

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
德國 2000年09月25日 10047703.8 ☒有 ☐無主張優先權

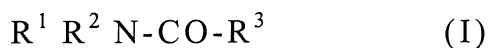
有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明(1)

本發明係提供一種不均質催化劑再生之方法，該不均質催化劑係用於以氫使含至少一不飽和碳-氮鍵之化合物氫化而製備含 NH_2 基團之化合物，其中

- a) 終止欲氫化化合物之飼入，及
- b) 以下式之化合物或此等化合物之混合物處理不均質催化劑



其中

R^1 為氫或 C_{1-4} 烷基，且

R^2 、 R^3 相互獨立的為氫或 C_1 - C_4 烷基或一起為 C_3 - C_6 伸烷基，其係在壓力為0.1至30 MPa且溫度為100至300°C下進行，其條件為式(I)之化合物在處理過程中為液態。

在不均質催化劑存在下，以氫使含至少一不飽和碳-氮鍵之化合物氫化製備含 NH_2 基化合物之方法一般為已知，例如由Houben-Weyl, 第11/1冊(氮化合物II，胺)，第545-574頁，第4版，1957。

WO 97/37963、WO 97/37964、WO 98/04515及DE-A-198 09 688中揭示在以鐵、鈷、或鎳或其化合物存在下，使己二腈氫化成六伸甲基二胺或含6-胺基己腈及六伸甲基二胺混合物之方法。該方法中，相關之催化劑性質如活性及選擇性均隨著時間而變差。

雖然活性降低可藉由升高反應溫度補救，但缺點為催化劑之選擇性一般隨著反應溫度上升而下降，另外，較高溫會進一步降低活性。

五、發明說明(2)

相關性質如活性或選擇性會隨著操作時間下降之催化劑再生方法為已知。此處所了解之再生為可再次改善催化劑性質之方法。因此 WO 97/37963、WO 97/37964 及 WO 98/04515 敘述一種藉由在定義之製程條件下，以氫氣處理以氫氣使含至少一不飽和碳-氮鍵之化合物氫化，製備含 NH_2 基化合物所用之不均質催化劑(其活性及選擇性均已下降)再生之方法。

雖然這些再生方法，在增加選擇性及活性方面有良好的成果，但更想要降低再生時所需的溫度與時間以保護催化劑。

本發明之目的係提供一種不均質催化劑再生之方法，該不均質催化劑係用於以氫使含至少一不飽和碳-氮鍵之化合物氫化而製備含 NH_2 基團化合物，該方法提供在技術上簡單又經濟的方式再生又避免了該缺點。

本發明者發現該目的係藉由起初定義之方法達成。

欲再生之不均質催化劑已先用於藉由以氫氣使含至少一不飽和碳-氮鍵之化合物氫化而製備含 NH_2 基團之化合物。

至於含至少一不飽和碳-氮鍵，如碳-氮雙或三鍵之化合物，較好係使用 C_4 - C_8 烷基腈或二腈或該腈或二腈之混合物，如丁烷腈、戊烷腈、己烷腈、庚烷腈、辛烷腈、丁烷二腈、戊烷二腈、己烷二腈、庚烷二腈或辛烷二腈，最佳者為 C_4 - C_8 二腈，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、及 1,8-二氰基辛烷， C_5 - C_8 環烷基腈或二腈，如環戊基腈、環己基腈、環

五、發明說明(3)

庚基脒、環辛基脒、環戊基二脒、環己基二脒、環庚基二脒及環辛基二脒，或含4至8個碳原子之胺基脒，較好為 α ， Ω -胺基脒，如5-胺基戊脒及6-胺基己脒。

脒、二脒及胺基脒亦可含其他官能基，其條件為其不會妨礙氫化或需要同時或部分氫化。提及之實例為 C_1 - C_4 烷基，芳基，特別為苯基， C_5 - C_8 環烷基、胺基烷基、N-烷基胺基烷基、N-(氰基甲基)胺基烷基及亞胺基($C=NH$ ， $C=NR$)，較好為亞胺基。

