

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01J 25/04

C07C209/48



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98813349.0

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1194815C

[22] 申请日 1998.12.23 [21] 申请号 98813349.0

[30] 优先权

[32] 1997.12.29 [33] FR [31] 97/16832

[86] 国际申请 PCT/FR1998/002856 1998.12.23

[87] 国际公布 WO1999/033561 法 1999.7.8

[85] 进入国家阶段日期 2000.7.27

[71] 专利权人 罗狄亚纤维与树脂中间体公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 V·博斯查特 P·莱康特

审查员 刘 东

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 加氢催化剂的再生方法和含腈功能  
团化合物的加氢方法

[57] 摘要

本发明涉及一种加氢催化剂的再生方法和使用一种至少含有该再生催化剂的催化剂进行加氢反应的方法。具体地说,是涉及一种用于含腈功能团的化合物全部或部分加氢为胺功能团的方法中的阮内型催化剂的再生方法。所述的方法在于用一种碱性溶液处理用过的催化剂和非必须地在剥离或除去催化剂上的杂质之前对所述的催化剂进行氢化。这样,本再生方法可恢复催化活性达到 100%。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 用于有机化合物的腈功能团转化为胺功能团的全部或部分氢化反应中的阮内催化剂型催化剂的再生方法，其特征在于它包括：将由加氢反应介质中分离出来的用过的催化剂，与一种碱性阴离子浓度为 0.01 mol/l 到 10mol/l 的碱性化合物的水溶液混合，保持混合物温度低于 130℃，接着用水或碱性水溶液洗涤处理过的催化剂，直到最终洗涤后水的 pH 值在 12 - 13 之间。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于所述的碱性水溶液为强碱或氨水溶液。

3. 权利要求 1 的方法，其特征在于所述的碱性水溶液为氢氧化钠、氢氧化锂或氢氧化铯溶液。

4. 权利要求 1-3 任一项的方法，其特征在于所述的洗涤是采用浓度为 0.01N-0.1N 的氢氧化钠溶液进行的。

5. 权利要求 1 的方法，其特征在于所述的用过的催化剂、用碱性溶液处理后和非必须经洗涤的催化剂或用过的催化剂 / 碱性水溶液混合物，在维持温度低于 130℃ 之前或之后，置于氢气气氛之中并使其温度低于 130℃ 的。

6. 权利要求 5 的方法，其特征在于对含有有待处理催化剂的混合物进行搅拌。

7. 权利要求 1 的方法，其特征在于所述的再生方法是以连续方式或间歇方式进行的。

8. 权利要求 1 的方法，其特征在于用过的催化剂在催化剂 / 碱性溶液混合物中的浓度为混合物重量的 5% 至 30%。

9. 权利要求 1 的方法，其特征在于所述的阮内金属型催化剂是选自含有阮内镍和阮内钴的组。

10. 权利要求 1 的方法，其特征在于所述的阮内催化剂含有一种掺杂元素，它选自元素周期表的 IIB、IVB、IIIB、VB、VIB、VIIB 和 VIII 族的元素所组成的组。

11. 权利要求 10 的方法，其特征在于所述的掺杂元素是选自含有钛、铬、钴、钒、钼、锰、锌、钨和铁的组。

12. 权利要求 1 的方法，其特征在于所述的催化剂是与一种碱性化合物结合用于加氢反应之中的。

## 加氢催化剂的再生方法和含腈功能团化合物的加氢方法

本发明涉及一种加氢催化剂的再生方法和使用一种至少含有该再生催化剂的催化剂进行加氢的方法。

本发明特别是涉及一种用于含腈功能团的化合物全部或部分加氢为胺功能团的方法中的阮内型催化剂的再生方法。

含腈功能团化合物转化为胺化合物的加氢反应,已经工业化生产有很长时间。

这样,六亚甲基二胺,它是一种特别用于制备聚六亚甲基己二酰二胺的化合物,也称作 PA66 和公知的“尼龙”,工业上是通过在阮内镍存在下己二腈的加氢来制备的。这种方法特别公开在美国专利 US3821305 中。其它的氢化腈或聚腈化合物为胺化合物的方法,公开在专利 US3372195、US2287219、US24490367、US3565957、US3998881、US4188146、US4235521、US42540592 和 W095/17959 中。

