〔19〕中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1052662A

〔12〕发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90107594.9

[51] Int.Cl[5]

C07C209 / 60

〔43〕公开日 1991 年 7 月 3 日

[22]申请日 90.8.7

[30]优先权

[32]89.8.8 [33]US [31]390,706

[71]申请人 联合碳化化学品及塑料有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 小阿瑟·罗伊·杜莫

戴维·詹姆斯·施雷克

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 齐曾度

C07C209 / 14 C07D295 / 12 B01J 27 / 18

说明书页数: 53 附图页数:

[54]发明名称 使用具有环结构金属磷酸盐缩合催化剂的胺催化

[57]摘要

本发明涉及在具有环或无环结构的金属磷酸盐缩合催化剂存在下，通过缩合氨基化合物制备胺的方法，所说的无环结构在所述方法的过程中转化为环结构．本发明也涉及亚烷基胺产物组合物，该组合物富有三亚乙基四胺(TETA)、四亚乙基五胺(TEPA)和五亚乙基六胺(PEHA)．

权　利　要　求　书

1．一种制备胺的方法，包括在具有环或无环结构的金属磷酸盐缩合催化剂存在下将一种氨基化合物缩合，该无环结构在所述过程中转化成环结构。

2．根据权利要求1的方法，其中金属磷酸盐缩合催化剂包括一种或多种金属正磷酸盐，金属焦磷酸盐，金属多磷酸盐，金属偏磷酸盐，金属过磷酸盐，金属偏亚磷酸盐，金属氨磷酸盐，金属酰氨基磷酸盐，金属亚氨基磷酸盐或其混合物。

3．根据权利要求1的方法，其中金属磷酸盐缩合催化剂包括ⅠA族金属磷酸盐，ⅡA族金属磷酸盐，ⅢB族金属磷酸盐，IVB族金属磷酸盐，VB族金属磷酸盐，VIB族金属磷酸盐，VIIB族金属磷酸盐，Ⅷ族金属磷酸盐，ⅠB族金属磷酸盐，ⅡB族金属磷酸盐，ⅢA族金属磷酸盐，IVA族金属磷酸盐，VA族金属磷酸盐，VIA族金属磷酸盐或其混合物。

4．根据权利要求1的方法，其中金属磷酸盐缩合催化剂包括金属偏磷酸盐。

5．根据权利要求4的方法，其中金属偏磷酸盐包括三偏磷酸钠。

6．根据权利要求4的方法，其中金属偏磷酸盐包括三偏磷酸钠和三聚磷酸钠的混合物。

7．根据权利要求1的方法，其中金属磷酸盐缩合催化剂与IVB族金属氧化物相结合。

8．根据权利要求7的方法，其中IVB族金属氧化物包括高表面积的氧化钛或氧化锆。

9．根据权利要求1的方法，其中催化剂与载体材料相结合。

10。根据权利要求9的方法，其中载体包括氧化铝材料或氧化铝—二氧化硅材料。

11．根据权利要求9的方法，其中载体包括二氧化硅或二氧化硅—氧化铝材料。

12．根据权利要求9的方法，其中载体包括约2—60％重量的催化剂。

13．根据权利要求1的方法，其中催化剂含有能提高该方法的产物选择性的性能调节剂。

14．根据权利要求13的方法，其中性能调节剂包括一种或多种金属氧化物。

15．根据权利要求14的方法，其中性能调节剂包括一种或多种ⅠA族金属氧化物，ⅡA族金属氧化物，ⅢB族金属氧化物，ⅤB族金属氧化物，ⅥB族金属氧化物，ⅦB族金属氧化物，Ⅷ族金属氧化物，ⅠB族金属氧化物，ⅡB族金属氧化物，ⅢA族金属氧化物，ⅣA族金属氧化物，ⅤA族金属氧化物，ⅥA族金属氧化物，ⅣB族金属氧化物或其混合物。

16．根据权利要求15的方法，其中性能调节剂包括一种或多种金属氧化物，该金属包括钪，钇，镧，铈，钆，镨，钕，钷，铬，钼，钨，钛，锆，铁，钴，镍，锌，镉，硼，铝，镓，铟，硅，锗，锡，铅，砷，锑和铋。

17．根据权利要求13的方法，其中性能调节剂包括一种或多种有环或无环结构的金属磷酸盐，具有缩聚结构的金属多磷酸盐，金属偏亚膦酸盐，金属氨基磷酸盐，金属酰氨基磷酸盐，金属亚氨基磷酸盐。

18．根据权利要求17的方法，其中性能调节剂包括金属正磷酸盐，金属偏磷酸盐，金属焦磷酸盐，金属多磷酸盐，金属过磷酸盐，金属偏亚膦酸盐，金属氨基磷酸盐，金属酰氨基磷酸盐，金属亚氨基磷酸盐或其混合物。

19．根据权利要求13的方法，其中性能调节剂包括无机酸或由无机酸衍生的化合物。

20．根据权利要求19的方法，其中性能调节剂包括磷酸或磷酸盐。

21．根据权利要求19的方法，其中性能调节剂包括氟化氢，氢氟酸或氟化物盐。

22．根据权利要求19的方法，其中性能调节剂包括硫酸或硫酸盐。

23．根据权利要求7的方法，其中IVB族金属氧化物包括IVB族金属氧化物和一种或多种其他金属氧化物的混合氧化物。

24．根据权利要求23的方法，其中金属氧化物包括一种或多种ⅠA族金属氧化物，ⅡA族金属氧化物，ⅢB族金属氧化物，VB族金属氧化物，VIB族金属氧化物，VIIB族金属氧化物，Ⅷ族金属氧化物，ⅠB族金属氧化物，ⅡB族金属氧化物，ⅢA族金属氧化物，IVA族金属氧化物，VA族金属氧化物，VIA族金属氧化物，其他IVB金属氧化物或其混合物。

25．根据权利要求23的方法，其中金属氧化物包括一种或多种下列金属的氧化物：钪，钇，镧，铈，钆，镨，钕，钽，铬，钼，钨，钛，锆，铁，钴，镍，锌，镉，硼，铝，镓，铟，硅，锗，锡，铅，砷，锑和铋。

26．根据权利要求1的方法，其中IVB族金属氧化物的重量是是催化剂重量的约25—90%。

27．根据权利要求1的方法，其中氨基化合物包括亚烷基胺。

28．根据权利要求1的方法，其中氨基化合物包括结合醇的氨。

29．根据权利要求28的方法，其中醇包括链烷醇胺或亚烷基二醇。

30．根据权利要求29的方法，其中链烷醇胺包括氨乙基乙醇胺。

31．根据权利要求1的方法，其中氨基化合物包括单乙醇胺和乙二胺的混合物。

32．根据权利要求1的方法，其中氨基化合物包括单乙醇胺和二亚乙基三胺的混合物。

33．根据权利要求1的方法，其中氨基化合物包括单乙醇胺、乙二胺和氨的混合物。

34．根据权利要求1的方法，其中氨基化合物包括单乙醇胺、二亚乙基三胺和氨的混合物。

35．根据权利要求1的方法，其中氨基化合物包括氨乙基乙醇胺和乙二胺的混合物。

36．根据权利要求1的方法，其中氨基化合物包括氨乙基乙醇胺和二亚乙基三胺的混合物。

37．根据权利要求1的方法，其中氨基化合物包括氨乙基醇胺、乙二胺和氨的混合物。

38．根据权利要求1的方法，其中氨基化合物包括氨乙基乙醇胺、二亚乙基三胺和氨的混合物。

39。根据权利要求1的方法，其中氨基化合物包括乙二胺结合乙二醇或二亚乙基三胺结合乙二醇。

40。根据权利要求1的方法，其中氨基化合物包括二乙醇胺和乙二胺的混合物或二乙醇胺和二亚乙基三胺的混合物。

41．根据权利要求1的方法，其中氨基化合物包括二羟乙基乙二胺和乙二胺的混合物或二羟乙基乙二胺和二亚乙基三胺的混合物。

42．根据权利要求1的方法，其中氨基化合物包括羟乙基二亚乙基三胺和乙二胺的混合物或羟乙基二亚乙基三胺和二亚乙基三胺的混合物。

43。根据权利要求1的方法，其中氨基化合物包括羟乙基三亚乙基四胺和乙二胺的混合物或羟乙基三亚乙基四胺和二亚乙基三胺的混合物。

44．根据权利要求1的方法，其中金属偏磷酸盐包括四偏磷酸钠。

45．根据权利要求1的方法，其中该方法的过程在液相，汽相，超临界液相或其混合相中进行。

46。一种制备胺的方法，它包括在具有环或无环结构的金属磷酸盐缩合催化剂存在下，一种醇和至少一种伯胺，仲胺或叔胺接触，所说无环结构在所述过程进行期间转化成环结构。

47．根据权利要求1的方法制备的胺产物。

48。一种连续制备的亚烷基胺产物组合物，它包括除存在的任何水和／或氨以外，以组合物的100％重量为基计算，

a）大于约3．00％重量的TETA和TEPA的结合物，

b）大于约0．1％重量的TEPA，

c）大于约3．0％重量的TETA，

d）小于约90．0％重量的DETA和／或EDA，

e）小于约90．0％重量的MEA和／或AEEA，

f）小于约12．5％重量的PIP和AEP的结合物，

g）小于约15．0％重量的其他聚亚烷基多胺，

h）TETA＋TAEA对PIP＋AEP＋PEEDA＋DAEP＋DPE的重量比大于约0．5，

i）TEPA＋AETAEA对PIP＋AEP＋PEED.A＋DAEP＋DPE＋AEPEEDA＋iAEPEEDA＋AEDAEP＋AEDPE＋BPEA的重量比大于约0．5，

j）TETA对TAEA的重量比大于约2．0，以及

k）TEPA对AETAEA的重量比大于约2．0。

说　　明　　书

使用具有环结构金属磷酸盐缩合催化剂的胺催化

本发明涉及在具有环或无环结构的金属磷酸盐存在下，将氨基化合物缩合制备胺的工艺方法，所说无环结构在所说工艺中可转换成环状结构。

本发明还涉及亚烷基胺产物组合物，该物富有较高级的多亚烷基多胺，诸如三亚乙基四胺（TETA），四亚乙基五胺（TEPA）和五亚乙基六胺（PEHA）。

已有一大批重要文献涉及对氨基化合物分子内或分子间缩合起作用的各种酸催化剂的应用。美国专利US2，073，671和US2，467，205确立了关于缩合氨基化合物的酸类缩合催化剂应用的早期工作。概括言之，US2073671论述了使用相同磷酸盐催化剂对醇类和胺或氨的分子间缩合进行催化，后来，US2467205对这种胺类分子内缩合的论述给与支持。这两个专利对其他材料作为催化剂使用是不一致的。为说明这点，US2073671指出：

“该文献已论述氧化铝、氧化钍、钨的兰氧化物、二氧化钛、氧化铬、钼的兰氧化物和氧化锆用作进行这些反应的催化剂，但其效果太低，以至于不能实际应用”。

而US2467205描述气相状态下乙二胺（EDA）的自缩合，起始产生乙二胺类，随后再循环，最后通过多级缩合反应形成哌嗪，继之进行脱氨，值得推荐的“脱水催化剂”下面称为：

“硅胶，二氧化钛胶，氧化铝，氧化钍，磷酸硼，磷酸铝等等”。

US2073671用下面措词叙述缩合催化剂：

“一种热催化剂或接触物，它含有磷且尤其含有一种或多种磷的含氧酸、它们的酐、它们的聚合物及其盐，例如正磷酸，偏磷酸，焦磷酸，五氧化二磷，二偏磷酸，三偏磷酸，磷酸伯铵，磷酸仲铵，常规磷酸铵，偏磷酸铵，焦磷酸仲铵，焦磷酸铵，磷酸铝，酸式磷酸铝和上述物质的两种或多种混合物。”

