

一种用于二元腈加氢制二元胺的催化剂、其制备方法和应用

技术领域

本发明属于二元胺制备领域，具体涉及一种用于二元腈加氢制二元胺的催化剂及其制备方法、一种二元腈加氢制二元胺的方法及应用。

背景技术

间苯二甲胺可以用作环氧树脂固化剂原料。用间苯二甲胺制成的固化剂因含有芳烃脂肪族胺，可用作改性型环氧树脂固化剂，其特点是使常温固化速度加快，耐热性、耐水性及耐药剂性良好，且润湿固化性及表面光泽性良好，被广泛用于涂料、粘合剂及电子级产品。

间苯二甲胺也用作合成 MX-尼龙及其衍生物的原料，尤其是和己二酸共同制备的 MXD6，这种尼龙的特点是在很高的温度范围内强度及弹性高，变形温度高，热膨胀率低，与合金相等，适合精密成型，用于高温烘烤涂装，制成的薄膜的透明度高，氧气不能透过，适用于食品包装，制成的纤维强度高。

间苯二甲胺还可用作聚氨酯树脂原料，由本品制得间苯二亚甲基苯基二异氰酸酯，进一步合成聚氨酯树脂，此种树脂可与六亚甲基二异氰酸酯匹敌，且耐黄性优于后者，可用于浅色涂料，涂膜硬度高，毒性低，也可用于合成革。

目前，间苯二甲胺多采用间苯二甲腈催化加氢工艺生产。

CN200680036084.8 公开了一种固定床连续氢化法 IPN(间苯二甲腈)制 MXDA(间苯二甲胺)的工艺流程。170-200℃下，将 IPN 熔融，以液态形式与液氨和循环料混合溶解(60℃)。60-130℃情况下，150-200Bar 下，在固定床反应器和 Mn 掺杂非固载 Co 催化剂催化下，单程转化率 >99%，选择性>92%。

CN200680035201.9 介绍了一种用产物 MXDA 循环料作为 IPN 溶剂，在 55-70℃下溶解。CN201010150757.0 和 CN201010150725.0 专利中提供的工艺流程主要是：在搅拌反应釜中预先加入改性 Raney Ni 催化剂，然后间苯二甲腈和三元混合溶剂(芳烃、低碳醇、脂肪族卤代衍生物)及仲胺抑制剂用高压泵打入。溶解后，反应在 40-120℃、2-10MPa 条件下，搅拌釜间歇氢化制 MXDA。

但是，现有技术中仍存在催化剂用量较大、产品选择性不理想，高压釜间歇操作等问题。因此，有必要开发高活性、高选择性的新型

催化剂并实现连续化工业生产。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是针对现有技术中间苯二甲腈加氢制间苯二甲胺选择性较低的问题，提供一种新的高选择性制备间苯二甲胺的催化剂及方法。

为此，本发明第一方面提供了一种用于二元腈加氢制二元胺的催化剂，其包括以下组分或其反应产物：

a) 活性组分，所述活性组分包括 Ni 和/或其氧化物；

b) 助剂，所述助剂包括 Mg、Cu、Co、Zn、Zr、Mo 和/或其氧化物中的一种或多种；

c) 载体；

其中，所述催化剂中 α -NiO 的相对含量小于 2.0 a.u.。

根据本发明的一些实施方式，所述催化剂的 α -NiO 相对含量小于 1.5 a.u.，优选小于 0.2 a.u.。

根据本发明的一些实施方式，所述助剂包括 Cu、Co、Zr、Mo 和/或其氧化物中的一种或多种。

本发明中“相对含量”的含量不是含量的绝对概念，而是指通过在相同坐标体系的同一张图中，以峰的积分面积大小代表该物种在催化剂中的含量多少，从而通过比较峰的积分面积来比较该物种的相对含量。具体来说，对于本发明中所述的 α -NiO 相对含量（使用 a.u. 作为单位），所述相同坐标体系的同一张图是指催化剂的 H_2 -TPR 图，其中横坐标是以摄氏度为单位的温度，纵坐标是 TCD(thermal conductivity detector)的信号值(其是一个数量值，例如以百分数或小数的形式表示)。对于本发明中所述的 α -NiO 相对含量，在进行 H_2 -TPR 的测量时，使用的是完全氧化态的催化剂，并且催化剂的数量是 50 毫克。

本发明中 a.u. 是任意单位 arbitrary unit 的缩写，这里是指相对值，无量纲。

根据本发明的一些实施方式，以催化剂的总重为 100wt% 计，

所述活性组分的含量为 5-70wt%，优选 10-60wt%，更优选 15-50wt%；

所述助剂的含量为 0.1-60wt%，优选 1-50wt%，更优选 5-45wt%；

所述载体的含量为 10-90wt%，优选 15-80wt%，更优选 20-70wt%。

根据本发明的另一些实施方式，以重量份计，

所述活性组分的含量为 10-60 份，优选 15-55 份；

所述助剂的含量为 0.1-120 份, 优选 0.2-90 份;

所述载体的含量为 0.1-45 份, 优选 1-35 份。

根据本发明的一些实施方式, 所述载体选自氧化铝、氧化硅和分子筛中的至少一种, 优选为氧化铝。

- 5 根据本发明的一些实施方式, 所述载体为经不低于 500℃ 的高温处理过的载体。

本发明第二方面提供了一种如本发明第一方面所述的催化剂的制备方法, 其包括以下步骤:

