



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108014821 B

(45)授权公告日 2020.09.08

(21)申请号 201711251017.4

C07C 213/02(2006.01)

(22)申请日 2017.12.01

C07C 217/08(2006.01)

C08G 65/325(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108014821 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2018.05.11

CN 105727951 A,2016.07.06

CN 106608776 A,2017.05.03

(73)专利权人 万华化学集团股份有限公司

CN 106669731 A,2017.05.17

地址 264002 山东省烟台市经济技术开发区  
天山路17号

WO 2009080515 A1,2009.07.02

莫蛮等.聚醚多元醇胺化含镍催化剂的制备  
工艺.《精细化工》.2012,第29卷(第12期),

(72)发明人 任树杰 张聪颖 李鑫 刘振国

唐磊 刘志鹏 曹善健 黎源

Lijuan Zhang等.“Synthesis of Amine-

Terminated Polyether over Cobalt

Catalyst: Influence of Reaction

Parameters”.《MATERIALS AND MANUFACTURING

PROCESSES》.2014,第29卷(第6期),

(74)专利代理机构 北京卓恒知识产权代理事务  
所(特殊普通合伙) 11394

代理人 唐曙晖

审查员 朱雅光

(51)Int.Cl.

B01J 27/057(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种用于合成聚醚胺的催化剂及其制备方法  
和应用

(57)摘要

本发明公开了一种用于合成聚醚胺的催化  
剂,其包括NbAlO<sub>4</sub>载体以及负载在所述载体上的  
NiO、Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SeO<sub>2</sub>活性组分其中,按催化剂总重  
计,催化剂中活性组分NiO的含量为1-15wt%,  
Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量为0.01-2wt%,SeO<sub>2</sub>的含量为0.01-  
1wt%,NbAlO<sub>4</sub>载体通过含铌化合物和氧化铝之  
间的固态反应而制备。本发明还公开上述催化  
剂的制备方法以及在合成聚醚胺,尤其是低分子  
量聚醚胺中的应用。本发明的催化剂,应用中  
可以表现出高活性、高选择性、高稳定性、优  
异的抗水性、抗积碳以及抗烧结性能。

1. 一种用于合成聚醚胺的催化剂,其包括NbAlO<sub>4</sub>载体以及负载在所述载体上的NiO、Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SeO<sub>2</sub>活性组分;

其中,按催化剂总重计,催化剂中活性组分NiO的含量为1-15wt%,Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量为0.01-2wt%,SeO<sub>2</sub>的含量为0.01-1wt%。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其中,以催化剂总重计,活性组分NiO的含量为5-10wt%,Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量0.5-1.5wt%,SeO<sub>2</sub>的含量为0.1-0.5wt%。

3. 权利要求1或2所述的催化剂的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

(1) 制备NbAlO<sub>4</sub>载体:将含铌化合物与氧化铝混合均匀,干燥、焙烧、成型得到载体,任选在干燥之前进行研磨、筛分;

(2) 制备催化剂:根据催化剂的含量组成,将步骤(1)得到的载体浸渍在含有可溶性镍盐、金盐以及含硒化合物的水溶液中,待吸附平衡后干燥、焙烧得到催化剂。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其中,所述浸渍为等体积浸渍。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其中,所述步骤(1)中含铌化合物选自硝酸铌、硫酸铌、氢氧化铌、草酸铌和碳酸铌中的一种或多种;

所述步骤(2)中所述镍盐选自硫酸盐、硝酸盐和有机酸盐中的一种或多种;

金盐选自硝酸金、氯化金和四水合氯金酸中的一种或多种;

含硒化合物选自亚硒酸、亚硒酸钠、亚硒酸钾、二氯氧硒中的一种或多种。

6. 根据权利要求3所述的制备方法,其中,所述步骤(1)中含铌化合物选自氢氧化铌和/或草酸铌;

所述步骤(2)中所述镍盐选自硝酸盐;

