

胺化催化剂及其制备和应用

技术领域

本申请涉及胺化反应的技术领域，具体涉及一种适用于催化胺化
5 制备有机胺的催化剂及其制备和应用。

背景技术

胺是非常重要的工业有机化合物，广泛应用于各个领域，例如用作溶剂、医药中间体、树脂原料、织物添加剂、杀虫剂、橡胶稳定剂、
10 抗蚀剂，还用于清洗和塑料加工。制备胺的三种主要方法是羰基化合物氢胺化、醇临氢胺化和腈加氢。羰基化合物临氢胺化例如为丙酮、氢气和氨反应生成异丙胺。醇临氢胺化例如为乙醇与氨在临氢下胺化生成乙基胺、异丙醇与氨在临氢下胺化生成异丙胺，丁醇与氨在临氢下胺化生成丁胺，己二醇与氨在临氢下胺化生成己二胺等。腈加氢例
15 如为乙腈加氢生成乙基胺，己二腈加氢生成己二胺。

美国专利 US4409399 公开生产脂肪胺的方法。使用的催化剂由(1)氧化铜或氢氧化铜、(2)氧化镍或氢氧化镍和(3)IIA族金属的氧化物或氢氧化物组成。

中国专利申请 CN102658162A 公开了一种用于合成乙撑胺的催化
20 剂及制备乙撑胺的方法。所述催化剂是由主活性组分、助剂和氨化处理过的载体三部分组成，其中所述主活性组分选自由 Ni 和 Co 组成的组中的一种或多种，在所述催化剂的总重量中占 1-40%，所述助剂选自由 Fe、Cu、Ru、Re、K、Zn 和 B 以及它们各自的氧化物组成的组中的一种或多种，在所述催化剂的总重量中占 0.1-20%；所述氨化处理过的
25 载体选自由 SiO₂ 和 Al₂O₃ 组成的组中的一种或多种载体经过氨化处理而得到。

然而，现有催化剂用于胺化反应时的催化活性、原料转化率、产物选择性以及催化剂稳定性仍然有待提高。

30 发明内容

本申请的目的是提供一种适用于催化胺化制备有机胺的催化剂及其制备和应用，所述催化剂用于胺化反应时具有改善的性能，例如改

善的催化活性、反应转化率、产物选择性和催化剂稳定性中的至少一个。

为了实现上述目的，一方面，本申请提供了一种适用于催化胺化制备有机胺的催化剂，包括含铝和/或硅的无机多孔载体和负载于所述载体上的活性金属组分，所述活性金属组分包括至少一种选自 VIII 族和 IB 族的金属，其中所述载体根据 NH_3 -TPD 法测得的氨吸附量为 0.25-0.65mmol/g。

优选地，所述载体包含基质和掺杂元素，所述基质包括第一载体组分和可选的第二载体组分，其中所述第一载体组分选自氧化铝、氧化硅、分子筛、硅酸铝或者它们的组合，所述第二载体组分选自硅藻土和二氧化钛，并且所述掺杂元素选自金属元素、非金属元素或者它们的组合且不包括钠和氯，所述金属元素选自 IA 族金属元素、IIA 族金属元素、VA 族金属元素和镧系金属元素中的至少一种；所述非金属元素选自 IIIA 族非金属元素、VA 族非金属元素、VIA 族非金属元素和 VIIA 族非金属元素中的至少一种。

优选地，所述催化剂还包括负载于所述载体上的金属助剂，所述金属助剂包含至少一种选自 VIB 族、VIIB 族、IB 族、IIB 族和镧系元素的金属。

另一方面，提供了制备本申请的催化剂的方法，包括如下步骤：

- 1) 提供含铝和/或硅的无机多孔载体，所述载体根据 NH_3 -TPD 法测得的氨吸附量为 0.25-0.65mmol/g；
- 2) 在所述载体上负载活性金属组分和可选的金属助剂；以及
- 3) 对步骤 2) 所得材料进行热处理和可选的还原处理，得到所述催化剂。

再一方面，本申请提供了制备有机胺的方法，包括：在氢气存在下，使胺化原料、胺化试剂与根据本申请的催化剂接触进行胺化反应得到所述有机胺，其中，所述胺化原料选自醇、酮、醇胺、醛或者它们的组合；所述胺化试剂选自氨、伯胺、仲胺或者它们的组合。

本申请的催化剂用于催化胺化制备有机胺的反应时，显示出改善的性能，特别是改善的催化活性、反应转化率、产物选择性和/或催化剂稳定性。

本申请的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细

说明。

具体实施方式

以下将通过具体的实施方式对本公开作出进一步的详细描述，应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本公开，但不以任何方式限制本发明。

在本文中所披露的任何具体数值（包括数值范围的端点）都不限于该数值的精确值，而应当理解为还涵盖了接近该精确值的值，例如在该精确值 $\pm 5\%$ 范围内的所有可能的数值。并且，对于所披露的数值范围而言，在该范围的端点值之间、端点值与范围内的具体点值之间，以及各具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的数值范围，这些新的数值范围也应被视为在本文中具体公开。

除非另有说明，本文所用的术语具有与本领域技术人员通常所理解的相同的含义，如果术语在本文中有定义，且其定义与本领域的通常理解不同，则以本文的定义为准。

本申请中，所述载体和催化剂的氨吸附量通过 NH_3 -TPD方法测定，其中所述氨吸附量以所测得的氨脱附量来表示。

本申请中，所述载体的比表面积、孔容和不同孔径的孔的占比通过氮吸附-脱附方法测得，具体参见GB/T6609.35-2009。

本申请中，“C2-20”指具有2-20个碳原子，例如具有2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个碳原子。类似地，“C1-12”指具有1-12个碳原子。

本申请中，活性金属组分和金属助剂的晶粒尺寸通过XRD测试得到。

本申请中，如无特殊表示，所给压力均为表压。

本申请中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此形成的技术方案或技术思想均视为本发明原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合明显不合理。

在本文中提及的所有专利和非专利文献，包括但不限于教科书和

期刊文章等，均通过引用方式全文并入本文。

如上所述，在第一方面，本申请提供了一种适用于催化胺化制备有机胺的催化剂，包括含铝和/或硅的无机多孔载体和负载于所述载体上的活性金属组分，所述活性金属组分包括至少一种选自 VIII 族和 IB 族的金属，其中所述载体根据 NH_3 -TPD 法测得的氨吸附量为 0.25-0.65mmol/g。

根据本申请，所述 VIII 族金属可以例如为钴、镍或钯，所述 IB 族金属可以例如为铜。在优选的实施方式中，所述活性金属组分中的金属选自钴、镍、钯、铜或者它们的组合，更优选选自钴、镍或其组合。

10 在本申请的催化剂中，所述 IB 族金属，例如铜，既可以单独作为活性金属组分使用，此时通常用量较大；也可以与 VIII 族金属结合使用，此时通常用量较小。当所述 IB 族金属与 VIII 族金属，例如钴、镍和钯，结合使用时，本文中通常将其称为金属助剂。

15 在优选的实施方式中，所述载体根据 NH_3 -TPD 法测得的氨吸附量为 0.3-0.6mmol/g。

在优选的实施方式中，所述载体包含基质和掺杂元素，所述基质包括第一载体组分和可选的第二载体组分，其中所述第一载体组分选自氧化铝、氧化硅、分子筛、硅酸铝或者它们的组合，所述第二载体组分选自硅藻土和二氧化钛，并且所述掺杂元素选自金属元素、非金属元素或者它们的组合且不包括钠和氯，所述金属元素选自 IA 族金属元素、IIA 族金属元素、VA 族金属元素和镧系金属元素中的至少一种，优选为钙、镁、钾、铋、铟、钡和镧中的至少一种；所述非金属元素选自 IIIA 族非金属元素、VA 族非金属元素、VIA 族非金属元素和 VIIA 族非金属元素中的至少一种，优选为硼、氟、磷、硫和硒中的至少一
25 种。

在进一步优选的实施方式中，所述载体中的掺杂元素来自金属阳离子与酸根离子且不包括钠离子和氯离子；所述金属阳离子选自 IA 族金属阳离子、IIA 族金属离子、VA 族金属离子和镧系金属离子中的至少一种，优选为钙离子、镁离子、钾离子、铋离子、铟离子、钡离子和镧离子中的至少一种；所述酸根离子选自非金属酸根离子中的至少一种，优选为硼酸根离子、氟离子、磷酸根离子、硫酸根离子和硒酸根离子中的至少一种。

在优选的实施方式中，所述载体具有以下特征中的至少一个：

所述载体的二氧化碳吸附量为 0.05-0.4mmol/g，优选 0.05-0.3mmol/g，更优选 0.06-0.2mmol/g，载体的二氧化碳吸附量在该范围内有利于提高催化剂的产物选择性，减少副产物产生；

5 以基质的总重量为基准，所述载体中掺杂元素的含量为 0.03-6 重量%，优选为 0.05-6 重量%，更优选为 0.08-4 重量%；

所述载体的比表面积为 120-240 m²/g，优选 120-210 m²/g，更优选 125-200 m²/g；

所述载体的孔容为 0.45-1.2ml/g，优选为 0.45-1.1ml/g，更优选为
10 0.5-1ml/g；

所述载体中孔径在 7-27 nm 范围内的孔容占所述载体孔容的百分比大于 65%，优选大于等于 70%，更优选 70-90%，优选地孔径小于 7 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 0-10%，例如 0-8%，载体具有上述孔径分布有利于增加催化剂的表面扩散性，提高催化剂活性和产物选
15 择性；

所述载体的基质中包括重量比为 1.5-5: 1、优选 2-4.5: 1 的氧化铝和二氧化钛；以及

所述载体中氧化铝的含量占基质总量的 70 重量%以上，优选 75 重量%以上，更优选为 80-100 重量%。

20 在本申请催化剂的优选实施方式中，相对于每 100g 的基质，所述活性金属组分的含量为 5-46g，优选为 10-42g，例如为 13-40g。

在优选的实施方式中，所述催化剂还包括负载于所述载体上的金属助剂，所述金属助剂包含至少一种选自 VIB 族、VIIB 族、IB 族、IIB 族和镧系元素的金属，优选包括至少一种选自 Cr、Mo、W、Mn、Re、
25 Cu、Ag、Au、Zn、La 和 Ce 的金属。进一步优选地，相对于每 100 克的基质，所述金属助剂的含量为 0-10g，优选为 0.1-10g，更优选为 0.5-8g。

在某些进一步优选的实施方式中，所述金属助剂包括至少一种 VIIB 族金属与至少一种 IB 族金属的组合，其中，以金属元素计，VIIB 族金属与 IB 族金属的重量比为 0.05-15: 1，优选为 0.1-12: 1；或者所述金属助剂包括至少一种 VIIB 族金属与至少一种 IIB 族金属的组合，
30 其中，以金属元素计，VIIB 族金属与 IIB 族金属的重量比为 0.2-20: 1，

优选为 0.3-6: 1; 或者所述金属助剂包括至少一种 VIB 族金属、至少一种 IB 族金属和至少一种 IIB 族金属的组合, 其中, 以金属元素计, VIB 族金属、IB 族金属和 IIB 族金属的重量比为 0.1-10: 0.1-10: 1, 优选为 0.2-8: 0.2-8: 1。特别优选地, 所述 VIIB 族金属选自锰和/或铈, 5 所述 IB 族金属选自铜、银和金中的至少一种, 所述 IIB 族金属选自锌, 所述 VIB 族金属选自钼和/或钨。

根据本申请, 所述催化剂的载体可以采用现有中已知的适于制备具有上述性质的载体的方法得到, 本申请对此并没有严格的限制。优选地, 所述载体可以通过包括以下步骤的方法制备得到: 将含有掺杂 10 元素和基质或其前驱体的混合物依次进行成型、干燥和焙烧得到所述载体, 其中所述基质包括第一载体组分和可选的第二载体组分, 所述第一载体组分选自氧化铝、氧化硅、分子筛、硅酸铝或者它们的组合, 所述第二载体组分选自硅藻土、钛白粉或其组合。所述分子筛例如可以是 ZSM-5 或 ZSM-11 分子筛。当使用基质前驱体时, 所述氧化铝的 15 前驱体可以为拟薄水铝石, 所述氧化硅的前驱体可以为硅酸、原硅酸或二氧化硅凝胶。

在以上载体的制备方法中, 所述基质前驱体优选为拟薄水铝石。所述拟薄水铝石可以由碳化法、有机铝水解法、硫酸铝法和硝酸法中的至少一种方法制备。所述拟薄水铝石的比表面积优选为 250-410m²/g、 20 更优选 260-400m²/g、进一步优选 260-380m²/g, 例如为 250-330m²/g 或 265-410m²/g; 所述拟薄水铝石的孔容优选为 0.7-1.3ml/g、更优选 0.7-1.2ml/g、进一步优选 0.8-1.2ml/g, 例如 0.8-1.3ml/g 或 0.78-1.2ml/g。选用具有特定孔结构的拟薄水铝石能够获得性能更优的催化剂。

在以上载体的制备方法中, 如果提供基质前驱体的原料中已经含有 25 有所需量的掺杂元素, 那么只需使用这种原料进行成型即可, 如果提供基质前驱体的原料中不含掺杂元素或掺杂元素的含量较低(不足), 那么可以额外引入掺杂元素。

在以上载体的制备方法中, 可以使用载体改性剂来提供所述掺杂元素, 所述载体改性剂包含至少一种能够提供阳离子(不包括钠离子) 30 和/或阴离子(不包括氯离子)的化合物, 其中, 所述阳离子选自 IA 族阳离子、IIA 族金属离子、VA 族金属离子和镧系金属离子中的至少一种, 优选为钙离子、镁离子、钾离子、铋离子、铟离子、钡离子和镧

离子中的至少一种；所述阴离子选自非金属酸根离子中的至少一种，优选为硼酸根离子、氟离子、磷酸根离子、硫酸根离子和硒酸根离子中的至少一种。

优选地，所述载体改性剂选自硼酸、硼酸镍、硼酸钴、硼酸钾、5 氢氟酸、氟化钾、氟化钴、氟化镍、磷酸、磷酸铝、磷酸钾、磷酸二氢钾、磷酸氢钾、磷酸镁、磷酸钙、硫酸、硫酸钴、硫酸镍、硫酸铝、硫酸钙、硝酸铋、硝酸钾、硫酸钾、碳酸钾、硝酸镁、硫酸镁、碱式碳酸镁、硝酸钙、碱式碳酸钙、硝酸锶、磷酸锶、硫酸锶、硝酸钡、硝酸镧和硒酸中的至少一种。

10 在以上载体的制备方法中，所述成型的方法可以选自捏合、滚球或打片等。

在以上载体的制备方法中，载体改性剂的用量使得以基质的总重量为基准，所述掺杂元素的含量为 0.03-6 重量%，优选为 0.05-6 重量%，更优选为 0.08-4 重量%，例如为 0.08-1 重量%（例如，可以为 0.08 重15 量%、0.1 重量%、0.2 重量%、0.3 重量%、0.4 重量%、0.45 重量%、0.5 重量%、0.55 重量%、0.6 重量%、0.7 重量%、0.8 重量%、0.85 重量%、0.9 重量%、0.95 重量%、1 重量%，或者上述任意两个数值的任意中间值）。本领域技术人员能够根据最终载体中某成分的量确定某成分原料（如载体改性剂）的用量，因此，本文中部分原料用量未示20 出。

在以上载体的制备方法中，所述干燥的条件可以包括：温度为 80-150℃（例如可以为 80℃、85℃、90℃、95℃、100℃、110℃、115℃、120℃、125℃、130℃、140℃、150℃，或者任意上述两个数值的任意中间值），例如为 100-150℃、80-120℃或 100-120℃，时间为 6-20h25 （例如可以为 6h、7 h、7.5 h、8 h、8.5 h、9 h、9.5 h、10 h、10.5 h、10 h、11 h、11.5 h、12 h、12.5 h、13 h、14 h、14.5 h、15 h、15.5 h、16 h、17 h、18 h、19 h、20 h，或者上述任意两个数值的任意中间值），例如为 10-20h、5-15h 或 8-12h。

在以上载体的制备方法中，所述焙烧的条件可以包括：温度为30 500-1100℃（例如可以为 600℃、650℃、680℃、700℃、750℃、800℃、850℃、900℃、950℃、990℃、1000℃、1050℃、1100℃，或者上述任意两个数值的任意中间值），例如为 600-1100℃、550-1050℃、

530-1000℃或 550-1000℃，时间为 2-20h（例如可以为 2 h、2.5 h、3 h、3.5 h、4 h、4.5 h、5 h、5.5 h、6 h、7 h、8 h、9 h、9.5 h、10 h、10.5 h、11 h、12 h、15 h、18 h、20 h，或者上述任意两个数值的任意中间值），例如为 4-20h、4-10h 或 5-8h。

- 5 本申请的催化剂可以还原后使用，例如可以用含有氢气的气体在 350-500℃下还原，优选在 350-450℃、如 400-450℃下还原。氢气可以是纯氢气，也可以是惰性气体稀释的氢气，例如氮气与氢气的混合气。在还原时逐渐升高还原温度，升温不宜太快，例如不超过 20℃/小时。可以通过监测还原体系中 H₂O 的产生确定还原的时间，也即当还原体系不再产生新的 H₂O 时，结束还原，本领域技术人员能够据此对还原的时间进行选择，对此不再详述，例如，在最高温度下还原时间可以为 2-5h。还原可以在反应器中直接进行，然后进行催化反应。也可以在单独的反应器中还原，也称为器外还原，还原后从反应器中卸出前可以用含有氧气的混合气进行钝化，钝化温度例如为 10-60℃，特别是
- 10 20-40℃。器外还原且钝化的催化剂装填到反应器中在使用前可以使用氢气或氢气与氮气的混合物活化，活化温度例如为 150-250℃，优选 170-240℃、如 170-200℃。可以通过监测活化体系中 H₂O 的产生确定活化的时间，也即当活化体系不再产生新的 H₂O 时，结束活化，本领域技术人员能够据此对活化的时间进行选择，对此不再详述，例如，
- 15 在最高温度下活化时间例如为 1-5h，优选为 2-3h，也可以不活化直接使用，取决于催化剂中的活性金属组分和金属助剂被氧化的程度。

在第二方面，提供了制备本申请的催化剂的方法，包括如下步骤：

- 1) 提供含铝和/或硅的无机多孔载体，所述载体根据 NH₃-TPD 法测得的氨吸附量为 0.25-0.65mmol/g;
- 25 2) 在所述载体上负载活性金属组分和可选的金属助剂；以及
- 3) 对步骤 2) 所得材料进行热处理和可选的还原处理，得到所述催化剂，

在优选的实施方式中，所述载体根据 NH₃-TPD 法测得的氨吸附量为 0.3-0.6mmol/g。

- 30 在优选的实施方式中，步骤 1) 所述的“提供含铝和/或硅的无机多孔载体”包括将含有掺杂元素与基质或其前驱体的混合物依次进行成型、干燥和焙烧得到所述载体，其中，所述基质包括第一载体组分

和可选的第二载体组分，其中所述第一载体组分选自氧化铝、氧化硅、分子筛、硅酸铝或者它们的组合，所述第二载体组分选自硅藻土、钛白粉或其组合，优选地所述第一载体组分为氧化铝，所述第一载体组分的前驱体为具有 250-410m²/g、优选 260-400m²/g、更优选 260-380m²/g 的比表面积和 0.7-1.3ml/g、优选 0.7-1.2ml/g，更优选 0.8-1.2ml/g 的孔容的拟薄水铝石；所述掺杂元素选自金属元素、非金属元素或者它们的组合且不包括钠和氯，所述金属元素选自 IA 族金属元素、IIA 族金属元素、VA 族金属元素和镧系金属元素中的至少一种，优选为钙、镁、钾、铋、铟、钡和镧中的至少一种；所述非金属元素选自 IIIA 族非金属元素、VA 族非金属元素、VIA 族非金属元素和 VIIA 族非金属元素中的至少一种，优选为硼、氟、磷、硫和硒中的至少一种。

在进一步优选的实施方式中，使用载体改性剂来提供所述掺杂元素，所述掺杂元素和载体改性剂可以按照上文第一方面中所述进行选择，在此不再赘述。更进一步优选地，载体改性剂的用量使得以基质的总重量为基准，所得载体中掺杂元素的含量为 0.03-6 重量%，优选为 0.05-6 重量%，更优选为 0.08-4 重量%，例如为 0.08-1 重量%（例如，可以为 0.08 重量%、0.1 重量%、0.2 重量%、0.3 重量%、0.4 重量%、0.45 重量%、0.5 重量%、0.55 重量%、0.6 重量%、0.7 重量%、0.8 重量%、0.85 重量%、0.9 重量%、0.95 重量%、1 重量%，或者上述任意两个数值的任意中间值）。

在进一步优选的实施方式中，所述成型的方法可以选自捏合、滚球或打片等。

在进一步优选的实施方式中，步骤 1) 所述干燥的条件包括：温度为 80-150℃，时间为 6-20h；和/或所述焙烧的条件包括：温度为 500-1100℃，时间为 2-20h。

在更进一步优选的实施方式中，所述步骤 1) 具备如上文第一方面中针对所述载体的制备方法所述的特征，在此不再赘述。

在优选的实施方式中，步骤 2) 的所述负载包括用包含所述活性金属组分的前驱体和可选的金属助剂的前驱体的溶液浸渍所述载体，优选地所述浸渍液的 pH 值在 3.5-5.5 范围内。控制浸渍液的 pH 值在上述范围内能够进一步改善活性金属组分的分散性。

根据本申请，浸渍是将载体放在合适的含有所述活性金属组分和

金属助剂的前驱体的溶液中浸泡，前驱体吸附负载在载体上。浸渍方法细分，包括干浸法、湿浸法、多次浸渍法、混合浸渍法和喷浸法等。干、湿浸渍法是指载体在浸渍活性金属组分前驱体之前的状态，是干燥的还是预先用水浸湿的。多次浸渍法是指一种或几种组分的前驱体混合溶液分多次浸渍，或者不同前驱体分组分批浸渍上去，多次浸渍法在每次浸渍后都需要干燥和焙烧以“锚定”浸渍上去的组分。混合浸渍法是在活性金属组分和金属助剂所使用的前驱体之间不发生沉淀反应时一起浸渍上去。喷浸法是用喷枪把浸渍溶液喷到连续转动的载体上，使浸渍液正好将载体的孔体积填充饱和。本申请的催化剂可以根据实际情况合理地选择这些浸渍方法。

在优选的实施方式中，所述活性金属组分和金属助剂的前驱体为相应金属的可溶性盐，例如硝酸盐、甲酸盐、草酸盐、乳酸盐等。用于形成浸渍载体的金属盐溶液的溶剂优选使用水，一些有机溶剂也可以使用，例如乙醇。金属盐溶液浸渍载体可以以任何需要的顺序进行，也可以是用多种含有一种或多种金属盐的溶液连续进行浸渍。所有或单一浸渍步骤可以分几次进行，还可以改变浸渍顺序。选择溶液的浓度使需要量的金属负载在载体上。

根据本申请，在步骤3)中对负载了活性金属组分和可选的金属助剂后的载体进行热处理，所述热处理优选包括焙烧、或者干燥和焙烧的组合。例如，所述热处理可以包括将浸渍后的载体在80-150℃下干燥，更优选80-120℃下干燥。干燥时间可以根据干燥温度、干燥物料多少和干燥设备等情况合理地选择，例如可以为6-20h小时，如8小时，只要干燥后的含水量不影响后续的焙烧即可。进一步地，干燥后可以在150-500℃下焙烧将盐中的结晶水除去或将盐分解为氧化物，优选在300-500℃下焙烧1-6h。在多次浸渍的情况下，最好在每次浸渍后都进行干燥和焙烧。

本申请中，活性金属组分和金属助剂的负载操作对催化剂的微观结构影响不大，因此，所得催化剂与载体具有类似的孔结构。

在第三方面，本申请提供了一种载体，其为包括含铝和/或硅的无机多孔材料，其中所述载体根据NH₃-TPD法测得的氨吸附量为0.25-0.65mmol/g。

在优选的实施方式中，所述载体根据NH₃-TPD法测得的氨吸附量

为 0.3-0.6mmol/g。

在优选的实施方式中，所述载体包含基质和掺杂元素，所述基质包括第一载体组分和可选的第二载体组分，其中所述第一载体组分选自氧化铝、氧化硅、分子筛、硅酸铝或者它们的组合，所述第二载体组分选自硅藻土和二氧化钛，并且所述掺杂元素选自金属元素、非金属元素或者它们的组合且不包括钠和氯，所述金属元素选自 IA 族金属元素、IIA 族金属元素、VA 族金属元素和镧系金属元素中的至少一种，优选为钙、镁、钾、铋、铟、钡和镧中的至少一种；所述非金属元素选自 IIIA 族非金属元素、VA 族非金属元素、VIA 族非金属元素和 VIIA 族非金属元素中的至少一种，优选为硼、氟、磷、硫和硒中的至少一种。

在进一步优选的实施方式中，所述载体中的掺杂元素来自金属阳离子与酸根离子且不包括钠离子和氯离子；所述金属阳离子选自 IA 族金属阳离子、IIA 族金属离子、VA 族金属离子和镧系金属离子中的至少一种，优选为钙离子、镁离子、钾离子、铋离子、铟离子、钡离子和镧离子中的至少一种；所述酸根离子选自非金属酸根离子中的至少一种，优选为硼酸根离子、氟离子、磷酸根离子、硫酸根离子和硒酸根离子中的至少一种。

在优选的实施方式中，所述载体具有以下特征中的至少一个：

所述载体的二氧化碳吸附量为 0.05-0.4mmol/g，优选 0.05-0.3mmol/g，更优选 0.06-0.2mmol/g，

以基质的总重量为基准，所述载体中掺杂元素的含量为 0.03-6 重量%，优选为 0.05-6 重量%，更优选为 0.08-4 重量%。

所述载体的比表面积为 120-240 m²/g，优选 120-210 m²/g，更优选 125-200 m²/g；

所述载体的孔容为 0.45-1.2ml/g，优选为 0.45-1.1ml/g，更优选为 0.5-1ml/g；

所述载体中孔径在 7-27 nm 范围内的孔容占所述载体孔容的百分比大于 65%，优选大于等于 70%，更优选 70-90%，优选地孔径小于 7 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 0-10%，例如 0-8%；

