1 所示，对于 ADN 一级消失的数据点与一级速率直线吻合，表明催化剂稳定性良好。

实施例 3

此实施例说明 ADN 的连续氢化。

- 25 采用 300 毫升连续搅拌釜式反应器，该反应器有一插入式热电偶，防爆膜及二个装配不锈钢烧结 5 微米过滤板的 1/8 英寸嵌入管，分别设计用于向反应器添加液体和抽出产品。

该反应器内装 120 克甲醇、0.6 毫升苛性碱溶液 (50% 氢氧化钠) 和 15 克实施例 1 的活化后的湿催化剂 (7.5 克干重)。

- 30 封闭该反应器，用氮冲洗几次，在 1000 psig (6.89 MPa) 下试压。在保证不漏气后，加热该反应器至 75℃。启动搅拌器 (1200 转数/分)。刚一达到所需反应温度，就立即调节背压调节器，设定反应器压力至

1000 psig, 并经由搅拌器的管轴注入氢气。用 BROOKS 质量流量控制器量测量并监控进入反应器的氢气流率。氢气流率被设定在每分钟 600 标准立方厘米。

然后用 ISCO 注射泵各以每小时 12 克速率连续加入 ADN 及氨至反应器中, 同时以每小时 1 克速率加入水。产物在反应器中滞留时间为 5.0 小时。

用 1 升经排放罐与反应器连接的产物接收器收集产物。反应进行中定期取样, 用气相色谱仪分析丙烯腈、1,6-己二胺、己二腈及副产物 (BYP)。表明丙烯腈、1,6-己二胺及副产物的产率作为以天数计运行时间函数的分析结果列于图 2 中。

除在大约 166 及 766 小时处由设备故障导致不正常操作外 (见图 2), 该连续氢化稳定进行了 937 小时 (39 天) 才结束实验运转。在 668 小时处, 反应温度由 75℃ 提高至 80℃, 在 716 小时处温度再提高至 90℃, 此后运行均保持此温度。在 80℃ 及 90℃ 时该反应持续进行基本与 75℃ 下的相同。此连续运行数据示于图 2 中。

实施例 4

此实施例说明正-丁腈连续氢化。

采用实施例 1 的活化后催化剂。反应器方法如实施例 2 所述, 采用 1.00 克湿催化剂及 26.2 克 30% 氢氧化铵水溶液并加有 10.8 克正-丁腈、0.50 克 1-甲基-2-吡咯烷酮及 5.00 克甲醇。氢化在 75℃, 500 psig (3.45 MPa) 压力下进行, 直至氢气吸入达 115 psig (0.79 MPa) (355 分钟)。

反应混合物经气相色谱仪分析表明, 正丁胺收率 73%, 副产物二 (正丁基) 亚胺收率 2% 和二 (正丁基) 胺收率 2%。一级反应速率常数为 0.545 hr⁻¹。反应速率在 355 分钟反应时间内遵循一级速率直线关系, 表明没有催化剂减活。

实施例 5

按 U. S. 2, 257, 814 的实施例 1 所述, 制备按重量计含 60 份铝、38 份铁和 2 份钴的合金, 并用氢氧化钠水溶液加以处理, 使之成为活化催化剂。

按照实施例 2 的反应器步骤, 在该活化催化剂存在下对己二腈进行氢化。该反应产生了丙烯腈和 1,6-己二胺, 但反应速率比实施例 2

中观察的慢了很多。

一级速率常数仅为 0.088 hr^{-1} ，而用本发明催化剂的一级速率常数为 1.121 hr^{-1} 。反应 303 分钟后己二腈转化率仅为 34%，而本发明实施例 1 的催化剂，反应仅 150 分钟后，己二腈转化率就达 95%。

5 实施例 6

采用实施例 1 的步骤，制备按重量计由 60 份铝、30 份铁、5 份钴和 5 份镍组成的一种合金。然后将这种合金粉碎，并用氢氧化钠水溶液处理，使之转变成活性阮内金属催化剂。

按照实施例 2 步骤，采用上述催化剂对己二腈进行氢化。保持 75
10 $^{\circ}\text{C}$ 及 500 psig (3.45 MPa) 氢压的反应条件，直至由 500 毫升供氢容器测量氢吸入量达 145 psig。