- 1) 将载体经不低于 500℃ 的温度处理, 然后将助剂盐溶液、第一
10 沉淀剂溶液、载体和水进行第一接触, 得到改性载体;

2) 将镍盐溶液、第二沉淀剂溶液、步骤 1) 所得改性载体和水进行第二接触, 过滤、焙烧得到催化剂。

根据本发明的一些实施方式, 步骤 1) 中, 将助剂盐溶液和第一沉淀剂溶液同时加入到含有载体的水中进行第一接触。

- 15 根据本发明的一些实施方式, 步骤 2) 中, 将助剂盐溶液和第二沉淀剂溶液同时加入到含有步骤 1) 所得改性载体的水中进行第二接触。

根据本发明的一些实施方式, 步骤 1) 中, 控制第一接触的溶液的终点 pH 为 6.0-10.0, 例如 6.0-8.0。

- 20 根据本发明的一些实施方式, 步骤 2) 中, 控制第二接触的溶液的终点 pH 为 6.0-10.0, 例如 6.0-8.0。

根据本发明的一些实施方式, 所述第一接触的温度为 50-90℃, 在一些实施例中, 所述温度为 70℃。

根据本发明的一些实施方式, 所述第一接触的时间为 3-6 小时。

根据本发明的一些实施方式, 所述第二接触的温度为 50-90℃。

- 25 根据本发明的一些实施方式, 所述第二接触的时间为 3-6 小时。

根据本发明的一些实施方式, 所述助剂盐选自 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 中的一种或多种, 优选选自 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种或多种。

- 30 根据本发明的一些实施方式, 所述助剂盐可以是盐的水合物, 例如 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中的一种或多种。

根据本发明的一些实施方式, 所述第一沉淀剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠和氨水中的一种或多种, 优选为氢氧化钠

和/或氨水。

根据本发明的一些实施方式，所述镍盐为硫酸镍和/或硝酸镍，优选为硝酸镍。

根据本发明的一些实施方式，所述第二沉淀剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠和氨水中的一种或多种，优选选自氢氧化钠、碳酸钠和碳酸氢钠中的一种或多种。

根据本发明的一些实施方式，步骤1)中，所述助剂盐溶液的浓度为0.1-1.5 mol/L，优选0.3-1.2 mol/L。

根据本发明的一些实施方式，步骤1)中，所述第一沉淀剂溶液的浓度为0.4-2.0 mol/L，优选0.6-1.6 mol/L。

根据本发明的一些实施方式，步骤1)中，所述载体在水中的含量为5-100g/L，例如20-80g/L，或5-20 g/L，如8-15 g/L。

根据本发明的一些实施方式，步骤2)中，所述镍盐溶液的浓度为0.2-1.5 mol/L，优选0.5-1.2 mol/L。

根据本发明的一些实施方式，步骤2)中，所述第二沉淀剂溶液的浓度为0.4-2.0 mol/L，优选0.6-1.5 mol/L。

根据本发明的一些实施方式，步骤2)中，所述改性载体在水中的含量为10-100g/L，例如20-85g/L，或10-30g/L，如12-25 g/L。

根据本发明的一些实施方式，步骤2)中，所述焙烧在空气气氛中进行。

根据本发明的一些实施方式，步骤2)中，所述焙烧温度为300-600℃。

根据本发明的一些实施方式，步骤2)中，所述镍盐溶液和所述第二沉淀剂溶液在50-90℃条件下，同时加入含有改性载体的水中，混合并控制混合溶液终点的pH为6.0-10.0，例如6.0-8.0，搅拌3-6小时，过滤、洗涤、干燥，在含有氧气的气氛(例如空气气氛或纯氧)中，300-600℃下焙烧，得到催化剂。

本发明第三方面提供了一种二元腈加氢制二元胺的方法，其包括在如本发明第一方面所述的催化剂或根据本发明第二方面所述的方法制备的催化剂存在下，将二元腈与氢气接触反应生成二元胺。

根据本发明的一些实施方式，所述反应的温度为50-120℃，优选为60-80℃。

根据本发明的一些实施方式，所述反应的压力为4.0-15.0MPa，例

如, 4.0-12.0MPa, 或 6.0-10.0MPa。

根据本发明的一些实施方式, 所述反应的液相体积空速为 1-12 小时⁻¹, 优选为 2-10 小时⁻¹。

根据本发明的一些实施方式, 所述反应的氢气与二元腈的摩尔比
5 为 3:1-70:1, 优选为 5:1-20:1。

根据本发明的一些实施方式, 所述间苯二甲腈溶解在液氨中。在一些实施例中, 间苯二甲腈的质量分数为 10%。在一些实施例中, 所述液氨的质量分数为 90%。

本发明第四方面提供了一种如本发明第一方面所述的催化剂或如
10 本发明第二方面所述的方法制备的催化剂或如本发明第三方面所述的方法在二元腈加氢制二元胺特别是间苯二甲腈加氢制间苯二元胺中的应用。

一般而言, 本发明提供了下述技术方案:

1. 一种催化剂, 其包括:

15 a) 活性组分, 所述活性组分包括 Ni 的氧化物;

b) 助剂, 优选地, 所述助剂包括 Mg、Cu、Co、Zn、Zr、和 Mo 的氧化物中的一种或多种, 更优选地, 所述助剂包括 Cu、Co、Zr、和 Mo 的氧化物中的一种或多种;

c) 载体;

