

299308 告 本

修正 本85年11月1日
補充 (全本)

申請日期	84 年 12 月 6 日
案 號	84113001
類 別	C07C209/00

Int. Cl.

A4
C4

299308

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 (修正本)

一、發明 名稱	中 文	二甲胺之製造方法
	英 文	Process for producing dimethylamine
二、發明 人	姓 名	(1) 深津道夫 (2) 西島勝昌 (3) 成田健
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國東京都千代田區丸の内一丁目五番一號 日東化学工業株式會社內
	住、居所	(2) 日本國神奈川縣横浜市鶴見區大黒町一〇番一號 日東化学工業株式會社內 (3) 日本國神奈川縣横浜市鶴見區大黒町一〇番一號 日東化学工業株式會社內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 日東化學工業股份有限公司 日東化学工業株式會社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區丸の内一丁目五番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 植竹一郎

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

299308

修正
補充
本85年11月1日

申請日期	84 年 12 月 6 日
案 號	84113001
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 中村敏雄 (5) 丹羽潔信
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (4) 日本國神奈川県横浜市鶴見區大黒町一〇番一號 日東化学工業株式会社内
	住、居所	(5) 日本國東京都千代田區丸の内一丁目五番一號 日東化学工業株式会社内
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

299308

修正
補充 本 85 年 11 月 1 日

A6

B6

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期：

案號：

， ☐ 有 ☐ 無主張優先權

日本
日本

1995 年 11 月 21 日
1994 年 12 月 7 日

325284/1995
330360/1994

☒ 無主張優先權
☒ 無主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關甲醇與氨之氣相接觸反應製造二甲胺之方法。更具體的說明本發明係有關以使用催化劑為特徵之二甲胺的製造方法。

二甲胺係做為各種溶劑、醫藥品、橡膠藥品，界面活性劑等之原料之重要的化學中間體。

二甲胺係一般具氧化鋁、矽鋁等之脫水及胺化作用之固體酸催化劑之存在下，以甲醇與氨於氣相下高溫（400℃左右）下使反應而被製造出來者。此反應中，二甲胺（以下稱DMA）之其他單甲胺（以下稱MMA）以及三甲胺（以下稱TMA）之副產物產生，由於此些副產物之甲胺與所需之DMA相較下明顯極少量，因此，由反應生成物被分離後，被轉送入反應系中被再利用之。

由於由甲醇之反應生成物分離二甲胺進行蒸餾，而TMA與氨、MMA、DMA形成複雜之共沸系，而使得必須具備極煩雜且大型之蒸餾操作系統，DMA回收過程之消費能，亦因此費用大增。有關回收過程詳載於「改訂製造工程圖全集」（昭和53年4月25日股份公司化學工業社發行）。

為實現減低DMA製造費及裝置小型化，重要的考慮是反應過程中，全力抑制副產物甲胺，特別是TMA之生成，促進DMA的生成。但，三種甲胺之選擇率取決於上述氧化鋁、矽鋁等一般非晶質間體酸催化劑上之熱力學，通常的反應條件下，TMA之生成率為使DMA大幅上昇。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(2)

例如，反應溫度400℃，反應器入口之氨與甲醇之比率為1：1（重量比）時，在熱力學的計算下各胺的平衡生成比為MMA：DMA：TMA = 0.284：0.280：0.436之重量比。因此，常分離出多量MMA及TMA，為平衡反應利於DMA進行必須使多量過剩之氨與此丙甲胺同時進入反應系中進行再循環。

近來，為解決如上等等問題，各種的沸石催化劑被提出討論。如有關沸石A之特開昭56-69846號，FU-1之特開昭54-148708號，特開昭58-69846號、ZSM-5有關之美國專利第4,082,805號，平消沸石及毛沸石有關之特開昭56-113747號，rho、ZK-5及斜方沸石有關之特開昭61-178951號，特開昭63-8358號，絲光沸石有關之特開昭56-46846號，特開昭59-210050號，特開昭58-049340號等各公報。

此利用沸石催化劑之方法，均為提升熱力學平衡值予與DMA選擇率，但DMA選擇率與TMA之生成抑制，並未充份，又一般當DMA選擇率之甲醇轉化率超過95~96%則急速下降，為維持高DMA選擇率則必須經常殘存大量的未反應甲醇之問題點。例如，特開昭59-210050號公報中公開有Na-絲光沸石使用之，甲醇轉化率在80~96%範圍下進行反應之DMA之選擇性製造方法，此方法在過去被提案之沸石催化劑中亦可有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(3)