这些文献涉及了多种脂族、芳族、取代的、不取代的等腈类化合物的加氢反应。

这些专利还涉及到在溶剂、氢氧化钠和氨水存在进行的反应方法。它们一般是采用阮内型催化剂如阮内镍或阮内钴进行的。

这些阮内型催化剂的制备早已公开了,特别地公开在美国专利 US1638190 和 J. A. C. S. 54, 4116 (1932) 中。在 US2948887 中,公开的方法是采用镍、钼和铝合金为起始原料。

业已经有人提出,通过掺杂其它金属元素以改进其催化效果的阮内型加氢催化剂。例如,美国专利 US4153578 公开了一种含有钼的阮内镍催化剂。这种催化剂特别地是用来还原醛类为醇类。

用来氢化聚腈化合物通过还原某些腈功能团以得到含腈和胺功能团化合物的方法,也已经公开。一种改进的实施方法是脂族二腈如己二腈

的部分加氢即公知的半氢化作用，形成氨基腈如氨基己腈。这样，US4389348 公开了二腈与氢的半氢化作用转化为 $\omega$ -氨基腈，是在质子惰性的溶剂和氨水介质和在沉积有铈的基质载体存在下进行的。US5151543 公开了二腈转化为氨基腈的半氢化作用，溶剂与该二腈的摩尔比至少超过 2/1，包括液氨或一种含有无机碱的链烷醇，是在一种催化剂如阮内镍和阮内钴存在下进行的。

相似地，专利申请 W093/16034 公开了一种已二腈转化为氨基己腈的半氢化方法，是在阮内镍催化剂、一种碱和一种过渡金属配合物存在下进行的。

在这些所引用的文献中，减少催化剂的消耗这一问题，无论是通过更好地回收或者是通过循环使用，都没有得到重视。

在 US4429159 中，对于完全加氢反应情形，考虑了加氢催化剂的回收，它公开了一种采用碳酸盐预处理阮内镍催化剂以降低这种催化剂在六亚甲基二胺气流中的消耗。这样回收的催化剂在经水洗涤之后，可与新鲜催化剂混合重新使用。

在专利申请 W097/37964 和 W097/37963 中，也公开了用于半氢化方法中催化剂的再生方法。催化剂是在 150 - 400℃ 的温度和无任何液体或溶剂存在下，采用氨气流进行处理的。在采用氢进行再生处理之后，用水洗涤催化剂至 pH 值为中性，非必须地可用液氨进行调节。这些再生方法是采用高温处理方法，它将会引起催化剂的部分烧结。而且，这些方法不能恢复全部的催化活性，特别是当腈类化合物的氢化方法是在液体介质中进行的情形，尤其是在碱性化合物存在的情形下。

本发明的一个目的，是提供一种用来再生阮内催化剂型加氢催化剂的方法，它可恢复活性基本等价于新鲜催化剂的活性。

为此，本发明提供了一种用于有机化合物上腈功能团转化为胺功能团的全部或部分氢化反应中的阮内催化剂型催化剂的再生方法，其特征在于它包括：将由加氢反应介质中分离出来的用过的催化剂，与一种阴离子浓度大于 0.01 mol/l 的碱性化合物的水溶液混合，保持混合物温度低于 130℃，接着用水或碱性水溶液洗涤处理过的催化剂，直到最终洗涤后

