



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102690204 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 26

(21) 申请号 201110072096. 9

(22) 申请日 2011. 03. 22

(71) 申请人 中国科学院大连化学物理研究所  
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 丁云杰 王涛 吕元 马立新

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 汪惠民

(51) Int. Cl.

C07C 211/36 (2006. 01)

C07C 209/72 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种制备环己二胺的方法

(57) 摘要

一种制备环己二胺的方法, 反应体系由邻苯二胺或间苯二胺或对苯二胺, 氨气, 氢气和催化剂组成; 反应温度为 120 ~ 220℃, 反应压力为 1.0 ~ 20.0MPa, 邻苯二胺或间苯二胺或对苯二胺: 异丙醇 (四氢呋喃): 催化剂:  $\text{NaNO}_2$ : 水: 液氨 (重量) = 8 ~ 30 : 30 ~ 70 : 1 ~ 8 : 0.1 ~ 1.2 : 1 ~ 10 : 0.5 ~ 5; 催化剂是以活性炭,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SiO}_2$  为载体, 负载活性组分为贵金属 Ru 和 Pd 中和一种或几种, 优选 Ru。助剂是 Re、Co、Ni 和 Fe 等金属或氧化物中的一种或几种; 邻苯二胺或间苯二胺和对苯二胺异丙醇 (四氢呋喃) 溶液于浆态床反应器中在催化剂的临氨作用下可高活性、高选择性地分别转化为 1,2-, 1,3- 和 1,4- 环己二胺。

1. 一种制备环己二胺的方法,反应体系由邻苯二胺或间苯二胺或对苯二胺的异丙醇(四氢呋喃)水溶液、氨气、氢气和催化剂组成,主要产物分别为 1,2-环己二胺,1,3-环己二胺和 1,4-环己二胺,反应条件为:

反应温度为 100 ~ 220℃,反应压力为 1.0 ~ 20.0MPa,邻苯二胺或间苯二胺或对苯二胺:异丙醇(或四氢呋喃):催化剂:NaNO<sub>2</sub>:水:液氨(重量)=8 ~ 30:30 ~ 70:1 ~ 8:0.1 ~ 1.2:1 ~ 10:0.5 ~ 5;

所述催化剂是以活性炭,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或 SiO<sub>2</sub>为载体,负载活性组分为贵金属 Ru 和 Pd 中和一种或几种,助剂是 Re、Co、Ni 和 Fe 金属或氧化物中的一种或几种,活性组分的担载量为催化剂重量的 0.1-30.0%,助剂的担载量为催化剂重量的 0.1 ~ 10%。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,反应压力为 2.0 ~ 15.0MPa。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,反应温度为 120 ~ 200℃。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,邻苯二胺或间苯二胺或对苯二胺:异丙醇(或四氢呋喃):催化剂:NaNO<sub>2</sub>:水:液氨(重量)=10 ~ 28:35 ~ 60:2 ~ 6:0.3 ~ 1.0:2 ~ 8:0.5 ~ 5。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任何一项所述的方法,其中,催化剂在使用前用 H<sub>2</sub> 原位还原,进行活化。

6. 一种权利要求 1 所述的制备环己二胺方法中所使用的催化剂的制备方法,所述催化剂采用沉淀法、浸渍法、水热合成法或上述方法的结合将活性组分负载在载体上。

## 一种制备环己二胺的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种以苯二胺醇（四氢呋喃）溶液为原料临氨加氢分别制备环己二胺的方法，具体地是由一种用于以邻苯二胺或间苯二胺或对苯二胺醇（四氢呋喃）溶液为原料临氨加氢分别转化为 1,2- 环己二胺或 1,3- 环己二胺或 1,4- 环己二胺的方法。

### 技术背景

[0002] 环己二胺是一种重要环氧树脂的固化剂，其中用量最广的是 1,2- 环己二胺，1,3- 环己二胺和 1,4- 环己二胺。为无色透明液体和白色固液混合物，在纺织，造纸，人造革和塑料等领域有着广泛的应用。可以作为染料，医药中间体，氨基甲酸酯和聚酰氨树脂等原料。

[0003] 工业上 1,2- 环己二胺作为尼龙 66 生产过程的副产品，往往作为脱氢制取邻苯二胺的原料。美国专利 5,663,438 报道了 Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上苯酚，氨和氢气为原料制取环己二胺的方法。美国专利 3,450,759 和 5,973,207 发现甲苯二胺加氢制相应的甲基环己二胺是非常的困难，目的产物得率较低，尤其是间甲苯二胺，只有将间甲苯二胺分离后，才能提高目的产物的得率。由于在邻苯二胺和对苯二胺加氢过程中，一方面很容易脱除一个胺基，成为环己胺，另一方面生成的环己二胺很容易聚合生成含氮高聚物，不但导致催化剂失活，同时降低了目的产物的选择性。