優異的DMA選擇率及甲醇消費活性反應。其中，一般以N/C範圍為1~2.5者佳，又，甲醇轉化率80%以上之條件下優良成績為DMA53.0%，TMA7.7%（甲醇轉化率：86.1%，SV：2010）或DMA53.9%，TMA12.9%（甲醇轉化率：94.1%，SV：2020）之重量百分比。

又，很多時候，活性（甲醇消費反應速度）與選擇性無法兩立，為維持高選擇率得犧牲某些程度的活性，或反之為維持高活性則得犧牲某程度的選擇性。如上述特開昭59-210050號公報之實施例1中，經調節沸石催化劑之鹼性陽離子將選擇性提高重量百分比使DMA由39.5%提昇至49.3%時，則甲醇轉化率約90%下反應活性由SV2010降至SV1010。有關使用沸石催化劑之DMA之選擇性製造方法詳載於「催化劑，29卷4號322頁」中。

甲胺製造中，使用處理過之沸石催化劑做為改善DMA選擇性之方法，公知的有如下之方法。於特開昭61-254256號公報中，斜方沸石、毛沸石、沸石rho或沸石ZK-5由矽、鋁、磷及硼其中至少一個元素包含之化合物下處理後，使沸石上此些之素沈澱後利用改性沸石催化劑之方法。又，有關絲光沸石，如下公知的方法。於特開昭59-227841號公報中，使用經水蒸氣處理後之絲光沸石之催化劑之方法，特開平6-179640號公報中，利用絲光沸石於液相經矽烷化處

訂

線

五、發明說明(4)

理後之催化劑之方法，又，特開平3-262540號公報中，利用絲光沸石經四氯化矽於氣相下處理之催化劑之方法被記載之。

使用Na-絲光沸石之DMA之製造之方法，記載於特開昭56-46846號公報中利用調節Na量之絲光沸石取得DMA比MMA多之選擇性之方法，特開昭59-210050號公報中利用調節Na量之絲光沸石取得選擇性DMA之方法。

又，利用高矽絲光沸石製造DMA之製造方法，有記載於特開平6-9510號公報中之利用含Mg之高矽絲光沸石之方法。

如此利甲胺之製造之催化劑，被提出各種沸石催化劑，但，反應中抑制TMA生成之同時可製造出更高選擇性之DMA之進一步改良之沸石催化劑之開發被期待著。

本發明係提供由甲醇或甲胺混合物與氨製造二甲胺時反應中使用之催化劑可改善在先行技術中沸石催化劑之二甲胺轉化率若達95%以上則DMA選擇率急速下降之缺點，予與更高之DMA選擇性與更低TMA選擇性以及更高甲醇消費反應活性之新穎的沸石催化劑為目的者。

本發明者為達成上述目的精研努力的結果，示於後述的實施例中，沸石經熬合劑處理後取得改性沸石，由甲醇或甲胺混合物與氨製造二甲胺之催化劑者，顯示極高DMA選擇性及低TMA選擇性，又，發現出示有高甲醇消費反應活性，因此完成本發明。

五、發明說明 (5)

亦即，本發明係有關，甲醇與氨、甲醇與甲胺混合物與氨、或甲胺混合物與氨在催化劑之存在下於氣相中使反應製造二甲胺之方法中，做為催化劑之沸石經含螯合劑之溶液下處理後之改性沸石使用之為其特徵之二甲胺之製造方法。

< 改性沸石 >

本發明之方法中，改性沸石催化劑以螯合劑處理為重要之一環。

< 沸石 >

本發明所使用之沸石係由氨與甲醇生成甲胺之反應中具有形狀選擇性之沸石，如：絲光沸石，斜方沸石，斜髮沸石，負鈉斜沸石，沸石 r h o，沸石 A，F U - 1，毛沸石，Z S M - 5，Z S M - 1 1，Z S M - 2 1，蒙脫石等佳。特別以絲光沸石以及斜方沸石為更佳。其中又以 1 0 0 g 中含 0 . 0 1 g 至 2 . 0 g 範圍之鈉的絲光沸石或氫型絲光沸石者最佳。S i / A l 之原子比被調整為 5 . 5 ~ 9 之絲光沸石為更佳。

