

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 合成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临氢胺化、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条件下胺化生成乙基胺、异丙醇与氨在临氢条件下胺化生成异丙胺，丁醇与氨在临氢条件下胺化生成丁胺，己二醇与氨在临氢条件下胺化生成己
15 二胺等；腈加氢例如为乙腈加氢生成乙基胺，己二腈加氢生成己二胺。

中国专利申请 CN102658162A 公开了一种用于合成乙撑胺的催化剂及制备乙撑胺的方法。一种用于合成乙撑胺的催化剂，所述催化剂是由主活性组分、助剂和胺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，所述主活性组分
20 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，所述助剂在所述催化剂的总重量中占 0.1-20%；所述胺化处理过的载体选自由 SiO₂ 和 Al₂O₃ 组成的组中的一种或多种载体经过胺化处理而得到，所述胺化处理包括：将载体与氨源在 150 至 400℃ 的温度下接触 0.5 至 15
25 小时。该申请的发明人发现载体材料和催化剂活性有密切的关系，将催化剂采用的载体进行胺化处理，由于载体 SiO₂ 或 Al₂O₃ 的表面上存在大量的羟基使载体表面呈酸性环境，容易促进中间产物亚胺聚合，而载体表面被胺化以后，表面大量的羟基转化为胺基，因而载体为碱性环境，这就降低了亚胺聚合的可能性，提高了催化剂的活性、选择
30 性和稳定性。

现有技术普遍认为醇胺化制备胺的催化剂具有碱性更有利于提高催化剂活性和选择性，且现有催化剂用于胺化反应的活性还有很大的

提升空间。

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合成有机胺的催化剂，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，其中所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 85% 以上。

优选地，所述载体包含基质和掺杂元素，其中所述基质选自氧化铝、氧化硅、分子筛、硅藻土、硅酸铝或者它们的组合，并且所述掺杂元素为非金属元素。

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，或者为 IIA 族金属中的至少一种、IIB 族金属中的至少一种和 VA 族金属中的至少一种的组合。

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，所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 85% 以上；

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

5 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
10 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，所述催化剂载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的比例通过吡啶探针吸附光谱法测得。

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，
20 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
25 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，载体的等电点借助粒度电位仪测得。

本申请中，如无特殊表示，所给压力均为表压。

30 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
5 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合成有机胺的催化剂，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，其中所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 85% 以
10 上。

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。

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
15 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。

在优选的实施方式中，所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 88% 以上，更优选 90% 以上，特别优选 92% 以上。

20 在优选的实施方式中，所述载体包含基质和掺杂元素，其中所述基质选自氧化铝、氧化硅、分子筛、硅藻土、硅酸铝或者它们的组合，并且所述掺杂元素为非金属元素，优选选自 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且不为氯，更优选为硼、氟、磷、硫和硒中的至少一种。进一步优选
25 地，所述载体中的掺杂元素来自非金属酸根离子，所述非金属酸根离子优选为硼酸根离子、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%，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 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择性；
30

所述载体中孔径小于 7.5 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比低于 20%，优选为 5-17%，孔径小于 9 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比低于 40%，孔径大于 27nm 的孔容占所述载体孔容的百分比低于 5%，优选为 0.5-5%，优选地，孔径大于等于 7.5nm 且小于 9 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 5-17%，孔径大于等于 9nm 且小于等于 27 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 61-89.5%，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择性；

所述载体的氮吸附量为 0.25-0.65mmol/g，优选为 0.3-0.6mmol/g，更优选为 0.3-0.5mmol/g；

10 所述载体中氧化铝的含量占基质总量的 65 重量%以上，优选 70 重量%以上，更优选 75 重量%以上；

所述掺杂元素的含量占基质总量的 0.05-6 重量%，优选 0.05-5 重量%，更优选 0.05-4.5 重量%，特别优选 0.07-4 重量%，例如为 0.08-4 重量%或 0.1-3 重量%（例如可以为 0.1 重量%、0.5 重量%、1 重量%、15 1.5 重量%、2 重量%、2.5 重量%、3 重量%，或者上述任意两个数值的任意中间值）；

所述载体的比表面积为 100-220 m²/g，优选 105-210 m²/g，更优选 110-210 m²/g，特别优选 120-210 m²/g；

所述载体的孔容为 0.4-1.1ml/g，优选 0.43-1.1ml/g，更优选 20 0.45-1.1ml/g，特别优选为 0.45-1ml/g；以及

所述载体的等电点为 3-6，优选为 3.5-5.5。

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 5-45g，优选为 8-44g，更优选为 10-38g，特别优选为 15-37g。

25 在优选的实施方式中，所述活性金属组分的晶粒尺寸小于 10nm，更优选为 3-8nm，具有该晶粒尺寸的活性金属组分可以与所述载体的性质良好地匹配，从而实现更好的催化活性和产物选择性。

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、30 Cu、Ag、Au、Zn、La 和 Ce 的金属；进一步优选地，相对于每 100 克基质，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，
5 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，所述
10 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。

在另一些优选的实施方式中，所述催化剂还包括负载于所述载体上的金属助剂，所述金属助剂为 IIA 族金属中的至少一种、IIB 族金属中的至少一种和 VA 族金属中的至少一种的组合，进一步优选地，相
15 对于每 100 克的基质，所述金属助剂的含量为 0.1-10g，优选为 0.5-6g。更进一步优选地，所述金属助剂中 IIA 族金属、IIB 族金属和 VA 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 IIA 族金属选自镁、钙和钡中的至少一种，所述 IIB 族金属选自锌，和/或所述 VA 族金属选自铋。

20 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，其中所述基质选自氧化铝、氧化硅、分子筛、硅藻土、硅酸铝
25 或者它们的组合。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 250-400m²/g、
30 优选 255-360m²/g、更优选 255-340m²/g、特别优选 260-330m²/g；所述拟薄水铝石的孔容优选为 0.5-1.3ml/g、优选 0.75-1.25ml/g、更优选

0.78-1.2ml/g, 特别优选 0.78-1.1ml/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非金属酸根离子的化合物, 例如包含非金属酸根的无机酸和/或无机盐, 所述非金属酸根离子优选为硼酸根离子、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。进一步优选地, 所述载体改性剂选自硼酸、硼酸镍、硼酸钴、硼酸钾、硼酸铵、硼酸镁、氟化钾、氟化镁、氟化钴、氟化镍、氢氟酸、氟化氨、磷酸、磷酸铝、磷酸钾、磷酸二氢钾、磷酸氢钾、磷酸镁、磷酸钙、磷酸氨、硫酸、硫酸钴、硫酸镍、硫酸铝、硫酸钙、硫酸钾、硫酸镁、磷酸铈、硫酸铈和硒酸中的至少一种。

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 0.05-6 重量%, 优选 0.05-5 重量%, 更优选 0.05-4.5 重量%, 特别优选 0.07-4 重量%, 例如 0.08-4 重量%。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), 优选为 85-130℃, 时间为 6-20h(例如可以为 6h、7h、7.5h、8h、8.5h、9h、10h、12h、15h、18h、20h, 或者任意上述两个数值的任意中间值), 优选为 10-20h。

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 500-1120℃, 例如 500-650℃, 优选 700-1100℃, 更优选 800-1050℃(例如可以为 800℃、850℃、860℃、870℃、880℃、890℃、900℃、920℃、950℃、960℃、980℃、1000℃、1050℃, 或者任意上述两个数值

的中间值)，时间为 2-20h（例如可以为 2 h、3 h、3.5 h、4 h、4.5 h、5 h、6 h、7 h、8 h、10 h、15 h、20 h，或者任意上述两个数值的任意中间值）。

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℃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，所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 85%以上；
- 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，所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 88%以上，更优选 90%以上，特别优选 92%以上。

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，所述基质选自氧化铝、氧化硅、分子筛、硅藻土、硅酸铝或者它们的组合，优选地所述氧化铝的

前驱体为具有 250-400m²/g、优选 255-360m²/g、更优选 255-340m²/g、特别优选 260-330m²/g 的比表面积和 0.5-1.3ml/g、优选 0.75-1.25ml/g、更优选 0.78-1.2ml/g，特别优选 0.78-1.1ml/g 的孔容的拟薄水铝石；所述掺杂元素为非金属元素，优选选自 IIIA 族非金属元素、VA 族非金属元素、5 VIA 族非金属元素和 VIIA 族非金属元素中的至少一种且不为氯，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 0.05-6 重量%，优选 10 0.05-5 重量%，更优选 0.05-4.5 重量%，特别优选 0.07-4 重量%，例如 0.08-4 重量%或 0.1-3 重量%（例如可以为 0.1 重量%、0.5 重量%、1 重量%、1.5 重量%、2 重量%、2.5 重量%、3 重量%，或者上述任意两个数值的任意中间值）。

15 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 500-1120℃，例如 500-650℃，优选 700-1100℃，更优选 800-1050℃，20 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 25 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。30 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，或者不同前驱体组分批次浸渍上去，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
5 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，
10 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
15 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，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℃
20 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，其中所述载体的L酸含量占L酸与B酸含量之和的85%
25 以上。

在优选的实施方式中，所述载体的L酸含量占L酸与B酸含量之和的88%以上，更优选90%以上，特别优选92%以上。

在优选的实施方式中，所述载体包含基质和掺杂元素，其中所述
30 基质选自氧化铝、氧化硅、分子筛、硅藻土、硅酸铝或者它们的组合，并且所述掺杂元素为非金属元素，优选选自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

且不为氯，更优选为硼、氟、磷、硫和硒中的至少一种。进一步优选地，所述载体中的掺杂元素来自非金属酸根离子，所述非金属酸根离子优选为硼酸根离子、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。

5 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%，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 0-8%；

所述载体中孔径小于 7.5 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比低于
10 20%，优选为 5-17%，孔径小于 9 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比低于 40%，孔径大于 27nm 的孔容占所述载体孔容的百分比低于 5%，优选为 0.5-5%，优选地，孔径大于等于 7.5nm 且小于 9 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 5-17%，孔径大于等于 9nm 且小于等于 27 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 61-89.5%；

15 所述载体的氨吸附量为 0.25-0.65mmol/g，优选为 0.3-0.6mmol/g，更优选为 0.3-0.5mmol/g；

所述载体中氧化铝的含量占基质总量的 65 重量%以上，优选 70 重量%以上，更优选 75 重量%以上；

所述掺杂元素的含量占基质总量的 0.05-6 重量%，优选 0.05-5 重
20 量%，更 0.05-4.5 重量%，特别优选 0.07-4 重量%；

所述载体的比表面积为 100-220 m²/g，优选 105-210 m²/g，更优选 110-210 m²/g，特别优选 120-210 m²/g；

所述载体的孔容为 0.4-1.1ml/g，优选 0.43-1.1ml/g，更优选 0.45-1.1ml/g，特别优选为 0.45-1ml/g；以及

25 所述载体的等电点为 3-6，优选为 3.5-5.5。

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。

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
30 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，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、
5 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、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。

10 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，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，更优选 C1-4 的烷基胺。进一步优选地，所述胺化试剂选自氨、一甲胺、二甲胺、甲基乙基胺、一乙胺、
15 二乙胺和它们的各种混合物。

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 1-6: 2-35: 1、优选 1-6: 2-33: 1、更优选 1-5: 3-33: 1，温度为 105-230℃，优选 110-220℃、更优选 110-210℃，压力为 0.7-25MPa、优选 1-25MPa、更优选 1-22MPa、特别优选 1-17MPa，
20 胺化原料的液相体积空速为 $0.06-1\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

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优选 1-4: 2-9: 1、更优选 1-4: 2-8: 1，温度为 130-210℃、优选 130-208℃、更优选 130-200℃，压力为 0.8-3.5MPa、优选 1-2.5MPa，胺化原料的液相体积
25 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、优选 1-4: 2-5: 1，温度为 105-180℃、优选为 110-170℃、更优选为 110-160℃，压力为 0.7-2.5MPa、优选为 1-2.5MPa、更优选为 1-2MPa，
30 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: 3-23: 1，优

选为 1-4 : 3-20 : 1, 更优选为 1-4 : 3-10 : 1, 温度为 130-200℃, 压力为 1-16MPa, 优选 1-13MPa, 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
5 应的条件包括: 氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 0.3-5 : 2-35 : 1、
优选 1-4 : 3-35 : 1、更优选 1-4 : 3-33 : 1, 特别优选 1-4 : 3-32 : 1, 温度
为 130-230℃、优选 130-220℃、更优选 130-210℃, 压力为 1-25MPa、
优选 1-22MPa、更优选 1-17MPa, 胺化原料的液相体积空速为
 $0.1-0.9\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 、优选 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

10 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 : 3-35 : 1、优选 1-4 : 3-33 : 1、更优选
1-4 : 3-32 : 1, 温度 130-230℃, 优选 130-220℃、更优选 130-210℃,
压力为 1-22MPa, 优选 1-17MPa, 胺化原料的液相体积空速为
15 $0.1-0.9\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 、优选 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

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合
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
20 性金属组分和可选的金属助剂, 其特征在于, 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, 其中, 所述其它载
体选自氧化硅、分子筛和硅藻土中的至少一种; 所述载体中孔径小于
7.5 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比低于 20%, 孔径小于 9 nm 的孔
容占所述载体孔容的百分比低于 40%, 孔径大于 27nm 的孔容占所述载
25 体孔容的百分比低于 5%; 所述载体的氨吸附量为 0.3-0.6mmol/g; 所述
载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 90%以上; 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具有特定的酸性和孔道结构, 用
于醇类临氢胺化反应时, 不仅表现出较高的催化活性, 同时具有优异
30 的选择性。用于 1,3-丙二醇临氢胺化反应, 相比之下生成含 3-氨基丙
醇和其他杂质的量更少。用于乙醇临氢胺化反应, 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。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，本申请的第 I 类实施方式的催化剂催化性能更加稳定，将催化剂的酸性控制在一定的范围内，也同时改善了催化剂的吸附-脱附性能，进一步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。