20 其中, 所述催化剂中 α -NiO 的相对含量小于 2.0 a.u., 例如小于或等于 1.5 a.u., 进一步例如小于或等于 0.2 a.u.。

2. 一种催化剂, 所述催化剂处于完全氧化态, 其包括:

a) 活性组分, 所述活性组分包括 Ni 的氧化物;

25 b) 助剂, 优选地, 所述助剂包括 Mg、Cu、Co、Zn、Zr、和 Mo 的氧化物中的一种或多种, 更优选地, 所述助剂包括 Cu、Co、Zr、和 Mo 的氧化物中的一种或多种;

c) 载体;

其中, 所述催化剂中 α -NiO 的含量小于 55wt%, 小于 50wt%, 小于 40wt%, 小于 30wt%, 小于 20wt%, 小于 10wt%, 例如小于 5 wt%。

30 本文中所述的完全氧化态是指一种通过将催化剂在含有氧气的气氛(例如空气气氛或纯氧)中在一定焙烧温度(例如 300-600℃)焙烧足够长时间(例如 4 小时、8 小时、12 小时、24 小时、48 小时、96 小时、1

周、2周、4周或更长时间)后的状态,所述完全氧化态还可以通过其他方式达到,不局限于上述焙烧方式。

3. 一种催化剂,其包括:

a) 活性组分,所述活性组分是Ni和/或其氧化物;

5 b) 助剂,优选地,所述助剂包括Mg、Cu、Co、Zn、Zr、Mo和/或其氧化物中的一种或多种,更优选地,所述助剂包括Cu、Co、Zr、Mo和/或其氧化物中的一种或多种;

c) 载体;

其中,当所述催化剂处于其完全氧化态时,所述催化剂中 α -NiO
10 的含量小于55wt%,小于50wt%,小于40wt%,小于30wt%,小于20wt%,小于10wt%,例如小于5wt%。

4. 一种催化剂,其包括:

a) 活性组分,所述活性组分是Ni和/或其氧化物;

b) 助剂,优选地,所述助剂包括Mg、Cu、Co、Zn、Zr、Mo和/
15 或其氧化物中的一种或多种,更优选地,所述助剂包括Cu、Co、Zr、Mo和/或其氧化物中的一种或多种;

c) 载体;

其中,当所述催化剂处于其完全氧化态时,所述催化剂中 α -NiO
的相对含量小于2.0 a.u.,例如小于或等于1.5 a.u.,进一步例如小于或
20 等于0.2 a.u.。

5. 根据前述技术方案中任一项所述的催化剂,其特征在于,以重量份计,

所述活性组分的含量为10-60重量份,例如15-55重量份;

所述助剂的含量为0.1-120重量份,例如0.2-90重量份;

25 所述载体的含量为0.1-45重量份,例如1-35重量份;

或者

以催化剂的总重为100wt%计,

所述活性组分的含量为5-70wt%,优选10-60wt%,更优选15-50wt%;

所述助剂的含量为0.1-60wt%,优选1-50wt%,更优选5-45wt%;

30 所述载体的含量为10-90wt%,优选15-80wt%,更优选20-70wt%;

或者

以催化剂的总重为100wt%计,

所述活性组分的含量为 30-35wt%;

所述助剂的含量为 15-50wt%;

所述载体的含量为 15-60wt%;

优选地, 助剂是 Co, Mo 或 Zr, 更优选地助剂是 Co。

- 5 6. 根据前述技术方案中任一项所述的催化剂, 其特征在于, 所述载体选自氧化铝、氧化硅和分子筛中的至少一种, 例如氧化铝; 优选地, 所述载体为经不低于 500℃ 的温度处理过的载体。

7. 根据前述技术方案中任一项所述的催化剂, 其特征在于, 所述载体包括氧化铝, 其中以氧化铝的重量为基准, α , β , γ , δ , θ -氧化铝的比例分别是 0.1-99%、0.1-99%、0.1-99%、0.1-99%、0.1-99%, 例如
10 分别是 10-95%、1-70%、2-90%、5-90%、3-80%。

8. 根据前述技术方案中任一项所述的催化剂, 其特征在于, 所述催化剂是一种用于二元腈加氢制二元胺的催化剂。

9. 根据前述技术方案中任一项所述的催化剂, 其特征在于, 所述
15 催化剂中 α -NiO 的相对含量为大于 0.0001 a.u., 例如大于 0.001 a.u., 进一步例如大于 0.01 a.u.; 或者所述催化剂中 α -NiO 的含量为大于 0.0001 wt%, 例如大于 0.001 wt%, 进一步例如大于 0.01 wt%。

10. 一种如前述技术方案中任一项所述的催化剂的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

- 20 1) 将助剂盐溶液、第一沉淀剂溶液、载体和水进行第一接触, 得到改性载体;

2) 将镍盐溶液、第二沉淀剂溶液、步骤 1) 所得改性载体和水进行第二接触, 过滤、焙烧得到催化剂,

- 例如, 步骤 (1) 中, 助剂盐溶液和第一沉淀剂溶液同时加入含有
25 载体的水中, 进行第一接触, 和/或步骤 2) 中, 将镍盐溶液和第二沉淀剂溶液同时加入含有步骤 1) 所得改性载体的水中, 进行第二接触。

