



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109734601 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 12

(21) 申请号 201910075212.9

(22) 申请日 2019.01.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109734601 A

(43) 申请公布日 2019.05.10

(73) 专利权人 浙江师范大学
地址 321001 浙江省金华市迎宾大道688号

(72) 发明人 陈兴坤 丁云杰 陈芳 黄传奇

(74) 专利代理机构 杭州奥创知识产权代理有限公司 33272
代理人 杨嘉芳

(51) Int. Cl.
C07C 209/16 (2006.01)
C07C 211/11 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 104693037 A, 2015.06.10

US 4111840 A, 1978.09.05

CN 101875014 A, 2010.11.03

US 2012/0232293 A1, 2012.09.13

CN 106810454 A, 2017.06.09

CN 103547559 A, 2014.01.29

余秦伟 等. 改性HZSM-5催化胺化异丙醇胺合成1,2-丙二胺.《化工进展》.2014,第33卷(第8期),第2060-2065页.

Lei Ma等.Effect of Re promoter on the structure and catalytic performance of Ni-Re/Al2O3 catalysts for the reductive amination of monoethanolamine.《RSC Adv.》.2018,第8卷第8152-8163页.

Lei Ma等.Role of ReOx Species in Ni-Re/Al2O3 Catalyst for Amination of Monoethanolamine.《J.Phys.Chem.C》.2018,第122卷第23011-23025页.

审查员 柴伟

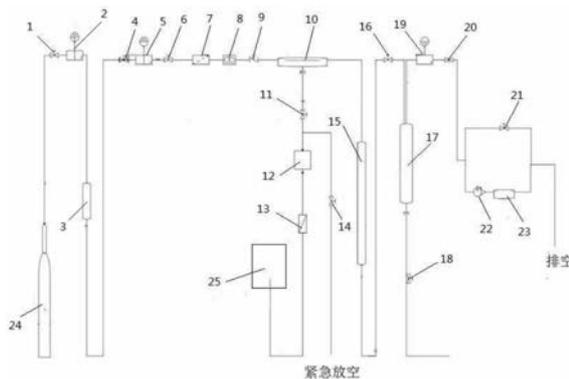
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种制备1,3-丙二胺的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备1,3-丙二胺的方法,将液氨和3-氨基丙醇按比例混合后,在氢气、催化剂存在下,控制反应温度100~250℃,反应压力1~30MPa的条件下反应得到1,3-丙二胺;所述催化剂为负载型多相固体催化剂。本发明首次采用了绿色化工产品3-氨基丙醇为原料制取1,3-丙二胺,该方法克服了现有1,3-丙二胺生产技术中存在的原料污染毒性大、价格昂贵等问题;此外,以3-氨基丙醇为原料一步法直接氨化合成1,3-丙二胺,提高了反应体系目标产物选择性,降低了装置一次性投资和运营生产成本。



1. 一种制备1,3-丙二胺的方法,其特征在于:将液氨和3-氨基丙醇按比例混合后,在氢气、催化剂存在下,控制反应温度100~250℃,反应压力1~30MPa的条件下反应得到1,3-丙二胺,所述催化剂为负载型多相固体催化剂,

所述负载型多相固体催化剂由主活性组分、助剂和载体组成,所述主活性组分为Ni、Co或Cu中的一种;所述载体为三氧化二铝;所述助剂为B、Cr、Re、Mn、Mg、Zn、Mo或La的金属单质或氧化物的一种或两种以上,

所述三氧化二铝为溶胶,

该催化剂使用蒸氨沉淀与浸渍法的结合制备得到,

所述催化剂在使用前进行氢气还原法活化处理。

2. 根据权利要求1所述制备1,3-丙二胺的方法,其特征在于:所述液氨与3-氨基丙醇的摩尔用量比为1:1~30:1。

3. 根据权利要求1所述制备1,3-丙二胺的方法,其特征在于:所述3-氨基丙醇的液体体积空速为0.05~6h⁻¹。

4. 根据权利要求1所述制备1,3-丙二胺的方法,其特征在于:所述氢气在反应体系中的摩尔百分含量为0.1~20%。

5. 根据权利要求1所述制备1,3-丙二胺的方法,其特征在于:所述主活性组分的质量百分含量为0.5%~40%,助剂的质量百分含量为0.1%~20%,余量为载体。

6. 根据权利要求5所述制备1,3-丙二胺的方法,其特征在于:所述主活性组分的质量百分含量为10%~25%,助剂的质量百分含量为0.1%~10%。

7. 根据权利要求1所述制备1,3-丙二胺的方法,其特征在于:所述催化剂在使用前进行氢气还原法活化处理时的处理压力为0.05~1.0MPa,温度为180~800℃,氢气空速为300~5000h⁻¹,时间为3~100 h。