根据本申请的第 I 类实施方式，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道结构类型和孔结构稳定性等性能。优选地，所述载体的基质选自掺杂氧化硅、分子筛和硅藻土中至少一种的氧化铝以及未掺杂的氧化铝，所述基质中氧化铝载体的含量占氧化铝载体与其它载体的总量的 65 重量%以上，优选 75 重量%以上。

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 0.05-3 重量%，更优选为 0.08-2 重量%，进一步优选为 0.1-1.5 重量%。

优选地，所述载体中掺杂的杂元素来自不包括氯离子的酸根离子。由于掺杂的杂元素在载体的制备过程中引入，掺杂的杂元素主要存在于载体的体相中。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、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。所述掺杂元素优选选自硼、氟、磷、硫和硒中的至少一种。

优选地，所述载体中孔径小于 7.5 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 5-17%，更优选为 5-10%，孔径大于等于 7.5nm 且小于 9 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 5-17%，孔径大于等于 9nm 且小于等于 27 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 61-89.5%，孔径大于 27nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 0.5-5%，更优选为 0.5-3%。本申请的发明人发现，孔道结构满足上述要求的催化剂具有更优异的催化性能。

优选地，所述载体的氨吸附量为 0.3-0.5mmol/g。

优选地，所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 92-100%，优选为 96-100%。

优选地，所述载体的比表面积为 105-220 m²/g。

优选地，所述载体的孔容为 0.4-1.1ml/g。

根据本申请的第 I 类实施方式，相对于每 100g 的基质，所述活性

金属组分的含量可以为 5-42g, 优选为 10-35g。

根据本申请的第 I 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 克的基质, 所述金属助剂的含量可以为 0-10g, 优选为 0.5-6g。

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 110-220℃, 压力为 1-25MPa, 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 : 2-8 : 1, 温度为 130-200℃, 压力为 1-3.5MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

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 110-180℃, 压力为 1-2.5MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

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 $0.06-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

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 1-5 : 2-35 : 1, 温度为 130-220℃, 压力为 1-25MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

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 1-4 : 3-35 : 1, 温度为 130-200℃, 压力为 1-22MPa, 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 II 类实施方式

在本申请的第 II 类实施方式中，提供了一种具有以醇为原料催化合成胺功能的催化剂，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，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藻土中的至少一种；所述载体的氨吸附量为 0.25-0.65mmol/g；所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 88% 以上；所述活性金属组分为钴和/或镍且催化剂中所述活性金属组分的晶粒尺寸小于 10nm。

本申请的第 II 类实施方式的催化剂改进了载体酸性，活性金属组分高度分散，晶粒尺寸小于 10 nm，用于醇类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。用于乙醇胺临氢胺化反应，相比之下生成除乙二胺以外的成分（如哌嗪等）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，本申请的第 II 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。

根据本申请的第 II 类实施方式，所述载体包括基质和掺杂元素，所述基质选自氧化铝、氧化硅、分子筛和硅藻土等。优选地，以所述基质的总重量为基准，所述载体中掺杂元素的含量为 0.05-5 重量%，更优选为 0.08-4 重量%。

优选地，所述载体中的掺杂元素来自不包括氯离子的酸根离子。所述掺杂元素优选选自硼、氟、磷、硫和硒中的至少一种。由于掺杂元素在载体的制备过程中引入，所述掺杂元素存在于所载体的体相中。进一步优选地，所述酸根离子可以选自非金属酸根离子中的至少一种，例如为硼酸根离子、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，所述载体的氨吸附量为 0.3-0.5mmol/g（例如可以为 0.3 mmol/g、0.32 mmol/g、0.35 mmol/g、0.38 mmol/g、0.4 mmol/g、0.45 mmol/g、0.48 mmol/g、0.5 mmol/g，或者两个任意上述数值的任意中间值）。

优选地，所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 90-100%。

优选地，催化剂中所述活性金属组分的晶粒尺寸为 3-8nm。

优选地，所述载体的比表面积为 $100-200 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

优选地，所述载体的孔容为 $0.45-1 \text{ ml/g}$ 。

优选地，所述载体的等电点为 3-6，优选为 3.5-5.5。

优选地，相对于每 100g 的基质，所述载体中活性金属组分的含量
5 可以为 7-45g，优选为 12-38g。

根据本申请的第 II 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、
10 Au、Zn、La 和 Ce 中至少一种。优选地，相对于每 100 克的基质，所述载体中金属助剂的含量可以为 0-10g，优选为 0.5-6g。进一步优选地，所述金属助剂的晶粒尺寸小于 10nm。

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
15 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：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 $1-5 : 3-33 : 1$ ，温度为 $110-210$
20 $^{\circ}\text{C}$ ，压力为 $1-22 \text{ MPa}$ ，胺化原料的液相体积空速为 $0.06-1 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。

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 $130-200^{\circ}\text{C}$ ，压力为 $0.8-2.5 \text{ MPa}$ ，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 $110-170^{\circ}\text{C}$ ，压力为 $1-2.5 \text{ MPa}$ ，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。
25

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 $1-4 : 3-10 : 1$ ，温度为 $130-200^{\circ}\text{C}$ ，压力为 $1-11 \text{ MPa}$ ，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 $1-4 : 3-33 : 1$ ，温度为 $130-210^{\circ}\text{C}$ ，
30

压力为 1-22MPa，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 III 类实施方式

在本申请的第 III 类实施方式中，提供了一种具有经醇临氢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可选的金属助剂，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；所述掺杂元素选自硼、氟、磷、硫和硒中的至少一种；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%；所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 85%以上；所述活性金属组分为钴和/或镍。

本申请的第 III 类实施方式的催化剂载体中掺杂硼、氟、磷、硫和硒提升了催化性能，例如用于乙醇临氢胺化反应，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。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，催化剂寿命更长。

此外，本申请的第 III 类实施方式的催化剂具有特定的孔道结构，用于醇类临氢胺化反应时，不仅表现出较高的催化活性，同时具有优异的选择性和稳定性，减少了孔道积碳，有效阻止了催化剂孔道堵塞。

根据本申请的第 III 类实施方式，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道结构和载体的酸碱性能。优选地，所述载体的基质为掺杂氧化硅和/或分子筛的氧化铝，所述基质中氧化铝载体的含量不低于 70 重量%，优选为 75-100 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 0.05-6 重量%，更优选为 0.08-4 重量%。

优选地，所述载体中的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。由于掺杂元素在载体的制备过程中引入，掺杂元素主要存在于载体的体相中。

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%。更优选地，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%。进一步优选地，孔径小于 7

nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 0-10%；孔径大于 27 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 18-32%。

优选地，所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的百分比为 85-98%。

5 优选地，所述载体的比表面积为 120-210 m²/g。

优选地，所述载体的孔容为 0.43-1.1ml/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 8-44g，优选为 12-37g。

10 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 0.5-6g。

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、
15 Au、Zn、La 和 Ce 中至少一种。

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，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
20 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：氢气、胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-6 : 2-32 : 1，温度为 105-210℃，压力为 1-17MPa，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 : 2-9 : 1，温度为 130-208℃，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 105-160℃，压力为 1-2MPa，胺化原料的液相体积空速为 0.1-1m³/(m³·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，温度为 130-200℃，压力为 1-13MPa，胺化原料的液相体积空速为 0.06-0.8m³/(m³·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 (简称氨基己醇) 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 : 3-32 : 1, 温度为 130-210℃, 压力为 1-17MPa, 胺化原料的液相体积空速为 0.1-0.9m³/(m³·h)。

5

第 IV 类实施方式

在本申请的第 IV 类实施方式中, 提供了一种具有由醇制备胺催化功能的催化剂, 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, 其中所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 85% 以上, 所述活性金属组分为钴和/或镍; 所述金属助剂为 IIA 族金属中的至少一种、IIB 族金属中的至少一种和 VA 族金属中的至少一种的组合。

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。

15 优选地, 所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 88% 以上, 更优选 90% 以上, 特别优选 92% 以上。

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, 所述其它载体包括氧化硅和/或分子筛; 所述掺杂元素选自硼、氟、磷、硫和硒中的至少一种; 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%。

根据本申请的第 IV 类实施方式, 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道结构使得反应物和生成物容易在孔道中扩散和使得孔结构更稳定的性能。优选地, 所述载体的基质中氧化铝的含量占氧化铝与其它载体的总量的 70 重量% 以上, 优选为 75-100 重量%。

25 优选地, 以基质的总重量为基准, 所述载体中的掺杂元素的含量为 0.05-4.5 重量%, 更优选为 0.07-2.8 重量%。

优选地, 所述载体中掺杂的元素以硼酸根离子、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。掺杂元素存在于氧化铝前驱体中, 在制备前驱体的过程中添加进去, 掺杂元素裹夹在前驱体晶相中, 载体制备后掺杂元素主要存在于载体的体相中。

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 15-35%，更优选为 20-29%。

优选地，所述载体的比表面积为 110-210 m²/g。

5 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，优选为 15-38g（例如可以为 15、20、25、28、30、32、35、37、38 中的任意值，或者上述任意两个数值的任意中间值）。

10 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（例如可以为 0.5、1、2、3、3.5、3.8、4、4.2、4.5、4.8、5、5.2、5.5、6 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 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，所述催化剂含有
15 如前所述的金属助剂。所述金属助剂中 IIA 族金属、IIB 族金属和 VA 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。优选地，所述 IIA 族金属选自镁、钙和钡中的至少一种。优选地，所述 IIB 族金属选自锌。优选地，所述 VA 族金属选自铋。

在本申请的第 IV 类实施方式中，使用具有特定孔结构和掺杂元素
20 的载体，使得所述催化剂用于醇类临氢胺化反应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，相比之下生成含甲基乙胺、甲基二乙胺、乙基正丙胺、乙基仲丁胺的量更少。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，促进反应体系的扩散，加
25 快反应速率，减少了积碳，减缓了孔道堵塞。

根据本申请的第 IV 类实施方式，所述载体可以采用现有的能够得到掺杂元素和孔结构等满足上述范围的方法制备得到，且获取掺杂元素和孔结构满足上述范围的载体是本领域技术人员能够实施的。优选地，所述载体通过包括以下步骤的方法制备：

30 （1）将含掺杂元素、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、第一干燥和第一焙烧，所述其它载体前驱体包括氧化硅前驱体（如硅溶胶）和/或分子筛前驱体（如 ZSM-5）；

(2) 将第一焙烧的产物与 IIA 族金属前驱体的溶液混合后进行第二干燥和第二焙烧。成型的方法可以使用捏合、滚球或打片等。

在以上载体的制备方法中，本领域技术人员能够理解的是：如果提供载体前驱体的原料中已经含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，如果提供载体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，所述掺杂元素可以掺杂在提供氧化铝前驱体的原料中，也即可以直接使用掺杂元素改性的氧化铝前驱体和/或其它载体前驱体，而这种掺杂元素改性的氧化铝前驱体或其它载体前驱体可以通过商购或常规的方法获得，在此不再赘述。

在以上载体的制备方法中，本领域技术人员能够根据最终载体中某成分（如掺杂元素）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出。

在以上载体的制备方法中，所述氧化铝前驱体优选为拟薄水铝石。所述拟薄水铝石的比表面积优选为 $250-330\text{m}^2/\text{g}$ 。所述拟薄水铝石的孔容优选为 0.5-1.1。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，特别优选由硫酸铝法制备。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，所述第一干燥和第二干燥的条件可以各自独立地包括：温度为 $80-150^\circ\text{C}$ ，时间为 6-20h。优选为 $100-120^\circ\text{C}$ ，8-15h。

在以上载体的制备方法中，所述第一焙烧的条件可以包括：温度为 $500-650^\circ\text{C}$ ，时间为 2-20h。优选为 $520-620^\circ\text{C}$ ，4-8h。

在以上载体的制备方法中，所述第二焙烧的条件可以包括：温度为 $800-1100^\circ\text{C}$ ，时间为 2-20h。优选为 $800-980^\circ\text{C}$ ，5-10h

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。

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 $110-230$

℃，压力为 0.7-22MPa，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 : 2-8 : 1，温度为 130-210℃，压力为 1-2.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

5 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 110-180℃，压力为 0.7-2.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

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 : 3-23 : 1，温度为 130-200℃，压力为 1-16MPa，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 : 3-35 : 1，温度为 130-230℃，压力为 1-22MPa，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 在某些优选的实施方式中，本申请提供了如下的技术方案：

A1、一种具有催化醇临氢胺化合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，其中，所述其它载体选自氧化硅、分子筛和硅藻土中的至少一种；所述载体中孔径小于 7.5 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比低于 20%，孔径小于 9 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比低于 40%，孔径大于 27nm 的孔容占所述载体孔容的百分比低于 5%；所述载体的氨吸附量为 0.3-0.6mmol/g；所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 90%以上；所述活性金属组分为钴和/或镍。

25 A2、根据项目 A1 所述的催化剂，其中，所述基质中氧化铝载体的含量占氧化铝载体与其它载体的总量的 65 重量%以上，优选 75 重量%以上；

和/或，所述掺杂元素的含量占基质的总重量的 0.05-3 重量%，优选为 0.08-2 重量%；

30 和/或，所述掺杂元素来自不包括氯离子的酸根离子；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, 所述载体中孔径小于 7.5 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 5-17%, 孔径大于等于 7.5nm 且小于 9 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 5-17%, 孔径大于等于 9nm 且小于等于 27 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 61-89.5%, 孔径大于 27nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 0.5-5%;

和/或, 所述载体的氨吸附量为 0.3-0.5mmol/g;

和/或, 所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 92-100%;

和/或, 所述载体的比表面积为 105-220 m²/g;

和/或, 所述载体的孔容为 0.4-1.1ml/g;