11. 根据技术方案 10 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 1) 中, 所使用的载体是经不低于 500℃ 的温度处理过的, 优选地, 所使用的载体是经高于 500℃ 的温度处理过的。

- 30 12. 根据技术方案 10-11 中任一项所述的方法, 其特征在于, 控制第一接触的溶液和第二接触的溶液的终点 pH 为 6.0-10.0, 例如 6.0-8.0,

例如, 所述第一接触和/或第二接触的温度为 50-90℃, 和/或所述第一接触和/或第二接触的时间为 3-6 小时。

13. 根据技术方案 10-12 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述助剂盐选自 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、
5 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中的一种或多种, 例如选自 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种或多种;

- 和/或所述第一沉淀剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠和氨水中的一种或多种, 优选地, 所述第一沉淀剂是不含碳的, 更
10 优选地, 所述第一沉淀剂是氢氧化钠和/或氨水;

和/或所述镍盐为硫酸镍和/或硝酸镍, 例如硝酸镍;

和/或所述第二沉淀剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠和氨水中的一种或多种, 优选地, 所述第二沉淀剂是含碳的, 更优选地, 所述第二沉淀剂是碳酸钠和/或碳酸氢钠。

14. 根据技术方案 10-13 中任一项所述的方法, 其特征在于, 步骤 1) 中, 所述助剂盐溶液的浓度为 0.1-1.5 mol/L, 例如 0.3-1.2 mol/L; 和/或所述第一沉淀剂溶液的浓度为 0.4-2.0 mol/L, 例如 0.6-1.6 mol/L; 和/或所述载体在水中的含量为 5-100g/L, 例如 20-80g/L, 或 5-20 g/L, 如 8-15 g/L。

15. 根据技术方案 10-14 中任一项所述的方法, 其特征在于, 步骤 2) 中, 所述镍盐溶液的浓度为 0.2-1.5 mol/L, 例如 0.5-1.2 mol/L; 和/或所述第二沉淀剂溶液的浓度为 0.4-2.0 mol/L, 例如 0.6-1.5 mol/L, 和/或所述载体在水中的含量为 10-100g/L, 例如 20-85g/L, 或 10-30g/L, 如 12-25 g/L。

16. 一种二元腈加氢制二元胺的方法, 其包括在如技术方案 1-9 中任一项所述的催化剂或根据技术方案 10-15 中任一项所述的催化剂的存在下, 将二元腈与氢气反应接触反应生成二元胺, 例如所述氢气与二元腈的摩尔比为 3:1-70:1, 例如 5:1-20:1。

- 例如, 所述反应的温度为 50-120℃, 例如 60-80℃; 和/或所述反应的
30 压力为 4.0-15.0MPa, 例如 4.0-12.0MPa, 进一步例如 6.0-10.0MPa; 和/或所述反应的液相体积空速为 1-12 小时⁻¹, 例如 2-10 小时⁻¹。

在本发明中，不对二元胺和二元腈作特别限制，其中二元腈可以是脂肪族 C_4-C_{24} 二元腈，如己二腈、庚二腈、辛二腈、壬二腈、癸二腈、十一碳二腈、十二碳二腈、十三碳二腈、十四碳二腈、十五碳二腈、十六碳二腈、十七碳二腈、或十八碳二腈，或芳香族 C_6-C_{18} 二元腈，如邻苯二元腈、间苯二元腈、或对苯二元腈；

二元胺可以是脂肪族 C_4-C_{24} 二元胺，如己二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、十一碳二胺、十二碳二胺、十三碳二胺、十四碳二胺、十五碳二胺、十六碳二胺、十七碳二胺、或十八碳二胺，或芳香族 C_6-C_{18} 二元胺，如邻苯二元胺、间苯二元胺、或对苯二元胺

17. 一种如技术方案 1-9 中任一项所述的催化剂或根据技术方案 10-15 中任一项所述方法制备的催化剂或如技术方案 16 所述的方法在二元腈加氢制二元胺特别是脂肪族 C_4-C_{24} 二元腈（如己二腈、庚二腈、辛二腈、壬二腈、癸二腈、十一碳二腈、十二碳二腈、十三碳二腈、十四碳二腈、十五碳二腈、十六碳二腈、十七碳二腈、或十八碳二腈）或芳香族 C_6-C_{18} 二元腈（如邻苯二元腈、间苯二元腈、或对苯二元腈）加氢制脂肪族 C_4-C_{24} 二元胺（如己二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、十一碳二胺、十二碳二胺、十三碳二胺、十四碳二胺、十五碳二胺、十六碳二胺、十七碳二胺、或十八碳二胺）或芳香族 C_6-C_{18} 二元胺（如邻苯二元胺、间苯二元胺、或对苯二元胺）中的应用。

对于负载型镍基催化剂，其通常有三种 NiO 存在形式：游离的无定型 α -NiO、与载体弱相互作用的 β_1 -NiO、与载体强相互作用的 β_2 -NiO。催化剂中游离的无定型 α -NiO 过多，会导致较多的过度加氢副反应生成 3-甲基苯甲胺、间二甲苯等氢解副产物。

在本文中， α -NiO 的含量是指，当将催化剂转化为完全氧化态时，相对于催化剂中的以 NiO 计的镍物种的总量的 α -NiO 的重量百分含量或相对含量。

本发明针对不同 NiO 类型镍基催化剂对目标产物选择性的影响，提供了一种用于二元腈加氢制备二元胺特别是间苯二甲腈加氢制备间苯二甲胺的催化剂和方法。本发明的催化剂及方法极大降低了过度加氢副产物的生成，提高了目标产物的总选择性。