[0004] 美国专利 5,072,044 描述了 1,2- 环己二胺脱氢制临苯二胺，发现环己胺在 Li 参杂的 Pd 催化剂上 360-380℃ 脱氢制苯胺的过程，但伴随大量的副产物。欧洲专利 EP-A-22751, EP-A-53819 和 EP-A-167996 描述了苯酚在 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 和 Pd 催化剂作用下进一步转化为环己胺，几乎没有芳香胺的生成。其中，EP-A-167996 报道了苯酚在 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 和 Pd 催化剂作用下，首先在 180-210℃ 低温时产生环己胺，然后在 220-250℃ 的高温下环己胺脱氢生成苯胺。美国专利 5,360,934 公开了双对胺基苯基甲烷加氢制取双对胺基环己基甲烷的专利。但是上述技术对产物环己二胺的选择性低。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种以苯二胺和氢气为原料在临氨条件下制备环己二胺的方法。

[0006] 为实现上述目的，本发明提供的制备 1,2- 环己二胺，1,3- 环己二胺和 1,4- 环己二胺的方法，将原料对苯二胺或间苯二胺或邻苯二胺，氢气在临氨条件下分别制备 1,2- 环己二胺，1,3- 环己二胺和 1,4- 环己二胺。

[0007] 本发明的反应体系由对苯二胺或间苯二胺或邻苯二胺、氨、氢气和催化剂组成；反应条件为：反应温度为 100 ~ 220℃，较佳反应温度为 120 ~ 200℃ 反应压力为 1.0 ~ 20.0MPa，较佳的反应压力为 2.0 ~ 15.0MPa，邻苯二胺或间苯二胺或对苯二胺：异丙醇（四氢呋喃）：催化剂：NaNO<sub>2</sub>：水：液氨（重量）= 8 ~ 30：30 ~ 70：1 ~ 8：0.1 ~ 1.2：1 ~ 10：0.5 ~ 5，较佳的邻苯二胺或间苯二胺或对苯二胺：异丙醇（四氢呋喃）：

催化剂：NaNO<sub>2</sub>：水：液氨（重量）= 10 ~ 28 : 35 ~ 60 : 2 ~ 6 : 0.3 ~ 1.0 : 2 ~ 8 : 0.8 ~ 4。

[0008] 所述催化剂是以活性炭或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 SiO<sub>2</sub> 为载体，负载活性组分为贵金属 Ru 和 Pd 中和一种或几种，优选 Ru；助剂是 Re、Co、Ni 和 Fe 等金属或氧化物中的一种或几种；活性组分的担载量为催化剂重量的 0.1-30.0%，助剂的担载量为催化剂重量的 0.1 ~ 20%。

[0009] 所述苯二胺为对苯二胺或间苯二胺或邻苯二胺，氨为液氨，主产品为 1,4- 环己二胺或 1,3- 环己二胺或 1,2- 环己二胺。

[0010] 本发明的催化剂由载体和担载在载体上的活性组分组成。载体可以是活性炭或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 SiO<sub>2</sub>。负载活性组分为贵金属 Ru 和 Pd 中和一种或几种，优选 Ru。助剂是 Re、Co、Ni 和 Fe 等金属或氧化物中的一种或几种。含有上述组分的催化剂可以采用本领域所熟悉的常规催化剂制备方法如：沉淀法、浸渍法、水热合成法或上述方法结合使用。

[0011] 本发明与现有的技术相比，可以显著降低反应压力和能耗，提高在临氨条件下苯二胺和氨为原料制备为环己二胺的选择性。

### 具体实施方式

[0012] 本发明提供了一种以苯二胺和氢气为原料（溶剂采用乙醇，THF 或异丙醇）在临氨条件下制备环己二胺的方法，即将苯二胺和氢气在临氨条件下催化转化为环己二胺的过程。反应体系由苯二胺、氨、氢气和催化剂组成。在上述体系中苯二胺和氢气在一定的温度和氨气压力下与催化剂接触一定时间后高活性、高选择性地分别转化为环己二胺。

[0013] 本发明可以直接将液氨和苯二胺 / 溶剂混合液泵入到高压釜浆态床反应器中，并与 H<sub>2</sub> 混合后反应。加入乙醇，THF 和异丙醇中的一种或几种作为溶剂进行溶解。

[0014] 本发明的反应过程可以采用浆态床反应器，也可以采用固定床反应器。其中优选浆态床反应器。

[0015] 本发明的催化剂在使用之前可以通过一定条件下的氢气处理进行活化。用氢气活化催化剂的较佳条件为：GHSV = 2400h<sup>-1</sup>, 0.2MPaG, 300℃, 还原时间 5 小时，活化后的催化剂经 CO<sub>2</sub> 钝化后转移至高压釜浆态床中。