10 和/或, 相对于每 100g 的基质, 所述活性金属组分的含量为 5-42g, 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: 将载体改性剂、拟薄水铝石与可选的其它载体源的混合物依次进行成型、干燥和焙烧, 所述其它载体源选自氧化硅前驱体、分子筛前驱体和硅藻土前驱体中的至少一种, 所述焙烧的温度在 800-1050℃。

A4、根据项目 A3 所述的催化剂, 其中, 所述载体改性剂选自非金属酸根离子中的至少一种, 优选选自硼酸根离子、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。

20 A5、根据项目 A3 或 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、硼酸铵、氟化钾、氟化钴、氟化镍、氢氟酸、氟化氨、磷酸、磷酸铝、磷酸钾、磷酸二氢钾、磷酸氢钾、磷酸镁、磷酸钙、磷酸氨、硫酸、硫酸钴、硫酸镍、硫酸铝、硫酸钙、硫酸钾、硫酸镁、磷酸锶、硫酸锶和硒酸中的至少一种;

25 和/或, 所述拟薄水铝石的比表面积为 255-360m²/g, 孔容为 0.75-1.3ml/g。

A6、根据项目 A3-A5 中任一项所述的催化剂, 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 800-1050℃, 时间为 2-20h。

30 A7、一种制备项目 A1-A6 中任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。

A8、项目 A1-A6 中任一项所定义的载体。

A9、项目 A1-A6 中任一项所述的催化剂或项目 A7 所述的方法或项目 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-A6 中任一项所述的催化剂
5 接触进行胺化反应；

或者，该方法包括：筛选包括项目 A1-A6 中任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
10 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 110-220℃，压力为 1-25MPa，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
15 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、丙酮、乙二醇、1,3-丙二醇和 1,12-十二烷二醇中的至
20 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。

A12、根据项目 A11 所述的方法，其中，所述胺化原料为一元醇
25 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 1-3.5MPa，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 110-180℃，
30 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 1-11MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.06-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$;

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 1-5 : 2-35 : 1, 温度为 130-220℃, 压力为 1-25MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$;

- 5 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 130-200℃, 压力为 1-22MPa, 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 B1、一种具有以醇为原料催化合成胺功能的催化剂, 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藻土中的至少一种; 所述载体的氨吸附量为 $0.25-0.65\text{mmol/g}$; 所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 88%以上; 所述活性金属组分为钴和/或镍且催化剂中所述活性金属组分的晶粒尺寸小于 10nm。

- 15 B2、根据项目 B1 所述的催化剂, 其中, 所述载体包括基质和掺杂元素, 所述基质选自氧化铝、氧化硅、分子筛和硅藻土, 所述掺杂元素的含量占基质的总重量的 0.05-5 重量%, 优选为 0.08-4 重量%;

- 和/或, 所述载体中掺杂的元素来自酸根离子且不包括氯离子; 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、
20 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 $0.3-0.5\text{mmol/g}$;

和/或, 所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 90-100%;

和/或, 催化剂中所述活性金属组分的晶粒尺寸为 3-8nm;

和/或, 所述载体的比表面积为 $100-200\text{m}^2/\text{g}$;

- 25 和/或, 所述载体的孔容为 $0.45-1\text{ml/g}$;

和/或, 所述载体的等电点为 3-6, 优选为 3.5-5.5;

和/或, 相对于每 100g 的基质, 所述活性金属组分的含量为 7-45g, 优选为 12-38g。

- 30 B3、根据项目 B1 或 B2 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: 将含掺杂离子与基质前驱体的混合物依次进行成型、干燥和焙烧, 其中, 所述掺杂离子由载体改性剂提供, 所述载体改性剂为含掺杂离子的无机酸和含掺杂离子的无机盐中的至少

一种，所述焙烧的温度在 800℃ 以上。

B4、根据项目 B3 所述的催化剂，其中，所述无机酸选自含有非金属酸根离子的无机酸中的至少一种，所述无机盐选自含有非金属酸根离子的无机盐中的至少一种，所述载体改性剂优选为硼酸、硼酸钾、
5 硼酸镁、氢氟酸、氟化钾、氟化镁、磷酸、磷酸钾、磷酸镁、硫酸、硫酸钾、硫酸镁和硒酸中的至少一种。

B5、根据项目 B3 或 B4 所述的催化剂，其中，所述基质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 0.75-1.2ml/g。

10 B6、根据项目 B3-B5 中任一项所述的催化剂，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 820-1120℃，时间为 2-20h。

B7、一种制备项目 B1-B6 中任一项所述的催化剂的方法，该方法包括：使用含活性金属组分前驱体和可选的金属助剂前驱体的浸渍液
15 浸渍载体，以使活性金属组分和可选的金属助剂负载于载体上，所述浸渍液的 pH 值在 3.5-5.5 范围内。

B8、项目 B1-B6 中任一项所定义的载体。

B9、项目 B1-B6 中任一项所述的催化剂或项目 B7 所述的方法或项目 B8 所述的载体在胺化制有机胺中的应用。

20 B10、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-B6 中任一项所述的催化剂接触进行胺化反应；

或者，筛选包括项目 B1-B6 中任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
25 胺化反应。

B11、根据项目 B10 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 : 3-33 : 1，温度为 110-210℃，压力为 1-22MPa，胺化原料的液相体积空速为 0.06-1m³/(m³·h)；

和/或，所述胺化原料选自 C2-20 的醇、C3-20 的酮、C2-20 的醇胺
30 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；

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。

B12、根据项目 B11 所述的方法，其中，所述胺化原料为一元醇时，
10 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 0.8-2.5MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ；

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 110-170℃，
15 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 : 3-10 : 1，温度为 130-200℃，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 1,6-己二醇、环己亚胺和 6-氨基-1-己醇的
20 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 130-210℃，压力为 1-22MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

C1、一种具有经醇临氢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可选的金属助剂，其特征在于，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和/或分子筛；所述掺杂元素选自硼、氟、磷、硫和硒中的至少一种；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%；所述活性金属组分为钴和/或镍。

30 C2、根据项目 C1 所述的催化剂，其中，所述载体基质中氧化铝载体的含量不低于 70 重量%，优选为 75-100 重量%；

和/或，所述载体中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;

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大于 65%; 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%, 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 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的百分比大于等于 85%, 优选为 85-98%;

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 0.43-1.1ml/g;

和/或, 相对于每 100g 的基质, 所述活性金属组分的含量为 8-44g, 优选为 12-37g。

C3、根据项目 C1 或 C2 所述的催化剂, 其中, 所述载体通过包括
15 以下步骤的方法制备得到: 将含有掺杂元素与载体的前驱体的混合物依次进行成型、干燥和焙烧, 其中, 所述载体的前驱体选自氧化铝的前驱体和可选的其它基质前驱体, 所述其它基质前驱体选自氧化硅的前驱体和/或分子筛的前驱体。

C4、根据项目 C3 所述的催化剂, 其中, 所述掺杂元素由选自含非金属酸根离子的化合物中的至少一种提供, 优选由含硼酸根离子的化合物、含氟离子的化合物、含磷酸根离子的化合物、含硫酸根离子的化合物和含硒酸根离子的化合物中的至少一种提供。

C5、根据项目 C3 或 C4 所述的催化剂, 其中, 所述氧化铝的前驱体为拟薄水铝石, 所述拟薄水铝石的比表面积为 255-340m²/g, 孔容为
25 0.78-1.25ml/g。

C6、根据项目 C3-C5 中任一项所述的催化剂, 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 700-1100℃, 时间为 2-20h。

C7、一种制备项目 C1-C6 中任一项所述的催化剂的方法, 该方法
30 包括: 将活性金属组分和可选的金属助剂负载于载体上。

C8、项目 C1-C6 中任一项所定义的载体。

C9、项目 C1-C6 中任一项所述的催化剂或项目 C7 所述的方法或

项目 C8 所述的载体在胺化制有机胺中的应用。

C10、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-C6 中任一项所述的催化剂接触进行胺化反应；

- 5 或者，筛选包括项目 C1-C6 中任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 C10 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 1-6 : 2-32 : 1，温度为 105-210
10 °C，压力为 1-17MPa，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、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；

20 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。

C12、根据项目 C11 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 :
25 2-9 : 1，温度为 130-208°C，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 105-160°C，压力为 1-2MPa，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 130-200°C，压力为 1-13MPa，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 : 3-32 : 1, 温度为 130-210℃, 压力为 1-17MPa, 胺化原料的液相体积空速为 0.1-0.9m³/(m³·h)。

- 5 D1、一种具有由醇制备胺催化功能的催化剂, 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 IIA 族金属中的至少一种、IIB 族金属中的至少一种和 VA 族金属中的至少一种的组合。

- 10 D2、根据项目 D1 所述的催化剂, 其中, 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, 所述其它载体包括氧化硅和/或分子筛; 所述掺杂元素选自硼、氟、磷、硫和硒中的至少一种; 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%。

- 15 D3、根据项目 D1 或 D2 所述的催化剂, 其中, 所述载体基质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 75-100 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 0.05-4.5 重量%, 优选为 0.07-2.8 重量%;

- 20 和/或, 所述载体中的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;

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%;

- 25 和/或, 所述载体的比表面积为 110-210 m²/g;

和/或, 所述载体的孔容为 0.45-1.1ml/g;

和/或, 相对于每 100g 的基质, 所述活性金属组分的含量为 8-45g, 优选为 15-38g;

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

- 30 和/或, 所述金属助剂中 IIA 族金属、IIB 族金属和 VA 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 IIA 族金属选自镁、钙和钡中的至少一种;

和/或, 所述 IIB 族金属选自锌;

和/或, 所述 VA 族金属选自铋。

D4、根据项目 D2 或 D3 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:

5 (1) 将含掺杂元素、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、第一干燥和第一焙烧, 所述其它载体前驱体包括氧化硅前驱体和/或分子筛前驱体;

(2) 将第一焙烧的产物与 IIA 族金属前驱体的溶液混合后进行第二干燥和第二焙烧。

10 D5、根据项目 D4 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 $250-330\text{m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.5-1.1\text{ml/g}$;

和/或, 所述第一焙烧的条件包括: 温度为 $500-650^\circ\text{C}$, 时间为 $2-20\text{h}$;

15 和/或, 所述第二焙烧的条件包括: 温度为 $800-1100^\circ\text{C}$, 时间为 $2-20\text{h}$ 。

D6、一种制备项目 D1-D5 中任一项所述的催化剂的方法, 该方法包括:

(1) 将含掺杂元素、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、第一干燥和第一焙烧, 所述其它载体前驱体包括
20 氧化硅前驱体和/或分子筛前驱体;

(2) 将第一焙烧的产物与 IIA 族金属前驱体的溶液混合后进行第二干燥和第二焙烧;

(3) 将 IIB 族金属中的至少一种、VA 族金属中的至少一种和活性金属组分负载于第二焙烧的产物上。

25 D7、项目 D1-D5 中任一项所定义的载体。

D8、项目 D1-D5 中任一项所述的催化剂或项目 D6 所述的方法或项目 D7 所述的载体在胺化制有机胺中的应用。

D9、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-D5 中任一项所述的催化剂
30 接触进行胺化反应;

或者, 该方法包括: 筛选包括项目 D1-D5 中任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。

D10、根据项目 D9 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 110-230℃，压力为 0.7-22MPa，胺化原料的液相体积空速为 $0.06-1\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ；

5 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-
10 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；

和/或，所述胺化试剂选自氨、C1-12 的伯胺和 C1-12 的仲胺中的
15 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。

D11、根据项目 D10 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 130-210℃，压力为 1-2.5MPa，胺化原料的液相
20 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 110-180℃，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、
25 胺化试剂和胺化原料的摩尔比为 1-4 : 3-23 : 1，温度为 130-200℃，压力为 1-16MPa，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 130-230℃，压力为 1-22MPa，
30 胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

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
5 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
10 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) BET 测试

测试仪器：全动物化吸附分析仪 (Automatic Micropore &
Chemisorption Analyzer) ； 仪 器 型 号 ： ASAP2420 ， 美 国
15 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。

3) 探针吸附光谱法

20 测试仪器：Thermo Scientific 公司的红外光谱仪，型号：NICOLET
6700，原位透射池；

测试条件：准确称量并记录样品质量，在真空条件下，以 10℃/min
的升温速率，升温至 500℃，在该温度下预处理载体 2h，然后降至室
温。在室温条件下，让预处理后的载体吸附吡啶蒸汽至饱和。分别在
25 室温、100℃、150℃、200℃、300℃、400℃温度点，真空条件下静态
脱附至平衡状态，每个温度点间升温速率为 10℃/min。

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；

30 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°。
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。

5) 等电点测试

测试仪器：Malvern panalytical 公司的 Zetasizer Nano ZSP 粒度电位仪；

- 5 测试方法：将样品研磨成粉末并将其分散在低浓度的 NaCl 溶液中使用粒度电位仪测定不同 pH 下的 Zeta 电位，然后作出 Zeta 电位与 pH 的关系图。当 Zeta 电位为 0 时的 pH 即为样品等电点。

以下实施例和对比例中，所用材料和试剂均为市售产品，如无明确说明，纯度为分析纯。

10

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%，硅溶胶购自青岛海洋化工有限公司，型号为 JN-40。

15

实施例 I-1

- 将拟薄水铝石粉体（比表面积 $315 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容 0.91 ml/g ）使用含硝酸和硼酸的稀酸水捏合、挤成直径 5mm 条状，切成 4mm 长短，在 100°C 下干燥 10h，然后在 850°C 下焙烧 4h，制成所需的载体，调节硼酸用量以达到载体中硼元素含量如表 I-1 所示。

- 25 将 151.2g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）用水溶解为 184mL 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 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 C-I-1。用 XRD 测定（具体方法见测试例 I-1）负载组分的晶粒尺寸为 20nm。