尤其適用者為己二脒、6-胺基己脒、3-氰基-3,5,5-三甲基環己亞胺、 $NC-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-CN$ 、 $NC-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-CN$ 、及1-氰基-2-胺基乙烷，最佳者為己二脒。

其一較佳具體例中，己二脒可氫化成六伸甲基二胺。

另一較佳具體例中，己二脒可氫化成含六伸甲基二胺及6-胺基己脒之混合物。

以與催化活性成分有關之先前觀察為準，欲再生之適用不均質催化劑為任一以氫氣使含至少一不飽和碳-氮鍵之化合物氫化而製備含 NH_2 基團化合物所用之不均質催化劑。

其一較佳具體例中，可能使用含選自包含鐵、鈷及鎳及其混合物之元素當作催化活性成分之不均質催化劑，最佳者為鐵或鈷，且極佳者為鐵。

另一較佳具體例中，可能使用選自包含鐵、鈷及鎳或其混合物之元素化合物當作催化活性成分之不均質催化劑，最佳者為鐵或鈷，且極佳者為鐵。

五、發明說明(4)

該催化劑可不經支撐使用，尤其是對於固定床或懸浮液方法，例如Raney催化劑或其他不經支撐之形式(所謂的未支撐催化劑)。未支撐形式與含高活性成分含量比較，可含少量輔助物質，此等輔助物質對於催化活性及/或選擇性，或催化劑之性質如硬度、磨耗或化學或熱安定性均具有有利之作用。輔助物質以活性成分之量為準，一般為0至20重量%。可使用之輔助物質為鹼金屬及鹼土金屬化合物之氧化物、磷酸鹽及硫酸鹽、熱安定之氧化物如二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦及二氧化鋯及其他過渡金屬氧化物。亦可使用經支撐之催化劑。適用之支撐材一般為陶瓷支撐材如氧化鋁、氧化矽、二氧化鈦及二氧化鋯，或碳化矽或活性碳。支撐之催化劑中，活性成分之含量以支撐材為準一般為3至95重量%，較好為30至95重量%。

若需要，催化劑亦可以以元素週期表之VIB族金屬(Cr、Mo、W)及VIII族(Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt)改質，且以銅、錳及銻改質，活性成分未改質部分之含量以全部活性成分為準，一般為50至99.9重量%，且較好為80至99重量%。

再者，催化劑可以以鹼金屬或鹼土金屬為主之化合物改質，如鋰、鈉、鉀、銣、銪、鎂、鈣、鋇或鋇。以活性成分之未改質部分為準，選擇之重量比一般為0至5重量%，較好為0.1至3重量%之鹼金屬或鹼土金屬。

再者，若催化劑之活性成分係以鐵或鐵化合物為主，則催化劑可以以1，2，3，4或5種選自包含鋁、矽、鋯、鈦及釩之元素為主之化合物改質。以鐵為主選擇之重量比一

五、發明說明(5)

般為0至3重量%之改質劑。

再者，若催化劑之活性成分係以鐵或鐵化合物為主，則催化劑可以以錳為主之化合物改質。選擇之錳濃度以鐵為準一般為0至25重量%、較好為0.01至5重量%。

該催化劑及其製備為先前已知，例如WO 97/37963、WO 97/37964、WO 98/04515及DE-A-198 09 688。

使用前，可使催化劑藉由例如以氫處理活化，活化係以先前已知之方式，在大氣壓或超大氣壓下，於約200℃之溫度下進行。

氫化可以液相、細流法或懸浮液法進行。

若氫化在懸浮液中進行，則選用之溫度一般為40至150℃，較好為50至100℃，且最好為60至90℃；選擇之壓力一般為2至20 MPa，較好為3至10 MPa，且最好為4至9 MPa。駐留時間基本上依所需產率及選擇性及所需轉化率而定；駐留時間一般均經選擇，以達到最大產率，其範圍為例如50至275分鐘，較好為70至200分鐘。

依懸浮法，亦可添加液體稀釋劑，適用之液體稀釋劑較好為氨、具有1至12個碳原子之胺、二胺及三胺，如三甲基胺、三乙胺、三丙基胺、或三丁基胺或醇，尤其是甲醇或乙醇，最佳者為氨。欲氫化化合物之選用濃度以欲氫化化合物及液態稀釋劑之總合為準，約為10至90重量%，較好為30至80重量%，最好為40至70重量%。

