[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01J 29/89
C07C239/10

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97122563.X

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1128677C

[22] 申请日 1997.10.11 [21] 申请号 97122563.X
[30] 优先权
[32] 1996.10.11 [33] FR [31] 12459/1996
[71] 专利权人 埃勒夫阿托化学有限公司
地址 法国普托
[72] 发明人 R·泰西耶 E·霍尔达
[56] 参考文献

CN1131152A	1996.09.18	B01J29/89
EP0655278A	1995.05.31	B01J29/04
US4410501A	1983.10.18	C01B33/20
US4938939A	1990.07.03	C01B21/20

审查员 张麦红

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张元忠

权利要求书 2 页 说明书 8 页

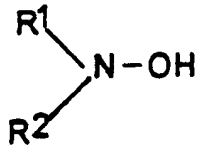
[54] 发明名称 以钛－硅酸盐为主要成分的催化剂及 N,N－双取代羟基胺的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种或多种碱金属重量含量为 0.05－2%、以钛－硅酸盐为主要成分的催化剂。更具体地，本发明的目的是一种由过氧化氢和相应的双取代制备 N，N－双取代羟基胺的方法。

ISSN1008-4274

1、在由一种四价硅源、四氟化钛、结构剂、水和一种或多种碱金属离子构成的一种反应混合物，经水热处理所得到的、一种或多种碱金属重量含量为 0.05-2%的以钛硅酸盐为主要成分的催化剂的存在下，由过氧化氢和相应的双取代胺制备具有下述通式 N,N-双取代羟基胺的方法:



式中 R^1 和 R^2 是相同的或不同的，它们每个都代表直链或支链烷基，这种烷基含有 1-8 个碳原子，它或许被选自如下的基团取代：羟基、氟化物、碱金属或碱土金属磺酸盐、碱金属或碱土金属羧酸盐和醚、含有 5-8 个碳原子的环烷基、化学式 C_nH_{2n-1} 的直链基，n 是 2-6 中的一个整数。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于 R^1 和 R^2 还可以通过氮原子彼此连接起来，构成一个包含 4-7 个碳原子的饱和或不饱和的环。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于相应的双取代胺是二乙基胺。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于一种或多种碱金属重量含量为 0.9-1.5%。

5、根据权利要求 1 或 4 所述的方法，其特征在于一种或多种碱金属选自于钾、钠和铯。

6、根据权利要求 1 中所述的方法，其特征在于这种四价硅源选自于由呈水凝胶、气凝胶或胶体悬浮液形式的细粒二氧化硅，和具有下述通式的正硅酸烷基酯组成的组中：$Si(OR)_4$，式中 R 代表具有 1-4 个碳原子的烷基。

7、根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于这种硅源是正硅酸四乙酯。

8、根据权利要求 1 中所述的方法，其特征在于该结构剂是四烷基胺氢氧化物，其中烷基含有 1-4 个碳原子。

9、根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于这种结构剂是四丙基胺氢氧化物或四丁基胺氢氧化物。

10、根据权利要求 1 中所述的方法，其特征在于钛的重量含量为 0.6-

2.5%。

11、根据权利要求1中所述的方法，其特征在于水热处理温度为120-200℃。

以钛-硅酸盐为主要成分的催化剂及 N,N-双取代羟基胺的制备方法

本发明涉及一种或多种碱金属重量含量为 0.05-2%的以钛-硅酸盐为主要成分的催化剂。更具体地说，本发明的内容是一种由过氧化氢和相应的双取代胺制备 N,N-双取代羟基胺的方法。

钛-硅酸盐应当理解为 MFI 类型的沸石，其硅原子部分被钛原子取代。这些钛-硅酸盐成了许多出版物的主题。这样，US 4 410501 美国专利描述了一种钛-硅酸盐的制备方法，其方法是在如季胺氢氧化物之类的碱存在下，在温度 130-200 ℃、自生压力的条件下，在含水介质中一种硅源与一种氧化钛源进行反应。在该专利实施例 1 中，明确指出季胺氢氧化物应该是没有碱金属离子的。

根据某些作者的意见，具体是 B.NOTARI(“ Structure-Activity and Selectivity Relationships in Heterogeneous Catalysis ”,Elsevier Science Publishers 1991,p.248)和 G.Bellussi 和 V.Fattore(“ Zeolite Chemistry and Catalysis ”,Elsevier Science Publishers 1991,p.79)，合成钛-硅酸盐必需使用无杂质的反应物，特别是无碱金属杂质的反应物。这些作者指出，在碱金属存在时，一种硅源与如钛酸烷基酯之类的一种可水解钛衍生物之间的反应不能够生成钛-硅酸盐。

此外，根据 US 4 410 501 制备的钛-硅酸盐，在能够用作催化剂之前应该用过氧化氢和一种强酸进行多步骤的活化处理(EP 208 311 ， EP 267362 和 EP 314 147)。