实施例 I-2

- 30 在捏合机中向拟薄水铝石粉体（比表面积 $322 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容 0.93 ml/g ）加入硅溶胶，混合均匀，使用含硝酸和氢氟酸的稀酸水捏合，挤成 3mm 粗的三叶草形状，在 120°C 下干燥 6h，然后在 820°C 下焙烧 3.5h，制成所需的载体，调节氢氟酸用量以达到载体中 F 元素含量如表 I-1 所示。

调节硅溶胶用量以达到载体中 Al_2O_3 的质量与 SiO_2 的质量比为 9:1。

- 将 177g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）用水溶解为 172mL 溶液，将 3.7g 四水合钼酸铵（分析纯）用水溶解为 86ml 溶液；分两次用喷浸法将硝酸镍溶液负载在获得的 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，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 C-I-2。用 XRD 测定负载组分的晶粒尺寸为 22nm。

10 实施例 I-3

- 在捏合机中向拟薄水铝石粉体（比表面积 345 m^2/g ，孔容 1.12 ml/g ）中加入硅溶胶，混合均匀，使用含硝酸和磷酸的稀酸水捏合，挤成直径 4mm 齿状球，在 80℃ 下干燥 20h，然后在 800℃ 下焙烧 4h，制成所需的载体，调整磷酸用量以达到载体中 P 元素含量如表 I-1 所示。调整硅溶胶用量以达到载体中 Al_2O_3 的质量与 SiO_2 的质量比为 3:1。

- 将 50.4g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）和 19.5g 50wt% 硝酸锰溶液和 8.5g 三水合硝酸铜（分析纯）用水溶解为 158mL 溶液，分两次用喷浸法将该混合溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 395℃ 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 C-I-3。用 XRD 测定负载组分的晶粒尺寸为 15nm。

实施例 I-4

- 将拟薄水铝石粉体（比表面积 350 m^2/g ，孔容 1.13 ml/g ）和硅藻土粉体（比表面积 57 m^2/g ）混合后，使用含硝酸和硫酸的稀酸水捏合、挤成直径 5mm 条状，切成 4mm 长短，在 150℃ 下干燥 6h，然后在 880℃ 下焙烧 4h，制成所需的载体，调整硫酸用量以达到载体中 S 元素含量如表 I-1 所示。调整硅藻土用量以达到载体中 Al_2O_3 的质量与 SiO_2 的质量比为 19:1。

- 将 126.4g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）用水溶解为 176 mL 溶液，分两次用喷浸法将该混合溶液负载在获得的 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 4.5 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 C-I-4。用 XRD 测定负载组分的晶粒尺寸为 22nm。

实施例 I-5

- 5 将拟薄水铝石粉体（比表面积 320 m²/g，孔容 0.9 ml/g）使用含硝酸和硫酸的稀酸水捏合、挤成 3mm 粗的三叶草形状，在 120℃下干燥 8h，然后在 890℃下焙烧 4.5h，制成所需的载体，调整硫酸用量以达到载体中 S 元素含量如表 I-1 所示。

- 将 40.4g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）和 60.5g 六水合硝酸
10 钴（工业级，纯度 98%）和 2.9g 高铈酸铵（纯度 99%）用水溶解为 186 mL 溶液，分两次用喷浸法将该混合溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 100℃下干燥 6 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 C-I-5。用 XRD 测定负载组分的晶粒尺寸为
15 16nm。

实施例 I-6

- 将拟薄水铝石粉体（比表面积 312m²/g，孔容 0.88 ml/g）和分子筛粉体（型号 ZSM-5，购自南开大学催化剂厂，SiO₂/Al₂O₃=45（摩尔比））
20 混合后，使用含硝酸和硒酸的稀酸水捏合、挤成直径 4mm 齿状球，在 120℃下干燥 8h，然后在 810℃下焙烧 6h，制成所需的载体，调整硒酸用量以达到载体中 Se 元素含量如表 I-1 所示。调整分子筛用量以达到载体中 Al₂O₃ 的质量与分子筛的质量比为 94:6。

- 将 126g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）用水溶解为 152 mL
25 溶液，分两次用喷浸法将该混合溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃下干燥 5 小时，然后在 400℃下焙烧 3.5 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 C-I-6。用 XRD 测定负载组分的晶粒尺寸为 25nm。

30 实施例 I-7

将拟薄水铝石粉体（比表面积 348 m²/g，孔容 1.13 ml/g）使用含硝酸和硼酸的稀酸水捏合、挤成直径 4mm 齿状球，在 100℃下干燥 8h，

然后在 950℃ 下焙烧 6.5h, 制成所需的载体, 调整硼酸用量以达到载体中 B 元素含量如表 I-1 所示。

将 100.8g 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 170mL 溶液, 分两次用喷浸法将该混合溶液负载在获得的 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 410℃ 下还原 3 小时, 获得催化剂 C-I-7。用 XRD 测定负载组分的晶粒尺寸为 11nm。

10 实施例 I-8

将拟薄水铝石粉体 (比表面积 356m²/g, 孔容 1.2 ml/g) 使用含硝酸、硫酸和磷酸的稀酸水捏合、挤成直径 3mm 齿状球, 在 100℃ 下干燥 8h, 然后在 860℃ 下焙烧 4h, 制成所需的载体, 调整磷酸、硫酸用量以达到载体中 P 元素含量和 S 元素含量如表 I-1 所示。

15 将 141.6g 六水合硝酸镍 (工业级, 纯度 98%) 和 3.1g 六水合硝酸铈分析纯) 和 13.7g 六水合硝酸锌用水溶解为 184mL 溶液, 分两次用喷浸法将该混合溶液负载在获得的 100 g 载体上, 每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 5 小时, 然后在 410℃ 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 400℃ 下还原 3 小时, 获得催化剂 C-I-8。用 XRD 测定负载组分的晶粒尺寸为 12nm。

实施例 I-9

在捏合机中向拟薄水铝石粉体 (比表面积 315m²/g, 孔容 0.88ml/g) 加入硅溶胶, 混合均匀, 使用含硝酸和硫酸的稀酸水捏合, 挤成直径 25 3mm 齿状球, 在 100℃ 下干燥 8h, 然后在 900℃ 下焙烧 6h, 制成所需的载体, 调整硫酸用量以达到载体中 S 元素含量如表 I-1 所示。调整硅溶胶用量以达到载体中 Al₂O₃ 的质量与 SiO₂ 的质量比为 72:28。

30 将 100.8g 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 146mL 溶液, 分两次用喷浸法将该混合溶液负载在获得的 100 g 载体上, 每次喷浸后都在 100℃ 下干燥 8 小时, 然后在 420℃ 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 410℃ 下还原 3 小时, 获得催化剂

C-I-9。用 XRD 测定负载组分的晶粒尺寸为 18nm。

实施例 I-10

- 在捏合机中向拟薄水铝石粉体(比表面积 $292\text{m}^2/\text{g}$, 孔容 0.82ml/g)
- 5 加入硅溶胶, 混合均匀, 使用含硝酸、磷酸和氢氟酸的稀酸水捏合, 挤成直径 3mm 齿状球, 在 110°C 下干燥 7h, 然后在 970°C 下焙烧 7h, 制成所需的载体, 调整磷酸和氢氟酸用量以达到载体中 P 元素含量和 F 元素含量如表 I-1 所示。调整硅溶胶用量以达到载体中 Al_2O_3 的质量与 SiO_2 的质量比为 66:34。
- 10 将 201.6g 六水合硝酸钴(工业级, 纯度 98%) 和 6.2g 六水合硝酸铜(分析纯)用水溶解为 165mL 溶液, 分三次用喷浸法将该混合溶液 负载在获得的 100 g 载体上, 每次喷浸后都在 120°C 下干燥 6 小时, 然后在 420°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 410°C 下还原 3 小时, 获得催化剂 C-I-10。用 XRD
- 15 测定负载组分的晶粒尺寸为 13nm。

实施例 I-11

- 将拟薄水铝石粉体(比表面积 $276\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容 0.79 ml/g)使用含硝酸和硫酸的稀酸水捏合、挤成 4mm 粗的三叶草形状, 在 110°C 下干
- 20 燥 6h, 然后在 930°C 下焙烧 6h, 制成所需的载体, 调整硫酸用量以达到载体中 S 元素含量如表 I-1 所示。
- 将 15.2g 六水合硝酸镍(工业级, 纯度 98%) 和 25.2g 六水合硝酸钴(工业级, 纯度 98%)和 4.4g 高铈酸铵(纯度 99%)用水溶解为 176mL 溶液, 分两次用喷浸法将该混合溶液负载在获得的 100 g 载体上, 每次
- 25 喷浸后都在 120°C 下干燥 4 小时, 然后在 390°C 下焙烧 5 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 C-I-11。用 XRD 测定负载组分的晶粒尺寸为 19nm。

实施例 I-12

- 30 将拟薄水铝石粉体(比表面积 $260\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容 0.77 ml/g)使用含硝酸和磷酸的稀酸水捏合、挤成 4mm 粗的三叶草形状, 在 100°C 下干燥 12h, 然后在 860°C 下焙烧 9h, 制成所需的载体, 调整磷酸用量以达

到载体中 P 元素含量如表 I-1 所示。

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 180mL 溶液，分两次用喷浸法将该混合溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，
5 然后在 390℃ 下焙烧 5 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 C-I-12。用 XRD 测定负载组分的晶粒尺寸为 21nm。

实施例 I-13

10 将拟薄水铝石粉体（比表面积 257 m²/g，孔容 0.76 ml/g）使用含硝酸和硼酸的稀酸水捏合、挤成 3mm 粗的三叶草形状，在 120℃ 下干燥 8h，然后在 850℃ 下焙烧 6h，制成所需的载体，调整硼酸用量以达到载体中 B 元素含量如表 I-1 所示。

将 151.7g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）和 12.5g 六水合硝酸镧（分析纯）和 18.2g 六水合硝酸锌（分析纯）用水溶解为 184mL
15 溶液，分两次用喷浸法将该混合溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 4 小时，然后在 370℃ 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，最后在 430℃ 下还原 4 小时，获得催化剂 C-I-13。用 XRD 测定负载组分的晶粒尺寸为 12nm。

20

实施例 I-14

按照实施例 I-5 的方法制备催化剂，不同的是硫酸的添加量使得载体中的硫元素含量如表 I-1 所示，获得催化剂 C-I-14。用 XRD 测定负载组分的晶粒尺寸为 16nm。

25

实施例 I-15

按照实施例 I-5 的方法制备催化剂，不同的是载体焙烧温度为 800℃，时间为 2h，获得催化剂 C-I-15。用 XRD 测定负载组分的晶粒尺寸为 14nm。

30

实施例 I-16

按照实施例 I-5 的方法制备催化剂，不同的是在捏合时加入硅溶

胶，硅溶胶用量以达到载体中 Al_2O_3 的质量与 SiO_2 的质量比为 66:34。获得催化剂 C-I-16。用 XRD 测定负载组分的晶粒尺寸为 16nm。

实施例 I-17

- 5 将 ZSM-5 (比表面积 $338\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 0.61ml/g 、结晶度 97.9%、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=60$) 使用含硝酸、硫酸和磷酸的稀酸水捏合、挤成直径 3mm 齿状球，在 120°C 下干燥 6h，然后在 880°C 下焙烧 4h，制成所需的载体，调整磷酸、硫酸用量以达到载体中 P 元素含量和 S 元素含量如表 I-1 所示。
- 10 催化剂浸渍方法与实施例 I-8 相同，获得催化剂 C-I-17。用 XRD 测定负载组分的晶粒尺寸为 14nm。

对比例 I-1

- 按照实施例 I-12 中的方法，不同之处在于，制备载体时的焙烧温
15 度为 700°C ，焙烧时间为 5h。获得催化剂 D-I-1。

对比例 I-2

- 按照实施例 I-12 的方法，不同之处在于，制备载体时的焙烧温度为 550°C ，焙烧时间为 3h，且调整磷酸用量以达到载体中 P 元素含量
20 如表 I-1 所示。获得催化剂 D-I-2。

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（即以除掺杂元素以外的成分计（例如，拟薄水铝石为载体源时以 Al_2O_3 计）的载体）的含量表示；通过探针吸附光谱法（表征 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的百分比（也即 L 酸占比））、 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 I-1 所示。
- 25

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		相对含量， g		载体 氮吸 附量， mmol /g	载体 L 酸 占比	载体 比表 面积， m ² /g	载体 孔隙， ml/g	不同孔径的孔的孔容占 比， %		
	种类	相对含 量， g	活性金属组分	金属助剂					比， %		
									< 7.5 nm	≥7.5n m 且 < 9 nm	> 27nm
实施 例 I-1	B	1	Co 30	0	0.38	98	202	0.92	8	9.5	2
实施 例 I-2	F	1.12	Ni 35	Mo 2	0.39	96	178	0.86	10	14	1
实施 例 I-3	P	1.8	Co 10	Mn 3.1/Cu 2.9	0.45	95	163	0.79	13	15	1.2
实施 例 I-4	S	1.5	Ni 25	0	0.43	99	188	0.88	7	10	2.9
实施 例 I-5	S	1.2	Co 12/Ni 8	Re 2	0.41	100	193	0.93	6	8.8	2.5
实施 例 I-6	Se	0.08	Co 25	0	0.31	93	180	0.76	6	16	1.5
实施 例 I-7	B	0.25	Co 20	Ag 0.8	0.36	100	182	0.85	12	16	0.6
实施 例 I-8	P+S	0.3+0.2	Ni 28	Ce 0.84/Zn3.16	0.35	96	200	0.92	9	13	1.5
实施 例 I-9	S	0.8	Co 20/Ni 10	0	0.39	99	153	0.73	13	19	4.1
实施 例 I-10	P+F	0.2+0.1	Co 40	La 2	0.33	100	129	0.55	18	18	1.8
实施 例 I-11	S	0.3	Co5/Ni 3	Re 3	0.31	100	176	0.87	8	15	2.3
实施 例 I-12	P	2.6	Co 20	Cu 5	0.56	98	192	0.79	15	16	0.5

