



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106994344 B

(45) 授权公告日 2021.05.25

(21) 申请号 201710205975.1

B01J 23/58 (2006.01)

(22) 申请日 2017.03.31

C07C 209/72 (2006.01)

C07C 211/36 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106994344 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2017.08.01

CN 102690204 A, 2012.09.26

CN 102688757 A, 2012.09.26

(73) 专利权人 江苏清泉化学股份有限公司

CN 102921415 A, 2013.02.13

地址 224555 江苏省盐城市滨海县滨淮镇  
头罾村(盐城市沿海工业园区)

荣成等.3 种表面分散剂对Ru/AC 氨合成催  
化剂的活性和耐热性的影响.《福州大学学报(自  
然科学版)》.2006,第34卷(第1期),

(72) 发明人 李显明 徐铁勇 洪俊杰 李子剑  
吴小林 郭家成

审查员 李素燕

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限  
公司 11372

代理人 吴大建

(51) Int. Cl.

B01J 23/63 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

甲苯二胺选择加氢制甲基环己二胺的方法  
及催化剂

(57) 摘要

本发明提供了一种甲苯二胺选择加氢制甲  
基环己二胺的催化剂,包括活性组分钌和助剂,  
所述助剂包括铈、锰、钡、钙、镁和镧中的一  
种或几种;其通过以下方法制备:将活性组份、  
助剂和分散剂溶于溶剂中,配制得到浸渍液;  
将载体浸入所述浸渍液中进行浸渍处理;对浸  
渍后的载体进行干燥、焙烧和还原处理,得到  
所述催化剂;所述分散剂包括聚乙二醇、十二  
烷基硫酸钠、聚乙烯吡咯烷酮和十二烷基苯  
磺酸钠中的一种或几种。本发明的催化剂的活  
性高、选择性好,并且催化剂稳定性好。使用  
本发明催化剂进行混合甲苯二胺选择加氢制  
甲基环己二胺反应,甲苯二胺转化率高、甲  
基环己二胺的选择性好,催化剂能够连续套  
用20次以上。

1. 一种甲苯二胺选择加氢制甲基环己二胺的催化剂的应用,包括:在催化剂的存在下,向反应体系中加入脱氨抑制剂,进行甲苯二胺选择加氢制甲基环己二胺的反应;所述催化剂的用量为甲苯二胺质量的3-20 wt%;所述反应的温度为150-250℃;反应压力为6.0-15.0 MPa;所述脱氨抑制剂的加入量为催化剂质量的0~50 wt%;所述脱氨抑制剂为LiOH;

所述催化剂包括载体以及负载于所述载体上的活性组分和助剂;其中,所述活性组分为钨;所述助剂为铈;所述活性组分的质量占所述载体质量的3-25 wt%;所述助剂的质量占所述载体质量的0.5-5 wt%;

所述催化剂的制备方法,包括:

步骤一:配制含有活性组份、助剂和分散剂的浸渍液;

步骤二:将载体浸入所述浸渍液中进行浸渍处理;

步骤三:对浸渍后的载体进行干燥、焙烧和还原处理,得到所述催化剂;

所述分散剂的用量占所述载体质量的0.5-25wt%。

2. 根据权利要求1所述的催化剂的应用,其特征在于,所述活性组分的质量占所述载体质量的3-10 wt%;和/或所述助剂的质量占所述载体质量的1-5 wt%。

3. 根据权利要求1所述的催化剂的应用,其特征在于,所述活性组分的质量占所述载体质量的3-5 wt%;和/或所述助剂的质量占所述载体质量的1-3 wt%。

4. 根据权利要求1所述的催化剂的应用,其特征在于,所述载体包括氧化钛、氧化铝、氧化硅、活性炭、硅藻土、氧化锆、氧化锌、HY分子筛和ZSM-5分子筛中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的催化剂的应用,其特征在于,所述载体包括氧化钛、氧化铝、氧化硅和活性炭中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的催化剂的应用,其特征在于,所述活性组分的用量占所述载体质量的3-25 wt%;和/或所述助剂的用量占所述载体质量的0.5-5 wt%。