另外，欧洲专利申请公开了一种或许在一种或多种碱金属存在下由一种硅源与 TiF_4 制备钛-硅酸盐的方法。这样制备的钛-硅酸盐在苯酚羟基化反应中使用之前要用盐酸洗涤。

本申请人现在发现了一种以钛-硅酸盐为主要成分的催化剂，这种催化剂在使用过氧化氢的氧化反应中同时具有活性和选择性。

这种催化剂显示出对过氧化氢的选择性比现有技术的催化剂更高。此外，其制备方法具有没有前面所述缺陷的优点。

根据本发明的这种催化剂是以钛-硅酸盐为主要成分的，其中一种或多种碱金属的重量含量为 0.05-2%，优选的是 0.9-1.5%。可以通过由一种四价硅源、四氟化钛(TiF_4)、结构剂、水和一种或多种碱金属构成的混合物经水热处理制备出这种催化剂。

作为硅源，可以指出通常使用的硅衍生物，如：呈水凝胶、气凝胶或胶体悬浮液形式的细粒二氧化硅；可水解的硅酯，如化学式 $Si(OR)_4$ 的正硅酸烷基酯，式中 R 代表包括 1-4 个碳原子的烷基(甲基、乙基、丙基、丁基)。优选地，可指出正硅酸四乙酯。

所述结构剂可以选自以前提出的那些结构剂，具体选自于四烷基铵氢氧化物，其中这些烷基含 1-4 个碳原子；优选地可指出四丙基铵氢氧化物和四丁基铵氢氧化物。由于不是必需使用除去其含有碱金属离子的季铵氢氧化物，所以市售的季铵氢氧化物含水溶液可能是适宜的。

一种或多种碱金属离子可以来自于结构剂和/或可以添加呈氢氧化物形式或者呈盐形式的碱金属离子。这种碱金属离子可选自于钾、钠和铯，优选地选自于钾和钠。

水热反应的条件是通常使用的条件。该方法分两步进行。在第一阶段中，制备一种含有至少一种硅源、结构剂、一种或多种碱金属离子和四氟化钛的含水反应混合物。这种混合物在温度约 15-50 ℃下保持的时间足以使这种硅源进行水解；这个阶段的时间取决于所选择的温度。一般地，这个时间为 10 分钟至 2 小时比较适合。反应介质的 pH 优选地是高于 10； pH 为 10-12 比较适合。添加反应物的方式没有任何关键性的特性；于是，四氟化钛可以在添加结构剂之前或之后加到含有这种硅源的含水介质中，而在后一种情况下，优选地，在这种硅源进行部分水解之后加四氟化钛。四氟化钛可以以粉末形式或者以在一种载体液体中的悬浮液形式加到水解介质中。考虑到在室温下它的水解稳定性，可以使用水作为载体液体。

在第二阶段，在自生压力、温度 120-200 ℃，优选地 160-190 ℃条件下加热来自于第一阶段的反应物而进行钛-硅酸盐结晶。该结晶阶段的时间取决于这些反应条件；一般地，这个时间为 1-7 天。当作为硅源使用一种硅酸烷基酯时，在进行结晶阶段之前，通过在标准压力或者减压下蒸馏除去在水解过程中已生成的醇。

以摩尔表示的硅衍生物和 TiF_4 的量可以根据所要求的钛-硅酸盐组成(即所研究的 Si/Ti 比)在很大的范围内改变。这些量可以接近目标组合物的反应化学计算量或明显

偏离其化学计算量。一般地，每摩尔硅衍生物，具体是每摩尔正硅酸烷基酯的以摩尔表示的 TiF_4 量可以是在约 0.005-0.2 范围内，优选地在约 0.05-0.15 范围内。

在本方法中使用的以摩尔表示的结构剂量，每摩尔硅衍生物，具体地每摩尔正硅酸烷基酯为约 0.1-2，优选地为约 0.2-0.6。

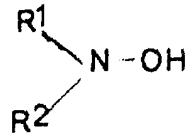
在这种反应介质中的水量不是关键，可以在很大的范围内改变。一般地，每摩尔硅衍生物水量为 5-100 摩尔，优选地 20-50 摩尔是非常适合的。

该反应结束时所得到的催化剂采用过滤的方法与反应介质进行分离，用水洗涤、在高于或等于 100 ℃温度下干燥，然后在高于或等于 500 ℃温度下煅烧，以便除去结构剂。

在这种催化剂中存在的钛量一般是 0.6-2.5%，优选地 0.8-1.5%。

根据本发明，制备这种催化剂的方法与欧洲专利申请 EP 665188 所描述的方法不同之处在于没有洗涤步骤。事实上，用酸洗涤是为了除去碱金属。

根据本发明，这种催化剂尤其适合制备具有下述通式(Ⅰ)的 N,N-双取代羟基胺：



(Ⅰ)