实施 例 I-13	B	0.07	Ni 30	La 4/Zn 4	0.3	98	190	0.92	10	11	2.6
实施 例 I-14	S	2.5	Co 12/Ni8	Re 2	0.55	100	190	0.94	6	8.9	2.7
实施 例 I-15	S	1.2	Co 12/Ni 8	Re 2	0.42	91	199	0.96	7	10	2.4
实施 例 I-16	S	1.2	Co 12/Ni 8	Re 2	0.38	100	162	0.75	19	18	1.6
实施 例 I-17	P+S	0.3+0.2	Ni 28	Ce0.84/Zn 3.16	0.45	100	209	0.49	10	20	0.2
对比 例 I-1	P	2.6	Co 20	Cu 5	0.61	81	216	0.86	18	16	3.6
对比 例 I-2	P	0.5	Co 20	Cu 5	0.23	77	242	0.92	23	10	1.5

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，经预热至 150℃ 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
- 比为 3：12：1，1,6-己二醇的液相体积空速为 0.45 h⁻¹，在反应器进行催化胺化反应，反应温度 198℃，反应压力 9.5MPa，反应 200h 时对反应液取样分析，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。

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

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

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 $\times 2$ ，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）。

表 I-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
C-I-1	91	49.2	20.3	27.5	3
C-I-2	92	50.1	19.2	27.8	2.9
C-I-3	93	51	19.2	26.7	3.1
C-I-4	91	48.9	20.1	27.8	3.2
C-I-5	94	51.6	20.5	24.9	3
C-I-6	91	48.8	21.2	26.8	3.2
C-I-7	93	52.4	18.6	26.2	2.8
C-I-8	94	52.6	18.5	25.8	3.1
C-I-9	89	47.9	19.9	28.2	4
C-I-10	84	45.3	21.1	29.1	4.5
C-I-11	83	48.2	18.2	29.8	3.8
C-I-12	90	46.8	19.3	29.7	4.2
C-I-13	87	45.9	18.4	31.8	3.9
C-I-14	83	46.8	19.6	28.7	4.9
C-I-15	78	45.7	18.4	32.2	3.7
C-I-16	80	44.9	19.8	32	3.3
D-I-1	66	34.9	20.1	36.5	8.5
D-I-2	69	30.8	22.3	32.7	14.2

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

测试例 I-3

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 1,3-丙二醇临氢胺化制备 1,3-丙二胺的方法。

 将实施例 I-3 制备的催化剂 C-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 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
10 热至 120℃后进入反应器上端，用计量泵将 1,3-丙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：1,3-丙二醇的摩尔比为 3：9：1，1,3-丙二醇的液相体积空速为 0.4 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 I-2），分析结果如表 I-3 所示。

15

表 I-3 测试例 I-3 的结果

连续反应时间	1,3-丙二醇转化率，%	选择性，%		
		1,3-丙二胺	3-氨基丙醇	其他
200h	75.0	84.1	14.0	1.9
1000h	75.3	84.8	13.3	1.8

测试例 I-4

20 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氢胺化制备乙胺的方法。

 将实施例 I-3 制备的催化剂 C-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 1.8 MPa，然后用计量泵将氨计量后送入反应系统，经预
25 热至 125℃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 0.6h⁻¹，在反应器进行催化胺化反应，反应温度 180℃，反应压力 1.8MPa，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

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
200h	98.95	27.4	47.3	24.8	0.5
1000h	98.78	27.9	47.1	24.4	0.5

5 在同样的工艺条件下使用催化剂 D-I-1 和 D-I-2 进行测试，由分析结果得知对比催化剂 D-I-1 和 D-I-2 的其他组分比较多，选择性分别是 0.8%和 1.2%，并且在长周期考核试验（考核周期 200h）中发现，催化剂 D-I-1 和 D-I-2 的失活速率相对较快。在考核 200 小时后，催化剂 C-I-3、催化剂 D-I-1 和 D-I-2 的积碳量不同，后二者明显多于催化剂
10 C-I-3，催化剂 C-I-3 的比表面积和孔容下降不明显（小于 2%），而催化剂 D-I-1 和 D-I-2 的比表面积分别下降 7%和 9%，孔容分别下降 9%和 10%，说明积碳堵塞了孔道。

实施例 II 系列

15 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述。以下 II 系列的实施例中，拟薄水铝石粉体的干基（Al₂O₃）含量为 70 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

20 将拟薄水铝石粉体（比表面积 380 m²/g，孔容 1.09 ml/g）使用含 5vol%硝酸和 3.5vol%磷酸的稀酸水捏合、挤成条状，在 120℃下干燥 10h，然后在 850℃下焙烧 4h，制成所需的载体，具体参数见表 II-1。

 将 141.56g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）用水溶解为 166mL 溶液，调节其 pH 值至 4.3，分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g
25 氧化铝载体上，每次喷浸后都在 120℃下干燥 8 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 3 小时，获得催化剂 C-II-1。

实施例 II-2

将拟薄水铝石粉体（比表面积 400 m²/g，孔容 1.15 ml/g）使用含 5vol%硝酸和 3vol%硼酸的稀酸水捏合、捏合过程加入硅溶胶挤成条状，在 120℃下干燥 12h，然后在 900℃下焙烧 4h，制成所需的载体，具体
5 参数见表 II-1，拟薄水铝石粉体和硅溶胶的用量使得载体中 Al₂O₃ 与 SiO₂ 的重量比为 4:1。

将 176.38g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）用水溶解为 160 mL 溶液，调节其 pH 值至 3.9，分两次用湿浸法将溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次湿浸后都在 120℃下干燥 6 小时，然后在 390℃下焙烧 4
10 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 460℃下还原 5 小时，获得催化剂 C-II-2。

实施例 II-3

将拟薄水铝石粉体（比表面积 395 m²/g，孔容 1.19 ml/g）使用 2vol% 的稀硝酸和 2vol%硫酸的稀酸水捏合、挤成 4mm 齿状球，在 150℃下干燥 8h，然后在 950℃下焙烧 3.5h，制成所需的载体，具体参数见表 II-1。

将 75.59g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）和 27.36 g 50wt%硝酸锰溶液用水溶解为 138 mL 溶液，调节其 pH 值至 4.4，分两次用喷浸
20 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 2 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 400℃下还原 8 小时，获得催化剂 C-II-3。

实施例 II-4

25 将拟薄水铝石粉体（比表面积 395 m²/g，孔容 1.05 ml/g）使用含 5vol%硝酸和 3vol%硼酸的稀酸水捏合、挤成条状，在 120℃下干燥 18h，然后在 1010℃下焙烧 4.5h，制成所需的载体，具体参数见表 II-1。

将 60.47g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、50.56g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）和 0.73g 高铈酸铵（纯度 99%）用水溶解为
30 120mL 溶液，调节其 pH 值至 4.3，分两次用等体积浸渍法将该溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次浸渍后都在 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 450℃下还原 6 小时，获得催化剂 C-II-4。

实施例 II-5

将拟薄水铝石粉体（比表面积 382m²/g，孔容 1.09ml/g）使用含
5 5vol%硝酸和 2vol%硫酸的稀酸水捏合、挤成直径 4mm 齿状球，在 120℃
下干燥 10h，然后在 820℃下焙烧 10h，制成所需的载体，具体参数
见表 II-1。

将 192.12g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）和 3.94g 硝酸银用
水溶解为 182 mL 溶液，调节其 pH 值至 4.6，分两次用喷浸法将硝酸钴
10 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 480℃下还原 3 小时，获得催化剂 C-II-5。

实施例 II-6

15 将拟薄水铝石粉体（比表面积 375m²/g，孔容 1.19 ml/g）使用含
5vol%硝酸和 3.5vol%磷酸的稀酸水捏合、挤成齿状球在 120℃下干燥
15h，然后在 880℃下焙烧 5.5h，制成所需的载体，具体参数见表 II-1。

将 100.79g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）和 14.56 g 硝酸锌
（分析纯）用水溶解为 154mL 溶液，调节其 pH 值至 5.1，分两次用喷
20 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 6 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
C-II-6。

25 实施例 II-7

将拟薄水铝石粉体（比表面积 342m²/g，孔容 0.78 ml/g），使用含
5vol%硝酸和 3.5vol%磷酸的稀酸水捏合、挤成齿状球，在 120℃下干
燥 10h，然后在 930℃下焙烧 4.5h，制成所需的载体，具体参数见表 II-1。

将 120.94g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）和 9.28g 五水合硝
30 酸铋（分析纯）用水溶解为 102mL 溶液，调节其 pH 值至 4.9，分两次
用湿浸法将该溶液负载在获得的 100 g 载体上，每次湿浸后都在 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 4 小时，获得催化剂 C-II-7。

实施例 II-8

- 5 将拟薄水铝石粉体（比表面积 280 m²/g，孔容 0.89 ml/g）使用含 5vol%硝酸、2vol%氢氟酸和 0.5wt%硝酸铈的稀酸水捏合、挤成齿状球，在 120℃下干燥 20h，然后在 980℃下焙烧 12h，制成所需的载体，具体参数见表 II-1。

- 10 将 202.23g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）和 13.65g 六水合硝酸锌（分析纯）用水溶解为 128 mL 溶液，调节其 pH 值至 3.7，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 10 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 410℃下还原 6 小时，获得催化剂 C-II-8。

15

实施例 II-9

- 20 将拟薄水铝石粉体（比表面积 380 m²/g，孔容 1.09 ml/g）使用含 5vol%硝酸和 3.5vol%磷酸的稀酸水捏合、捏合过程加入硅溶胶挤成条状，在 120℃下干燥 10h，然后在 850℃下焙烧 4h，制成所需的载体，具体参数见表 II-1，拟薄水铝石粉体和硅溶胶的用量使得载体中 Al₂O₃ 与 SiO₂ 的重量比为 9:1。

- 25 将 75.59g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、六水合硝酸镍 50.56g（工业级，纯度 98%）和 29.31g 50wt%硝酸锰溶液用水溶解为 106mL 溶液，调节其 pH 值至 4.0，分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 氧化铝载体上，每次喷浸后都在 120℃下干燥 8 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 5 小时，获得催化剂 C-II-9。

实施例 II-10

- 30 将拟薄水铝石粉体（比表面积 369 m²/g，孔容 1.15ml/g）使用含 5vol%硝酸和 3vol%硫酸的稀酸水捏合、挤成条状，在 120℃下干燥 15h，然后在 1010℃下焙烧 6.5h，制成所需的载体，具体参数见表 II-1。

将 35.39g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）和 2.18 g 高铈酸铵（纯度 99%）用水溶解为 164 mL 溶液，调节其 pH 值至 5.3，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 6 小时，然后在 350℃ 下焙烧 4 小时，然后用氢气逐渐升温还原，
5 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 C-II-10。

对比例 II-1

按照实施例 II-3 的方法制备催化剂，不同的是，载体制备过程中
10 不加入硫酸，且不调整浸渍用溶液的 pH 值（自然 pH 值约为 7），获得催化剂 D-II-1。

对比例 II-2

按照实施例 II-3 的方法制备催化剂，不同的是，硫酸的用量使得
15 载体中的 S 含量如表 II-1 所示，且不调整浸渍用溶液的 pH 值（自然 pH 值约为 7），获得催化剂 D-II-2。

对比例 II-3

按照实施例 II-3 的方法制备催化剂，不同的是，硫酸的用量使得
20 载体中的 S 含量如表 II-1 所示，制备载体时的焙烧温度为 650℃，焙烧时间为 4h，且不调整浸渍用溶液的 pH 值（自然 pH 值约为 7），获得催化剂 D-II-3。

测试例 II-1

25 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 的基质的含量表示；通过探针吸附光谱法、NH₃-TPD、BET 氮吸附脱附法方法对以上制备的载体进行表征，通过 XRD 测定催化剂中活性金属组分的晶粒尺寸，结果如表 II-1 所示。

30

表 II-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		晶粒 尺寸, nm	氨吸 附量, mmol/ g	L 酸占 比	比表 面积, m ² /g	孔容, ml/g	等电 点
	种 类	相对 含量, g	活性金属 组分	金属助剂						
实施例 II-1	P	0.88	Ni 28	/	8	0.35	92	189	0.88	4.2
实施例 II-2	B	1.58	Co 35	/	6.9	0.4	95	168	0.85	3.8
实施例 II-3	S	0.4	Co 15	Mn 4.2	6.3	0.35	90	155	0.74	4.3
实施例 II-4	B	3.41	Co 12 Ni10	Re 0.5	5.5	0.42	100	138	0.65	4.2
实施例 II-5	S	0.97	Ni 38	Ag 2.5	7.2	0.35	97	185	0.96	4.5
实施例 II-6	S	4	Co 20	Zn 3.2	7	0.46	92	176	0.82	5.0
实施例 II-7	P	0.08	Co 24	Bi 4	5.2	0.3	96	169	0.56	4.8
实施例 II-8	F+Se	0.05	Ni 40	Zn 3	8.3	0.25	90	150	0.69	3.6
实施例 II-9	S	5	Ni 10 Co15	Mn 4.5	9.6	0.64	88	125	0.58	3.9
实施例 II-10	P	4.21	Ni 7	Re 1.5	8.8	0.56	95	116	0.87	5.2
对比例 II-1	/	0	Co 15	Mn 4.2	20.2	0.72	80	212	0.91	4.0
对比例 II-2	S	5.5	Co 15	Mn 4.2	11.4	0.75	65	227	0.99	4.5
对比例 II-3	S	0.2	Co 15	Mn 4.2	9.6	0.23	72	246	1.03	4.2