所述载体的基质中包括重量比为 1.5-5: 1、优选 2-4.5: 1 的氧化铝和二氧化钛；以及

所述载体中氧化铝的含量占基质总量的 70 重量%以上, 优选 75 重量%以上, 更优选为 80-100 重量%。

在第四方面, 本申请提供了根据本申请的催化剂或根据本申请的载体在催化胺化制备有机胺中的应用。

- 5 在第五方面, 本申请提供了一种制备有机胺的方法, 包括: 在氢气存在下, 使胺化原料、胺化试剂与根据本申请的催化剂接触进行胺化反应得到所述有机胺。

在优选的实施方式中, 所述胺化原料选自醇、酮、醇胺、醛或者它们的组合, 更优选选自 C2-20 的醇、C3-20 的酮、C2-20 的醇胺、C2-20 的醛和它们的各种混合物。进一步优选地, 所述胺化原料选自乙醇、乙醛、正丙醇、丙醛、异丙醇、正丁醇、丁醛、异丁醇、异丁醛、2-乙基己醇、2-乙基己醛、辛醇、辛醛、十二烷醇、十二烷醛、十六烷醇、十六烷醛、环戊醇、环己醇、环辛醇、环十二烷醇、苯甲醇、苯甲醛、苯乙醇、苯乙醛、1,4-丁二醇、1,4-丁二醛、1,5-戊二醇、1,5-戊二醛、15 1,6-己二醇、1,6-己二醛、1,8-辛二醇、1,8-辛二醛、1,12-十二碳二醇、1,12-十二碳二醛、乙醇胺、丙醇胺、异丙醇胺、6-氨基己醇、二乙醇胺、二异丙醇胺、二甲基乙醇胺、丙酮、乙二醇、1,3-丙二醇和它们的各种混合物。

本申请中, 所述胺化试剂指能够提供氨基和/或胺基的反应物。优选地, 所述胺化试剂选自氨、伯胺、仲胺或者它们的组合, 更优选选自氨、C1-12 的伯胺、C2-12 的仲胺和它们的各种混合物, 例如烷基胺、环烷基胺和芳烷基胺中的至少一种, 进一步优选 C1-4 的烷基胺。特别优选地, 所述胺化试剂选自氨、一甲胺、二甲胺、甲基乙基胺、一乙胺、二乙胺和它们的各种混合物。

25 在优选的实施方式中, 所述胺化反应的条件包括: 氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-5 : 2-35 : 1、优选 1-5 : 2-33 : 1、更优选 1-5 : 2-30 : 1, 温度为 105-220℃、优选 110-220℃、更优选 130-200℃, 压力为 0.7-25MPa、优选 0.8-25MPa、更优选 1-15MPa, 胺化原料的液相体积空速为 0.06-1m³/(m³·h);

30 在某些优选的实施方式中, 所述胺化原料为一元醇, 所述胺化反应的条件包括: 氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 2-10 : 1、优选 1-4 : 2-9 : 1、更优选 1-4 : 2-8 : 1, 温度为 130-210℃、优选 130-200

℃，压力为 1-4MPa、优选 1-3.5MPa、更优选 1-2.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

在某些优选的实施方式中，所述胺化原料为酮或醛，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 2-6 : 1、
5 优选 1-4 : 2-5 : 1，温度为 105-180℃、优选 110-180℃、更优选 110-170℃，压力为 0.7-3.5MPa、优选 0.7-2.5MPa、更优选 0.8-2.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-1\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 、优选 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

在某些优选的实施方式中，所述胺化原料为醇胺，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 3-25 : 1、
10 优选 1-4 : 3-20 : 1，温度为 130-200℃、优选 135-200℃，压力为 1-18MPa、优选 1-15MPa、更优选 1-11MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.06-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

在某些优选的实施方式中，所述胺化原料为二元醇，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 0.3-4 : 3-45 : 1，
15 优选 1-4 : 3-35 : 1、更优选 1-4 : 3-33 : 1，温度为 130-220℃、优选 130-210℃，压力为 1-15MPa、优选 4-25MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.06-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 、优选 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

在某些优选的实施方式中，所述胺化原料为 1,6-己二醇、环己亚胺和 6-氨基-1-己醇的混合物，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 0.3-4 : 3-45 : 1，优选 1-4 : 3-35 : 1、更优选 1-4 : 3-33 : 1、进一步优选 1-4 : 3-30 : 1，温度为 130-220℃、优选 130-210℃，压力为 1-25MPa、优选 2-25MPa，更优选 4-25MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.06-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 、优选 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

25 第 I 类实施方式

在本申请的第 I 类实施方式中，提供了一种具有催化醇临氢胺化生成有机胺功能的催化剂，该催化剂包括载体和负载于所述载体上的活性金属组分和可选的金属助剂，其特征在于，所述载体选自掺杂氧化铝、掺杂氧化硅、掺杂分子筛和掺杂硅酸铝中的至少一种；所述载体的氨吸附量为 0.25-0.6 mmol/g，所述载体的二氧化碳吸附量为
30 0.05-0.3mmol/g；所述活性金属组分为钴和/或镍。

本申请的第 I 类实施方式的催化剂用于临氢胺化反应具有较高的

催化活性，同时具有较高的选择性。例如，用于乙醇临氢胺化反应，反应活性更高，相比之下生成含甲基乙胺、甲基二乙胺、乙基正丙胺、乙基仲丁胺的量更少，生成乙基胺的选择性更高。用于 1,6-己二醇临氢胺化反应，生成的重组分和其它杂质更少，生成己二胺的选择性更高。

- 5 经长周期寿命考核，本申请的第 I 类实施方式的催化剂具有更稳定的催化性能，将催化剂的酸性和碱性控制在一定的范围内，改善了催化剂的吸附-脱附性能，从而促进反应体系的扩散，加快反应速率，减少了积碳，减缓了孔道堵塞。

优选地，所述载体的氨吸附量为 0.3-0.5mmol/g，更优选为
10 0.3-0.42mmol/g。

优选地，所述载体的二氧化碳吸附量为 0.06-0.2mmol/g，更优选为 0.06-0.17mmol/g。

优选地，所述载体包含基质和掺杂元素，所述基质选自氧化铝、氧化硅、分子筛和硅酸铝中的至少一种，所述载体掺杂元素包括金属
15 元素和非金属元素。优选地，所述金属元素与所述非金属元素的重量比可以为 1:0.05-50，更优选为 1:0.2-8。

更优选地，所述金属元素选自 IA 族金属元素、IIA 族金属元素、VA 族金属元素和镧系金属元素中的至少一种，进一步优选为钙、镁、钾、铋、锶、钡和镧中的至少一种。

20 更优选地，所述非金属元素选自 IIIA 族非金属元素、VA 族非金属元素、VIA 族非金属元素和 VIIA 族非金属元素中的至少一种，进一步优选为硼、氟、磷、硫和硒中的至少一种。

更优选地，所述载体中掺加的杂元素来自金属阳离子与酸根离子且不包括钠离子和氯离子。由于掺加的杂元素在载体的制备过程中引入，掺加的杂元素主要存在于载体的体相中。进一步优选地，所述金属阳离子可以选自 IA 族金属阳离子、IIA 族金属离子、VA 族金属离子和镧系金属离子中的至少一种，进一步优选为钙离子、镁离子、钾离子、铋离子、锶离子、钡离子和镧离子中的至少一种；所述酸根离子可以选自非金属酸根离子中的至少一种，进一步优选为硼酸根离子、
25 氟离子、磷酸根离子、硫酸根离子和硒酸根离子中的至少一种。
30

优选地，以基质的总重量为基准，所述载体中掺杂元素的含量为 0.03-2 重量%，更优选为 0.08-1 重量%。

优选地, 所述载体的比表面积为 $120-240 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

优选地, 所述载体的孔容为 $0.5-1 \text{ ml/g}$ 。

根据本申请的第 I 类实施方式, 相对于每 100 g 的基质, 所述活性金属组分的含量可以为 $5-42 \text{ g}$, 优选为 $10-35 \text{ g}$, 更优选为 $10-30 \text{ g}$ 。

5 根据本申请的第 I 类实施方式, 为了更好地发挥出所述催化剂的性能、调优反应产物比例、减少不需要的副反应, 所述催化剂还可以含有金属助剂。所述金属助剂可以选自 VIB 族、VIIB 族、IB 族、IIB 族和镧系元素中的至少一种, 优选为 Cr、Mo、W、Mn、Re、Cu、Ag、Au、Zn、La 和 Ce 中至少一种。优选地, 相对于每 100 g 的基质, 所述金属助剂的含量可以为 $0-10 \text{ g}$, 优选为 $0.5-6 \text{ g}$ 。

在本申请的第 I 类实施方式中, 还提供了一种制备有机胺的方法, 其特征在于, 该方法包括: 在氢气存在下, 将胺化原料、胺化试剂与如前所述的催化剂接触进行胺化反应。

根据本申请的第 I 类实施方式, 所述胺化原料或胺化试剂可以按照
15 上文所述进行选择, 在此不再赘述。

根据本申请的第 I 类实施方式, 所述胺化反应的条件可以包括: 氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 $1-5 : 2-35 : 1$, 温度为 $130-200^\circ\text{C}$, 压力为 $1-15 \text{ MPa}$, 胺化原料的液相体积空速为 $0.06-1 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。

20 优选地, 所述胺化原料为一元醇, 所述胺化反应的条件包括: 氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 $1-4 : 2-10 : 1$, 优选为 $2-3:4-6:1$, 温度为 $130-200^\circ\text{C}$, 优选为 $160-180^\circ\text{C}$, 压力为 $1-4 \text{ MPa}$, 优选为 $1-2 \text{ MPa}$, 胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$, 优选为 $0.4-0.6 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。

25 优选地, 所述胺化原料为酮或醛, 所述胺化反应的条件包括: 氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 $1-4 : 2-6 : 1$, 温度为 $110-180^\circ\text{C}$, 压力为 $1-3.5 \text{ MPa}$, 胺化原料的液相体积空速为 $0.1-1 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。

30 优选地, 所述胺化原料为醇胺, 所述胺化反应的条件包括: 氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 $1-4 : 3-20 : 1$, , 优选为 $2-3:10-15:1$, 温度为 $135-200^\circ\text{C}$, 优选为 $170-190^\circ\text{C}$, 压力为 $1-11 \text{ MPa}$, 优选为 $8-10 \text{ MPa}$, 胺化原料的液相体积空速为 $0.06-0.8 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$, 优选为 $0.4-0.6 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。

优选地, 所述胺化原料为二元醇, 所述胺化反应的条件包括: 氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 $0.3-4 : 3-45 : 1$, 优选 $1-4 : 3-35 : 1$,

更优选为 2-3:10-15:1, 温度为 130-210℃, 优选为 180-190℃, 压力为 1-15MPa, 优选为 8-10MPa, 胺化原料的液相体积空速为 0.1-0.8m³/(m³·h), 优选为 0.4-0.6 m³/(m³·h)。

5 优选地, 所述胺化原料为 1,6-己二醇、环己亚胺和 6-氨基-1-己醇 (简称氨基己醇) 的混合物, 所述胺化反应的条件包括: 氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 0.3-4:3-45:1, 优选 1-4:3-35:1, 更优选为 3-4:10-20:1, 温度为 130-210℃, 优选为 180-200℃, 压力为 1-15MPa, 优选为 5-10MPa, 胺化原料的液相体积空速为 0.1-0.8m³/(m³·h), 优选为 0.4-0.6 m³/(m³·h)。

10

第 II 类实施方式

在本申请的第 II 类实施方式中, 提供了一种具有催化胺化制备胺功能的催化剂, 该催化剂包括载体和负载于所述载体上的活性金属组分和金属助剂, 所述活性金属组分为钴和/或镍; 所述金属助剂为 VIIB 族金属中的至少一种以及 IB 族金属中的至少一种的组合, 所述载体的氨吸附量为 0.3-0.6mmol/g。

15 优选地, 所述载体的氨吸附量为 0.3-0.56mmol/g, 更优选 0.35-0.45 mmol/g。

本申请的第 II 类实施方式的催化剂使用特定的金属助剂, 具有较高的催化活性, 同时具有较高的选择性。

20 优选地, 所述载体包括基质和掺杂元素, 所述基质包括氧化铝和可选的其它载体, 所述其它载体选自氧化硅和/或分子筛。进一步优选地, 以所述基质的重量为基准, 所述载体中掺杂元素的含量为 0.05-6 重量%, 更优选为 0.08-4 重量%。

25 进一步优选地, 所述载体以 (掺杂) 氧化铝为主体, 可进一步配合 (掺杂) 氧化硅等, 从而进一步改善催化剂的孔结构和结构稳定性。特别优选地, 所述载体中氧化铝的含量占基质总量的 75 重量%以上, 优选为 80-100 重量%。

30 优选地, 所述载体中的掺杂元素为非金属元素, 优选选自硼、氟、磷、硫和硒中的至少一种。进一步优选地, 所述掺杂元素以硼酸根离子、氟离子、磷酸根离子、硫酸根离子和硒酸根离子中的至少一种的方式在载体制备过程中掺杂。

优选地,所述载体中孔径在 7-27 nm 范围内的孔容占所述载体孔容的百分比为 70-90%。

优选地,孔径小于 7 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 0-8%。

优选地,孔径大于 27 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为
5 15-30%。

优选地,所述载体的比表面积为 125-200 m²/g。

优选地,所述载体的孔容为 0.45-1.1ml/g。

优选地,相对于每 100g 的基质,所述活性金属组分的含量可以为
8-45g (例如,可以为 8、9、15、18、20、23、25、26、30、35、36、
10 38、40、42、45 中的任意值,或者上述任意两个数值的任意中间值)。

优选地,相对于每 100 克的基质,所述金属助剂的含量可以为
0.1-10g (例如,可以为 0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、8.5、8.7、
9、10 中的任意值,或者上述任意两个数值的任意中间值)。

根据本申请的第 II 类实施方式,为了更好发挥出本申请的催化剂
15 的性能、调优反应产物比例、减少不需要的副反应,所述催化剂还含有金属助剂。所述金属助剂选自 VIIB 族金属中的至少一种以及 IB 族金属中的至少一种的混合,其中所述金属助剂中 VIIB 族金属与 IB 族金属的重量比优选为 0.05-15: 1,更优选为 0.1-12: 1,进一步优选为 0.5-2:1。优选地,所述 VIIB 族金属选自锰和/或铈。优选地,所述 IB
20 族金属选自铜、银和金中的至少一种。本申请的发明人发现,采用该优选的组合金属助剂能够获得具有更优催化效果的催化剂。

根据本申请的第 II 类实施方式,使用具有特定孔结构和氨吸附量的载体,可以使得催化剂用于醇类临氢胺化反应时具有更高的催化活性,同时具有更高的选择性,用于乙醇临氢胺化反应,相比之下生成
25 含甲基乙胺、甲基二乙胺、乙基正丙胺、乙基仲丁胺等副产物的量更少。用于 1,6-己二醇临氢胺化反应,生成的重组分和其它杂质更少。经长周期寿命考核,所述催化剂具有更稳定的催化性能,将催化剂的酸性(特别是氨吸附量)控制在一定的范围内,改善了催化剂的吸附-脱附性能,结合特定结构的孔道一起促进了反应体系的扩散,加快反应
30 速率,减少了积碳,减缓了孔道堵塞。

在本申请的第 II 类实施方式中,还提供了一种制备有机胺的方法,其特征在于,该方法包括:在氢气存在下,将胺化原料、胺化试剂与

如前所述的催化剂接触进行胺化反应。

根据本申请的第 II 类实施方式，所述胺化原料或胺化试剂可以按照上文所述进行选择，在此不再赘述。

根据本申请的第 II 类实施方式，所述胺化反应的条件可以包括：

5 氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-5 : 2-33 : 1，温度为 110-220℃，压力为 0.8-25MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.06-1\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

优选地，所述胺化原料为一元醇时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 2-10 : 1，温度为 130-210℃，压力为 1-3.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

10 优选地，所述胺化原料为酮或醛时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 2-5 : 1，温度为 110-170℃，压力为 0.8-2.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-1\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

优选地，所述胺化原料为醇胺时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 3-25 : 1，温度为 130-200℃，
15 压力为 1-18MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.06-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

优选地，所述胺化原料为 1,6-己二醇、环己亚胺和 6-氨基-1-己醇的混合物或二元醇时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 3-33 : 1，温度为 130-220℃，压力为 4-25MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.06-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

20

第 III 类实施方式

在本申请的第 III 类实施方式中，提供了一种具有催化醇临氢胺化功能的催化剂，该催化剂包括载体和负载于所述载体上的金属活性组分和金属助剂，所述金属活性组分为钴和/或镍；所述金属助剂为 VIIB
25 族金属中的至少一种和 IIB 族金属中的至少一种的组合，所述载体的氨吸附量为 0.3-0.7mmol/g。

本申请的第 III 类实施方式的催化剂使用特定的金属助剂，具有较高的催化活性，同时具有较高的选择性，副产物少。

优选地，所述载体的氨吸附量为 0.3-0.6mmol/g，二氧化碳吸附量
30 为 0.05-0.3mmol/g。

优选地，所述载体包括基质和掺杂元素，所述基质包括氧化铝载体和可选的其它载体，所述其它载体选自氧化硅、分子筛和硅藻土中

的至少一种。进一步优选地，以基质的总重量为基准，所述载体中掺杂元素的含量为 0.05-6 重量%，更优选为 0.08-4 重量%。

进一步优选地，所述载体以（掺杂）氧化铝载体为主体，可进一步配合（掺杂）氧化硅等，从而进一步改善催化剂的孔道扩散性和孔结构稳定性能。特别优选地，所述载体中氧化铝载体的含量占基质总量的 70 重量%以上，优选为 80-100 重量%。

优选地，所述载体中的掺杂元素选自金属元素与非金属元素且不包括钠和氯。所述金属元素与所述非金属元素的重量比优选为 1:0.1-40。掺杂的元素出现在载体前驱体中或在制备载体过程中添加，使得掺杂元素主要存在于载体的体相中。

进一步优选地，所述金属元素可以选自 IA 族金属元素、IIA 族金属元素、VA 族金属元素和镧系金属元素中的至少一种，进一步优选为钙、镁、钾、铋、铟、钡和镧中的至少一种。

进一步优选地，所述非金属元素可以源自非金属酸根离子中的至少一种，进一步优选源自硼酸根离子、氟离子、磷酸根离子、硫酸根离子和硒酸根离子中的至少一种。所述非金属元素选自硼、氟、磷、硫和硒中的至少一种。

优选地，所述载体中孔径在 7-27 nm 范围内的孔容占所述载体孔容的百分比大于 65%，优选为 70-90%，更优选为 70-75%。更优选地，孔径小于 7 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 0-10%，优选为 5-8%。更优选地，孔径大于 27 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 10-30%，优选为 20-30%。

优选地，所述载体的比表面积为 120-205 m²/g。

优选地，所述载体的孔容为 0.45-1.2ml/g。

优选地，所述载体的二氧化碳吸附量为 0.05-0.4mmol/g。

优选地，相对于每 100g 的基质，所述金属活性组分的含量可以为 14-46g（例如可以为 14、15、20、25、30、32、35、38、40、42、45、46，或者上述任意两个数值的任意中间值）。

优选地，相对于每 100 克的基质，所述金属助剂的含量可以为 0.1-10g（例如可以为 0.1、0.5、1、1.2、1.5、1.8、2、3、4、5、6、7、7.2、7.5、7.8、8、9、10，或者上述任意两个数值的任意中间值）。

根据本申请的第 III 类实施方式，为了更好发挥出所述催化剂的性

能、调优反应产物比例、减少不需要的副反应，所述催化剂还含有如前所述的金属助剂。所述金属助剂中 VIIB 族金属和 IIB 族金属的重量比优选为 0.2-20: 1，更优选为 0.3-6: 1，进一步优选为 1-5:1。优选地，所述 VIIB 族金属选自锰和/或铈。优选地，所述 IIB 族金属选自锌。

- 5 根据本申请的第 III 类实施方式，使用具有特定孔结构、氨吸附量和二氧化碳吸附量的载体，可以使所述催化剂用于醇类临氢胺化反应时具有更高的催化活性，同时具有更高的选择性，用于正丙醇临氢胺化反应，相比之下生成其它杂质的量更少。用于 1,6-己二醇临氢胺化反应，生成的重组分和其它杂质更少。经长周期寿命考核，所述催化剂
- 10 具有更稳定的催化性能，将催化剂的酸性和碱性控制在一定的范围内，改善了反应中间产物在催化剂表面的吸附-脱附性能，从而促进反应体系的扩散，加快反应速率，减少了积碳和孔道堵塞，有效延长了催化剂的寿命。

- 在本申请的第 III 类实施方式中，还提供了一种制备有机胺的方法，
- 15 其特征在于，该方法包括：在氢气存在下，将胺化原料、胺化试剂与如前所述的催化剂接触进行胺化反应。

根据本申请的第 III 类实施方式，所述胺化原料或胺化试剂可以按照上文所述进行选择，在此不再赘述。

- 根据本申请的第 III 类实施方式，所述胺化反应的条件可以包括：
- 20 氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-5 : 2-30 : 1，温度为 110-220℃，压力为 0.8-25MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.06-1\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

优选地，所述胺化原料为一元醇，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 2-9 : 1，温度为 130-200℃，压力为 1-2.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

- 25 优选地，所述胺化原料为酮或醛，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 2-6 : 1，温度为 110-180℃，压力为 0.8-2.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

- 优选地，所述胺化原料为醇胺，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 3-20 : 1，温度为 130-200℃，压
- 30 力为 1-15MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.06-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

优选地，所述胺化原料为 1,6-己二醇、环己亚胺和 6-氨基-1-己醇的混合物或二元醇，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺

化原料的摩尔比为 1-4 : 3-30 : 1, 温度为 130-220℃, 压力为 1-25MPa, 胺化原料的液相体积空速为 0.1-0.8m³/(m³·h)。

第 IV 类实施方式

5 在本申请的第 IV 类实施方式中, 提供了一种具有催化醇胺化功能的催化剂, 该催化剂包括载体和负载于所述载体上的活性金属组分和金属助剂, 所述活性金属组分为钴和/或镍; 所述金属助剂为 VIB 族金属中的至少一种、IB 族金属中的至少一种和 IIB 族金属中的至少一种的组合, 所述载体的氨吸附量为 0.25-0.6mmol/g。

10 本申请的第 IV 类实施方式的催化剂使用特定的金属助剂, 具有较高的催化活性, 同时具有较高的选择性, 副产物少。

优选地, 所述载体的氨吸附量为 0.3-0.6mmol/g。

优选地, 所述载体包括基质和掺杂元素, 所述基质包括氧化铝载体和其它载体, 所述其它载体选自氧化硅和/或分子筛。

15 优选地, 所述载体使用的氧化铝前驱体在制备时掺加了氧化硅前驱体和/或分子筛前驱体等, 在制备成载体后可进一步大幅改善催化剂的扩散性和孔结构稳定性能。优选地, 所述载体中氧化铝载体的含量占基质总量的 70 重量%以上, 优选为 80-97 重量%。

优选地, 以基质的总重量为基准, 所述载体中掺杂元素的含量为
20 0.05-5 重量%, 优选为 0.08-3 重量%。

优选地, 所述掺杂元素以硼酸根离子、氟离子、磷酸根离子、硫酸根离子和硒酸根离子中的至少一种的方式掺杂。所述掺杂元素优选选自硼、氟、磷、硫和硒中的至少一种。根据本申请的第 IV 类实施方式, 在制备载体的前驱体过程就掺杂进非金属元素, 使得掺杂元素主
25 要存在于载体的体相中, 而不是附于表面。

优选地, 所述载体中孔径在 7-27 nm 范围内的孔容占所述载体孔容的百分比大于 65%, 优选为 70-90%。更优选地, 孔径小于 7 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 0-8%, 优选为 0-5%。

优选地, 所述载体的比表面积为 120-210 m²/g。

30 优选地, 所述载体的孔容为 0.45-1.1ml/g。

优选地, 相对于每 100g 的基质, 所述活性金属组分的含量可以为 10-46g, 优选为 18-38g。

优选地，相对于每 100 克的基质，所述金属助剂的含量可以为 0.1-10g，优选为 0.5-6g。

根据本申请的第 IV 类实施方式，为了更好发挥出本申请的催化剂的性能、调优反应产物比例、减少不需要的副反应，所述催化剂还含有如前所述的金属助剂。所述金属助剂中 VIB 族金属、IB 族金属和 IIB 族金属的重量比优选为 0.1-10: 0.1-10: 1，更优选为 0.2-8: 0.2-8: 1，进一步优选为 0.5-4:0.5-6:1。优选地，所述 VIB 族金属选自钼和/或钨。优选地，所述 IB 族金属选自铜、银和金中的至少一种。优选地，所述 IIB 族金属选自锌。

10 根据本申请的第 IV 类实施方式，使用具有特定孔结构和氨吸附量的载体，可以使得所述催化剂用于醇类临氢胺化反应时具有更高的催化活性，同时具有更高的选择性，用于正丙醇临氢胺化反应，相比之下生成其它杂质的量更少。用于 1,6-己二醇临氢胺化反应，生成的重组分和其它杂质更少。经长周期寿命考核，所述催化剂具有更稳定的催化性能，通过载体改性，不仅改善了催化剂的吸附-脱附性能，而且促进反应体系的扩散，加快反应速率，减少了积碳，减缓了孔道堵塞。

在本申请的第 IV 类实施方式中，还提供了一种制备有机胺的方法，其特征在于，该方法包括：在氢气存在下，将胺化原料、胺化试剂与如前所述的催化剂接触进行胺化反应。

20 根据本申请的第 IV 类实施方式，所述胺化原料或胺化试剂可以按照上文所述进行选择，在此不再赘述。

根据本申请的第 IV 类实施方式，所述胺化反应的条件可以包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-5 : 2-35 : 1，温度为 105-220℃，压力为 0.7-25MPa，胺化原料的液相体积空速为 0.06-1m³/(m³·h)。

25 优选地，所述胺化原料为一元醇，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 2-8 : 1，温度为 130-200℃，压力为 1-2.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 0.1-0.8m³/(m³·h)；