7. 根据权利要求1所述的催化剂的应用,其特征在于,所述活性组分的用量占所述载体质量的3-10 wt%;和/或所述助剂的用量占所述载体质量的1-5 wt%;和/或所述分散剂的用量占所述载体质量的1-10 wt%。

8. 根据权利要求1所述的催化剂的应用,其特征在于,所述活性组分的用量占所述载体质量的3-5 wt%;和/或所述助剂的用量占所述载体质量的1-3 wt%;和/或所述分散剂的用量占所述载体质量的1-3 wt%。

9. 根据权利要求6-8中任意一项所述的催化剂的应用,其特征在于,所述分散剂包括聚乙二醇、十二烷基硫酸钠、聚乙烯吡咯烷酮和十二烷基苯磺酸钠中的一种或几种。

10. 根据权利要求6-8中任意一项所述的催化剂的应用,其特征在于,所述分散剂包括聚乙二醇和十二烷基苯磺酸钠。

11. 根据权利要求1所述的催化剂的应用,其特征在于,所述催化剂的用量为甲苯二胺质量的4-7 wt%;和/或所述反应的温度为150-180℃;反应压力为7-10 MPa。

12. 根据权利要求1所述的催化剂的应用,其特征在于,脱氨抑制剂的加入量为催化剂质量的5~20 wt%。

13. 根据权利要求1或11所述的催化剂的应用,其特征在于,所述甲苯二胺包括2,4-甲苯二胺和2,6-甲苯二胺;其中,所述2,4-甲苯二胺的质量分数为15~35 %;所述2,6-甲苯二胺的质量分数为65~85 %。

## 甲苯二胺选择加氢制甲基环己二胺的方法及催化剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种甲苯二胺选择加氢制甲基环己二胺的催化剂及其制备方法,以及甲苯二胺选择加氢制甲基环己二胺的方法,属于精细化工技术领域。

### 背景技术

[0002] 2,4(2,6)-甲基环己二胺( $C_7H_{16}N_2$ ,简称HTDA),是重要的有机化工和精细化工中间体,可用于生产粉末涂层硬化剂、陈化阻聚剂、耐光表面涂层树脂、环氧树脂的固化剂,同时它还可作为合成洗涤剂、化妆品等日常精细化学品的原料。最重要的用途是用于制备甲基环己基二异氰酸酯。2,4(2,6)-甲基环己二胺的生产主要采用2,4(2,6)-甲苯二胺(Toluenediamine简称TDA)加氢,国内外对此报道较少。通常,TDA是2,4-甲苯二胺(65~85%)和2,6-甲苯二胺(15~35%)的混合物,专利EP 0645367认为,单独的2,4-甲苯二胺和2,6-甲苯二胺都能顺利完成加氢,而采用2,4-甲苯二胺(65~85%)和2,6-甲苯二胺(15~35%)的混合物作为原料,催化剂活性差,难以完全加氢。将2,4-甲苯二胺(65~85%)和2,6-甲苯二胺(15~35%)进行分离提纯,由于两者之间的沸点接近,分离提纯难度大、成本高,难以实现工业化。造成催化剂失活的原因,主要在于工业级TDA原料中含有微量邻甲基环己二胺、对甲基环己二胺等异构体,以及低聚物等杂质,这些杂质覆盖了催化剂活性中心,造成催化剂失活。

[0003] 专利US4186145报道了用锰和铬的氧化物或氢氧化物作载体,沉淀法制备催化剂催化TDA加氢,该催化剂具有高选择性,在高温下,TDA加氢反应脱氨较少,催化剂具有较高稳定性,不易失活。但是,该催化剂制备过程复杂,氧化物载体的制备涉及到多次沉淀、沉淀物分离、以及洗涤等过程,催化剂制备成本高。专利EP 0645367报道了Rh/ $Al_2O_3$ (Rh/ $TiO_2$ )催化剂上,以仲醇作为溶剂,可以极大地提高TDA的加氢反应速率,完成催化剂的3次以上套用;该方法的缺点是,会引入部分N-烷基化的产物,通过采用仲醇/THF的混合溶剂,N-烷基化产物明显抑制。专利EP0091028报道了一种改性的Raney Ni催化TDA加氢的方法,Raney Ni组成 $Ni_xM_{1-x}Al_3$ ,M可能是Mo、Ti、Ta、Ru。这种催化剂对CO、 $H_2S$ 不敏感,不容易发生催化剂中毒现象,氢化效果较好。然而,脱氨严重。