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
5 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，
使用氢气在 250℃下活化 4 小时，然后降温至 160℃，用氢气将系统压
力升高至 11 MPa，然后用计量泵将氨计量后送入反应系统，经预热至
170℃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
10 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 4：10：1，1,6-己二醇的液相体积空速为 0.4 h⁻¹，在反应器进
行催化胺化反应，反应温度 185℃，反应压力 11MPa，反应 20h 时对反
应液取样分析，分析结果列于表 II-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 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
C-II-1	Co/Al ₂ O ₃	90.7	50.4	20.5	26.0	3.1
C-II-2	Ni/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	91.2	46.9	21.1	28.6	3.4
C-II-3	Co-Mn/Al ₂ O ₃	92.3	51.2	19.3	26.3	3.2
C-II-4	Co-Ni-Re/Al ₂ O ₃	90.9	50.8	25.5	20.8	2.9
C-II-5	Ni-Ag/ Al ₂ O ₃	91.5	52.8	16.8	27.6	2.8
C-II-6	Co-Zn/Al ₂ O ₃	91.9	52.1	16.9	28.2	2.8
C-II-7	Co-Bi/Al ₂ O ₃	90.6	49.7	19.8	27.5	3.0
C-II-8	Ni-Zn/Al ₂ O ₃	89.4	47.7	20.3	28.3	3.7
C-II-9	Co-Ni-Mn/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	88.9	48.2	18.9	29.4	3.5
C-II-10	Co-Re/Al ₂ O ₃	88.5	47.9	24.6	23.6	3.9
D-II-1	Co-Mn/Al ₂ O ₃	72.6	44.3	28.9	21.0	5.8
D-II-2	Co-Mn/Al ₂ O ₃	85.2	40.6	29.7	21.9	7.8
D-II-3	Co-Mn/Al ₂ O ₃	82.1	37.6	30.2	22.8	9.4

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

10

测试例 II-3

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乙醇胺临氢胺化制备乙二胺的方法。

15 将实施例 II-3 制备的催化剂 C-II-3 量取 100 毫升装在固定床反应器中，使用氢气在 250℃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 165℃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 3：10：1，乙醇胺的液相体积空速为 0.75 h⁻¹，在反应器进行催化胺化反应，反应温度 205℃，反应压力 8MPa，反应稳定后，反应液取样分析（分析
5 条件和转化率、选择性计算方法类似测试例 II-2），分析结果如表 II-3 所示。

表 II-3 测试例 II-3 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
20	90.7	58.20	23.70	7.45	9.55	0.50	0.40	0.20
500	91.0	58.30	23.80	7.35	9.40	0.55	0.40	0.20

在同样的工艺条件下使用催化剂 D-II-1 至 D-II-4 进行测试，由分析结果得知对比催化剂 D-II-1 至 D-II-4 的其他组分比较多，并且在长周期考核试验中发现，催化剂 D-II-1 至 D-II-4 的选择性和转化率均降低，失活速率相对较快。在考核 500 小时后，催化剂 C-II-3 与催化剂 D-II-1 至 D-II-4 的积碳量不同，后者明显多于催化剂 C-II-3，催化剂
15 C-II-3 的比表面积和孔容下降不明显（小于 2%），而催化剂 D-II-1 至 D-II-4 的比表面积分别下降 19%、16%、18%和 16%，孔容分别下降 20%、18%、19%和 18%，说明其积碳量较大，堵塞了孔道。

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 III-1

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 315m²/g，孔容 0.96 ml/g，粉体中相对于每 100g 的氧化铝，P 元素质量为 3.6g），使用含
25

5vol%硝酸的稀酸水捏合、挤成直径 5mm 条状，切成 4mm 长短，在 120℃下干燥 8h，然后在 760℃下焙烧 5h，制成载体。

- 将 186.5g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）用水溶解为 142mL 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，每次
5 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 C-III-1。

实施例 III-2

- 10 将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 295m²/g，孔容 0.93 ml/g，粉体中相对于每 100g 的氧化铝，B 元素质量为 0.8g），使用含 5vol%硝酸的稀酸水捏合，混匀后挤成 3mm 粗的三叶草形状，在 100℃下干燥 15h，然后在 930℃下焙烧 4h，制成载体。

- 将 151.7g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）用水溶解为 158mL
15 溶液，分两次用喷浸法将硝酸镍溶液负载在获得的 100 g 上述载体上，每次喷浸后都在 100℃下干燥 8 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 C-III-2。

20 实施例 III-3

- 将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 278m²/g，孔容 0.85 ml/g，粉体中相对于每 100g 的氧化铝，S 元素质量为 0.4g），用含 3.5vol% 硝酸的稀酸水捏合，捏合过程中添加硅溶胶，混匀后挤成直径 4mm 齿状球，在 150℃下干燥 6h，然后在 980℃下焙烧 3h，制成载体，调整
25 硅溶胶的用量，以达到载体中氧化铝质量与二氧化硅质量之比为 4:1。

- 将 68.92g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）用水溶解为 112mL 溶液，分两次用喷浸法将硝酸钴溶液负载在获得的 100 g 氧化铝载体上，每次喷浸后都在 110℃下干燥 8 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 460℃
30 下还原 2 小时，获得催化剂 C-III-3。

实施例 III-4

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 $325\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 1.12ml/g ，粉体中相对于每 100g 的氧化铝，F 元素质量为 2.2g ）和分子筛粉体（ZSM-5，南开大学催化剂厂， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=45$ （摩尔比））混合均匀，然后使用含 $5\text{vol}\%$ 硝酸的稀酸水捏合、挤成直径 5mm 条状，
5 切成 4mm 长短，在 80°C 下干燥 20h ，然后在 730°C 下焙烧 8h ，制成所需的载体，调整分子筛 ZSM-5 粉体的用量，已达到载体中源自拟薄水铝石的氧化铝含量占总载体质量的 90% 。

将 126g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98% ）用水溶解为 202mL 溶液，分两次用喷浸法将硝酸钴溶液负载在获得的 100g 氧化铝载体
10 上，每次喷浸后都在 90°C 下干燥 20 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 C-III-4。

实施例 III-5

15 将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 $260\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 0.82ml/g ，粉体中相对于每 100g 的氧化铝，P 元素质量为 0.6g ）用含硝酸和硼酸的稀酸水捏合、挤成 3mm 粗的三叶草形状，在 100°C 下干燥 8h ，然后在 1005°C 下焙烧 3h ，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，硼酸的用量为 2.29g ，稀酸水中
20 硝酸浓度为 $5\text{vol}\%$ 。

将 75.6g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98% ）用水溶解为 122mL 溶液，分两次用喷浸法将硝酸钴溶液负载在获得的 100g 上述载体上，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
25 还原 3 小时，获得催化剂 C-III-5。

实施例 III-6

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 $345\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 1.09ml/g ，粉体中相对于每 100g 的氧化铝，B 元素质量为 0.02g ）用含
30 硝酸和硫酸的稀酸水捏合、挤成直径 4mm 齿状球，在 120°C 下干燥 10h ，然后在 750°C 下焙烧 12h ，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，硫酸的用量为 0.24g ，稀酸水中硝酸浓

度为 5vol%。

将 126.4g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）用水溶解为 184 mL 溶液，分两次用喷浸法将硝酸镍溶液负载在获得的 100 g 上述载体上，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 5 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 C-III-6。

实施例 III-7

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 320m²/g，孔容 10 0.93ml/g，粉体中相对于每 100g 的氧化铝，S 元素质量为 0.1g）用含硝酸和磷酸的稀酸水捏合、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 Al₂O₃ 计的拟薄水铝石粉体，磷酸的用量为 6.01g。稀酸水中硝酸浓度为 5vol%。

15 将 296.85g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）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 氧化铝载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 5 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 C-III-7。

20

实施例 III-8

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 295m²/g，孔容 0.88ml/g，粉体中相对于每 100g 的氧化铝，S 元素质量为 0.2g）用含 5vol% 硝酸的稀酸水捏合、挤成直径 4mm 齿状球，在 90℃ 下干燥 18h， 25 然后在 810℃ 下焙烧 8h，制成所需的载体。

将 100.8g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）用水溶解为 134mL 溶液，分两次用喷浸法将上述溶液负载在获得的 100 g 上述载体上，每次喷浸后都在 100℃ 下干燥 8 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 420℃ 下 30 还原 3 小时，获得催化剂 C-III-8。

实施例 III-9

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 $340\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 1.18ml/g ，粉体中相对于每 100g 的氧化铝，F 元素质量为 0.12g ）用含 $5\text{vol}\%$ 硝酸的稀酸水捏合、捏合过程加入硅溶胶挤成 3mm 粗的圆柱形状，在 100°C 下干燥 16h ，然后在 850°C 下焙烧 6h ，制成所需的载体，
5 调整硅溶胶的用量，以达到载体中氧化铝质量与二氧化硅质量之比为 $73:27$ 。

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 178 mL 溶液，分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 上述载体上，每次喷浸后都在 120°C 下干燥 4 小时，然后在 360
10 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 4 小时，然后用氢气还原，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 C-III-9。

实施例 III-10

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 $310\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 0.92ml/g ，粉体中相对于每 100g 的氧化铝，S 元素质量为 1.4g ）用含 $5\text{vol}\%$ 硝酸的稀酸水捏合、挤成直径 5mm 条状，在 100°C 下干燥 12h ，然后在 760°C 下焙烧 10h ，制成所需的载体。

将 126g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98% ）和 13.7g 六水合硝酸锌（分析纯）用水溶解为 172 mL 溶液，分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 上述载体上，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，升温还原速率为 $20^\circ\text{C}/\text{小时}$ ，最后在 420°C 下还原 3 小时，获得催化剂 C-III-10。
20

实施例 III-11

25 将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 $305\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容 0.94ml/g ，粉体中相对于每 100g 的氧化铝，P 元素质量为 1.55g ）用含 $5\text{vol}\%$ 硝酸的稀酸水捏合、挤成直径 5mm 条状，在 120°C 下干燥 6h ，然后在 860°C 下焙烧 5h ，制成所需的载体。

30 将 141.1g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98% ）和 19.5g 50% 质量浓度的硝酸锰水溶液用水溶解为 168mL 溶液，分两次用喷浸法将溶液负载在获得的 100 g 上述载体上，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，升温还原速率

为 20℃/小时，最后在 420℃下还原 3 小时，获得催化剂 C-III-11。

对比例 III-1

按照实施例 III-8 的方法制备催化剂，不同的是，使用 S 元素含量
5 不同的拟薄水铝石粉体使得 S 元素的含量如表 III-1 所示，且制备载体时焙烧的温度为 700℃，焙烧的时间为 4h，获得催化剂 D-III-1。

对比例 III-2

按照实施例 III-8 的方法制备催化剂，不同的是，使用不含杂元素
10 的拟薄水铝石粉体（比表面积 224m²/g，孔容 0.95ml/g），获得催化剂 D-III-2。

对比例 III-3

按照实施例 III-8 的方法制备催化剂，不同的是，使用 S 元素含量
15 不同的拟薄水铝石粉体使得 S 元素的含量如表 1 所示，且制备载体时焙烧的温度为 500℃，焙烧的时间为 4h，获得催化剂 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
20 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；
通过探针吸附光谱法、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	掺杂元素		相对含量, g		< 7nm 的孔占 比 (%)	7-27 nm 孔占比 (%)	比表面 积, m ² /g	孔容, ml/g	L 酸占 比, %
	种 类	相对含量, g	活性 金属 组分	金属助 剂					
实施例 III-1	P	3.6	Co 37	—	7	68	150	0.71	85
实施例 III-2	B	0.8	Ni 30	—	5	66	158	0.79	92
实施例 III-3	S	0.32	Co 12	—	8	70	152	0.58	95
实施例 III-4	F	1.98	Co 25	—	2	66	180	1.01	86
实施例 III-5	P+B	0.6+0.4	Co 15	—	9	73	132	0.61	98
实施例 III-6	B+S	0.02+0.08	Ni 25	—	3	65	195	0.92	88
实施例 III-7	S+P	0.1+1.9	Co 37	—	3	74	169	0.69	88
实施例 III-8	S	0.2	Co 20	—	4	76	161	0.62	91
实施例 III-9	F	0.09	Co 35	Ag 0.8	4	66	188	0.89	92
实施例 III-10	S	1.4	Co 25	Zn 3	2	69	178	0.86	87
实施例 III-11	P	1.55	Co 28	Mn 3	4	68	172	0.84	92
对比例 III-1	S	0.04	Co 20	—	21	48.5	202	0.79	82
对比例 III-2	-	0	Co 20	—	15	56	142	0.65	79
对比例 III-3	S	4.5	Co 20	—	8	41	215	0.76	71

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
5 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，
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 10MPa，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，用计量泵将加热熔化的 1,6-己二醇送入反应
10 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 3：10：1，1,6-己二醇的液相体积空速为 0.45 h⁻¹，在反应器进
行催化胺化反应，反应温度 190℃，反应压力 10MPa，反应 240h 时对
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。

5

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	转化率，%	产物选择性，%			
			己二胺	环己亚胺	氨基己醇	其它
C-III-1	Co/Al ₂ O ₃	90.2	48.5	20.9	27.4	3.2
C-III-2	Ni/Al ₂ O ₃	91.1	50.2	21.5	24.9	3.4
C-III-3	Co/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	89.3	46.1	18.9	32.2	2.8
C-III-4	Co/Al ₂ O ₃ -ZSM-5	87.9	47.2	21.5	27.9	3.4
C-III-5	Co/ Al ₂ O ₃	92.2	46.3	20.8	29.8	3.1
C-III-6	Ni/Al ₂ O ₃	88.4	48.7	19.3	28.6	3.4
C-III-7	Co/Al ₂ O ₃	93.4	52.5	22.6	21.6	3.3
C-III-8	Co/Al ₂ O ₃	93.1	49.2	20.5	27.1	3.2
C-III-9	Co-Ag/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	93.6	49.6	21.8	26	2.6
C-III-10	Co-Zn/Al ₂ O ₃	90.5	47.8	20.6	28.7	2.9
C-III-11	Co-Mn/Al ₂ O ₃	91.6	48.9	21.5	26.6	3
D-III-1	Co/Al ₂ O ₃	66.3	32.6	25.2	31.0	11.2
D-III-2	Co/Al ₂ O ₃	62.5	37.6	24.6	28.3	9.5
D-III-3	Co/Al ₂ O ₃	74.8	34.9	28.1	24.7	12.3