8. 根据权利要求1所述制备1,3-丙二胺的方法,其特征在于:该反应所用反应器为固定床或浆态床。

一种制备1,3-丙二胺的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备1,3-丙二胺的方法,属于化工合成技术领域。

背景技术

[0002] 1,3-丙二胺是低级脂肪族胺,属极性化合物,氮原子上有未共用电子对具有亲核性,容易与一些亲电性化合物发生反应。由于1,3-丙二胺化学性质活泼,广泛应用于医药、农药、染料、涂料、石油化工、半导体制造和高分子化工等行业,是十分重要的精细化工原料和化工中间体。随着社会经济的发展,1,3-丙二胺的应用范围和市场规模不断扩大,但目前国内生产能力有限,主要依赖进口。

[0003] 目前,1,3-丙二胺的制备方法主要有卤代烃氨解法、丙二醇氨解法和丙烯腈氨化还原法。

[0004] 卤代烃氨解法(Ru 2226191)为釜式反应,设备腐蚀严重,副产物多,1,3-丙二胺选择性不超过30%,产品分离困难,生产成本低,逐渐被淘汰。

[0005] 专利CN201310662271.9公开了一种1,3-丙二醇在固定床反应器中催化氨化制备1,3-丙二胺的方法,1,3-丙二胺选择性高于80%时,转化率不超过66%;升高温度后,转化率上升,但选择性下降;时空收率小于0.5g/gcat·h。在此合成1,3-丙二胺专利中也未见催化剂寿命的报道。专利CN201711293181.1公开了一种固定床反应器1,3-丙二醇催化氨化合成1,3-丙二胺的方法,该催化剂能够稳定1000h以上,但是催化剂选择性比较低,高沸点副产物难以分离,其制备的产品纯度比较低。因此,1,3-丙二醇氨化催化剂存在难以用于连续生产或活性低、选择性低的问题,工业应用价值低。

[0006] 专利CN101817752研究了丙烯腈氨化还原法制备1,3-丙二胺,主要是将丙烯腈先与氨化剂反应制备3-氨基丙腈,再经氢化还原得到1,3-丙二胺。该方法第一步反应在固定床反应器中进行,第二套加氢反应在反应釜中进行,不仅需要两套反应装置,一次设备装置投资大生产成本低,而且用到丙烯腈,对环境有严重危害,对水体造成污染,限制其实现大规模工业化运行。

[0007] 从目前已有的专利和文献来看,1,3-丙二胺的制备方法中存在着目标产物选择性差,催化体系稳定性差,原料毒性大和生产成本高等特点。因此,针对1,3-丙二胺的合成研究对于填补国内技术空白和实现大规模连续工业化生产有重要意义。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是,提供一种1,3-丙二胺的新制备方法,提高了1,3-丙二胺的选择性,可连续运行,工艺简单。

[0009] 为了解决上述技术问题,本发明一种制备1,3-丙二胺的方法,将液氨和3-氨基丙醇按比例混合后,在氢气、催化剂存在下,控制反应温度100~250℃,反应压力1~30MPa的条件下反应得到1,3-丙二胺,优选反应温度为120~200℃,优选反应压力为2~18MPa;所述催化剂为负载型多相固体催化剂。

[0010] 进一步地,所述负载型多相固体催化剂,包括主活性组分和载体,或包括主活性组分、助剂和载体,所述主活性组分为Ni、Co或Cu中的一种;所述载体为二氧化硅或三氧化二铝的一种或两种;所述助剂为B、Cr、Re、Mn、Mg、Zn、Mo或La的金属单质或氧化物的一种或两种以上。该催化剂可以使用本领域中熟知的浸渍法制备,也可以使用蒸氨沉淀与浸渍法的结合制备。