优选地，所述胺化原料为酮或醛，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 2-5 : 1，温度为 105-180℃，30 压力为 0.7-2.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 0.1-0.8m³/(m³·h)；

优选地，所述胺化原料为醇胺，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 3-25 : 1，温度为 130-200℃，压

力为 5-18MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.06-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$;

优选地，所述胺化原料为 1,6-己二醇、环己亚胺和 6-氨基-1-己醇的混合物或二元醇，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 0.3-4 : 3-45 : 1、优选 1-4 : 3-35 : 1，温度为 130-220
5 °C，压力为 2-25MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

第 V 类实施方式

在本申请的第 V 类实施方式中，提供了一种具有胺化功能的含钛催化剂，该催化剂含有载体和负载于所述载体上的活性金属组分和可
10 选的金属助剂，其特征在于，所述载体包括基质和可选的掺杂元素，其中所述基质包括重量比为 1.5-5: 1 的氧化铝和二氧化钛，所述活性金属组分为钴和/或镍，所述催化剂的氨吸附量 $0.2-0.7\text{mmol/g}$ ，优选为 $0.3-0.4\text{mmol/g}$ 。

本申请的第 V 类实施方式的催化剂用于醇类临氢胺化反应具有较
15 高的催化活性，同时具有较高的选择性。特别地，1,6-己二醇临氢胺化反应中生成的重组分和其它杂质更少，生成己二胺的选择性更高。经长周期寿命考核，所述催化剂具有更稳定的催化性能，且能够加快反应速率，减少积碳，减缓孔道堵塞。

二氧化钛具有较强的酸性，既具有 B 酸，也具有 L 酸，与分散其
20 上的组分有着较强的相互作用，有别于氧化铝。氧化铝与二氧化钛复合成复合载体在不同的反应上的催化效果不同。本申请的发明人经过仔细的研究、细微的区分，提出了在载体成型过程中向拟薄水铝石中掺入特定量的钛白粉将尤为有效地提高所得催化剂的催化性能。优选地，所述氧化铝和二氧化钛的重量比为 2-4.5: 1。采用该特定量的配比
25 将进一步提高所得催化剂的催化性能。

优选地，相对于每 100 克的基质，所述活性金属组分的含量可以为 13-40g，优选为 20-36g。

优选地，相对于每 100 克的基质，所述金属助剂的含量可以为 0-10g，优选为 2.5-8g。

30 根据本申请的第 V 类实施方式，为了更好发挥出本申请的催化剂的性能、调优反应产物比例、减少不需要的副反应，所述含钛催化剂还可以含有金属助剂。所述金属助剂可以选自 VIB 族、VIIB 族、IB 族、

IIB 族和镧系元素中的至少一种，优选为 Cr、Mo、W、Mn、Re、Cu、Ag、Au、Zn、La 和 Ce 中至少一种，更优选为 Mo、Mn、Re、Cu、Ag、Zn 和 La 中至少一种。

优选地，所述含钛催化剂的二氧化碳吸附量为 0.07-0.2 mmol/g。

5 优选地，所述含钛催化剂的比表面积为 130-180 m²/g。

优选地，所述含钛催化剂的孔容为 0.55-0.75 ml/g。

优选地，所述含钛催化剂中，孔半径小于 4 nm 的孔体积占有所有孔的孔体积百分比优选小于 20%（如 3%、5%、7%、8.5%、10.5%、11.5%、12.5%、15.5%、18.5%、19%、19.5%或上述数值之间的任意值），孔半径大于 10 nm 的孔体积占有所有孔的孔体积百分比优选小于 15%（如 3%、5%、7%、8.5%、9%、10.5%、11.5%、12.5%、13.5%、14%、14.5%或上述数值之间的任意值），孔半径为 4-10nm 的孔体积占有所有孔的孔体积百分比 ≥ 65%（如 66%、70%、72%、73%、75%、76.5%、77%、77.5%、78.5%、79%、80%或上述数值之间的任意值）。

15 优选地，所述含钛催化剂的载体中掺杂有硫，相对于每 100g 的基质，硫的含量为 0.1-0.5g，更优选为 0.15-0.4g。

在本申请的第 V 类实施方式中，所述活性金属组分和金属助剂的负载对催化剂的氨吸附量、二氧化碳吸附量、比表面积和孔结构性质等方面影响不大，因此所述催化剂的载体的相关性质与上文所述类似（例如差值在 ±5% 范围内），在此不再赘述。

20 优选地，所述含钛催化剂可以为条形、片状、三叶草形或齿状球形。

根据本申请的第 V 类实施方式的催化剂可以采用负载的方式制备，先提供包括基质和可选的掺杂元素的载体，所述基质包括重量比为 2-5: 1 的氧化铝和二氧化钛，再将活性金属组分和可选的金属助剂负载于所述载体上。

在本申请的第 V 类实施方式中，提供了制备具有胺化功能的含钛催化剂的方法包括：

1) 将拟薄水铝石与钛白粉进行混捏、成型和焙烧，得到载体，所述拟薄水铝石与所述钛白粉的用量使所得载体中氧化铝和二氧化钛的重量比为 1.5-5: 1；

2) 将活性金属组分和可选的金属助剂负载于所得载体上，所述活

性金属组分包括钴和/或镍。

优选地，所述拟薄水铝石与所述钛白粉的用量使所得载体中所述氧化铝和二氧化钛的重量比为 2-4.5: 1。

优选地，所述拟薄水铝石由碳化法、有机铝水解法、硫酸铝法和
5 硝酸法中的至少一种制备。所述有机铝优选为 C1-C10 的有机铝，优选异丙醇铝。

优选地，所述二氧化钛由钛白粉提供，所述钛白粉由沉淀法和/或溶胶-凝胶法制备，该方法中使用的能提供钛的原料，可以为有机钛源（例如有机钛酸酯）和/或无机钛源（例如无机钛盐）。其中，无机钛
10 源可以为 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 TiOSO_4 、 TiOCl_2 、氢氧化钛、硝酸钛盐和磷酸钛盐等中的一种或多种，有机钛源可以为脂肪醇钛和有机钛酸酯中的一种或多种。所述有机钛酸酯优选为具有结构式为 M_4TiO_4 的有机钛酸酯，其中，M 优选为具有 1-4 个碳原子的烷基，且 4 个 M 可以相同或不同，优选所述有机钛酸酯选自钛酸异丙酯、钛酸正丙酯、钛
15 酸四丁酯和钛酸四乙酯中的一种或多种。所述能提供钛的原料的具体实例可以为但不限于： TiOCl_2 、四氯化钛、硫酸钛、硫酸氧钛、钛酸四丙酯（包括钛酸四丙酯的各种异构体，如钛酸四异丙酯和钛酸四正丙酯）、钛酸四丁酯（钛酸四丁酯的各种异构体，如钛酸四正丁酯）和钛酸四乙酯中的一种或多种。

20 优选地，所述钛白粉中硫酸根的含量为 0.2-3wt%。所述钛白粉更优选为硫酸钛或硫酸氧钛-氨水解法制备的钛白粉，使用这种钛白粉能够获得载体孔道结构更合理、催化性能更优的催化剂。

优选地，所述活性金属组分的用量使得相对于每 100 克的载体，所述活性金属组分的含量可以为 13-40g（如 13g、15g、18g、20g、24g、
25 25g、26g、27g、28g、30g、33g、35g、36g、37g、38g、40g 或上述数值之间的任意值）。

优选地，为了更好发挥出所述催化剂的性能、调优反应产物比例、减少不需要的副反应，还可以将金属助剂负载于载体上。所述金属助剂的用量使得相对于每 100 克的载体，所述金属助剂的含量可以为
30 0-10g（如 1g、2g、2.5g、3g、4g、5g、6g、7g、8g、8.5g、9g、10g 或上述数值之间的任意值）。

优选地，所述金属助剂可以选自 VIB 族、VIIB 族、IB 族、IIB 族

和镧系元素中的至少一种，优选为 Cr、Mo、W、Mn、Re、Cu、Ag、Au、Zn、La 和 Ce 中至少一种，更优选为 Mo、Mn、Re、Cu、Ag、Zn 和 La 中至少一种。

优选地，步骤 1) 中，对混捏、成型和焙烧的条件没有特别的要求。

- 5 为了获得合适强度的载体，所述捏合还在酸（特别是如硝酸、硫酸和氢氟酸等无机酸和如甲酸、醋酸、柠檬酸等有机酸中的至少一种）的存在下进行，相对于每 100 克的粉体，所述酸的用量为 2-10g。步骤 1) 中所述焙烧的温度可以为 550-1100℃，优选为 800-1050℃。步骤 1) 中所述焙烧的时间可以为 2-6h。

- 10 优选地，步骤 2) 中，所述负载的方式可以采用浸渍法，也即，使用含活性金属组分前驱体和可选的金属助剂前驱体的溶液浸渍载体，之后进行干燥和焙烧。

- 优选地，所述方法还可以包括对步骤 2) 所得产物进行还原的步骤，以获得活性金属组分与可还原的金属助剂呈还原态的催化剂。可以用含有氢气的气体在 350-500℃ 下还原，优选在 350-450℃ 下还原。氢气可以是纯氢气，也可以是惰性气体稀释的氢气，例如氮气与氢气的混合气。在还原时逐渐升高还原温度，升温不宜太快，例如不超过 20℃/小时。可以通过监测还原体系中 H₂O 的产生确定还原的时间，也即当还原体系不再产生新的 H₂O 时，结束还原，本领域技术人员能够据此对还原的时间进行选择，对此不再详述，例如，在最高温度下还原时间可以为 2-5h。

- 还原可以在反应器中直接进行，然后进行催化反应。也可以在单独的反应器中还原，也称为器外还原，还原后从反应器中卸出前可以用含有氧气的混合气进行钝化，钝化温度例如为 10-60℃，特别是 20-40℃。器外还原且钝化的催化剂装填到反应器中在使用前可以使用氢气或氢气与氮气的混合物活化，活化温度例如为 150-250℃，优选 170-200℃。可以通过监测活化体系中 H₂O 的产生确定活化的时间，也即当活化体系不再产生新的 H₂O 时，结束活化，本领域技术人员能够据此对活化的时间进行选择，对此不再详述，例如，在最高温度下活化时间例如为 1-5h，优选为 2-3h，也可以不活化直接使用，取决于催化剂中的活性金属组分和金属助剂被氧化的程度。

在本申请的第 V 类实施方式中，还提供了制备有机胺的方法，包

括：在如上所述的含钛催化剂的存在下，将氨和/或有机胺与醇接触进行胺化反应。

优选地，所述醇可以为取代或未取代的具有 2-20 个碳原子的一元醇和取代或未取代的具有 2-20 个碳原子的二元醇中的至少一种（取代的基团可以为氨基）。例如乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、2-乙基己醇、辛醇、十二烷醇、十六烷醇、环戊醇、环己醇、苯甲醇、苯乙醇、乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,12-十二烷二醇、乙醇胺（2-氨基乙醇）、6-氨基-1-己醇（简称氨基己醇）等中的至少一种。

10 优选地，所述有机胺可以是伯胺和/或仲胺。例如可以使用具有 1-4 个碳原子的烷基胺，例如一甲胺、二甲胺、甲基乙基胺、一乙胺、二乙胺等中的至少一种。胺化反应优先使用过量的氨或胺，例如相对于醇中的每摩尔羟基，氨或有机胺的用量可以为 1-50 摩尔，优选 3-20 摩尔，更优选 3-15 摩尔。醇的胺化反应要在氢气存在下进行，即临氢条件。15 相对于醇中的每摩尔羟基，氢气的用量可以为 1-10mol。氢气分压例如为 0.05-2 MPa。胺化反应的温度可以为 100-300℃。胺化反应的压力可以为 0.1-25 MPa，优选为 1-15MPa。醇的液时体积空速可以为 0.1-0.8 m³/(m³·h)。

举例来说，所述胺化反应例如为乙醇临氢胺化制备乙基胺、正丙醇临氢胺化制备正丙基胺、异丙醇临氢胺化制备异丙胺、正丁醇临氢胺化制备正丁基胺、乙二醇临氢胺化制备乙二醇胺、乙醇胺临氢胺化制备乙二醇、1,3-丙二醇临氢胺化制备 1,3-丙二胺、1,4-丁二醇临氢胺化制备 1,4-丁二胺、1,6-己二醇临氢胺化制备 1,6-己二胺或 1,12-十二烷二醇临氢胺化制备 1,12-十二烷二胺。

25 根据本申请的第 V 类实施方式，所述胺化反应可以间歇地或连续地进行。胺化反应可以是气相反应，也可以是液相滴流床反应。

本申请还提供了一些具体的使用根据本申请的第 V 类实施方式的催化剂进行胺化反应的技术方案。

例如，本申请提供了一种使用根据本申请的第 V 类实施方式的催化剂以 1,6-己二醇为原料生产 1,6-己二胺的方法，使 1,6-己二醇、氨和氢气进行加氢胺化反应，反应温度为 130-200℃，反应压力为 1-11 MPa，1,6-己二醇的进料液相体积时空速为 0.1-0.8 m³/(m³·h)，氢气：氨：己

二醇的摩尔比为 1-4 : 3-20 : 1, 生成己二胺、6-氨基-1-己醇和环己亚胺。

本申请提供了一种使用根据本申请的第 V 类实施方式的催化剂以 1,6-己二醇、环己亚胺和 6-氨基-1-己醇的混合物为原料生产 1,6-己二胺的方法, 使混合料、氨和氢气进行加氢胺化反应, 所述混合料为 1,6-
5 己二醇、环己亚胺和 6-氨基-1-己醇的混合物, 反应温度为 130-200℃, 反应压力为 1-11 MPa, 混合料的进料液相体积时空速为 0.1-0.8 m³/(m³·h), 氢气 : 氨 : 混合料的摩尔比为 1-4 : 3-20 : 1, 生成含 1,6-己二胺、6-氨基-1-己醇和环己亚胺的反应液。

10 在特别优选的实施方式中, 本申请公开了如下的技术方案:

A1、一种具有催化醇临氢胺化生成有机胺功能的催化剂, 该催化剂包括载体和负载于所述载体上的活性金属组分和可选的金属助剂, 其特征在于, 所述载体选自掺杂氧化铝、掺杂氧化硅、掺杂分子筛和掺杂硅酸铝中的至少一种; 所述载体的氨吸附量为 0.25-0.6mmol/g, 所
15 述载体的二氧化碳吸附量为 0.05-0.3mmol/g; 所述活性金属组分为钴和/或镍。

A2、根据项目 A1 所述的催化剂, 其中, 所述载体的氨吸附量为 0.3-0.5mmol/g;

和/或, 所述载体的二氧化碳吸附量为 0.06-0.2mmol/g;

20 和/或, 所述载体中掺加的杂元素的含量占载体中非杂元素成分的总重量的 0.03-2 重量%, 优选为 0.08-1 重量%;

和/或, 所述载体中掺加的杂元素包括金属元素和非金属元素, 所述金属元素选自 IA 族金属元素、IIA 族金属元素、VA 族金属元素和镧系金属元素中的至少一种, 优选为钙、镁、钾、铋、铈、钡和镧中的
25 至少一种; 所述非金属元素选自 IIIA 族非金属元素、VA 族非金属元素、VIA 族非金属元素和 VIIA 族非金属元素中的至少一种, 优选为硼、氟、磷、硫和硒中的至少一种; 优选地, 所述载体中掺加的杂元素来自金属阳离子与酸根离子且不包括钠离子和氯离子; 所述金属阳离子选自 IA 族金属阳离子、IIA 族金属离子、VA 族金属离子和镧系金属离子中
30 的至少一种, 优选为钙离子、镁离子、钾离子、铋离子、铈离子、钡离子和镧离子中的至少一种; 所述酸根离子选自非金属酸根离子中的至少一种, 优选为硼酸根离子、氟离子、磷酸根离子、硫酸根离子和

硒酸根离子中的至少一种；

和/或，所述载体的比表面积为 120-240 m²/g；

和/或，所述载体的孔容为 0.5-1ml/g；

和/或，相对于每 100g 的基质，所述活性金属组分的含量为 5-42g，

5 优选为 10-35g。

A3、根据项目 A1 或 A2 所述的催化剂，其中，所述载体通过包括以下步骤的方法制备得到：将含有掺杂元素与载体源的混合物依次进行成型、干燥和焙烧，所述载体源选自拟薄水铝石、氧化硅、分子筛和硅酸铝中的至少一种。

10 A4、根据项目 A3 所述的催化剂，其中，所述掺杂元素由载体改性剂提供，所述载体改性剂优选为能够提供阳离子和阴离子的化合物中的至少一种，其中，所述阳离子选自 IA 族阳离子、IIA 族金属离子、VA 族金属离子和镧系金属离子中的至少一种，优选为钙离子、镁离子、钾离子、铋离子、锶离子、钡离子和镧离子中的至少一种；

15 和/或，所述阴离子选自非金属酸根离子中的至少一种，优选为硼酸根离子、氟离子、磷酸根离子、硫酸根离子和硒酸根离子中的至少一种。

A5、根据项目 A4 所述的催化剂，其中，所述载体改性剂选自硼酸、硼酸镍、硼酸钴、硼酸钾、氢氟酸、氟化钾、氟化钴、氟化镍、
20 磷酸、磷酸铝、磷酸钾、磷酸二氢钾、磷酸氢钾、磷酸镁、磷酸钙、硫酸、硫酸钴、硫酸镍、硫酸铝、硫酸钙、硝酸铋、硝酸钾、硫酸钾、碳酸钾、硝酸镁、硫酸镁、碱式碳酸镁、硝酸钙、碱式碳酸钙、硝酸锶、磷酸锶、硫酸锶、硝酸钡、硝酸镧和硒酸中的至少一种；

25 优选地，所述拟薄水铝石的比表面积为 250-330m²/g，孔容为 0.8-1.3ml/g。

A6、根据项目 A3 至 A5 中任意一项所述的催化剂，其中，所述干燥的条件包括：温度为 80-150℃，时间为 6-20h；

和/或，所述焙烧的条件包括：温度为 600-1100℃，时间为 2-20h。

A7、一种制备项目 A1 至 A6 中任意一项所述的催化剂的方法，该方法包括：将活性金属组分和可选的金属助剂负载于载体上。
30

A8、项目 A1 至 A6 中任意一项所定义的载体。

A9、项目 A1 至 A6 中任意一项所述的催化剂或项目 A7 所述的方法

法或项目 A8 所述的载体在胺化制有机胺中的应用。

A10、一种制备有机胺的方法，其特征在于，该方法包括：在氢气存在下，将胺化原料、胺化试剂与项目 A1 至 A6 中任意一项所述的催化剂接触进行胺化反应；

- 5 或者，该方法包括：筛选包括项目 A1 至 A6 中任意一项所定义的载体的催化剂，并在氢气存在下，将胺化原料、胺化试剂与筛选得到的催化剂接触进行胺化反应。

A11、根据项目 A10 所述的方法，其中，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-5 : 2-35 : 1，温度为 130-200
10 °C，压力为 1-15MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.06-1\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ；

和/或，所述胺化原料选自 C2-20 的醇、C3-20 的酮、C2-20 的醇胺和 C2-20 的醛中的至少一种，优选为乙醇、乙醛、正丙醇、丙醛、异丙醇、正丁醇、丁醛、异丁醇、异丁醛、2-乙基己醇、2-乙基己醛、辛醇、辛醛、十二烷醇、十二烷醛、十六烷醇、十六烷醛、环戊醇、环
15 己醇、环辛醇、环十二烷醇、苯甲醇、苯甲醛、苯乙醇、苯乙醛、1,4-丁二醇、1,4-丁二醛、1,5-戊二醇、1,5-戊二醛、1,6-己二醇、1,6-己二醛、1,8-辛二醇、1,8-辛二醛、1,12-十二碳二醇、1,12-十二碳二醛、乙醇胺、丙醇胺、异丙醇胺、6-氨基己醇、二乙醇胺、丙酮、乙二醇和 1,3-丙二醇中的至少一种；

20 和/或，所述胺化试剂选自氨、C1-12 的伯胺和 C2-12 的仲胺中的至少一种，优选为氨、一甲胺、二甲胺、甲基乙基胺、一乙胺和二乙胺中的至少一种。

A12、根据项目 A11 所述的方法，其中，所述胺化原料为一元醇时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比
25 为 1-4 : 2-10 : 1，温度为 130-200°C，压力为 1-4MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ；

或者，所述胺化原料为酮或醛时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 2-6 : 1，温度为 110-180°C，压力为 1-3.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-1\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ；

30 或者，所述胺化原料为醇胺时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 3-20 : 1，温度为 135-200°C，压力为 1-11MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.06-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ；

或者, 所述胺化原料为二元醇时, 所述胺化反应的条件包括: 氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 3-35 : 1, 温度为 130-210℃, 压力为 1-15MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$;

或者, 所述胺化原料为 1,6-己二醇、环己亚胺和 6-氨基-1-己醇的混合物时, 所述胺化反应的条件包括: 氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 3-35 : 1, 温度为 130-210℃, 压力为 1-15MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

B1、一种具有催化胺化制备胺功能的催化剂, 该催化剂包括载体和负载于所述载体上的活性金属组分和金属助剂, 其特征在于, 所述活性金属组分为钴和/或镍; 所述金属助剂为 VIIB 族金属中的至少一种以及 IB 族金属中的至少一种的组合。

B2、根据项目 B1 所述的催化剂, 其中, 所述载体包括氧化铝载体、掺杂元素和可选的其它载体, 所述其它载体选自氧化硅和/或分子筛; 所述载体的氨吸附量为 0.3-0.6mmol/g; 所述载体中孔径在 7-27 nm 范围内的孔容占所述载体孔容的百分比大于等于 70%。

B3、根据项目 B1 或 B2 所述的催化剂, 其中, 所述载体中氧化铝载体的含量占氧化铝载体与其它载体的总量的 75 重量%以上, 优选为 80-100 重量%;

和/或, 所述掺杂元素的含量占基质重量的 0.05-6 重量%, 优选为 0.08-4 重量%;

和/或, 所述载体中的掺杂元素为非金属元素, 优选以硼酸根离子、氟离子、磷酸根离子、硫酸根离子和硒酸根离子中的至少一种的方式在载体制备过程中掺杂;

和/或, 所述载体的氨吸附量为 0.3-0.56mmol/g;

和/或, 所述载体中孔径在 7-27 nm 范围内的孔容占所述载体孔容的百分比为 70-90%, 孔径小于 7 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 0-8%;

和/或, 所述载体的比表面积为 $125-200\text{m}^2/\text{g}$;

和/或, 所述载体的孔容为 0.45-1.1ml/g;

和/或, 相对于每 100g 的基质, 所述活性金属组分的含量为 8-45g;

和/或, 相对于每 100 克的基质, 所述金属助剂的含量为 0.1-10g;

和/或，所述金属助剂中 VIIB 族金属与 IB 族金属的重量比为 0.05-15: 1，优选为 0.1-12: 1；

和/或，所述 VIIB 族金属选自锰和/或铈；

和/或，所述 IB 族金属选自铜、银和金中的至少一种。

5 B4、根据项目 B1 至 B3 中任意一项所述的催化剂，其中，所述载体通过包括以下步骤的方法制备得到：将含有氧化铝前驱体、掺杂元素和可选的其它载体前驱体的混合物依次进行成型、干燥和焙烧，所述其它载体前驱体选自氧化硅前驱体和/或分子筛前驱体，所述掺杂元素由载体改性剂提供，所述载体改性剂为无机酸中的至少一种。

10 B5、根据项目 B4 所述的催化剂，其中，所述无机酸选自含非金属酸根离子的无机酸中的至少一种，优选为硼酸、氢氟酸、磷酸、硫酸和硒酸中的至少一种。

B6、根据项目 B4 或 B5 所述的催化剂，其中，所述氧化铝前驱体为拟薄水铝石，所述拟薄水铝石的比表面积为 $260-380\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为
15 $0.78-1.2\text{ml}/\text{g}$ 。

B7、根据项目 B4 至 B6 中任意一项所述的催化剂，其中，所述干燥的条件包括：温度为 $80-150^\circ\text{C}$ ，时间为 6-20h；

和/或，所述焙烧的条件包括：温度为 $550-1050^\circ\text{C}$ ，时间为 2-20h。

B8、一种制备项目 B1 至 B7 中任意一项所述的催化剂的方法，该方法包括：将活性金属组分和金属助剂负载于载体上。
20

B9、项目 B2 至 B7 中任意一项所定义的载体。

B10、项目 B1 至 B7 中任意一项所述的催化剂或项目 B8 所述的方法或项目 B9 所述的载体在胺化制有机胺中的应用。

25 B11、一种制备有机胺的方法，其特征在于，该方法包括：在氢气存在下，将胺化原料、胺化试剂与项目 B1 至 B7 中任意一项所述的催化剂接触进行胺化反应；

或者，该方法包括：筛选包括项目 B1 至 B7 中任意一项所定义的载体的催化剂，并在氢气存在下，将胺化原料、胺化试剂与筛选得到的催化剂接触进行胺化反应。

30 B12、根据项目 B11 所述的方法，其中，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-5 : 2-33 : 1，温度为 $110-220^\circ\text{C}$ ，压力为 $0.8-25\text{MPa}$ ，胺化原料的液相体积空速为 $0.06-1\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ；

和/或, 所述胺化原料选自 C2-20 的醇、C3-20 的酮、C2-20 的醇胺和 C2-20 的醛中的至少一种, 优选为乙醇、乙醛、正丙醇、丙醛、异丙醇、正丁醇、丁醛、异丁醇、异丁醛、2-乙基己醇、2-乙基己醛、辛醇、辛醛、十二烷醇、十二烷醛、十六烷醇、十六烷醛、环戊醇、环己醇、环辛醇、环十二烷醇、苯甲醇、苯甲醛、苯乙醇、苯乙醛、1,4-
5 己醇、环辛醇、环十二烷醇、苯甲醇、苯甲醛、苯乙醇、苯乙醛、1,4-丁二醇、1,4-丁二醛、1,5-戊二醇、1,5-戊二醛、1,6-己二醇、1,6-己二醛、1,8-辛二醇、1,8-辛二醛、乙醇胺、丙醇胺、异丙醇胺、6-氨基己醇、二乙醇胺、二异丙醇胺、二甲基乙醇胺、丙酮、乙二醇、1,3-丙二醇和 1,12-十二烷二醇中的至少一种;