附图说明

图 1 为实施例 1、2 和对比例 1 所制备的催化剂的 H_2 -TPR 图。

其中，(1) α -NiO (300-400 $^{\circ}C$)：归属为表面游离的无定型 NiO 物

种；(2) β 1-NiO (400-500℃)：归属为载体弱相互作用的 NiO 物种；
(3) β 2-NiO (500-600℃)：归属为与载体强相互作用的 NiO 物种。

具体实施方式

为使本发明更加容易理解，下面将结合实施例和附图来详细说明
5 本发明，这些实施例仅用于说明本发明，而不应被视作限定本发明的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或者制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购或使用常规方法获得的产品。

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或
10 值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明所使用的概念中，间苯二甲腈加氢制备间苯二甲胺的转化
15 率和选择性计算公式如下：

$$\text{IPN 转化率} = \frac{n_{\text{IPN},1} - n_{\text{IPN},2}}{n_{\text{IPN},1}} \times 100\%$$

$$\text{MXDA 选择性} = \frac{n_{\text{MXDA},2}}{n_{\text{IPN},1} - n_{\text{IPN},2}} \times 100\%$$

式中：n - 物质的量，单位为 mol；IPN - 间苯二甲腈；MXDA - 间苯二甲胺；1 - 原料；2 - 产物。

20 测试方法：

1、不同类型 NiO 相对量的测试方法：H₂-TPR 曲线进行面积积分（纵坐标为 %TCD，横坐标为温度），以样品的耗氢量来计算不同类型 NiO 的相对量，单位为 a.u.（任意单位），实际上峰面积大小，代表不同类型 NiO 相对量的大小，用于不同样品之间 NiO 的相对比较。

25 以下实施例中，采用的间苯二甲腈为工业级，溶解在液氨中，间苯二甲腈质量分数为 10%，液氨质量分数为 90%；使用的氢气，其体积分数为 99.9%。

催化剂的组成通过 X 射线荧光法测定（参见《石油化工分析方法（RIPP 实验方法）》，杨翠定等编，科学出版社，1990 年出版）。

30 实施例 1

(1) 催化剂的制备

改性载体制备: 将助剂盐 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 配成浓度为 0.8mol/L 的溶液 I, 将氢氧化钠配成浓度为 1.0mol/L 溶液 II, 将氢氧化铝载体的前体 (拟薄水铝石) 经 500°C 高温预处理后置于 1L 水中, 在 70°C 条件下, 将溶
5 液 I 与溶液 II 并流沉淀, 控制终点的 pH 在 7.0 , 搅拌老化 $3-6$ 小时, 得改性后的氧化铝载体;

催化剂制备: 将硝酸镍配成浓度为 0.8mol/L 的溶液 III, 将碳酸钠配成浓度为 1.2mol/L 溶液 IV, 将所得改性后的氧化铝载体 50g 置于 1L 水中, 在 70°C 条件下, 溶液 III 与溶液 IV 并流沉淀, 控制终点的 pH 为
10 7.5 , 搅拌老化 4 小时, 过滤、洗涤、干燥, 空气气氛中, 500°C 下焙烧 6 小时即得催化剂。所得催化剂中, CoO 为 0.75g , 活性组分以氧化镍计为 5.25g , 氧化铝载体为 9.0g 。 H_2 -TPR 图如图 1, 结果见表 1。

(2) 催化剂还原

取所得催化剂 15g , 催化剂组分中含 CoO (0.75g), 催化剂的装
15 填量 15mL , 采用纯氢气, 在 500°C 下还原 24 小时, 得还原催化剂。

(3) 间苯二甲腈加氢制间苯二甲胺

以间苯二甲腈液氨溶液 (间苯二甲腈质量分数为 10% , 液氨质量
分数为 90%) 3000mL 和纯氢气 (氢气体积分数为 99.9%) 为原料, 还原催化剂的用量 15g , 在反应温度为 80°C , 反应压力为 8.0MPa , 氢气/
20 间苯二甲腈摩尔比为 $5:1$, 液相空速为 10h^{-1} 的条件下进行加氢试验, 反应结果见表 1。IPN 转化率 99.9% , MXDA 选择性 97.1% 。3-甲基苯甲胺含量为 0.32% (液相色谱测得)。

实施例 2

本实施例的催化剂采用实施例 1 中催化剂的制备方法进行制备,
25 区别在于: 催化剂中 Co 的含量不同: 催化剂中 CoO 为 2.25g 。 H_2 -TPR 图如图 1, 结果见表 1。

(1) 催化剂还原:

催化剂 15g , 催化剂中含 2.25g 的 CoO , 催化剂的装填量 15mL , 采用纯氢气, 在 500°C 下还原 24 小时, 得还原催化剂。

30 (2) 催化剂催化加氢

方法同实施例 1, 反应结果见表 1。IPN 转化率 99.9% , MXDA 选择性 98.3% 。3-甲基苯甲胺含量为 0.13% 。

实施例 3

本实施例的催化剂采用实施例 1 中催化剂的制备方法进行制备，区别在于：催化剂中 Co 的含量不同：催化剂中 CoO 为 0.5g。α-NiO 相对含量结果见表 1。