< 螯合劑 >

螯合劑係與金屬離子結合後形成螯合化合物之具多噯配位體化合物，因此具造鹽能之酸性基（羧酸基、磺酸基、磷酸基、氫氧基等等）或配位能之含原子團（胺類、羰

五、發明說明(6)

基等)為必要條件者。

本發明中，以形成水溶性螯合化合物佳，其中又以具造鹽能酸性基有羧基者，特別是具配位能之原子團有氮原子者為佳。

類似此螯合劑群之代表有聚羧酸、草酸。

其他有含氮羧酸，具體的有胺酸及吡啶羧酸。

胺酸係具有氮及至少一個的胺基的氮之低級脂肪族單一或聚羧酸及其非羧基部份所結合之結構者。本發明中較佳之胺酸以複數的羧基最好為 2 ~ 5 個之胺酸、胺基的氮原子亦為複數以 2 ~ 3 個為佳。

含氮羧酸之另一群為吡啶羧酸。其中，「吡啶」為吡啶本身，亦即非取代者之外，含低級烷基取代化合物，亦即含吡啶- α -羧酸、吡啶二羧酸以及三甲基吡啶者。另外，「吡啶羧酸」不僅為 1 個羧基，係含 2 個或 3 個以上者。

另外，本發明沸石改性所使用之「螯合劑」是否因其螯合作用能於沸石予與提供 DMA 生成能者尚未證明之。但，重點在於上述螯合劑之定義充足之化合物確實可改善沸石，予與 DMA 選擇性之事實。

如上所述，處理沸石所使用之螯合劑以胺聚羧酸或吡啶羧酸者佳，特別是一分子中具有 2 ~ 6 個之羧基之胺基聚羧酸或使用吡啶羧酸者較佳。又，一分子中具 2 ~ 6 個羧基，且其最高解離定數(全羧基， pK_n)為 9 ~ 12 之範圍內之胺基聚羧酸者使用後可取得更好的結果。若使

五、發明說明(7)

用一分子中具3~6的羧基之 pK_n 為9.5~12之胺基聚羧酸則更佳。具體例之胺基聚羧酸及吡啶羧酸如下記表1~表2所載之化合物。當然由於實施溶液中此胺基聚羧酸或吡啶羧酸之鹽亦於酸離子所解離，本發明中之胺基聚羧酸及吡啶羧酸係含其鹽類之意。

表 1

(螯合劑)	記號	n (酸基數)	pK_n
(亞胺二乙酸)	IDA	2	9.12
(N-甲基亞胺二乙酸)	MIDA	2	9.65
(N-羥基亞胺二乙酸)	HIDA	2	8.73
(亞胺二丙酸)	IDPA	2	10.31
(硝基三醋酸)	NTA	3	9.37
(β -丙胺酸二乙酸)	ALDA	3	9.35
磷乙基亞胺二乙酸	EPDA	4	10.46
羧基甲基亞胺二丙酸	CMIPA	3	9.37
氫硫基乙基亞胺二乙酸	MEIDA	3	10.79
硝基三丙酸	NTP	3	9.30
胺基乙基亞胺二乙酸	AEIDA	2	11.05
亞胺二琥珀酸	IDSA	4	10.12
天冬胺酸一醋酸	ASMA	3	9.65
天冬胺酸二醋酸	ASDA	4	9.18
1,2-乙二胺二醋酸	EDDA	2	9.57

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

終

五、發明說明(8)

1,2-乙二胺四醋酸	EDTA	4	10.23
1,2-乙二胺二丙酸	EDDP	2	9.58
丙二胺四醋酸	PDTA	4	10.27
2-羥基-			
1,3-丙二胺四醋酸	HPDTA	4	9.70
乙醚二胺四醋酸	ETDTA	4	9.47
1,2-乙二胺二醋酸二丙酸	EDPA	4	9.83
乙二醇醚二胺四醋酸	GEDTA	4	9.46
1,2-乙二胺四丙酸	EDTP	4	9.60
羥基乙基 1,2-乙二胺三醋酸	HEDTA	3	10.01
1,2-丙(烷)二胺四醋酸	MEDTA	4	10.84

表 2

(螯合劑)