而US2467205描述一种优选催化剂，如“碱式磷酸铝”。

US2454404叙述通过二亚乙基三胺（DETA）蒸气在固体催化剂，例如活性铝土、铝钒土、某些硅酸铝如高岭土、以及氧化钍、氧化钛和氧化锆上进行反应的“亚烷基多胺的催化脱氨”。

US2073671和2467205证明了使用磷酸铝作为一种生产脂族胺类的缩合催化剂的一般经验，而US2454404和2467205考虑用于胺类脱氨的其他固态催化剂，以生产杂环的无环胺。影响环化的脱氨作用一般发生的反应条件比那些用于形成无环分子的反应条件更严格，所有其他因素是类似的。

US4540822，4584406和4588842描述运用ⅣB族金属氧化物作为实现氨基化合物与链烷醇胺缩合的磷催化剂载体。

US4683335描述使用沉积在二氧化钛上的磷钨酸、磷钼酸或其混合物作为缩合胺和链烷醇胺的催化剂，以形成多亚烷基多胺。

US4314083、4316840、4362886和4394524公开了使用某些金属硫酸盐作为缩合链烷醇胺和氨基化合物的有效催化剂。就催化效能而言，在硫的化合物之间没有差异。硫酸和任何金属硫酸盐一样好，而所有金属硫酸盐被作为等效物对待。

在US4314083中第8栏记载硫酸硼对乙二胺（EDA）"在低级水平时具有极高的选择性。"但是，已知选择性一般随供料中的EDA相对于MEA（单乙醇胺）的增加而提高。该专利中公开的唯一特殊金属硫酸盐是硫酸锑、硫酸铍、硫酸铁和硫酸铝。

在制备亚烷基胺的典型情况下，形成带有其他亚烷基胺包括多亚烷基多胺和环状亚烷基多胺变种的混合物。当该方法的目的是产生不管是无环还是环状多亚烷基多胺时，上述情况同样适用，在该方法中也形成氨基化合物的变种。每个环和无环亚烷基多胺可从混合物中离析出来。

酸催化缩合反应，包括在酸催化剂存在时链烷醇胺与氨基化合物的反应，被认为是通过酸催化剂与链烷醇胺表面游离羟基的酯化机理和/或在酸催化剂参加下将链烷醇胺质子化，随后通过失水和酯或水合物的胺缩合来进行的，视情况而定，以形成亚烷基胺。主要涉及环状多亚烷基多胺（杂环多胺），但不一定局限于上述酸缩合反应的举例性现有技术是：US2937176，2977363，2977364，2985658，3056788，3231573，3167555，3242183，3297701，3172891，3369019，3342820，3956329，4017494，4092316，4182864，4405784和4514567；EPO 069322，0111928和0158319；DD 206896；JP公开51—141895以及FR1381243。虽然早期专利文献已很好描述了这一效果，但没有说明其原因（见上述US2467205），然而从US4036881最初公开中得知，使用酸催化反应形成无环的亚烷基多胺，尤其是无环多亚烷基多

胺作为主要产物的技术进展。酸催化剂是磷化合物，并且反应是在液相中进行。如上面US 2073671和US 2467205所述，早就确定了这种催化剂的趋向。这种方法的改进包括向反应添加氨，例如参见US 4394524和4463193所述，通过与氨反应，使链烷醇胺如MEA就地向亚烷基胺如EDA转化，且按US 4036881的方法，EDA就地与MEA反应生成亚烷基胺。

制备亚烷基胺所用酸催化剂的现有技术概要列于下面表1。

表 1

引 文	催化剂类型	反应物
US 2467205	硅胶，二氧化钛胶，氧化铝，氧化钍，磷酸铝。优选催化剂是碱式磷酸铝。	在固定床催化剂上EDA的气相缩合，随少数最初几次循环由多亚乙基多胺发生多级工艺演变。
US 4036881	含磷物质选自下列物组：酸式金属磷酸盐，磷酸化合物及其酐，含磷酸化合物及其酐，烷基或芳基磷酸酯，烷基或芳基亚磷酸酯，烷基或芳基取代的亚磷酸和磷酸，其中上述烷基基团具有1至约8个碳原子，而	链烷醇胺和亚烷基胺在液相中反应

	上述芳基基团具有6至约20个碳原子，磷酸一碱金属盐，上述物质的硫代类似物，以及上述物质的混合物。	
U.S.4044053	含磷物质，它选自由下列物质组成的组：酸式金属磷酸盐，磷酸化合物及它们的酐，亚磷酸化合物及它们的酐，烷基或芳基磷酸酯，烷基或芳基亚磷酸酯，烷基或芳基取代的亚磷酸和磷酸，其中上述烷基基团具有1至约8个碳原子，而上述芳基基团具有6至约20个碳原子，磷酸一碱金属盐及上述物质的混合物。	链烷多元醇和亚烷基胺在液相中反应。
U.S.4314083	含氮的盐或含硫物质或相应酸。	链烷醇胺与一种亚烷基胺在液相中反

U.S.4316840	金属硝酸盐和硫酸盐，包括硫酸锆。	转化直链多胺。
U.S.4316841	磷酸盐，最好是磷酸硼。	转化直链多胺。
U.S.4324917	含磷阳离子交换树脂。	链烷醇胺与一种亚烷基胺在液相中反应。
U.S.4362886	含砷、锑或铋的化合物。特别提到硫酸锑。	链烷醇胺与一种亚烷基胺在液相中反应。
U.S.4399308	路易斯酸卤化物	链烷醇胺与一种亚烷基胺在液相中反应。
U.S.4394524	含磷物质或含硫物质的盐，或相应酸	氨、链烷醇胺与一种亚烷基胺在液相中反应。
U.S.4448997	氧化铝与磷酸反应，添加氢氧化铵。	EDA与MEA。

U.S.4463193	ⅢB族金属酸式磷酸盐。	氨、链烷醇胺和一种亚烷基胺。
U.S.4503253	载体上的磷酸。	氨、链烷醇胺和一种亚烷基胺。
U.S.4521600	选择磷酸氢盐和焦磷酸盐。	链烷醇胺和一种亚烷基胺。
U.S.4524143	浸渍在硅酸锆载体上的磷	链烷醇胺和一种亚烷基胺。
U.S.4540822	沉积在IVB族金属氧化物载体上的磷化合物。	链烷醇胺和一种亚烷基胺，用含氧的气体再生催化剂。
U.S.4547591	单用二氧化硅—氧化铝或与一种酸性磷助催化剂结合	一种亚乙基胺和一种链烷醇胺；亚乙基胺类；或氨和一种链烷醇胺。
U.S.4550209	一种有机磷酸或一种其酯与一种四价锆化合物反应生成的一种嵌入催化活性	EDA和MEA。

	的四价锆聚合产物。	
U.S.4552961	磷酰胺化合物。	亚烷基胺和链烷醇胺和／或亚烷基二醇。
U.S.4555582	化学键合到硅酸锆载体上的磷。	MEA和EDA。
U.S.4560798	稀土金属或锶的酸式磷酸盐。	MEA。
U.S.4578517	酸式ⅢB族金属磷酸盐。	氨或P—／S—胺和链烷醇胺。
U.S.4578518	含热活化的煅烧的粒状二氧化钛的三磷酸钛。“…所使用的二氧化钛是…锐钛矿。”（第九栏，18—19行）。	MEA和EDA。
U.S.4578519	热活化的煅烧的粒状二氧化钛与聚磷酸衍生的化学键化的磷。	MEA和EDA随DETA的任意再循环。

U.S.4584405	活性碳，任选处理以结合磷。活性碳可以任选，用强无机酸洗涤，以除去杂质，随后用水冲洗。接着任选处理。	MEA和EDA。
U.S.4584406	粒状IVB族金属氧化物与自磷酰氯或溴化物衍生的化学键化的磷。	MEA和EDA。
U.S.4588842	热活化的粒状IVB族金属氧化物与化学键化的磷。	MEA和EDA。
U.S.4605770	IIA或IIIB族金属酸式磷酸盐。	液相中的链烷醇胺和一种亚烷基胺。
U.S.4609761	热活化的粒状二氧化钛结合化学键合磷。	MEA和EDA。
U.S.4612397	热活化的粒状二氧化钛结合化学键合磷。	MEA和EDA。
U.S.4617418	酸催化剂，提到“硫酸铵”。	在“气相状态”下的氨、链烷醇胺和

		亚烷基胺。
日本专利申请 *1983—185, 871*，公开 *1985—78945*	各种磷和金属磷酸盐，包括IVB 族金属磷酸盐。	氨、链烷醇胺和亚乙基胺，氨与链烷醇胺的摩尔比大于 *1 1*。
U.S.*4683335*	磷钨酸、磷钼酸或混合物沉积在二氧化钛上。实施例*2—7* 表示*5 1*、*6 0* 和*1 2 0* m^2／g m的二氧化钛表面积。	要求M E A和EDA反应，但提到EDA和D E T A的自缩合。
日本专利申请 *1985—078391*，公开*1 9 8 6—2 3 6 7 5 2*	IVB 族金属氧化物结合键合磷	氨和M E A。
日本专利申请 *1985—078392*，公开*1 9 8 6—2 3 6 7 5 3*	IVB 族金属氧化物结合键合磷	氨和M E A。
U.S.*4698427*	具有磷的二氧化钛，在形	二乙醇胺和／或在

	成磷酸盐结合时，磷热化学结合到二氧化钛表面。	EDA中的羟乙基二亚乙基三胺。
U.S.4806517	粒状IVB族金属氧化物与热化学键连到其表面上的磷。	MEA和EDA。

近年来市场对高多亚烷基多胺，诸如TETA，TEPA和PEHA的需求日渐增大。这些高多亚烷基多胺所需要的是带有DETA的联产物。为了满足目前需要，从价格观点出发，所希望的是通过稍微改进由MEA和EDA或其他合适的起始原料，诸如DETA和AEEA的反应生产DETA的工业化过程，以生产作为主要产物的TETA，TEPA和PEHA。

所希望的是，可连续制备组合物，这些组合物是通过MEA和EDA或其他合适的原料，如DETA和AEEA，在工业条件下于固定床催化剂上反应形成的，产物富TETA，TEPA和PEHA，而且在PIP和其他环结构中并不歧化很多。

若有一种方法将十分有利，该方法提高其生产所需的高多亚烷基多胺产物，例如TETA，TEPA和PEHA的能力，而不产生大量环亚烷基多胺产物。另外，也希望有一种具有原料灵活性的方法，该方法提供控制同类物分布，控制高多亚烷基多胺产物的直链对环状的选择性和直链对支链选择性的能力。按照本文所用，同类物分布涉及含相同数目氮原子但不一定有相同分子量结构的多亚烷基多胺。

通过本发明可提供上述优点。

本发明一般涉及一种制胺的工艺方法，包括在具有环或无环结构的金属磷酸盐缩合催化剂存在下，缩合一种氨基化合物，所说无环结构在所说方法过程中可转变为环状结构。本文所用金属磷酸盐缩合催化剂含有足够富余的键连羟基基团或其他基团，这些基团通过失水或其他化学等效物如氢氧化铵提供形成催化剂的可能性。