己二腈转化率达 90% 时，反应时间为 320 分钟。在己二腈转化率 73% 时，生成 54% 丙烯腈及 12% 1,6-己二胺。但是，在反应时间大约为 100 分钟时，发现催化剂开始减活。与该一级速率直线进行比较并如图
15 3 所示， $\ln(A/A-X)$ 对反应时间绘图的斜率的下降表明了这种减活。在 $\ln(A/A-X)$ 表达式中，X 为时间 t 时己二腈转化的重量%，A 为时间为 0 时己二腈的重量% (通常 100%)， $\ln$ 表示自然对数。

实施例 7

采用实施例 6 的活化催化剂，重复实施例 2 连续运行的实验。

20 第二次运行的结果示于图 4 中，表明催化剂稳定性差。

实施例 8

按实施例 1 所述方法，制备按重量计含 60 份铝、24 份铁和 15 份钴及 1 份镍的合金，并用氢氧化钠水溶液加以处理，使之转化成为活化阮内金属型催化剂。

25 按照实施例 2 的步骤，在该催化剂存在下对己二腈进行氢化。保持 75°C 及 500 psig (3.78 MPa) 氢压的反应条件，直至由 500 毫升供氢容器测量氢吸入量达 115 psig。己二腈转化率达 91% 时，总反应时间为 303 分钟。在己二腈转化率 62% 时，生成 42% 丙烯腈及 4% 1,6-己二胺，同时也生成了 6% 副产物。没观察到催化剂减活，如己二腈消失
30 的稳定反应速率遵循一级速率直线所示。 $\ln(A/A-X)$ 对反应时间的直线图表明了这一点。一级反应速率常数为 0.473 hr^{-1} 。

实施例 9

下表说明本发明催化剂在己二腈氢化中的应用。所有反应均在 100℃及总压 2000 psig (13.78 MPa) (氮与氢分压的总和) 下运行, 但样品 A 除外。样品 A 是在 1000 psig 总压 (6.89 MPa) 下运行的。

表

样品	合金组成*	AND 转化率%	产品分布 HMD/N112/ADN	反应速率** gADN/gCat/hr
A	Al ₅₄ Fe ₃₈ Co ₅ Ni ₃	67	12/55/33	3.8
B	Al ₆₀ Fe ₂₈ Co ₁₀ Ni ₁	81	20/56/19	11.5
C	Al ₆₀ Fe ₃₅ Co ₅	43	3/22/57	3.4
D	Al ₄₀ Fe ₆₀	2		
E	Al ₅₄ Fe ₃₈ Co ₅ Ni ₃	54	4/41/46	8.5

5 *: 在合金中金属定额重量;

**: 氢化速率按每克催化剂每小时产生的己二腈克数测定。

表中数据说明在压力高达 2000 psig 下对该催化剂的应用。用极谱法测定上述反应产物混合物中的杂质。对于本发明催化剂, 这些杂质平均含量约不足由市售阮内镍催化剂 (阮内镍 2400) 所产生杂质量的五分之一, 不足由阮内钴 2724 产生杂质量的八分之一。这两种市售催化剂均是由格雷司 (W.R.Grace) 公司, 戴维森 (Davison) 化学部 (Chattanooga, 田纳西州) 提供的。

15 下述实施例说明非镍金属作为本发明催化剂组合物中第三金属的应用及活性。周期表上所有第 VIII 族金属均可用于本发明, 并可得到本发明的效益, 但以下实施例表明不是所有已知用于阮内催化剂的助催化剂在与铁及钴结合时都可达到合格的活性。

实施例 10

20 按实施例 1 所述方法, 制备按重量计含 60 份铝、30 份铁和 9 份钴及 1 份镍的合金, 并用氢氧化钠水溶液处理, 使之转化成为活性阮内铁催化剂。

按照实施例 2 的步骤, 在该催化剂存在下对己二腈进行氢化。保持 75℃及 512 psig (3.53 MPa) 氢压的反应条件, 直至由 512 毫升供氢容器测量氢吸入量达 128 psig。己二腈转化率达 96% 时, 总反应时间 25 为 78 分钟。在己二腈转化率 82% 时, 生成 55% 丙烯腈及 8% 1,6-己二