表格中“其它”是指含有 12 个碳原子的胺，如果生成量较大，较难从孔道中扩散出来，造成孔道堵塞，积碳量也随之增加，从而催化剂活性衰减较快。在考核 240 小时后，卸出料的催化剂经热重分析，催化剂 D-III-1、D-III-2 和 D-III-3 的积碳量是 C-III-1 至 C-III-11 催化剂的至少两倍以上。

经 1000 小时考核发现，催化剂 C-III-1 至 C-III-11 的催化活性下降不明显，即持续使用 1000 小时后，其转化率和选择性相比于 240h 时

并无明显降低。而催化剂 D-III-1、D-III-2 和 D-III-3 的转化率分别下降了 29%、32%和 35%，己二胺的选择性分别下降 15.1%、12.8%和 16.3%。

测试例 III-3

5 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乙醇临氢胺化制备乙胺的方法。

将实施例 III-8 制备的催化剂 C-III-8 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 1.6 MPa，然后用计量泵将氨计量后送入反应系统，经
10 预热至 135℃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 3：8：1，乙醇的液相体积空速为 0.45 h⁻¹，在反应器进行催化胺化反应，反应温度 170℃，反应压力 1.6MPa，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 III-2），分析结果如表 III-3
15 所示。

表 III-3 测试例 III-3 的结果

评价时间	乙醇转化率，%	选择性，%			
		一乙胺	二乙胺	三乙胺	其它
240h	98.7	24.9	51.2	23.7	0.2
1000h	98.5	25.1	51.1	23.6	0.2

测试例 III-4

20 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丙酮临氢胺化制备异丙胺的方法。

将实施例 III-10 制备的催化剂 C-III-10 量取 100 毫升装在固定床反应器中，使用氢气在 200℃下活化 2 小时，然后降温至 145℃，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，
25 经预热至 110℃后进入反应器上端，用计量泵将丙酮送入反应器上端，氢气经气体质量流量计稳定送入，氢气：氨：丙酮的摩尔比为 3：6：1，丙酮的液相体积空速为 0.4 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 III-2），分析结果如表 III-4 所示。

表 4 测试例 III-4 的结果

评价时间	丙酮转化率，%	选择性，%			
		一异丙胺	二异丙胺	异丙醇	其它
240h	99.65	80.3	1.56	18.1	0.02
1000h	99.59	80.6	1.35	18.0	0.02

5

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（ Al_2O_3 ）含量为 70 重量%；硅溶胶购自青岛海洋化工有限公司，型号为 JN-40。

10

实施例 IV-1

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 $288 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容 0.91 ml/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 0.22g）使用含 5vol% 的硝酸的稀酸水捏合、挤成直径 5mm 条状，切成 4mm 长短，在 120°C 下干燥 8h，然后在 550°C 下焙烧 6h。将 32.1g 六水合硝酸镁（分析纯）用水溶解为 85ml 溶液，用喷浸法将硝酸镁水溶液负载在上述 100g 焙烧后的产物上，然后在 100°C 下干燥 10h，再在 820°C 下焙烧 5h，制成所需的载体。

15

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 1.16g 五水合硝酸铋（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上述获得的载体上，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 C-IV-1。

25

实施例 IV-2

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 $285 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容 0.93 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) 用含 5vol% 硝酸的稀酸水捏合、挤成 3mm 粗的三叶草形状，在 120℃ 下干燥 15h，然后在 520℃ 下焙烧 8h。将 11.8g 四水合硝酸钙（分析纯）用水溶解为 91ml 溶液，用喷浸法将硝酸钙水溶液负载在上述 100g 焙烧后的产物上，然后在 110℃ 下干燥 10h，再在 800℃ 下焙烧 6h，制成所需的载体。

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 1.16g 五水合硝酸铋（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上述获得的载体上，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 C-IV-2。

实施例 IV-3

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 285 m²/g，孔容 0.9 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 0.23g) 用含 5vol% 硝酸的稀酸水捏合，混匀后挤成直径 5mm 条状，切成 4mm 长短，在 120℃ 下干燥 8h，然后在 550℃ 下焙烧 6h。将 32.1g 六水合硝酸镁（分析纯）用水溶解为 85ml 溶液，用喷浸法将硝酸镁水溶液负载在上述 100g 焙烧后的产物上，然后在 100℃ 下干燥 10h，再在 820℃ 下焙烧 5h，制成所需的载体。

将 45.4g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、6.83g 六水合硝酸锌（分析纯）和 1.16g 五水合硝酸铋（分析纯）用水溶解为 146ml 溶液，分两次用喷浸法将该溶液负载在上述获得的载体上，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 C-IV-3。

实施例 IV-4

采用实施例 IV-1 中的方法制备载体，不同的是，将拟薄水铝石粉体与分子筛粉体（ZSM-5，南开大学催化剂厂，SiO₂/Al₂O₃=45（摩尔比））混合均匀，调整分子筛 ZSM-5 粉体的用量，以达到载体中源自拟薄水铝石的氧化铝含量占总载体质量的 85%。

将 176.4g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、4.55g 六水合硝酸
锌（分析纯）和 2.32g 五水合硝酸铋（分析纯）用水溶解为 178mL 溶
液，分两次用喷浸法将该溶液负载在上述获得的载体上，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
5 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 C-IV-4。

实施例 IV-5

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 258 m²/g，孔容
10 0.65ml/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）用含 4.5vol% 硝酸的稀酸水捏合、
挤成 4mm 粗的三叶草形状，在 100℃ 下干燥 18h，然后在 560℃ 下焙烧
5h。将 11.8g 四水合硝酸钙（分析纯）用水溶解为 73ml 溶液，用喷浸
法将硝酸钙水溶液负载在上述 100g 焙烧后的产物上，然后在 120℃ 下
15 干燥 10h，再在 970℃ 下焙烧 6h，制成所需的载体。

将 75.6g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、4.55g 六水合硝酸
锌（分析纯）和 2.32g 五水合硝酸铋（分析纯）用水溶解为 124 mL 溶
液，分两次用喷浸法将该溶液负载在上述获得的载体上，每次喷浸后
都在 100℃ 下干燥 10 小时，然后在 388℃ 下焙烧 4 小时。然后用氢气
20 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 C-IV-5。

实施例 IV-6

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 318 m²/g，孔容
25 0.93ml/g，拟薄水铝石粉体中含掺杂元素 B，相对 100g 的以 Al₂O₃ 计的
拟薄水铝石粉体，含有 B 元素 3.66g）用含 5vol% 硝酸的稀酸水捏合，
捏合过程中添加硅溶胶（JN-40，青岛海洋化工有限公司），混匀后挤
成直径 3.5mm 齿状球，在 120℃ 下干燥 4h，然后在 630℃ 下焙烧 5h。
将 7.6g 硝酸钡（分析纯）用水溶解为 88ml 溶液，用喷浸法将硝酸钡水
30 溶液负载在上述 100g 焙烧后的产物上，然后在 100℃ 下干燥 12h，再
在 880℃ 下焙烧 3h，制成所需的载体。调整硅溶胶的用量，以达到载
体中氧化铝质量与二氧化硅质量之比为 4: 1。

将 126.4g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）、4.55g 六水合硝酸锌（分析纯）和 2.32g 五水合硝酸铋（分析纯）用水溶解为 160mL 溶液，分两次用喷浸法将该溶液负载在上述获得的载体上，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 420℃ 下还原 3.5 小时，获得催化剂 C-IV-6。

实施例 IV-7

采用实施例 IV-1 中制备的载体。

10 将 201.6g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、6.83g 六水合硝酸锌（分析纯）和 1.16g 五水合硝酸铋（分析纯）用水溶解为 150mL 溶液，分两次用喷浸法将该溶液负载在上述获得的载体上，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，
15 获得催化剂 C-IV-7。

实施例 IV-8

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 290 m²/g，孔容 0.78ml/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 0.88g）用含 4.5vol% 硝酸的稀酸水捏合，捏合过程中添加硅溶胶，混匀后挤成 4mm 粗的三叶草形状，在 80℃ 下干燥 20h，然后在 550℃ 下焙烧 7h。将 17.7g 四水合硝酸钙（分析纯）用水溶解为 84ml 溶液，用喷浸法将硝酸钙水溶液负载在上述 100g 焙烧后的产物上，然后在 120℃ 下干燥 10h，再在 900℃ 下焙烧 4h，制成
20 所需的载体。调整硅溶胶的用量，以达到载体中氧化铝质量与二氧化硅质量之比为 86: 14。
25

将 100.8g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、2.88g 六水合硝酸锌（分析纯）和 3.48g 五水合硝酸铋（分析纯）用水溶解为 152 mL 溶液，分两次用喷浸法将该溶液负载在上述获得的载体上，每次喷浸后
30 都在 100℃ 下干燥 10 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 4 小时，获得催化剂 C-IV-8。

实施例 IV-9

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 320 m²/g，孔容 0.95ml/g，拟薄水铝石粉体中含掺杂元素 F，相对 100g 的以 Al₂O₃ 计的拟薄水铝石粉体，含有 F 元素 0.82g）用含 5.2vol% 硝酸的稀酸水捏合，捏合过程中添加硅溶胶，混匀后挤成 3mm 粗的三叶草形状，在 100℃ 下干燥 8h，然后在 620℃ 下焙烧 4h。将 3.8g 硝酸钡（分析纯）用水溶解为 83ml 溶液，用喷浸法将硝酸钡水溶液负载在上述 100g 焙烧后的产物上，然后在 120℃ 下干燥 8h，再在 950℃ 下焙烧 5h，制成所需的载体。调整硅溶胶的用量，以达到载体中氧化铝质量与二氧化硅质量之比为 89: 11。

将 176.4g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、2.88g 六水合硝酸锌（分析纯）和 3.48g 五水合硝酸铋（分析纯）用水溶解为 160mL 溶液，分两次用喷浸法将该溶液负载在上述获得的载体上，每次喷浸后都在 110℃ 下干燥 8 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 420℃ 下还原 4.5 小时，获得催化剂 C-IV-9。

实施例 IV-10

将硫酸铝法制备的拟薄水铝石粉体（比表面积 291m²/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 Al₂O₃ 计的拟薄水铝石粉体，含有 S 元素 0.95g）用含 4vol% 硝酸的稀酸水捏合，然后挤成 3.5mm 粗的三叶草形状，在 100℃ 下干燥 8h，然后在 600℃ 下焙烧 5h。将 42.7g 六水合硝酸镁（分析纯）用水溶解为 92ml 溶液，用喷浸法将硝酸镁水溶液负载在上述 100g 焙烧后的产物上，然后在 120℃ 下干燥 8h，再在 830℃ 下焙烧 8h，制成所需的载体。

将 226.8g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）、2.88g 六水合硝酸锌（分析纯）和 4.64g 五水合硝酸铋（分析纯）用水溶解为 172mL 溶液，分两次用喷浸法将该溶液负载在上述获得的载体上，每次喷浸后都在 120℃ 下干燥 6 小时，然后在 400℃ 下焙烧 4 小时。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 4.5 小时，获得催化剂 C-IV-10。

实施例 IV-11

采用实施例 IV-1 中的方法制备催化剂，不同的是，采用的拟薄水铝石粉体中掺杂元素 P，相对 100g 的以 Al_2O_3 计的拟薄水铝石粉体，
5 含有 P 元素 4.3g。获得催化剂 C-IV-11。

实施例 IV-12

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 $286\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容为 0.93ml/g ，获得
10 催化剂 C-IV-12。

实施例 IV-13

按照实施例 IV-2 的方法制备催化剂，不同的是，第二焙烧温度为 1200°C ，获得催化剂 C-IV-13。

15

对比例 IV-1

按照实施例 IV-5 的方法制备催化剂，不同的是，将硝酸钙水溶液替换为等体积的水，且用于喷浸载体的溶液的制备方法为：将 151.7g 六水合硝酸镍（工业级，纯度 98%）用水溶解为 158mL 溶液，使制得
20 的催化剂中仅负载镍作为活性金属组分。获得催化剂 D-IV-1。

对比例 IV-2

按照实施例 IV-3 的方法制备催化剂，不同的是，用于喷浸载体的溶液的制备方法为：将 45.4g 六水合硝酸钴（工业级，纯度 98%）和
25 1.16g 五水合硝酸铋（分析纯）用水溶解为 148 mL 溶液。获得催化剂 D-IV-2。

对比例 IV-3

按照实施例 IV-1 的方法制备催化剂，不同的是，载体焙烧温度为
30 将硝酸锌替换为 8.5g 的三水合硝酸铜，获得催化剂 D-IV-3。

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，除载体外的元素（离子）含量均以相对 100g 的基质的重量表示；通过通过探针吸附光谱法、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。

