



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97113436.7

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1122017C

[22] 申请日 1994. 7. 1 [21] 申请号 97113436. 7

[28] 分案原申请号 94108130. 3

[30] 优先权

[32] 1993. 7. 1 [33] US [31] 086497

[32] 1994. 6. 3 [33] US [31] 253872

[71] 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 F · C · 威廉 T · R · 加夫尼

G · E · 帕里斯

B · A · 奥夫丹姆布林克

[56] 参考文献

EP0183423A 1986. 06. 04 B01J2928

US4398041A 1983. 08. 09 C07C85/06

审查员 王 静

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 3 页

[54] 发明名称 利用形状选择性菱沸石催化剂制备
甲胺类混合物的方法

[57] 摘要

本发明涉及在催化剂存在下对含甲胺物料进行重整, 其中高转化率下达到低 TMA 选择性的关键在于利用一种微孔性沸石催化剂, 优选合成菱沸石催化剂, 此催化剂的几何选择性指数(GSI)小于约 3, 形状选择性指数(SSI)高于约 5, 对 1-PrOH 的吸附能力至少为 0.5mmol/g, 而合成菱混石中的阳离子主要是选自 H、Li、Na、K、Rb 和 Cs 的碱金属离子。

- 1.一种在催化剂存在下，由含单甲胺的物料的催化重整，生产包括单甲胺、二甲胺和三甲胺的甲胺类混合物的方法，其特征在于在几何选择性指数低于 3、形状选择性指数 5-25，对 1-PrOH 的吸附至少约为 0.5mmol/g 并且基本上由合成菱沸石组成的微孔催化剂存在下进行重整，其中合成菱沸石中的阳离子选自 H、Li、Na、K、Rb 和 Cs 的碱金属离子。
- 2.权利要求 1 的方法，其中的微孔催化剂基本上是由焙烧的合成菱沸石催化剂组成。
- 3.权利要求 2 的方法，其中的反应是在温度范围为 250 ~ 375℃温度和氨与甲醇之比为 0.2 ~ 10 的条件下进行的。
- 4.权利要求 3 的方法，其中的反应是在 50 ~ 1000psig 的压力下进行的。
- 5.权利要求 4 的方法，其中的反应是在 200 ~ 8000 小时⁻¹ 的 GHSV 下进行的。
- 6.权利要求 5 的方法，其中的反应是在氨与甲醇之比为 1 ~ 5 的条件下进行的。

利用形状选择性菱沸石催化剂
制备甲胺类混合物的方法

5

本申请是提交日为 1993 年 7 月 1 日的普通转让美国申请 08/086497 的部分继续申请, 其发明主题引作参考。

本发明涉及一种使用组合物作为催化剂, 由含单甲胺的物料的催化重整, 生产包括单甲胺、二甲胺和三甲胺的甲胺类混合物的方法。

10

由甲醇与氨制备甲胺类, 包括单甲胺、二甲胺和三甲胺的混合物的反应是人们熟知的反应, 该反应产物是一种平衡混合物, 它由反应产物的约 35 重量%的单甲胺(MMA), 27 重量%的二甲胺(DMA)和 30 重量%的三甲胺(TMA)组成, 这些反应产物是在温度为 350 °C、1 个大气压力以及氨与甲醇之比(N/R)为 3.5 的条件下生成的。人们已尽了很大的努力来发展一些新工艺, 这些工艺将改变由甲醇与氨反应所生成的预期产物。能够影响(虽然有限)预期产物的工艺可变因素包括时空关系、氨对甲醇的摩尔比以及温度。预期产物的改变主要是通过形状选择的催化剂例如沸石来达到的。

15

以下的代表性专利描述了由甲醇和氨反应来制备甲胺反应产物的各种不同的工艺流程, 所制得的反应产物具有非平衡含量的 MMA、DMA 和 TMA。

20

US 4,485,261 公开了一种甲胺反应产物的制备工艺, 该甲胺反应产物中富含 DMA, 而只含少量的 TMA, 该工艺包括将甲胺和氨的混合物加到一种包含二氧化硅、氧化铝、Y 型和 X 型沸石类的多孔固体酸性催化剂中, 由此形成初级反应产物, 然后在氨和一种孔径为 3 ~ 8A 的晶态硅铝酸盐的存在下, 使至少一部分反应产物发生催化重整反应。以下列举出大量具有 3 ~ 8A 孔径的催化剂, 这些催化剂包括斜

25

发沸石、毛沸石、丝光沸石、菱沸石以及各种合成沸石。US 4,205,012 公开了一种通过链烷醇与氨的反应来制取胺的工艺,例如,在 FU-1 沸石的存在下,使甲醇与氨反应来制备甲胺,该 FU-1 沸石中基本上所有的钠阳离子已被二价阳离子和三价阳离子所置换。

5 US 4,602,112 公开了一种在酸性 H-ZSM-5 沸石催化剂的存在下,使甲醇或二甲醚与氨反应,高选择性地制备 DMA 的工艺。

US 3,384,667 公开了一种在天然形成的脱水晶态硅铝酸盐催化剂存在下,使氨进行烷基化反应的工艺,该催化剂的孔径使它只能吸附伯胺和仲胺产物,而不能吸附叔胺产物。天然沸石的例子包括:铁碱
10 沸石、菱沸石、毛沸石和丝光沸石。

US 4,737,592 公开了一种在酸性沸石催化剂的存在下,使甲醇和/或二甲醚与氨反应来制备富含 DMA 的反应产物的工艺,该酸性沸石催化剂选自天然菱沸石、H-交换菱沸石和 M-交换菱沸石,其中每种菱沸石都具有高于 3 的几何选择性指数(GSI)。适于交换的碱金属离子
15 包括钠、钾、铷和铯。

US 4,458,092、US 4,398,041 和 US 4,434,300 公开了利用沸石型催化剂进行反应来制备甲胺的工艺。US 4,458,092 公开了经稀土交换的高酸性脱水硅铝酸盐催化剂或氢金属离子交换的 Y-沸石的使用。US 4,434,300 公开了利用大孔性 H-菱沸石-毛沸石作为优选胺化催化剂
20 来制备胺的工艺。安那康达(Anaconda)菱沸石-毛沸石被用作为一种特效催化剂,该催化剂体系可使甲醇达到高转化率,而 TMA 的生成很少。