10 和/或, 所述胺化试剂选自氨、C1-12 的伯胺和 C1-12 的仲胺中的至少一种, 优选为氨、一甲胺、二甲胺、甲基乙基胺、一乙胺和二乙胺中的至少一种。

B13、根据项目 B12 所述的方法, 其中, 所述胺化原料为一元醇时, 所述胺化反应的条件包括: 氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 :
15 2-10 : 1, 温度为 130-210℃, 压力为 1-3.5MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$;

或者, 所述胺化原料为酮或醛时, 所述胺化反应的条件包括: 氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 2-5 : 1, 温度为 110-170℃, 压力为 0.8-2.5MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.1-1\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$;

20 或者, 所述胺化原料为醇胺时, 所述胺化反应的条件包括: 氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 3-25 : 1, 温度为 130-200℃, 压力为 1-18MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.06-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$;

或者, 所述胺化原料为 1,6-己二醇、环己亚胺和 6-氨基-1-己醇的混合物或二元醇时, 所述胺化反应的条件包括: 氢气、胺化试剂和胺
25 化原料的摩尔比为 1-4 : 3-33 : 1, 温度为 130-220℃, 压力为 4-25MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.06-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

C1、一种具有催化醇临氢胺化功能的催化剂, 该催化剂包括载体和负载于所述载体上的金属活性组分和金属助剂, 其特征在于, 所述金属活性组分为钴和/或镍; 所述金属助剂为 VIIB 族金属中的至少一种
30 和 IIB 族金属中的至少一种的组合。

C2、根据项目 C1 所述的催化剂, 其中, 所述载体包括氧化铝载体、掺杂元素和可选的其它载体, 所述其它载体选自氧化硅、分子筛和硅

藻土中的至少一种；所述载体的氨吸附量为 0.3-0.7mmol/g 且二氧化碳吸附量为 0.05-0.4mmol/g；所述载体中孔径在 7-27 nm 范围内的孔容占所述载体孔容的百分比大于 65%。

C3、根据项目 C1 或 C2 所述的催化剂，其中，所述载体中氧化铝载体的含量占氧化铝载体与其它载体的总量的 70 重量%以上，优选为 80-100 重量%；

和/或，所述载体中的掺杂元素的含量占基质的总重量的 0.05-6 重量%，优选为 0.08-4 重量%；

和/或，所述载体中的掺杂元素选自金属元素与非金属元素且不包括钠和氯；所述金属元素选自 IA 族金属元素、IIA 族金属元素、VA 族金属元素和镧系金属元素中的至少一种，优选为钙、镁、钾、铋、锶、钡离子和镧中的至少一种；所述非金属元素来自非金属酸根离子中的至少一种，优选来自硼酸根离子、氟离子、磷酸根离子、硫酸根离子和硒酸根离子中的至少一种；

和/或，所述载体的氨吸附量为 0.3-0.6mmol/g，二氧化碳吸附量为 0.05-0.3mmol/g；

和/或，所述载体中孔径在 7-27 nm 范围内的孔容占所述载体孔容的百分比为 70-90%，孔径小于 7 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 0-10%；

和/或，所述载体的比表面积为 120-205 m²/g；

和/或，所述载体的孔容为 0.45-1.2ml/g；

和/或，相对于每 100g 的基质，所述金属活性组分的含量为 14-46g；

和/或，相对于每 100 克的基质，所述金属助剂的含量为 0.1-10g；

和/或，所述金属助剂中 VIIB 族金属和 IIB 族金属的重量比为 0.2-20: 1，优选为 0.3-6: 1；

和/或，所述 VIIB 族金属选自锰和/或铈；

和/或，所述 IIB 族金属选自锌。

C4、根据项目 C1 至 C3 中任意一项所述的催化剂，其中，所述载体通过包括以下步骤的方法制备得到：将含有掺杂元素、氧化铝前驱体和可选的其它载体前驱体的混合物依次进行成型、干燥和焙烧，所述其它载体前驱体选自氧化硅前驱体、分子筛前驱体和硅藻土前驱体中的至少一种。

C5、根据项目 C4 所述的催化剂，其中，所述掺杂元素由载体改性剂提供，所述载体改性剂选自硼酸、硼酸镍、硼酸钴、硼酸钾、氢氟酸、氟化钾、氟化钴、氟化镍、磷酸、磷酸铝、磷酸钾、磷酸二氢钾、磷酸氢钾、磷酸镁、磷酸钙、硫酸、硫酸钴、硫酸镍、硫酸铝、硫酸钙、硝酸铋、硝酸钾、硫酸钾、碳酸钾、硝酸镁、硫酸镁、碱式碳酸镁、硝酸钙、碱式碳酸钙、硝酸锶、磷酸锶、硫酸锶、硝酸钡、硝酸镧和硒酸中的至少一种。

C6、根据项目 C4 或 C5 所述的催化剂，其中，所述氧化铝前驱体为拟薄水铝石，所述拟薄水铝石的比表面积为 $265-410\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.7-1.2\text{ml/g}$ 。

C7、根据项目 C4 至 C6 中任意一项所述的催化剂，其中，所述干燥的条件包括：温度为 $80-150^\circ\text{C}$ ，时间为 $6-20\text{h}$ ；

和/或，所述焙烧的条件包括：温度为 $500-1100^\circ\text{C}$ ，时间为 $2-20\text{h}$ 。

C8、一种制备项目 C1 至 C7 中任意一项所述的催化剂的方法，该方法包括：将金属活性组分和金属助剂负载于载体上。

C9、项目 C2 至 C7 中任意一项所定义的载体。

C10、项目 C1 至 C7 中任意一项所述的催化剂或项目 C8 所述的方法或项目 C9 所述的载体在胺化制有机胺中的应用。

C11、一种制备有机胺的方法，其特征在于，该方法包括：在氢气存在下，将胺化原料、胺化试剂与项目 C1 至 C7 中任意一项所述的催化剂接触进行胺化反应；

或者，该方法包括：筛选包括项目 C1 至 C7 中任意一项所定义的载体的催化剂，并在氢气存在下，将胺化原料、胺化试剂与筛选得到的催化剂接触进行胺化反应。

C11、根据项目 C11 所述的方法，其中，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 $1-5 : 2-30 : 1$ ，温度为 $110-220^\circ\text{C}$ ，压力为 $0.8-25\text{MPa}$ ，胺化原料的液相体积空速为 $0.06-1\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ；

和/或，所述胺化原料选自 C2-20 的醇、C3-20 的酮、C2-20 的醇胺和 C2-20 的醛中的至少一种，优选为乙醇、乙醛、正丙醇、丙醛、异丙醇、正丁醇、丁醛、异丁醇、异丁醛、2-乙基己醇、2-乙基己醛、辛醇、辛醛、十二烷醇、十二烷醛、十六烷醇、十六烷醛、环戊醇、环己醇、环辛醇、环十二烷醇、苯甲醇、苯甲醛、苯乙醇、苯乙醛、1,4-

丁二醇、1,4-丁二醛、1,5-戊二醇、1,5-戊二醛、1,6-己二醇、1,6-己二醛、1,8-辛二醇、1,8-辛二醛、乙醇胺、丙醇胺、异丙醇胺、6-氨基己醇、二乙醇胺、二甲基乙醇胺、丙酮、乙二醇、1,3-丙二醇和 1,12-十二烷二醇中的至少一种；

- 5 和/或，所述胺化试剂选自氨、C1-12 的伯胺和 C1-12 的仲胺中的至少一种，优选为氨、一甲胺、二甲胺、甲基乙基胺、一乙胺和二乙胺中的至少一种。

C13、根据项目 C12 所述的方法，其中，所述胺化原料为一元醇时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 2-9 : 1，温度为 130-200℃，压力为 1-2.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ；

或者，所述胺化原料为酮或醛时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 2-6 : 1，温度为 110-180℃，压力为 0.8-2.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ；

- 15 或者，所述胺化原料为醇胺时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 3-20 : 1，温度为 130-200℃，压力为 1-15MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.06-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ；

或者，所述胺化原料为 1,6-己二醇、环己亚胺和 6-氨基-1-己醇的混合物或二元醇时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 3-30 : 1，温度为 130-220℃，压力为 1-25MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

- 25 D1、一种具有催化醇胺化功能的催化剂，该催化剂包括载体和负载于所述载体上的活性金属组分和金属助剂，其特征在于，所述活性金属组分为钴和/或镍；所述金属助剂为 VIB 族金属中的至少一种、IB 族金属中的至少一种和 IIB 族金属中的至少一种的组合。

D2、根据项目 D1 所述的催化剂，其中，所述载体包括氧化铝载体、掺杂元素和其它载体，所述其它载体选自氧化硅和/或分子筛；所述载体的氨吸附量为 0.25-0.6mmol/g；所述载体中孔径在 7-27 nm 范围内的孔容占所述载体孔容的百分比大于 65%。

- 30 D3、根据项目 D1 或 D2 所述的催化剂，其中，所述载体中氧化铝载体的含量占氧化铝载体与其它载体的总量的 70 重量%以上，优选为 80-97 重量%；

和/或, 所述掺杂元素的含量占载体的重量的 0.05-5 重量%, 优选为 0.08-3 重量%;

和/或, 所述载体中的掺杂元素为非金属元素, 优选以硼酸根离子、氟离子、磷酸根离子、硫酸根离子和硒酸根离子中的至少一种的方式
5 掺杂;

和/或, 所述载体的氨吸附量为 0.3-0.6mmol/g;

和/或, 所述载体中孔径在 7-27 nm 范围内的孔容占所述载体孔容的百分比为 70-90%, 孔径小于 7 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 0-8%;

10 和/或, 所述载体的比表面积为 120-210 m²/g;

和/或, 所述载体的孔容为 0.45-1.1ml/g;

和/或, 相对于每 100g 的载体, 所述活性金属组分的含量为 10-46g, 优选为 18-38g;

和/或, 相对于每 100 克的载体, 所述金属助剂的含量为 0.1-10g,
15 优选为 0.5-6g;

和/或, 所述金属助剂中 VIB 族金属、IB 族金属和 IIB 族金属的重量比为 0.1-10: 0.1-10: 1, 优选为 0.2-8: 0.2-8: 1;

和/或, 所述 VIB 族金属选自钼和/或钨;

和/或, 所述 IB 族金属选自铜、银和金中的至少一种;

20 和/或, 所述 IIB 族金属选自锌。

D4、根据项目 D1 至 D3 中任意一项所述的催化剂, 其中, 所述载体通过包括以下步骤的方法制备得到: 将含有氧化铝前驱体、掺杂元素和其它载体前驱体的混合物依次进行成型、干燥和焙烧, 所述其它载体前驱体选自氧化硅前驱体和/或分子筛前驱体。

25 D5、根据项目 D4 所述的催化剂, 其中, 所述掺杂元素由硼酸、氢氟酸、磷酸、硫酸和硒酸中的至少一种提供。

D6、根据项目 D4 或 D5 所述的催化剂, 其中, 所述氧化铝前驱体为拟薄水铝石, 所述拟薄水铝石的比表面积为 260-400m²/g, 孔容为 0.8-1.2ml/g。

30 D7、根据项目 D4 至 D6 中任意一项所述的催化剂, 其中, 所述干燥的条件包括: 温度为 80-150℃, 时间为 6-20h;

和/或, 所述焙烧的条件包括: 温度为 500-1100℃, 时间为 2-20h。

D8、一种制备项目 D1 至 D7 中任意一项所述的催化剂的方法，该方法包括：将活性金属组分和金属助剂负载于载体上。

D9、项目 D2 至 D7 中任意一项所定义的载体。

D10、项目 D1 至 D7 中任意一项所述的催化剂或项目 D8 所述的方法或项目 D9 所述的载体在胺化制有机胺中的应用。

D11、一种制备有机胺的方法，其特征在于，该方法包括：在氢气存在下，将胺化原料、胺化试剂与项目 D1 至 D7 中任意一项所述的催化剂接触进行胺化反应。

D12、根据项目 D11 所述的方法，其中，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-5 : 2-35 : 1，温度为 105-220℃，压力为 0.7-25MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.06-1\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ；

和/或，所述胺化原料选自 C2-20 的醇、C3-20 的酮、C2-20 的醇胺和 C2-20 的醛中的至少一种，优选为乙醇、乙醛、正丙醇、丙醛、异丙醇、正丁醇、丁醛、异丁醇、异丁醛、2-乙基己醇、2-乙基己醛、辛醇、辛醛、十二烷醇、十二烷醛、十六烷醇、十六烷醛、环戊醇、环己醇、环辛醇、环十二烷醇、苯甲醇、苯甲醛、苯乙醇、苯乙醛、1,4-丁二醇、1,4-丁二醛、1,5-戊二醇、1,5-戊二醛、1,6-己二醇、1,6-己二醛、1,8-辛二醇、1,8-辛二醛、乙醇胺、丙醇胺、异丙醇胺、6-氨基己醇、二乙醇胺、二甲基乙醇胺、丙酮、乙二醇、1,3-丙二醇和 1,12-十二烷二醇中的至少一种；

和/或，所述胺化试剂选自氨、C1-12 的伯胺和 C1-12 的仲胺中的至少一种，优选为氨、一甲胺、二甲胺、甲基乙基胺、一乙胺和二乙胺中的至少一种。

D13、根据项目 D12 所述的方法，其中，所述胺化原料为一元醇时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 2-8 : 1，温度为 130-200℃，压力为 1-2.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ；

或者，所述胺化原料为酮或醛时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 2-5 : 1，温度为 105-180℃，压力为 0.7-2.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ；

或者，所述胺化原料为醇胺时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 3-25 : 1，温度为 130-200℃，压

力为 5-18MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.06-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$;

或者, 所述胺化原料为 1,6-己二醇、环己亚胺和 6-氨基-1-己醇的混合物或二元醇时, 所述胺化反应的条件包括: 氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 3-35 : 1, 温度为 130-220℃, 压力为 2-25MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

E1、一种具有胺化功能的含钛催化剂, 该催化剂含有载体和负载于所述载体上的活性金属组分和可选的金属助剂, 其特征在于, 所述载体包括重量比为 1.5-5: 1 的氧化铝和二氧化钛, 所述活性金属组分为钴和/或镍。

10 E2、根据项目 E1 所述的含钛催化剂, 其中, 所述氧化铝和二氧化钛的重量比为 2-4.5: 1;

和/或, 相对于每 100 克的载体, 所述活性金属组分的含量为 13-40g, 优选为 20-36g;

和/或, 相对于每 100 克的载体, 所述金属助剂的含量为 0-10g, 优选为 2.5-8g;

和/或, 所述金属助剂选自 VIB 族、VIIB 族、IB 族、IIB 族和镧系元素中的至少一种, 优选为 Cr、Mo、W、Mn、Re、Cu、Ag、Au、Zn、La 和 Ce 中的至少一种。

E4、根据项目 E1 至 E3 中任意一项所述的含钛催化剂, 其中, 所述含钛催化剂的氨吸附量为 $0.3-0.4\text{mmol/g}$ 、二氧化碳吸附量为 $0.07-0.2\text{mmol/g}$, 比表面积为 $130-180\text{m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.55-0.75\text{ml/g}$, 孔半径小于 4 nm 的孔体积占有所有孔的孔体积百分比小于 20%, 孔半径大于 10 nm 的孔体积占有所有孔的孔体积百分比小于 15%;

和/或, 所述载体中掺杂有硫, 相对于每 100g 的氧化铝和二氧化钛, 硫的含量为 0.1-0.5g, 优选为 0.15-0.4g。

E5、一种制备具有胺化功能的含钛催化剂的方法, 其特征在于, 该方法包括:

(1) 将拟薄水铝石与钛白粉进行混捏、成型和焙烧, 得到载体, 所述拟薄水铝石与所述钛白粉的用量使所得载体中氧化铝和二氧化钛的重量比为 2-5: 1;

(2) 将活性金属组分和可选的金属助剂负载于所得载体上, 所述活性金属组分包括钴和/或镍。

E6、根据项目 E4 所述的方法，其中，所述拟薄水铝石与所述钛白粉的用量使所得载体中所述氧化铝和二氧化钛的重量比为 2-4.5: 1；

和/或，所述拟薄水铝石由碳化法、有机铝水解法、硫酸铝法和硝酸法中的至少一种制备，优选由碳化法或硫酸铝法制备；

5 和/或，所述钛白粉由沉淀法和/或溶胶-凝胶法制备，优选为硫酸氧钛为原料制备的钛白粉。

E7、根据项目 E5 所述的方法，其中，所述钛白粉中硫酸根的含量为 0.2-3wt%。

E8、根据项目 E4 至 E6 中任意一项所述的方法，其中，所述活性金属组分的用量使得相对于每 100 克的载体，所述活性金属组分的含量为 13-40g，优选为 20-36g；

和/或，所述金属助剂的用量使得相对于每 100 克的载体，所述金属助剂的含量为 0-10g，优选为 2.5-8g；

和/或，所述金属助剂选自 VIB 族、VIIB 族、IB 族、IIB 族和镧系元素中的至少一种，优选为 Cr、Mo、W、Mn、Re、Cu、Ag、Au、Zn、La 和 Ce 中至少一种。

E8、由项目 E4 至 E7 中任意一项所述的方法制得的含钛催化剂。

E9、项目 E1 至 E3 或 E8 中任意一项所述的含钛催化剂或者项目 E4 至 E7 中任意一项所述的方法在醇的胺化中的应用。

20 E10、一种制备有机胺的方法，其特征在于，该方法包括：在项目 E1 至 E3 或 E8 中任意一项所述的含钛催化剂的存在下，将氨和/或有机胺与醇接触进行胺化反应；

或者，按照项目 E4 至 E7 中任意一项所述的方法制备含钛催化剂，然后在所得含钛催化剂的存在下，将氨和/或有机胺与醇接触进行胺化反应。

实施例

以下将通过实施例对本申请进行详细描述，但本申请并不限于此。

以下实施例和对比例中，如无特殊表示，所用材料和试剂均为市售产品，纯度为分析纯。

以下实施例中所用的测试仪器和方法如下：

1) NH₃-TPD 测试

测试仪器：全自动化学吸附仪(Automated Catalyst Characterization System) 仪器型号：Autochem 2920, 美国 MICROMERITICS 公司产品;

测试条件：准确称取约 0.1g 样品放入样品管中，在 He 气吹扫条件下以 10℃/min 升至 600℃，停留 1h，降至 120℃，再改变气体为 10% NH₃-He 混合气，吸附 60min，然后再改变为 He 气吹扫 1h，基线稳定后开始计数，以 10℃/min 升至 600℃，保持 30min，停止记录，完成实验。对峰面积进行积分计算，计算得到 NH₃ 脱附量，并以该脱附量来表征样品的氨吸附量。

2) CO₂-TPD 测试

10 测试仪器：全自动化学吸附仪(Automated Catalyst Characterization System) 仪器型号：Autochem 2920, 美国 MICROMERITICS 公司产品;

测试条件：准确称取约 0.1g 样品放入样品管中，在 He 气吹扫条件下以 10℃/min 升至 600℃，停留 1h，降至 120℃，再改变气体为 10% CO₂-He 混合气，吸附 60min，然后再改变为 He 气吹扫 1h，基线稳定后开始计数，以 10℃/min 升至 600℃，保持 30min，停止记录，完成实验。对峰面积进行积分计算，计算得到 CO₂ 脱附量，并以该脱附量来表征样品的 CO₂ 吸附量。

3) BET 测试

20 测试仪器：全自动物化吸附分析仪 (Automatic Micropore & Chemisorption Analyzer) ; 仪器型号：ASAP2420 , 美国 MICROMERITICS(麦克仪器公司);

测试条件：实验气体：N₂(纯度 99.999%); 脱气条件：以 10℃/min 升到 350℃，抽真空 4h; 分析条件：介孔等温线全分析，得到比表面积和孔容。

25 4) XRD 分析

测试仪器：帕纳科公司 Empyrean 型 X 射线衍射仪，阳极靶为 Cu 靶，Pixcel 3D 探测器;

测试条件：管压 40KV，管流 40mA，发散狭缝 1/4°，防散射狭缝 1/2°，接收狭缝高度 7.5mm，扫描速度 0.013°/步，扫描范围 5°-90°。

30 使用谢乐公式 (Scherrer 公式) 计算获得活性金属组分和可能存在的金属助剂的晶粒尺寸。

实施例 I 系列

以下将通过实施例 I 系列对本申请的第 I 类实施方式进行详细描述。以下 I 系列的实施例中，拟薄水铝石粉体的干基 (Al_2O_3) 含量为 72 重量%。

5 实施例 I-1

拟薄水铝石粉体 (比表面积 $298\text{m}^2/\text{g}$, 孔容 1.21 ml/g) 在捏合过程中先后加入四水合硝酸钙 (分析纯)、硝酸和磷酸的稀酸水溶液, 经捏合后挤成直径 5mm 条状, 切成 4mm 长短, 在 100°C 下干燥 12h, 然后在 720°C 下焙烧 8h, 制成所需的载体, 其中, 相对于每 100g 的以 Al_2O_3 计的拟薄水铝石粉体, 四水合硝酸钙 (分析纯) 用量为 2.95g, 10 硝酸的用量为 6.5g, 磷酸的用量为 0.63g。

将 176.4g 六水合硝酸钴 (工业级, 纯度 98%) 用水溶解为 182 mL 溶液, 分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上, 每次喷浸后都在 120°C 下干燥 8 小时, 然后在 400°C 下焙烧 4 小时, 然后用氢气逐渐升温还原, 升温还原速率为 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$, 最后在 430°C 下还原 3 小时, 15 获得催化剂 A-I-1。

实施例 I-2

拟薄水铝石粉体 (比表面积 $286\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容 0.88 ml/g) 在捏合过程中先后加入硝酸钾 (分析纯) 水溶液、硝酸和硼酸的稀酸水, 经捏合后挤成 3mm 粗的三叶草形状, 在 120°C 下干燥 8h, 然后在 690°C 下焙烧 10h, 制成所需的载体, 其中, 相对于每 100g 的以 Al_2O_3 计的拟薄水铝石粉体, 硝酸钾 (分析纯) 用量为 0.26g, 硝酸用量为 5.2g, 硼酸的用量为 4.57g。 20

将 151.7g 六水合硝酸镍 (工业级, 纯度 98%) 用水溶解为 168mL 溶液, 分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上, 每次喷浸后都在 120°C 下干燥 4 小时, 然后在 390°C 下焙烧 4 小时, 然后用氢气逐渐升温还原, 升温还原速率为 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$, 最后在 440°C 下还原 3 小时, 25 获得催化剂 A-I-2。

30

实施例 I-3

拟薄水铝石粉体 (比表面积 $310\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容 0.92ml/g) 在捏合过程

中先后加入六水合硝酸镁（分析纯）水溶液、硝酸和硫酸的稀酸水捏合、挤成直径 4mm 齿状球，在 100℃ 下干燥 15h，然后在 780℃ 下焙烧 10h，制成所需的载体，其中，相对于每 100g 的以 Al_2O_3 计的拟薄水铝石粉体，六水合硝酸镁（分析纯）用量为 0.84g，硝酸用量为 6.1g，硫酸用量为 1.22g。

将 50.4g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）和 32.6g 50wt% 硝酸锰水溶液用水溶解为 156mL 溶液，分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时，然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 430℃ 下还原 3 小时，获得催化剂 A-I-3。

实施例 I-4

拟薄水铝石粉体（比表面积 321 m^2/g ，孔容 0.93 ml/g ）在捏合过程中先后加入五水合硝酸铋（分析纯）水溶液、硝酸和磷酸的稀酸水捏合、挤成直径 5mm 条状，切成 4mm 长短，在 80℃ 下干燥 20h，然后在 660℃ 下焙烧 15h，制成所需的载体，其中，相对于每 100g 的以 Al_2O_3 计的拟薄水铝石粉体，五水合硝酸铋（分析纯）用量 1.86g，硝酸用量 6.5g，磷酸用量 1.9g。

将 75.6 g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）和 50.6g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）用水溶解为 166 mL 溶液，分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时，然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 430℃ 下还原 3 小时，获得催化剂 A-I-4。

实施例 I-5

拟薄水铝石粉体（比表面积 275 m^2/g ，孔容 0.85 ml/g ）在捏合过程中先后加入硝酸钡（分析纯）水溶液、硝酸和硼酸的稀酸水，经捏合后挤成 3mm 粗的三叶草形状，在 150℃ 下干燥 6h，然后在 810℃ 下焙烧 5h，制成所需的载体，其中，相对于每 100g 的以 Al_2O_3 计的拟薄水铝石粉体，硝酸钡（分析纯）用量为 0.19g，硝酸用量为 6.5g，硼酸用量为 2.29g。

将 126.4g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）和 2.9g 高铈酸铵（纯

度 99%) 用水溶解为 160 mL 溶液, 分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上, 每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时, 然后在 390℃ 下焙烧 4 小时, 然后用氢气逐渐升温还原, 升温还原速率为 20℃/小时, 最后在 440℃ 下还原 3 小时, 获得催化剂 A-I-5。

5

实施例 I-6

拟薄水铝石粉体 (比表面积 269 m²/g, 孔容 0.86 ml/g) 在捏合过程中先后加入硝酸铯 (分析纯) 水溶液、硝酸和硫酸的稀酸水, 经捏合后挤成直径 4mm 齿状球, 在 120℃ 下干燥 8h, 然后在 830℃ 下焙烧 4h, 制成所需的载体, 其中, 相对于每 100g 的以 Al₂O₃ 计的拟薄水铝石粉体, 硝酸铯用量 0.03g, 硝酸用量 6.2g, 硫酸用量 0.09g。

将 201.6g 六水合硝酸钴 (工业级, 纯度 98%) 用水溶解为 156mL 溶液; 将 7.4g 四水合钼酸铵 (分析纯) 用水溶解为 78ml 溶液; 分两次用喷浸法将硝酸钴溶液负载在获得的 100 g 载体上; 再使用喷浸法一次将钼酸铵溶液负载在载体上, 喷浸后在 120℃ 下干燥 4 小时, 然后在 400℃ 下焙烧 4 小时, 然后用氢气逐渐升温还原, 升温还原速率为 20℃/小时, 最后在 430℃ 下还原 3 小时, 获得催化剂 A-I-6。