選用之催化劑量以欲氫化化合物之量為準，一般為1至50重量%，較好為5至20重量%。

五、發明說明(6)

懸浮氫化可批式或連續進行，較好為連續式，且通常以液相進行。

氫化亦可在固定床反應器中，一般在30至200℃，較好50至150℃之溫度，且選用之壓力一般為2至30 MPa，較好為3至20 MPa下，藉由細流體或液態法批式或連續，且較好連續進行。氫化較好係在液態稀釋劑存在下進行，較好為氨、具有1至12個碳原子之胺、二胺基三胺，如三甲基胺、三乙胺、三丙基胺或三丁基胺，或醇，尤其是甲醇或乙醇，且最佳者為氨。

其一較佳具體例中，每克欲氫化化合物(尤其是己二腈)選用之氮含量為0.5至10克，較好為1至6克。

較好，選用之催化劑負載量每升每小時0.1至2.0公斤，較好為0.3至1.0公斤欲氫化之化合物。又其轉化及因此之選擇性由其可藉由改變駐留時間調整。

氫化可以以適於該目的之一般反應器進行。

若以氣相進行反應，則選用之溫度一般為100至250℃，較好為160至200℃，且選用之壓力一般為0.01至3 MPa，較好為0.09至0.5 MPa。而且，每莫耳含至少一不飽和碳-氮鍵之化合物所用之氮量通常為2至300莫耳，較好為10至200莫耳。

其一較佳具體例中，欲氫化化合物(尤其是己二腈)之氫化係以固定床催化劑以氮當作稀釋劑下進行。

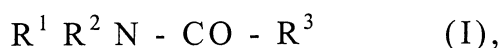
催化劑係藉由先停止飼入欲氫化化合物，尤其是己二腈，及停止飼入若使用之液態稀釋劑再生。催化劑及反應混

五、發明說明(7)

合物較好分開。

亦可停止飼入氫氣，催化劑較好在氫氣存在下再生。

依據本發明，欲再生之催化劑係以式(I)之化合物或該化合物之混合物處理：



式中， R^1 為氫或 C_1 - C_4 烷基，如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基，較好為氫或甲基。

R^2 、 R^3 相互獨立為氫或 C_1 - C_4 烷基，如甲基、乙基；正丙基；異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基，較好為氫或甲基，或一起為 $-(CH_2)_n$ -類之 C_3 - C_6 伸烷基，其中 n 可為3，4，5或6之值，且較好為3。

當其並不為氫時， R^1 、 R^2 及 R^3 基均可為取代基如芳基，尤其是苯基， C_5 - C_8 環烷基、胺基烷基，且若 R^1 、 R^2 或 R^3 基不為甲基，則可為 C_1 - C_4 烷基。

當其並不為氫時， R^1 、 R^2 及 R^3 基可帶有官能基如鹵素，例如氟、氯或溴。

R^1 、 R^2 及 R^3 較好未帶官能基。

其一較佳具體例中， R^2 及 R^3 一起為 $-(CH_2)_3$ -類之 C_3 伸烷基。

另一較佳具體例中， R^2 及 R^3 一起為 $-(CH_2)_3$ -類之 C_3 伸烷基，且 R^1 為甲基。

另一較佳具體例中， R^1 及 R^2 各為甲基，且 R^3 為氫。

依據本發明，不均質催化劑係以式(I)之化合物處理，其

五、發明說明(8)

條件為該化合物在處理過程中為液態。

處理經了解其意為使催化劑與式(I)之化合物分批或連續接觸。

若催化劑為懸浮液催化劑，則可有利的懸浮在式(I)之化合物中，其可連續或分批導入催化劑。式(I)之化合物可以連續或分批與催化劑分離。

若催化劑為固定床催化劑，在再生前可先自反應器移除。在一較有利之具體實施例中，再生可在氫化反應器中執行而不需移除催化劑。

若催化劑為固定床催化劑，則式(I)之化合物較好連續或分批通過。式(I)之化合物可連續或分批導入催化劑中，且可連續或分批與催化劑分離。

與催化劑分離之式(I)化合物可丟棄或較好視情況純化後循環進入催化劑中。

依據本發明，再生係在0.1至30 MPa之壓力下進行。其係在氫氣存在下進行，再生較好在氫化過程中施加前述之壓力進行。若連續再生，則適量之氫較好為每升反應器體積每小時為1至100克，較好2至50克之氫。