[0004] 2,4(2,6)-甲基环己二胺作为一种附加值非常高的精细化工产品,从目前的报道看,还没有非常有效的方法克服催化剂易失活、无法进行套用的难题。传统的TDA加氢催化剂活性差,催化剂易失活,专利US4186145报道的催化剂活性较高,但是制备过程步骤多、催化剂制备成本高。本发明采用简单的浸渍法制备了助剂改进的Ru基催化剂,实现了TDA高选择性加氢制备HTDA,并且,催化剂的活性高、实现了催化剂的稳定循环套用。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是针对现有技术存在的技术问题,提供一种用于甲苯二胺选择加氢制甲基环己二胺的催化剂,本发明催化剂在制备过程中加入分散剂,使活性组分的分散度好,制备的催化剂粒径小;并且通过添加助剂防止催化剂发生团聚,增加了催化剂上的活性

位点,进而提高了催化剂的活性和选择性。同时,助剂的添加可以延缓催化剂的失活,进而提高催化剂的稳定性,延长催化剂的使用寿命。使用本发明催化剂进行甲苯二胺选择加氢制甲基环己二胺,甲苯二胺转化率高、甲基环己二胺的选择性好,催化剂能够连续套用20次以上。

[0006] 根据本发明的一个方面,提供了一种甲苯二胺选择加氢制甲基环己二胺的催化剂,包括载体以及负载于所述载体上的活性组分和助剂。所述催化剂用于甲苯二胺选择加氢制甲基环己二胺反应,能够连续套用20次以上。

[0007] 根据本发明的一个优选实施例,所述活性组分包括钨。

[0008] 根据本发明的一些实施方式,所述活性组分的质量占所述载体质量的3-25wt%,优选为3-10wt%,更优选为3-5wt%。

[0009] 根据本发明的一个优选实施例,所述助剂包括铈、锰、钡、钙、镁和镧中的一种或几种。

[0010] 根据本发明的一些实施方式,所述助剂包括铈、锰和镧中的一种或几种。

[0011] 在本发明的一些实施例中,所述助剂的质量占所述载体质量的0.5-5wt%,更优选为1-5wt%,更优选为1-3wt%。

[0012] 根据本发明的一个优选实施例,所述载体包括氧化钛、氧化铝、氧化硅、活性炭、硅藻土、氧化锆、氧化锌、HY分子筛和ZSM-5分子筛中的一种或几种。

[0013] 根据本发明的一些实施方式,所述载体包括氧化钛、氧化铝、氧化硅和活性炭中的一种或几种。

[0014] 根据本发明的另一个方面,提供了一种上述甲苯二胺选择加氢制甲基环己二胺催化剂的制备方法,包括:

[0015] 步骤一:配制含有活性组份、助剂和分散剂的浸渍液;

[0016] 步骤二:将载体浸入所述浸渍液中进行浸渍处理;

[0017] 步骤三:对浸渍后的载体进行干燥和焙烧处理,得到所述催化剂。

[0018] 根据本发明的一些实施方式,所述活性组分的用量占所述载体质量的3-25wt%,优选为3-10wt%,更优选为3-5wt%。

[0019] 根据本发明的优选实施例,所述助剂的用量占所述载体质量的0.5-5wt%,优选为1-5wt%,更优选为1-3wt%。

[0020] 根据本发明的一些实施方式,所述分散剂的用量占所述载体质量的0.5-25wt%,优选为1-10wt%,更优选为1-3wt%。

[0021] 根据本发明的优选实施例,所述活性组分包括钨。

[0022] 根据本发明的一些实施方式,所述助剂包括铈、锰、钡、钙、镁和镧中的一种或几种,优选包括铈、锰和镧中的一种或几种。

[0023] 本发明在制备催化剂过程中添加助剂,一方面可以防止催化剂发生团聚而降低催化剂上的活性位点;另一方面,助剂的添加可以抑制杂质对催化剂表面的覆盖,延缓催化剂的失活,进而提高催化剂的稳定性,延长催化剂的使用寿命。