实施例 I-7

拟薄水铝石粉体 (比表面积 259 m²/g, 孔容 0.88ml/g) 在捏合过程中先后加入六水合硝酸镧 (分析纯) 水溶液、硝酸和硫酸的稀酸水, 捏合后挤成直径 4mm 齿状球, 在 100℃ 下干燥 10h, 然后在 980℃ 下焙烧 5h, 制成所需的载体, 其中, 相对于每 100g 的以 Al₂O₃ 计的拟薄水铝石粉体, 六水合硝酸镧 (分析纯) 用量为 0.47g, 硝酸用量为 5g, 硫酸的用量为 0.61g。

将 100.8g 六水合硝酸钴 (工业级, 纯度 98) 和 14.1g 三水合硝酸铜 (分析纯) 用水溶解为 176 mL 溶液, 分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上, 每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时, 然后在 400℃ 下焙烧 4 小时, 然后用氢气逐渐升温还原, 升温还原速率为 20℃/小时, 最后在 430℃ 下还原 3 小时, 获得催化剂 A-I-7。

实施例 I-8

拟薄水铝石粉体（比表面积 291 m²/g，孔容 0.93 ml/g）在捏合过程中先后加入六水合硝酸镧（分析纯）水溶液、硝酸和氢氟酸的稀酸水捏合、挤成直径 4mm 齿状球，在 90℃ 下干燥 12h，然后在 900℃ 下焙烧 3h，制成所需的载体，其中，相对于每 100g 的以 Al₂O₃ 计的拟薄水铝石粉体，六水合硝酸镧（分析纯）的用量为 0.62g，硝酸用量为 5.5g，氢氟酸用量为 0.05g。

将 126g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）和 25.3g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）用水溶解为 177mL 溶液，分 3 次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时，然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 430℃ 下还原 3 小时，获得催化剂 A-I-8。

实施例 I-9

拟薄水铝石粉体（比表面积 312 m²/g，孔容 1.02ml/g）在捏合过程中先后加入四水合硝酸钙（分析纯）水溶液、硝酸和氢氟酸的稀酸水，捏合后挤成 4mm 粗的三叶草形状，在 100℃ 下干燥 8h，然后在 930℃ 下焙烧 3h，制成所需的载体，其中，相对于每 100g 的以 Al₂O₃ 计的拟薄水铝石粉体，四水合硝酸钙（分析纯）用量为 3.54g，硝酸用量为 6.5g，氢氟酸的用量为 0.13g。

将 176.4g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）和 1.3g 硝酸银（分析纯）用水溶解为 188 mL 溶液，分 3 次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 390℃ 下焙烧 4 小时，然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 440℃ 下还原 3 小时，获得催化剂 A-I-9。

实施例 I-10

采用硅胶粉（比表面积 385m²/g，孔容 0.95 ml/g）为原料，使用含有硝酸镁、硝酸和硫酸的稀酸水滚球，加工成 4mm 的齿状球，在 80℃ 下干燥 15h，然后在 750℃ 下焙烧 8h，制成所需的载体，其中，相对于每 100g 的以 SiO₂ 计的硅胶粉，六水合硝酸镁（分析纯）用量 8.44g、硝酸用量 6.1g，硫酸的用量为 4.28g。

其余步骤参照实施例 3，制得催化剂 A-I-10。

实施例 I-11

拟薄水铝石粉体（比表面积 $261\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 0.83ml/g ）在捏合过程中先后加入硝酸钾（分析纯）水溶液、硝酸和磷酸的稀酸水，捏合、
5 挤成 4mm 的齿状球，在 100°C 下干燥 10h ，然后在 1030°C 下焙烧 5h ，制成所需的载体，其中，相对于每 100g 的以 Al_2O_3 计的拟薄水铝石粉体，硝酸钾（分析纯）用量为 1.29g ，硝酸用量为 6.3g ，磷酸的用量为 4.9g 。

其余步骤参照实施例 3，制得催化剂 A-I-11。

10

实施例 I-12

将 ZSM-5 粉（比表面积 $354\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 0.57ml/g 、结晶度 97.5% 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=61$ ）捏合，在捏合过程中先后加入四水合硝酸钙（分析纯）水溶液、硝酸和磷酸的稀酸水，挤成 3.0mm 的齿状球，在 120°C 下干
15 燥 10h ，然后在 920°C 下焙烧 5h ，制成所需的载体，其中，相对于每 100g 的 ZSM-5 粉体，四水合硝酸钙（分析纯）用量为 1.56g 、硝酸用量为 8.2g ，磷酸的用量为 2.9g 。

其余步骤参照实施例 7，制得催化剂 A-I-12。

20 实施例 I-13

载体制备同实施例 I-7

将 2.56g 氯化钡（纯度 99.5% ）和 38.2g 三水合硝酸铜（分析纯）用水溶解为 171 mL 溶液，分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120°C 下干燥 4 小时，然后在 400°C 下焙烧 4
25 小时，然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$ ，最后在 230°C 下还原 3 小时，获得催化剂 A-I-13。

对比例 I-1

按照实施例 5 的方法制备催化剂，不同的是，相对于每 100g 的以
30 Al_2O_3 计的拟薄水铝石粉体，硼酸的用量为 3.43g 、硝酸钡（分析纯）用量为 4.76g 、硝酸用量为 6.5g 。制备的催化剂命名为 D-I-1。

对比例 I-2

按照实施例 3 的方法制备催化剂，不同的是，在捏合过程中仅加入硝酸的稀酸水捏合，其中，相对于每 100g 的以 Al_2O_3 计的拟薄水铝石粉体，硝酸用量 6.1g。制备的催化剂命名为 D-I-2。

5

对比例 I-3

按照实施例 3 的方法制备催化剂，不同的是，在捏合过程中加入硝酸和磷酸的稀酸水捏合，其中，相对于每 100g 的以 Al_2O_3 计的拟薄水铝石粉体，磷酸用量为 15.82g，硝酸用量 6.2g。制备的催化剂命名为 D-I-3。

10

测试例 I-1

通过等离子体发射光谱仪分析载体和催化剂的元素组成，除载体外的元素（离子）含量均以相对 100g 的基质（即以非杂元素成分计（例如，拟薄水铝石为载体源时以 Al_2O_3 计）的载体）的重量表示；通过 NH_3 -TPD、 CO_2 -TPD、BET 氮吸附脱附法方法对以上制备的载体进行表征，结果如表 I-1 所示。

15

表 I-1 各实施例和对比例的载体的性质

实施例 编号	掺杂元素				活性金属组分和金属助剂				氨吸附 量, mmol/g	CO ₂ 吸 附量, mmol/g	比表 面积, m ² /g	孔 容, ml/g
	种类	相对 含 量, g	种 类	相对含 量, g	活性金 属组分	含量, g	金属 助剂	含 量, g				
实施例 I-1	Ca	0.5	P	0.2	Co	35	—	—	0.35	0.15	215	0.91
实施例 I-2	K	0.1	B	0.8	Ni	30	—	—	0.35	0.13	208	0.84
实施例 I-3	Mg	0.08	S	0.4	Co	10	Mn	5	0.4	0.13	196	0.78
实施例 I-4	Bi	0.8	P	0.6	Co+Ni	15+10	—	—	0.35	0.12	220	0.83
实施例 I-5	Ba	0.1	B	0.4	Ni	25	Re	2	0.35	0.13	200	0.8
实施例 I-6	Cs	0.02	S	0.03	Co	40	Mo	4	0.31	0.13	185	0.78
实施例 I-7	La	0.15	S	0.2	Co	20	Cu	5	0.43	0.11	138	0.64
实施例 I-8	La	0.2	F	0.05	Co+Ni	25+5	—	—	0.33	0.17	173	0.59
实施例 I-9	Ca	0.6	F	0.12	Co	35	Ag	0.8	0.27	0.23	188	0.62
实施例 I-10	Mg	0.8	S	1.4	Co	10	Mn	5	0.46	0.26	192	0.72
实施例 I-11	K	0.5	P	1.55	Co	10	Mn	5	0.52	0.23	135	0.74
实施例 I-12	Ca	0.2	P	0.7	Co	20	Cu	5	0.59	0.16	249	0.51
实施例 I-13	La	0.15	S	0.2	Pd	1.37	Cu	9	0.41	0.15	142	0.62
对比例 I-1	Ba	2.5	B	0.6	Ni	25	Re	2	0.22	0.38	203	0.81
对比例 I-2	-	0	-	0	Co	10	Mn	5	0.16	0.12	198	0.78
对比例 I-3	-	0	P	5	Co	10	Mn	5	0.72	0.07	195	0.77

测试例 I-2

本测试例用来说明采用本申请第 I 类实施方式的催化剂由 1,6-己二醇临氢胺化制备 1,6-己二胺的方法。

- 将实施例制备的催化剂分别量取 100 毫升装在固定床反应器中，
- 5 使用氢气在 220℃ 下活化 2 小时，然后降温至 165℃，用氢气将系统压力升高至 8.8 MPa，然后用计量泵将氨计量后送入反应系统，经预热至 100℃ 后进入反应器上端，用计量泵将加热熔化的 1,6-己二醇送入反应器上端，氢气经气体质量流量计稳定送入，氢气：氨：1,6-己二醇的摩尔比为 3：14：1，1,6-己二醇的液相体积空速为 0.42 h⁻¹，在反应器进行催化胺化反应，反应温度 185℃，反应压力 8.8MPa，反应稳定后（也
- 10 即反应 360h 时），反应液取样分析，分析结果列于表 I-2 中。

取样分析方法为气相色谱分析，通过配制标准样品的校正因子进行校准；

以反应液中各组分的摩尔含量计算转化率和选择性。

15

$$\text{己二醇转化率} = 100\% - \frac{\text{己二醇摩尔含量}}{(\text{己二醇} + \text{己二胺} + \text{环己亚胺} + \text{氨基己醇})\text{摩尔含量} + \text{胺二聚体摩尔含量} \times 2} \times 100\%$$

$$\text{己二胺选择性} = \frac{\text{己二胺摩尔含量}}{(\text{己二胺} + \text{环己亚胺} + \text{氨基己醇})\text{摩尔含量} + \text{胺二聚体摩尔含量} \times 2} \times 100\%$$

- 计算环己亚胺选择性是将上式己二胺选择性中分子改为环己亚胺
- 20 摩尔含量，计算氨基己醇选择性是将上式己二胺选择性中分子改为氨基己醇摩尔含量，依此类推，计算“其它”组分的选择性是将上式己二胺选择性中分子改为胺二聚体摩尔含量 × 2，胺二聚体是指 1,6-己二胺的二聚体（双(六甲撑)三胺，也称为 N-(6-氨基己基)-1,6-己二胺）和 1,6-己二胺与环己亚胺的二聚体（N-(6-氨基己基)环己亚胺）。

25

表 I-2 各实施例和对比例的催化剂的测试结果

催化剂	催化剂组成	转化率， %	选择性，%			
			己二胺	环己亚胺	氨基己醇	其它
A-I-1	Co/Al ₂ O ₃	88	48.8	20.6	26.7	3.9
A-I-2	Ni/Al ₂ O ₃	90	48.3	19.5	28.4	3.8
A-I-3	Co-Mn/Al ₂ O ₃	92	51	19.2	26.5	3.3
A-I-4	Co-Ni/Al ₂ O ₃	87	47.5	21.0	27.4	4.1
A-I-5	Ni-Re/ Al ₂ O ₃	91	50.1	20.9	25.9	3.1
A-I-6	Co-Mo/Al ₂ O ₃	86	48.7	17.6	30.2	3.5
A-I-7	Co-Cu/Al ₂ O ₃	90	49.3	20.3	27.2	3.2
A-I-8	Co-Ni/Al ₂ O ₃	91	48.8	20.2	27.3	3.7
A-I-9	Co-Ag/Al ₂ O ₃	82	46.8	19.6	30.3	3.3
A-I-10	Co-Mn/SiO ₂	78	45.5	20.1	29.6	4.8
A-I-11	Co-Mn/Al ₂ O ₃	79	44.9	22.3	28.3	4.5
A-I-12	Co-Cu/ZSM-5	93	50.7	23.1	22.4	3.8
A-I-13	Pd-Cu/ Al ₂ O ₃	90	50.1	21.9	25.0	3.0
D-I-1	Ni-Re/Al ₂ O ₃	64	32.9	22.6	34.3	10.2
D-I-2	Co-Mn/Al ₂ O ₃	56	33.1	23.7	35.8	7.4
D-I-3	Co-Mn/Al ₂ O ₃	62	36.7	27.9	25.6	9.8

从表 I-2 数据可以看出，本申请的催化剂的转化率对比催化剂高，活性更高，说明本申请的催化剂反应速率更快。

5 将上述催化剂均考核 360 小时，卸出进行表征，发现对比例制备的催化剂 D-I-1、D-I-2 和 D-I-3 的比表面积和孔容均有明显下降，积碳量分别为 11 重量%、9.1 重量%和 8.9 重量%，而本申请实施例制备的催化剂的比表面积和孔容没有明显变化，积碳量均低于 2 重量%。

此外，催化剂 A-I-1 至 A-I-11 催化反应 1000h 时，取样分析反应
10 液，发现转化率和选择性相比于 360h 时均无明显变化，也即转化率的降低值不高于 2%，选择性的降低值不高于 1%，而 D-I-1 至 D-I-3 催化反应 1000h 时相比于 360h 时的转化率和选择性均显著降低，转化率分别降低至 31%、28%和 35%。己二胺的选择性分别降低至 25%、23%

和 26%。

测试例 I-3

本测试例用来说明采用本申请第 I 类实施方式的催化剂由乙醇临
5 氢胺化制备乙胺的方法

将实施例 I-3 制备的催化剂 A-I-3 量取 100 毫升装在固定床反应器
中，使用氢气在 220℃下活化 2 小时，然后降温至 160℃，用氢气将系
统压力升高至 1.75MPa，然后用计量泵将氨计量后送入反应系统，经预
热至 110℃后进入反应器上端，用计量泵将乙醇送入反应器上端，氢气
10 经气体质量流量计稳定送入，氢气：氨：乙醇的摩尔比为 2：5：1，
乙醇的液相体积空速为 0.5 h⁻¹，在反应器进行催化胺化反应，反应温度
175℃，反应压力 1.75MPa，反应稳定后，反应液取样分析（分析条件
和转化率、选择性计算方法类似测试例 I-2），分析结果如表 I-3 所示。

15 表 I-3 测试例 I-3 的结果

	乙醇转化率 (%)	选择性 (%)		
		一乙胺	二乙胺	三乙胺
360h	98.95	27.4	47.3	24.8
1000h	98.91	27.3	47.4	24.8

测试例 I-4

本测试例用来说明采用本申请第 I 类实施方式的催化剂由乙醇胺
临氢胺化制备乙二胺的方法

20 将实施例 I-3 制备的催化剂 A-I-3 量取 100 毫升装在固定床反应器
中，使用氢气在 220℃下活化 2 小时，然后降温至 180℃，用氢气将系
统压力升高至 9.6 MPa，然后用计量泵将氨计量后送入反应系统，经预
热至 100℃后进入反应器上端，用计量泵将乙醇胺送入反应器上端，氢
气经气体质量流量计稳定送入，氢气：氨：乙醇胺的摩尔比为 3：12：
25 1，乙醇胺的液相体积空速为 0.5 h⁻¹，在反应器进行催化胺化反应，反
应温度 180℃，反应压力 9.6MPa，反应稳定后，反应液取样分析（分
析条件和转化率、选择性计算方法类似测试例 I-2），分析结果如表 I-4
所示。

表 I-4 测试例 I-4 的结果

	乙醇胺转 化率 (%)	选择性 (%)					
		乙二胺	哌嗪	二乙烯 三胺	羟乙基 乙二胺	N-氨乙 基哌嗪	N-羟乙 基哌嗪
360h	90.0	57.6	25.3	7.68	8.31	0.50	0.40
1000h	90.2	57.7	25.2	7.55	8.32	0.56	0.47

测试例 I-5

本测试例用来说明采用本申请第 I 类实施方式的催化剂由 1,6-己二
5 醇、环己亚胺和氨基己醇混合料制备己二胺的方法。

将实施例 I-3 制备的催化剂 A-I-3 量取 100 毫升装在固定床反应器
中，使用氢气在 220℃ 下活化 2 小时，然后降温至 170℃，用氢气将系
统压力升高至 8.2 MPa，然后用计量泵将氨计量后送入反应系统，经预
热至 110℃ 后进入反应器上端，用计量泵将 53wt% 1,6-己二醇、30wt%
10 环己亚胺和 17wt% 6-氨基-1-己醇的混合溶液送入反应器上端，氢气经
气体质量流量计稳定送入，氢气：氨：混合溶液中三种物质的量之和
的摩尔比为 4：15：1，混合溶液的液相体积空速为 0.5 h⁻¹，在反应器进
行催化胺化反应，反应温度 190℃，反应压力 8.2MPa，反应稳定后，
反应液取样分析(分析条件和转化率、选择性计算方法类似测试例 I-2)，
15 分析结果如表 I-5 所示。

表 I-5 测试例 I-5 的结果

	己二醇转化 率 (%)	选择性 (%)		
		己二胺	环己亚胺	氨基己醇
360h	98.0	98.4	0.8	0.2
1000h	98.1	98.5	0.7	0.2

实施例 II 系列

以下将通过实施例 II 系列对本申请的第 II 类实施方式进行详细描
20 述。以下 II 系列的实施例中，拟薄水铝石粉体均为硫酸铝法生产的，
其干基 (Al₂O₃) 含量为 72 重量%；硅溶胶购自青岛海洋化工有限公司，
型号为 JN-40。

实施例 II-1

将拟薄水铝石粉体（比表面积 $346\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 1.13 ml/g 、相对于每 100g 以 Al_2O_3 计的粉体，磷的含量为 0.22g ）使用含 15vol%硝酸稀酸水捏合、挤成直径 5mm 条状，在 120°C 下干燥 12h，然后在 800°C 下焙烧 5h 制成载体，载体具体参数见表 II-1。

将 186.5g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、19.5g 50wt%硝酸锰水溶液和 14.13g 三水合硝酸铜用水溶解为 132mL 溶液，分两次用喷浸法将上述溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120°C 下干燥 4 小时，然后在 400°C 下焙烧 2 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$ ，最后在 480°C 下还原 2 小时，获得催化剂 A-II-1。

实施例 II-2

将拟薄水铝石粉体（比表面积 $333\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容 1.04 ml/g 、相对于每 100g 以 Al_2O_3 计的粉体，硼的含量为 0.53g ）使用含 10vol%硝酸稀酸水捏合挤成 3mm 粗的三叶草形状，在 150°C 下干燥 6h，然后在 820°C 下焙烧 4h 制成载体，载体具体参数见表 II-1。

将 151.7g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）、13.0g 50wt%硝酸锰水溶液和 8.48g 三水合硝酸铜用水溶解为 148 mL 溶液，分两次用喷浸法将上述溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120°C 下干燥 4 小时，然后在 400°C 下焙烧 4 小时。将 1.12g 高铈酸铵用水溶解为 78mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120°C 下干燥 4 小时，然后在 370°C 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$ ，最后在 450°C 下还原 3 小时，获得催化剂 A-II-2。

实施例 II-3

将拟薄水铝石粉体（比表面积 $369\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容 0.99ml/g 、相对于每 100g 以 Al_2O_3 计的粉体，硫的含量为 2.88g ）和硅溶胶混匀后使用含 15vol%硝酸稀酸水捏合、挤成直径 4mm 齿状球，在 100°C 下干燥 20h，然后在 840°C 下焙烧 5h 制成载体，载体具体参数见表 II-1。

将 45.4g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）和 1.57g 硝酸银用水溶解为 102mL 溶液，分两次用喷浸法将上述溶液负载在获得的 100 g

载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时。将 1.50g 高铈酸铵用水溶解为 70mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 390℃ 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 420℃ 下还原 4 小时，获得催化剂 A-II-3。

实施例 II-4

将拟薄水铝石粉体（比表面积 375m²/g，孔容 1.15 ml/g、相对于每 100g 以 Al₂O₃ 计的粉体，氟的含量为 0.08g）和 ZSM-5（市售，南开大学产，SiO₂/Al₂O₃=45（摩尔比））混匀后使用含 12vol%硝酸稀酸水捏合、挤成直径 4mm 圆柱条，在 120℃ 下干燥 8h，然后在 810℃ 下焙烧 4h 制成载体，载体具体参数见表 II-1。

将 126.0g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）g 和 0.79g 硝酸银用水溶解为 192 mL 溶液，分两次用喷浸法将上述溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 380℃ 下焙烧 4 小时。将 8.70g 高铈酸铵用水溶解为 81mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 3 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 420℃ 下还原 4 小时，获得催化剂 A-II-4。

实施例 II-5

将拟薄水铝石粉体（比表面积 298 m²/g，孔容 0.85 ml/g、相对于每 100g 以 Al₂O₃ 计的粉体，磷的含量为 0.18g）使用含 15vol%硝酸稀酸水捏合、挤成直径 2.5mm 圆柱条，在 110℃ 下干燥 14h，然后在 890℃ 下焙烧 4h 制成载体，载体具体参数见表 II-1。

将 75.6g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、13.0g50wt%硝酸锰水溶液和 3.15g 硝酸银用水溶解为 112mL 溶液，分两次用喷浸法将上述溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 380℃ 下焙烧 4 小时。将 2.90g 高铈酸铵用水溶解为 70mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 2 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 450℃ 下还原 3 小时，获得催化剂 A-II-5。

实施例 II-6

将拟薄水铝石粉体（比表面积 $348\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 1.09 ml/g 、相对于每
100g 以 Al_2O_3 计的粉体，硼的含量为 3.66g ）和硅溶胶混匀后使用含
5 15vol%硝酸稀酸水捏合、挤成直径 4mm 圆柱条，在 120°C 下干燥 7h，
然后在 810°C 下焙烧 6h 制成载体，载体具体参数见表 II-1。

将 126.4g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）、 26.1g 50wt%硝酸
锰水溶液和 1.57g 硝酸银用水溶解为 146mL 溶液，分两次用喷浸法将
上述溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120°C 下干燥 4
10 小时，然后在 380°C 下焙烧 4 小时。将 4.40g 高铈酸铵用水溶解为 74mL
溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120°C 下干燥 4 小时，然后在
 350°C 下焙烧 6 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$ ，
最后在 440°C 下还原 3 小时，获得催化剂 A-II-6。

15 实施例 II-7

将拟薄水铝石粉体（比表面积 $374\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容 1.18 ml/g 、相对于
每 100g 以 Al_2O_3 计的粉体，硫的含量为 0.81g ）和硅溶胶混匀后使用含
10vol%硝酸稀酸水捏合、挤成直径 4mm 圆柱条，在 120°C 下干燥 7h，
然后在 750°C 下焙烧 6h 制成载体，载体具体参数见表 II-1。

20 将 201.6g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、 11.30g 三水合硝
酸铜和 9.80g 50wt%硝酸锰水溶液用水溶解为 132 mL 溶液，分两次用
喷浸法将上述溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120°C
下干燥 4 小时，然后在 380°C 下焙烧 4 小时。将 4.70g 高铈酸铵用水溶
解为 74mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120°C 下干燥 4 小时，
25 然后在 400°C 下焙烧 2 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率
为 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$ ，最后在 460°C 下还原 2 小时，获得催化剂 A-II-7。

实施例 II-8

将拟薄水铝石粉体（比表面积 $355\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 1.05 ml/g 、相对于每
30 100g 以 Al_2O_3 计的粉体，硫的含量为 0.88g ）和硅溶胶混匀后使用含
10vol%硝酸稀酸水捏合、挤成直径 4mm 圆柱条，在 120°C 下干燥 7h，
然后在 810°C 下焙烧 6h 制成载体，载体具体参数见表 II-1。

将 100.8g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、14.30g 三水合硝酸铜和 1.57g 硝酸银用水溶解为 116mL 溶液，分两次用喷浸法将上述溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 360℃ 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 420℃ 下还原 5 小时，获得催化剂 A-II-8。

实施例 II-9

将拟薄水铝石粉体（比表面积 380 m²/g，孔容 1.01 ml/g、相对于每 100g 以 Al₂O₃ 计的粉体，氟的含量为 0.82g）和硅溶胶混匀后使用含 15vol% 硝酸稀酸水捏合、挤成直径 4mm 圆柱条，在 120℃ 下干燥 7h，然后在 810℃ 下焙烧 6h 制成载体，载体具体参数见表 II-1。

将 176.4g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、13.0g 50wt% 硝酸锰水溶液和 1.57g 硝酸银用水溶解为 154mL 溶液，分两次用喷浸法将上述溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 380℃ 下焙烧 4 小时。将 1.50g 高铈酸铵用水溶解为 74mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 380℃ 下焙烧 3 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 450℃ 下还原 3 小时，获得催化剂 A-II-9。

实施例 II-10

将拟薄水铝石粉体（比表面积 328m²/g，孔容 0.97 ml/g、相对于每 100g 以 Al₂O₃ 计的粉体，硫的含量为 0.95g）使用含 5vol% 硝酸稀酸水捏合、挤成直径 4mm 圆柱条，在 120℃ 下干燥 7h，然后在 810℃ 下焙烧 6h 制成载体，载体具体参数见表 II-1。

将 226.8g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、26.1g 50wt% 硝酸锰水溶液和 0.79g 硝酸银用水溶解为 162mL 溶液，分两次用喷浸法将上述溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 380℃ 下焙烧 4 小时。将 0.7g 高铈酸铵用水溶解为 74mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 420℃ 下焙烧 2 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 430℃ 下还原 4 小时，获得催化剂 A-II-10。

实施例 II-11

将拟薄水铝石粉体（比表面积 $304\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 1.06 ml/g 、相对于每 100g 以 Al_2O_3 计的粉体，磷的含量为 4.6g ）和硅溶胶混匀后使用含 $5\text{vol}\%$ 硝酸稀酸水捏合、挤成直径 4mm 圆柱条，在 120°C 下干燥 7h ，然后在 810°C 下焙烧 6h 制成载体，载体具体参数见表 II-1。