水的 pH 值在 12 - 13 之间。

根据本发明的另一个优选的特征，再生催化剂的方法可包括对催化剂的氢化处理，是通过在低于 130℃ 温度下于氢气氛中对催化剂进行处理而实现的。

根据本发明，在维持用过的催化剂 / 碱性溶液混合物在反应温度之前，催化剂可置于氢气氛中。在此情形下，用过的催化剂的碱处理和氢化处理是同时进行的。

在另一实施方式中，催化剂是在与碱性水溶液的混合步骤之前进行氢化处理的。最后，也可以使经碱性溶液处理和非必须的洗涤后的催化剂进行氢化处理步骤。

考虑到费用和操作的便利，优选的方法是碱性溶液的处理与氢化处理是同时进行的。

下述的产品或操作条件的多种不同特征和限定，适用于上述提及的所有实施方式。

本发明的再生方式可以间歇方式或连续方式进行。

本发明的方法可以在低温下再生氢化或半氢化反应催化剂，从而可避免催化剂的退化，特别地，可避免阮内催化剂中所含有的金属元素掺杂效应的降低。

根据本发明，可采用上述方法进行再生的催化剂为阮内型催化剂，例如阮内镍和阮内钴。这些催化剂有利地可含有一种或多种其它的元素，它们通常称作掺杂剂，例如铬、钛、钼、钨、锰、钒、锆、铁、锌，更一般地该元素选自元素周期表的 IIB、IVB、IIIB、VB、VIB、VIIB 和 VIII 族。在这些掺杂元素中，铬、铁和 / 或钛或其混合物被认为是最为有利的，它们通常存在的浓度低于 10 重量%，优选是低于 5 重量%（相对于阮内镍或阮内钴金属）。

阮内催化剂常常含有痕量的金属存在于用来制备所述催化剂的合金中。因而，存在于这些催化剂中主要是铝。

根据本发明的一个优选特征，用来处理催化剂的碱性水溶液，为一种强碱溶液或氨水。该碱性化合物优选在水中具有高的溶解度。

要说明的是，氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂或氢氧化铯作为碱性化合物是合适的。

在这种碱性溶液中阴离子的浓度，有利地是在 0.01 N-10 N 之间，优选是在 0.02 N-7 N。

碱性溶液中催化剂的浓度，相对于反应介质，为 5 重量% - 30 重量% 之间。

在包括用氢处理的变动方案中，反应介质可由所述的碱性溶液和催化剂组成，也可仅由用过的催化剂组成，也可由经碱性溶液处理过的和非必须洗涤过的催化剂组成。反应器内氢气的分压有利地大于  $10^5$  Pa。

接着加热反应介质至温度低于  $130^\circ\text{C}$ ，优选是在  $100 - 130^\circ\text{C}$  之间，加热时间视实验和该方法预校正情况而定。该时间的数量级为几个小时，有利地是在 1 小时至 10 小时之间。

为了实现与反应器内所含氢的交换，有利地是对反应介质进行搅拌。不必多说，其它的供氢方法，例如起泡方法或填充塔，也可用来实现没有远离本发明的处理方法。不过，本发明的一个优点就在于，它可获得一种具有高的再生效率的高效处理方法，而不需要采用复杂的方法以促进氢与催化剂之间的接触。

催化剂在经过碱性溶液处理和非必须的氢化处理之后，催化剂可采用常用的浓缩方法或分离方法，例如过滤、滗析、离心、蒸发等方法，从介质中析出或在介质中浓缩。这样分离出来的催化剂或浓缩的催化剂，经过一个洗涤步骤以部分除去碱性溶液和全部的杂质和那些可能会限制催化剂活性的化合物。

该洗涤操作可采用水或稀的碱性溶液进行。其理由是该洗涤操作可用来除去全部的杂质，但必须要保持催化剂的 pH 值高于 12，有利地是在 12 - 13 之间。该 pH 可通过测定洗涤后水的 pH 值而进行监控。

这样，在一个优选的实施方式中，特别地，当再生方法是以连续方式进行时，该洗涤溶液是浓度为 0.01 N-0.1 N 的碱性溶液。

经这样再生的催化剂可单独使用或与新鲜催化剂混合，用于含腈功能团化合物的氢化反应。

本发明的一个目的是,提供一种氢化含有至少一个腈功能团的化合物为胺化合物的方法,例如专利 W095/19959 所述的方法。

这种方法主要在于加入该腈化合物到一种反应介质中,该腈化合物的浓度为反应介质总重量的 0.001 重量% - 30 重量%。

反应介质为一种液体介质,它含有至少一种溶剂。这种反应介质有利地含有水,其优选数量是低于或等于 50%,优选是在 0.1 - 15 重量%。

除了水之外,也可含有醇和/或胺类溶剂,如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、二元醇、多元醇、二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺。当有水存在时,每份重量的水有 2 - 4 份重量的这种溶剂。