[0011] 进一步地,所述液氨与3-氨基丙醇的摩尔用量比为1:1~30:1,优选为5:1~20:1。

[0012] 进一步地,所述3-氨基丙醇的液体体积空速为 $0.05\sim 6\text{h}^{-1}$,优选为 $0.1\sim 2.0\text{h}^{-1}$ 。

[0013] 进一步地,所述氢气在反应体系中的摩尔百分含量为0.1~20%,优选为0.5~10%。

[0014] 进一步地,所述主活性组分的质量百分含量为0.5%~40%,助剂的质量百分含量为0%~20%,余量为载体。

[0015] 进一步地,所述主活性组分的质量百分含量为10%~25%,助剂的质量百分含量为0.1%~10%。

[0016] 进一步地,所述催化剂在使用前进行氢气还原法活化处理,处理压力为0.05~1.0MPa,温度为180~800℃,氢气空速为 $300\sim 5000\text{h}^{-1}$,时间为3~100h。优选条件是在400℃的氢气流中(常压,体积空速为 1200h^{-1})还原4h。

[0017] 进一步地,该反应所用反应器为固定床或浆态床,优选固定床。

[0018] 本发明所用系统主要包括3-氨基丙醇与液氨混合用的原料混合容器、装有氢气的氢气罐、混合器以及反应器,所述原料混合器依次通过原料混合物过滤器、高压泵连通混合器;氢气罐依次通过净化罐、氢气过滤器、单向阀连通混合器;混合器的出料口连通填装有负载型多相催化剂的反应器,反应器的出料口连通收集罐;所述收集罐还通过背压阀连接有气相色谱仪;在高压泵和混合器之间设置有紧急排空管,在气相色谱仪的一端设置有排空管;在氢气罐与混合器之间还设置有压力表、压力调节阀以及质量流量计,在气相色谱仪前方还设置有转子流量计,在该系统管路上还设置若干截止阀。

[0019] 在本发明方法和装置中,获得的产物采用Agilent7890B进行分析,采用DB-35毛细管色谱柱,FID检测器,以正丁醇为内标进行定量分析。

[0020] 本发明首次采用了绿色化工产品3-氨基丙醇为原料制取1,3-丙二胺,该方法克服了现有1,3-丙二胺生产技术中存在的原料污染毒性大、价格昂贵等问题;此外,以3-氨基丙醇为原料一步法直接氨化合成1,3-丙二胺,提高了反应体系目标产物选择性,降低了装置一次性投资和运营生产成本;本合成方法中采用的负载型多相固体催化剂具有高分散性,选择性高,稳定性优异,易于长时间操作;本发明方法中采用固定床反应器,操作简单,反应产物与催化剂的分离简单,易于实现大规模连续工业化生产。具体的,1,3-丙二胺的选择性大于99%,可连续运行1300h。

附图说明

[0021] 图1显示了根据本发明实施例的流程示意图。

[0022] 图中:1-截止阀;2-压力表;3-净化罐;4-截止阀;5-压力调节阀;6-截止阀;7-氢气过滤器;8-质量流量计;9-单向阀;10-混合器;11-截止阀;12-高压泵;13-原料混合物过滤器;14-截止阀;15-反应器;16-截止阀;17-收集罐;18-截止阀;19-背压阀;20-截止阀;21-

截止阀;22-转子流量计;23-气相色谱仪;24-氢气罐;25-原料混合容器。

具体实施方式

[0023] 下面结合实施例,更具体地阐述本发明的内容。本发明的实施并不限于下面的实施例,对本发明所做的任何形式上的变通或改变都应在本发明的保护范围内。

[0024] 下面通过具体实施例对本发明做进一步说明。

[0025] 本发明所用系统

[0026] 如图1所示,装有氢气的氢气罐24通过管路连接混合器10,在氢气罐和混合器10之间的管路上依次设置有截止阀1、压力表2、净化罐3、截止阀4、压力调节阀5、截止阀6、氢气过滤器7、质量流量计8、单向阀9。