进而言之，本发明涉及一种以下列方式的制胺方法：（1）将一种氨基化合物进行分子内缩合成一种低分子量的胺，或（2）使用具有环或无环结构的某些金属磷酸盐在该方法中作催化剂，所说无环结构在所说方法中可转化为环结构，使一种氨基化合物与一种或多种其他氨基化合物或一种含醇式羟基的化合物进行缩合。优选的方法包括使用磷酸二氢钠，焦磷酸二氢二钠或三偏磷酸钠作缩合催化剂进行缩合反应，制备亚烷基多胺和最需要的高多亚烷基多胺。

本发明还涉及连续生产的亚烷基多胺产物组合物，以100份重量的组合物为基计并且除任何水分和/或存在的氨之外，组合物包括：

a）大于约3.0%重量的TETA和TEPA结合物，

b）大于约0.1%重量的TEPA，

c）大于约3.0%重量的TETA，

d）小于约90.0%重量的DETA和/或EDA，

e）小于约90.0重量的MEA和/或AEEA，

f）小于约12.5%重量的PIP和AEP结合物，

g）小于约15.0%重量的其他多亚烷基多胺，

h）TEA+TAEA对PIP+AEP+PEEDA+DAEP+DEP的重量比大于约0.5，

i）TEPA+AETAEA对PIP+AEP+PEEDA

＋DAEP＋DPE＋AEPEEDA＋异AEPEEDA＋AEDAEP＋AEDPE＋BPEA的重量比大于约0.5，

j）TETA对　　TAEA的重量比大于约2.0，和

k）TEPA对AETAEA的重量比大于约2.0。

按照本文所用，术语“氨基化合物”包括氨和任何键合活性氢的氮化合物。也按照本文所用，术语“氧化物”包括氧化物，氢氧化物和/或其混合物。

对本发明来说，按照化学元素周期表，CAS版本，化学和物理手册（67th Ed.，1986—87）内涉及的部分来确定化学元素。另外，对本发明来说，ⅢB族金属氧化物包括镧系和锕系元素。

对于各种应用，包括燃油添加剂，腐蚀抑制剂，织物软化剂，杀菌剂和其他剂，高多亚烷基多胺诸如TETA、TEPA和PEHA是十分有用的商品。如上所述，缺乏一种工业化生产过程来提高尤其作为主产物TETA、TEPA和PEHA的产量。因此，需要有大量生产TETA、TEPA和PEHA的工业生产能力，然而这些正是本发明的方向。本发明的方法提供MEA和DETA或其他合适原料，诸如EDA和AEEA来进行反应，以连续方式生产一种反应产物混合物，本文称作“亚烷基胺产物组合物”，该物中TETA、TEPA和PETA是反应的主产物。

就其以能适合在工业化生产过程中，尤其是连续生产过程中使用的方式实现制备高浓度的TETA、TEPA和PEHA，用以制备亚烷基胺来说，本发明的方法与众不同。尤其是本发明的方法能以较高产量生产TETA、TEPA和PEHA，而不产生大量的环多亚

烷基多胺产物。本发明的方法提供原料的灵活性，由此容有控制同类物分布的能力，以及控制高多亚烷基多胺产物的直链对环链和直链对支链选择性的能力。

如上所述，本发明涉及一种制备胺的方法，包括在具有环状或无环结构金属磷酸盐缩合催化剂存在下缩合一种氨基化合物，所说无环结构在所说方法中可转化为环结构。

也如上所述，本发明涉及连续生产的亚烷基胺产物组合物，除了存在的任何水和／或氨之外以该组合物的100份重量计，组合物包括：

a）大于约3.0%重量的TETA和TEPA结合物，

b）大于约0.1%重量的TEPA，

c）大于约3.0%重量的TETA，

d）小于约90.0%重量的DETA和／或EDA，

e）小于约90.0%重量的MEA和／或AEEA，

f）小于约12.5%重量的PIP和AEP结合物，

g）小于约15.0%重量的其他多亚烷基多胺，

h）TETA＋TAEA对PIP＋AEP＋PEEDA＋DAEP＋DPE的重量比大于约0.5。

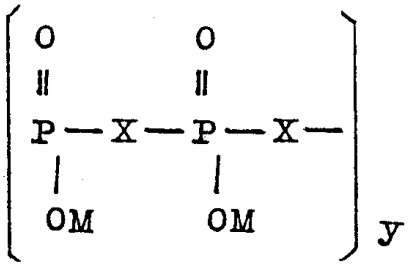
i）TEPA＋AETAEA对PIP＋AEP＋PEEDA＋DAEP＋DPE＋AEPEEDA＋异AEPEEDA＋AEDAEP＋AEDPE＋BPEA的重量比大于约0.5，

j）TETA对TAEA的重量比大约2.0，和

k）TEPA对AETAEA的重量比大于约2.0。

本发明的亚烷基胺产物组合物可经受常规分离工艺，以回收该组合物中的各个成分。上述工艺在本领域是熟知的，例如包括蒸馏。

本发明考虑到利用下列方式的催化缩合：（1）氨基化合物分子内缩合成具有低分子量的胺，以及（2）一种氨基化合物与一种或多种其他氨基化合物或一种含醇式羟基的化合物缩合，成为具有比反应物低、相同或高的分子量的胺，该反应在具有环或在该方法中能转换成环的无环结构金属磷酸盐存在下进行的。包括在本发明范围内的金属磷酸盐缩合催化剂可以是环或环和无环的混合物，并且含下面通式结构单元：



其中M为可同或不同，而且基本上不溶解的阳离子；X是可同或不同且是氧、氮或硫；y是约1～20或更大的数值。优选的金属磷酸盐缩合催化剂具有环状结构和离子特性和／或离子交换能力。

虽然不需要一定的任何专门理论，但可以认为，包括在本发明范围内的具有环结构并具有离子特性和／或离子交换能力的金属磷酸盐，呈现出所需要的催化活性并提供所需要的产物选择性。虽然反应混合物开始可以包括除掉具有环结构并具有离子特性和／或离子交换能力的金属磷酸盐以外的一种或多种金属磷酸盐，但可以认为上述具有环结构并具有离子特性和／或离子交换能力（它是在反应中形成的）的金属磷酸盐为提供所需的催化活性和产物选择性是所需要的。在上述情况下，催化剂的制备条件或反应条件应考虑到形成具有环结构和离

子特性和／或离子交换能力的金属磷酸盐。具有环结构和离子特性和／或离子交换能力的金属磷酸盐与不具有环结构和离子特性和／或离子交换能力的金属磷酸盐的混合物，被认为显示出所需的催化活性并提供所需的产物选择性。

按照本发明，金属磷酸盐缩合催化剂具有环结构或无环结构，这种无环结构在该方法中能够转化成环结构。例如，金属磷酸盐缩合催化剂可以包括金属正磷酸盐（PO_4^{-3}），金属焦磷酸盐（$P_2O_7^{-4}$），金属多磷酸盐〔包括三聚磷酸盐（$P_3O_{10}^{-5}$）、四聚磷酸盐（$P_4O_{13}^{-6}$）、五聚磷酸盐（$P_5O_{16}^{-7}$）和更高的聚磷酸盐〕，金属偏磷酸盐〔包括三偏磷酸盐（$P_3O_9^{-3}$）、四偏磷酸盐（$P_4O_{12}^{-4}$）和其他更低或更高偏磷酸盐〕及金属过磷酸盐（相应于偏磷酸盐结构含更多P_2O_5的缩聚磷酸盐。按照本发明，上述相应的金属偏亚膦酸盐，金属磷酰胺盐以及金属氨基和亚氨基磷酸盐可以用作缩合催化剂。能结合成金属磷酸盐缩合催化剂的合适金属包括例如ⅠA族金属、ⅡA族金属、ⅢB族金属、IVB族金属、VB族金属、VIB族金属、VIIB族金属、Ⅷ族金属、IB族金属、ⅡB族金属、ⅢA族金属、IVA族金属、VA族金属、VIA族金属及其混合物。

作为举例性的可以在本发明中使用的金属正磷酸盐催化剂包括例如NaH_2PO_4、KH_2PO_4、RbH_2PO_4、LiH_2PO_4、$MgHPO_4$、$CaHPO_4$、YPO_4、$CePO_4$、$LaPO_4$、$ThPO_4$、$MnPO_4$、$FePO_4$、BPO_4、$AlPO_4$、$BiPO_4$、$Mg(H_2PO_4)_2$、$Ba(H_2PO_4)_2$、$Mg(NH_4)_2PO_4$、$Ca(H_2PO_4)_2$、$La(H_2PO_4)_3$等等。作为举例性的可以在本发明中使用的金属焦

磷酸盐催化剂包括例如$Na_2H_2P_2O_7$、$K_2H_2P_2O_7$、$Ca_2P_2O_7$、$Mg_2P_2O_7$、$KMnP_2O_7$、$AgMnP_2O_7$、$BaMnP_2O_7$、$NaMnP_2O_7$、$KCrP_2O_7$、$NaCrP_2O_7$、$Na_4P_2O_7$、$K_4P_2O_7$、$Na_3HP_2O_7$、$NaH_3P_2O_7$、SiP_2O_7、ZrP_2O_7、$Na_6Fe_2(P_2O_7)_3$、$Na_8Fe_4(P_2O_7)_5$、$Na_6Cu(P_2O_7)_2$、$Na_{32}Cu_{14}(P_2O_7)_{15}$、$Na_4Cu_{13}(P_2O_7)_5$、$Na_2(NH_4)_2P_2O_7$、$Ca(NH_4)_2P_2O_7$、$MgH_2P_2O_7$、$Mg(NH_4)_2P_2O_7$ 等等。作为举例性的可以在本发明中使用的金属多磷酸盐催化剂包括例如$NaSr_2P_3O_{10}$、$NaCa_2P_3O_{10}$、$NaNi_2P_3O_{10}$、$Na_5P_3O_{10}$、$K_5P_3O_{10}$、$Na_3MgP_3O_{10}$、$Na_3CuP_3O_{10}$、$Cu_5(P_3O_{10})_2$、$Na_3ZnP_3O_{10}$、$Na_3CdP_3O_{10}$、$Na_6Pb(P_3O_{10})_2$、$Na_3CoP_3O_{10}$、$K_3CoP_3O_{10}$、$Na_3NiP_3O_{10}$、$K_2(NH_4)_3P_3O_{10}$、$Ca(NH_4)_2P_3O_{10}$、$La(NH_4)_2P_3O_{10}$、$NaMgH_2P_3O_{10}$ 等等。作为举例性的可以在本发明中使用的金属偏磷酸盐催化剂包括例如$Na_3P_3O_9$、$K_3P_3O_9$、$Ag_3P_3O_9$、$Na_4P_4O_{12}$、$K_4P_4O_{12}$、$Na_2HP_3O_9$、$Na_4Mg(P_3O_9)_2$、$NaSrP_3O_9$、$NaCaP_3O_9$、$NaBaP_3O_9$、$KBaP_3O_9$、$Ca_3(P_3O_9)_2$、$Ba(P_3O_9)_2$、$Na_2Ni_2(P_3O_9)_2$、$Na_4Ni(P_3O_9)_2$、$Na_4Co(P_3O_9)_2$、$Na_4Cd(P_3O_9)_2$ 等等。作为举例性的可以在本发明中使用的金属超磷酸盐催化剂包括例如CaP_4O_{11}、$Ca_2P_6O_{17}$、$Na_8P_{10}O_{29}$、$Na_6P_8O_{23}$、$Na_2CaP_6O_{17}$、$Na_2P_4O_{11}$、$NaBaP_7O_{18}$、$Na_2P_8O_{21}$、$K_4P_6O_{17}$ 等等。本文使用的无环结构的金属磷酸盐缩合催化剂在反应条件下应当能转化成环结构。用于本发明的优选金