氫化可在至少100°C之溫度下進行，較好至少為120°C，最好至少140°C，且最好至少160°C。

再生適當之溫度上限為式(I)化合物之分解點，亦即一般為300°C，且較好至多200°C，最好至多180°C。

欲再生之催化劑處理時間一般為1至12小時，較好為2至4小時。

五、發明說明(9)

經處理後，使再生之催化劑及式(I)之化合物相互分離。
經再生之催化劑可如新製備之催化劑般再使用於以氫氣使
含至少一不飽和碳-氮鍵之化合物氫化而製備含 NH_2 基團之
化合物之製程中。

實例

實例 1

三串聯之管狀反應器(總長=4.5米， $d=6$ 毫米)中充填142
毫升(240克)依據DE-A-198 09 688之實例1a製備之以鐵為
主之催化劑(1.5至3毫米片)，接著在大氣壓下於氫氣流
(200升/小時)中還原，溫度於24小時內自 70°C 上升至 340°C
，接著在 340°C 下維持72小時。

溫度下降後，將0.66毫升/小時之己二腈、365毫升/小時
之氮及1.05毫莫耳/小時之氮導入反應器中。調整反應器溫
度，使在25 MPa之壓力下針對6-胺基己腈及六伸甲基二胺
之總選擇性不變。此係藉由開始將溫度設定在 94°C ，且在
9000小時內上升至 107°C 進行。

接著停止飼入，且在 160°C 下以100毫升/小時之N-甲基- α -吡咯啉酮沖洗催化劑4小時。

接著在 107°C 下以365毫升/小時之氮沖洗，隨後再起始起
初之飼入物。反應氣溫度可降低至 94°C ，以達到再生前所
得之總選擇性。

實例 2

在連續操作之管狀反應器中，在當作溶劑之氮存在下，
於70巴下，在負荷為0.22公斤/升 $\times$ 小時之粒徑1-3毫米摻雜

五、發明說明 (10)

Cr之Raney Co片下，將己二腈氫化成6-胺基己腈與六伸甲基二胺之混合物。

操作80小時後，在平均溫度為37.0℃下，反應器全長之己二腈轉化率為92.8%。

操作2004小時後，催化劑活性持續的流失，因此在平均溫度為48.5℃下，反應器全長之己二腈轉化率僅59.9%。

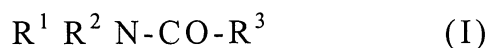
催化劑藉由停止飼入己二腈及氮，且在2公斤/升×小時及150℃下，以N-甲基- α -吡咯啉酮沖洗催化劑4小時，氮氣飼入維持在500 Nl/升×小時，且壓力維持在70巴下再生。再生後，使反應器冷卻，且以新催化劑再次啟動。

全部操作時間2112小時後，己二腈轉化為91.4%，且相對於6-胺基己腈及六伸甲基二胺之起初總選擇性係在平均溫度37.3℃下，於反應器全長中得到。

四、中文發明摘要 (發明之名稱: 催化劑之再生)

本發明係提供一種不均質催化劑再生之方法，該不均質催化劑係用於以氫使含至少一不飽和碳-氮鍵之化合物氫化而製備含 NH_2 基團之化合物，其中

- a) 終止欲氫化化合物之飼入，及
- b) 以下式之化合物或此等化合物之混合物處理不均質催化劑



其中

R^1 為氫或 C_1 - C_4 烷基，且

R^2 、 R^3 相互獨立為氫或 C_1 - C_4 烷基或一起為 C_3 - C_6 伸烷基，

其係在壓力為0.1至30 MPa且溫度為100至300°C下進行，其條件為式(I)之化合物在處理過程中為液態。

英文發明摘要 (發明之名稱: REGENERATION OF CATALYSTS)