5

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		< 7nm 的孔占 比, %	7-27 nm 孔 占比, %	比表面 积, m ² /g	孔容, ml/g	L 酸占 比, %
	种 类	相对 含 量, g	活性 金属 组分	金属助剂					
实施例 IV-1	P	0.22	Co 37	Mg 3/Zn 1.5/Bi 0.5	2	75	165	0.74	87
实施例 IV-2	B	0.53	Ni 30	Ca 2/Zn 1.5/Bi 0.5	3	72	163	0.78	89
实施例 IV-3	P	0.23	Co 9	Mg 3/Zn 1.5/Bi 0.5	2	73	164	0.73	88
实施例 IV-4	P	0.19	Co 35	Mg 6/Zn 1/Bi 1	4	76	172	0.79	87
实施例 IV-5	P	0.18	Co 15	Ca 2/Zn 1/Bi 1	5	73	139	0.62	85
实施例 IV-6	B	2.93	Ni 25	Ba 4/Zn 1/Bi 1	1	70	190	0.8	94
实施例 IV-7	P	0.22	Co 40	Mg 3/Zn 1.5/Bi 0.5	2	74	165	0.75	87
实施例 IV-8	S	0.76	Co 20	Ca 3/Zn 0.5/Bi 1.5	4	76	168	0.66	94
实施例 IV-9	F	0.73	Co 35	Ba 2/Zn 0.5/Bi 1.5	2	74	191	0.81	93
实施例 IV-10	S	0.95	Co 45	Mg 4/Zn 0.5/Bi 2	3	71	182	0.86	95
实施例 IV-11	P	4.30	Co 37	Mg 3/Zn 1.5/Bi 0.5	3	73	163	0.73	92
实施例 IV-12	无	无	Ni 30	Ca 2/Zn 1.5/Bi 0.5	4	72	166	0.79	85
实施例 IV-13	B	0.53	Ni 30	Ca 2/Zn 1.5/Bi 0.5	10	63	128	0.54	87
对比例 IV-1	P	0.18	Ni 15	无	6	70	145	0.61	78
对比例 IV-2	P	0.23	Co 9	Mg 3/Bi 0.5	3	73	151	0.70	65
对比例 IV-3	P	0.22	Co 37	Mg 3/Cu 3/Bi 0.5	4	80	165	0.74	74

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。

- 5 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 172℃，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 3：18：1，1,6-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 195℃，反应压力 12.5MPa，反应稳定后，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。

- 15 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
C-IV-1	Co-Mg-Zn-Bi/Al ₂ O ₃	96	68.8	15.2	13.4	2.6
C-IV-2	Ni-Ca-Zn-Bi/Al ₂ O ₃	95	66.2	17	14	2.8
C-IV-3	Co-Mg-Zn-Bi/Al ₂ O ₃	90	63.5	18.5	15	3
C-IV-4	Co-Mg-Zn-Bi/Al ₂ O ₃ -ZSM-5	93	58.5	18.5	19.6	3.4
C-IV-5	Co-Ca-Zn-Bi/ Al ₂ O ₃	94	63.9	17.8	15.2	3.1
C-IV-6	Ni-Ba-Zn-Bi/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	93	62.7	18.1	16.4	2.8
C-IV-7	Co-Mg-Zn-Bi/Al ₂ O ₃	90	64.3	19.2	13.6	2.9
C-IV-8	Co-Ca-Zn-Bi/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	94	63.7	17.6	15.5	3.2
C-IV-9	Co-Ba-Zn-Bi/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	95	64.3	16.8	16.1	2.8
C-IV-10	Co-Mg-Zn-Bi/Al ₂ O ₃	90	60.6	19.7	16.1	3.6
C-IV-11	Co-Mg-Zn-Bi/Al ₂ O ₃	89	57.2	20.3	18	4.5

C-IV-12	Ni-Ca-Zn-Bi/Al ₂ O ₃	88	56.1	21.3	18.8	3.8
C-IV-13	Ni-Ca-Zn-Bi/Al ₂ O ₃	88	55.7	21.9	18.3	4.1
D-IV-1	Ni /Al ₂ O ₃	84	48.2	26.2	20.5	5.1
D-IV-2	Co-Mg-Bi/Al ₂ O ₃	82	49.2	24.8	21.1	4.9
D-IV-3	Co-Mg-Cu-Bi/Al ₂ O ₃	75	38.9	27.8	25.5	7.8

从上表看出, 催化剂 D-IV-1 至 D-IV-3 在相同工艺条件下转化率较低, 说明其活性比本申请的催化剂 C-IV-1 至 C-IV-13 低; 而催化剂 D-IV-1 至 D-IV-3 的己二胺选择性也比 C-IV-1 至 C-IV-13 低, 其它组分的选择性反而较高, 说明反应物质在催化剂 D-IV-1 至 D-IV-3 上不容易脱附, 发生进一步反应生成其它副产物。

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乙醇临氢胺化制备乙胺的方法。

将实施例 IV-3 制备的催化剂 C-IV-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 173℃, 用氢气将系统压力升高至 1.65 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 0.5 h⁻¹, 在反应器进行催化胺化反应, 反应温度 178℃, 反应压力 1.6MPa, 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 IV-2), 分析结果如表 IV-3 所示。

表 IV-3 测试例 IV-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
20h	98.83	28.1	46.8	24.4	0.7
500h	98.81	28.1	47.2	24.1	0.6

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 C-IV-2, C-IV-9, 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 500h 的试验，对比分析了反应 20h 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 500h 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	氨基乙醇	其它
反应 20h	C-IV-2	Ni-Ca-Zn-Bi/Al ₂ O ₃	95	66.2	17	14	2.8
	C-IV-9	Co-Ba-Zn-Bi/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	95	64.3	16.8	16.1	2.8
	D-IV-1	Ni/Al ₂ O ₃	84	48.2	26.2	20.5	5.1
	D-IV-2	Co-Mg-Bi/Al ₂ O ₃	82	49.2	24.8	21.1	4.9
	D-IV-3	Co-Mg-Cu-Bi/Al ₂ O ₃	75	38.9	27.8	25.5	7.8
反应 500h 后	C-IV-2	Ni-Ca-Zn-Bi/Al ₂ O ₃	94	66.1	16.9	14.1	2.9
	C-IV-9	Co-Ba-Zn-Bi/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	94	64	16.5	16.5	3
	D-IV-1	Ni /Al ₂ O ₃	71	41.2	24.1	27.9	6.8
	D-IV-2	Co-Mg-Bi/Al ₂ O ₃	63	42.3	22.6	27.3	7.8
	D-IV-3	Co-Mg-Cu-Bi/Al ₂ O ₃	49	32.6	20.9	36.2	10.3

在考核 500 小时后，催化剂 C-IV-2 和 C-IV-9 的活性和选择性变化不大，而对比催化剂 D-IV-1, D-IV-2, D-IV-3 的活性和选择性都表现出明显下降。表征各个催化剂的比表面积和孔容以及积碳量，发现催化剂 D-IV-1、D-IV-2、D-IV-3 的比表面积和孔容都下降较多，而本申请的催化剂 C-IV-2 和 C-IV-9 则基本不变（下降量在 2% 以下），并且催化剂 D-IV-1, D-IV-2, D-IV-3 积碳量也都比 C-IV-2 和 C-IV-9 多一倍以上。

测试例 IV-5

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、环己亚胺和氨基己醇混合料制备己二胺的方法。

将实施例 IV-3 制备的催化剂 C-IV-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 175℃，用氢气将系统压力升高至 14MPa，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 53wt% 1,6-己二醇、30wt% 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物质的量之和的摩尔比为 3：10：1，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 180℃，反应压力 14MPa，反应稳定后，反应液取样分析(分析条件和转化率、选择性计算方法同测试例 IV-2)，分析结果如表 IV-5 所示。

表 IV-5 测试例 IV-5 的结果

连续反应时间	1,6-己二醇	选择性，%			
	转化率，%	1,6-己二胺	环己亚胺	6-氨基-1-己醇	其他
20h	98.6	98.1	0.8	0.4	0.7
500h	98.3	98.0	0.8	0.4	0.8

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。

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合成有机胺的催化剂，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，其中所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 85%以上，优选 88%以上，更优选 90%以上，特别优选 92%以上。

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，其中所述基质选自氧化铝、氧化硅、分子筛、硅藻土、硅酸铝或者它们的组合，并且

所述掺杂元素为非金属元素，优选选自 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且不为氯，更优选选自硼、氟、磷、硫、硒或者它们的组合；

15 优选地，所述载体中的掺杂元素来自非金属酸根离子，所述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：

20 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%，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 0-8%；

所述载体中孔径小于 7.5 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比低于 20%，优选为 5-17%，孔径小于 9 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比低于 40%，孔径大于 27nm 的孔容占所述载体孔容的百分比低于 5%，优选为 0.5-5%，优选地，孔径大于等于 7.5nm 且小于 9 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 5-17%，孔径大于等于 9nm 且小于等于 27 nm 的孔容占所述载体孔容的百分比为 61-89.5%；

所述载体的氨吸附量为 0.25-0.65mmol/g，优选为 0.3-0.6mmol/g，更优选为 0.3-0.5mmol/g；

所述载体中氧化铝的含量占基质总量的 65 重量%以上，优选 70 重量%以上，更优选 75 重量%以上；

所述掺杂元素的含量占基质总量的 0.05-6 重量%，优选 0.05-5 重量%，更优选 0.05-4.5 重量%，特别优选 0.07-4 重量%；

所述载体的比表面积为 100-220 m²/g，优选 105-210 m²/g，更优选 110-210 m²/g，特别优选 120-210 m²/g；

5 所述载体的孔容为 0.4-1.1ml/g，优选 0.43-1.1ml/g，更优选 0.45-1.1ml/g，特别优选为 0.45-1ml/g；以及

所述载体的等电点为 3-6，优选为 3.5-5.5。

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 的基质，所述活性金属组分的含量为 5-45g，优选为 8-44g，更优选为 10-38g，特别优选为 15-37g，优选地所述活性金属组分的晶粒尺寸小于 10nm，更优选为 3-8nm。

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、Mn、Re、Cu、Ag、Au、Zn、La 和 Ce 的金属；

15 优选地，相对于每 100 克基质，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，

30 优选地，所述 VIIB 族金属选自锰、铈或其组合，所述 IB 族金属选自铜、银、金或其组合，所述 IIB 族金属为锌，和/或所述 VIB 族金属选自钼、钨或其组合。

7、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，所述金属助剂为至少一种 IIA 族金属、至少一种 IIB 族金属和至少一种 VA 族金属的组合，

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

5 优选地，以金属元素计，所述金属助剂中 IIA 族金属、IIB 族金属和 VA 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 IIA 族金属选自镁、钙、钡或者它们的组合，所述 IIB 族金属为锌，和/或所述 VA 族金属为铋。

8、制备权利要求 1-7 中任一项所述的催化剂的方法，包括如下步骤：
10

1) 提供含铝和/或硅的无机多孔载体，所述载体的 L 酸含量占 L 酸与 B 酸含量之和的 85%以上，优选 88%以上，更优选 90%以上，特别优选 92%以上；

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

15 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、或者干燥和焙烧的组合。

9、根据权利要求 8 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，
20

其中，所述基质选自氧化铝、氧化硅、分子筛、硅藻土、硅酸铝或者它们的组合，优选地，所述氧化铝的前驱体为具有 250-400m²/g、优选 255-360m²/g、更优选 255-340m²/g、特别优选 260-330m²/g 的比表面积和 0.5-1.3ml、优选 0.75-1.25ml/g、更优选 0.78-1.2ml/g，特别优选
25 0.78-1.1ml/g 的孔容的拟薄水铝石；

所述掺杂元素为非金属元素，优选选自 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且不为氯，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℃，时间为
30 6-20h；以及

优选地，步骤 1) 所述焙烧的条件包括：温度为 500-1120℃，例如 500-650℃，优选 700-1100℃，更优选 800-1050℃，时间为 2-20h。

10、根据权利要求 9 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非金属酸根离子的化合物，例如包含非金属酸根的无机酸和/或无机盐，所述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、硼酸铵、硼酸镁、氟化钾、氟化镁、氟化钴、氟化镍、氢氟酸、氟化氨、磷酸、磷酸铝、磷酸钾、磷酸二氢钾、磷酸氢钾、磷酸镁、磷酸钙、磷酸氨、硫酸、硫酸钴、硫酸镍、硫酸铝、硫酸钙、硫酸钾、硫酸镁、磷酸锶、硫酸锶、硒酸或者它们的组合。

11、根据权利要求 8-10 中任一项所述的方法，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，优选地所述浸渍液的 pH 值在 3.5-5.5 范围内。

12、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 1-7 中任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；

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。

13、根据权利要求 12 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 1-6: 2-35 : 1、优选 1-6 : 2-33 :

1、更优选 1-5 : 3-33 : 1, 温度为 105-230℃, 优选 110-220℃、更优选 110-210℃, 压力为 0.7-25MPa、优选 1-25MPa、更优选 1-22MPa、特别优选 1-17MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.06-1\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

14、根据权利要求 13 所述的方法, 其中:

5 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优选 1-4 : 2-9 : 1、更优选 1-4 : 2-8 : 1, 温度为 130-210℃、优选 130-208℃、更优选 130-200℃, 压力为 0.8-3.5MPa、优选 1-2.5MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$;

10 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℃、优选为 110-170℃、更优选为 110-160℃, 压力为 0.7-2.5MPa、优选为 1-2.5MPa、更优选为 1-2MPa, 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 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$;

15 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 : 3-23 : 1, 优选为 1-4 : 3-20 : 1, 更优选为 1-4 : 3-10 : 1, 温度为 130-200℃, 压力为 1-16MPa, 优选 1-13MPa, 更优选 1-11MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.06-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$;

20 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 0.3-5 : 2-35 : 1、优选 1-4 : 3-35 : 1、更优选 1-4 : 3-33 : 1, 特别优选 1-4 : 3-32 : 1, 温度为 130-230℃、优选 130-220℃、更优选 130-210℃, 压力为 1-25MPa、优选 1-22MPa、更优选 1-17MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.9\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 、优选 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$, 或者

25 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 : 3-35 : 1、优选 1-4 : 3-33 : 1、更优选 1-4 : 3-32 : 1, 温度 130-230℃, 优选 130-220℃、更优选 130-210℃, 压力为 1-22MPa, 优选 1-17MPa, 胺化原料的液相体积空速为 $0.1-0.9\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 、优选 $0.1-0.8\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。