記號 n (酸基數) p K_n

1,2-乙二胺二琥珀酸	EDDS	4	10.40
(烷)二胺二琥珀酸	PDDS	4	10.53
1,2-環己二胺四醋酸	1,2-CDTA	4	11.70
1,3-二環己二胺四醋酸	1,3-CDTA	4	10.91
1,4-環己二胺四醋酸	1,4-CDTA	4	10.86
二乙二胺五醋酸	DTPA	5	10.58
雙(亞胺二乙酸乙基)甲胺	MDTTA	4	10.89
三乙烯四胺六醋酸	TTHA	6	10.33
2,6-吡啶二羧酸	2,6-PDCA	2	---

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(9)

2,4-吡啶二羧酸	2,4-PDCA 2	---
2,3-吡啶二羧酸	2,3-PDCA 2	---

< 改性處理 >

處理沸石時一般係於溶解螯合劑之溶液下進行之。溶媒以水為佳。通常將螯合劑溶解於水之pH調整於3~7之範圍，再加入沸石以浸漬或攪拌，或者將沸石流通於螯合劑溶液中。一般沸石所使用之螯合劑量以100g之沸石為0.001~20莫耳之範圍，而螯合劑濃度為0.01~20mol之範圍，處理溫度為室溫~100℃，處理時間為1~500個小時。

以螯合劑處理沸石的改性以沸石限於沸石，若類似沸石之狀態或形態者時，亦可實施。

代表改性處理方法之一者如上述因應所須調整固定含量之沸石成粒狀成顆粒賦形於其他之催化劑用狀態下，使與螯合劑溶液接觸者（具體的有浸漬、噴霧、或流動接觸。）

其他方法之一做為達成最終形態之催化劑之前先以螯合劑做沸石改性處理者。具體而言，因應所須將調整後之固定含鈉量之沸石粉末浸漬於螯合劑溶液中，或噴霧、或流動接觸後，賦形於粒狀、顆粒其他催化劑用之方法，或調整螯合劑粉末鈉含量之過程中以螯合劑處理後，粒狀化或顆粒化之方法、或其他。

其中較佳之改性處理方法有前者，亦即直接使用催化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

劑形態之沸石浸漬於螯合劑溶液中，或流動接觸、抑或噴霧後乾燥之方法。

做為螯合劑之於胺聚羧酸或吡啶羧酸處理過之改性沸石之外的螯合劑與之相比較後，如與草酸等之聚羧酸下處理者相較後，前者其優異的DMA選擇性。特別是一分子中含2~6的羧基，且其最高離解常數（全羧基， $P K_n$ ）為9~12範圍內於胺基聚羧酸下處理後之改性絲光沸石使用者可得更高之DMA選擇性。

又，螯合劑處理效果若適用於發光沸石之Si/Al原子比為5.5~9.0之範圍內者則特別優異。

本發明中製造二甲胺之反應於溫度230~350℃最好是250~330℃之範圍下進行之。壓力以常壓~50Kg/cm²G，好為5~30Kg/cm²G之範圍者佳，N/C（反應系中氮原子與碳原子數之比）為1~2.5之範圍，空間速度為600~2000/hr之範圍，以及甲醇轉化率於80~98%之範圍下進行者佳。

實施例

以下，以實施例及比較例做本發明之具體的說明，但，本發明並不僅限定於以下實施例中。

反應試驗法

將催化劑填充於長800mm，1/2B之不銹反應鋼管內，於反應溫度320℃，壓力18Kg/cm²G

訂

總

五、發明說明 (11)

下，將等量之氨與甲醇溫合物於每分 1 . 0 g 之速度導入進行反應。

實施例 1 ~ 1 3

將粉狀 N a 型絲光沸石於 2 0 倍之 3 當量硝酸銨溶液中做 6 小時回流煮沸。絲光沸石濾別後，再加入 3 當量硝酸銨溶液進行回流煮沸，重覆進行 4 次。將濾別後之絲光沸石水洗後，於 1 3 0 °C 下經 6 小時乾燥之，於 4 5 0 °C 下經 3 個小時煨燒後取得 H 型絲光沸石。此 H 型發光沸石 1 0 0 g 於 1 當量硝酸鈉溶液 1 l 中，經 4 0 °C，2 0 個小時回流煮沸，調製成含 4 0 % 鈉之絲光沸石。此絲光沸石模塑成直徑 3 m m 之圓筒狀顆粒。再將此 1 0 0 g 之絲光沸石置於 5 0 0 g 之水中加入表 3 所載之各種螯合劑 0 . 2 6 9 莫耳後，以氫氧化鈉調節 p H 為 4 ~ 5，溶於螯合劑溶液中在 8 0 °C 下，8 個小時浸漬處理。絲光沸石濾別後，水洗，於 1 2 0 °C 下乾燥 4 個小時，於 5 0 0 °C 下煨燒 4 個小時。