[0027] 用于将3-氨基丙醇和液氨混合的原料混合容器25通过管路连通混合器10,在原料混合容器25和混合器10之间的管路上还依次设置有原料过滤器13、高压泵12、截止阀11,高压泵12将3-羟基丙腈和液氨混合液体打入混合器10中,在截止阀11和高压泵12之间还连接有紧急放空管,在该紧急放空管上设置有截止阀14。

[0028] 在混合器10的出料口通过管路依次连接有反应器15、截止阀16和收集罐17,反应器15中装填有本发明经超声负载法制备得到的负载型多相催化剂,氢气、3-羟基丙腈和液氨在混合器10中混合后,于反应器15中进行反应。经固定床反应器、浆态床反应器为活性考察装置,其中优选固定床反应器。以下实施例1-16的反应器15采用固定床反应器。收集罐17的进料口设置于顶部,用于收集反应所得的液体产品,该液体产品由截止阀16放出。收集罐17的顶部还通过管路连接气相色谱仪23,气体从收集罐17的顶部依次经过设置于管路上的背压阀19、截止阀20、转子流量计22,到达气相色谱仪23分析气态产物。与转子流量计22和气相色谱仪23并联设置有截止阀21,通过该截止阀21可控制气体放空吸收或循环利用。

[0029] 在收集罐17的底部设置有带截止阀18的采样管。

[0030] 组成为20%Ni-1.5%Re/Al₂O₃的催化剂的制备:

[0031] 用去离子水将Ni(NO₃)₂·6H₂O溶解成水溶液,其浓度为0.3mol/L,量取75mL该溶液于烧杯中,在搅拌的条件下加入8.4mL氨水。称取5.7g铝溶胶,在搅拌条件下加入到上述溶液中,然后在35℃水浴中搅拌老化6h,升温至90℃蒸氨,直至烧杯中溶液pH值到6~8停止。将所得固体用去离子水洗涤至pH至7,然后于120℃条件下烘干24h,450℃焙烧4h。

[0032] 称取上述样品5g,将其等体积浸渍于含有0.108g铈酸铵的水溶液中,浸渍时间为24h,于120℃烘箱烘干12h。烘干后的催化剂在马弗炉中于450℃下焙烧4h。所得催化剂中的组分为20%Ni-1.5%Re/Al₂O₃。其他组成的催化剂可以类似地制备。

[0033] 3-氨基丙醇的制备:

[0034] 本发明获得的产物采用Agilent7890B进行分析,DB-35毛细管色谱柱,FID检测器。

[0035] 实施例1

[0036] 称取上述20%Ni-1.5%Re-/Al₂O₃催化剂4.2克(约5ml),装入固定床反应器中。催化剂在使用前,经氢气还原活化处理,活化条件为:温度T=400℃;压力P为0.3MPa,气体体积空速GHSV=1200h⁻¹,还原时间4h。反应器内温度自然降温到145℃时,升压至8MPa,等待系统稳定。将液氨与3-氨基丙醇以摩尔比15:1混合,然后待固定床反应系统稳定后将混合后的液体经高压泵12打入反应器10中,调节3-氨基丙醇的液体体积空速为0.25h⁻¹,反应体系

内 H_2 含量为20mol%，进行反应，反应时间为24h，由收集罐17取样分析。3-氨基丙醇临氢氨化反应评价结果见表1。产物经精馏可以得到纯度大于99.5%的目标产品1,3-丙二胺。

[0037] 实施例2

[0038] 称取上述20%Ni-1.5%Re-/Al₂O₃催化剂4.2克(约5ml)，装入固定床反应器中。催化剂在使用前，经氢气还原活化处理，活化条件为：温度T=400℃；压力P为0.3MPa，气体体积空速GHSV=1200h⁻¹，还原时间4h。反应器内温度自然降温到150℃时，升压至8MPa，等待系统稳定。将液氨与3-氨基丙醇以摩尔比15:1混合，然后待固定床反应系统稳定后将混合后的液体经高压泵12打入反应器10中，调节3-氨基丙醇的液体体积空速为0.25h⁻¹，反应体系内 H_2 含量为20mol%，进行反应，反应时间为24h，由收集罐17取样分析。3-氨基丙醇临氢氨化反应评价结果见表1。