胺,同时也生成了 11%副产物。没观察到催化剂减活,如己二腈消失的稳定反应速率遵循一级速率直线所示。该一级反应速率常数为 2.813 hr^{-1} 。

实施例 11

- 5 按实施例 1 所述方法,制备按重量计含 60 份铝、30 份铁和 9 份钴及 1 份钕的合金,并用氢氧化钠水溶液处理,使之转化成活性阮内铁催化剂。

按照实施例 2 的间歇步骤,在该催化剂存在下对己二腈进行氢化。保持 75°C 及 509 psig (3.51 MPa) 氢压的反应条件,直至由 500 毫升供氢容器测量氢吸入量达 155 psig。总反应时间为 231 分钟。在己二腈转化率 87% 时,生成 52% 丙烯腈, 8% 1,6-己二胺及 9% 副产物。没观察到催化剂减活,如己二腈消失的稳定反应速率遵循一级速率直线所示。该一级速率常数是 1.165 hr^{-1} 。

实施例 12

- 15 按实施例 1 所述方法,制备按重量计含 60 份铝、30 份铁、9 份钴, 0.9 份铂及 0.1 份铑的合金,并用氢氧化钠水溶液处理,将其转化成为活性阮内铁催化剂。

按照实施例 2 的步骤,在该催化剂存在下对己二腈进行氢化。保持 75°C 及 507 psig (3.49 MPa) 氢压的反应条件,直至由 500 毫升供氢容器测量氢吸入量达 139 psig (0.96 MPa)。己二腈转化率达 99% 时,总反应时间为 305 分钟。在己二腈转化率 84% 时,生成 46% 丙烯腈及 8% 1,6-己二胺,同时也生成了 10% 副产物。没观察到催化剂减活,如己二腈消失的稳定反应速率遵循一级速率直线所示。该一级反应速率常数为 0.794 hr^{-1} 。

25 实施例 13

下述合金均按实施例 1 所述方法制备,并用氢氧化钠水溶液加以处理,将其转化为阮内铁催化剂:

	铝	铁	钴	第三金属
	(份)	(份)	(份)	(份)
(1.)	60	30	9	钼, 1
(2.)	60	30	9	铬, 1
(3.)	60	30	9	铑, 1

(4.) 60 30 9 钛, 1

用由上述合金得到各活化阮内催化剂, 在 75-90℃及 500 psig (3.45 MPa) 氢压下, 以氢气处理己二腈。采用这些催化剂中的任何一种均未有氢气吸入量产生。