在一个优选实施方式中,反应介质也可含有作为氢化方法目标的胺。这样,对于已二腈氢化为六亚甲基二胺反应,该反应是在六亚甲基二胺的存在下进行的。

胺的浓度,相对于反应介质中溶剂的总重量,为 50 - 99 重量%。

如果催化剂为阮内型催化剂时,反应介质有利地含有一种碱性化合物。

这种碱性物质的浓度大于 0.1 摩尔/千克催化剂,优选是在 0.1 - 10 摩尔/千克。

氢化反应是通过维持反应室内氢在合适压力即有利地在 0.1 MPa-10 MPa 之间,和反应介质温度低于 150℃ 优选是低于或等于 100℃ 下进行的。

上述方法是为了说明本发明的。本发明也可采用其它的方法,例如加氢反应是在氨存在下进行的。

本发明的一个目的,是还提供一种含有至少两个腈功能团化合物的半氢化方法,其中的至少一个腈功能团被还原为胺功能团。

这类方法特别地是用于氨基腈化合物的合成,它可通过环化水解得到内酰胺。这些内酰胺是制备均聚酰胺的单体。

因此,一种工业化应用是制备己内酰胺,它是聚酰胺 6 的单体,可通过已二腈的半氢化反应转化为氨基己腈接着环化水解该化合物,从而得到己内酰胺。

这种方法具体公开在专利申请 W093/16034, W093/12073 和



US4248799 中。这种方法是采用阮内镍作为催化剂的。

因此，在此方法中，己二腈是加入到一种含有强碱和 / 或氨水、氢、阮内镍催化剂和一种过渡金属络合物的反应介质中。该反应介质可含有一种溶剂如醇。

催化剂可分散在反应介质中，也可装载在固定床上。

在另一实施方式中，阮内催化剂（镍或钴）可用碱性的烷氧化物进行处理，它可以用于在无水和在质子惰性溶剂如四氢呋喃、二氧杂环乙烷、脂族二胺、醇类或醚类存在下进行的加氢反应。

半氢化反应也可采用阮内催化剂，如含有如前所述的掺杂元素的阮内镍。

在此方法中，加氢介质含有相对于反应介质中液体化合物总量的至少 0.5 重量%含量的水、加氢反应形成的氨基腈和 / 或二胺和未反应的腈化合物。该反应介质还可含有一种强的无机碱，即碱性氢氧化物，其浓度为 0.1 mol/kg 催化剂。

在这些方法中，催化剂可由新鲜催化剂和根据本发明方法再生的催化剂所组成的混合物组成。它也可仅采用再生的催化剂。

可采用本发明方法进行全部或部分还原的腈化合物，作为实例，它们可为含有 1 - 12 个碳原子的直链或支链脂族链的  $\alpha, \omega$  - 二腈化合物如己二腈、甲基戊二腈、乙基丁二腈、丙二腈、丁二腈、戊二腈或者这些化合物的混合物。

一般地，可采用本发明方法再生的催化剂有利地，是与用于氢化腈化合物方法中碱性化合物结合使用。

本发明的其它优点和细节在的实施例中将变得更为清楚，它们是仅作为向导而不是对本发明的限定。

实施例 1: 用于己二腈 (ADN) 加氢为六亚甲基二胺 (HMD) 反应的阮内镍催化剂的再生

己二腈 (ADN) 的加氢反应是在碱性氢氧化物如 KOH 和 / 或 NaOH 存在下采用基于阮内镍 50 (掺杂有 1.8% Cr 和 1% Fe) 催化剂，按照专利 W095/17959 所述的方法进行的。