金盐选自硝酸金;

含硒化合物选自亚硒酸。

7. 根据权利要求3-6中任一项所述的制备方法,其中,所述步骤(1)中筛分过程中,固体粉末的目数控制在100-200目范围内。

8. 根据权利要求3-6中任一项所述的制备方法,其中,所述步骤(1)中焙烧温度为700-1500℃;焙烧时间为10-40h;

所述步骤(2)中焙烧温度为100-600℃,焙烧时间1-24h。

9. 根据权利要求3-6中任一项所述的制备方法,其中,所述步骤(1)中焙烧温度为900-1100℃;焙烧时间为20-30h;

所述步骤(2)中焙烧温度为300-500℃,焙烧时间8-16h。

10. 权利要求1或2所述的催化剂在聚醚多元醇进行临氢氨化反应合成聚醚胺中的应用,所述聚醚多元醇含有环氧乙烷(EO)和/或环氧丙烷(PO)骨架,且平均分子量为100-5000。

11. 一种合成聚醚胺的方法,该方法包括:在权利要求1或2所述的催化剂作用下,利用聚醚多元醇进行临氢氨化反应合成聚醚胺。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,采用连续法固定床工艺,通入聚醚多元醇摩尔量5~30倍的氨,聚醚多元醇摩尔量0.1~10倍的氢气,在反应温度为180~240℃,反应压力为10.0~18.0MPa条件下进行临氢氨化反应。

## 一种用于合成聚醚胺的催化剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚醚胺制备领域,具体涉及一种用于合成聚醚胺的改进型催化剂及其制备方法,以及在聚醚多元醇进行临氢氨化反应合成聚醚胺中的应用。

### 背景技术

[0002] 聚醚胺又称端氨基聚醚(Amino-Terminated Polyether,简称ATPE)是一类分子主链为聚醚骨架,末端被氨基封端的聚氧化烯化合物。这些端氨基聚醚大多以聚醚(聚乙二醇、聚氧丙烯醚等)为反应原料,通过不同化学处理方法,将聚醚多元醇的端位羟基转化成相应的胺基或氨基(端位基团通常是含有活泼氢的伯胺基、仲胺基或者多胺基)。由于聚醚骨架末位端氨基或胺基的反应活性,这使其能与多种反应性基团作用,例如环氧基团和异氰酸酯基团等;另外,由于聚醚链中醚键的存在,又使得其易溶于多种有机物,这大大拓宽了聚醚胺在工业领域的应用范围。因此,聚醚胺以其优越的性能,被广泛应用于环氧树脂固化剂、聚氨酯(聚脲)工业以及汽油清净分散剂等领域。

[0003] 聚醚胺的合成方法主要有还原胺化法、离去基团法和聚醚脒还原法。其中,还原胺化法又称作临氢胺化法,该工艺路线最为先进,同时生产的产品质量最为稳定,并且更符合环保的要求,因此成为国内外聚醚胺工业化的主要生产方法。

[0004] 而该生产工艺的关键就在于催化剂的选择和制备。适用于还原性胺化的催化剂包含金属如Ni、Co和Cu作为活性组分,有时被称为加氢/脱氢催化剂,因为它们在两种类型的反应中均有活性。元素周期表中的其它元素也时常引入到所述催化剂中,以使所述催化剂具有最佳的活性或选择性。

[0005] US4014933公开了一种氧化铝或二氧化硅负载Co-Ni-Cu催化剂及用于聚丙二醇胺化的方法。催化剂包含10%Co、10%Ni、4%Cu和0.4%磷酸,其余为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。该催化剂适用于分子量大于1400的聚醚多元醇的胺化反应。

[0006] US4152353和US4153581公开了一种氧化铝负载Ni、Cu以及选自Fe和Zn助剂中的一种或两种金属的催化剂,该催化剂包含30%Ni(或30%Co)、63%Cu以及7%Fe和/或Zn,其余为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。该催化剂存在活性低,选择性差问题。