将 141.1g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98% ）、 13.0g $50\text{wt}\%$ 硝酸锰水溶液和 0.79g 硝酸银用水溶解为 152mL 溶液，分两次用喷浸法将上述溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120°C 下干燥 4 小时，然后在 380°C 下焙烧 4 小时。将 2.90g 高铈酸铵用水溶解为 74mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120°C 下干燥 4 小时，然后在 400°C 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$ ，最后在 460°C 下还原 2 小时，获得催化剂 A-II-11。

实施例 II-12

按照实施例 II-3 的方法制备催化剂，不同的是，使用的拟薄水铝石粉体不含杂元素，且比表面积为 $298\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 1.08ml/g ，制备的催化剂命名为 A-II-12。

对比例 II-1

将拟薄水铝石粉体（比表面积 $376\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 1.01ml/g 、不含硫）和硅溶胶混匀后使用含 $10\text{vol}\%$ 硝酸稀酸水捏合、挤成 4mm 齿状球，在 120°C 下干燥 5h ，然后在 860°C 下焙烧 6h 制成载体，载体具体参数见表 II-1。

其余步骤参照实施例 8，制得催化剂 D-II-1。

对比例 II-2

将拟薄水铝石粉体（比表面积 $358\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 1.15ml/g 、不含硫）和硅溶胶混匀后使用含 $10\text{vol}\%$ 硝酸稀酸水捏合、挤成 4mm 齿状球，在 100°C 下干燥 12h ，然后在 890°C 下焙烧 6h 制成载体，载体具体参数见表 II-1。

将 226.8g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98% ）和 0.79g 硝酸银用水溶解为 162mL 溶液，分两次用喷浸法将上述溶液负载在获得的 100 g

载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 380℃ 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 450℃ 下还原 4 小时，获得催化剂 D-II-2。

5 测试例 II-1

通过等离子体发射光谱仪分析载体和催化剂的元素组成，掺杂元素、活性金属组分和金属助剂的含量均以相对 100g 的基质的重量表示；通过 NH₃-TPD、BET 氮吸附脱附法方法对以上制备的载体进行表征，结果如表 II-1 所示。

10 表 II-1 各实施例和对比例的载体的性质

实施例 编号	活性金 属组分 及含 量, g	金属助剂及含量, g	基质及其组成 (wt%)	比表面 积, m ² /g	孔容, ml/g	氮吸附 量, mmol/g	7-27nm 孔径分布	< 7nm 孔径分 布	掺杂元 素及含 量, g
实施例 II-1	Co 37	Mn 2/Cu 5	Al ₂ O ₃	150	0.71	0.33	0.75	0.03	P 0.22
实施例 II-2	Ni 30	Mn 2/Cu 3	Al ₂ O ₃	158	0.79	0.35	0.72	0.07	B 0.53
实施例 II-3	Co 9	Re 1/Ag 1	Al ₂ O ₃ 78/SiO ₂ 22	144	0.56	0.56	0.71	0.06	S 2.25
实施例 II-4	Co 25	Re 6/Ag 0.5	Al ₂ O ₃ 85/ZSM-5 15	180	1.01	0.38	0.76	0.04	F 0.07
实施例 II-5	Co 15	Mn 2/Re 2/Ag 2	Al ₂ O ₃	132	0.61	0.32	0.73	0.05	P 0.18
实施例 II-6	Ni 25	Mn 4/Re 3/Ag 1	Al ₂ O ₃ 80/SiO ₂ 20	188	0.78	0.46	0.7	0.02	B 2.93
实施例 II-7	Co 40	Mn 1.5/Re 3.2/Cu 4	Al ₂ O ₃ 82/SiO ₂ 18	171	0.71	0.45	0.72	0.08	S 0.66
实施例 II-8	Co 20	Mn 3/Cu 5/Ag 1	Al ₂ O ₃ 86/SiO ₂ 14	165	0.63	0.48	0.76	0.06	S 0.76
实施例 II-9	Co 35	Mn 2/Re 1/Ag 1	Al ₂ O ₃ 89/SiO ₂ 11	181	0.82	0.55	0.74	0.05	F 0.73
实施例 II-10	Co 45	Mn 4/Re 0.5/Ag 0.5	Al ₂ O ₃	178	0.86	0.52	0.71	0.04	S 0.95
实施例 II-11	Co 28	Mn 2/Re 2/Ag 0.5	Al ₂ O ₃ 95/SiO ₂ 5	176	0.81	0.46	0.73	0.07	P 4.37
实施例 II-12	Co 9	Re 1/Ag 1	Al ₂ O ₃ 78/SiO ₂ 22	135	0.59	0.28	0.82	0.06	-
对比例 II-1	Co 20	Mn 3/Cu 5/Ag 1	Al ₂ O ₃ 92/SiO ₂ 8	178	0.75	0.23	0.65	0.12	-
对比例 II-2	Co 45	Ag 0.5	Al ₂ O ₃ 96/SiO ₂ 4	162	0.62	0.20	0.69	0.04	-

测试例 II-2

本测试例用来说明采用本申请第 II 类实施方式的催化剂由 1,6-己

二醇临氢胺化制备 1,6-己二胺的方法。

- 将实施例和对比例制备的催化剂分别量取 100 毫升装在固定床反应器中，使用氢气在 220℃ 下活化 2 小时，然后降温至 168℃，用氢气将系统压力升高至 9.5 MPa，然后用计量泵将氨计量后送入反应系统，
- 5 经预热至 155℃ 后进入反应器上端，用计量泵将加热熔化的 1,6-己二醇送入反应器上端，氢气经气体质量流量计稳定送入，氢气：氨：1,6-己二醇的摩尔比为 3：8：1，1,6-己二醇的液相体积空速为 0.5 h⁻¹，在反应器进行催化胺化反应，反应温度 200℃，反应压力 11MPa，反应稳定后（即反应 500h 后），反应液取样分析，分析结果列于表 II-2 中。
- 10 取样分析方法为气相色谱分析，通过配制标准样品的校正因子进行校准。

以反应液中各组分的摩尔含量计算转化率和选择性，具体计算方法参照测试例 I-2。

表 II-2 各实施例和对比例的催化剂的测试结果

催化剂	催化剂组成	转化率，%	选择性，%			
			己二胺	环己亚胺	氨基己醇	其它
A-II-1	Co-Mn-Cu/Al ₂ O ₃	89.6	49.1	23.2	24.5	3.2
A-II-2	Ni-Mn-Cu/Al ₂ O ₃	91.3	50.5	24.8	21.6	3.1
A-II-3	Co-Re-Ag/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	89.5	51.2	19.2	26.8	2.8
A-II-4	Co-Re-Ag/Al ₂ O ₃ -ZSM-5	90.4	47.9	21.0	27.4	3.7
A-II-5	Co-Mn-Re-Ag/ Al ₂ O ₃	92.8	45.5	20.1	31.3	3.1
A-II-6	Ni-Mn-Re-Ag/Al ₂ O ₃ .SiO ₂	89.6	49.8	19.8	26.9	3.5
A-II-7	Co-Mn-Re-Cu/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	92.3	52	23.1	21.3	3.6
A-II-8	Co-Mn-Cu-Ag/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	85.1	48.8	20.2	27.9	3.1
A-II-9	Co-Mn-Re-Ag/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	84.2	49	22	25.1	3.9
A-II-10	Co-Zn/Al ₂ O ₃	82.1	46.1	19.9	29.9	4.1
A-II-11	Co-Mn-Re-Ag/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	83.2	45.8	21.8	29.8	2.6
A-II-12	Co-Re-Ag/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	72.3	37.9	25.1	30.5	6.5
D-II-1	Co-Mn-Cu-Ag/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	73.4	36.4	23.1	32.4	8.1
D-II-2	Co-Ag/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	68.5	34.5	24.5	30.6	10.4

- 15 根据表 II-2 中的数据可以看出，采用本申请的催化剂转化率和己

二胺选择性更高，说明其催化活性相比非本申请的催化剂活性得到了提升，同时，“其它”，即 12 个碳以上的胺的选择性更低，这说明了本申请的催化剂积碳率更低，稳定性更高。

分别对上述 A-II-3 和 D-II-2 催化剂进行了 500h 的长时间稳定性实验，将使用前后的催化剂分别进行了 BET 和 XRD 测试(结果见表 II-3)，结果显示 A-II-3 催化剂的比表面积、孔容和活性金属晶粒尺寸基本不变，而 D-II-2 催化剂的比表面积、孔容则有不同程度的降低，活性金属晶粒尺寸与反应前相比明显增加。由此说明了，本申请的催化剂稳定性更好，积碳量更少。

10 表 II-3 催化剂在反应前后的性质变化

催化剂	比表面积, m ² /g	孔容, ml/g	活性金属组分晶粒尺寸, nm
A-II-3 反应前	128	0.63	7.4
A-II-3 反应后	125	0.62	7.8
D-II-2 反应前	129	0.65	8.9
D-II-2 反应后	110	0.53	16.7

测试例 II-3

将实施例 II-3 制备的催化剂 A-II-3 分别量取 100 毫升装在固定床反应器中，使用氢气在 240℃ 下活化 2 小时，然后降温至 168℃，用氢气将系统压力升高至 1.8 MPa，然后用计量泵将氨计量后送入反应系统，经预热至 160℃ 后进入反应器上端，用计量泵将乙醇送入反应器上端，氢气经气体质量流量计稳定送入，氢气：氨：乙醇的摩尔比为 3：5：1，乙醇的液相体积空速为 0.6 h⁻¹，在反应器进行催化胺化反应，反应温度 185℃，反应压力 2.8MPa，反应稳定后取样分析，分析结果见表 II-4。

20 表 II-4 测试例 II-3 的结果

连续反应时间	乙醇转化率/%	选择性/%			
		一乙胺	二乙胺	三乙胺	其他
500h	98.4	25.9	50.9	22.9	0.3
1000h	98.5	26.1	50.8	22.8	0.3

测试例 II-4

将实施例 II-5 制备的催化剂 A-II-5 分别量取 100 毫升装在固定床反应器中，使用氢气在 240℃ 下活化 2 小时，然后降温至 168℃，用氢气将系统压力升高至 8 MPa，然后用计量泵将氨计量后送入反应系统，经预热至 150℃ 后进入反应器上端，用计量泵将乙醇胺送入反应器上端，氢气经气体质量流量计稳定送入，氢气：氨：乙醇胺的摩尔比为 3：8：1，乙醇胺的液相体积空速为 0.6 h⁻¹，在反应器进行催化胺化反应，反应温度 195℃，反应压力 9.5MPa，反应稳定后取样分析（分析条件和转化率、选择性计算方法类似测试例 II-2），分析结果见表 II-5。

表 II-5 测试例 II-4 的结果

连续反应时间	乙醇胺转化率	选择性/%						
		乙二胺	哌嗪	二乙烯三胺	羟乙基乙二胺	N-氨乙基哌嗪	N-羟乙基哌嗪	其他
500h	91.5	58.4	25.2	7.99	7.5	0.5	0.3	0.1
1000h	91.4	58.3	25.3	8.02	7.56	0.42	0.3	0.1

实施例 III 系列

以下将通过实施例 III 系列对本申请的第 III 类实施方式进行详细描述。以下 III 系列的实施例中，拟薄水铝石粉体均采用硫酸铝法生产，其干基 (Al₂O₃) 含量为 72 重量%；硅溶胶购自青岛海洋化工有限公司，型号为 JN-40。

实施例 III-1

将拟薄水铝石粉体（比表面积 375 m²/g，孔容 0.99ml/g，相对于每 100g 的 Al₂O₃ 计硼的含量为 3.89g）使用含 5vol% 硝酸的稀酸水（含有计量的硝酸钙，相对于每 100g 的 Al₂O₃ 计钙的含量为 0.11g）捏合挤成直径 5mm 条状，在 120℃ 下干燥 12h，然后在 800℃ 下焙烧 10h 制成载体，载体具体参数见表 III-1。

将 176.4g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、26.1g 50wt% 硝酸锰水溶液和 6.83g 硝酸锌用水溶解为 138 mL 溶液，分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，

然后在 400℃ 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 430℃ 下还原 3 小时，获得催化剂 A-III-1。

实施例 III-2

5 将拟薄水铝石粉体（比表面积 405 m²/g，孔容 1.06 ml/g，相对于每 100g 的 Al₂O₃ 计硫的含量为 0.79g）使用含 5vol%硝酸（含有计量的硝酸镁，相对于每 100g 的 Al₂O₃ 镁的含量为 0.78g）的稀酸水捏合、挤成 3mm 粗的三叶草形状，在 120℃ 下干燥 15h，然后在 840℃ 下焙烧 4h 制成载体，载体具体参数见表 III-1。

10 将 161.8g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）、39.1g 50wt%硝酸锰水溶液和 6.83g 硝酸锌用水溶解为 146 mL 溶液，分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 5 小时，然后在 390℃ 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 440℃ 下还原 3 小时，获得催化剂 A-III-2。

15

实施例 III-3

将拟薄水铝石粉体（比表面积 386 m²/g，孔容 1.09 ml/g，相对于每 100g 的 Al₂O₃ 计硫的含量为 0.84g）和硅溶胶混匀后使用含 5vol%硝酸（含有计量的硝酸钾，相对于每 100g 的 Al₂O₃ 计钾的含量为 2.1g）
20 的稀酸水捏合、挤成直径 4mm 齿状球，在 100℃ 下干燥 20h，然后在 850℃ 下焙烧 6h 制成载体，载体具体参数见表 III-1。

将 50.4g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、13.0g 50wt%硝酸锰水溶液和 6.83g 硝酸锌溶液用水溶解为 104mL 溶液，分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4
25 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 430℃ 下还原 3 小时，获得催化剂 A-III-3。

实施例 III-4

将拟薄水铝石粉体（比表面积 398 m²/g，孔容 0.99ml/g，相对于每
30 100g 的 Al₂O₃ 计氟的含量为 0.85g）和 ZSM-5（市售，南开大学产，SiO₂/Al₂O₃=45（摩尔比））混匀后使用含 5vol%硝酸的稀酸水（含有计量的硝酸铋，相对于每 100g 的以 Al₂O₃ 计的拟薄水铝石粉体铋的含

量为 1.8g) 捏合、挤成直径 4mm 齿状球, 在 140℃ 下干燥 10h, 然后在 750℃ 下焙烧 10h 制成载体, 载体具体参数见表 III-1。

将 100.8g 六水合硝酸钴 (工业级, 纯度 98%)、3.3g 50wt% 硝酸锰水溶液和 4.55g 硝酸锌溶液用水溶解为 188mL 溶液, 分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上, 每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时, 然后在 400℃ 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原, 升温还原速率为 20℃/小时, 最后在 430℃ 下还原 3 小时, 获得催化剂 A-III-4。

实施例 III-5

10 将拟薄水铝石粉体 (比表面积 375m²/g, 孔容 1.15 ml/g, 相对于每 100g 的 Al₂O₃ 计磷的含量为 0.33g) 使用含 5vol% 硝酸的稀酸水 (含有计量的硝酸钡, 相对于每 100g 的 Al₂O₃ 计钡的含量为 1.7g) 捏合、挤成直径 4mm 齿状球, 在 150℃ 下干燥 6h, 然后在 950℃ 下焙烧 3h 制成载体, 载体具体参数见表 III-1。

15 将 75.6g 六水合硝酸钴 (工业级, 纯度 98%) 和 4.55g 硝酸锌溶液用水溶解为 104mL 溶液, 分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上, 每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时, 然后在 380℃ 下焙烧 4 小时。将 2.9g 高铈酸铵用水溶解为 45mL 溶液, 喷浸在上面获得的半成品上, 在 120℃ 下干燥 4 小时, 然后在 380℃ 下焙烧 4 小时。然后用
20 氢气逐渐升温还原, 升温还原速率为 30℃/小时, 最后在 450℃ 下还原 4 小时, 获得催化剂 A-III-5。

实施例 III-6

25 将拟薄水铝石粉体 (比表面积 320 m²/g, 孔容 1.03ml/g, 相对于每 100g 的 Al₂O₃ 计硼的含量为 0.24g) 和硅溶胶混匀后使用含 5vol% 硝酸的稀酸水捏合 (含有计量的硝酸钙, 相对于每 100g 的以 Al₂O₃ 计的载体钙的含量为 1.20g)、挤成直径 5mm 条状, 切成 4mm 长短, 在 110℃ 下干燥 16h, 然后在 880℃ 下焙烧 5h 制成载体, 载体具体参数见表 III-1。

30 将 126.4g 六水合硝酸镍 (工业级, 纯度 98%) 和 22.75g 硝酸锌用水溶解为 150mL 溶液, 分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上, 每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 8 小时, 然后在 360℃ 下焙烧 6 小

时。将 4.30g 高铈酸铵用水溶解为 67mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 430℃ 下还原 3 小时，获得催化剂 A-III-6。

5

实施例 III-7

将拟薄水铝石粉体（比表面积 355 m²/g，孔容 0.99ml/g，相对于每 100g 的 Al₂O₃ 计硫的含量为 2.65g）和硅溶胶混匀后使用含 5vol% 硝酸的稀酸水捏合（含有计量的硝酸镁，相对于每 100g 的 Al₂O₃ 计镁的含量为 1.4g）、挤成直径 5mm 条状，在 120℃ 下干燥 15h，然后在 550℃ 下焙烧 20h 制成载体，载体具体参数见表 III-1。

将 201.6g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）和 2.28g 硝酸锌用水溶解为 136 mL 溶液，分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时。将 1.40g 高铈酸铵用水溶解为 62mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 480℃ 下还原 2 小时，获得催化剂 A-III-7。

实施例 III-8

将拟薄水铝石粉体（比表面积 275 m²/g，孔容 0.99ml/g，相对于每 100g 的 Al₂O₃ 计氟的含量为 0.08g）使用含 5vol% 硝酸的稀酸水（含有计量的硝酸钙，相对于每 100g 的 Al₂O₃ 计钙的含量为 0.80g）捏合、挤成直径 5mm 条状，在 150℃ 下干燥 8h，然后在 800℃ 下焙烧 8h 制成载体，载体具体参数见表 III-1。

将 100.8g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）和 13.65g 硝酸锌用水溶解为 122mL 溶液，分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时。将 1.40g 高铈酸铵用水溶解为 55mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 450℃ 下还原 3 小时，获得催化剂 A-III-8。

实施例 III-9

将拟薄水铝石粉体（比表面积 379 m²/g，孔容 0.99ml/g，相对于每 100g 的 Al₂O₃ 计磷的含量为 0.2g）使用含 5vol%硝酸的稀酸水（含有计量的硝酸钙，相对于每 100g 的 Al₂O₃ 计钙的含量为 1.30g）捏合、挤成直径 5mm 圆柱状，在 100℃下干燥 18h，然后在 880℃下焙烧 4h 制成载体，载体具体参数见表 III-1。

将 176.4g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、19.5g 50wt%硝酸锰水溶液和 19.36g 硝酸锌用水溶解为 152mL 溶液，分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃下干燥 4 小时，然后在 380℃下焙烧 4 小时。将 1.44g 高铈酸铵用水溶解为 70mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120℃下干燥 4 小时，然后在 420℃下焙烧 3 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 420℃下还原 6 小时，获得催化剂 A-III-9。

15

实施例 III-10

将拟薄水铝石粉体（比表面积 392 m²/g，孔容 0.99ml/g，相对于每 100g 的 Al₂O₃ 计硫的含量为 0.97g）使用含 5vol%硝酸的稀酸水（含有计量的硝酸钙，相对于每 100g 的 Al₂O₃ 计钙的含量为 0.05g）捏合、挤成直径 5mm 条状，在 80℃下干燥 20h，然后在 700℃下焙烧 10h 制成载体，载体具体参数见表 III-1。

将 226.8g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、26.1g 50wt%硝酸锰和 2.28g 硝酸锌用水溶解为 162mL 溶液，分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃下干燥 6 小时，然后在 400℃下焙烧 4 小时。将 2.88g 高铈酸铵用水溶解为 75mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120℃下干燥 4 小时，然后在 400℃下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 440℃下还原 4 小时，获得催化剂 A-III-10。

30 实施例 III-11

将拟薄水铝石粉体（比表面积 315 m²/g，孔容 0.99ml/g，相对于每 100g 的 Al₂O₃ 计磷的含量为 4.64g）使用含 5vol%硝酸的稀酸水（含有

计量的硝酸钙，相对于每 100g 的 Al_2O_3 计钙的含量为 1.25g) 捏合、挤成直径 3mm 三叶草，在 120℃ 下干燥 8h，然后在 750℃ 下焙烧 8h 制成载体，载体具体参数见表 III-1。

将 141.1g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、32.6g 50wt% 硝酸
5 锰水溶液和 2.28g 硝酸锌用水溶解为 154 mL 溶液，分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时。将 5.76g 高铈酸铵用水溶解为 71mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 390℃ 下焙烧 6 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，
10 最后在 450℃ 下还原 3 小时，获得催化剂 A-III-11。

实施例 III-12

按照实施例 III-6 的方法制备催化剂，不同的是，使用的拟薄水铝石粉体不含杂元素，且比表面积为 $366\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 1.05ml/g，获得催
15 化剂 A-III-12。

对比例 III-1

按照实施例 III-6 的方法制备催化剂，不同的是，使用的拟薄水铝石粉体不含杂元素，且比表面积为 $325\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 0.95ml/g，将硝酸
20 锌替换为 15.2g 的六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%），获得催化剂 D-III-1。

对比例 III-2

按照实施例 III-9 的方法制备催化剂，不同的是，使用的拟薄水铝石粉体不含杂元素，且比表面积为 $349\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 1.13ml/g，将硝酸
25 锰和高铈酸铵替换为 20.1g 的六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%），获得催化剂 D-III-3。

对比例 III-3

按照实施例 III-2 的方法制备催化剂，不同的是，使用的拟薄水铝石粉体（比表面积 $396\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 1.21 ml/g，相对于每 100g 的 Al_2O_3 计硫的含量为 4.25g），将硝酸锌替换为 5.79g 的九水合硝酸铁。获得
30

催化剂 D-III-3。

测试例 III-1

通过等离子体发射光谱仪分析载体和催化剂的元素组成，掺杂元素、活性金属组分和金属助剂的含量均以相对 100g 的基质的重量表示；通过 NH₃-TPD、CO₂-TPD、BET 氮吸附脱附法方法对以上制备的载体进行表征，结果如表 III-1 所示。

表 III-1 各实施例和对比例的载体的性质

实施例编号	金属活性组分及组成, g	金属助剂及组成, g	基质及组成 (wt%)	载体比表面积, m ² /g	载体孔容, ml/g	氮吸附量, mmol/g	CO ₂ 吸附量, mmol/g	7-27nm 孔的孔容占比	< 7nm 孔的孔容占比	掺杂元素及含量
实施例 III-1	Co 35	Mn 4/Zn 1.5	Al ₂ O ₃	165	0.74	0.33	0.08	0.75	0.08	B 3.89/Ca 0.11
实施例 III-2	Ni 32	Mn 6/Zn 1.5	Al ₂ O ₃	163	0.78	0.34	0.11	0.72	0.05	S 0.79/Mg 0.78
实施例 III-3	Co 10	Mn 2/Zn 1.5	Al ₂ O ₃ 74/SiO ₂ 26	149	0.57	0.52	0.28	0.71	0.07	S 0.62/K 1.6
实施例 III-4	Co 20	Mn 0.5/Zn 1	Al ₂ O ₃ 85/ZSM-5 15	181	0.99	0.37	0.22	0.76	0.05	F 0.72/Bi 1.5
实施例 III-5	Co 15	Re 2/Zn 1	Al ₂ O ₃	139	0.62	0.34	0.18	0.73	0.03	P 0.33/Ba 1.7
实施例 III-6	Ni 25	Re 3/Zn 5	Al ₂ O ₃ 80/SiO ₂ 20	190	0.8	0.44	0.13	0.7	0.02	B 0.19/Ca 0.96
实施例 III-7	Co 40	Re 1/Zn 0.5	Al ₂ O ₃ 82/SiO ₂ 18	175	0.73	0.47	0.16	0.72	0.08	S 2.17/Mg 1.1
实施例 III-8	Co 20	Re 1/Zn 3	Al ₂ O ₃	168	0.66	0.45	0.1	0.76	0.09	F 0.08/Ca 0.8
实施例 III-9	Co 35	Mn 3/Re 1/Zn 0.5	Al ₂ O ₃	191	0.81	0.52	0.14	0.74	0.01	P 0.2/Ca 1.3
实施例 III-10	Co 45	Mn 4/Re 2/Ag 0.5	Al ₂ O ₃	182	0.86	0.49	0.07	0.71	0.04	S 0.97/Ca 0.05
实施例 III-11	Co 28	Mn 5/Re 4/Ag 0.5	Al ₂ O ₃	185	0.82	0.44	0.23	0.73	0.03	P 4.64/Ca 1.25
实施例 III-12	Ni 25	Re 3/Zn 5	Al ₂ O ₃ 80/SiO ₂ 20	182	0.79	0.28	0.12	0.77	0.04	Ca 0.96
对比例 III-1	Ni 28	Re 3	Al ₂ O ₃ 80/SiO ₂ 20	170	0.61	0.23	0.20	0.72	0.05	Ca 0.96
对比例 III-2	Co 39	Zn 0.5	Al ₂ O ₃	183	0.75	0.19	0.26	0.78	0.03	Ca 1.3
对比例 III-3	Ni 30	Mn 5/Fe 0.8	Al ₂ O ₃	159	0.69	0.71	0.06	0.74	0.05	S 4.25/Mg 0.78

10 测试例 III-2

本测试例用来说明采用本申请第 III 类实施方式的催化剂由 1,6-己二醇临氢胺化制备 1,6-己二胺的方法。

将实施例和对比例制备的催化剂分别量取 100 毫升装在固定床反应器中，使用氢气在 220℃ 下活化 2 小时，然后降温至 168℃，用氢气将系统压力升高至 12 MPa，然后用计量泵将氨计量后送入反应系统，经预热至 160℃ 后进入反应器上端，用计量泵将加热熔化的 1,6-己二醇送入反应器上端，氢气经气体质量流量计稳定送入，氢气：氨：1,6-己二醇的摩尔比为 3：8：1，1,6-己二醇的液相体积空速为 0.6 h⁻¹，在反应器进行催化胺化反应，反应温度 205℃，反应压力 13MPa，反应稳定后（即反应 10h 后），反应液取样分析，分析结果列于表 III-2 中。