[0024] 根据本发明的一些实施方式,所述分散剂包括聚乙二醇、十二烷基硫酸钠、聚乙烯吡咯烷酮和十二烷基苯磺酸钠中的一种或几种。

[0025] 分散剂的加入,可以提高活性组分的分散度,使得制备的催化剂粒径小;增加催化

剂上的活性组分暴露,增加了催化剂上的活性位点,进而提高了催化剂的活性和选择性。

[0026] 根据本发明的一个优选实施例,所述载体包括氧化钛、氧化铝、氧化硅、活性炭、硅藻土、氧化锆、氧化锌、HY分子筛和ZSM-5分子筛中的一种或几种。

[0027] 根据本发明的一些实施方式,所述载体包括氧化钛、氧化铝、氧化硅和活性炭中的一种或几种。

[0028] 根据本发明的一些实施方式,所述浸渍液的浓度为0.05-1.0mol/L,0.5~0.8mol/L。

[0029] 在一些具体的实施方式中,所述浸渍处理的时间为1-50h,优选为12-20h。

[0030] 根据本发明催化剂的制备方法,对于所述浸渍液的配制方法及浸渍方法没有特别的限定,可采用本领域常规的配制方法,例如可按照下述方法进行:

[0031] 方法一:将含有活性组分的钨盐和分散剂溶于溶剂中,得到一次浸渍液;将含有助剂金属的盐溶于溶剂中,得到二次浸渍液;将所述载体分别于一次浸渍液中和二次浸渍液中进行浸渍处理12-20h。

[0032] 方法二:将含有活性组分钨的盐和含有助剂金属的盐溶于溶剂中,得到浸渍液;将所述载体于所述浸渍液中进行浸渍处理12-20h。

[0033] 根据本发明的一些实施方式,所述溶剂包括有机溶剂和/或水;对于所述有机溶剂没有特别的限定,可选择本领域常见的能与活性组分和助剂形成浸渍液的有机溶剂即可。

[0034] 根据本发明的一些实施方式,对浸渍后的载体进行干燥、焙烧和还原处理,得到所述催化剂。

[0035] 本发明对浸渍后的载体进行干燥和焙烧的后处理步骤,分散剂经焙烧去除,而活性组分和助剂不会在后处理中脱落或流失,得到了含有活性组分和助剂的负载型催化剂。

[0036] 根据本发明的另一个方面,提供了一种甲苯二胺选择加氢制甲基环己二胺的方法,包括:

[0037] 在上述催化剂的存在下,进行甲苯二胺选择加氢制甲基环己二胺的反应。

[0038] 在一些具体的实施例中,所述催化剂的用量为混合甲苯二胺质量的3-20wt%,优选为4-7wt%。

[0039] 根据本发明的一个优选实施例,向所述反应体系中加入脱氨抑制剂,进行所述甲苯二胺选择加氢制甲基环己二胺反应。

[0040] 根据本发明的一些实施方式,所述脱氨抑制剂包括碱金属和/或碱土金属的盐。在一些具体的实施例中,所述脱氨抑制剂包括LiOH、NaNO<sub>2</sub>、KNO<sub>2</sub>、叔丁醇钠、甲醇钠中的一种或多种。

[0041] 根据本发明的优选实施例,所述脱氨抑制剂的加入量为催化剂质量的0~50wt%,优选5~20wt%。

[0042] 根据本发明的一些实施方式,所述反应的温度为150-250℃,优选为150-180℃;反应压力为6.0-15.0MPa,优选为7-10MPa。

[0043] 在本发明中,所述甲苯二胺为包括2,4-甲苯二胺和2,6-甲苯二胺的混合物;其中,所述混合物中2,4-甲苯二胺的质量分数为15~35%,2,6-甲苯二胺的质量分数为65~85%。

[0044] 本发明的优点和有益技术效果如下:

[0045] 1、本发明以钌为催化剂活性组分，对甲苯二胺加氢制甲基环己二胺的反应活性好，选择性高。

[0046] 2、本发明催化剂在制备过程中加入分散剂，分散剂可以提高活性组分的分散度，因此使得制备的催化剂粒径小，增加催化剂上的活性组分暴露，进而增加催化剂上的活性位点，提高催化剂的活性和选择性。

[0047] 3、本发明催化剂在制备过程中添加助剂，一方面可以防止催化剂发生团聚，增加催化剂的比表面积，增加催化剂上的活性位点，进一步提高催化剂的活性和选择性；另一方面，助剂的添加可以抑制杂质对催化剂表面的覆盖，延缓催化剂的失活，进而提高催化剂的稳定性，延长催化剂的使用寿命。

[0048] 4、本发明催化剂用于混合甲苯二胺选择加氢制甲基环己二胺，甲苯二胺的转化率高（高于99%）、甲基环己二胺的选择性好（高于92%），并且催化剂能够连续套用20次以上。

[0049] 5、本发明催化剂的制备方法简单，原料易得，非常适合用于大规模工业化生产。

### 具体实施方式

[0050] 以下结合具体实施例来进一步说明本发明的技术方案。

#### [0051] 实施例1

[0052] 催化剂制备：称取10g氧化铝载体，溶于含有一定量的氯化钌和硝酸铈的水溶液，浸渍溶液中加入载体质量分数3%聚乙二醇，常温下浸渍12h，然后于100℃下搅拌、蒸干水分。得到的样品于120℃干燥6h，450℃焙烧4h，200℃氢气还原3h，得到负载型催化剂1.0%Ce-5%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0053] 加氢反应：在300mL高压反应釜内进行：将30.0g工业级TDA，90.0g四氢呋喃，1.5g催化剂1.0%Ce-5%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，0.3g氢氧化锂加入300mL反应釜，用氮气置换釜内空气3次，用氢气置换反应釜内空气5次后，控制反应温度180℃，反应压力8.0MPa，搅拌转速500转/分，至釜内氢气基本不消耗停止反应。

#### [0054] 实施例2

[0055] 催化剂制备：称取10g氧化铝载体，溶于含有一定量的氯化钌和硝酸铈的水溶液，浸渍溶液中加入载体质量分数3%聚乙二醇，常温下浸渍12h，然后于100℃下搅拌、蒸干水分。得到的样品于120℃干燥6h，450℃焙烧4h，200℃氢气还原3h，得到负载型催化剂1.0%Ce-2%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0056] 加氢反应：除使用本实施例制备的催化剂外，其余同实施例1。

#### [0057] 实施例3

[0058] 称取10g氧化铝载体，溶于含有一定量的氯化钌和硝酸铈的水溶液，浸渍溶液中加入载体质量分数3%聚乙二醇，常温下浸渍12h，然后于100℃下搅拌、蒸干水分。得到的样品于120℃干燥6h，450℃焙烧4h，200℃氢气还原3h，得到负载型催化剂1.0%Ce-10%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0059] 加氢反应：除使用本实施例制备的催化剂外，其余同实施例1。

#### [0060] 实施例4

[0061] 称取10g氧化铝载体，溶于含有一定量的氯化钌和硝酸铈的水溶液，浸渍溶液中加入载体质量分数3%聚乙二醇，常温下浸渍12h，然后于100℃下搅拌、蒸干水分。得到的样品

于120℃干燥6h,450℃焙烧4h,200℃氢气还原3h,得到负载型催化剂1.0%Ce-25%Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0062] 加氢反应:除使用本实施例制备的催化剂外,其余同实施例1。

[0063] 实施例5

[0064] 称取10g氧化铝载体,溶于含有一定量的氯化钆和硝酸铈的水溶液,浸渍溶液中加入载体质量分数3%聚乙二醇,常温下浸渍12h,然后于100℃下搅拌、蒸干水分。得到的样品于120℃干燥6h,450℃焙烧4h,200℃氢气还原3h,得到负载型催化剂0.5%Ce-5%Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0065] 加氢反应:除使用本实施例制备的催化剂外,其余同实施例1。