US 4,254,061 和 US 4,313,003 公开了富含 MMA(US 4,254,061)和富含 DMA(US 4,313,003)的甲胺制备方法。US 4,254,061 公开了在丝
25 光沸石、毛沸石、斜发沸石等的存在下,使甲醇和氨反应来制备 MMA 的方法,而 US 4,313,003 公开了在 US 4,254,061 中提到的催化剂的存在下,以 MMA 和氨反应来制备富含 DMA 的反应产物的反应。

US 4,082,805 公开了在具有 ZSM-5、ZSM-11 或 ZSM-21 结构的晶

态硅铝酸盐的存在下,以 $C_1 \sim C_5$ 的醇或醚与氨反应来制备胺的方法。

本发明涉及一种用于制备具有 TMA 非平衡含量的甲胺反应产物的改进工艺。以甲醇/二甲醚优异转化率以及低三甲胺含量而生成甲胺反应产物的许多基本工艺过程之一,包括在沸石催化剂的存在下,使
5 甲醇/二甲醚与氨、单甲胺、二甲胺和三甲胺反应。另一方面,生产富含甲胺反应产物的另一方法在于用催化剂对含单甲胺的物料进行重整。生产三甲胺含量低并且甲醇/二甲醚转化率优异的反应产物的基本过程的一部分改进之处,在于利用一种沸石催化剂,这种沸石催化剂
10 主要包含一种沸石,最好是菱沸石,这种沸石具有约大于 5 的形状选择性指数(SSI),低于 3 的 GSI 以及高于 0.5mmol/g 的 1-丙醇吸附值。典型地,形状选择性沸石或合成菱沸石与碱金属离子诸如钠、钾、铷和铯发生交换。该基本过程的第二部分改进在于将含单甲胺的物料通过这种催化剂,因而将这种单甲胺重整为富含二甲胺的预期产物。

利用具有如上所述的 SSI 指数和丙醇吸附值的沸石和合成菱沸石,可取得以下几个显著的好处:

- 可以制备一种富含单甲胺和二甲胺,而三甲胺含量很低的反应产物;
- 可以通过反应速率优异的甲醇胺化反应来制备甲胺;
- 可以优异的甲醇转化率来制备包含多种甲胺的反应产物;
- 20 • 可以制备单甲胺、二甲胺和三甲胺的含量分布不平衡反应产物;
- 可以在足够长的时间内进行甲醇胺化操作而不发生催化剂失活;
- 可以连续工作很长一段时间;轻及将含单甲胺的物料通过催化剂再循环,而获得一种非平衡的预期产物。
- 25

图 1 是表示大量的菱沸石催化剂(包括已焙烧过的和未焙烧的催化剂)的 SSI 和 GSI 之间的相关关系图。

图 2 是表示焙烧过的和未焙烧的菱沸石两种催化剂的形状选择性

指数与对 TMA 的选择性之间的关系图。

图 3 为与天然菱沸石催化剂相比较的合成菱沸石催化剂的几何选择性指数(GSI)与对 TMA 的选择性的关系图。

5 制备烷基胺的基本途径之一是链烷醇和烷基醚的胺化反应。制取甲胺的途径通常包括甲醇(MeOH)和/或二甲醚(DME)与氨、单甲胺(MMA)、二甲胺(DMA)或三甲胺(TMA)在足以进行胺化的条件下进行反应,所用原料取决于可得的供应和所期待的预期产品。典型的是,氮/碳(N/R)摩尔比在约 0.2 ~ 10 的范围内,优选在 1 ~ 5 的范围内,反应温度约在 225 °C ~ 450 °C 优选在 250 ~ 375 °C)的范围内。反应压力可以变化,但典型的范围为 50 ~ 1000psig,优选 150 ~ 500psig。总的进料空速约为 200 ~ 8000 小时⁻¹,优选为 500 ~ 5000 小时⁻¹。术语“空速”或 GHSV 定义为标准温度和压力下每小时的气体的进料速率(以 cm³ 计)对催化剂床体的体积(以 cm³ 计)之比。

15 所得到的由甲醇和/或 DME 向甲胺类的转化率通常约在 50% ~ 100%的范围内(以甲醇的摩尔量为基准),并且对甲胺类的总选择性高于 95%重量%,以及 TMA 含量较低,为 20 重量%或更低,通常低于 15 重量%。典型的是, MMA 在反应产物中的重量百分比在 36 ~ 50 重量%的范围内,而 DMA 在反应产物中的百分比在 25 ~ 60 重量%的范围内。

20 另一种适合于本方法的物料是含单甲胺的。该单甲胺经该催化剂重整为富含二甲胺的预期产物。在此物料中还可以存在或不存在氨和其它组分,如三甲胺。不过,当物料中加入三甲胺时,看不到对预期的反应产物有重大好处。

25 取得高转化率和极好的反应速率且 TMA 产物含量低的胺化工艺的技术关键,在于利用一种微孔性催化剂体系,该体系的几何选择性指数(GSI)低于 3,形状选择性指数(SSI)高于约 5,并且每克催化剂吸附至少约 0.5mmol 的 1-PrOH (3 重量%的 1-PrOH)。优选的催化剂体系是一种由 SSI 约为 7 ~ 25 的合成菱沸石组成的催化剂。术语“形状选

择性指数”(SSI)用如下式子来定义:

SSI = 在 20 °C 和相对压力 P/P_0 为 0.5 的条件下, 由催化剂在 25 小时时间内吸附的 1-PrOH 的量除以被吸附 2-PrOH 的量。

吸附以重量%表示, 即, 每 100 克沸石催化剂所吸附的吸着物的克数。

在菱沸石催化剂体系的存在下进行甲醇胺化的许多现有工艺过程, 是用天然形成的菱沸石来进行。天然菱沸石成功地催化胺反应的关键在于 US 4,737,592 中所指出的几何选择性指数(GSI), 其 GSI 值必须大于约 3。几何选择性指数用如下式子来定义:

GSI = 在 25 °C 和相对压力 P/P_0 为 0.1 至 0.5 的条件下, 所测得的由沸石暴露于吸着物蒸气中 20 小时净吸附的甲醇(MeOH)量除以净吸附的 1-PrOH (n-PrOH)量。吸附以重量%表示, 即每 100 克沸石所吸附的吸着物克数。