取样分析方法为气相色谱分析，通过配制标准样品的校正因子进行校准。

以反应液中各组分的摩尔含量计算转化率和选择性，具体计算方法参照测试例 I-2。

表 III-2 各实施例和对比例的催化剂的测试结果

催化剂	催化剂组成	转化率， %	选择性，%			
			己二胺	环己亚胺	氨基己醇	其它
A-III-1	Co-Mn-Zn/Al ₂ O ₃	88.4	48.9	21.6	26.7	2.8
A-III-2	Ni-Mn-Zn/Al ₂ O ₃	91.2	50.1	20.9	26.1	2.9
A-III-3	Co-Mn-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	88.9	42.3	19.8	35.5	2.4
A-III-4	Co-Mn-Zn/Al ₂ O ₃ -ZSM-5	91.4	48.5	20.7	27.7	3.1
A-III-5	Co-Re-Zn/ Al ₂ O ₃	87.9	46.5	21.2	28.9	3.4
A-III-6	Ni-Re-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	88.1	47.8	19.7	29.6	2.9
A-III-7	Co-Re-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	91.8	51.8	22.7	22.4	3.1
A-III-8	Co-Re-Zn/Al ₂ O ₃	86.5	48.5	21.3	27.3	2.9
A-III-9	Co-Mn-Re-Zn/Al ₂ O ₃	87.8	48.6	21.9	26.9	2.6
A-III-10	Co-Mn-Re-Zn/Al ₂ O ₃	84.9	45.8	20.1	31.4	2.7
A-III-11	Co-Mn-Re-Zn/Al ₂ O ₃	85.9	46.2	22.3	28.9	2.6
A-III-12	Co-Mn-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	74.2	36.3	20.9	34.6	8.2
D-III-1	Ni-Re/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	65.2	32.3	26.8	31.2	9.7
D-III-2	Co-Zn/Al ₂ O ₃	64.1	36.1	28.2	25.4	10.3
D-III-3	Ni-Mn-Fe/Al ₂ O ₃	71.6	35.7	30.6	24.3	9.4

采用相同的工艺条件，对上述催化剂进行长周期稳定性考核，考核周期 500h，对施用前后的催化剂进行 BET 和 XRD 测试，结果显示，催化剂 A-III-1 至 A-III-11 的比表面积和孔容使用前后基本不变（降低不超过 2%），而 D-III-1 至 D-III-3 的比表面积和孔容使用后下降较多（均超过 8%）。由此说明，本申请的催化剂稳定性更好，积碳量更少。

进一步检测发现，催化剂 A-III-2 在使用 1000h 后，转化率降低仍不超过 5%，比表面积和孔容下降量不超过 5%。由此可见本申请的催化剂寿命较长。

10 测试例 III-3

本测试例用来说明采用本申请第 III 类实施方式的催化剂由正丙醇临氢胺化制备正丙胺的方法。

将实施例 III-3 制备的催化剂 A-III-2 分别量取 100 毫升装在固定床反应器中，使用氢气在 220℃ 下活化 2 小时，然后降温至 172℃，用氢气将系统压力升高至 1.5 MPa，然后用计量泵将氨计量后送入反应系统，经预热至 150℃ 后进入反应器上端，用计量泵将正丙醇送入反应器上端，氢气经气体质量流量计稳定送入，氢气：氨：正丙醇的摩尔比为 3：5：1，丙醇的液相体积空速为 0.75 h⁻¹，在反应器进行催化胺化反应，反应温度 180℃，反应压力 2MPa，反应稳定后，反应液取样分析（分析条件和转化率、选择性计算方法类似测试例 III-2），分析结果如表 III-3 所示。

表 III-3 测试例 III-3 的结果

连续反应时间	正丙醇转化率，%	选择性，%			
		正丙胺	二正丙胺	三正丙胺	其他
200h	99.0	27.5	48.6	23.5	0.4
500h	99.1	26.9	48.3	24.4	0.4

25 实施例 IV 系列

以下将通过实施例 IV 系列对本申请的第 IV 类实施方式进行详细描述。以下 IV 系列的实施例中，拟薄水铝石粉体的干基（Al₂O₃）含量为 72 重量%；硅溶胶购自青岛海洋化工有限公司，型号为 JN-40。

实施例 IV-1

- 将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体(比表面积 $380 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容 1.02 ml/g , 拟薄水铝石粉体中含掺杂元素 S, 相对 100g 的以 Al_2O_3 计的拟薄水铝石粉体, 含有 S 元素 2.15g ; 拟薄水铝石粉体制备过程中, 在开始时掺加有 SiO_2 前驱体水玻璃(硅酸钠水溶液), 使得焙烧后载体中源于 SiO_2 前驱体的 SiO_2 的质量占载体总质量的 4%) 用含 $5\text{vol}\%$ 硝酸的稀酸水捏合, 捏合后挤成直径 5mm 条状, 切成 4mm 长短, 在 120°C 下干燥 8h , 然后在 650°C 下焙烧 5h , 制成所需的载体。
- 10 将 186.5g 六水合硝酸钴(工业级, 纯度 98%)、 6.83g 六水合硝酸锌(分析纯)和 5.65g 三水合硝酸铜(分析纯)用水溶解为 148 mL 溶液, 分两次用喷浸法将该溶液负载在获得的 100 g 载体上, 每次喷浸后都在 120°C 下干燥 4 小时, 然后在 400°C 下焙烧 4 小时。然后将 1.8g 四水合钼酸铵(分析纯)用水溶解为 74mL 溶液, 喷浸在上面获得的半成品上, 在 120°C 下干燥 4 小时, 然后在 400°C 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原, 升温还原速率为 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$, 最后在 430°C 下还原 3 小时, 获得催化剂 A-IV-1。

实施例 IV-2

- 20 将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体(比表面积 $375 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容 0.98 ml/g , 拟薄水铝石粉体中含掺杂元素 B, 相对 100g 的以 Al_2O_3 计的拟薄水铝石粉体, 含有 B 元素 0.53g ; 拟薄水铝石粉体制备过程中, 在开始时掺加有 SiO_2 前驱体水玻璃(硅酸钠水溶液), 使得焙烧后载体中源于 SiO_2 前驱体的 SiO_2 的质量占载体总质量的 11%) 用含 $5\text{vol}\%$ 硝酸的稀酸水捏合, 捏合后挤成 3mm 粗的三叶草形状, 在 100°C 下干燥 12h , 然后在 590°C 下焙烧 8h , 制成所需的载体。
- 25 将 151.7g 六水合硝酸镍(工业级, 纯度 98%)、 6.83g 六水合硝酸锌(分析纯)和 5.65g 三水合硝酸铜(分析纯)用水溶解为 156 mL 溶液, 分两次用喷浸法将该溶液负载在获得的 100 g 载体上, 每次喷浸后都在 120°C 下干燥 4 小时, 然后在 400°C 下焙烧 4 小时。然后将 3.7g 四水合钼酸铵用水溶解为 78mL 溶液, 喷浸在上面获得的半成品上, 在 120°C 下干燥 4 小时, 然后在 400°C 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升

温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 430℃下还原 3 小时，获得催化剂 A-IV-2。

实施例 IV-3

5 将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 380 m²/g，孔容 1.02 ml/g，拟薄水铝石粉体中含掺杂元素 S，相对 100g 的以 Al₂O₃ 计的拟薄水铝石粉体，含有 S 元素 2.15g；拟薄水铝石粉体制备过程中，在开始时掺加有 SiO₂ 前驱体水玻璃（硅酸钠水溶液），使得焙烧后载体中源于 SiO₂ 前驱体的 SiO₂ 的质量占载体总质量的 4%）用含 5vol%硝酸
10 的稀酸水捏合，捏合后挤成直径 5mm 条状，切成 4mm 长短，在 120℃下干燥 8h，然后在 650℃下焙烧 5h，制成所需的载体。

将 55.4g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、6.83g 六水合硝酸
15 锌（分析纯）和 5.65g 三水合硝酸铜（分析纯）用水溶解为 144 mL 溶液，分两次用喷浸法将该溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃下干燥 4 小时，然后在 400℃下焙烧 4 小时。然后将 1.8g 四
水合钼酸铵用水溶解为 72mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120℃下干燥 4 小时，然后在 400℃下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 430℃下还原 3 小时，获得催化剂 A-IV-3。

20

实施例 IV-4

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 340 m²/g，孔容 1.13ml/g，拟薄水铝石粉体中含掺杂元素 P，相对 100g 的以 Al₂O₃ 计的拟薄水铝石粉体，含有 P 元素 0.18g。在拟薄水铝石粉体制备过程中，
25 在开始时掺加有 ZSM-5 分子筛前驱体（ZSM-5 粉体，南开大学催化剂厂，SiO₂/Al₂O₃=45（摩尔比），下同），使得焙烧后载体中源自拟薄水铝石粉体 Al₂O₃ 占载体总质量的 85%）用含 5vol%硝酸的稀酸水捏合，捏合后挤成直径 4mm 齿状球，在 80℃下干燥 20h，然后在 530℃下焙烧 6h，制成所需的载体。

30 将 126g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、4.55g 硝酸锌和 0.79g 硝酸银（分析纯）用水溶解为 210 mL 溶液，分两次用喷浸法将该溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃下干燥 4 小时，然

后在 400℃下焙烧 4 小时。然后将 3.7g 四水合钼酸铵（分析纯）用水溶解为 105mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120℃下干燥 4 小时，然后在 400℃下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 430℃下还原 3 小时，获得催化剂 A-IV-4。

5

实施例 IV-5

按照实施例 IV-4 的方法制备载体，不同的是，在拟薄水铝石粉体制备过程中，在开始时掺加有 ZSM-5 分子筛前驱体，使得焙烧后载体中源自拟薄水铝石粉体 Al_2O_3 占载体总质量的 85%。

- 10 将 126g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、9.1g 六水合硝酸锌（分析纯）和 1.57g 硝酸银（分析纯）用水溶解为 208 mL 溶液，分两次用喷浸法将该溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃下干燥 4 小时，然后在 400℃下焙烧 4 小时。然后将 7.4g 四水合钼酸铵（分析纯）用水溶解为 104mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，
15 在 120℃下干燥 4 小时，然后在 400℃下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 430℃下还原 3 小时，获得催化剂 A-IV-5。

实施例 IV-6

- 20 将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 341 m^2/g ，孔容 1.11ml/g，拟薄水铝石粉体中含掺杂元素 P，相对 100g 的以 Al_2O_3 计的拟薄水铝石粉体，含有 P 元素 4.2g。在拟薄水铝石粉体制备过程中，在开始时掺加有 ZSM-5 分子筛前驱体，使得焙烧后载体中源自拟薄水铝石粉体 Al_2O_3 占载体总质量的 85%）用含 5vol%硝酸的稀酸水捏合，
25 捏合后挤成直径 4mm 齿状球，在 80℃下干燥 20h，然后在 530℃下焙烧 6h，制成所需的载体。

其余步骤与实施例 IV-4 相同，获得催化剂 A-IV-6。

实施例 IV-7

- 30 将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 288 m^2/g ，孔容 0.93ml/g，拟薄水铝石粉体中含掺杂元素 S，相对 100g 的以 Al_2O_3 计的拟薄水铝石粉体，，含有 S 元素 0.88g。拟薄水铝石粉体制备过程中，

在开始时掺加有 SiO_2 前驱体水玻璃（硅酸钠水溶液），使得焙烧后载体中源于 SiO_2 前驱体的 SiO_2 的质量占载体总质量的 8%）用含 5vol% 硝酸的稀酸水捏合，捏合后挤成直径 4mm 三叶草，在 100°C 下干燥 8h，然后在 850°C 下焙烧 4h，制成所需的载体。

- 5 将 201.6g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、2.28g 六水合硝酸锌（分析纯）和 8.48g 三水合硝酸铜（分析纯）用水溶解为 146 mL 溶液，分两次用喷浸法将该溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120°C 下干燥 4 小时，然后在 400°C 下焙烧 4 小时。然后将 2.7g 偏钨酸铵（分析纯）用水溶解为 73mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，
10 在 120°C 下干燥 4 小时，然后在 400°C 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$ ，最后在 430°C 下还原 3 小时，获得催化剂 A-IV-7。

实施例 IV-8

- 15 采用实施例 IV-7 中制备的载体。

将 100.8g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、2.28g 六水合硝酸锌（分析纯）和 8.48g 三水合硝酸铜（分析纯）用水溶解为 150 mL 溶液，分两次用喷浸法将该溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120°C 下干燥 4 小时，然后在 400°C 下焙烧 4 小时。然后将 2.7g 偏钨酸铵（分析纯）用水溶解为 75mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，
20 在 120°C 下干燥 4 小时，然后在 400°C 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$ ，最后在 430°C 下还原 3 小时，获得催化剂 A-IV-8。

- 25 实施例 IV-9

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 $281\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容 0.87 ml/g ，拟薄水铝石粉体中含掺杂元素 F，相对 100g 的以 Al_2O_3 计的拟薄水铝石粉体，含有 F 元素 0.82g；拟薄水铝石粉体制备过程中，在开始时掺加有 SiO_2 前驱体水玻璃（硅酸钠水溶液），使得焙烧后载体中
30 源于 SiO_2 前驱体的 SiO_2 的质量占载体总质量的 21%）用含 5vol% 硝酸的稀酸水捏合，捏合后挤成 4mm 粗的三叶草形状，在 90°C 下干燥 18h，然后在 770°C 下焙烧 9h，制成所需的载体。

将 176.4g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、2.28g 六水合硝酸
锌（分析纯）和 11.3g 三水合硝酸铜（分析纯）用水溶解为 130mL 溶
液，分两次用喷浸法将该溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后
都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时。然后将 2.0g 偏
5 钨酸铵（分析纯）用水溶解为 65mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，
在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐
升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 430℃ 下还原 3 小时，
获得催化剂 A-IV-9。

10 实施例 IV-10

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 274 m²/g，孔容 0.85
ml/g，拟薄水铝石粉体中含掺杂元素 S，相对 100g 的以 Al₂O₃ 计的拟
薄水铝石粉体，含有 S 元素 0.95g；拟薄水铝石粉体制备过程中，在开
始时掺加有 SiO₂ 前驱体水玻璃（硅酸钠水溶液），使得焙烧后载体中
15 源于 SiO₂ 前驱体的 SiO₂ 的质量占载体总质量的 25%）用含 5vol% 硝酸
的稀酸水捏合，捏合后挤成 3.5mm 粗的三叶草形状，在 150℃ 下干燥
6h，然后在 930℃ 下焙烧 6h，制成所需的载体。

将 227.5g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）、2.28g 六水合硝酸
锌（分析纯）和 1.10g 硝酸银（分析纯）用水溶解为 156mL 溶液，分 3
20 次用喷浸法将该溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120
℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时。然后将 5.4g 偏钨酸铵
（分析纯）用水溶解为 52mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在
120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升
温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 430℃ 下还原 3 小时，获
25 得催化剂 A-IV-10。

实施例 IV-11

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 265m²/g，孔容 0.81
ml/g，拟薄水铝石粉体中含掺杂元素 P，相对 100g 的以 Al₂O₃ 计的拟
薄水铝石粉体，含有 P 元素 3.1g；拟薄水铝石粉体制备过程中，在开
30 始时掺加有 SiO₂ 前驱体水玻璃（硅酸钠水溶液），使得焙烧后载体中
源于 SiO₂ 前驱体的 SiO₂ 的质量占载体总质量的 28%）用含 5vol% 硝酸

的稀酸水捏合，捏合后挤成 3mm 粗的三叶草形状，在 100℃ 下干燥 8h，然后在 1020℃ 下焙烧 5h，制成所需的载体。

将 141.1g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、2.28g 六水合硝酸锌（分析纯）和 2.20g 硝酸银（分析纯）用水溶解为 144mL 溶液，分 3 次用喷浸法将该溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时。然后将 5.4g 偏钨酸铵（分析纯）用水溶解为 48mL 溶液，喷浸在上面获得的半成品上，在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时。然后用氢气逐渐升温还原，升温还原速率为 20℃/小时，最后在 430℃ 下还原 3 小时，获得催化剂 A-IV-11。

实施例 IV-12

按照实施例 IV-1 的方法制备催化剂，不同的是，使用的拟薄水铝石粉体中含掺杂元素 P，相对 100g 的以 Al_2O_3 计的拟薄水铝石粉体，含有 P 元素 1.33g，比表面积为 375 m^2/g ，孔容为 0.98ml/g，获得催化剂 A-IV-12；

对比例 IV-1

按照实施例 IV-2 的方法制备催化剂，不同之处在于，使用的拟薄水铝石粉体不含掺杂元素，且比表面积为 391 m^2/g ，孔容为 1.06ml/g，喷浸法采用的溶液中不含六水合硝酸锌，获得催化剂 D-IV-1。

对比例 IV-2

按照实施例 IV-8 的方法制备催化剂，不同之处在于，使用的拟薄水铝石粉体不含掺杂元素，且比表面积为 349 m^2/g ，孔容为 1.17ml/g，喷浸法采用的溶液中不含三水合硝酸铜，获得催化剂 D-IV-2。

对比例 IV-3

按照实施例 IV-2 的方法制备催化剂，不同的是，使用的拟薄水铝石粉体不含掺杂元素，且比表面积为 391 m^2/g ，孔容为 1.06ml/g，将六水合硝酸锌替换为 16.03g 的六水合硝酸镁（分析纯）。获得催化剂 D-IV-3。

对比例 IV-4

按照实施例 IV-2 的方法制备催化剂，不同的是，使用的拟薄水铝石粉体不含掺杂元素，且比表面积为 $391\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 1.06ml/g ，不加入钼酸铵，同时将六水合硝酸锌替换为 8.84g 的四水合硝酸钙。获得催化剂 D-IV-4。

测试例 IV-1

通过等离子体发射光谱仪分析载体和催化剂的元素组成，掺杂元素的含量以相对 100g 的基质的重量表示，活性金属组分和金属助剂的含量均以相对 100g 的基质的重量表示；通过 NH_3 -TPD、BET 氮吸附脱附法方法对以上制备的载体进行表征，结果如表 IV-1 所示。

表 IV-1 各实施例和对比例的载体的性质

实施例编号	掺杂元素		相对含量, g		氮吸附量, mmol/g	< 7nm 的孔占比, %	7-27 nm 孔占比, %	比表面积, m ² /g	孔容, ml/g
	种类	相对含量, g	活性金属组分	金属助剂					
实施例 IV-1	S	2.02	37	Mo 1/Cu 2/Zn 1.5	0.44	4	75	198	0.74
实施例 IV-2	B	0.47	30	Mo 2/Cu 2/Zn 1.5	0.34	4	72	191	0.78
实施例 IV-3	S	2.02	11	Mo 1/Cu 2/Zn 1.5	0.44	5	74	196	0.72
实施例 IV-4	P	0.15	25	Mo 2/Ag 0.5/Zn 1	0.32	3	76	181	1.05
实施例 IV-5	P	0.15	25	Mo 4/Ag 1/Zn 2	0.33	2	75	179	1.03
实施例 IV-6	P	3.45	25	Mo 2/Ag 0.5/Zn 1	0.52	3	75	177	1.02
实施例 IV-7	S	0.80	40	W 2/Cu 3/Zn 0.5	0.36	5	72	183	0.73
实施例 IV-8	S	0.80	20	W 2/Cu 3/Zn 0.5	0.37	4	72	185	0.75
实施例 IV-9	F	0.64	35	W 1.5/Cu 4/Zn 0.5	0.36	3	74	152	0.65
实施例 IV-10	S	0.71	45	W 4/Ag 0.7/Zn 0.5	0.41	2	71	135	0.52
实施例 IV-11	P	2.18	28	W 4/Ag 1.4/Zn 0.5	0.48	4	73	128	0.48
实施例 IV-12	P	1.33	37	Mo 1/Cu 2/Zn 1.5	0.29	6	71	165	0.69
对比例 IV-1	无	0	30	Mo 2/Cu 2	0.24	4	70	186	0.77
对比例 IV-2	0	0	20	W 2/Zn 0.5	0.16	4	71	189	0.76
对比例 IV-3	无	0	30	Mo 2/Cu 2/Mg 1.5	0.20	4	74	184	0.74
对比例 IV-4	无	0	30	Cu 2/Ca 1.5	0.22	5	70	185	0.79

测试例 IV-2

本测试例用来说明采用本申请第 IV 类实施方式的催化剂由 1,6-己二醇临氢胺化制备 1,6-己二胺的方法。

将实施例和对比例制备的催化剂分别量取 100 毫升装在固定床反

应器中，使用氢气在 220℃ 下活化 2 小时，然后降温至 165℃，用氢气将系统压力升高至 11MPa，然后用计量泵将氨计量后送入反应系统，经预热至 125℃ 后进入反应器上端，用计量泵将加热熔化的 1,6-己二醇送入反应器上端，氢气经气体质量流量计稳定送入，氢气：氨：1,6-己二醇的摩尔比为 2：12：1，1,6-己二醇的液相体积空速为 0.35 h⁻¹，在反应器进行催化胺化反应，反应温度 170℃，反应压力 11MPa，反应 20h 时，反应液取样分析，分析结果列于表 IV-2 中。

取样分析方法为气相色谱分析，通过配制标准样品的校正因子进行校准。

10 以反应液中各组分的摩尔含量计算转化率和选择性，具体计算方法参照测试例 I-2。

表 IV-2 各实施例和对比例的催化剂的测试结果

催化剂	催化剂组成	转化率，%	选择性，%			
			己二胺	环己亚胺	氨基己醇	其它
A-IV-1	Co-Mo-Cu-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	95	67.3	15.4	14.9	2.4
A-IV-2	Ni-Mo-Cu-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	95	67.9	14.3	15.3	2.5
A-IV-3	Co-Mo-Cu-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	90	64.7	13.9	18.2	3.2
A-IV-4	Co-Mo-Ag-Zn/Al ₂ O ₃ -ZSM-5	94	66.3	16.2	15.1	2.4
A-IV-5	Co-Mo-Ag-Zn/Al ₂ O ₃ -ZSM-5	91	63.1	15.8	18.1	3
A-IV-6	Co-Mo-Ag-Zn/Al ₂ O ₃ -ZSM-5	90	60.7	20.3	15.7	3.3
A-IV-7	Co-W-Cu-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	91	62.3	20.1	14.2	3.4
A-IV-8	Co-W-Cu-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	94	65.8	14.8	16.5	2.9
A-IV-9	Co-W-Cu-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	92	64.3	15.7	17.2	2.8
A-IV-10	Ni-W-Ag-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	89	62.1	23.8	10.6	3.5
A-IV-11	Co-W-Ag-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	91	62.7	17.3	17	3
A-IV-12	Co-Mo-Cu-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	85	56.3	20.2	19.2	4.3
D-IV-1	Ni-Mo-Cu/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	80	48.2	21.3	24.9	5.6
D-IV-2	Co-W-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	81	46.3	21.8	26.6	5.3
D-IV-3	Ni-Mo-Cu-Mg/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	75	42.3	21.6	29.9	6.2
D-IV-4	Ni-Cu-Ca/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	76	39.2	20.5	32.2	8.1

测试例 IV-3

本测试例用来说明采用本申请第 IV 类实施方式的催化剂由正丙醇临氢胺化制备正丙胺的方法。

- 5 将实施例 IV-3 制备的催化剂 A-IV-3 分别量取 100 毫升装在固定床反应器中，使用氢气在 220℃ 下活化 2 小时，然后降温至 140℃，用氢气将系统压力升高至 2 MPa，然后用计量泵将氨计量后送入反应系统，经预热至 110℃ 后进入反应器上端，用计量泵将正丙醇送入反应器上端，氢气经气体质量流量计稳定送入，氢气：氨：正丙醇的摩尔比为
- 10 3：6：1，丙醇的液相体积空速为 0.5 h⁻¹，在反应器进行催化胺化反应，反应稳定后，反应液取样分析（分析条件和转化率、选择性计算方法类似测试例 IV-2），分析结果如表 IV-3 所示。

表 3 测试例 IV-3 的结果

连续反应时间	正丙醇转化率， %	选择性，%			
		正丙胺	二正丙胺	三正丙胺	其他
20h	99.12	25.3	53.1	20.8	0.8
400h	99.13	25.2	53.2	20.7	0.9

15

测试例 IV-4

与测试例 IV-2 条件相同，分别在固定床反应器中装填催化剂 A-IV-1，A-IV-4，D-IV-1，D-IV-2，D-IV-3，仅有的改变是延长了反应时间，进行了 400h 的试验，对比分析了反应初始稳定后，也即反应 20h

20 时的反应液（分析条件和转化率、选择性计算方法同测试例 IV-2），以及反应 400h 后的反应液（分析条件和转化率、选择性计算方法同测试例 IV-2），分析结果如表 IV-4 所示。

表 IV-4 测试例 IV-4 的结果

催化剂		催化剂组成	转化率, %	选择性, %			
				己二胺	环己亚胺	氨基己醇	其它
反应 20h	A-IV-1	Co-Mo-Cu-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	95	67.3	15.4	14.9	2.4
	A-IV-4	Co-Mo-Ag-Zn/Al ₂ O ₃ -ZSM-5	94	66.3	16.2	15.1	2.4
	D-IV-1	Ni-Mo-Cu/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	80	48.2	21.3	24.9	5.6
	D-IV-2	Co-W-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	81	46.3	21.8	26.6	5.3
	D-IV-3	Ni-Mo-Cu-Mg/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	75	42.3	21.6	29.9	6.2
	D-IV-4	Ni-Cu-Ca/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	76	39.2	20.5	32.2	8.1
反应 400h	A-IV-1	Co-Mo-Cu-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	94	66.9	15.3	15.3	2.5
	A-IV-4	Co-Mo-Ag-Zn/Al ₂ O ₃ -ZSM-5	94	66.1	16.3	15.1	2.5
	D-IV-1	Ni-Mo-Cu/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	75	42.3	25.3	26.2	6.2
	D-IV-2	Co-W-Zn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	71	40.5	24.3	28.7	6.5
	D-IV-3	Ni-Mo-Cu-Mg/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	61	30.5	24.9	35.7	8.9
	D-IV-4	Ni-Cu-Ca/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	45	30.2	21.3	36.8	11.7