属磷酸盐缩合催化剂包括ⅠA族金属偏磷酸盐、ⅠA族金属二氢正磷酸盐和ⅠA族金属二氢焦磷酸盐，最好是$Na_3P_3O_9$、NaH_2PO_4和$Na_2H_2P_2O_7$。其他有环结构或无环结构（在过程中它能转变成环结构）的包括在本发明范围内的其他合适金属磷酸盐缩合催化剂被Van Wazer，J. R.，Phosphorus and Its Compound，Vol. 1（Interscience Publishers，Inc.，New York（1958））所描述。

如上所述，无环结构的金属磷酸盐缩合催化剂是适合在本发明中使用的，所提供的无环结在反应期间转变成环结构。适合本发明方法使用的催化剂包括有环结构的金属磷酸盐，无环结构（在反应期间它转变成环结构）的金属磷酸盐及有环结构的金属磷酸盐与无环结构（在反应期间它可以或不可以转变成环结构）的金属磷酸盐的混合物。应当认识到，金属磷酸盐的任何组合都可以在本发明的方法中使用，只要在反应期间存在至少一种环结构的金属磷酸盐。还应当认识到，有环结构的金属磷酸盐能够在反应条件下从无环结构和／或环结构的金属磷酸盐的任何组合中或其他反应物在该方法中形成。

可以通过该技术中公知的传统方法制备金属磷酸盐缩合催化剂。钠被认为是阳离子小组中之一的金属，它能在六元环偏磷酸盐的熔化温度（约625℃）下有效地稳定这种六元环的偏磷酸盐，而不分解成链状和／或其他包括混合物的磷酸盐。环和无环金属磷酸盐结构的形成看来似乎取决于阳离子尺寸、阳离子和阴离子的配位数或金属—氢键的共价性质。

本发明金属磷酸盐催化剂的活性水平至少象在胺缩合中就其自身成为催化剂那样的活性，例如是以等效物为基准的磷酸。优选载体上

金属磷酸盐缩合催化剂应具有的表面积为大约70 m^2 ／g m至高到约260 m^2 ／g m或更大，取决于下面需要使用的那种金属氧化物。氧化钛情况下，表面积应大于140～约260 m^2 ／g m，较佳为大于约160～260 m^2 ／g m，要按照单点N_2方法来决定。在氧化锆情况下，表面积应大于约70～150 m^2 ／g m，较佳为大于约90～135 m^2 ／g m，应按单点N_2方法来决定。应当理解，与金属磷酸盐结合使用的下述金属氧化物和下述的性能缓和剂可影响金属磷酸盐缩合催化剂的表面积。虽然前述的表面积可以优选，但对本发明来说，金属磷酸盐缩合催化剂的表面积应当是充分有助于产物选择性、催化剂活性和／或催化剂的机械或空间强度。

在本发明中有效的金属磷酸盐缩合催化剂可以与一种或多种金属氧化物结合。优选的金属氧化物是两性的或弱酸性的或弱碱性的。作为举例性的可以与金属磷酸盐缩合催化剂结合使用的上述金属氧化物包括例如下列一种或多种金属氧化物：ⅠA族金属氧化物、ⅡA族金属氧化物、ⅢB族金属氧化物（包括镧系元素和锕系元素）、ⅤB族金属氧化物、VIB 族金属氧化物、VIIB 族金属氧化物，ⅤⅢ族金属氧化物、ⅠB族金属氧化物、ⅡB族金属氧化物、ⅢA族金属氧化物、IVA 族金属氧化物、ⅤA族金属氧化物、VIA 族金属氧化物和IVB 族金属氧化物或其混合物。优选的可以与金属磷酸盐缩合催化剂结合使用的金属氧化物包括例如一种或多种下列金属的氧化物：铍、钪、钇、铈、镧、钛、锆、铪、钒、铌、钽、钨、铁、钴、锌、银、铝、镓、铟、硅、锗、锡、铅、砷、锑和铋。

IVA 和 IVB 族金属氧化物，例如二氧化硅、二氧化钛和二氧

化锆被优先使用于本发明。对于混合金属氧化物来说，其中至少一种金属是钛，适合与钛结合的金属可以包括例如下列一种或多种金属：ⅢB族金属，例如钪、钇和镧（包括镧系元素）；ⅤB族金属，例如铌和钽；VIB 族金属，例如铬、钼和钨；Ⅴ Ⅲ族金属，例如铁、钴和镍；ⅡB族金属，例如锌和镉；ⅢA族金属，例如硼、铝、镓和铟；IVA 族金属，例如硅、锗、锡和铅；ⅤA族金属，例如砷，锑和铋以及IVB 族金属，例如锆和铪。对于混合金属来说，其中至少一种金属是锆，适合与锆结合的金属可以包括例如下列一种或多种金属：IVA 族金属，例如硅、锗、锡和铅；ⅤB族金属，例如铌和钽；以及VIB 族金属，例如铬、钼和钨。这些金属氧化物的优点是，它们显示出比金属磷酸盐组分自身高的机械强度，并且能有助于产物选择性和催化剂活性。

作为举例性的可以与金属磷酸盐结合使用的混合金属氧化物包括例如TiO_2—SiO_2，TiO_2—Al_2O_3，TiO_2—CdO，TiO_2—Bi_2O_3，TiO_2—Sb_2O_5，TiO_2—SnO_2，TiO_2—ZrO_2，TiO_2—BeO，TiO_2—MgO，TiO_2—CaO，TiO_2—SrO，TiO_2—ZnO，TiO_2—Ga_2O_3，TiO_2—Y_2O_3，TiO_2—La_2O_3，TiO_2—MoO_3，TiO_2—Mn_2O_3，TiO_2—Fe_2O_3，TiO_2—Co_3O_4，TiO_2—WO_3，TiO_2—V_2O_5，TiO_2—Cr_2O_3，TiO_2—ThO_2，TiO_2—Na_2O，TiO_2—BaO，TiO_2—CaO，TiO_2—HfO_2，TiO_2—Li_2O，TiO_2—Nb_2O_5，TiO_2—Ta_2O_5，TiO_2—Gd_2O_3，TiO_2—Lu_2O_3，TiO_2—Yb_2O_3，TiO_2—CeO_2，TiO_2—Sc_2O_3，TiO_2—PbO，TiO_2—NiO，TiO_2—CuO，TiO_2—CoO，TiO_2—B_2O_3，ZrO_2—SiO_2，ZrO_2—

Al_2O_3，ZrO_2—SnO，ZrO_2—PbO，ZrO_2—Nb_2O_5，ZrO_2—Ta_2O_5，ZrO_2—Cr_2O_3，ZrO_2—MoO_3，ZrO_2—WO_3，ZrO_2—TiO_2，ZrO_2—HfO_2，TiO_2—SiO_2—Al_2O_3，TiO_2—SiO_2—ZnO，TiO_2—SiO_2—ZrO_2，TiO_2—SiO_2—CuO，TiO_2—SiO_2—MgO，TiO_2—SiO_2—Fe_2O_3，TiO_2—SiO_2—B_2O_3，TiO_2—SiO_2—WO_3，TiO_2—SiO_2—Na_2O，TiO_2—SiO_2—MgO，TiO_2—SiO_2—La_2O_3，TiO_2—SiO_2—Nb_2O_5，TiO_2—SiO_2—Mn_2O_3，TiO_2—SiO_2—Co_3O_4，TiO_2—SiO_2—NiO，TiO_2—SiO_2—PbO，TiO_2—SiO_2—Bi_2O_3，TiO_2—Al_2O_3—ZnO，TiO_2—Al_2O_3—ZrO_2，TiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3，TiO_2—Al_2O_3—WO_3，TiO_2—Al_2O_3—La_2O_3，TiO_2—Al_2O_3—Co_3O_4，ZrO_2—SiO_2—Al_2O_3，ZrO_2—SiO_2—SnO，ZrO_2—SiO_2—Nb_2O_5，ZrO_2—SiO_2—WO_3，ZrO_2—SiO_2—TiO_2，ZrO_2—SiO_2—MoO_3，ZrO_2—SiO_2—HfO_2，ZrO_2—SiO_2—Ta_2O_5，ZrO_2—Al_2O_3—SiO_2，ZrO_2—Al_2O_3—PbO，ZrO_2—Al_2O_3—Nb_2O_5，ZrO_2—Al_2O_3—WO_3，ZrO_2—Al_2O_3—TiO_2，ZrO_2—Al_2O_3—MoO_3，ZrO_2—HfO_2—Al_2O_3，ZrO_2—HfO_2—TiO_2等等。其他合适的包括在本发明范围内的混合金属氧化物催化剂Tanabe 等人在Bulletin of the Chemical Society of Japan，Vol．47（5），pp．1064—1066（1974）中已有描述。

本文所需要的可以与金属磷酸盐催化剂使用的金属氧化物有助于产物选择性和／或反应催化活性和／或催化剂稳定性。催化剂结构可以包含从约0到约90％重量或更多的金属氧化物，较佳是从约0到

约75％重量的金属氧化物，更佳的是从约0到约50％重量的金属氧化物，其余的是金属磷酸盐催化剂重量。对于含钛的混和金属氧化物而言，高浓度的钛可提供十分希望的产物选择性，包括高多亚烷基多胺产物的无环对环状的选择性和直链对支链的选择性。如下所述，本发明的金属磷酸盐缩合催化剂也可含有载体，结合剂或起稳定作用或者相反在制备催化剂时起辅助作用的其他添加剂。

虽然本发明的金属磷酸盐缩合催化剂提供充分影响缩合反应的活性，但通过使用催化剂缓和剂（下面称作“性能缓和剂”）来处理催化剂，则能有利于反应物的某些结合和／或产物的形成。催化剂缓和剂广泛用来控制某些产物的大范围选择性；并且使催化剂可抑制形成大范围反应产物的倾向。合适的物质范围在反应产物种类方面可影响本发明的金属磷酸盐缩合催化剂。性能缓和剂可为任何物质，该物质影响金属磷酸盐缩合催化剂选择产物或者改变任何一种或多种反应产物的比例，金属磷酸盐缩合催化剂在类似的制备条件下形成。另外，为了有助于产物选择性，性能缓和剂可是任何这样的物质，该物质有助于催化活性和／或催化剂稳定性（机械或空间强度）。

性能缓和剂的一个例证是一种无机酸或一种无机酸衍生的化合物。适宜用作性能缓和剂的是一种或多种磷酸或磷酸盐，氟化氢，氢氟酸或氟化物盐，硫酸或硫酸盐等等。缓和剂也可是磷酸的有机酯或磷酸盐，氟化氢有机复合物，氢氟酸有机复合物或氟化物盐的有机复合物，硫酸有机酯或硫酸盐等等。合适的磷酸盐包括磷酸二氢钠，磷酸氢二钠和磷酸钠等等。其他举例性的性能缓和剂包括上述所需的金属氧化物，该金属氧化物可与金属磷酸盐缩合催化剂结合使用，也可与具有环或无环结构的金属磷酸盐结合使用。这些金属磷酸盐的某些性能缓

和剂作为本发明中使用的催化剂也有效。

按照本发明，上述所需的、能与金属磷酸盐催化剂结合使用的金属氧化物也可用作性能缓和剂。金属氧化物有助于产物选择性，催化活性和／或催化剂稳定性（机械强度）。

如上所述，可按照本发明使用的其他性能缓和剂可包括具有环或无环结构的金属磷酸盐催化剂。上述相应的金属偏亚膦酸盐，金属磷酰胺盐，金属氨基和亚氨基磷酸盐也可按照本发明作为性能缓和剂来使用。这些金属磷酸盐可有助于产物选择性，催化活性和／或催化剂稳定性（机械强度）。