已经发现, GSI 不能一概地用来判断该催化剂在选择性或活性方面的有效性。特别是合成菱沸石催化剂在选择性和活性方面不遵循这一参数。同时还发现, 通过使用一个称之为形状选择性指数(SSI)的参数和另一个与 1-丙醇吸附有关的参数, 可以更精确地预测作为催化剂的沸石特别是菱沸石的活性和形状选择性。SSI 可用来估价开口孔或孔穴的大小和形状, 而 GSI 则利用分子填充法来评估孔穴的大小。随着 SSI 值的增大, 微孔结构的大小和/或形状, 在更大程度上优先吸附 1-PrOH, 而排斥 2-PrOH。由于使用与直链醇不同的支链醇 2-PrOH, 故 SSI 更强调催化剂开孔的大小和形状, 而不是孔穴的大小和形状, 虽然它将两种作用都考虑在内。GSI 在它的测定中使用直链醇, 因此, 在估价分子如何填充到一个微小的孔穴中是更有用的, 但它并不指明催化剂允许反应物或产物从笼状结构中渗透出来的能力。如果催化剂仅在通过阳离子占据或晶格常数改变而造成的孔穴大小方面有区别, 则这两个概念之间的相关关系是清楚的。

要求催化剂对 1-丙醇有最小的吸附值提供了对在工艺的温度和空

速下催化剂取得高的甲醇反应速率的能力的一种度量，此高的甲醇反应速率例如是高于 50%，通常高于 75% 的转化。丙醇吸附值低的催化剂，虽然它具有高的 SSI 值或高的 GSI 值，可能能提供形状选择性，不过它通常也将显示出差的甲醇/二甲醇转化率。

5 沸石结构中的金属阳离子对催化剂的 SSI 值及其活性二者都产生影响。大的金属阳离子限制沸石骨架的吸附能力，并且降低其吸附 2-丙醇的能力。在沸石骨架中阳离子(例如 H)可能不是定位的或不占据足够空间，这导致沸石具有低 SSI 值和导致甲胺的平衡分布。应选择适当的阳离子，以使沸石或菱沸石的 SSI 处于优选的范围内，并且具有
10 足够的酸性来维持其活性。可供使用的有代表性的阳离子包括 H、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Ba、Al、Ga、Fe、Sr、La、Cu、Zn、Ni、B、Ce、Sn 和 Ru。其中，碱金属 K 和 Na 是优选的。

 这类菱沸石材料的制备方法是已知的，而且在收作本发明参考文献的 US 4,925,460 中举出了实例。在制备之后，最好将菱沸石加热到
15 至少 375 °C 的温度，以进行催化剂体系的焙烧。虽然未经焙烧的催化剂体系和焙烧过的催化剂体系都可以用于甲醇胺化工艺的实践中，但焙烧过的菱沸石比未焙烧过的菱沸石体系具有更高的甲醇转化速率，而且经焙烧的合成菱沸石体系也可使 TMA 的含量降低。

20 正如所有的形状选择性催化剂一样，催化剂赋予形状选择性以“超载”能力。当这种情况发生时，预期产物就接近于平衡分布。当催化作用由沸石的孔穴网络转移到表面催化剂时，形状选择性就变小了。通过形状选择性催化剂而能导致甲胺产物平衡分布的因素有许多，这些因素包括过高的温度，低的空速，催化剂结焦，等等。特别
25 是，反应温度是将预期产物由形状选择性分布转移为平衡分布的一种主要方法。下列实施例用来解释本发明的各种实施方案，并与现有技术作比较。除非特别说明，所有百分比皆表示重量百分比。

实施例 1

合成钾菱沸石的制备

按 Coe 和 Gaffney 在美国专利 4,925,460 中的常规步骤制备了钾菱沸石的样品。更具体地说, 将 48 克由 UOP 获得的铵-Y 型沸石 LZY62 挤出物, 在 500 °C 下焙烧 2 小时, 然后冷却并使其湿润。随后将经湿润的挤出物加入到并浸渍入一种由 189 克的胶体二氧化硅(14% SiO₂) 和 672ml 的 1M KOH 的预混合溶液中。在分开的 Nalgene 瓶中同时进行 9 次这种浸渍。该混合物在 95 ~ 100 °C 的温度下保持 96 小时。将固体回收并用去离子水洗涤, 直到 pH 值达到 7 为止。元素分析给出了以下的以氧化物重量%表示的组成: 17.80% K₂O、0.02% Na₂O、24.30% Al₂O₃ 以及 56.50% SiO₂。Si/Al 总体比为 1.97, 骨架结构中的 Si/Al 比以 ²⁹Si MASNMR 方法测得为 2.4。X 射线衍射谱表明产物为光谱纯的菱沸石, 不带有痕量 Y 型沸石污染物。该(K + Na)与总的 Al 含量之比显示, 约有 80% 的 Al 存在于沸石骨架结构中。

15

实施例 2

铵交换的合成菱沸石的制备

铵交换的菱沸石的样品是将实施例 1 中制取的部分 K-菱沸石样品进行离子交换而制备的。将水合的 K-菱沸石加入到 30 重量%的 NH₄NO₃ 溶液中, 其比例为 2ml 溶液对 1 克菱沸石, 接着加热到 95 ~ 100 °C, 并在此温度下保持 2 小时, 然后将固体回收, 并用去离子水充分洗涤。这一交换和洗涤步骤再重复 5 次。在 110 °C 下干燥后, 获得 450 克的 NH₄-菱沸石产物。剩余的 K 构成约 11% 的离子交换能力。

20

实施例 3

95%钾交换的合成菱沸石的制备

钾交换菱沸石的样品是将实施例 2 中制得的部分 NH₄-菱沸石进行离子交换而制得的。首先将 30 克干燥的 NH₄-菱沸石润湿并在 95 ~ 100 °C, 于 2 小时内, 加到 300ml 的 1M KNO₃ 溶液中, 然后将固体回收, 并且用去离子水洗涤。将该交换和洗涤步骤再重复一次。产物的元素分析给

25

出了以下的以氧化物重量%表示的组成: 17.17% K_2O 、<0.02% Na_2O 、24.6% Al_2O_3 , 以及 56.0% SiO_2 。该样品的 K 含量构成约 94.5% 的离子交换能力。

实施例 4

5 58%钠交换的合成菱沸石的制备

钠交换菱沸石的样品是将实施例 2 中制得的部分 NH_4 -菱沸石进行离子交换而制成的。首先将 50 克干燥的 NH_4 -菱沸石润湿, 在 95 ~ 100 °C, 于 2 小时内, 把它加到 300ml 的 1M $NaNO_3$ 溶液中, 然后回收固体并用去离子水洗涤。将该交换和洗涤步骤再重复 1 次。产物的元素分析给出了以下的以氧化物重量%表示的组成: 1.32% K_2O 、7.63% Na_2O 、27.20% Al_2O_3 , 以及 64.20% SiO_2 。该样品的 Na 和 K 含量分别构成约 57.5% 和 6.5% 的离子交换能力。