[0007] US4209424公开了一种氧化铝负载过渡金属胺化催化剂及其用于聚醚多元醇的胺化,该催化剂至少包含Ni、Co和Cu中的一种或两种,其中,金属含量占30-70%,其余为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0008] US4973761公开了一种氧化铝负载Ni、Co和Cu胺化催化剂及其用于聚四氢呋喃醚二醇的胺化。该催化剂适用于分子量介于640-4000的聚醚多元醇的胺化,存在催化剂活性低、产物选择性差的问题。

[0009] US5003107公开了一种氧化铝负载Ni、Cu、Cr、Mo胺化催化剂及其用于聚氧四亚甲基二醇的胺化。该催化剂包含70-75%Ni、20-25%Cu、0.5-5%Cr和1-5%Mo,其余为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。使用连续化管式反应器,在分子量为1000及2000的聚四氢呋喃聚醚氨化过程中,原料转化率达91-96%,产物选择性92-97%。该催化剂未涉及分子量小于500的聚醚多元醇的胺化。

[0010] CN102780571公开了一种 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载型催化剂的制备方法。按催化剂总量计,Ni含量为16-22%、Co含量为17-21%、Cu含量为9-11%、Sn含量为0.5-2%、钇、镧、铈和/或铈含量为0.5-2%,其余为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0011] CN106669731A公开了一种 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载型催化剂的制备方法。按催化剂总量计,活性组分Ni含量为5wt%-30wt%、Cu含量为5-25%、Pd含量为0.3-2.0%、助剂V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、Mo、W、Sn、Pb、Bi、La、Ce、Nd和/或Sm含量为0-5%,其余为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0012] 上述负载型催化剂普遍存在的问题:催化剂在使用过程中其活性随着使用时间的增长而降低,即催化剂失活。引起催化剂失活的因素很多,可归结为原料杂质的影响、反应条件的影响及反应过程中催化剂组分和结构的变化引起的失活,如中毒、积碳、堵塞、烧结和热失活等各种因素。合成聚醚胺负载型催化剂的失活原因可以归结为以下三个方面:

[0013] (1) 根据反应机理,聚醚胺的合成一般包括脱氢、加氢、脱水、加氢等步骤,胺化反应过程中有大量水的生成。专利US4766245指出雷尼镍/铝催化剂的失活速率与反应中产生水的量成正比,与高分子量的聚醚相比,低分子量的聚醚在反应过程中产生更多的水,催化剂失活更快。而在高温、高压及有水的反应条件下,以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的催化剂会发生再水合现象,从而导致催化剂的微观结构发生变化,造成催化剂强度的下降甚至骨架结构的塌陷,微孔堵塞,孔容减小,催化剂比表面积大幅度下降,从而使催化剂产生不可逆失活。因此, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的再水合问题是导致催化剂失活的第一个因素。

[0014] (2) 根据反应机理,在加氢催化剂和氢气的存在下的胺化反应是一个脱氢/加氢过程,即醇首先脱氢生成醛或酮,然后与氨反应生成亚胺,亚胺在加氢催化剂的作用下被还原成伯胺,伯胺与羰基化合物通过席夫碱中间体生成相应的仲胺和叔胺。在加氢催化剂作用下,生成的亚胺容易发生齐聚和聚合反应形成积碳是导致催化剂的失活的第二个因素。

[0015] (3) 催化剂失活的第三个因素是烧结。活性组分铜是低熔点金属,当温度达到其熔点的30%时,容易发生烧结,使得粒径增大,表面积减少,导致催化剂失活。

[0016] 针对催化剂失活问题,国内外研究人员进行了催化剂的改性研究。

[0017] US5352835公开了一种机械稳定相的氧化铝负载型催化剂的制备方法,按催化剂总量计,Ni含量为15-30%、Cu含量为3-20%、Mo含量为0.5-1%,载体为 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。该载体由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 经过高温焙烧而得到,具有较好的稳定性。但催化剂制备工艺存在以下问题:(1) 载体的孔径分布要求苛刻,制备满足要求的载体难度大。(2) 采用熔融盐法进行制备,浸渍过程中存在盐析导致载体孔道堵塞问题。(3) 金属负载量高,金属分散不均匀,存在制备困难及金属流失的问题。