式中 R^1 和 R^2 是相同的或不同的，它们每个都代表直链或支链烷基，优选的是直链烷基，这种烷基含有 1-8 个碳原子，优选地 1-6 个碳原子，它或许被选自如下的基团取代，优选地在链端取代：羟基、氧化物、碱金属或碱土金属磺酸盐、碱金属或碱土金属羧酸盐和醚、含有 5-8 个碳原子的环烷基、化学式 C_nH_{2n-1} 的直链基，n 是 2-6 中的一个数。R^1 和 R^2 还可以通过氮原子彼此连接起来，构成一个包含 4-7 个碳原子的饱和或不饱和的环。

因此，本发明的另外一个目的是由过氧化氢和相应的胺制备具有通式(Ⅰ)的 N,N-双取代的羟基胺。这种方法的特征在于在一种本发明的催化剂存在下操作。

特别优选的相应的胺是二乙胺、二丁胺、二己胺、甲基乙基胺、甲基丙基胺、甲基丁基胺、乙基丁基胺、乙基己基胺、二乙醇胺、二乙烯胺、哌啶、吗啉、吡咯烷和吡咯啉。

特别优选的相应的胺是二乙基胺、二乙醇胺、二乙烯胺、甲基乙基胺、甲基丙基

胺和甲基丁基胺。

根据本发明的方法，可以在溶剂存在下操作，或没有溶剂存在操作。作为溶剂，可以选择水或任何与水混溶的有机溶剂，例如，脂族醇和甘醇二甲醚类的重醚。

有利地，选择叔丁醇和二甘醇二甲醚。

这种方法可以连续地或间断地进行。

其反应温度一般是 15-150 ℃，优选地 60-90 ℃。

可以在大气压力下操作，也可以在高于大气压力的压力下操作，以便保持这种溶剂和液态反应物。

这种催化剂能以分散在反应介质中的细粒状态使用，或者以制成圆颗粒或挤出物使用。可起作用的催化剂的量是每 100 份胺为 0.5-50 份，优选地 1-30 份。

使用的过氧化氢一般是浓度为 10-70%(重量)的含水溶液。往往使用过氧化氢浓度为 20-40%(重量)的含水溶液。

可起作用的过氧化氢量是这样的，间断运行时过氧化氢/胺的摩尔比是 0.2-1.5，优选地是 0.9-1.2 。

当有一种溶剂运行时，使用的量是这样的，这种溶剂中的胺浓度是每 100 份溶剂为 1-30 份。

当间断运行时，反应结束时得到一种含有催化剂的悬浮液。可以采用过滤该悬浮液回收这种催化剂，这样得到的滤液由未反应的胺和反应产物组成，可用气相色谱法分析这种滤液。未反应的胺和 N,N-双取代羟基胺还可以采用酸量法进行测定。可采用如蒸馏、结晶或萃取之类的已知的技术从这种滤液分离出不同的反应产物以及未反应的胺。未反应的胺和溶剂可循环使用。

通过下述实施例可更好地理解本发明。

实验部分

催化剂的制备

在一个配置加热设备和搅拌系统的 250 厘米 ^{3} 瓶中，加入 25 厘米 ^{3} 硅酸乙酯和 40 厘米 ^{3} 的每升 1 摩尔四丙基铵氢氧化物的含水溶液(ALDRICH)，该溶液含有 0.1%(重量)钠离子和 0.32%(重量)钾离子。进行搅拌，然后让这种混合物在室温下保

持30分钟。再往这种混合物中加40厘米^{3}蒸馏水，这时将这种混合物的温度升到80℃。该混合物在这个温度下保持2小时。在2小时后停止加热，往其混合物加入0.32克TiF_4。然后继续搅拌该反应介质5分钟，再倒入仍在该压力下的一个反应器中，该反应器内壁为特氟隆涂层，它配置了一个搅拌系统和一套加热设备。然后将这种反应介质的温度在1小时内在搅拌(每分钟300转)下升到170℃，并在如此条件下维持2天。过滤在反应时生成的白色固体，接着每次用250厘米^{2}蒸馏水洗涤5次。然后在120℃干燥已过滤的固体12小时，再在空气中于500℃煅烧4小时。