按照本发明可以使用的其他性能缓和剂包括具有或没有缩合结构的金属多磷酸盐。合适的具有缩合结构的金属多磷酸盐已公开在US专利申请序号390709文件中（相同时期同时提出），此处结合参照。按照本发明，上述相应的金属偏亚膦酸盐，金属磷酰胺盐及金属氨基和亚氨基磷酸盐也可用作性能缓和剂。有缩合结构的举例性金属多磷酸盐包括上述许多金属磷酸盐。

按照本发明，含ⅥB族金属的物质可用作性能缓剂。合适的含ⅥB族金属的物质公开在美国专利申请序号390708文件中（相同日期同时提出），此处结合参照。含ⅥB族金属的性能缓和剂的举例包括一种或多种钨、铬、钼的氧化物或其混合物。

各种含磷物质一般可适合于本发明中用作性能缓和剂。这种物质一般能起性能缓和剂作用。作为举例性的一般含磷物质如可包括公开在下列专利中的那些：US 4036881，4806517，4617418，4720588，4394524，4540822，4588842，4605770，4683335，4316841，

4463193，4503253，4560798和4578517。

可在本发明中用作性能缓和剂合适的一般含磷物质包括酸式金属磷酸盐，磷酸化合物及其酐，亚磷酸及其酐，烷基或芳基磷酸酯，烷基或芳基亚磷酸酯，烷基或芳基取代的亚磷酸和磷酸，磷酸～碱金属盐，上述的硫代类似物，以及上述的任何混合物。

与本发明金属磷酸盐催化剂结合使用的无机酸型性能缓和剂的数量要求并不十分严格。通常，该数量不超过催化剂重量的25%。通常，最好使用量为催化剂重量的至少0.01%。使用时，性能缓和剂数量的优选范围为约0.2～10%催化剂重量。性能缓和剂数量的最佳范围为催化剂重量的约0.5～5%。

除无机酸类型以外的与金属磷酸盐催化剂结合使用的性能缓和剂数量要求亦不十分严。通常，该数量不超过催化剂重量的90%（重量）。性能缓和剂数量范围为催化剂重量的约0～90%或更多，较佳为催化剂重量的约0～75%，更佳为催化剂重量的约0～50%。使用时，性能缓和剂量的最佳范围为催化剂重量的约0.5～25%。

本发明也包括在制胺中使用连二（杂）亚烷基有机金属盐。合适的连二（杂）亚烷基有机金属盐在美国专利申请序号390828文件中（相同日期同时提出）已有描述，此处结合参照。

通过该技术领域中公知的一般生产方法可向金属磷酸盐催化剂提供性能缓和剂。例如，可通过采用含性能缓和剂的液体浸渍含金属磷酸盐催化剂丸粒或单块方式，向催化剂提供性能缓和剂。对于向固体载体物质掺入添加剂来说，这是本技术领域的公知方法。本发明的金属磷酸盐催化剂可以下列方式使用：固体粉末或熔凝物，粘合或压缩

固体丸粒，或与一种或多种金属氧化物结合的大结构，或涂覆，熔凝，粘合或压缩固体丸粒，或与一种或多种载体结合一种或多种金属氧化物的大结构。这些固体结构可通过混合一种具有液体结构性能缓和剂液体的方式用性能缓和剂处理。例如，金属磷酸盐催化剂可在性能缓和剂中调浆，然后挤出，洗涤并抽吸，以除去多余的性能缓和剂，随后加热干燥，除去伴随性能缓和剂的任何易挥发物。干燥温度取决于所要去除的易挥发物性质。通常，进行干燥的时间／温度将低于进行脱水的条件，脱水是为了从金属磷酸盐催化剂结合的金属氧化物中去除水。一般说来，干燥温度高于约120℃且低于约600℃，取决于催化剂的热稳定性。干燥的时间通常随干燥温度升高而减少，反之亦然，为约5秒延至约24小时。

另一方面，在与一种或多种金属氧化物结合的金属磷酸盐催化剂制备期间，可向催化剂提供性能缓和剂。例如，一种或多种金属氧化物可从其各自水解单体向所需要的氧化物缩合，形成氧化物粉末，这些粉末以后可与金属磷酸盐混合并压缩，形成本发明的含金属氧化物缩合催化剂的丸粒及大结构。按照本发明，与金属磷酸盐催化剂结合使用的一种或多种金属氧化物可由金属盐提供，该金属盐可加热成金属氧化物。应当知道，性能缓和剂可通过本技术领域的公知传统方法键合到含金属氧化物的缩合催化剂分子结合的构型中。

与一种或多种金属氧化物结合的金属磷酸盐催化剂可在性能缓和剂的任选处理之前，以多种方法进行制备。例如，一种或多种氧化物可作为部分凝结物提供在载体上，例如二氧化硅或α、β或γ氧化铝，碳化硅等等，通过加热进行聚合的方式凝结成所要求的氧化物形式。金属氧化物可从水解单体中凝结成所要求的氧化物，甚至形成一种粉

末，该粉末以后在金属磷酸盐存在下可压缩，制成本发明含金属氧化物缩合催化剂的丸粒和大结构。该粉末和金属磷酸盐的混合物可制成可成形的浆糊，这种浆糊可按常规方法挤出并切割成丸粒。随后可焙烧挤出物，以便处理金属磷酸盐并固定结构。切割后的挤出物可与一种载体物质，例如上述那些物质掺合，掺合物烧结到载体上熔凝成含金属氧化物的催化剂。

在本发明的优选实施方案中，高表面积的二氧化硅或二氧化钛用磷酸二氢钠、焦磷酸二氢钠或三偏磷酸钠水溶液制成浆，挤出，并在约400℃温度下煅烧。

优选的催化剂结构包括磷酸二氢钠、焦磷酸二氢钠或三偏磷酸钠与具有至少140 m^2 /g m表面积的IVA 或 IVB 族金属氧化物结合，可以或不必结合载体材料。按照在本文及权利要求书中所用的术语“载体”，意味着固体结构对催化剂性能无有害影响，且对反应介质至少象催化剂一样稳定。虽然载体对反应可能有较低的催化活性，但它能作为胶缩合催化剂起作用，与有环结构的金属磷酸盐无关。载体可与催化剂一起对反应起调节作用。某些载体对反应选择性有影响。催化剂结构可包括约2—60%重量的载体或更多，较佳为包括约10—50%重量的载体，其余是金属氧化物和金属磷酸盐的重量。载体重量中包括任何粘结剂重量，例如磷酸盐、硫酸盐、硅酸盐、氟化物等等，以及保持稳定或另外促进制备催化剂的任何其他添加剂重量。载体可以是象催化剂部分那样大或更大的颗粒，并可通过粘结介质“胶结”到催化金属磷酸盐和/或金属氧化物上。

在挤出催化结构的过程中，载体可构成一个独立相。在此实施方案中，载体形成材料最好象糊与金属磷酸盐和一种或多种金属氧化物

或其部分缩合物的糊掺合。这种糊可含有载体的氧化物形式和金属磷酸盐，每一个与水，和／或粘结剂混合。混合物的挤出物通过一个多孔压出板，并切碎成所需尺寸的丸粒。颗粒可为环形、球形等等。随后将颗粒煅烧使其干燥，并在载体和／或含金属氧化物的缩合催化剂中完成任何缩合反应。

载体用于金属磷酸盐缩合催化剂可提供许多重要优点。已断定，某些金属磷酸盐使用超过一个延长的时间周期时，就不象在胺反应介质中那样稳定。当反应如间歇反应进行时，这种物质是不成问题的。然而，当在管式反应器中用金属磷酸盐催化剂作为固定床部分进行反应时，用于实现本发明的优选方法要求催化剂具有更高的稳定性。当催化剂与载体结合时，催化剂对反应介质有更高的稳定性，而因此最好能够在连续反应器的固定床中使用。无论催化剂本身可能具有的浸出问题或与现有技术催化剂有关问题中哪一个都不会损害载体上的催化剂，现有技术催化剂例如二氧化硅上的酸性磷化合物。

用在本发明缩合过程中的反应物可为氨或含—NH—的有机化合物和任何具有醇式羟基的化合物，反应物经受如下反应：氨基化合物的分子内缩合形成具有低分子量的胺，而一种氨基化合物与一种或多种其他氨基化合物或者含醇式羟基的化合物的分子间缩合形成具有比反应物低的、相同的或高的分子量的胺。

在实现本发明方法中作为合适反应物的举例，作为实施例包括：

氨

MEA—单乙醇胺

EDA—乙二胺

MeEDA—甲基乙二胺

EtEDA—乙基乙二胺

AEEA—N—（2—氨乙基）乙醇胺

HEP—N—（2—羟乙基）哌嗪

DETA—二亚乙基三胺

AEP—N—（2—氨乙基）哌嗪

TAEA—三氨基乙胺

TETA—三亚乙基四胺

TEPA—四亚乙基五胺

PEHA—五亚乙基六胺

TETA异构体

TAEA—三氨基乙胺

TETA—三亚乙基四胺

DPE—二哌嗪乙烷

DAEP—二氨乙基哌嗪

PEEDA—哌嗪乙基乙二胺

TEPA异构体

AETAEA—氨乙基三氨基乙胺

TEPA—四亚乙基五胺

AEDPE—氨乙基二哌嗪乙烷

AEPEEDA—氨乙基哌嗪乙基乙二胺

iAEPEEDA—异氨乙基哌嗪乙基乙二胺

AEDAEP—氨乙基二氨乙基哌嗪

BPEA—双哌嗪乙胺

上述也可代表反应产物。例如，氨和MEA常用来制备EDA和

各种其他胺，大多数已在上面列出。

二醇化合物也能用来制备本发明的胺。对本发明目的而言，二醇化合物包括二醇和多元醇。作为合适的二醇化合物的举例包括亚烷基二醇，例如乙二醇、丙二醇、1，3—丙二醇或其混合物。

虽然认为实际反应发生在吸附态的催化剂固体表面上，但反应过程在液态或汽态或超临界液态或其混合态中均可进行。在这种情况下，汽相反应意指反应物的一般汽态反应。虽然反应条件的范围可以从低于大气压到高于大气压条件，但进行反应所需要的范围是从约50至约3000 psig（磅／平方英寸），较佳是从约200至约2000 psig。

反应温度可低到约125℃到约400℃。较佳反应温度范围为从约150℃至约350℃，而最佳为从约225℃至约325℃。

可将反应物之一逐渐增加的加入其他反应物中或将反应物联合加入催化剂中进行反应。优选的方法是以连续方式在管式反应器内的金属磷酸盐催化剂固定床上方进行反应。然而，可以通过将反应物中的催化剂调成浆或在压热器内以一批装料方式进行反应。诸如氮、甲烷等惰性气体可用在该反应过程中。