[0066] 实施例6

[0067] 催化剂制备:称取10g氧化铝载体,溶于含有一定量的氯化钆和硝酸铈的水溶液,浸渍溶液中加入载体质量分数3%聚乙二醇,常温下浸渍12h,然后于100℃下搅拌、蒸干水分。得到的样品于120℃干燥6h,450℃焙烧4h,200℃氢气还原3h,得到负载型催化剂5.0%Ce-5%Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0068] 加氢反应:除使用本实施例制备的催化剂外,其余同实施例1。

[0069] 实施例7

[0070] 称取10g氧化铝载体,溶于含有一定量氯化钆和硝酸钡的水溶液,浸渍溶液中加入载体质量分数3%聚乙二醇,常温下浸渍12h,然后于100℃下搅拌、蒸干水分。得到的样品于120℃干燥6h,450℃焙烧4h,200℃氢气还原3h,得到负载型催化剂1.0%Ba-5%Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0071] 加氢反应:除使用本实施例制备的催化剂外,其余同实施例1。

[0072] 实施例8

[0073] 称取10g氧化铝载体,溶于含有一定量氯化钆和硝酸镧的水溶液,浸渍溶液中加入载体质量分数3%聚乙二醇,常温下浸渍12h,然后于100℃下搅拌、蒸干水分。得到的样品于120℃干燥6h,450℃焙烧4h,200℃氢气还原3h,得到负载型催化剂1.0%La-5%Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0074] 加氢反应:除使用本实施例制备的催化剂外,其余同实施例1。

[0075] 实施例9

[0076] 称取10g氧化铝载体,溶于含有一定量的氯化钆和硝酸铈的水溶液,浸渍溶液中加入载体质量分数0.5%聚乙二醇,常温下浸渍12h,然后于100℃下搅拌、蒸干水分。得到的样品于120℃干燥6h,450℃焙烧4h,200℃氢气还原3h,得到负载型催化剂1.0%Ce-5%Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0077] 加氢反应:除使用本实施例制备的催化剂外,其余同实施例1。

[0078] 实施例10

[0079] 催化剂制备:称取10g氧化铝载体,溶于含有一定量的氯化钆和硝酸铈的水溶液,浸渍溶液中加入载体质量分数10%聚乙二醇,常温下浸渍12h,然后于100℃下搅拌、蒸干水分。得到的样品于120℃干燥6h,450℃焙烧4h,200℃氢气还原3h,得到负载型催化剂1.0%Ce-5%Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0080] 加氢反应:除使用本实施例制备的催化剂外,其余同实施例1。

[0081] 实施例11

[0082] 称取10g氧化铝载体,溶于含有一定量的氯化钆和硝酸铈的水溶液,浸渍溶液中加入载体质量分数25%聚乙二醇,常温下浸渍12h,然后于100℃下搅拌、蒸干水分。得到的样

品于120℃干燥6h,450℃焙烧4h,200℃氢气还原3h,得到负载型催化剂1.0%Ce-5%Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0083] 加氢反应:除使用本实施例制备的催化剂外,其余同实施例1。

[0084] 实施例12

[0085] 催化剂制备:称取10g氧化铝载体,溶于含有一定量氯化钨和硝酸铈的水溶液,浸渍溶液中加入载体质量分数3%聚乙烯吡咯烷酮,常温下浸渍12h,然后于100℃下搅拌、蒸干水分。得到的样品于120℃干燥6h,450℃焙烧4h,200℃氢气还原3h,得到负载型催化剂1.0%Ce-5%Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0086] 加氢反应:除使用本实施例制备的催化剂外,其余同实施例1。

[0087] 实施例13

[0088] 称取10g活性炭载体,溶于含有一定量的氯化钨和硝酸铈的水溶液,浸渍溶液中加入载体质量分数3%聚乙二醇,常温下浸渍12h,然后于100℃下搅拌、蒸干水分。得到的样品于120℃干燥6h,450℃焙烧4h,200℃氢气还原3h,得到负载型催化剂1.0%Ce-5%Ru/AC。

[0089] 加氢反应:除使用本实施例制备的催化剂外,其余同实施例1。

[0090] 实施例14

[0091] 称取10g $\text{TiO}_2$ 载体,溶于含有一定量的氯化钨和硝酸铈的水溶液,浸渍溶液中加入载体质量分数3%聚乙二醇,常温下浸渍12h,然后于100℃下搅拌、蒸干水分。得到的样品于120℃干燥6h,450℃焙烧4h,200℃氢气还原3h,得到负载型催化剂1.0%Ce-5%Ru/ $\text{TiO}_2$ 。