(1) 催化剂还原：

- 5 催化剂 15g，催化剂中含 0.5g 的 CoO，催化剂的装填量 15mL，采用纯氢气，在 500℃下还原 24 小时，得还原催化剂。

(2) 催化剂催化加氢

方法同实施例 1，反应结果见表 1。IPN 转化率 99.9%，MXDA 选择性 96.4%。3-甲基苯甲胺含量为 0.42%。

10 实施例 4

本实施例的催化剂采用实施例 1 中催化剂的制备方法进行制备，区别在于：催化剂中 Co 的含量不同：催化剂中 CoO 为 4.5g。α-NiO 相对含量结果见表 1。

(1) 催化剂还原：

- 15 催化剂 15g，催化剂中含 4.5g 的 CoO，催化剂的装填量 15mL，采用纯氢气，在 500℃下还原 24 小时，得还原催化剂。

(2) 催化剂催化加氢

方法同实施例 1，反应结果见表 1。IPN 转化率 99.9%，MXDA 选择性 98.4%。3-甲基苯甲胺含量为 0.11%。

20 实施例 5

本实施例的催化剂采用实施例 1 中催化剂的制备方法进行制备，区别在于：催化剂中 Co 的含量不同：催化剂中 CoO 为 7.5g。α-NiO 相对含量结果见表 1。

(1) 催化剂还原：

- 25 催化剂 15g，催化剂中含 7.5g 的 CoO，催化剂的装填量 15mL，采用纯氢气，在 500℃下还原 24 小时，得还原催化剂。

(2) 催化剂催化加氢

方法同实施例 1，反应结果见表 1。IPN 转化率 99.9%，MXDA 选择性 98.5%。3-甲基苯甲胺含量为 0.09%。

30 实施例 6

本实施例的催化剂采用实施例 2 中催化剂的制备方法进行制备，区别在于：助剂盐不同：为 $Zr(NO_3)_4$ 。催化剂中 α-NiO 相对含量结果见表 1。

(1) 催化剂还原:

催化剂 15g, 催化剂的装填量 15mL, 采用纯氢气, 在 500℃ 下还原 24 小时, 得还原催化剂。

(2) 催化剂催化加氢

5 方法同实施例 1, 反应结果见表 1。IPN 转化率 99.9%, MXDA 选择性 98.0%。3-甲基苯甲胺含量为 0.17%。

实施例 7

本实施例的催化剂采用实施例 2 中催化剂的制备方法进行制备, 区别在于: 助剂盐不同: 为 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 。催化剂中 α -NiO 相对含量结果
10 见表 1。

(1) 催化剂还原:

催化剂 15g, 催化剂的装填量 15mL, 采用纯氢气, 在 500℃ 下还原 24 小时, 得还原催化剂。

(2) 催化剂催化加氢

15 方法同实施例 1, 反应结果见表 1。IPN 转化率 99.9%, MXDA 选择性 97.8%。3-甲基苯甲胺含量为 0.23%。

实施例 8

本实施例的催化剂采用实施例 2 中催化剂的制备方法进行制备, 区别在于: 助剂盐不同: 为 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 。催化剂中 α -NiO 相对含量结果
20 见表 1。

(1) 催化剂还原:

催化剂 15g, 催化剂的装填量 15mL, 采用纯氢气, 在 500℃ 下还原 24 小时, 得还原催化剂。

(2) 催化剂催化加氢

25 方法同实施例 1, 反应结果见表 1。IPN 转化率 99.7%, MXDA 选择性 96.9%。3-甲基苯甲胺含量为 0.36%。

实施例 9

本实施例的催化剂采用实施例 2 中催化剂的制备方法进行制备, 区别在于: 助剂盐不同: 为 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 。催化剂中 α -NiO 相对含量结果
30 见表 1。

(1) 催化剂还原:

催化剂 15g, 催化剂的装填量 15mL, 采用纯氢气, 在 500℃ 下还原 24 小时, 得还原催化剂。

(2) 催化剂催化加氢

方法同实施例 1，反应结果见表 1。IPN 转化率 99.8%，MXDA 选择性 96.4%。3-甲基苯甲胺含量为 0.41%。

实施例 10

- 5 本实施例的催化剂采用实施例 2 中催化剂的制备方法进行制备，区别在于：助剂盐不同：为 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 。催化剂中 $\alpha\text{-NiO}$ 相对含量结果见表 1。

(1) 催化剂还原：

- 10 催化剂 15g，催化剂的装填量 15mL，采用纯氢气，在 500℃ 下还原 24 小时，得还原催化剂。

(2) 催化剂催化加氢

方法同实施例 1，反应结果见表 1。IPN 转化率 99.9%，MXDA 选择性 98.1%。3-甲基苯甲胺含量为 0.19%。

实施例 11

- 15 催化剂的制备

将实施例 1 中的助剂盐 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、硝酸镍溶液 III 和沉淀剂溶液共同加入含有经 500℃ 高温处理的氢氧化铝载体的水中，控制溶液终点的 pH 为 7.0，将镍盐、助剂盐、沉淀剂一起沉淀于载体氧化铝上。催化剂中 $\alpha\text{-NiO}$ 相对含量结果见表 1。