[0018] US20140179952公开了一种 $\text{CoO-Y}_2\text{O}_3\text{-PdO}$ 催化剂及其负载型催化剂的制备方法,按催化剂总量计,该催化剂中CoO的含量为57-90%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 的含量为9-17%、PdO的含量为0.9-25.7%。专利指出催化剂中钴和钇对胺化合物和氢的亲水性比对水的亲水性高,因此该催化剂具有较好的稳定性。但催化剂存在以下问题:(1) 采用共沉淀法制备工艺,存在工艺复杂,重现性差问题。(2) 催化剂中含有高含量的钴、稀有金属钇以及贵金属钯,并且负载型催化剂中活性组分的含量也高达50%(按重量计),存在催化剂成本高的问题。(3) 该催化剂只用于间歇工艺,未涉及连续工艺应用实例。

[0019] 上述现有技术的催化剂在抗水合性、抗积碳和抗烧结性能以及制备工艺、金属负载量、催化剂成本等一个或多个方面需要进一步提高。同时,现有技术催化剂对于低分子量

聚醚多元醇,尤其是平均分子量小于500的聚醚多元醇的胺化反应表现出的催化剂稳定性不够理想。

### 发明内容

[0020] 本发明的一个目的是提供一种用于合成聚醚胺的改进型催化剂,通过对活性氧化铝进行改性处理,以克服现有的临氢氨化催化剂抗水合性较差的缺点,同时催化剂活性高、选择性好。

[0021] 本发明的用于合成聚醚胺的催化剂包括NbAlO<sub>4</sub>载体以及负载在所述载体上的NiO、Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SeO<sub>2</sub>活性组分。

[0022] 优选地,按催化剂总重计,催化剂中活性组分NiO的含量为1-15wt%,Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量为0.01-2wt%,SeO<sub>2</sub>的含量为0.01-1wt%。

[0023] 更优选地,以催化剂总重计,活性组分NiO的含量为5-10wt%,Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量0.5-1.5wt%,SeO<sub>2</sub>的含量为0.1-0.5wt%。

[0024] 本发明的另一个方面是提供上述催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0025] (1) 制备NbAlO<sub>4</sub>载体:通过含铌化合物和氧化铝之间的固态反应制备,将含铌化合物与氧化铝混合均匀,干燥、焙烧、成型得到载体,任选地在干燥之前进行研磨、筛分;

[0026] (2) 制备催化剂:根据催化剂的含量组成,将步骤(1)得到的载体浸渍在含有可溶性镍盐、金盐以及含硒化合物的水溶液中,待吸附平衡后干燥、焙烧得到催化剂,优选为等体积浸渍。

[0027] 所述步骤(1)中含铌化合物可以选自硝酸铌、硫酸铌、氢氧化铌、草酸铌和碳酸铌中的一种或多种,优选氢氧化铌和/或草酸铌。

[0028] 所述步骤(1)中筛分过程中,固体粉末的目数优选控制在100-200目范围内。

[0029] 所述步骤(1)中焙烧温度可以为700-1500℃,优选900-1100℃;焙烧时间为10-40h,优选20-30h。

[0030] 所述步骤(2)中所述镍盐可以选自硫酸盐、硝酸盐和有机酸盐中的一种或多种,优选硝酸盐;金盐可以选自硝酸金、氯化金和四水合氯金酸中的一种或多种,优选硝酸金;含硒化合物可以选自亚硒酸、亚硒酸钠、亚硒酸钾、二氯氧硒中的一种或多种,优选亚硒酸。