[0092] 加氢反应:除使用本实施例制备的催化剂外,其余同实施例1。

[0093] 比较例1

[0094] 催化剂制备:称取10g氧化铝载体,溶于含有一定量氯化钨的水溶液,浸渍溶液中加入载体质量分数3%聚乙二醇,常温下浸渍12h,然后于100℃下搅拌、蒸干水分。得到的样品于120℃干燥6h,450℃焙烧4h,200℃氢气还原3h,得到负载型催化剂5%Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0095] 加氢反应:除使用本比较例制备的催化剂外,其余同实施例1。

[0096] 比较例2

[0097] 称取10g氧化铝载体,溶于含有一定量的氯化钨和硝酸铈的水溶液,浸渍溶液中加入载体质量分数3%聚乙二醇,常温下浸渍12h,然后于100℃下搅拌、蒸干水分。得到的样品于120℃干燥6h,450℃焙烧4h,200℃氢气还原3h,得到负载型催化剂15%Ce-5%Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0098] 加氢反应:除使用本比较例制备的催化剂外,其余同实施例1。

[0099] 比较例3

[0100] 称取10g氧化铝载体,溶于含有一定量的氯化钨和硝酸铈的水溶液,常温下浸渍12h,然后于100℃下搅拌、蒸干水分。得到的样品于120℃干燥6h,450℃焙烧4h,200℃氢气还原3h,得到负载型催化剂1.0%Ce-5%Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0101] 加氢反应:除使用本比较例制备的催化剂外,其余同实施例1。

[0102] 实施例15

[0103] 除加氢反应中的催化剂加入量为0.9g外,其余同实施例1。

[0104] 实施例16

[0105] 除加氢反应的温度为160℃外,其余同实施例1。

[0106] 实施例17

[0107] 除加氢反应的压力为5.0MPa外,其余同实施例1。

[0108] 比较例4

[0109] 使用商业5%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂(购自康纳新型材料(杭州)有限公司)进行加氢反应,加氢反应条件同实施例1。

[0110] 实施例1-17及比较例1-4的加氢反应的结果示于表1中。

[0111] 表1

实施例	反应时间 (h)	甲苯二胺转化率 (%)	甲基环己二胺选 择性 (%)	脱氨百分比 (%)
实施例 1	18	99.5	97.4	1.5
实施例 2	30	99.3	97.0	2.1
实施例 3	17	99.7	97.0	2.5
实施例 4	16	99.8	96.8	2.8
实施例 5	23	99.7	97.3	1.8
实施例 6	25	99.7	97.3	1.7
实施例 7	24	98.2	93.4	2.6
[0112] 实施例 8	22	96.7	92.4	3.3
实施例 9	21	99.5	97.5	1.4
实施例 10	19	99.6	97.5	1.4
实施例 11	19	99.6	97.3	1.6
实施例 12	23	99.3	97.2	1.8
实施例 13	20	98.7	96.7	2.6
实施例 14	23	99.2	95.3	3.1
比较例 1	23	99.4	97.6	1.3
比较例 2	32	99.6	97.6	1.4
比较例 3	24	99.3	97.3	1.8
比较例 4	35	46.7	92.7	3.9
[0113] 实施例 15	28	99.2	97.1	2.3
实施例 16	40	99.4	96.0	2.8
实施例 17	35	99.6	97.3	1.9

[0114] 由实施例1-4的数据可以看出,随着活性组分用量的增加,反应时间缩短,甲苯二胺的转化率变大,即在较短时间内即可将原料转化完全,在活性组分的含量为5%时,甲基

环己二胺的选择性最好,脱氨百分比最低。

[0115] 由实施例1、5-6和比较例1-2的数据可以看出,添加助剂有利于缩短提高催化剂的性能,即缩短反应时间和提高甲苯二胺的转化率;并且在本发明的助剂含量范围内,甲苯二胺的转化率高,反应时间短;超出本发明的助剂含量范围之后,反应时间长、甲苯二胺的转化率低,这是由于活性组分过多,会覆盖掉一部分活性组分,使得活性组分不能发挥作用。