优选的方法包括由链烷醇胺和亚烷基胺的分子间缩合或者亚烷基胺或链烷醇胺的分子内缩合来制备亚烷基胺。作为上述反应的举例是下列反应物的结合：

反应物	反应物	产物
氨	甲醇	单甲胺，二甲胺，三甲胺
氨	MEA	EDA，DETA，AEEA，TETA，TEPA，PIP

氨	AEEA	DETA, PIP
MEA,	EDA	EDA, AEEA, HEP,
氨		DETA, AEP, TETA,
		TEPA, PEHA, TETA
		异构体: TAEA, TETA,
		DAEP, PEEDA, DPE,
		TEPA, TEPA异构体:
		AETAEA, AEPEEDA,
		AEDAEP, AEDPE, BPEA
MEA	EDA	AEEA, HEP, DETA,
		AEP, TETA, TEPA, PEHA,
		TETA异构体: TAEA, TETA,
		DAEP, PEEDA, DPE,
		TEPA, TEPA异构体:
		AETATE, AEPEEDA,
		AEDAEP, AEDPE, BPEA
EDA	AEEA	HEP, AEP, TETA, TEPA,
		PEHA, TETA异构体: TAEA,
		TETA, DAEP, PEEDA,
		DPE, TEPA, TEPA异构体:
		AETAEA, AEPEEDA,
		AEDAEP, AEDPE, BPEA
DETA	AEEA	TEPA异构体, AEP
EDA	EDA	DETA, TETA和TEPA异构体

本发明方法提供了制备所要求的高聚亚烷基多胺产物的能力，该产物如TETA、TEPA和PEHA，而不产生大量诸如PIP、AEP和HEP的环亚烷基多胺产物。本发明的亚烷基胺产物组合物具有TETA＋TAEA对PIP＋AEP＋PEEDA＋DAEP＋DPE的重量比大于约0．5，TETA对TAEA的重量比大于约2．0，以及TEPA对AETAEA的重量比大于约2．0。

本发明方法提供了控制高聚亚烷基多胺的同类物质分布、直链到环状的选择性和直链到支链的选择性的能力。

应当意识到，本发明的金属磷酸盐催化剂在制备烷基胺中也是有用的。例如，一种醇和至少一种氨，伯胺，仲胺或叔胺在有环或无环结构的金属磷酸盐缩合催化剂存在下和在有效产生烷基胺的条件下可以进行接触，该无环结构在过程中转化成环结构。

借助下列一些实施例可进一步解释本发明：

实施例

在下面列出的实施例中，将精选的催化剂放入三个管式反器中的一个，每个反应器外径为1英寸，全长24英寸。反应器的催化剂部分足够容纳100立方厘米的催化剂。反应器由316不锈钢制成。如在此所使用，ABI指的是由Norton公司（Akron，Ohio）购买的材料，它是三偏磷酸钠和三聚磷酸钠的混合物。如在下面实施例中所用，无环（N_4）／环（$<=N_4$）指的是TETA＋TAEA对PIP＋AEP＋PEEDA＋DAEP＋DEP的重量比。所用催化剂鉴定如下：

命名	组成	物理性质
A	锥型钛白粉／三偏磷酸钠；Ti:P原子比＝5.7:1	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物；催化剂表面积：133.3 m^2／gm；孔体积N_2：0.344cc／gm；孔面积：83.5 m^2／gm；堆积密度：1.55gm／cc。
B	锥型钛白粉／三偏磷酸钠；Ti:P原子比＝5.7:1	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物；催化剂表面积：80.3 m^2／gm；孔体积N_2：0.236cc／gm；孔面积：54.2 m^2／gm；堆积密度：1.72gm／cc。
C	锥型钛白粉／ABI；Ti:P原子比＝5.7:1	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物；催化剂表面积：115.0 m^2／gm；孔体积N_2：0.429cc／gm；孔面积：87.4 m^2／gm；堆积密度：1.39gm／cc。
D	锥型钛白粉／焦磷酸钠；Ti:P原子比＝5.7:1	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物；催化剂表面积：78.6 m^2／gm；孔体积N_2：0.339cc／gm；孔面积：72.1 m^2／gm；堆积密度：1.59gm／cc。

E	锥型钛白粉／ABI／硼酸（2重量%）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：97.1 m^2／gm； 孔体积N_2：0.440cc／gm； 孔面积：84.2 m^2／gm； 堆积密度：1.32gm／cc。
F	锥型钛白粉／ABI／四氟硼酸铵（2重量%）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：39.6 m^2／gm； 孔体积N_2：0.442cc／gm； 孔面积：66.7 m^2／gm； 堆积密度：1.34gm／cc。
G	锥型钛白粉／ABI／四氟硼酸钠（8重量%）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：44.1 m^2／gm； 孔体积N_2：0.432cc／gm 孔面积：69.1 m^2／gm； 堆积密度：1.35gm／cc。
H	锥型钛白粉／ABI／四氟硼酸钠（8重量%）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：23.0 m^2／gm； 孔体积N_2：0.373cc／gm； 孔面积：36.6 m^2／gm； 堆积密度：1.57gm／cc。

I	锥型钛白粉／ABI／偏钨酸钠（1重量%）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：91.3 m^2／gm； 孔体积 N_2：0.414 cc／gm； 孔面积：75.7 m^2／gm； 堆积密度：1.40 gm／cc。
J	锥型钛白粉／ABI／偏钨酸钠（2重量%）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：101.2 m^2／gm； 孔体积 N_2：0.442 cc／gm； 孔面积：94.2 m^2／gm； 堆积密度：1.38 gm／cc。
K	锥型钛白粉／ABI／偏钨酸钠（4重量%）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：100.2 m^2／gm； 孔体积 N_2：0.429 cc／gm； 孔面积：90.0 m^2／gm； 堆积密度：1.43 gm／cc。
L	锥型钛白粉／ABI／偏钨酸铵（2重量%以 WO_3 计）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：97.9 m^2／gm； 孔体积 N_2：0.431 cc／gm； 孔面积：79.4 m^2／gm； 堆积密度：1.43 gm／cc。

M	锥型钛白粉／ ABI／ 偏钨酸铵 （4重量%以 WO_3 计）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：91.8 m^2／gm； 孔体积 N_2：0.402 cc／gm； 孔面积：69.2 m^2／gm； 堆积密度：1.51 gm／cc。
N	锥型钛白粉／ ABI／ 偏钨酸铵 （8重量%以 WO_3 计）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：78.1 m^2／gm； 孔体积 N_2：0.403 cc／gm； 孔面积：74.0 m^2／gm； 堆积密度：1.47 gm／cc。
O	锥型钛白粉／ ABI／ 氧化镧 （2重量%）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：102.8 m^2／gm； 孔体积 N_2：0.409 cc／gm； 孔面积：65.3 m^2／gm； 堆积密度：1.49 gm／cc。
P	锥型钛白粉／ ABI／ 氧化镧 （4重量%）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：102.6 m^2／gm； 孔体积 N_2：0.418 cc／gm； 孔面积：85.4 m^2／gm； 堆积密度：1.41 gm／cc。

Q	锥型钛白粉／	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物；
	ABI／	催化剂表面积：102.8 m^2／gm；
	氧化铌	孔体积 N_2：0.435 cc／gm；
	（2重量%）	孔面积 ：85.5 m^2／gm；
		堆积密度：1.35 gm／cc。
R	锥型钛白粉／	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物；
	ABI／	催化剂表面积：99.5 m^2／gm；
	碳酸氢钠	孔体积 N_2：0.417 cc／gm；
	（2重量%）	孔面积 ：76.4 m^2／gm；
		堆积密度：1.41 gm／cc。
S	锥型钛白粉／	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物；
	ABI／	催化剂表面积：88.7 m^2／gm；
	氧化钒	孔体积 N_2：0.411 cc／gm；
	（2重量%）	孔面积 ：63.9 m^2／gm；
		堆积密度：1.44 gm／cc。
T	锥型钛白粉／	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物；
	SiO_2／Al_2O_3	催化剂表面积：129.9 m^2／gm；
	／三偏磷酸钠	孔体积 N_2：0.321 cc／gm；
	（10重量%）	孔面积 ：163 m^2／gm；
		堆积密度：1.59 gm／cc。

U	锥型钛白粉／SiO_2/B_2O_3／三偏磷酸钠（10重量%）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：159.5 m^2／gm； 孔体积N_2：0.312cc／gm； 孔面积：129.8 m^2／gm； 堆积密度：1.54 gm／cc。
V	锥型钛白粉／SiO_2／三偏磷酸钠（10重量%）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：136.5 m^2／gm； 孔体积N_2：0.399cc／gm； 孔面积：162.5 m^2／gm； 堆积密度：1.48 gm／cc。
W	二氧化钛／ABI	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：4.40 m^2／gm； 孔体积N_2：0.184cc／gm； 孔面积：19.2 m^2／gm； 堆积密度：2.10 gm／cc。
X	锥型钛白粉／ABI	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：102.0 m^2／gm； 孔体积N_2：0.406cc／gm； 孔面积：68.6 m^2／gm； 堆积密度：1.43 gm／cc。

Y	氧化镁／	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物；
	ABI	催化剂表面积：18.1 m^2／gm；
		孔体积N_2：0.298cc／gm；
		孔面积：52.9 m^2／gm；
		堆积密度：1.78 gm／cc。
Z	二氧化硅／	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物；
	ABI	催化剂表面积：33.7 m^2／gm；
		孔体积N_2：0.496cc／gm；
		孔面积：81.0 m^2／gm；
		堆积密度：1.06 gm／cc。
AA	氧化铝／	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物；
	偏磷酸钠	催化剂表面积：86.0 m^2／gm；
		孔体积N_2：0.327cc／gm；
		孔面积：129.5 m^2／gm；
		堆积密度：1.57 gm／cc。
BB	二氧化硅／	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物；
	偏磷酸钠	催化剂表面积：38.7 m^2／gm；
		孔体积N_2：0.656cc／gm；
		孔面积：90.5 m^2／gm；
		堆积密度：0 99 gm／cc。

CC	锥型钛白粉／ABI／ZnO（2重量%）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：90.4 m^2／gm； 孔体积 N_2：0.427 cc／gm； 孔面积：74.5 m^2／gm； 堆积密度：1.49 gm／cc。
DD	锥型钛白粉／ABI／ZnO（4重量%）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：78.3 m^2／gm； 孔体积 N_2：0.412 cc／gm； 孔面积：75.1 m^2／gm； 堆积密度：1.42 gm／cc。
EE	锥型钛白粉／ABI／Nb_2O_5（4重量%）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：102.2 m^2／gm； 孔体积 N_2：0.407 cc／gm； 孔面积：75.4 m^2／gm； 堆积密度：1.44 gm／cc。
FF	锥型钛白粉／ABI／$NaBF_4$（8重量%）	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物； 催化剂表面积：22.5 m^2／gm； 孔体积 N_2：0.421 cc／gm； 孔面积：55.8 m^2／gm； 堆积密度：1.38 gm／cc。

G G	锥型钛白粉／磷酸二氢钠；Ti：P原子比＝5．7：1	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物；催化剂表面积：117．1 m^2／gm；孔体积N_2：0．321 cc／gm；孔面积：85．7 m^2／gm；堆积密度：1．64 gm／cc。
H H	锥形钛白粉／焦磷酸二氢二钠；Ti：P原子比＝5．7：1	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物；催化剂表面积：133．5 m^2／gm；孔体积N_2：0．291 cc／gm；孔面积：89．6 m^2／gm；堆积密度：1．66 gm／cc。
I I	锥型钛白粉／磷酸氢二钠；Ti：P原子比＝5．7：1	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物；催化剂表面积：117．4 m^2／gm；孔体积N_2：0．346 cc／gm；孔面积：86．5 m^2／gm；堆积密度：1．53 gm／cc。
J J	锥型钛白粉／磷酸钠；Ti：P原子比＝5．7：1	颗粒尺寸：1／16英寸园柱状挤出物；催化剂表面积：88．4 m^2／gm；孔体积N_2：0．365 cc／gm；孔面积：76．90 m^2／gm；堆积密度：1．48 gm／cc。