[0031] 所述步骤(2)中焙烧温度为100-600℃,优选300-500℃,焙烧时间1-24h,优选8-16h。

[0032] 本发明目的的再一个方面是提供上述催化剂在聚醚多元醇进行临氢氨化反应合成聚醚胺中的应用。本发明的催化剂特别适用于以聚醚为骨架单元的多元醇的还原胺化反应,所述聚醚多元醇优选含有环氧乙烷(EO)和/或环氧丙烷(PO)骨架,且平均分子量为100-5000,优选分子量为200-600。所述聚醚多元醇含有两个以上羟基。

[0033] 当然,本领域技术人员理解,在催化合成聚醚胺前,还需要对所述催化剂进行还原活化处理,例如在220℃左右在纯含氢气氛下进行还原活化,例如,在氢气气氛中于150~500℃,优选200~400℃下还原2~24h,优选8~16h。

[0034] 本发明还提供了合成聚醚胺的方法,该方法包括,在上述催化剂作用下,利用聚醚多元醇进行临氢氨化反应合成聚醚胺。在一个优选实施方式中,采用连续法固定床工艺,通入聚醚多元醇摩尔量5~30倍的氨,聚醚多元醇摩尔量0.1~10倍的氢气,在反应温度为180

~240℃,反应压力为10.0~18.0MPa条件下进行临氢氨化反应。

[0035] 本申请中,“任选地”表示进行或不进行后续的操作。

[0036] 本发明的有益效果在于:本发明的催化剂不仅适用于大分子量的聚醚多元醇的胺化反应,尤其对于低分子量(分子量小于500)聚醚多元醇的胺化反应具有极高活性、选择性和稳定性。使用本发明催化剂催化聚醚醇胺化反应,特别是用于催化平均分子量小于500的聚醚多元醇的胺化,胺化产品收率可达到99.0%以上,原料转化率可达到99%以上。

[0037] 本发明中,惊奇的发现,通过固相反应向活性氧化铝中引入Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,氧化铝对再水合的稳定性得到显著的提高。生成的NbAlO<sub>4</sub>趋于附着到氧化铝表面上的容易快速再水合的大部分活性位点上,使得暴露在载体表面的Al<sup>3+</sup>(也就是阴离子空穴)减少,在高温、高压及有水生成的环境下,水吸附在氧化铝表面阴离子空穴位,氧化铝与水发生反应的几率大大减少。因此,Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的引入能够有效抑制氧化铝再水合的发生。

[0038] 同时,SeO<sub>2</sub>的引入,增加了催化剂中Ni和Au的分散度、活性表面积以及抗烧结性能,从而提高了催化剂的活性和选择性。

[0039] 根据胺化反应机理,醇的脱氢生成有反应活性的醛,醛与胺形成亚胺,氢由醇转移至亚胺形成胺。活性组分中Au的引入有利于氢的转移,抑制亚胺的齐聚和聚合反应的发生,增强了催化剂的抗积碳性能。

[0040] 本发明的催化剂金属负载量低、抗水合性、抗积碳以及抗烧结性能好,制备工艺简单、经济性好,具有很好的应用前景。

### 具体实施方式

[0041] 下面结合实施例,对本发明予以进一步的说明,但本发明不限于所列出的实施例,还应包括在本发明申请所附权利要求书定义的技术方案的等效改进和变形。

[0042] 气相色谱仪:岛津GC-2014(FID)检测器,SE-30毛细管柱(φ0.30mm×30m),进样口270℃,检测器270℃;升温程序:70℃,恒温1min,然后以40℃/min的速率升至240℃,保持5min。