实施例 5

>99%钠交换的合成菱沸石的制备

钠交换菱沸石的样品是将实施例 2 中制得的部分 NH_4 -菱沸石进行离子交换而制成的。首先, 将 30 克的干燥 NH_4 -菱沸石润湿, 在 95 ~ 100 °C, 于 2 小时内加到 1000ml 的 1M $NaNO_3$ 溶液中, 然后回收固体, 并用经过蒸馏的去离子水洗涤。将该交换和洗涤步骤再重复 5 次。产物的元素分析给出了以下的以氧化物重量%表示的组成: 0.05% K_2O 、12.66% Na_2O 、25.80% Al_2O_3 , 以及 61.20% SiO_2 。该样品的 Na 和 K 含量分别构成约 >99% 和 0.5% 的离子交换能力。

实施例 6

66%钠交换的合成菱沸石的制备

钠交换菱沸石的制备包括以下三个步骤。这些步骤是:

25 A. 钾菱沸石样品是按实施例 1 的通常步骤制备的。首先将 150 克 LZY 64 挤出物在 500 °C 下焙烧 2 小时, 接着冷却并将其润湿。然后, 将已湿润的挤出物加入到并浸渍于一种由 630 克的 Na_2CO_3 胶体二氧化硅(14% SiO_2)和 2240ml 1M KOH 的预混合溶液中。在分开的

Nalgene 瓶中同时进行 3 个这样的浸渍操作。该混合物在 95 ~ 100 °C 下保持 96 小时。将固体回收，合并，并用去离子水洗涤直至 pH 值达到 7 为止，然后在 110 °C 下干燥。N + Na 与总的 Al 含量之比表明，有 84% 的 Al 存在于沸石骨架结构中。

5 B. 铵交换菱沸石的样品是通过将步骤 A 中合成的部分 K 菱沸石样品进行离子交换而制备的。首先，将 50 克的干燥的 K-菱沸石湿润，在 95 ~ 100 °C 在 2 小时内加入到 120ml 30 重量%的 NH_4NO_3 溶液中，然后，回收固体，并用去离子水充分洗涤。将该交换和洗涤步骤再重复 5 次。

10 C. 钠交换菱沸石是将步骤 B 中制得的 NH_4 菱沸石样品进行离子交换而制成的。将所有的水合 NH_4 -菱沸石在 95 ~ 100 °C，在 2 小时内加入到 300ml 1M NaNO_3 溶液中，然后将固体回收，并用去离子水洗涤。将该交换和洗涤步骤再重复 1 次。产物的元素分析给出了以下的以氧化物重量%表示的组成：0.28% K_2O 、8.46% Na_2O 、25.20% Al_2O_3 ，以及 66.10% SiO_2 。该样品的 Na 和 K 含量分别构成约 66%和
15 1.4%的离子交换能力。

实施例 7

钾交换的合成菱沸石的制备

钾菱沸石样品是通过实施例 6 的浸渍步骤而制备的，所不同的是
20 使用了不同批号的 LZY 64。

实施例 8

80%钠交换的合成菱沸石的制备

钠交换菱沸石样品是将实施例 7 中制得的部分 K-菱沸石样品进行离子交换而制成的。首先，将 50 克干燥的 K-菱沸石湿润，在 95 ~ 100 °C
25 在 2 小时内加入到 1665ml 的 1M NaNO_3 溶液中，然后将固体回收，并用去离子水洗涤。将该交换和洗涤步骤再重复 1 次。产物的元素分析给出了以下的以氧化物重量%表示的组成：3.76% K_2O 、10.02% Na_2O 、24.4% Al_2O_3 ，以及 62.00% SiO_2 。该样品的 Na 和 K 含量分别构成约 80%

和 20%的离子交换能力。

实施例 9

99%钠交换的合成菱沸石的制备

钠交换菱沸石的样品是通过将实施例 7 中制得的部分 K-菱沸石进行离子交换而制成的。首先，将 50 克的干燥 K-菱沸石润湿，在 95 ~ 100 °C 下于 2 小时内，加入到 1665ml 的 1M NaNO₃ 溶液中，然后回收固体，并用去离子水洗涤。将该交换和洗涤步骤再重复 5 次。产物的元素分析给出了以下的以氧化物重量%表示的组成：0.23% K₂O 、 12.37% Na₂O、 24.50% Al₂O₃，以及 62.80% SiO₂。该样品的 Na 和 K 含量分别构成约 99%和 1%的离子交换能力。

实施例 10

铵交换的合成菱沸石的焙烧

将实施例 2 中制备的铵交换菱沸石的样品在 350 °C 的空气中焙烧。将实施例 2 制得的干燥产物放入 110 °C 的马福炉中,然后以约 5 °C /分钟的升温速度升温至 350 °C，并在该温度保持 2 小时。焙烧产物的元素分析给出了以下的以氧化物重量%表示的组成： 2.46% K₂O 、 0.02% Na₂O、 29.20% Al₂O₃，以及 68.30% SiO₂。

实施例 11 ~ 15

阳离子交换的合成菱沸石的焙烧

将实施例 4, 5, 6, 8 和 9 制得的阳离子交换的菱沸石样品，按实施例 10 中给出的通常制法，单独地在 450 °C 下焙烧。处理工艺如表 1 所示。

表 1

实施例	原料	前体	焙烧气氛
实施例 11	实施例 4	LZY62	空气
实施例 12	实施例 5	LZY62	空气
实施例 13	实施例 6	LZY64	空气
实施例 14	实施例 8	LZY64	空气
实施例 15	实施例 9	LZY64	100%水蒸汽