对每个试验而言，管式反应系统都要达到所指定的条件。首先建立氨供料，然后是DETA—MEA供料。在进行按装置的制度操作的足够周期之后，进行两小时的定时运转并取样。然后为下个实验而调节温度。每个实施例都重复上述步骤。

下面实施例中所用催化剂制备如下：

催化剂A：由Norton 公司（Akron，Ohio）购买。

催化剂B：由Norton 公司（Akron，Ohio）购买。

催化剂C：由Norton 公司（Akron，Ohio）购买。

催化剂D：由Norton 公司（Akron，Ohio）购买。

催化剂E：将催化剂C丸粒（140g）加到硼酸（5.07g）的甲醇（94.2g）溶液中。用Buchi 旋转式汽化器除去甲醇。催化剂于100℃温度干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂F：将催化剂C丸粒（140g）加到四氟硼酸铵（2.86g）水溶液中。要制备足够的溶液使丸粒完全湿润。使所得的浆在室温下静置1小时。催化剂于100℃温度干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂G：将催化剂C丸粒（140.1g）加到四氟硼酸钠（8.58g）的充足水的溶液中，使丸粒完全湿润。于100℃温度将催化剂干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂H：将催化剂C丸粒（140.1g）加到四氟硼酸钠（8.58g）的充足水的溶液中，使丸粒完全湿润。于100℃温度将催化剂干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂I：将催化剂C丸粒（140.2g）加到偏钨酸钠

（1.43g）的充足水的溶液中，使丸粒完全湿润。于100℃温度将催化剂干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂J：将催化剂C丸粒（140.2g）加到偏钨酸钠（2.86g）的充足水的溶液中，使丸粒完全湿润。于100℃温度将催化剂干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂K：将催化剂C丸粒（140.1g）加到偏钨酸钠（5.71g）的充足水的溶液中，使丸粒完全湿润。于100℃温度将催化剂干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂L：将催化剂C丸粒（140.1g）加到偏钨酸铵（3.12g）的充足水的溶液中，使丸粒完全湿润。于100℃温度将催化剂干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂M：将催化剂C丸粒（140g）加到偏钨酸铵（6.24g）的充足水的溶液中，使丸粒完全湿润。于100℃温度将催化剂干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂N：将催化剂C丸粒（140.1g）加到偏钨酸铵（12.48g）的充足水的溶液中，使丸粒完全湿润。于100℃温度将催化剂干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂O：将催化剂C丸粒（140.1g）加到六水硝酸镧（7.59g）的充足水的溶液中，使丸粒完全湿润。于100℃温度将催化剂干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂P：将催化剂C丸粒（143.1g）加到六水硝酸镧（15.18g）的充足水的溶液中，使丸粒完全湿润。于100℃温度将催化剂干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂Q：将催化剂C丸粒（140g）加到五乙氧化铌

（6.84g）的甲苯（66g）溶液中，加入足够的溶液使丸粒完全浸入。所得的浆在Buchi旋转式汽化器上汽提。于400℃温度将催化剂煅烧16小时。

催化剂R：将催化剂C丸粒（140.4g）加到碳酸氢钠（3.87g）的充足水的溶液中，使丸粒完全湿润。于100℃温度将催化剂干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂S：将催化剂C丸粒（143.5g）加到三异丙氧钒（7.63g）的甲苯（66.74g）溶液中。所加溶液要足以使丸粒完全湿润。所得的浆在减压下汽提。然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂T：将三偏磷酸钠（14.0g）溶在足够的水（82.7g）中来湿润$TiO_2/SiO_2/Al_2O_3$载体（140g）。在室温浸渍1小时后，催化剂于100℃温度干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂U：将三偏磷钠（14.13g）溶在水（56.0g）和异丙醇（87.0g）中。用该溶液浸渍TiO_2/SiO_2载体（140g）。催化剂于100℃温度干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂V：将三偏磷酸钠（14.05g）溶在足够量的水（85.92g）中，使TiO_2/SiO_2载体（140g）湿润。在室温浸渍1小时后，催化剂于100℃温度干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂W：由Norton公司（Akron，Ohio）购买。

催化剂X：由Norton公司（Akron，Ohio）购买。

催化剂Y：由Norton 公司（ Akron ，Ohio ）购买。

催化剂Z：由Norton 公司（ Akron ，Ohio ）购买。

催化剂AA：由Norton 公司（ Akron ，Ohio ）购买。

催化剂BB：由Norton 公司（ Akron ，Ohio ）购买。

催化剂CC：将催化剂C丸粒（140.5g）加到六水硝酸锌（10.45g）的充足水的溶液中，使丸粒完全湿润。催化剂于100℃温度干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂DD：将催化剂C丸粒（140.78g）加到六水硝酸锌（20.88g）的充足水的溶液中，使丸粒完全湿润。催化剂于100℃温度干燥1小时，然后于400温度煅烧16小时。

催化剂EE：将催化剂C丸粒（140.1g）加到五乙氧化铌（13.68g）的甲苯（66.2g）溶液中。所加的溶液要充足，以完全浸渍丸粒。所得的浆静置1小时。催化剂于100℃温度干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂FF：将催化剂C丸粒（140.15g）加到四氟硼酸钠（8.58g）的充足水的溶液中，使丸粒完全湿润。催化剂于100℃温度干燥1小时，然后于400℃温度煅烧16小时。

催化剂GG：由Norton 公司（ Akron ，Ohio ）购买。

催化剂HH：由Norton 公司（ Akron ，Ohio ）购买。

催化剂II：由Norton 公司（ Akron ，Ohio ）购买。

催化剂JJ：由Norton 公司（ Akron ，Ohio ）购买。

表 1

实施例号	1	2	3	4
催化剂类型	A	B	C	D
催化剂重，g	78.74	84.66	75	68.38
压力，Psig	603	599	600	603
温度，℃	280	280	270.1	280
于有机物的时间，小时	76.5	76.5	50	76.5
试验持续时间，小时	2	2	2	2
MEA SV,克分子/小时/千卡	3.63	2.72	3.90	3.92
DETA/MEA摩尔比	1.00	1.00	1.00	1.00
NH_3/MEA摩尔比	5.97	5.97	5.97	5.97
粗产物组成，重量%				
EDA	1.400	0.768	1.367	0.730
MEA	6.436	11.181	16.396	13.740
PIP	1.400	1.013	1.584	0.888
DETA	35.668	38.122	49.168	44.046
AEEA	0.486	1.247	0.754	1.871
AEP	1.977	1.229	1.431	1.193
HEP	0.000	0.000	0.000	0.000
TAEA	2.683	2.764	2.270	2.465
1-TETA	14.170	13.613	10.817	12.235
DAEP	1.018	0.523	0.307	0.480
FEEDA	0.059	0.424	0.217	0.398
DPE	0.087	0.094	0.000	0.355
AE-TAEA	4.497	4.042	2.431	3.598
1-TEPA	8.403	8.123	5.274	6.530
AE-DAEP	0.000	0.417	0.134	0.390
AE-PEEDA	0.720	0.113	0.089	0.096
iAE-PEEDA	0.000	0.000	0.000	0.000
AE-DPE	0.160	0.220	0.270	0.175
BPEA	0.211	0.215	0.340	0.186
其它	11.735	8.524	1.112	6.576
MEA转换，%	82.68	70.01	54.29	64.11
DETA转换，%	42.94	39.22	23.51	31.61
非环状（N_4），重量%	93.54	94.03	96.15	92.27
非环状（N_5），重量%	92.20	92.65	90.24	92.28
$\Sigma(N_5)/\Sigma(N_4)$，重量比	0.78	0.75	0.63	0.69
非环状(N4)/环状(<=N_4)，重量比	3.71	4.99	3.70	4.44

表1（续）

实施例 号	5	6	7	8	9
催化剂类型	E	F	G	H	I
催化剂重 ,g	73.5	76.8	76.9	79.56	78.44
压力，Psig	600	600	600	602	598
温度，℃	280.2	270	270.6	270	279.6
于有机物的时间，小时	25	76	69	4.5	77
试验持续时间，小时	2	2	2	2	2
MEA SV,克分子/小时/千卡	4.69	4.07	3.41	2.14	2.39
DETA/MEA摩尔比	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
NH_3/MEA摩尔比	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97
粗产物组成，重量%					
EDA	2.164	0.795	1.705	2.006	1.824
MEA	10.619	10.724	8.987	1.883	6.092
PIP	2.007	1.251	1.772	1.346	1.611
DETA	46.617	45.995	44.146	34.162	34.990
AEEA	0.000	0.560	0.622	0.000	0.541
AEP	2.249	1.604	2.031	2.794	2.104
HEP	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TAEA	2.378	2.717	2.745	3.324	2.577
1-TETA	12.228	15.283	15.519	21.229	14.930
DAEP	0.908	0.531	0.862	1.560	1.041
FEEDA	0.562	0.336	0.535	1.074	0.064
DPE	0.082	0.000	0.097	0.000	0.091
AE-TAEA	2.951	3.219	2.882	5.092	4.377
1-TEPA	6.225	7.644	7.086	11.417	9.611
AE-DAEP	0.453	0.208	0.283	0.809	0.121
AE-PEEDA	0.129	0.000	0.087	0.064	0.083
iAE-PEEDA	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
AE-DPE	0.206	0.212	0.205	0.242	0.117
BPEA	0.137	0.168	0.239	0.000	0.798
其它	1.884	0.934	1.637	6.280	8.479
MEA转换，%	71.14	70.97	75.61	95.12	83.32
DETA转换，%	24.71	26.01	28.79	47.41	43.06
非环状(N_4)，重量%	90.40	95.40	92.43	90.31	93.61
非环状(N_5)，重量%	90.84	94.86	92.46	93.67	92.60
$\Sigma(N_5)/\Sigma(N_4)$，重量比	0.63	0.61	0.55	0.65	0.81
非环状(N4)/环状(<=N_4)，重量比	2.51	4.84	3.45	3.62	3.57

表1（续）

实施例 号	10	11	12	13
催化剂类型	J	K	L	M
催化剂重 ,g	73.3	78.4	73.2	76.6
压力，Psig	604	600	600	599
温度，℃	269.6	259.4	280.2	274.2
于有机物的时间，小时	100	76	26.5	8
试验持续时间，小时	1.5	2	2	2
MEA SV,克分子/小时/千卡	4.17	3.28	4.05	3.41
DETA/MEA摩尔比	1.00	1.00	1.00	1.00
NH_3/MEA摩尔比	5.97	5.97	5.97	5.97
粗产物组成，重量%				
EDA	1.051	2.927	2.216	2.011
MEA	14.889	13.549	10.087	11.310
PIP	1.176	2.082	1.718	1.470
DETA	47.069	43.523	45.219	40.741
AEEA	0.823	0.213	0.000	0.229
AEP	1.396	3.273	2.216	2.094
HEP	0.000	0.000	0.000	0.000
TAEA	2.739	4.370	2.406	2.769
1-TETA	13.069	11.481	12.776	14.759
DAEP	0.360	1.096	0.936	0.959
FEEDA	0.238	0.388	0.603	0.783
DPE	0.000	0.000	0.075	0.097
AE-TAEA	3.092	4.286	3.177	3.863
1-TEPA	6.252	4.935	6.758	7.762
AE-DAEP	0.145	0.160	0.606	0.509
AE-PEEDA	0.000	0.000	0.149	0.159
iAE-PEEDA	0.000	0.000	0.000	0.000
AE-DPE	0.363	0.089	0.235	0.460
BPEA	0.300	0.000	0.112	0.402
其它	1.300	1.449	1.993	3.202
MEA转换，%	60.17	63.79	72.49	69.99
DETA转换，%	25.17	30.86	26.69	35.75
非环状（N_4），重量%	96.36	91.44	90.39	90.50
非环状（N_5），重量%	92.04	97.37	90.01	88.37
Σ（N_5）／Σ（N_4），重量比	0.62	0.55	0.66	0.68
非环状(N4)/环状(<=N_4)，重量比	4.99	2.32	2.74	3.24