[0043] 羟值测定方法:参见GB/T 12008.3-2009。

[0044] 总胺值测定方法:采用0.5mol/L的盐酸溶液对产品进行滴定,通过消耗的盐酸质量即可计算出产品的总胺值。

[0045] 原料转化率:产品总胺值/原料总羟值×100%。

[0046] 产品收率:聚醚胺产品的质量/原料聚醚多元醇的质量×100%。

[0047] 实施例中还原胺化反应器为固定床反应器。

[0048] 聚醚多元醇(PPG-230、D-400、D-2000、D-5000、T-403、T-2000):万华化学集团股份有限公司。

[0049] 实施例1

[0050] (1)由氢氧化铌制备载体NbAlO<sub>4</sub>

[0051] 将99.1g氢氧化铌和28.5g氧化铝加入研钵中混合均匀,经过研磨、筛分得到100-200目的混合物,然后,再将该混合物转移至坩埚中,在110℃下干燥24h,再在1050℃下的空气中焙烧20h(升温速率:3℃/min;升温速率是指以每分钟确定速率将温度从室温升至最终温度)。产率:100g白色粉末(X-光衍射分析表明是纯度高于98%的NbAlO<sub>4</sub>)。经过压片成

型得到3\*3mm的柱状载体。

[0052] (2) 7%NiO-1%Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2%SeO<sub>2</sub>/NbAlO<sub>4</sub>催化剂的制备

[0053] 根据催化剂的含量组成,采用等体积浸渍法将上述载体浸入含29.7g硝酸镍、1.68g硝酸金和0.25g亚硒酸的水溶液中,待吸附平衡后烘干,再在450℃的空气中焙烧11h,得到催化剂前体7%NiO-1%Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2%SeO<sub>2</sub>/NbAlO<sub>4</sub>。

[0054] (3) 催化剂的评价

[0055] 以聚醚多元醇PPG-230(二官能度,分子量为230)临氢氨化制备聚醚胺为例,采用连续法固定床工艺进行评价。催化剂使用前,在氢气流中(常压下)280℃下还原10h。反应器内温度自然降温到210℃,升压至14.0MPa,系统稳定后,将摩尔比NH<sub>3</sub>/PPG-230=15的液体流经泵打入到反应器中,通入PPG-230摩尔量5倍的氢气,反应一段时间后,经过滤、抽真空蒸馏得聚醚胺产品。经化学分析,反应转化率为100.0%,伯胺选择性为99.5%。催化剂连续运行1000h取样分析,结果无变化。

[0056] 实施例2

[0057] (1) 由碳酸铌制备载体NbAlO<sub>4</sub>

[0058] 将136.0g碳酸铌和28.5g氧化铝加入研钵中混合均匀,经过研磨、筛分得到100-200目的混合物,然后将该混合物转移至坩埚中,在120℃下干燥24h,再在900℃下的空气中焙烧24h(升温速率:5℃/min。升温速率是指以每分钟的确速率将温度从室温升至最终温度)。产率:100g白色粉末(X-光衍射分析表明是纯度高于98%的NbAlO<sub>4</sub>)。经过压片成型得到3\*3mm的柱状载体。

[0059] (2) 10%NiO-0.7%Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.3%SeO<sub>2</sub>/NbAlO<sub>4</sub>催化剂的制备

[0060] 根据催化剂的含量组成,采用等体积浸渍法将上述载体浸入含43.7g硝酸镍、1.21g硝酸金和0.39g亚硒酸的水溶液中,待吸附平衡后烘干,再在300℃的空气中焙烧14h,得到催化剂前体10%NiO-0.7%Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.3%SeO<sub>2</sub>/NbAlO<sub>4</sub>。

[0061] (3) 催化剂的评价

[0062] 以聚醚多元醇D-400(二官能度,分子量为430)临氢氨化制备聚醚胺为例,采用连续法固定床工艺进行评价。催化剂使用前,在氢气流中(常压下)200℃下还原15h。反应器内温度自然升温到220℃,升压至17.0MPa,系统稳定后,将摩尔比NH<sub>3</sub>/D-400=15的液体流经泵打入到反应器中,通入D-400摩尔量1倍的氢气,反应一段时间后,经过滤、抽真空蒸馏得聚醚胺产品。经化学分析,反应转化率为100.0%,伯胺选择性为98.0%。催化剂连续运行800h取样分析,结果无变化。