[0039] 实施例3

[0040] 称取上述20%Ni-1.5%Re-/Al₂O₃催化剂4.2克(约5ml)，装入固定床反应器中。催化剂在使用前，经氢气还原活化处理，活化条件为：温度T=400℃；压力P为0.3MPa，气体体积空速GHSV=1200h⁻¹，还原时间4h。反应器内温度自然降温到155℃时，升压至8MPa，等待系统稳定。将液氨与3-氨基丙醇以摩尔比15:1混合，然后待固定床反应系统稳定后将混合后的液体经高压泵12打入反应器10中，调节3-氨基丙醇的液体体积空速为0.25h⁻¹，反应体系内 H_2 含量为20mol%，进行反应，反应时间为24h，由收集罐17取样分析。3-氨基丙醇临氢氨化反应评价结果见表1。

[0041] 实施例4

[0042] 称取上述20%Ni-1.5%Re-/Al₂O₃催化剂4.2克(约5ml)，装入固定床反应器中。催化剂在使用前，经氢气还原活化处理，活化条件为：温度T=400℃；压力P为0.3MPa，气体体积空速GHSV=1200h⁻¹，还原时间4h。反应器内温度自然降温到160℃时，升压至8MPa，等待系统稳定。将液氨与3-氨基丙醇以摩尔比15:1混合，然后待固定床反应系统稳定后将混合后的液体经高压泵12打入反应器10中，调节3-氨基丙醇的液体体积空速为0.25h⁻¹，反应体系内 H_2 含量为20mol%，进行反应，反应时间为24h，由收集罐17取样分析。3-氨基丙醇临氢氨化反应评价结果见表1。

[0043] 实施例5

[0044] 称取上述20%Ni-1.5%Re-/Al₂O₃催化剂4.2克(约5ml)，装入固定床反应器中。催化剂在使用前，经氢气还原活化处理，活化条件为：温度T=400℃；压力P为0.3MPa，气体体积空速GHSV=1200h⁻¹，还原时间4h。反应器内温度自然降温到170℃时，升压至8MPa，等待系统稳定。将液氨与3-氨基丙醇以摩尔比15:1混合，然后待固定床反应系统稳定后将混合后的液体经高压泵12打入反应器10中，调节3-氨基丙醇的液体体积空速为0.25h⁻¹，反应体系内 H_2 含量为20mol%，进行反应，反应时间为24h，由收集罐17取样分析。3-氨基丙醇临氢氨化反应评价结果见表1。

[0045] 实施例6

[0046] 称取上述20%Ni-1.5%Re-/Al₂O₃催化剂4.2克(约5ml)，装入固定床反应器中。催化剂在使用前，经氢气还原活化处理，活化条件为：温度T=400℃；压力P为0.3MPa，气体体积空速GHSV=1200h⁻¹，还原时间4h。反应器内温度自然降温到180℃时，升压至8MPa，等待系统稳定。将液氨与3-氨基丙醇以摩尔比15:1混合，然后待固定床反应系统稳定后将混合后

的液体经高压泵12打入反应器10中,调节3-氨基丙醇的液体体积空速为 0.25h^{-1} ,反应体系内 H_2 含量为20mol%,进行反应,反应时间为24h,由收集罐17取样分析。3-氨基丙醇临氢氨化反应评价结果见表1。

[0047] 实施例7

[0048] 称取上述20%Ni-1.5%Re-/Al₂O₃催化剂4.2克(约5ml),装入固定床反应器中。催化剂在使用前,经氢气还原活化处理,活化条件为:温度 $T=400^\circ\text{C}$;压力 P 为0.3MPa,气体体积空速 $\text{GHSV}=1200\text{h}^{-1}$,还原时间4h。反应器内温度自然降温到 190°C 时,升压至8MPa,等待系统稳定。将液氨与3-氨基丙醇以摩尔比15:1混合,然后待固定床反应系统稳定后将混合后的液体经高压泵12打入反应器10中,调节3-氨基丙醇的液体体积空速为 0.25h^{-1} ,反应体系内 H_2 含量为20mol%,进行反应,反应时间为24h,由收集罐17取样分析。3-氨基丙醇临氢氨化反应评价结果见表1。