从上表可以看出,催化剂 A-IV-1 和 A-IV-4 在经历 400 小时的考核后,催化剂活性和选择性都没有显著下降(即下降量小于 2%),而催化剂 D-IV-1 至 D-IV-4 均有显著降低,副产物也变得更多。这说明本申请的催化剂的稳定性更高。

实施例 V 系列

以下将通过实施例 V 系列对本申请的第 V 类实施方式进行详细描述。以下 V 系列的实施例中,拟薄水铝石粉体的干基(Al₂O₃)含量为 70 重量%;钛白粉通过硫酸氧钛-氨水解法生产,硫酸根含量为 2.5wt%,TiO₂ 含量为 95wt%,为山东东佳化工公司牌号为 SA-100 的市售品。

实施例 V-1

使用 820 g 拟薄水铝石粉体(硝酸法生产,比表面积 380 m²/g,孔容 0.96 ml/g)和 300g 钛白粉在混料机中混合均匀,使用含 5vol%硝酸

的稀酸水 790mL 捏合、挤成直径 5mm 条状，切成 4mm 长短，在 120℃ 下干燥过夜，然后在 800℃ 下焙烧 4h，制成所需的载体。

将 126g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）用水溶解为 150 mL 溶液，分两次用喷浸法将所得溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时，然后用氢气逐渐升温还原，升温速率为 20℃/小时，最后在 430℃ 下还原 3 小时，获得催化剂 A-V-1。

实施例 V-2

10 使用 780 g 拟薄水铝石粉体（碳化法生产，比表面积 405 m²/g，孔容 1.01 ml/g）和 220g 钛白粉在混料机中混合均匀，使用含 7vol% 醋酸的稀酸水 775mL 捏合、挤成 3mm 粗的三叶草形状，在 120℃ 下干燥过夜，然后在 850℃ 下焙烧 3h，制成所需的载体。

15 将 140.4g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）用水溶解为 144 mL 溶液，分两次用喷浸法将所得溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 390℃ 下焙烧 4 小时，然后用氢气逐渐升温还原，升温速率为 20℃/小时，最后在 440℃ 下还原 3 小时，获得催化剂 A-V-2。

20 实施例 V-3

使用 820g 拟薄水铝石粉体（硫酸铝法生产，比表面积 380 m²/g，孔容 1.26 ml/g）和 180g 钛白粉在混料机中混合均匀，使用含 5vol% 硝酸的稀酸水 785mL 捏合、挤成直径 4mm 齿状球，在 120℃ 下干燥过夜，然后在 820℃ 下焙烧 3h，制成所需的载体。

25 将 134.4g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）和 43.4 g 50wt% 硝酸锰溶液用水溶解为 155 mL 溶液，分两次用喷浸法将所得溶液负载在获得的 100g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时，然后用氢气逐渐升温还原，升温速率为 20℃/小时，最后在 430℃ 下还原 3 小时，获得催化剂 A-V-3。

30

实施例 V-4

使用 1000 g 拟薄水铝石粉体（硝酸法生产，比表面积 380 m²/g，

孔容 0.96 ml/g) 和 200 g 钛白粉在混料机中混合均匀, 使用含 5vol% 硝酸的稀酸水 785mL 捏合、挤成直径 5mm 条状, 切成 4mm 长短, 在 120℃ 下干燥过夜, 然后在 800℃ 下焙烧 4h, 制成所需的载体。

- 5 将 129.2g 六水合硝酸钴 (工业级, 纯度 98%) 和 4.0g 硝酸银 (分析纯) 用水溶解为 162 mL 溶液, 分两次用喷浸法将所得溶液负载在获得的 100 g 载体上, 每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时, 然后在 400℃ 下焙烧 4 小时, 然后用氢气逐渐升温还原, 升温速率为 20℃/小时, 最后在 430℃ 下还原 3 小时, 获得催化剂 A-V-4。

10 实施例 V-5

使用 1500 g 拟薄水铝石粉体 (碳化法生产, 比表面积 405 m²/g, 孔容 1.01 ml/g) 和 250 g 钛白粉在混料机中混合均匀, 使用含 5vol% 硝酸的稀酸水 777mL 捏合、挤成 3mm 粗的三叶草形状, 在 120℃ 下干燥过夜, 然后在 820℃ 下焙烧 3.5h, 制成所需的载体。

- 15 将 132.6g 六水合硝酸镍 (工业级, 纯度 98%) 和 7.7g 高铈酸铵用水溶解为 140 mL 溶液, 分两次用喷浸法将所得溶液负载在获得的 100 g 载体上, 每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时, 然后在 390℃ 下焙烧 4 小时, 然后用氢气逐渐升温还原, 升温速率为 20℃/小时, 最后在 440℃ 下还原 3 小时, 获得催化剂 A-V-5。

20

实施例 V-6

- 25 使用 950 g 拟薄水铝石粉体 (硫酸铝法生产, 比表面积 380 m²/g, 孔容 0.96 ml/g) 和 320 g 钛白粉在混料机中混合均匀, 使用含 5vol% 硝酸和 2vol% 硫酸的稀酸水 767mL 捏合、挤成直径 4mm 齿状球, 在 120℃ 下干燥过夜, 然后在 820℃ 下焙烧 5h, 制成所需的载体。

- 30 将 182.6g 六水合硝酸钴 (工业级, 纯度 98%) 用水溶解为 170 mL 溶液, 16g 四水合钼酸铵 (分析纯) 用水溶解为 138 mL 溶液, 分两次用喷浸法将硝酸钴溶液负载在获得的 100 g 载体上, 之后将钼酸铵溶液一次喷浸负载在获得的载体上, 喷浸后在 120℃ 下干燥 4 小时, 然后在 400℃ 下焙烧 4 小时, 然后用氢气逐渐升温还原, 升温速率为 20℃/小时, 最后在 430℃ 下还原 3 小时, 获得催化剂 A-V-6。

实施例 V-7

使用 1000 g 拟薄水铝石粉体（硫酸铝法生产，比表面积 $380 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容 0.96 ml/g ）和 150 g 钛白粉在混料机中混合均匀，使用含 5vol% 硝酸和 2vol% 硫酸的稀酸水 770mL 捏合、挤成直径 4mm 齿状球，在 120°C 下干燥过夜，然后在 820°C 下焙烧 3.5h，制成所需的载体。

将 177.4g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）和 15.9g 三水合硝酸铜（分析纯）用水溶解为 140 mL 溶液，分两次用喷浸法将所得溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120°C 下干燥 4 小时，然后在 400°C 下焙烧 4 小时，然后用氢气逐渐升温还原，升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$ ，最后在 430°C 下还原 3 小时，获得催化剂 A-V-7。

实施例 V-8

使用 780 g 拟薄水铝石粉体（硫酸铝法生产，比表面积 $380 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容 0.96 ml/g ）和 220 g 钛白粉在混料机中混合均匀，使用含 5vol% 硝酸、2vol% 氢氟酸和 0.5wt% 硝酸铜的稀酸水 782mL 捏合、挤成直径 4mm 齿状球，在 120°C 下干燥过夜，然后在 820°C 下焙烧 4h，制成所需的载体。

将 134.4g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）和 30.3g 六水合硝酸锌（分析纯）用水溶解为 160 mL 溶液，分两次用喷浸法将所得溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120°C 下干燥 4 小时，然后在 400°C 下焙烧 4 小时，然后用氢气逐渐升温还原，升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$ ，最后在 430°C 下还原 3 小时，获得催化剂 A-V-8。

对比例 V-1

按照实施例 V-3 的方法制备催化剂，不同的是，拟薄水铝石粉体的用量为 500g，钛白粉的用量为 500g，且捏合过程中添加 12.8g KNO_3 ，得到催化剂 D-V-1。

对比例 V-2

按照实施例 V-2 的方法制备催化剂，不同的是，拟薄水铝石粉体的用量为 900g，钛白粉的用量为 100g，得到催化剂 D-V-2。

测试例 V-1

通过等离子体发射光谱仪分析催化剂的元素组成，结果显示钛白粉中的硫全部保留在载体中且其他元素的含量基本与投料量相同；通过 NH₃-TPD、CO₂-TPD、BET 氮吸附脱附法方法对以上制备的催化剂 5 进行表征，结果如表 V-1 所示。

表 V-1 各实施例和对比例的催化剂的性质

催化剂	催化剂组成	氮吸附量	CO ₂ 吸附量	比表面积	孔容	< 4nm 占比	> 10 nm 占比	掺杂元素及相对含量，g
		mmol/g	mmol/g	m ² /g	ml/g	%	%	
A-V-1	Co/Al ₂ O ₃ -TiO ₂	0.33	0.16	161	0.65	18	8	S 0.83
A-V-2	Ni/Al ₂ O ₃ -TiO ₂	0.35	0.13	159	0.68	15	9.5	S 0.69
A-V-3	Co-Mn/Al ₂ O ₃ -TiO ₂	0.38	0.13	170	0.71	14	10	S 1.54
A-V-4	Co-Ag/Al ₂ O ₃ -TiO ₂	0.37	0.14	172	0.68	12	11	S 0.53
A-V-5	Ni-Re/ Al ₂ O ₃ -TiO ₂	0.36	0.16	168	0.66	11	12	S 0.46
A-V-6	Co-Mo/Al ₂ O ₃ -TiO ₂	0.32	0.09	143	0.59	8	14	S 1.75
A-V-7	Co-Cu/Al ₂ O ₃ -TiO ₂	0.32	0.1	139	0.61	17	7	S 1.67
A-V-8	Co-Zn/Al ₂ O ₃ -TiO ₂	0.34	0.12	157	0.68	15	12	S 1.83/F 0.5/La 0.6
D-V-1	Co-Mn-K/Al ₂ O ₃ -TiO ₂	0.16	0.11	131	0.57	20	17	K 0.6
D-V-2	Co-Mn/Al ₂ O ₃	0.24	0.07	155	0.75	21	16	无

测试例 V-2

将制备的催化剂 A-V-1 至 A-V-8 及催化剂 D-V-1、D-V-2 分别量取 10 100 毫升装在固定床反应器中，使用氢气在 220℃ 下活化 2 小时，然后降温至 168℃，用氢气将系统压力升高至 12.5 MPa，然后用计量泵将氨计量后送入反应系统，经预热至 150℃ 后进入反应器，用计量泵将加热熔化的 1,6-己二醇送入反应器，氢气经气体质量流量计稳定送入，氢气：氨：1,6-己二醇的摩尔比为 3：12：1，1,6-己二醇的液相体积空速为 0.4 15 h⁻¹，在反应器进行催化胺化反应，反应温度 175℃，反应压力 12.5MPa，待反应条件稳定 2 小时后对反应液取样分析，分析结果列于表 V-2 中。

取样分析方法为气相色谱分析，通过配制标准样品的校正因子进

行校准。

以反应液中各组分的摩尔含量计算转化率和选择性，具体计算方法参照测试例 I-2。

5 表 V-2 各实施例和对比例的催化剂的测试结果

催化剂	转化率%	选择性%			
		己二胺	环己亚胺	氨基己醇	其它
A-V-1	87	47.5	20.6	28.1	3.8
A-V-2	89	47.2	19.1	29.3	4.4
A-V-3	93	49.8	20.4	27.1	2.7
A-V-4	92	50.9	18.4	27.9	2.8
A-V-5	91	49.7	20.6	26.8	2.9
A-V-6	91	48.8	16.9	30.7	3.6
A-V-7	85	46.7	19.2	29.5	4.6
A-V-8	90	49.6	19.6	28.2	2.6
D-V-1	78	41.3	23.7	29.1	8.7
D-V-2	69	36.5	25.2	36.4	6.5

从上表数据可以看出，催化剂 D-V-1 和 D-V-2 的“其它”即杂质量明显比其它催化剂高，转化率也低很多。

每个催化剂评价 196 小时后，卸出进行催化剂表征，发现催化剂
 10 A-V-1 至 A-V-8 的比表面积和孔容基本没有明显变化，积碳量不明显，而催化剂 D-V-1 和 D-V-2 的比表面积分别下降 7%和 9%，孔容均下降 7%，积碳量分别为 5.6wt%和 6.7wt%，说明本申请的催化剂具有更稳定的催化性能，且能够加快反应速率，减少积碳，减缓孔道堵塞。

15 测试例 V-3

将制备的催化剂分别量取 100 毫升装在固定床反应器中，使用氢气在 220℃下活化 2 小时，然后降温至 168℃，用氢气将系统压力升高至 8 MPa，然后用计量泵将氨计量后送入反应系统，经预热至 150℃后进入反应器上端，用计量泵将己二醇、环己亚胺和 6-氨基-1-己醇的混

合液（己二醇：50wt%；环己亚胺：32wt%；6-氨基-1-己醇：18wt%）送入反应器上端，氢气经气体质量流量计稳定送入，氢气：氨：混合液的摩尔比为3：18：1，混合液的液相体积空速为0.5 h⁻¹，在反应器进行催化胺化反应，反应温度185℃，反应压力8MPa，待反应条件稳定5 2小时后，对反应液取样分析（分析条件和转化率、选择性计算方法同测试例V-2），分析结果如表V-3所示。

表 V-3 测试例 V-3 的结果

催化剂	己二醇转化率%	选择性%			
		己二胺	环己亚胺	氨基己醇	其它
A-V-1	94.9	92.8	0.8	3.8	2.6
A-V-2	94.7	93.6	0.7	2.9	2.8
A-V-3	97.7	96.4	0.8	1.8	1
A-V-4	97.2	97	0.6	1.7	0.7
A-V-5	96.6	96.1	0.6	2.1	1.2
A-V-6	96.8	94.5	0.7	2.2	2.6
A-V-7	94.6	93.9	0.5	2.5	3.1
A-V-8	96.1	95.1	0.6	2.3	2
D-V-1	79.5	85.2	1.6	5.6	7.6
D-V-2	70.6	86.3	2.9	2.6	8.2

从上表数据可以看出，与催化剂 D-V-1 和 D-V-2 相比，本申请的催化剂能够实现更高的己二醇转化率和己二胺选择性。

10 以上详细描述了本申请的优选实施方式，但是，本申请并不限于上述实施方式中的具体细节，在本申请的技术构思范围内，可以对本申请的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本申请的保护范围。

15 另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本申请对各种可能的组合方式不再另行说明。

此外，本申请的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本申请的思想，其同样应当视为本申请所发明的内容。

权 利 要 求

1. 一种适用于催化胺化制备有机胺的催化剂，包括含铝和/或硅的无机多孔载体和负载于所述载体上的活性金属组分，所述活性金属组分包括至少一种选自 VIII 族和 IB 族的金属，优选选自钴、镍、钯、铜或者它们的组合，更优选选自钴、镍或其组合，其中所述载体根据 NH₃-TPD 法测得的氨吸附量为 0.25-0.65mmol/g，优选 0.3-0.6mmol/g。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其中所述载体包含基质和掺杂元素，所述基质包括第一载体组分和可选的第二载体组分，其中所述第一载体组分选自氧化铝、氧化硅、分子筛、硅酸铝或者它们的组合，所述第二载体组分选自硅藻土和二氧化钛，并且

所述掺杂元素选自金属元素、非金属元素或者它们的组合且不包括钠和氯，所述金属元素选自 IA 族金属元素、IIA 族金属元素、VA 族金属元素、镧系金属元素或者它们的组合，优选选自钙、镁、钾、铋、铟、钡、镧或者它们的组合；所述非金属元素选自 IIIA 族非金属元素、VA 族非金属元素、VIA 族非金属元素、VIIA 族非金属元素或者它们的组合，优选选自硼、氟、磷、硫、硒或者它们的组合；

优选地，所述载体中的掺杂元素来自金属阳离子和/或酸根离子且不包括钠离子和氯离子；所述金属阳离子选自 IA 族金属阳离子、IIA 族金属离子、VA 族金属离子、镧系金属离子或者它们的组合，优选选自钙离子、镁离子、钾离子、铋离子、铟离子、钡离子、镧离子或者它们的组合；所述酸根离子选自非金属酸根离子，优选选自硼酸根离子、氟离子、磷酸根离子、硫酸根离子、硒酸根离子或者它们的组合。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂，其中所述载体具有以下特征中的至少一个：

所述载体的二氧化碳吸附量为 0.05-0.4mmol/g，优选 0.05-0.3mmol/g，更优选 0.06-0.2mmol/g；

以基质的总重量为基准，所述载体中掺杂元素的含量为 0.03-6 重量%，优选为 0.05-6 重量%，更优选为 0.08-4 重量%；

所述载体的比表面积为 120-240 m²/g，优选 120-210 m²/g，更优选 125-200 m²/g；

所述载体的孔容为 0.45-1.2ml/g，优选为 0.45-1.1ml/g，更优选为

0.5-1ml/g;

所述载体中孔径在 7-27 nm 范围内的孔容占所述载体孔容的百分比大于 65%, 优选大于等于 70%, 更优选 70-90%, 优选地孔径小于 7 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 0-10%, 例如 0-8%;

- 5 所述载体的基质中包括重量比为 1.5-5: 1、优选 2-4.5: 1 的氧化铝和二氧化钛; 以及

所述载体中氧化铝的含量占基质总量的 70 重量%以上, 优选 75 重量%以上, 更优选为 80-100 重量%。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的催化剂, 其中相对于每 100g
10 的基质, 所述活性金属组分的含量为 5-46g, 优选为 10-42g, 例如为 13-40g。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的催化剂, 还包括负载于所述载体上的金属助剂, 所述金属助剂包含至少一种选自 VIB 族、VIIB 族、IB 族、IIB 族和镧系元素的金属, 优选包括至少一种选自 Cr、Mo、W、
15 Mn、Re、Cu、Ag、Au、Zn、La 和 Ce 的金属;

优选地, 相对于每 100 克的基质, 所述金属助剂的含量为 0-10g, 优选为 0.1-10g, 更优选为 0.5-8g。

6. 根据权利要求 5 所述的催化剂, 其中:

- 所述金属助剂包括至少一种 VIIB 族金属与至少一种 IB 族金属的
20 组合, 其中, 以金属元素计, VIIB 族金属与 IB 族金属的重量比为 0.05-15: 1, 优选为 0.1-12: 1; 或者

所述金属助剂包括至少一种 VIIB 族金属与至少一种 IIB 族金属的组合, 其中, 以金属元素计, VIIB 族金属与 IIB 族金属的重量比为 0.2-20: 1, 优选为 0.3-6: 1; 或者

- 25 所述金属助剂包括至少一种 VIB 族金属、至少一种 IB 族金属和至少一种 IIB 族金属的组合, 其中, 以金属元素计, VIB 族金属、IB 族金属和 IIB 族金属的重量比为 0.1-10: 0.1-10: 1, 优选为 0.2-8: 0.2-8: 1,

- 优选地, 所述 VIIB 族金属选自锰、铈或其组合, 所述 IB 族金属
30 选自铜、银、金或者它们的组合, 所述 IIB 族金属为锌, 所述 VIB 族金属选自钼、钨或其组合。

7. 制备权利要求 1-6 中任意一项所述的催化剂的方法, 包括如下

步骤:

1) 提供含铝和/或硅的无机多孔载体, 所述载体根据 NH_3 -TPD 法测得的氨吸附量为 0.25-0.65mmol/g, 优选 0.3-0.6mmol/g;

2) 在所述载体上负载所述活性金属组分和可选的金属助剂; 以及

5 3) 对步骤 2) 所得材料进行热处理和可选的还原处理, 得到所述催化剂,

优选地, 所述热处理包括焙烧、或者干燥与焙烧的组合。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中步骤 1) 所述的“提供含铝和/或硅的无机多孔载体”包括将含有掺杂元素与基质或其前驱体的混合物依次进行成型、干燥和焙烧得到所述载体,

其中, 所述基质包括第一载体组分和可选的第二载体组分, 其中所述第一载体组分选自氧化铝、氧化硅、分子筛、硅酸铝或者它们的组合, 所述第二载体组分选自硅藻土、钛白粉或其组合, 优选地, 所述第一载体组分为氧化铝, 所述第一载体组分的前驱体为具有

15 250-410 m^2/g 、优选 260-400 m^2/g 、更优选 260-380 m^2/g 的比表面积和 0.7-1.3ml/g、优选 0.7-1.2ml/g, 更优选 0.8-1.2ml/g 的孔容的拟薄水铝石;

所述掺杂元素选自金属元素、非金属元素或者它们的组合且不包括钠和氯, 所述金属元素选自 IA 族金属元素、IIA 族金属元素、VA 族金属元素、镧系金属元素或者它们的组合, 优选选自钙、镁、钾、铋、

20 锶、钡、镧或者它们的组合; 所述非金属元素选自 IIIA 族非金属元素、VA 族非金属元素、VIA 族非金属元素、VIIA 族非金属元素或者它们的组合, 优选选自硼、氟、磷、硫、硒或者它们的组合,

优选地, 步骤 1) 所述干燥的条件包括: 温度为 80-150 $^{\circ}\text{C}$, 时间为 6-20h; 以及

25 优选地, 步骤 1) 所述焙烧的条件包括: 温度为 500-1100 $^{\circ}\text{C}$, 时间为 2-20h。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中使用载体改性剂来提供所述掺杂元素, 所述载体改性剂包含至少一种能够提供阳离子和/或阴离子的化合物, 其中, 所述阳离子选自 IA 族阳离子、IIA 族金属离子、VA 族金属离子、镧系金属离子或者它们的组合, 优选选自钙离子、镁离子、

30 钾离子、铋离子、锶离子、钡离子、镧离子或者它们的组合;

所述阴离子选自非金属酸根离子, 优选选自硼酸根离子、氟离子、

磷酸根离子、硫酸根离子、硒酸根离子或者它们的组合；

优选地，所述载体改性剂选自硼酸、硼酸镍、硼酸钴、硼酸钾、
氢氟酸、氟化钾、氟化钴、氟化镍、磷酸、磷酸铝、磷酸钾、磷酸二
5 氢钾、磷酸氢钾、磷酸镁、磷酸钙、硫酸、硫酸钴、硫酸镍、硫酸铝、
硫酸钙、硝酸铋、硝酸钾、硫酸钾、碳酸钾、硝酸镁、硫酸镁、碱式
碳酸镁、硝酸钙、碱式碳酸钙、硝酸铈、磷酸铈、硫酸铈、硝酸钡、
硝酸镧、硒酸或者它们的组合。

10 10. 根据权利要求 7-9 中任意一项所述的方法，其中步骤 2) 的所述负载包括用包含所述活性金属组分的前驱体和可选的金属助剂的前驱体的溶液浸渍所述载体。

11. 一种制备有机胺的方法，包括：在氢气存在下，使胺化原料、
胺化试剂与权利要求 1-6 中任意一项所述的催化剂接触进行胺化反应
得到所述有机胺，

其中，所述胺化原料选自醇、酮、醇胺、醛或者它们的组合，优
15 选选自 C2-20 的醇、C3-20 的酮、C2-20 的醇胺、C2-20 的醛或者它们的
组合，更优选选自乙醇、乙醛、正丙醇、丙醛、异丙醇、正丁醇、
丁醛、异丁醇、异丁醛、2-乙基己醇、2-乙基己醛、辛醇、辛醛、十二
烷醇、十二烷醛、十六烷醇、十六烷醛、环戊醇、环己醇、环辛醇、
环十二烷醇、苯甲醇、苯甲醛、苯乙醇、苯乙醛、1,4-丁二醇、1,4-丁
20 二醛、1,5-戊二醇、1,5-戊二醛、1,6-己二醇、1,6-己二醛、1,8-辛二醇、
1,8-辛二醛、1,12-十二碳二醇、1,12-十二碳二醛、乙醇胺、丙醇胺、异
丙醇胺、6-氨基己醇、二乙醇胺、二异丙醇胺、二甲基乙醇胺、丙酮、
乙二醇、1,3-丙二醇或者它们的组合；

25 所述胺化试剂选自氨、伯胺、仲胺或者它们的组合，优选选自氨、
C1-12 的伯胺、C2-12 的仲胺或者它们的组合，更优选选自氨、一甲胺、
二甲胺、甲基乙基胺、一乙胺、二乙胺或者它们的组合。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其中，所述胺化反应的条件包
括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-5 : 2-35 : 1、优选 1-5 : 2-33 :
1、更优选 1-5 : 2-30 : 1，温度为 105-220℃、优选 110-220℃、更优选
30 130-200℃，压力为 0.7-25MPa、优选 0.8-25MPa、更优选 1-15MPa，胺
化原料的液相体积空速为 0.06-1 m³/(m³·h)；

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其中：

所述胺化原料为一元醇时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 2-10 : 1、优选 1-4 : 2-9 : 1、更优选 1-4 : 2-8 : 1，温度为 130-210℃、优选 130-200℃，压力为 1-4MPa、优选 1-3.5MPa、更优选 1-2.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 5 0.1-0.8m³/(m³·h)；

所述胺化原料为酮或醛时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 2-6 : 1、优选 1-4 : 2-5 : 1，温度为 105-180℃、优选 110-180℃、更优选 110-170℃，压力为 0.7-3.5MPa、优选 0.7-2.5MPa、更优选 0.8-2.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 10 0.1-1m³/(m³·h)、优选 0.1-0.8m³/(m³·h)；

所述胺化原料为醇胺时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 3-25 : 1、优选 1-4 : 3-20 : 1，温度为 130-200℃、优选 135-200℃，压力为 1-18MPa、优选 1-15MPa、更优选 1-11MPa，胺化原料的液相体积空速为 0.06-0.8m³/(m³·h)；

15 所述胺化原料为二元醇时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 0.3-4 : 3-45 : 1，优选 1-4 : 3-35 : 1、更优选 1-4 : 3-33 : 1，温度为 130-220℃、优选 130-210℃，压力为 1-15MPa、优选 4-25MPa，胺化原料的液相体积空速为 0.06-0.8m³/(m³·h)、优选 0.1-0.8m³/(m³·h)，或者

20 所述胺化原料为 1,6-己二醇、环己亚胺和 6-氨基-1-己醇的混合物时，所述胺化反应的条件包括：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 0.3-4 : 3-45 : 1，优选 1-4 : 3-35 : 1、更优选 1-4 : 3-33 : 1、更优选 1-4 : 3-30 : 1，温度为 130-220℃、优选 130-210℃，压力为 1-25MPa、优选 2-25MPa，更优选 4-25MPa，胺化原料的液相体积空速为 25 0.06-0.8m³/(m³·h)、优选 0.1-0.8m³/(m³·h)。