当催化剂的活性不再能够满足已二腈加氢反应的需要时,就将它从反应介质中出来,以便采用本发明的方法对其进行再生。在本实施例中的处理的催化剂,其活性为新鲜催化剂活性的30%。

催化剂的活性是采用下述的标准催化试验进行确定的:

取1-2克阮内镍膏,用50毫升蒸馏水洗涤6次。在比重瓶中准确称量0.40克催化剂。将所述的催化剂引入到150毫升的不锈钢反应釜中,它配带有搅拌系统、加热系统、用来引入氢和反应试剂的装置和用来测量和监控温度和压力的装置。约0.4克水与催化剂一起输入到反应釜中(这个数量是考虑到42克由90%的HMD和10%水组成的反应溶剂重量组成)。HMD、水和氢氧化钾(占反应混合物的重量比为0.05%,即0.8 mol KOH/kg Ni)在氢气氛下装填到反应釜中。用氮和氢净化反应釜。接着加热到80℃,采用氢罐维持氢压力为25巴。接通位于所述罐中的用来记录氢压力的系统,快速地注入6克AND。监测加氢反应直到氢消耗完为止。

使用该再生后的用过的催化剂所获得的加氢初始速率,与新鲜阮内镍50催化剂的加氢反应速率进行比较,催化剂的活性由下式给出:

催化剂活性 = 催化剂初始速率 × 100 / 新鲜阮内镍 50 的初始速率

上述的用过的催化剂与6N的氢氧化钠溶液混合,得到具有下列组成的混合物,以质量表示为:18/82 Ni/6 N NaOH。

将此混合物装填到500毫升的圆底烧瓶中,于105℃下搅拌回流3小时。

接着用水洗涤催化剂至其pH等于约12.5,以防止铝酸钠以氢氧化铝的形式沉淀,这样就可避免催化剂在贮存阶段的活性降低。通过测量洗涤后水的pH对pH值进行监控。

催化剂用于HMD制备的活性为30%,经再生后其活性等于90%。

实施例2: 用于已二腈(ADN)半氢化转化为氨基已腈(ACN)反应的阮内镍催化剂的再生

用于如专利W093/16034所述条件下进行的已二腈半氢化转化为氨基已腈反应的催化剂,为一种阮内镍催化剂,它与实施例1中所述的催化剂相同。

回收的用过的催化剂的活性等于新鲜催化剂活性的 10%。

这种催化剂与 0.05 N 的氢氧化钠溶液混合，得到用过的催化剂 / 液体相的重量比等于 20 / 80。

将此混合物引入到 1.3 升的不锈钢反应釜中，它与前述的 150 毫升反应釜具有相似的配置。

用氢加压反应器至压力为 20 巴，以 500 rpm 的转速搅拌并加热到 120 °C。如果在再生条件下氢的溶解性充足的话，则高的气相 / 液相转移是不必要的。在 120 °C 下经 1 小时后，在氢气氛下快速冷却反应器，并移走液相 / 固相混合物。

接着用 0.05 N 的 NaOH 连续地洗涤催化剂。

催化剂在再生前的活性为 10%，经再生后其活性等于新鲜催化剂的活性，即约为 100%。

实施例 3: 用于己二腈 (ADN) 加氢转化为六亚甲基己二胺 (HMD) 反应的阮内镍催化剂的再生

实施例 1 的用过的催化剂，采用如实施例 2 所述的方法进行再生，不同之处在于氢氧化钠溶液的浓度为 3 N，而不是 0.05 N。

再生后的催化剂活性等于新鲜催化剂的活性。

实施例 4: 用于己二腈 (ADN) 半氢化转化为氨基己腈 (ACN) 和六亚甲基二胺反应的阮内镍催化剂的再生

用于如 US5151543 中所述的己二腈加氢转化 HMD 和 CAN 反应中的催化剂，采用如上述实施例 2 所述的方法进行再生。

从 CAN 的合成反应中得到的用过的催化剂和从 HMD 的合成反应中得到的用过的催化剂，它们的活性分别为 30% 和 10%，经再生之后，其活性等于新鲜催化剂的活性。