[0049] 实施例8

[0050] 称取上述20%Ni-1.5%Re-/Al₂O₃催化剂4.2克(约5ml),装入固定床反应器中。催化剂在使用前,经氢气还原活化处理,活化条件为:温度 $T=400^\circ\text{C}$;压力 P 为0.3MPa,气体体积空速 $\text{GHSV}=1200\text{h}^{-1}$,还原时间4h。反应器内温度自然降温到 200°C 时,升压至8MPa,等待系统稳定。将液氨与3-氨基丙醇以摩尔比15:1混合,然后待固定床反应系统稳定后将混合后的液体经高压泵12打入反应器10中,调节3-氨基丙醇的液体体积空速为 0.25h^{-1} ,反应体系内 H_2 含量为20mol%,进行反应,反应时间为24h,由收集罐17取样分析。3-氨基丙醇临氢氨化反应评价结果见表1。

[0051] 实施例9

[0052] 称取上述20%Ni-1.5%Re-/Al₂O₃催化剂4.2克(约5ml),装入固定床反应器中。催化剂在使用前,经氢气还原活化处理,活化条件为:温度 $T=400^\circ\text{C}$;压力 P 为0.3MPa,气体体积空速 $\text{GHSV}=1200\text{h}^{-1}$,还原时间4h。反应器内温度自然降温到 145°C 时,升压至9MPa,等待系统稳定。将液氨与3-氨基丙醇以摩尔比15:1混合,然后待固定床反应系统稳定后将混合后的液体经高压泵12打入反应器10中,调节3-氨基丙醇的液体体积空速为 0.25h^{-1} ,反应体系内 H_2 含量为20mol%,进行反应,反应时间为24h,由收集罐17取样分析。3-氨基丙醇临氢氨化反应评价结果见表1。

[0053] 实施例10

[0054] 称取上述20%Ni-1.5%Re-/Al₂O₃催化剂4.2克(约5ml),装入固定床反应器中。催化剂在使用前,经氢气还原活化处理,活化条件为:温度 $T=400^\circ\text{C}$;压力 P 为0.3MPa,气体体积空速 $\text{GHSV}=1200\text{h}^{-1}$,还原时间4h。反应器内温度自然降温到 145°C 时,升压至10MPa,等待系统稳定。将液氨与3-氨基丙醇以摩尔比15:1混合,然后待固定床反应系统稳定后将混合后的液体经高压泵12打入反应器10中,调节3-氨基丙醇的液体体积空速为 0.25h^{-1} ,反应体系内 H_2 含量为20mol%,进行反应,反应时间为24h,由收集罐17取样分析。3-氨基丙醇临氢氨化反应评价结果见表1。

[0055] 实施例11

[0056] 称取上述20%Ni-1.5%Re-/Al₂O₃催化剂4.2克(约5ml),装入固定床反应器中。催化剂在使用前,经氢气还原活化处理,活化条件为:温度 $T=400^\circ\text{C}$;压力 P 为0.3MPa,气体体积空速 $\text{GHSV}=1200\text{h}^{-1}$,还原时间4h。反应器内温度自然降温到 145°C 时,升压至11MPa,等待

系统稳定。将液氨与3-氨基丙醇以摩尔比15:1混合,然后待固定床反应系统稳定后将混合后的液体经高压泵12打入反应器10中,调节3-氨基丙醇的液体体积空速为 0.25h^{-1} ,反应体系内 H_2 含量为20mol%,进行反应,反应时间为24h,由收集罐17取样分析。3-氨基丙醇临氢氨化反应评价结果见表1。

[0057] 实施例12

[0058] 称取上述20%Ni-1.5%Re-/Al₂O₃催化剂4.2克(约5ml),装入固定床反应器中。催化剂在使用前,经氢气还原活化处理,活化条件为:温度 $T=400^\circ\text{C}$;压力 P 为0.3MPa,气体体积空速 $\text{GHSV}=1200\text{h}^{-1}$,还原时间4h。反应器内温度自然降温到 145°C 时,升压至18MPa,等待系统稳定。将液氨与3-氨基丙醇以摩尔比15:1混合,然后待固定床反应系统稳定后将混合后的液体经高压泵12打入反应器10中,调节3-氨基丙醇的液体体积空速为 0.25h^{-1} ,反应体系内 H_2 含量为10mol%,进行反应,反应时间为24h,由收集罐17取样分析。3-氨基丙醇临氢氨化反应评价结果见表1。