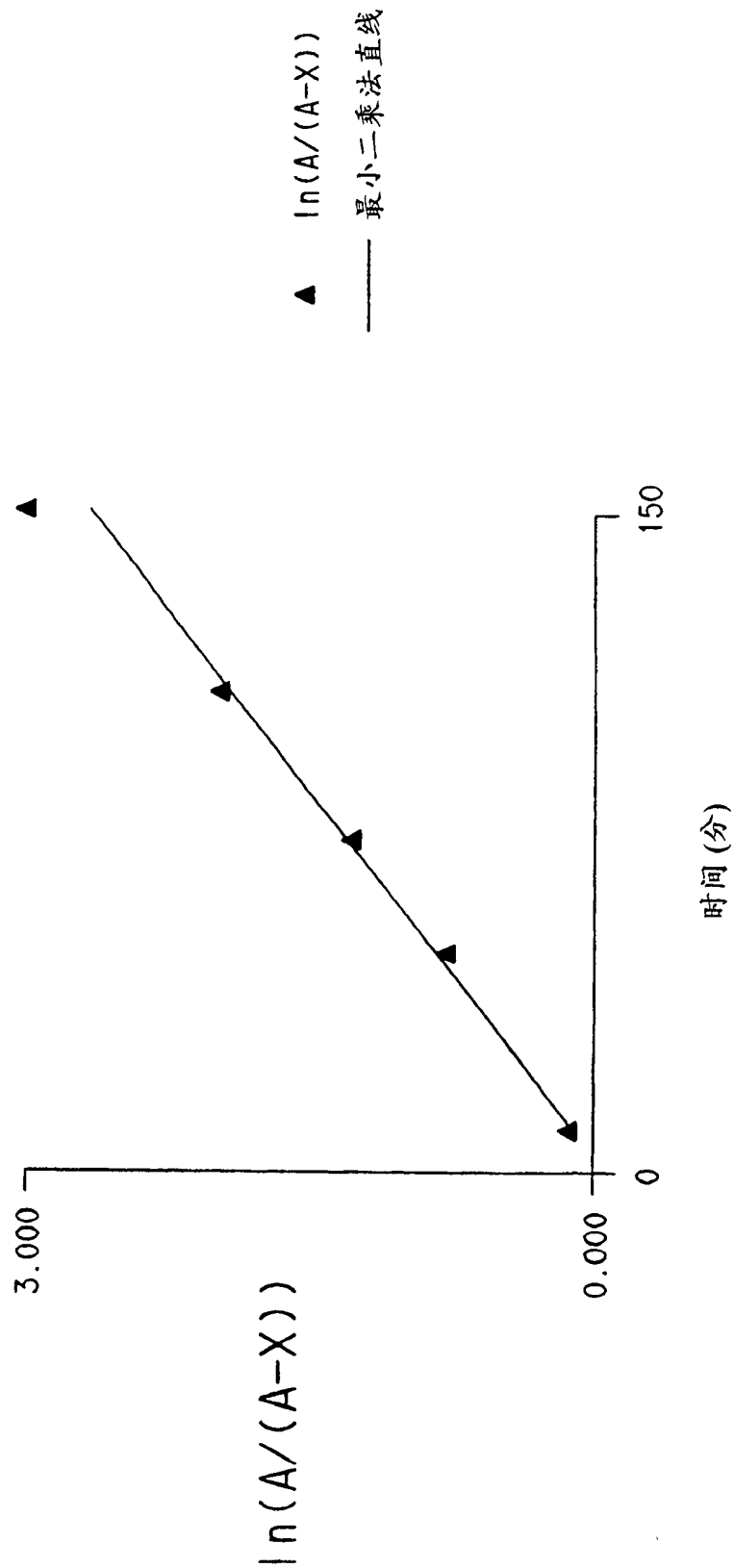


图 1