- 20 (2) 催化剂还原

取所得催化剂 15g，催化剂的装填量 15mL，采用纯氢气，在 500℃ 下还原 24 小时，得还原催化剂。

(3) 间苯二甲腈加氢制间苯二甲胺

- 25 以间苯二甲腈液氨溶液（间苯二甲腈质量分数为 10%，液氨质量分数为 90%）3000 mL 和纯氢气（氢气体积分数为 99.9%）为原料，催化剂的用量 15g，在反应温度为 80℃，反应压力为 8.0MPa，氢气/间苯二甲腈摩尔比为 5:1，液相空速为 10h^{-1} 的条件下进行加氢试验，反应结果见表 1。IPN 转化率 99.9%，MXDA 选择性 95.2%。3-甲基苯甲胺含量为 0.49%。

- 30 对比例 1

(1) 催化剂的制备

同实施例 1，不同之处仅在于，催化剂的制备过程中不加入助剂盐 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。H₂-TPR 图如图 1，结果见表 1。

(2) 催化剂还原

取所得催化剂 15g, 催化剂组分中不含 CoO, 催化剂的装填量 15mL, 采用纯氢气, 在 500℃ 下还原 24h。

(3) 间苯二甲腈加氢制间苯二甲胺

- 5 以间苯二甲腈液氨溶液 (间苯二甲腈质量分数为 10%, 液氨质量分数为 90%) 3000 mL 和纯氢气 (氢气体积分数为 99.9%) 为原料, 还原催化剂的用量为 15g, 在反应温度为 80℃, 反应压力为 8.0MPa, 氢气/间苯二甲腈摩尔比为 5:1, 液相空速为 10h^{-1} 的条件下进行加氢试验, 反应结果见表 1。IPN 转化率 99.9%, MXDA 选择性 95.6%。3-甲基苯
10 甲胺含量为 0.58%。

对比例 2

(1) 催化剂的制备

同实施例 1, 不同之处仅在于, 氧化铝载体不经 500℃ 高温处理。催化剂中 $\alpha\text{-NiO}$ 相对含量结果见表 1。

- 15 (2) 催化剂还原

取所得催化剂 15g, 催化剂的装填量 15mL, 采用纯氢气, 在 500℃ 下还原 24 小时, 得还原催化剂。

(3) 间苯二甲腈加氢制间苯二甲胺

- 20 以间苯二甲腈液氨溶液 (间苯二甲腈质量分数为 10%, 液氨质量分数为 90%) 3000 mL 和纯氢气 (氢气体积分数为 99.9%) 为原料, 催化剂的用量 15g, 在反应温度为 80℃, 反应压力为 8.0MPa, 氢气/间苯二甲腈摩尔比为 5:1, 液相空速为 10h^{-1} 的条件下进行加氢试验, 反应结果见表 1。IPN 转化率 99.8%, MXDA 选择性 94.9%。3-甲基苯甲胺含量为 0.45%。

- 25 应当注意的是, 以上所述的实施例仅用于解释本发明, 并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述, 但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇, 而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改, 以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例, 但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例, 相反, 本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应
30 用。

表 1

实施例	催化剂重量 (克)	氧化铝载体重量 (克)	活性组分 Ni (以氧化物计, 克)	助剂 (以氧化物计, 克)	α -NiO 相对含量 (a.u.)	α -NiO 在 Ni 物种 (以 NiO 计) 中的含量 (wt%)	IPN 转化率/%	MXDA 选择性/%	3-甲基苯胺含量/%
Ex. 1	15	9.0	5.25	0.75	1.4	50.5	99.9	97.1	0.32
Ex. 2	15	7.5	5.25	2.25	0.1	1.9	99.9	98.3	0.13
Ex. 3	15	9.25	5.25	0.5	1.6	53.8	99.9	96.4	0.42
Ex. 4	15	5.25	5.25	4.5	0.1	1.7	99.9	98.4	0.11
Ex. 5	15	3.0	4.5	7.5	0.05	1.1	99.9	98.5	0.09
Ex. 6	15	7.5	5.25	2.25	0.2	4.8	99.9	98.0	0.17
Ex. 7	15	7.5	5.25	2.25	0.5	11.2	99.9	97.8	0.23
Ex. 8	15	7.5	5.25	2.25	1.4	49.6	99.7	96.9	0.36
Ex. 9	15	7.5	5.25	2.25	1.5	51.2	99.8	96.4	0.41
Ex. 10	15	7.5	5.25	2.25	0.3	7.4	99.9	98.1	0.19
Ex. 11	15	9.0	5.25	0.75	1.7	54.9	99.9	95.2	0.49
Comp. Ex. 1	15	9.0	6.0	0	2.1	61.3	99.9	95.6	0.58
Comp. Ex. 2	15	9.0	5.25	0.75	2.0	59.4	99.8	94.9	0.45