利用取得之絲光沸石進行由氨與甲醇製造二甲胺之反應。其結果，如表 3 ~ 表 4 所示取得組成的甲胺混合物。

表 3

實施例 (螯合劑)	空間速度 (甲醇)	(甲胺)
	(l / hr)	轉化率 (%) (甲胺) (%)
		D M A T M A

五、發明說明 (12)

1	EDTA	3220	88.9	56.3	4.8
		1570	98.0	57.3	8.0
2	NTA	3230	87.8	55.5	4.5
		1550	97.5	58.1	7.0
3	PDTA	3160	87.9	55.7	4.2
		1530	97.5	58.0	7.0
4	EDDS	3270	87.2	55.5	3.7
		1630	97.4	58.9	4.5
5	EDDA	3240	86.1	55.1	4.1
		1600	96.9	58.3	6.3
6	HPDTA	3180	88.4	56.0	4.7
		1580	97.7	57.7	7.4
7	HEDTA	3160	88.9	56.0	4.8
		1640	97.7	57.8	7.4

表 4

實施例 (螯合劑)		空間速度 (甲醇)		(甲胺)	
		(1/hr)	轉化率 (%)	(甲胺) (%)	
				D M A	T M A
8	1, 2-	3270	89.8	56.3	5.0
	CDTA	1650	97.9	57.6	7.9
9	TTHA	3210	89.0	56.0	4.4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(13)

		1630	97.6	58.5	6.9
10	DTPA	3210	87.8	56.2	4.5
		1600	97.6	57.7	7.9
11	GEDTA	3150	87.6	55.3	7.7
		1600	97.6	56.7	9.1
12	2,6-	3220	89.0	55.9	4.3
	PDCA	1580	96.9	58.7	6.4
13	HIDA	3250	89.5	54.5	9.3
		1610	97.8	50.3	14.5

實施例 14

將含20%左右毛沸石之斜方沸石粉末於20倍量硝酸鈉溶液中回流煮沸4小時。此斜方沸石濾別後，水洗後於130℃下乾燥6個小時之後，於450℃下煅燒3個小時。此斜方沸石模塑成直徑3mm之圓筒狀顆粒。再將此斜方沸石與實施例1同樣方法經螯合劑進行處理。又，以EDTA做為螯合劑。

以取得之斜方沸石催化劑進行由氨與甲醇製造二甲胺之反應。其結果，如表5所示取得組成的甲胺混合物。

表 5

空間速度	(甲醇)	(甲胺)	(之)	(甲胺)(%)
(1 / h r)	(%)	MMA	DMA	TMA
1200	94.5	35.8	50.4	13.8

五、發明說明(14)

比較例 1

與實施例同方法調製含 0.4% Na 之絲光沸石，將其模塑成直徑為 3 mm 之圓筒型顆粒後做為催化劑。而未經螯合劑進行處理。

以取得之絲光沸石催化劑進行由氨與甲醇製造二甲胺之反應。其結果，如表 6 所示取得組成之甲胺混合物。

表 6

空間速度 (1/h r)	(甲醇) (%)	(甲胺) M M A	(之) D M A	(甲胺)(%) T M A
1 4 0 0	9 6 . 8	3 0 . 7	3 4 . 1	3 5 . 2

比較例 2

與實施例 1 4 相同方法調製斜方沸石後，模塑成直徑 3 mm 之圓筒狀顆粒做為催化劑。而未經螯合劑進行處理。以取得之斜方沸石催化劑進行由氨與甲醇製造二甲胺之反應。其結果，如表 7 所示取得組之甲胺混合物。

表 7

空間速度 (1/h r)	(甲醇) (%)	(甲胺) M M A	(之) D M A	(甲胺)(%) T M A
1 2 0 0	9 5 . 7	3 3 . 3	3 0 . 4	3 7 . 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (15)

實施例 1 5

與實施例 1 相同方法調製含 0 . 4 % N a 之絲光沸石，將其模塑成直徑 3 m m 之圓筒型顆粒。再將此絲光沸石 1 0 0 g 於做為螯合劑之 2 莫耳 / l 之草酸溶液 6 0 0 m l 中 7 0 °C 下浸漬處理 1 個小時。絲光沸石濾別後，水洗後於 1 3 0 °C 下乾燥 4 小時，5 0 0 °C 下煅燒 3 個小時。