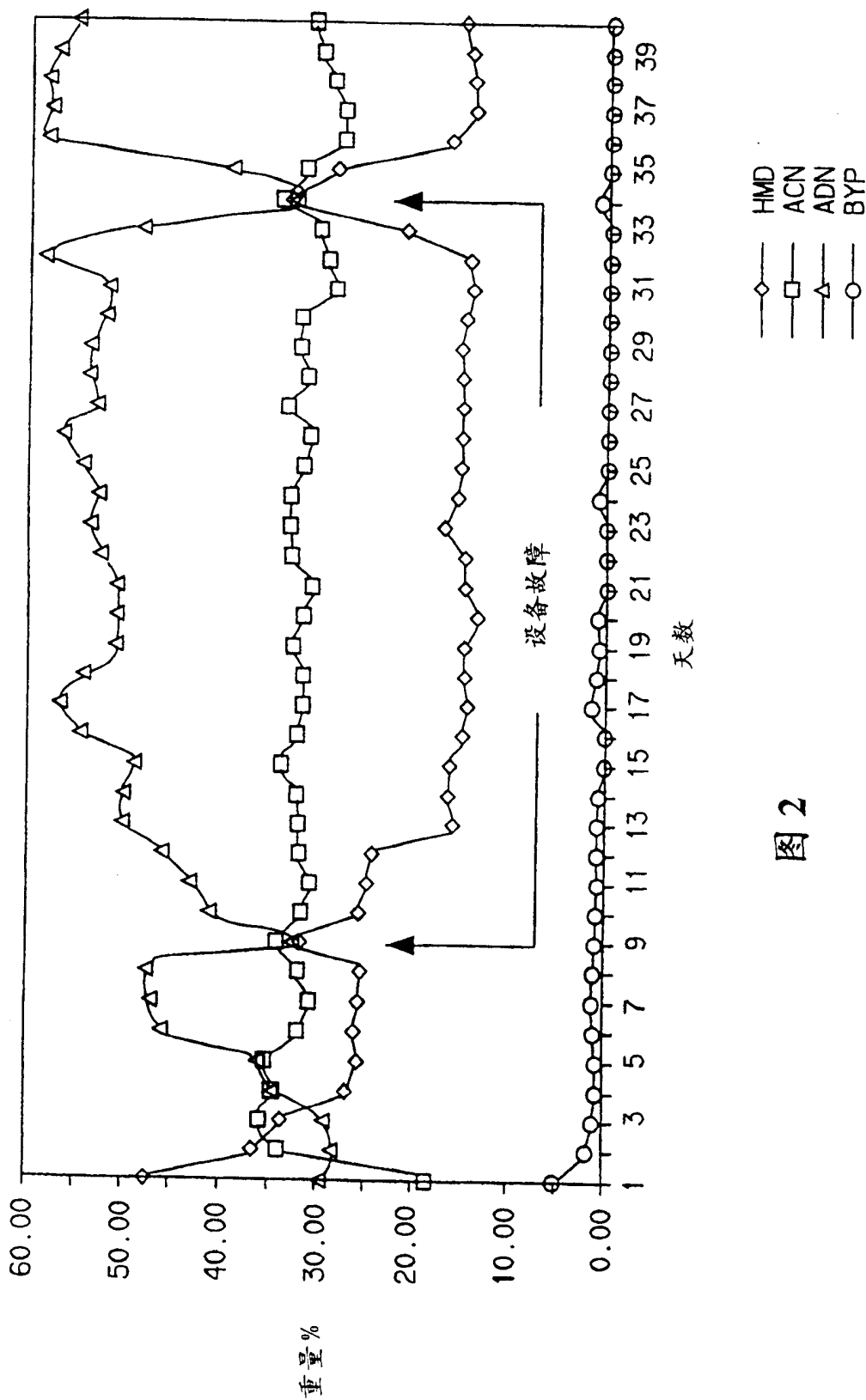


图 2

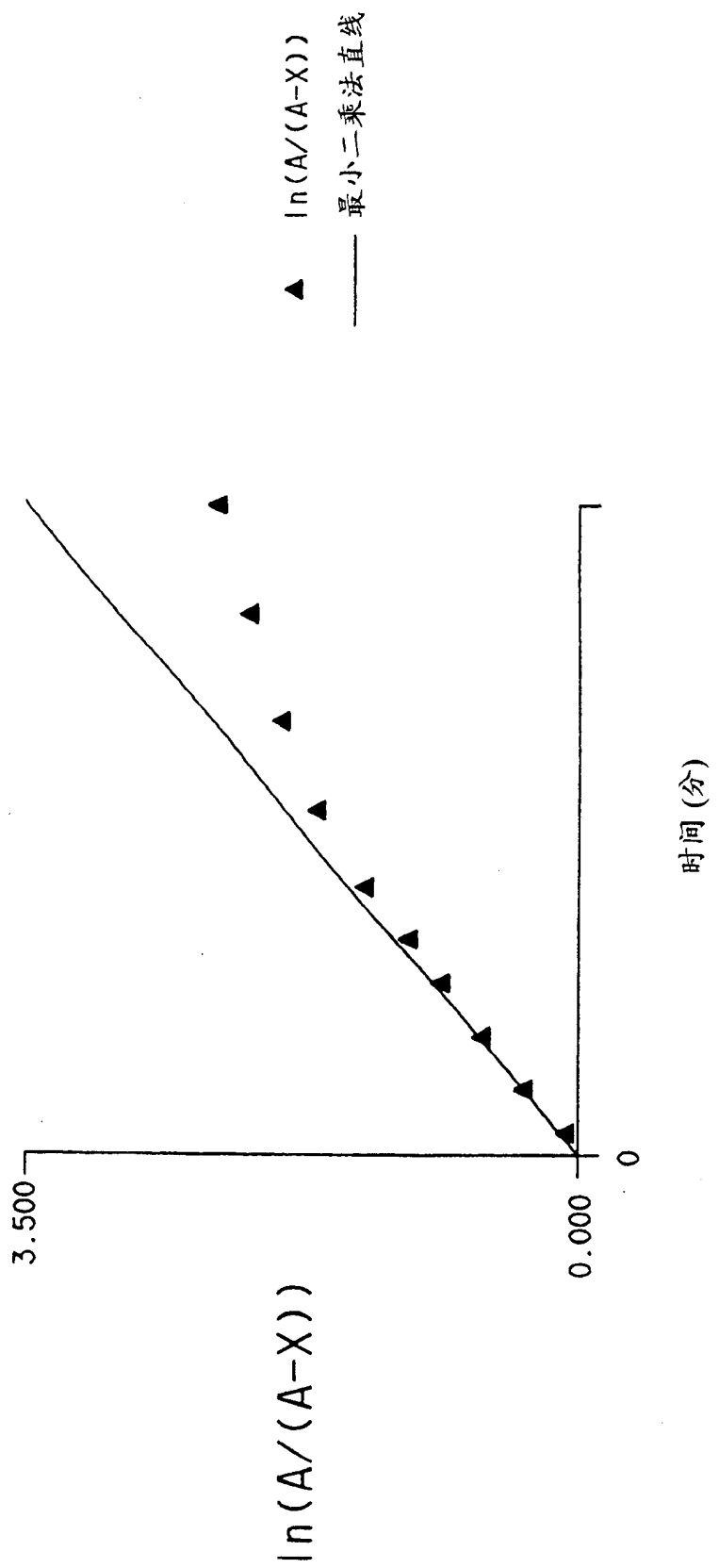