实施例 16 ~ 21

几何选择性和形状选择性指数

按照前面所描述的吸附步骤测定几种催化剂的 GSI 和 SSI。更具体地说, GSI 是这样确定的: 当催化剂在 20 °C 下暴露于吸着物蒸气中
5 20 ~ 24 小时, 测定甲醇和 1-PrOH 在催化剂体系上的吸附。几何选择性指数(GSI)的测定按美国专利 US 4,737,592 中的通常方法进行。在测定形状选择性指数(SSI)过程中, 每一个催化剂样品都要进行除气, 就地以每分钟 1 °C 的速度升温至 400 °C, 并在 0.1 毫米的真空下保持 10 ~
10 12 小时。然后将每个催化剂样品冷却至 20 °C。并在相对压力(P/P_0)为 0.5 的条件下, 使其暴露于相应的蒸气中约 24 小时。甲醇、1-PrOH 和 2-PrOH 的吸附温度为 20 °C。每种催化剂体系的吸附顺序为 2-PrOH、1-PrOH 和甲醇。在暴露于每种吸着物蒸气之后, 在 400 °C 和真空下, 使受检催化剂除气过夜, 并称催化剂样品的重量, 以此来确定是否所有的吸着物蒸气都已被除去。如果一部分吸着物蒸气留存下来, 而且
15 没有达到催化剂体系的原始干燥重量, 则受检催化剂须再次除气。计算相应的指数。

下面的表 2 列出了合成催化剂体系的天然催化剂体系以及它们相应的 GSI 值和 SSI 值。天然菱沸石仅用于说明的目的。就它们的真正本质而言, 这些矿物不仅在各个天然矿床之间有所不同, 而且在同一
20 个矿床中也有不同。

表 2

实施例	催化剂	MEOH (mmol/g)	N-PROH (mmol/g)	I-PROH (mmol/g)	GSI	SSI
实施例 1	100% K 菱沸石	5.19	2.29	0.10	1.21	22.90
实施例 3	95% K 菱沸石	5.10	1.53	0.10	1.78	15.30
实施例 4	58% Na 菱沸石	5.03	2.33	0.33	1.15	7.06
实施例 5	99% Na 菱沸石	6.24	3.03	0.14	1.10	21.64
实施例 10	11% K 菱沸石	4.49	1.48	0.16	1.62	9.25
实施例 11	58% Na 菱沸石	5.05	2.33	0.25	1.16	9.32
实施例 12	99% Na 菱沸石	5.21	1.81	0.12	1.53	15.08
实施例 13	66% Na 菱沸石	6.15	2.95	0.42	1.11	7.02
实施例 15	99% Na 菱沸石	1.66	0.15	0.10	5.90	1.50
实施例 16	DURKEE*	5.94	0.94	0.23	3.37	4.09
实施例 17	NOVA SCOTIA*	7.14	1.20	0.05	3.19	23.90
实施例 18	CHRISTMAS*	5.06	2.39	0.51	1.13	4.69
实施例 19	BOWIE*	6.36	2.97	0.76	1.14	3.91
实施例 20	BUCKHORN*	4.61	1.36	0.17	1.81	8.00
实施例 21	LAZ62	5.90	3.11	2.87	1.01	1.08

*这些是天然形成的沸石。

实施例 22

甲醇胺化反应：菱沸石催化剂

5 利用不同的催化剂体系，使甲醇与氨反应，进行几种甲醇胺化反应。表 3 列出了催化剂的说明，它的来源和反应条件，而表 4 列出了每一个反应的结果。

表 3
催化剂和反应条件

序号	实施例	催化剂类型 催化剂	摩尔比 N/R	GHSV (1/hr)	温度 (℃)	压力 (PSIG)
1	EX 1	100% Kchab 未焙烧	3.5	1000	350 375	250 250
2	EX 3	95% Kchab 未焙烧	3.5 3.5	1000 500	350 350	250 250
			2.3	1000	350	250
			2.3	500	350	250
3	EX 4	58% NaChab 未焙烧	3.5 3.5	1000 500	350 350	250 250
4	EX 5	99% NaChab 未焙烧	3.5 3.5	1000 500	350 350	250 250
5	EX 11	58% NaChab 已焙烧	3.5	1000	350	250
6	EX 12	99% NaChab 已焙烧	3.5	1000	350	250
7	EX 13	66% NaChab 已焙烧	3.5	1000	350	250
8	EX 15	99% NaChab 已焙烧	3.5	1000	350	250

表 4
反应条件和结果

序号	N/R	GHSV	(°C)	(PSIG)	GSI	SSI	MeOH 转化率%	% TMA 选择性
1	3.5	1000	350	250	1.21	22.90	51	6
	3.5	1000	375	250			62	5
2	3.5	1000	350	250	1.78	15.30	65	7
	3.5	500	350	250			86	6
	2.3	1000	350	250			62	5
	2.3	500	350	250			81	6
3	3.5	1000	350	250	1.15	7.06	94	33
	3.5	500	350	250			96	20
4	3.5	1000	350	250	1.10	21.64	76	4
	3.5	500	350	250			90	4
5	3.5	1000	350	250	1.16	9.32	98	15
6	3.5	1000	350	250	1.53	15.08	73	4
7	3.5	1000	350	250	1.11	7.02	99	13
8	3.5	1000	350	250	5.90	1.50	34	1

作为对照，图 3 示出了合成菱沸石催化剂的几何选择性指数(GSI)与 TMA 选择性的关系。从图中可看出，利用低的 GSI 值可达到关于甲胺生产的优异选择性和活性。因此，在催化剂基本性能中，SSI 是一个更有用的参数。

总结:

实验 1 和 4 显示出，未焙烧催化剂中的阳离子类型对甲醇转化率和对 TMA 选择性的影响。实验 4 和 6 中>99%的阳离子交换量表明在高 SSI 值下的 Na 阳离子类型比 K 阳离子类型催化剂(实验 2)赋予更高的转化率。Na 交换催化剂和 K 交换催化剂的 SSI 值分别为约 22 和 23，而赋予的 TMA 选择性比平衡值 35 重量%要低得多。催化剂给出的 GSI 值低于 3。具有这么相似的 SSI 值，转化率的不同反映了阳离

子的类型，而不是孔扩散阻力。

实验 1 和 2 显示出，通过将 NH_4^+ 部分地交换或 K^+ ，即使 GSI 低于 3，K 阳离子类型也能提高甲醇的转化率。保持这些未焙烧催化剂的 SSI 值高于约 7，对 TMA 的选择性仍然很低，通过对实验 3 和 4 比较也可看出 Na 阳离子型催化剂的这种作用，在实验 3 和 4 中转化率由 76% 升高至 94%，而 TMA 仍然低于 35 重量%。