[0059] 实施例13

[0060] 称取上述20%Ni-1.5%Re-/Al₂O₃催化剂4.2克(约5ml),装入固定床反应器中。催化剂在使用前,经氢气还原活化处理,活化条件为:温度 $T=400^\circ\text{C}$;压力 P 为0.3MPa,气体体积空速 $\text{GHSV}=1200\text{h}^{-1}$,还原时间4h。反应器内温度自然降温到 145°C 时,升压至8MPa,等待系统稳定。将液氨与3-氨基丙醇以摩尔比15:1混合,然后待固定床反应系统稳定后将混合后的液体经高压泵12打入反应器10中,调节3-氨基丙醇的液体体积空速为 0.25h^{-1} ,反应体系内 H_2 含量为10mol%,进行反应,反应时间为24h,由收集罐17取样分析。3-氨基丙醇临氢氨化反应评价结果见表1。

[0061] 实施例14

[0062] 称取上述20%Ni-1.5%Re-/Al₂O₃催化剂4.2克(约5ml),装入固定床反应器中。催化剂在使用前,经氢气还原活化处理,活化条件为:温度 $T=400^\circ\text{C}$;压力 P 为0.3MPa,气体体积空速 $\text{GHSV}=1200\text{h}^{-1}$,还原时间4h。反应器内温度自然降温到 145°C 时,升压至8MPa,等待系统稳定。将液氨与3-氨基丙醇以摩尔比15:1混合,然后待固定床反应系统稳定后将混合后的液体经高压泵12打入反应器10中,调节3-氨基丙醇的液体体积空速为 0.25h^{-1} ,反应体系内 H_2 含量为50mol%,进行反应,反应时间为24h,由收集罐17取样分析。3-氨基丙醇临氢氨化反应评价结果见表1。

[0063] 实施例15

[0064] 称取上述20%Ni-1.5%Re-/Al₂O₃催化剂4.2克(约5ml),装入固定床反应器中。催化剂在使用前,经氢气还原活化处理,活化条件为:温度 $T=400^\circ\text{C}$;压力 P 为0.3MPa,气体体积空速 $\text{GHSV}=1200\text{h}^{-1}$,还原时间4h。反应器内温度自然降温到 145°C 时,升压至8MPa,等待系统稳定。将液氨与3-氨基丙醇以摩尔比8:1混合,然后待固定床反应系统稳定后将混合后的液体经高压泵12打入反应器10中,调节3-氨基丙醇的液体体积空速为 0.25h^{-1} ,反应体系内 H_2 含量为20mol%,进行反应,反应时间为24h,由收集罐17取样分析。3-氨基丙醇临氢氨化反应评价结果见表1。

[0065] 实施例16

[0066] 称取上述20%Ni-1.5%Re-/Al₂O₃催化剂4.2克(约5ml),装入固定床反应器中。催化剂在使用前,经氢气还原活化处理,活化条件为:温度 $T=400^\circ\text{C}$;压力 P 为0.3MPa,气体体

积空速GHSV=1200h⁻¹,还原时间4h。反应器内温度自然降温到145℃时,升压至18MPa,等待系统稳定。将液氨与3-氨基丙醇以摩尔比15:1混合,然后待固定床反应系统稳定后将混合后的液体经高压泵12打入反应器10中,调节3-氨基丙醇的液体体积空速为0.25h⁻¹,反应体系内H₂含量为20mol%,进行反应,反应时间为1300h,每隔24h由收集罐17取样分析。3-氨基丙醇临氢氨化反应在1300h后的评价结果见表1。

[0067] 表1

实施例	3-氨基丙醇转化率 (%)	产物选择性	
		1,3-丙二胺 (%)	其它 (%)
1	20.2	95.2	4.8
2	25.3	93.0	7.0
3	29.0	91.2	8.8
4	37.3	90.3	9.7
5	42.5	88.3	1.7
6	53.8	85.3	4.7
7	65.6	83.3	6.7
8	80.7	81.5	8.5
9	24.8	95.7	4.3
10	28.6	95.9	4.1
11	35.8	96.1	3.9
12	78.9	99.2	0.8
13	18.8	95.5	3.5
14	58.9	88.5	1.5
15	29.3	83.6	6.4
16	78.2	99.3	0.7