以取得之絲光沸石催化劑進行由氨與甲醇製造二甲胺之反應。其結果，如表 8 所示取得組成之甲胺混合物。

表 8

空間速度 (1 / h r)	(甲醇) (%)	(甲胺) M M A	(之) D M A	(甲胺)(%) T M A
1 6 0 0	9 8 . 1	3 1 . 0	4 3 . 3	2 5 . 7

本發明中經螯合劑處理後調製成改性沸石之催化劑做為甲胺製造用之催化劑可發揮維持高甲醇消費反應活性，提高 D M A 選擇性，抑制 T M A 選擇性之效果。因此，甲醇及 / 或甲胺混合物與氨反應製造二甲胺時，不同於先行技術之催化劑，即使 9 8 % 之高甲醇轉化率亦對二甲胺具高選擇性，更可大大提升催化劑的壽命。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱:

二甲胺之製造方法

提供經沸石催化劑製造二甲胺時，抑制高甲醇轉化率下急促的二甲胺選擇性之低減，予與更高的二甲胺選擇性與更低之三甲胺選擇性以及更高甲醇消費反應活性之沸石催化劑的開發，以及經其使用後，製造高選擇性之二甲胺之方法。

甲醇與氨、甲醇與甲胺混合物與氨、或甲胺混合物與氨，在催化劑之存在下經氣相使反應製造二甲胺之方法下，含螯合劑之催化劑於溶液下處理後使用改性沸石為特徵之二甲胺之製造方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱: Process for Producing Dimethylamine)

To develop a zeolite catalyst which can prevent the drastic lowering of dimethylamine selectivity to be caused in the production of dimethylamine using a zeolite catalyst when the conversion of methanol is high, and which can give higher dimethylamine selectivity and lower trimethylamine selectivity as well as higher methanol-consuming reaction activity; and to provide a process for producing dimethylamine with high selectivity, using the catalyst, disclosed is a process for producing dimethylamine by allowing methanol, or methanol and a methylamine mixture, or a methylamine mixture to react with ammonia in the gaseous phase in the presence of a catalyst, characterized in that a modified zeolite prepared by treating a zeolite with a solution containing a chelating agent is used as the catalyst.

訂

多

六、申請專利範圍

1. 一種二甲胺之製造方法，係在催化劑存在下於氣相使甲醇與氨、甲醇與、甲胺混合物與氨、或甲胺混合物與氨反應以製造二甲胺之方法中，其特徵為做為催化劑使用經由含有螯合劑之溶液處理過之改性沸石者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之二甲胺之製造方法，其中該螯合劑為胺基聚羧酸。

3. 如申請專利範圍第 1 項之二甲胺之製造方法，其中該螯合劑為吡啶羧酸。

4. 如申請專利範圍第 1 ~ 3 項中任一項的二甲胺之製造方法，其中該螯合劑為 1 分子中具有 2 ~ 6 羧基之胺基聚羧酸，或吡啶羧酸。

5. 如申請專利範圍第 1 ~ 3 項中任一項的二甲胺之製造方法，其中上述螯合劑為 1 分子中具有 2 ~ 6 羧基，其最高離解常數（全羧基， $P K_n$ ）為 9 ~ 12 之胺基聚羧酸。

6. 如申請專利範圍第 1 ~ 3 項中任一項的二甲胺之製造方法，其中上述沸石為絲光沸石或斜方沸石。

7. 如申請專利範圍第 6 項之二甲胺之製造方法，其中上述沸石為每 100 g 絲光沸石中含 2.0 g 以下之鈉的絲光沸石。

8. 如申請專利範圍第 7 項的二甲胺之製造方法，其中上述沸石為 Si / Al 原子比為 5.5 ~ 9 之範圍內的絲光沸石。

9. 如申請專利範圍第 1 ~ 3 或 7 項中任一項的二甲

299308

A8
B8
C8
D8

修正 本88年11月/日
補充

六、申請專利範圍

胺之製造方法，其中使該氣相反應於溫度 200 ~

350 °C，壓力 5 ~ 50 氣壓，N / C 1 ~ 2.5 及甲醇

之轉化率為 80 ~ 98 % 範圍之條件下進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