图 3

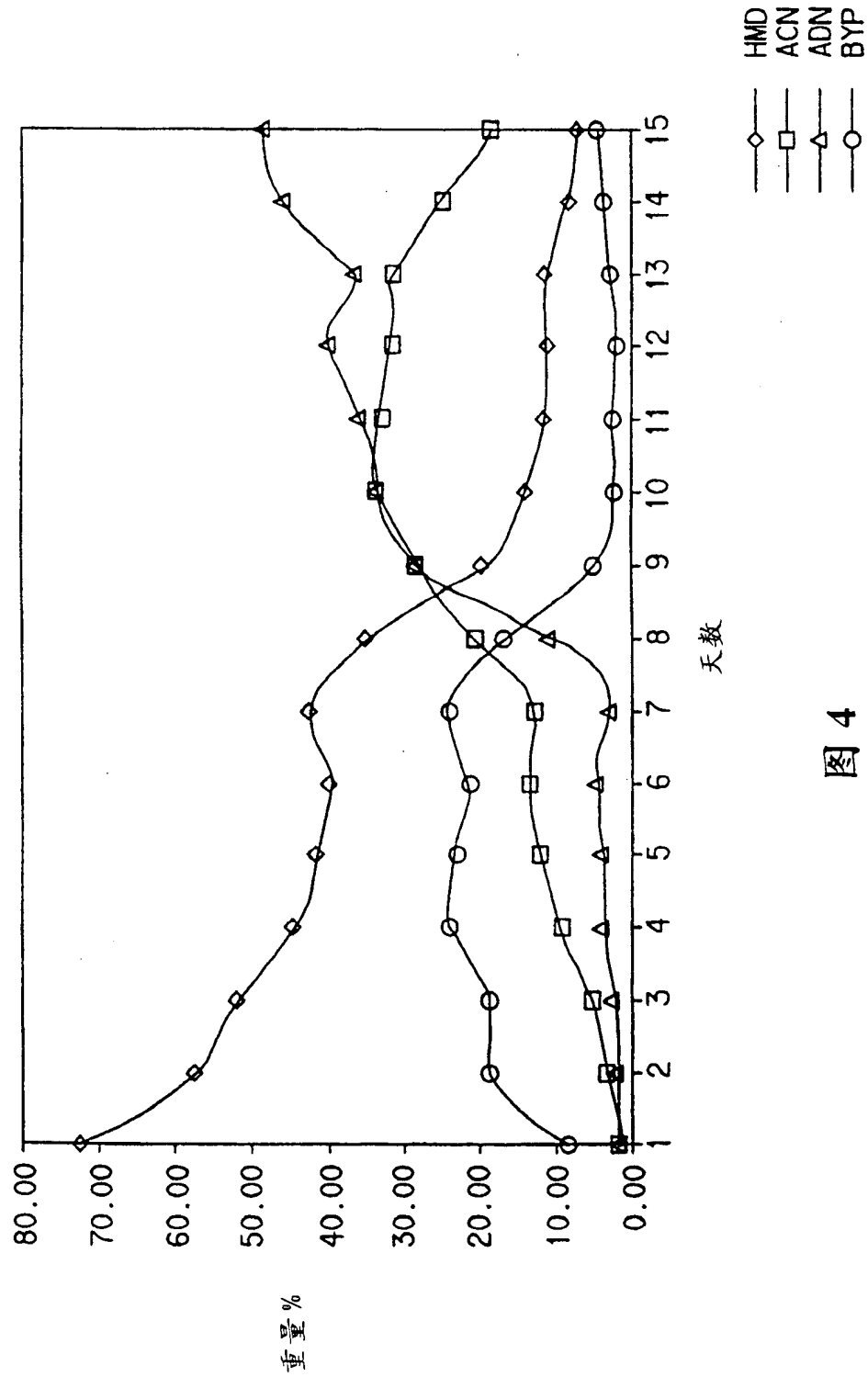


图 4