表1（续）

实施例 号	14	15	16	17	18
催化剂类型	N	O	P	Q	R
催化剂重 ,g	77.2	74.1	78.9	75	74.9
压力，Psig	605	600	600	600	600
温度，℃	269.7	270	273.4	271.8	269.3
于有机物的时间，小时	98.5	77.5	79	5	23.5
试验持续时间，小时	1.5	2	2	2	2
MEA SV,克分子/小时/千卡	3.68	4.88	3.31	4.47	3.93
DETA/MEA摩尔比	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
NH_3/MEA摩尔比	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97
粗产物组成，重量%					
EDA	2.090	0.866	0.918	0.810	0.980
MEA	16.165	16.161	12.331	17.286	20.085
PIP	1.333	1.209	1.420	0.000	1.509
DETA	42.241	50.840	47.964	49.596	52.434
AEEA	0.631	0.812	0.400	0.486	0.262
AEP	1.851	1.326	1.762	1.371	1.402
HEP	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TAEA	2.292	2.443	2.651	2.260	1.988
1-TETA	11.963	11.857	13.405	12.072	9.493
DAEP	0.631	0.287	0.389	0.252	0.173
FEEDA	0.451	0.199	0.288	0.179	0.127
DPE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
AE-TAEA	2.873	2.424	3.096	2.502	0.000
1-TEPA	5.112	5.006	6.384	4.580	1.257
AE-DAEP	0.396	0.000	0.295	0.259	0.000
AE-PEEDA	0.111	0.000	0.136	0.105	0.084
iAE-PEEDA	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
AE-DPE	0.366	0.140	0.000	0.166	0.208
BPEA	0.213	0.121	0.127	0.000	0.000
其它	2.101	0.607	0.974	0.756	2.920
MEA转换，%	57.13	56.49	66.57	52.45	44.42
DETA转换，%	26.66	18.65	22.72	18.91	13.76
非环状（N_4），重量%	92.94	96.71	95.95	97.08	97.46
非环状（N_5），重量%	88.03	96.60	94.45	93.03	81.13
$\Sigma(N_5)/\Sigma(N_4)$，重量比	0.59	0.52	0.60	0.52	0.13
非环状(N4)/环状(<=N_4)，重量比	3.34	4.73	4.16	7.95	3.58

表1（续）

实施例 号	19	20	21	22
催化剂类型	S	T	U	V
催化剂重 ,g	77.1	89.1	91.7	79.6
压力，Psig	600	600	600	600
温度，℃	282.6	274.4	268.3	269
于有机物的时间，小时	74	26	69.5	99
试验持续时间，小时	2	2	2	2
MEA SV,克分子/小时/千卡	4.00	3.49	2.82	3.41
DETA/MEA摩尔比	1.00	1.00	1.00	1.00
NH_3/MEA摩尔比	5.97	5.97	5.97	5.97
粗产物组成，重量%				
EDA	1.319	2.147	1.020	1.291
MEA	10.428	17.646	9.520	9.828
PIP	1.591	3.285	1.295	1.556
DETA	46.963	47.846	37.563	39.458
AEEA	0.134	0.896	0.835	0.909
AEP	2.045	2.891	1.587	1.661
HEP	0.000	0.000	0.000	0.000
TAEA	2.590	0.424	2.057	1.992
1-TETA	13.545	10.478	13.856	14.704
DAEP	0.739	0.760	0.725	0.678
FEEDA	0.478	0.880	0.561	0.549
DPE	0.000	0.054	0.453	0.195
AE-TAEA	3.290	0.596	2.763	2.684
1-TEPA	6.467	4.381	7.937	7.913
AE-DAEP	0.366	0.278	0.635	0.446
AE-PEEDA	0.000	0.129	0.165	0.112
iAE-PEEDA	0.000	0.000	0.000	0.000
AE-DPE	0.151	0.000	0.339	0.000
BPEA	0.157	0.000	0.581	0.443
其它	1.358	1.439	11.047	6.329
MEA转换，%	71.61	52.50	74.73	73.15
DETA转换，%	24.02	23.46	40.75	35.93
非环状（N_4），重量%	92.99	86.56	90.15	92.15
非环状（N_5），重量%	93.53	92.44	86.15	91.37
$\Sigma(N_5)/\Sigma(N_4)$，重量比	0.60	0.43	0.70	0.64
非环状(N4)/环状(<=N_4)，重量比	3.32	1.39	3.44	3.60

表1（续）

实施例 号	23	24	25	26	27
催化剂类型	W	X	Y	Z	AA
催化剂重 ,g	87.7	83.01	84.9	45.68	71.9
压力，Psig	600	601	604	596	604
温度，℃	270	260	270	270	282
于有机物的时间，小时	144	147	52	54	25.5
试验持续时间，小时	2	-	2	2	2
MEA SV,克分子/小时/千卡	2.43	3.18	3.15	6.08	3.46
DETA/MEA摩尔比	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
NH_3/MEA摩尔比	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97
粗产物组成，重量%					
EDA	1.032	1.149	0.282	3.075	1.188
MEA	14.670	11.598	33.262	7.161	22.170
PIP	1.073	1.142	0.013	1.595	1.365
DETA	43.078	37.489	57.167	28.671	45.690
AEEA	1.870	1.265	0.200	0.132	1.702
AEP	1.002	1.133	0.287	3.219	1.168
HEP	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TAEA	2.408	2.613	0.187	3.434	1.418
1-TETA	11.687	13.452	0.577	11.553	8.836
DAEP	0.280	0.545	0.056	1.907	0.347
FEEDA	0.239	0.415	0.037	0.890	0.417
DPE	0.094	0.181	0.027	0.132	0.069
AE-TAEA	3.061	4.293	0.045	5.634	1.431
1-TEPA	5.965	8.828	0.047	7.856	4.899
AE-DAEP	0.312	0.392	0.000	0.708	0.305
AE-PEEDA	0.048	0.067	0.000	0.198	0.077
iAE-PEEDA	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
AE-DPE	0.146	0.057	0.053	0.037	0.000
BPEA	0.374	0.057	0.000	0.847	0.052
其它	3.282	6.385	2.931	7.053	3.848
MEA转换，%	59.15	68.27	6.89	79.20	40.08
DETA转换，%	28.71	39.06	4.90	50.52	26.61
非环状（N_4），重量%	95.83	93.37	86.49	83.65	92.50
非环状（N_5），重量%	91.11	95.82	63.66	88.29	93.59
Σ（N_5）／Σ（N_4），重量比	0.67	0.80	0.16	0.85	0.61
非环状(N4)/环状(<=N_4)，重量比	5.24	4.70	1.82	1.94	3.05

表1（续）

实施例 号	28	29	30	31
催化剂类型	BB	CC	DD	EE
催化剂重 ,g	47.15	76.68	78.75	76.67
压力，Psig	593	603	598	600
温度，℃	272	260	280	269
于有机物的时间，小时	49.5	46.5	139	120
试验持续时间，小时	2	2	2	2
MEA SV,克分子/小时/千卡	5.77	3.18	2.81	3.05
DETA/MEA摩尔比	1.00	1.00	1.00	1.00
NH_3/MEA摩尔比	5.97	5.97	5.97	5.97
粗产物组成，重量%				
EDA	3.411	1.891	1.691	1.437
MEA	5.992	7.180	7.965	12.516
PIP	1.835	1.493	1.577	1.228
DETA	29.072	34.342	36.976	39.040
AEEA	0.193	0.611	0.650	1.071
AEP	3.098	1.517	1.561	1.173
HEP	0.000	0.000	0.000	0.000
TAEA	3.690	2.739	2.589	2.614
1-TETA	12.890	13.676	13.232	12.998
DAEP	1.821	0.654	0.649	0.461
FEEDA	0.933	0.518	0.512	0.392
DPE	0.159	0.083	0.219	0.074
AE-TAEA	6.189	4.382	4.503	3.897
1-TEPA	9.146	8.807	9.114	7.415
AE-DAEP	0.744	0.169	0.570	0.269
AE-PEEDA	0.032	0.106	0.163	0.057
iAE-PEEDA	0.000	0.000	0.000	0.000
AE-DPE	0.062	0.057	0.070	0.033
BPEA	0.441	0.255	0.803	0.577
其它	10.063	7.971	7.406	5.267
MEA转换，%	83.74	79.54	78.27	65.43
DETA转换，%	53.13	41.82	40.06	35.92
非环状（N_4），重量%	85.06	92.90	91.98	94.40
非环状（N_5），重量%	92.30	95.74	89.45	92.35
Σ（N_5）／Σ（N_4），重量比	0.85	0.78	0.88	0.74
非环状(N4)/环状(<=N_4)，重量比	2.11	3.85	3.50	4.69

表1（续）

实施例 号	32	33	34	35	36
催化剂类型	FF	GG	HH	II	JJ
催化剂重 ,g	81.02	68	69.34	70.6	67.5
压力，Psig	598	599	604	600	597
温度，℃	269	270	270	278	270
于有机物的时间，小时	95	26	7	30.5	26
试验持续时间，小时	2	2	2	2	2
MEA SV,克分子/小时/千卡	2.62	3.90	4.33	4.10	3.73
DETA/MEA摩尔比	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
NH_3/MEA摩尔比	5.97	5.97	5.97	5.97	5.97
粗产物组成，重量%					
EDA	1.389	0.869	0.805	0.783	0.424
MEA	13.153	13.058	14.316	24.483	22.475
PIP	0.987	1.041	0.832	1.209	0.496
DETA	40.931	40.333	41.647	56.665	51.203
AEEA	1.869	1.480	1.392	0.200	2.033
AEP	1.026	1.041	0.990	1.287	0.616
HEP	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TAEA	2.432	2.786	2.980	0.873	1.728
1-TETA	13.115	13.469	13.276	6.200	8.239
DAEP	0.399	0.387	0.416	0.342	0.205
FEEDA	0.296	0.336	01.321	0.220	0.162
DPE	0.107	0.150	0.151	0.000	0.111
AE-TAEA	3.434	3.998	4.148	0.000	1.884
1-TEPA	7.036	7.943	7.057	0.463	3.385
AE-DAEP	0.226	0.082	0.081	0.000	0.145
AE-PEEDA	0.035	0.158	0.148	0.000	0.034
iAE-PEEDA	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
AE-DPE	0.050	0.067	0.051	0.000	0.043
BPEA	0.056	0.179	0.582	0.000	0.211
其它	4.907	5.875	5.099	1.483	3.286
MEA转换，%	63.86	64.96	61.90	32.26	40.08
DETA转换，%	33.16	35.67	34.13	6.99	18.87
非环状（N_4），重量%	95.09	94.91	94.82	92.64	95.43
非环状（N_5），重量%	96.62	96.09	92.86	100.00	92.41
$\Sigma(N_5)/\Sigma(N_4)$，重量比	0.66	0.73	0.70	0.00	0.55
非环状(N4)/环状（<=N_4），重量比	5.52	5.50	6.00	2.31	6.27

虽然借助一些上述实施例说明了本发明，但并不是由此构成对本发明的限定，而且还包括本发明前面公开的一般范围。在不背离本发明精神及范围下，可以对本发明作各种改进并具体化。