实验 7 和 8 表明，对于 99% Na 菱沸石，对甲胺合成来说，不希望 SSI 值低于 3。实验 8 利用了一种 1-PrOH 吸附能力低于 0.5mmol/g 的催化剂。在这种情况下，造成 SSI 值低的原因在于它明显地排斥 1-PrOH 和 2-PrOH，而另一方面，约为 6 的 GSI 值表明甲醇仍是很容易进去的。根据现有技术，因为该催化剂对 TMA 的选择性仅为 1 重量%，这表明其活性仍然被沸石内表面所支配，所以它就是一种可接受的催化剂。然而，其转化率(34%)是不能接受的，也就是说，在 350 °C 下，其转化率低于 50%。

实验 3 和 5 以及 4 和 6 显示出焙烧的效果。在实验 3 和 5 中，对于 58% 的未焙烧 Na 菱沸石和已焙烧 Na 菱沸石来说，GSI 值保持在低于 3，但 SSI 因焙烧而由 7 升高至 9，这导致对 TMA 的选择性由 33 重量%降低至 15 重量%。而同时，转化率由 94% 提高至 98%。实验 3 显示出未焙烧的催化剂与已焙烧的类型相比是极活泼的，但就 TMA 而言，它是相当非选择性的。在很高的 SSI 值下，例如 >25，人们预期孔扩散阻力会限制转化率和对 TMA 的选择性，这时的催化作用将只限于表面催化作用，而产物将接近于平衡分布。在催化剂具有高于约 99% 的可交换阳离子(如 Na)，并且 SSI 值分别为 22 和 15 的实验 4 和 6 中，在 450 °C 下焙烧对转化率或对 TMA 选择性只具有很小的影响或者是完全没有影响。

实验 5、6 和 7 示出在一系列的焙烧催化剂中阳离子交换的影响，这些催化剂以 GSI 值低于 3，而 SSI 值在 7 ~ 15 的范围内。将 Na 阳离子交换由 99% 降低至 66%，使转化率由 73% 提高至 99%，而

对 TMA 的选择性由 4 重量%提高至 13 重量%。如将 Na 交换由 66%进一步降低至 58%，则在上述工艺条件下显示不出有转化率上的益处，而对 TMA 选择性由 13 重量%加为提高至 15 重量%。

图 1 ~ 3 是根据上述各项实验所获数据绘制而成的，其目的在于以图表形式评估作为预测胺化预期产物的手段 SSI 值。图 1 为包含用表 3 和表 4 数据标绘的图形。它表明对大量菱沸石催化剂来说 SSI 和 GSI 之间不存在相关。图 2 为 SSI 和对 TMA 选择性的图，它显示出焙烧过的和未经焙烧的菱沸石催化剂的 SSI 值对于对 TMA 选择性的相反效应。由图 2 看出，当 SSI 值增加时，微孔结构的大小和/或形状优先地排斥 2-PrOH 的程度大大高于对 1-PrOH 的。因此，具有约为 7 或更高 SSI 值的未焙烧催化剂，可赋予 TMA 选择性为 35%或更低。具有约为 3 或更高 SSI 值的已焙烧催化剂将可产生相似结果。

实施例 23

甲醇胺化反应：比较处理研究和碱处理研究

利用各种不同催化剂体系，使甲醇与氨反应而进行了一系列的甲醇胺化对比试验。

碱处理的菱沸石是这样制备的：将 20 克 K-菱沸石样品放入 200ml 0.5M 的 KOH 溶液中，不搅拌下加热至 100 °C，加热时间为 2 小时。将溶液从固体中排干，固体用去离子水洗涤约 5 分钟。重复该处理步骤，不同之处是将混合物在 100 °C 下保持 16 小时。在用蒸馏水洗涤并加以干燥之后，对样品进行分析，表明样品含有 21.2% Al_2O_3 ，57.7% SiO_2 和 17.37% K_2O 。

然后，将样品放入一个充满水的封闭容器中，在透水气试验表面皿上维持 16 小时以使其湿润。在 100 °C 花 1 小时用 30% NH_4Cl (10ml/g) 将样品处理 3 次。在每次处理后，将样品用水洗涤 10 分钟。将经过交换的样品在 110 °C 下干燥，并在 450 °C 下焙烧 2 小时。

表 5 列出催化剂种类，它的来源和每个反应的结果。除非特别说明，所有实验都是在 350 °C、GHSV = 1000 小时⁻¹、N/R = 3.5、压

力 = 250psig 的条件下进行的。

表 5

序号	实施例	催化剂	来源	GSI	SSI	%转化率	%MMA	%DMA	%TMA
1	非晶态	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	AKZO	N/A	N/A	77	39	23	38
2	天然 H 型	菱沸石	AW500	1.03	1.81	97	36	25	39
3	合成 H 型	菱沸石	LZY64	N/A	N/A	98	37	26	37
4	合成碱处理 H ⁺ 菱沸石* 300 °C		LZY64	2.21	12.5	96.7	44.1	48.7	7.2
5	合成碱处理 H ⁺ 菱沸石* 350 °C		LZY62	2.21	12.5	94.2	23.1	51.5	25.4

5 表 5 的实验 1 和 2 示出非晶态二氧化硅-氧化铝催化剂与 AW500 的 H 型天然菱沸石的比较数据。天然菱沸石的 H 型的 1-PrOH 吸附值高达 2.39mmol/g。因此, 这一数据表明, 虽然其 GSI 值小于 3, SSI 值小于 5 的天然菱沸石的 H 型达到比非晶态催化剂(它是更活性的)或某些合成菱沸石更高的转化率, 但它的对 TMA 选择性与实验 1 的非晶态催化剂的相似。

10 表 5 的实验 2 和 3 为比较实施例, 它显示出天然菱沸石的 H 型和合成菱沸石的 H 型两种催化剂都获得相近的高转化率以及非选择的甲胺分布。没有引入形状选择性。而实验 4 和 5 采用了形状选择 H 型碱处理催化剂。这种催化剂具有位于骨架结构中的 H⁺离子, 以使其能提高反应和形状选择性。

15 SSI 值为 5 至 25 的已焙烧合成菱沸石可达到最高的甲醇转化率, 以及实际上是最低百分比的 TMA 选择性。作为对比, GSI 值高于 3 的菱沸石, 虽然也有效, 但催化活性不够。

20 SSI 值特别是当其数值超过 5 时的重要性, 说明了 SSI 值在甲醇/二甲醚转化率和对 TMA 选择性百分数方面的重要性。例如, 对于一种其 SSI 值偏向于其范围较低一端的合成菱沸石, 例如未焙烧的合成菱沸石, 其对 TMA 选择性百分数显著提高, 并且催化剂保持高活性。