[0063] 实施例3

[0064] (1) 由硝酸铌制备载体NbAlO<sub>4</sub>

[0065] 将226.5g硝酸铌和28.5g氧化铝加入研钵中混合均匀,经过研磨、筛分得到100-200目的混合物,然后将该混合物转移至坩埚中,在120℃下干燥20h,再在1100℃下的空气中焙烧22h(升温速率:4℃/min。升温速率是指以每分钟的确速率将温度从室温升至最终温度。)产率:100g白色粉末(X-光衍射分析表明是纯度高于97%的NbAlO<sub>4</sub>)。经过挤条成型得到3\*3mm的条状载体。

[0066] (2) 5%NiO-0.8%Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5%SeO<sub>2</sub>/NbAlO<sub>4</sub>催化剂的制备

[0067] 根据催化剂的含量组成,采用等体积浸渍法将上述载体浸入含20.8g硝酸镍、

1.32g硝酸金和0.62g亚硒酸的水溶液中,待吸附平衡后烘干,再在400℃的空气中焙烧12h,得到催化剂前体5%NiO-0.8%Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.5%SeO<sub>2</sub>/NbAlO<sub>4</sub>。

[0068] (3) 催化剂的评价

[0069] 以聚醚多元醇D-2000(二官能度,分子量为2000)临氢氨化制备聚醚胺为例,采用连续法固定床工艺进行评价。催化剂使用前,在氢气流中(常压下)400℃下还原8h。反应器内温度自然降温到215℃,升压至14.0MPa,系统稳定后,将摩尔比NH<sub>3</sub>/D-2000=18的液体流经泵打入到反应器中,通入D-2000摩尔量2倍的氢气,反应一段时间后,经过滤、抽真空蒸馏得聚醚胺产品。经化学分析,反应转化率为98.8%,伯胺选择性为99.5%。催化剂连续运行900h取样分析,结果无变化。

[0070] 实施例4

[0071] (1) 由草酸铌制备载体NbAlO<sub>4</sub>

[0072] 将301.3g草酸铌和28.5g氧化铝加入研钵中混合均匀,经过研磨、筛分得到100-200目的混合物,然后,再将该混合物转移至坩埚中,在130℃下干燥16h,再在1050℃下的空气中焙烧28h(升温速率:5℃/min。升温速率是指以每分钟的确速率将温度从室温升至最终温度)。产率:100g白色粉末(X-光衍射分析表明是纯度高于99%的NbAlO<sub>4</sub>)。经过压片成型得到3\*3mm的柱状载体。

[0073] (2) 6%NiO-1.4%Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.4%SeO<sub>2</sub>/NbAlO<sub>4</sub>催化剂的制备

[0074] 根据催化剂的含量组成,采用等体积浸渍法将上述载体浸入含25.3g硝酸镍、2.35g硝酸金和0.50g亚硒酸的水溶液中,待吸附平衡后烘干,再在500℃的空气中焙烧9h,得到催化剂前体6%NiO-1.4%Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.4%SeO<sub>2</sub>/NbAlO<sub>4</sub>。

[0075] (3) 催化剂的评价

[0076] 以聚醚多元醇T-403(三官能度,分子量为440)临氢氨化制备聚醚胺为例,采用连续法固定床工艺进行评价。催化剂使用前,在氢气流中(常压下)400℃下还原8h。反应器内温度自然降温到240℃,升压至11.0MPa,系统稳定后,将摩尔比NH<sub>3</sub>/T-403=10的液体流经泵打入到反应器中,通入T-403摩尔量3倍的氢气,反应一段时间后,经过滤、抽真空蒸馏得聚醚胺产品。经化学分析,反应转化率为100.0%,伯胺选择性为99.8%。催化剂连续运行1200h取样分析,结果无变化。