WO 2022/089487

PCT/CN2021/126727

权利要求

1. 一种催化剂，其包括：
 - a) 活性组分，所述活性组分包括 Ni 的氧化物；
 - 5 b) 助剂，优选地，所述助剂包括 Mg、Cu、Co、Zn、Zr、和 Mo 的氧化物中的一种或多种，更优选地，所述助剂包括 Cu、Co、Zr、和 Mo 的氧化物中的一种或多种；
 - c) 载体；其中，所述催化剂中 α -NiO 的相对含量小于 2.0 a.u.，例如小于 1.5
10 a.u.，进一步例如小于 0.2 a.u.
2. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，以重量份计，所述活性组分的含量为 10-60 份，例如 15-55 份；所述助剂的含量为 0.1-120 份，例如 0.2-90 份；所述载体的含量为 0.1-45 份，例如 1-35 份。
- 15 3. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述载体选自氧化铝、氧化硅和分子筛中的至少一种，例如氧化铝；
优选地，所述载体为经不低于 500℃ 的温度处理过的载体。
4. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述载体包括氧化铝，其中以氧化铝的重量为基准， α ， β ， γ ， δ ， θ -氧化铝的比例分别是 0.1-99%、0.1-99%、0.1-99%、0.1-99%、0.1-99%，优选分别是 10-95%、
20 1-70%、2-90%、5-90%、3-80%。
5. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述催化剂是一种用于二元腈加氢制二元胺的催化剂。
6. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述催化剂中 α
25 -NiO 的相对含量为大于 0.0001 a.u.，例如大于 0.001 a.u.，进一步例如大于 0.01 a.u.；或者所述催化剂中 α -NiO 的含量为大于 0.0001 wt%，例如大于 0.001 wt%，进一步例如大于 0.01 wt%。
7. 一种如前述权利要求中任一项所述的催化剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
30 1) 将助剂盐溶液、第一沉淀剂溶液、载体和水进行第一接触，得到改性载体；

2) 将镍盐溶液、第二沉淀剂溶液、步骤 1) 所得改性载体和水进行第二接触, 过滤、焙烧得到催化剂,

例如, 步骤 (1) 中, 助剂盐溶液和第一沉淀剂溶液同时加入含有载体的水中, 进行第一接触, 和/或步骤 2) 中, 将镍盐溶液和第二沉淀剂溶液同时加入含有步骤 1) 所得改性载体的水中, 进行第二接触。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 1) 中, 所使用的载体是经不低于 500℃ 的温度处理过的, 优选地, 所使用的载体是经高于 500℃ 的温度处理过的。

9. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 控制第一接触的溶液和第二接触的溶液的终点 pH 为 6.0-10.0, 例如 6.0-8.0,

例如, 所述第一接触和/或第二接触的温度为 50-90℃, 和/或所述第一接触和/或第二接触的时间为 3-6 小时。

10. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述助剂盐选自 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中的一种或多种, 例如选自 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种或多种;

和/或所述第一沉淀剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠和氨水中的一种或多种, 优选地, 所述第一沉淀剂是不含碳的, 更优选地, 所述第一沉淀剂是氢氧化钠和/或氨水;

和/或所述镍盐为硫酸镍和/或硝酸镍, 例如硝酸镍;

和/或所述第二沉淀剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠和氨水中的一种或多种, 优选地, 所述第二沉淀剂是含碳的, 更优选地, 所述第二沉淀剂是碳酸钠和/或碳酸氢钠。

11. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 步骤 1) 中, 所述助剂盐溶液的浓度为 0.1-1.5 mol/L, 例如 0.3-1.2 mol/L; 和/或所述第一沉淀剂溶液的浓度为 0.4-2.0 mol/L, 例如 0.6-1.6 mol/L; 和/或所述载体在水中的含量为 5-100g/L, 例如 20-80g/L, 或 5-20 g/L, 如 8-15 g/L。

12. 根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 步骤 2) 中, 所述镍盐溶液的浓度为 0.2-1.5 mol/L, 例如 0.5-1.2 mol/L; 和/或所述第二沉淀剂溶液的浓度为 0.4-2.0 mol/L, 例如 0.6-1.5 mol/L, 和/或所述

载体在水中的含量为 10-100g/L, 例如 20-85g/L, 或 10-30g/L, 如 12-25 g/L。

13. 一种二元腈加氢制二元胺的方法, 其包括在如权利要求 1-6 中任一项所述的催化剂或根据权利要求 7-12 中任一项所述的催化剂的存在下, 将二元腈与氢气反应接触反应生成二元胺, 例如所述氢气与二元腈的摩尔比为 3:1-70:1, 例如 5:1-20:1。

例如, 所述反应的温度为 50-120℃, 例如 60-80℃; 和/或所述反应的压强为 4.0-15.0MPa, 例如 4.0-12.0MPa, 进一步例如 6.0-10.0MPa; 和/或所述反应的液相体积空速为 1-12 小时⁻¹, 例如 2-10 小时⁻¹。

- 10 14. 一种如权利要求 1-6 中任一项所述的催化剂或根据权利要求 7-12 中任一项所述方法制备的催化剂或如权利要求 13 所述的方法在二元腈加氢制二元胺特别是脂肪族 C₄-C₂₄ 二元腈 (如己二腈、庚二腈、辛二腈、壬二腈、癸二腈、十一碳二腈、十二碳二腈、十三碳二腈、十四碳二腈、十五碳二腈、十六碳二腈、十七碳二腈、或十八碳二腈) 或芳香族 C₆-C₁₈ 二元腈 (如邻苯二元腈、间苯二元腈、或对苯二元腈) 加氢制脂肪族 C₄-C₂₄ 二元胺 (如己二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、十一碳二胺、十二碳二胺、十三碳二胺、十四碳二胺、十五碳二胺、十六碳二胺、十七碳二胺、或十八碳二胺) 或芳香族 C₆-C₁₈ 二元胺 (如邻苯二元胺、间苯二元胺、或对苯二元胺) 中的应用。