[0116] 由实施例1、9-10和比较例3的数据可以看出,加入分散剂有利于提高催化剂的性能;随着分散剂用量的增加,甲苯二胺的转化率变大,当分散剂的用量超过10wt%之后,转化率增加不明显。

[0117] 实施例1所制备的负载型催化剂1.0%Ce-5%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>套用结果,如表2所示;比较例1制备的催化剂5%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的套用结果如表3所示。

[0118] 表2

反应次数	催化剂及助剂 补加量 (g)		反应时间 (h)	甲苯二胺转 化率 (%)	甲基环己二胺 选择性 (%)	脱氨百分比 (%)
	催化剂	LiOH				
1	/	/	18	99.5	97.4	1.5
2	0.15	0.08	19	99.7	97.6	1.6
3	0.1	0.05	20	99.5	97.4	1.5
4	0.1	0.05	20	99.7	97.2	1.7
5	0.1	0.05	20	99.2	97.4	1.3
6	0.1	0.05	20	99.3	97.3	1.6
7	0.1	0.05	20	99.6	97.5	1.7
8	0.1	0.05	20	99.4	97.2	1.4
9	0	0	20	99.3	97.6	1.8
10	0.1	0.05	20	99.1	97.1	2.0
11	0.1	0.05	20	99.3	97.8	1.9
12	0.1	0.05	20	99.5	97.6	1.8
13	0.1	0.05	20	99.5	97.4	1.9
14	0	0	20	99.3	96.8	2.3
15	0.1	0.05	21	99.7	97.5	1.7
16	0.1	0.05	21	99.8	97.3	2.1
17	0.1	0.05	22	99.3	96.8	2.2
18	0.1	0.05	22	99.5	96.9	2.3
19	0.1	0.05	24	99.7	97.4	1.6
20	0.1	0.05	24	99.4	97.0	1.8

[0121] 表3

反应次数	催化剂及助剂		反应时间 (h)	甲苯二胺转 化率 (%)	甲基环己二胺 选择性 (%)	脱氨百分比 (%)
	补加量 (g)					
	催化剂	LiOH				
[0122] 1	/	/	24	98.2	93.4	2.6
2	0.15	0.05	28	99.3	94.6	3.0
3	0.15	0.06	34	98.5	95.2	2.1
4	0.15	0.05	40	90.5	94.4	3.1
5	0.15	0.05	45	85.3	94.8	3.5

[0123] 由表2及表3可以看出,在相同的反应条件下,采用实施例1中制备的催化剂,进行催化剂重复套用20次以上,催化剂活性和选择性依然保持良好。而采用比较例1中制备的催化剂,进行催化剂重复套用,不仅催化剂的活性和选择性较低,催化剂套用5次后,催化剂活性下降明显,产物选择性变差。

[0124] 这是因为比较例1所用催化剂未添加助剂,一方面不能防止催化剂发生团聚,起催化剂的比表面积小,催化剂上的活性位点少,因此催化剂的活性和选择性差;另一方面,助剂的添加可以抑制杂质对催化剂表面的覆盖,延缓催化剂的失活,进而提高催化剂的稳定性,延长催化剂的使用寿命,而比较例1为添加助剂,其催化剂的稳定性差,使用寿命短,套用5次后,催化剂活性下降明显,产物选择性变差。

[0125] 在本发明中提到的任何数值,如果在任何最低值和任何最高值之间只是有两个单位的间隔,则包括从最低值到最高值的每次增加一个单位的所有值。例如,如果声明一种组分的量,或诸如温度、压力、时间等工艺变量的值为50-90,在本说明书中它的意思是具体列举了51-89、52-88……以及69-71以及70-71等数值。对于非整数的值,可以适当考虑以0.1、0.01、0.001或0.0001为一单位。这仅是一些特殊指明的例子。在本申请中,以相似方式,所列举的最低值和最高值之间的数值的所有可能组合都被认为已经公开。

[0126] 应当注意的是,以上所述的实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述,但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。