于是得到5.3克白色固体，其Ti重量含量是0.9%，F重量含量为0.07%，K重量含量为0.8%，Na重量含量为0.045%。

X射线衍射分析和红外光谱分析产物得到钛-硅酸盐的特征谱。此外，紫外光谱表明该产物没有超晶格钛。

在下文中，用下述式定义相对于相应胺(DEA)的二乙基羟基胺的选择性(DEHA):

$$\text{选择性(DEHA/DEA)}=\frac{\text{生成的DEHA的摩尔数}\times 100}{(DEA)_i-(DEA)_f}$$

式中$(DEA)_i$=起始状态的DEA摩尔数

式中$(DEA)_f$=最终状态的DEA摩尔数

同样地，用下述式定义相对于过氧化氢(H_2O_2)的DEHA选择性:

$$\text{选择性(DEHA/}H_2O_2\text{)}=\frac{\text{生成的DEHA的摩尔数}\times 100}{(H_2O_2)_i-(H_2O_2)_f}$$

式中$(H_2O_2)_i$=起始状态的H_2O_2摩尔数

式中$(H_2O_2)_f$=最终状态的H_2O_2摩尔数

实施例1

在一个恒温反应器中，该反应器配置一个搅拌系统、一台液体反应物加料设备、

一套测温设备和一个与水槽相连的回流冷凝器，加入：

-11 克二乙基胺(0.15 摩尔)

-60 克叔丁醇，和

-2 克根据上面操作方式制备的催化剂。

在搅拌下将该混合物的温度升到回流温度(79-80 ℃)，然后往该反应器在 1 小时内加入 13.1 克 35 %(重量)过氧化氢水溶液(0.135 摩尔)。

在过氧化氢水溶液加完后 15 分钟停止加热。该水槽是用于估算过氧化氢分解率的设备，这种水槽可显示没有气体放出。

在冷却后，采用碘量滴定法测定未消耗的过氧化氢，然后采用气相色谱法分析和用酸量滴定法测定最后的溶液。

这些分析表明，在反应结束后得到的二乙基胺(DEA)转化率为 87 %，相对于二乙基胺的二乙基羟基胺(DEHA)和氮羰基(nitrone)的选择性分别为 87 %和 11 %。

最终溶液分析表明，过氧化氢完全被消耗了，相对于过氧化氢的二乙基羟基胺(DEHA)和氮羰基(nitrone)的选择性分别为 84 %和 10 %。

实施例 2

在实施例 1 反应结束后，采用过滤将这种催化剂与这种溶液分离。这样回收的未干燥的催化剂在与前面所描述的(实施例 1)相同条件下使用。

对比实施例 3

如实施例 1 一样操作，但使用根据 US 4 410 501 的实施例 2 所描述的方法制备的催化剂。

在这种情况下，水槽表明反应时有气体放出。因此，消耗的一部分过氧化氢已分解。

对比实施例 4

如实施例 1 一样操作，但使用根据欧洲专利申请 EP 665 188 的实施例 2 所描述的方法制备的催化剂。在用酸洗涤之后和使用之前，该催化剂的 Ti 重量含量为 1.39%、F 为 0.083%、K 为 0.01%和 Na 为 0.02%。

对比实施例 5

如实施例 3 一样操作，但这种催化剂用每升 0.1 摩尔 KCl 水溶液和每升 0.01 摩

尔 NaCl 水溶液进行预处理。

已预处理的催化剂的 Ti 重量含量为 1.04%、K 为 0.85%和 Na 为 0.065%。

实施例 1-5 的结果汇集在表 1 中。

实施例 6

将 80 重量份根据本申请所描述的操作方式制备的催化剂与 20 重量份以二氧化硅凝胶为主要成分的粘合剂[20 %(重量)二氧化硅]混合，然后成型得到直径和长度为 1 和 1.6 毫米的挤出物。再将这些挤出物在空气中在 500 ℃煅烧 4 小时。

在内径 20 毫米、配置一个烧结(fritte)和双壁的圆柱反应器中，该反应器用热的循环流体恒温，加入 12 克如此制备的挤出物。在距反应器下端 3 厘米的烧结上面放置催化剂床。这种圆柱反应器包括一个由催化床组成的反应段，和一个正好位于催化床下面的预热段。

表 1

实施例	DEA 转化率 %	选择性 DEA %		H_2O_2 转化率 %	选择性/H_2O_2，%		H_2O_2 分解
		DEHA	氨羰基		DEHA	氨羰基	
1	87	87	11	100	84	10	未
2	87	86	11	100	83	10	未
3	78	80	20	100	67	17	分解
4	80	78	19	100	69	17	分解
5	60	75	22	100	52	15	分解
6	24	95	5	100	92	8	未

在该反应器中以 256 克/小时流量连续加入 19 %(重量)在二甘醇中的二乙基胺溶液，和以 19.3 克/小时流量加入 20 %(重量)过氧化氢水溶液。在加入这种反应器之前，将这些溶液混合。

调节热流体的温度，以便反应区的温度达到 78 ℃，整个设备用氮吹除。

在反应器出口，采用溢出法回收液体，然后冷却后储存。

这些结果列于表 1，这些结果是运行时间为 3 小时达到的。