[0016] 下面通过具体实施例对本发明做进一步说明。

[0017] 实施例 1

[0018] 采用的催化剂为 5% Ru-2% Re/ 椰壳炭。载体采用商品椰壳炭，筛分成 150-200 目，使用前经 3% 硝酸浸泡煮沸 4 小时，蒸馏水洗至 pH = 7.0 左右，120℃ 烘干 6 小时。通过常规浸渍法将催化剂活性组分 Ru 和 Re 担载在载体椰壳炭上。3.0 克催化剂在反应之前经过氢气活化，活化条件为：GHSV = 2400h<sup>-1</sup>, 0.2MPaG, 300℃, 还原时间 5 小时。选用浆态床反应器。反应温度为 170℃，邻苯二胺 16 克，异丙醇溶剂体积为 70ml，催化剂 3 克，蒸馏水 4 克，NaNO<sub>2</sub> 0.5 克，充入 2 克液氨，充入氢气至反应总压力为 8.0MPa，反应时间为 10h，取样分析。SE-30 毛细管色谱柱，FID 检测器。按面积归一化。反应结果总结在表 1 中。

[0019] 实施例 2

[0020] 采用间苯二胺为原料，其它条件与实施例 1 相同。

[0021] 实施例 3

[0022] 采用对苯二胺为原料，其它条件与实施例 1 相同。

- [0023] 实施例 4
- [0024] 采用四氢呋喃为溶剂,其它条件与实施例 1 相同。
- [0025] 实施例 5
- [0026] 采用反应温度为 150℃,其它条件与实施例 1 相同。
- [0027] 实施例 6
- [0028] 采用反应温度为 190℃,其它条件与实施例 1 相同。
- [0029] 实施例 7
- [0030] 采用氢气压力为 6.0,其它条件与实施例 1 相同。
- [0031] 实施例 8
- [0032] 采用氢气压力为 10.0,其它条件与实施例 1 相同。
- [0033] 实施例 9
- [0034] 采用氢气压力为 12.0,其它条件与实施例 1 相同。
- [0035] 实施例 10
- [0036] 采用苯二胺 / 催化剂重量比为 16 : 2,其它条件与实施例 1 相同。
- [0037] 实施例 11
- [0038] 采用苯二胺 / 重量比为 16 : 6,其它条件与实施例 1 相同。
- [0039] 实施例 12
- [0040] 采用苯二胺 / 异丙醇胺重量比为 16 : 45,其它条件与实施例 1 相同
- [0041] 实施例 13
- [0042] 采用苯二胺 / 异丙醇胺重量比为 16 : 65,其它条件与实施例 1 相同
- [0043] 实施例 14
- [0044] 采用称取 4.0 克催化剂的颗粒度为 20-40 目装填于固定床反应器,将苯二胺 / 液氨 / 异丙醇 /  $\text{NaNO}_2$  / 水 (事先混合,氨 / 苯二胺重量比为 1/8) 泵入预热器中与氢气混合进入反应器,  $\text{H}_2$  压力为 8.0MPa,  $\text{H}_2$  空速为  $1000\text{h}^{-1}$ ,其它条件与实施例 1 相同。
- [0045] 本发明的苯二胺和氢为原料在临氨条件下制备环己二胺反应评价结果总结在表 1 中。
- [0046] 表 1 :临氨条件下苯二胺和氢转化为环己二胺的条件优化评价结果
- [0047]

| 实施例 | 苯二胺<br>转化率, % | 产物选择性, % |      |       |      |
|-----|---------------|----------|------|-------|------|
|     |               | 环己胺      | 环己醇  | 其它产物* | 环己二胺 |
| 1   | 96.8          | 1.60     | 5.69 | 10.61 | 82.1 |
| 2   | 98.7          | 1.23     | 4.76 | 3.31  | 90.7 |
| 3   | 99.9          | 0.23     | 1.56 | 1.41  | 96.8 |
| 4   | 56.8          | 1.78     | 6.42 | 11.30 | 80.5 |
| 5   | 67.8          | 1.49     | 3.72 | 10.99 | 83.8 |
| 6   | 100           | 3.56     | 6.83 | 19.01 | 70.6 |
| 7   | 76.8          | 1.52     | 4.93 | 10.65 | 82.9 |
| 8   | 99.4          | 1.03     | 4.09 | 10.28 | 84.6 |
| 9   | 100           | 0.84     | 3.67 | 7.59  | 87.9 |
| 10  | 96.4          | 2.67     | 7.83 | 13.7  | 75.8 |
| 11  | 97.3          | 0.53     | 3.75 | 9.82  | 85.9 |
| 12  | 96.5          | 1.52     | 5.34 | 11.34 | 81.8 |
| 13  | 95.9          | 1.31     | 4.85 | 15.34 | 78.5 |
| 14  | 78.9          | 1.78     | 5.93 | 11.79 | 80.5 |

[0048] \* 其它产物主要包括环己二胺与异丙醇进一步反应的一系列产物。

[0049] 按实施例 1 的催化剂, 反应条件和原料组成, 进行了催化剂重复回用 8 次以上, 没有发现催化剂活性和选择性有明显下降趋势。