实施例 24

单甲胺物料的重整

5 重复实例 23 的步骤, 只是用含单胺物料代替甲醇作为物料。一种是在氨中含有 30%单甲胺的物料, 另一种为纯单甲胺。反应中所用催化剂是氢/钾交换的菱沸石, 相似于实例 23 中碱处理的菱沸石。表 6 列出了反应条件和结果。

表 6

菱沸石催化剂上 MMA 重整, 反应条件和结果

	NH ₃ /MeOH	300% MMA*	纯 MMA	纯 MMA
转化率%	94.9	91.5		
MMA	26.4	28.8	23.9	19.6
DMA	69	66.2	72.4	72
TMA	4.6	5	3.7	8.4
温度	300	300	300	300
N/R	1	1	1	1
GHSV	1000	1000	1000	500

*物料为在氨中含 30% MMA

10 上述结果表明, 使用菱沸石催化剂可获得单甲胺转化为二甲胺极优的转化率和选择性。TMA 的产率极低。结果表明向单甲胺物料中加入氨不会使转化率有重大降低。

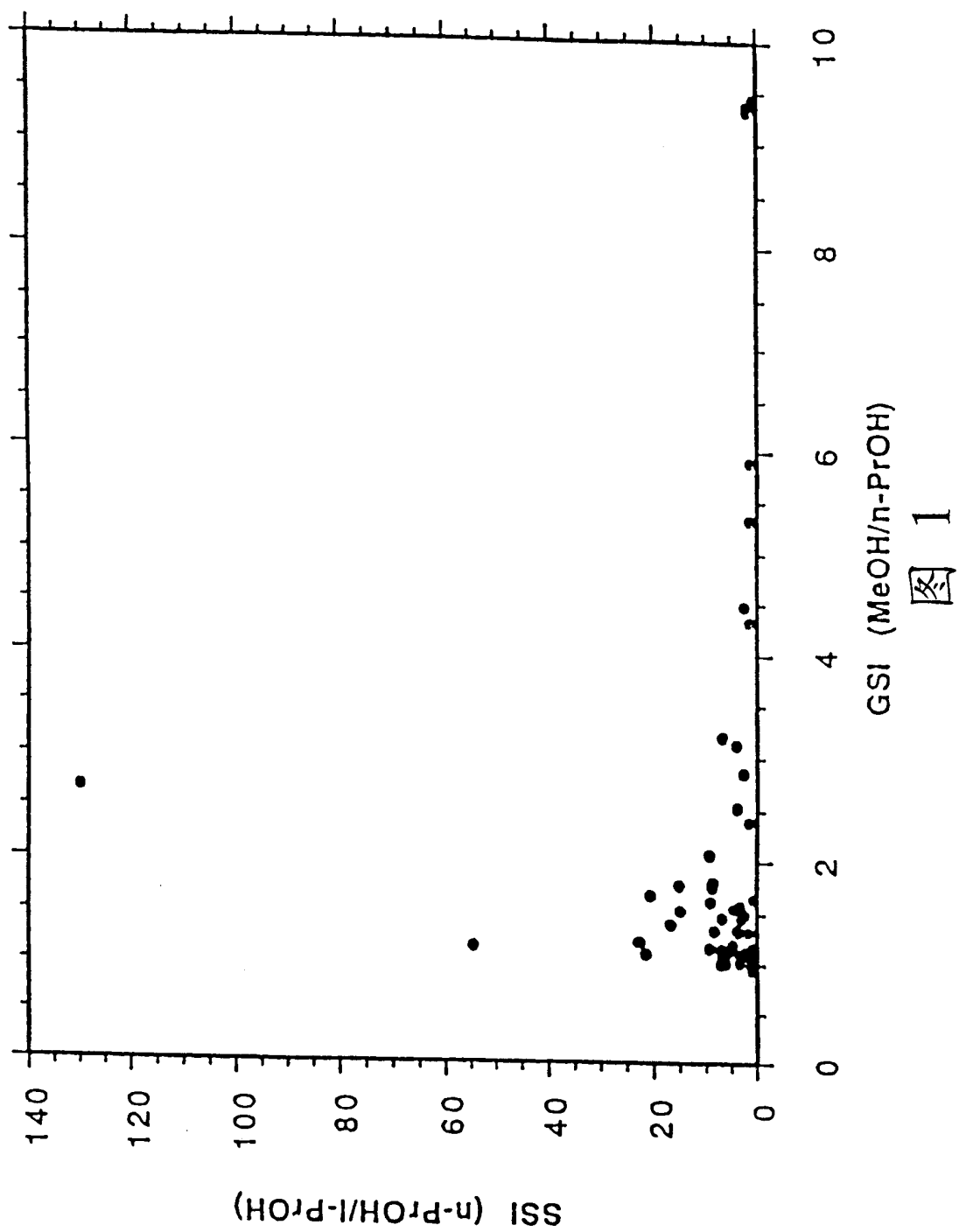


图 1

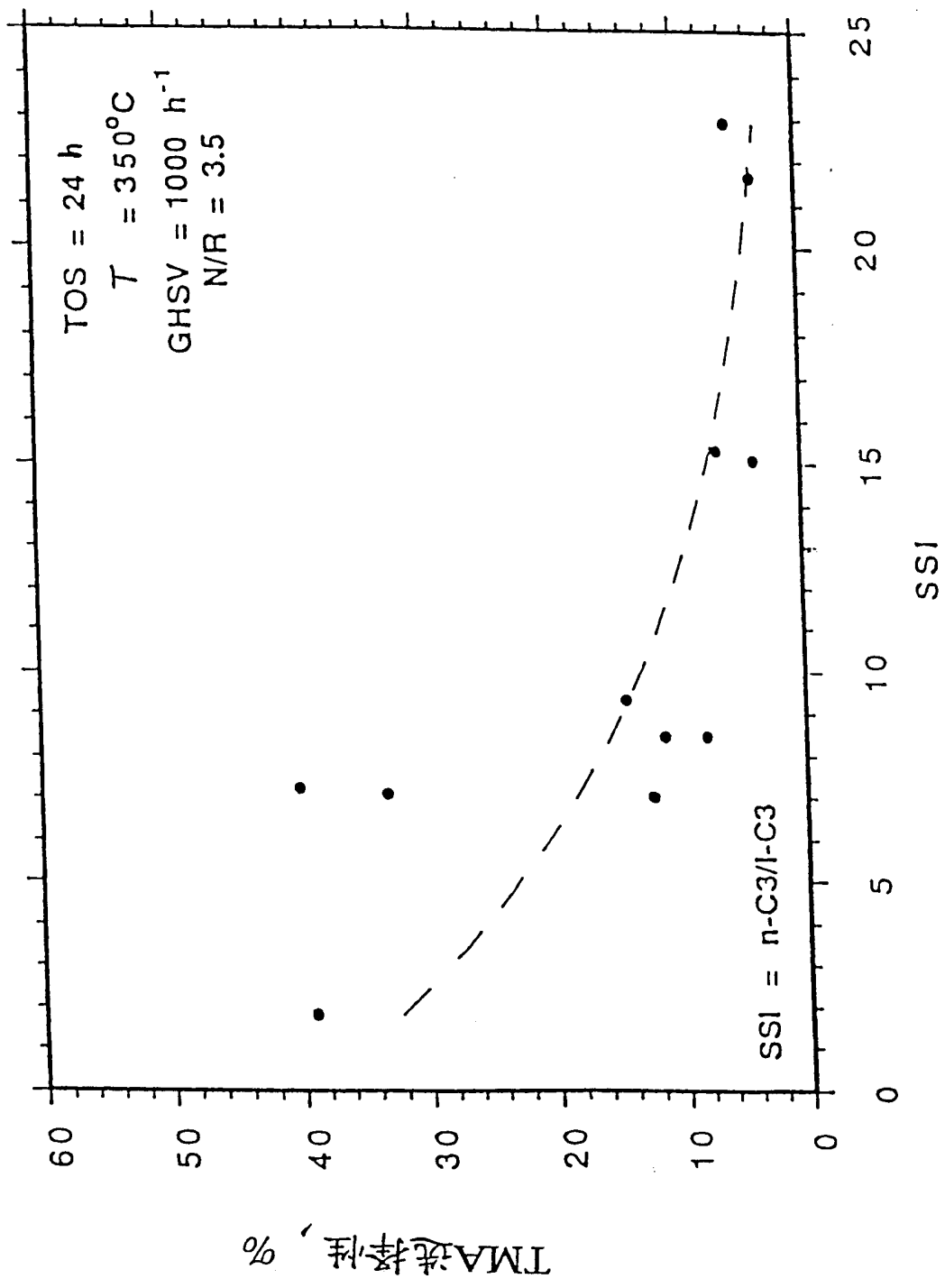


图 2

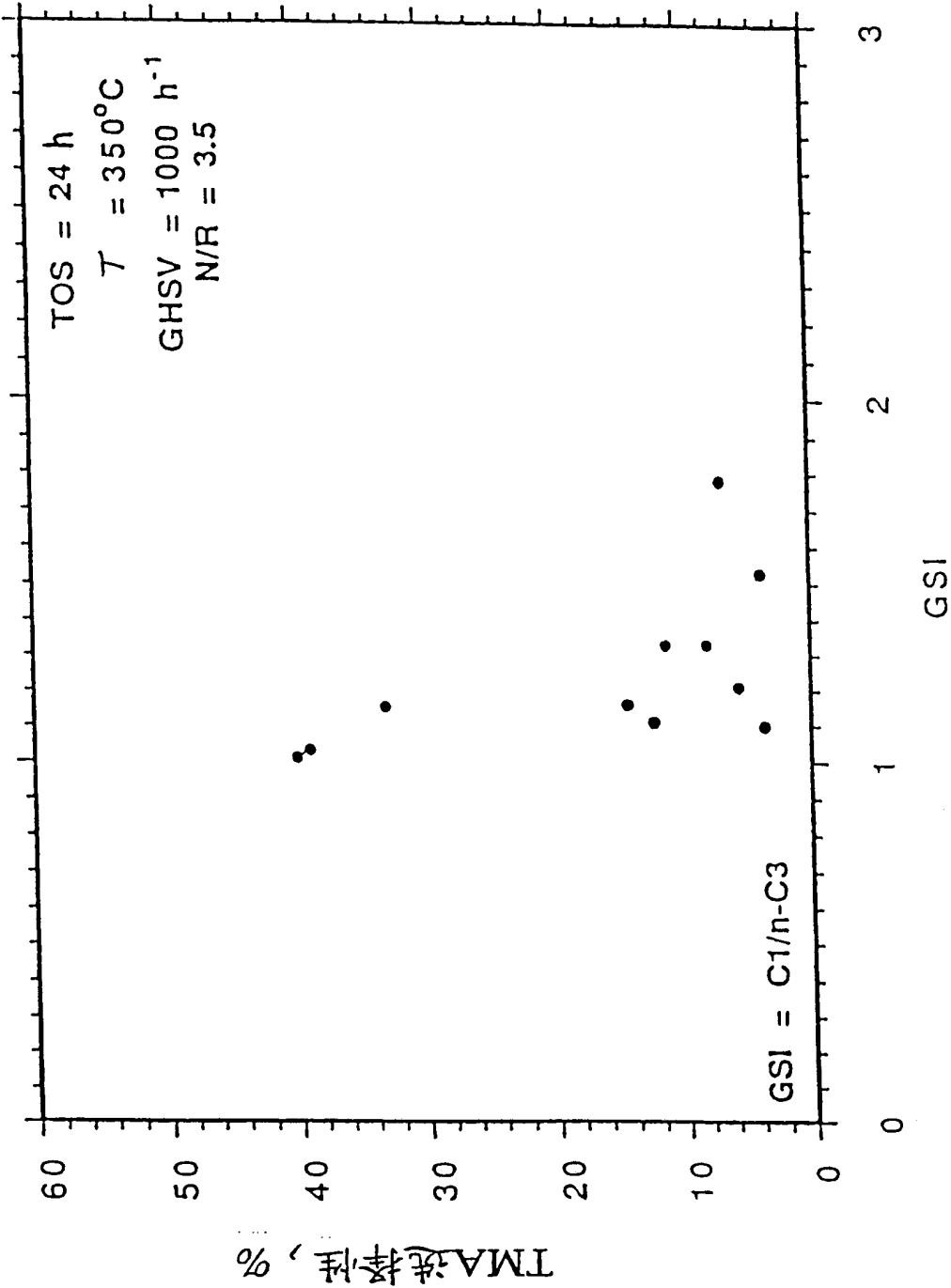


图 3