[0077] 实施例5

[0078] (1) 由硫酸铌制备载体NbAlO<sub>4</sub>

[0079] 将186.4g硫酸铌和28.5g氧化铝加入研钵中混合均匀,经过研磨、筛分得到100-200目的混合物,然后,再将该混合物转移至坩埚中,在110℃下干燥20h,再在950℃下的空气中焙烧30h(升温速率:3℃/min。升温速率是指以每分钟的确速率将温度从室温升至最终温度)。产率:100g白色粉末(X-光衍射分析表明是纯度高于97%的NbAlO<sub>4</sub>)。经过压片成型得到3\*3mm的柱状载体。

[0080] (2) 9%NiO-0.6%Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1%SeO<sub>2</sub>/NbAlO<sub>4</sub>催化剂的制备

[0081] 根据催化剂的含量组成,采用等体积浸渍法将上述载体浸入含38.8g硝酸镍、1.03g硝酸金和0.13g亚硒酸的水溶液中,待吸附平衡后烘干,再在550℃的空气中焙烧8h,得到催化剂前体9%NiO-0.6%Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.1%SeO<sub>2</sub>/NbAlO<sub>4</sub>。

[0082] (3) 催化剂的评价

[0083] 以聚醚多元醇D-5000(二官能度,分子量为5000)临氢氨化制备聚醚胺为例,采用连续法固定床工艺进行评价。催化剂使用前,在氢气流中(常压下)350℃下还原16h。反应器内温度自然降温到180℃,升压至13.0MPa,系统稳定后,将摩尔比 $\text{NH}_3/\text{D-5000}=15$ 的液体流经泵打入到反应器中,通入D-5000摩尔量6倍的氢气,反应一段时间后,经过滤、抽真空蒸馏得聚醚胺产品。经化学分析,反应转化率为97.0%,伯胺选择性为98.5%。催化剂连续运行1050h取样分析,结果无变化。

[0084] 对比例1

[0085] 与实施例1的区别在于,催化剂为按照专利US5352835A实施例XIX中催化剂的制备方法制备了19.9%Ni-7.6%Cu/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。该催化剂连续运行500h后,活性明显降低,反应转化率为82%,伯胺选择性为97.0%。由X-射线衍生光谱法,利用勃姆石峰值到 $\theta$ -氧化铝峰值的积分强度估算氧化铝成分的再水合程度为30%。而通过对实施例1中连续运行1000h后的催化剂进行X-光衍射分析,结果表明催化剂载体仍然是纯度高于98%的 $\text{NbAlO}_4$ 。

[0086] 由上可知,本发明催化剂具有优异的抗水合性,并且本发明催化剂的稳定性明显优于现有技术氧化铝负载型催化剂。

[0087] 对比例2

[0088] 按照实施例1的方法制备了7%NiO-1% $\text{Au}_2\text{O}_3$ -0.2% $\text{ZrO}_2/\text{NbAlO}_4$ 催化剂,同时采用实施例1中相同工艺条件对该催化剂进行评价,结果发现,催化剂连续运行300h后,活性明显降低,反应转化率为75%,伯胺选择性为95.5%。采用脉冲化学吸附法对金属分散度进行测定,结果表明,金属Ni和Au的分散度大幅度降低。而通过对实施例1中连续运行1000h后的催化剂进行脉冲化学吸附法分析,结果表明催化剂中Ni和Au的分散度与新鲜催化剂基本一致。

[0089] 由上可知,本发明催化剂 $\text{SeO}_2$ 的引入,结合特定的载体,增加了催化剂中Ni和Au的分散度、活性表面积以及抗烧结性能,从而提高了催化剂的活性和选择性。

[0090] 显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无法对所有的实施方式予以穷举。凡是属于本发明的技术方案所引伸出的显而易见的变化或变动均在本发明涵盖的精神范围之内。