[0069] 以上所述实施例并非对本发明做任何限制,凡是根据发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效变化,均仍属于本发明技术方案的保护范围内。

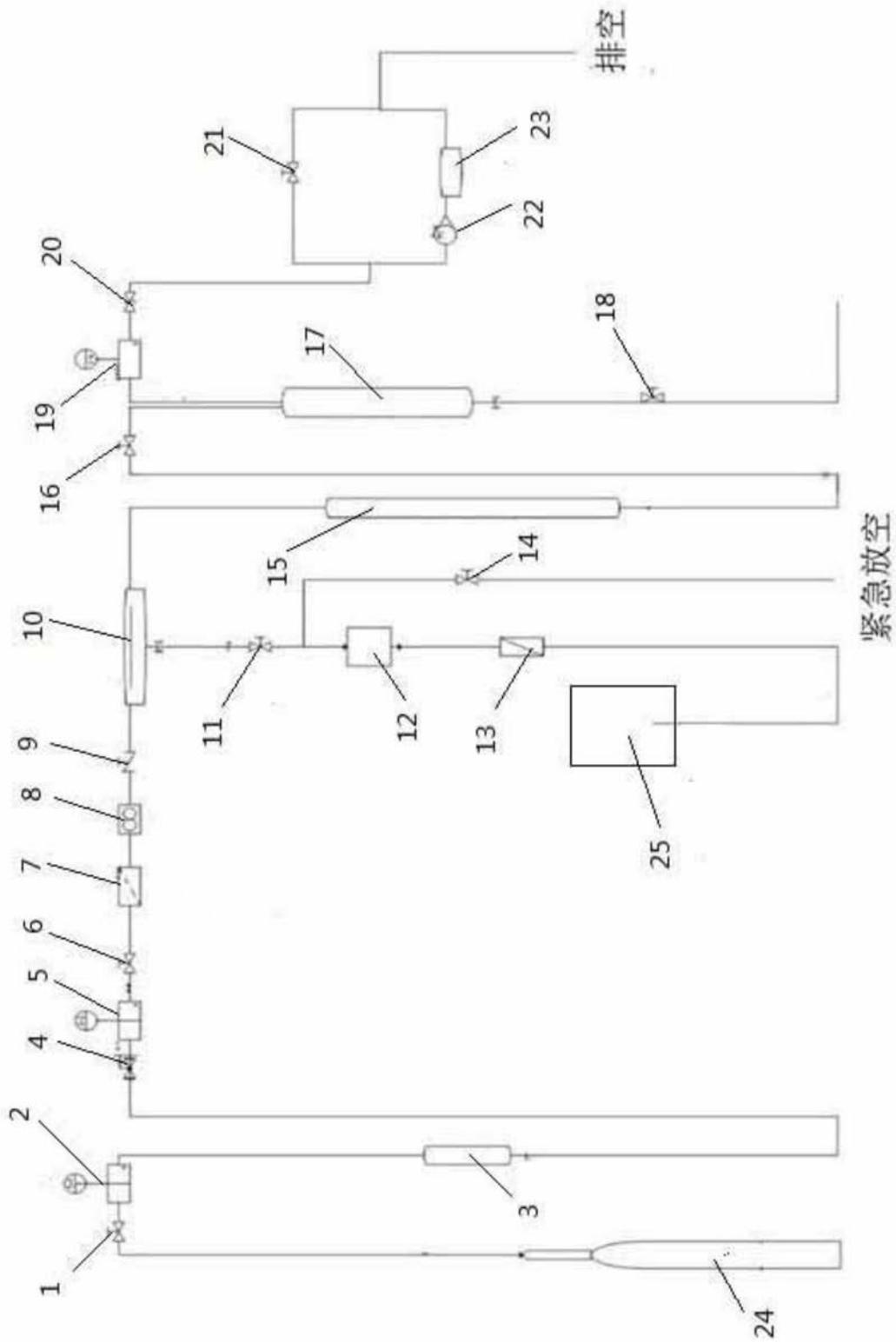


图1