A process is provided for the regeneration of a heterogeneous catalyst used for the preparation of compounds containing NH_2 groups by the hydrogenation, with hydrogen, of compounds containing at least one unsaturated carbon-nitrogen bond, wherein

- a) the feed of the compound to be hydrogenated is stopped and
- b) the heterogeneous catalyst is treated with a compound of the formula



in which

R^1 is hydrogen or C_1 - C_4 alkyl and

R^2 , R^3 independently of one another are each hydrogen or C_1 - C_4 alkyl or together are a C_3 - C_6 alkylene group,

四、中文發明摘要(發明之名稱：

)

英文發明摘要(發明之名稱：

)

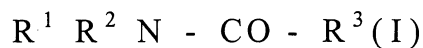
or mixtures of such compounds, at a pressure ranging from 0.1 to 30 MPa and a temperature ranging from 100 to 300°C, with the proviso that the compound of formula (I) is in liquid form during the treatment.

六、申請專利範圍

1. 一種不均質催化劑再生之方法，該不均質催化劑係用於以氫使含至少一不飽和碳-氮鍵之化合物氫化而製備含NH₂基團化合物其中

a) 終止欲氫化化合物之飼入，及

b) 以下式(I)之化合物或此等化合物之混合物處理不均質催化劑



其中

R¹為氫或C₁-C₄烷基，且

R²、R³相互獨立為氫或C₁-C₄烷基或一起為C₃-C₆伸烷基，其係在壓力為0.1至30 MPa且溫度為100至300℃下進行，其條件為式(I)之化合物在處理過程中為液態。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中經再生之不均質催化劑係已用於己二腈之氫化者。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中經再生之不均質催化劑係已用於己二腈及六伸甲基二胺之氫化者。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中經再生之不均質催化劑係已用於使己二腈氫化成含六伸甲基二胺及6-胺基己腈之混合物者。
5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中式(I)中之R²及R³一起形成C₃伸烷基。
6. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中式(I)中之R²及R³一起形成C₃伸烷基，且R¹為甲基。
7. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中式(I)中

六、申請專利範圍

之 R^1 及 R^2 各為甲基，且 R^3 為氫。

8. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中不均質催化劑含選自包含鐵、鈷及鎳或其混合物之元素當作催化活性成分。
9. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中不均質催化劑含選自包含鐵、鈷及鎳或其混合物之元素化合物當作催化活性成分。
10. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中之再生係在氫氣存在下進行。
11. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中之氫氣飼入係在步驟a)中停止。

裝

訂

線

公告本

申請日期	90.9.25.
案 號	090123602
類 別	B01J 38/48, C07C 209/48

(以上各欄由本局填註)

A4

C4

中文說明書替換本(92年10月)

92.10.20

592825

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	催化劑之再生
	英 文	REGENERATION OF CATALYSTS
二、發明人	姓 名	1.法蘭克 歐貝克 FRANK OHLBACH 2.赫曼 路易肯 HERMANN LUYKEN 3.安卓斯 安斯曼 ANDREAS ANSMANN 4.洛夫-哈特慕斯 菲斯克 ROLF-HARTMUTH FISCHER 5.喬安-彼得 梅德 JOHANN-PETER MELDER 6.彼得 巴斯勒 PETER BABLER
	國 籍	1. -6. 均德國
住、居所		1.德國杜瑟道夫市爾夫街28號 2.德國來恩河勞域沙芬市布魯斯勒路34號 3.德國威斯洛克市庫普路6號 4.德國海德堡市堡街98號 5.德國伯爾-伊格漢市菲克坦街2號 6.德國佛恩漢市瑪莉-曼道街18號
三、申請人	姓 名 (名 稱)	德商巴地斯顏料化工廠 BASF AKTIENGESELLSCHAFT
	國 籍	德國
住、居所 (事務所)		德國來恩河勞域沙芬市
	代 表 人 姓 名	1.安德瑞斯·拜伯拜奇 ANDREAS BIEBERBACH 2.維拉·史塔克 VERA STARK