

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D295/02

C07D487/08



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99104982.9

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1121400C

[22] 申请日 1999.4.9 [21] 申请号 99104982.9

[30] 优先权

[32] 1998.4.9 [33] US [31] 09/057662

[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 黎鸿晰 J·G·桑蒂斯特班

J·N·阿莫尔 L·A·埃米格

审查员 周胡斌

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 用含硅化合物改性的沸石催化剂合成三亚乙基二胺和哌嗪

[57] 摘要

一种制备三亚乙基二胺和哌嗪的方法,包括在升高温度下,将乙醇胺、亚乙基胺、哌嗪或吗啉通过五硅化合物型沸石,其特征在于所用的沸石是氢型或铵型 ZSM-5 沸石,该沸石已经过含硅化合物的钝化试剂处理,可以去除沸石表面酸性位置的活性。

ISSN 1008-4274

1. 一种制备三亚乙基二胺及哌嗪的方法，包括在 100-450℃下，使胺化合物通过五硅化合物类型的沸石，所述胺化合物是乙醇胺，亚乙基胺，哌嗪，吗啉或者上述原料的混合物，其特征在于用含硅化合物的表面钝化试剂处理过的氢型或铵型五硅化合物型沸石。
5
2. 权利要求 1 的方法，其中钝化剂是四烷基原硅酸盐。
3. 权利要求 2 的方法，其中钝化剂是四乙基原硅酸盐。
4. 权利要求 1 的方法，其中钝化剂是硅胶。
5. 权利要求 1 的方法，其中钝化剂是聚硅氧烷。
- 10 6. 权利要求 2 的方法，其中沸石具有的硅石/金属氧化物摩尔比为 20:1-1000:1。
7. 权利要求 6 的方法，其中沸石是 ZSM-5、ZSM-8 或 ZSM-11 沸石。
8. 权利要求 7 的方法，其中胺化合物是单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、亚乙基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、哌嗪、N-羟乙基哌嗪、二-(羟乙基)哌嗪、N-氨乙基哌嗪、吗啉或前面提到的任何品种的混合物。
15
9. 一种制备三亚乙基二胺及哌嗪的方法，包括将为乙醇胺、亚乙基胺、哌嗪或吗啉的胺化合物，在 100-450℃下，通过五硅化合物型沸石，其特征在于使用用含硅化合物的钝化剂处理过的氢型或铵型 ZSM-5 沸石，所述钝化剂能够去除沸石表面酸性位置的活性。
20
10. 权利要求 9 的方法，其中的胺化合物是亚乙基二胺、二亚乙基三胺或亚乙基四胺或它们的混合物。
11. 权利要求 10 的方法，其中沸石具有的二氧化硅/氧化铝摩尔比是 20:1-1000:1。
25
12. 权利要求 11 的方法，其中胺化合物是亚乙基二胺。
13. 权利要求 12 的方法，其中钝化剂是四烷基原硅酸盐。
14. 权利要求 13 的方法，其中钝化剂是四乙基原硅酸盐。
15. 一种在 100-450℃下，用亚乙基胺通过五硅化合物型沸石制备三亚乙基二胺和哌嗪的方法，其特征在于使用以 0.01-5 摩尔浓度的四烷基原硅酸盐的醇溶液处理过的二氧化硅/氧化铝的摩尔比是 20:1-1000:1 的氢型或铵型 ZSM-5 沸石。
30

16. 权利要求 15 的方法，其中沸石具有的二氧化硅/氧化铝的摩尔比是 50:1-500:1。

17. 权利要求 16 的方法，其中钝化剂是四乙基原硅酸盐。

18. 权利要求 17 的方法，其中沸石是用 0.03 - 3 摩尔的四乙基原硅酸盐乙醇溶液处理的。

用含硅化合物改性的沸石催化剂
合成三亚乙基二胺和哌嗪

5 发明背景

本发明涉及在升温下用含氮化合物与沸石相接触的方法制备三亚乙基二胺 (TEDA) 和哌嗪 (PIP)。

使用金属硅酸盐由各种胺化合物合成 TEDA 和 PIP 在本领域是众所周知的。

10 US 3, 956, 329 公开的是从一些胺化合物制备 TEDA 的方法, 其中采用未处理的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (二氧化硅/氧化铝比例在 2 - 12 之间的沸石作催化剂)。

US 4, 804, 758 公开的是从某些杂环胺制备 TEDA 的方法, 其中采用硼硅酸盐和/或铁硅酸盐沸石作催化剂。

15 US 4, 966, 969 和 5, 041, 548 公开的是从胺化合物制备的 TEDA 的方法, 其中采用二氧化硅/金属氧化物的摩尔比为 21/1 或更高值的结晶金属硅酸盐作催化剂, 特别是金属硅酸盐是在有机结晶剂存在下结晶出来的。

20 EP 158319 公开的是一种制备 TEDA 的方法, 其中通过无环或杂环胺与未经处理的二氧化硅与氧化铝比例至少 20 比 1 的高二氧化硅沸石相接触来制备。

EP 382055 公开的是从亚乙基二胺和 0 - 200% 的 PIP 合成 TEDA 的方法, 其中使用铝、硼、镓和/或铁的硅酸盐沸石。

25 EP 423526 公开的是从亚乙基二胺 - 水的混合物制备 TEDA 和 PIP 的方法, 其中采用弱酸性的五硅化合物 (pentasil) 类型的沸石催化剂, 即含有碱金属离子或者是沸石骨架里的铝被铁作同晶型置换的沸石催化剂。

EP 312734 公开的是 PIP 可以直接转化成 TEDA 的方法, 其中采用具有五硅化合物类型的, 特别是 ZSM - 5 结构, 未经处理的沸石来制备。

30 EP 313753 公开的是从多亚乙基多胺和/或乙醇胺制备 TEDA 及 PIP 混合物的方法, 其中采用未经处理的五硅化合物沸石来制备。

催化杂志 (Vol. 144, P556 - 568, 1993) 描述了从多种聚胺合成

TEDA 的方法，其中采用五硅化合物类型的沸石。

含硅化合物的沸石的选择已用于改进某些特定过程的催化性能。

US 5,365,004 公开的是采用硅化物经异地选择而改性的沸石催化剂，以改进它们在例如甲苯歧化过程等烃类转化中的催化性质。

- 5 EP 593,086 公开的是采用四乙基正硅酸 (TEOS)，对丝光沸石的处理，以改进甲胺合成的选择性。

发明简述

本发明涉及制备 TEDA 和 PIP 的方法，包括在升温下用含胺化合物与氢 (H^+) 型和/或铵 (NH_4^+) 型的五硅化合物 (pentasil) 型沸石相
10 接触。用于该方法的沸石催化剂表面，在沸石催化剂转化成 H^+ 型或 NH_4^+ 型之前或之后至少部分是钝化的。钝化处理是采用在有机溶剂中使用某些硅化合物进行的。

这样的表面钝处理是通过在表面形成一层硅物质复盖层，能部分地和永久地使沸石催化剂的外部位点对酸催化的反应失去活性或有选择
15 性，并且令人惊奇地促进了制备 TEDA 和 PIP 的选择性。用于制备 TEDA 和 PIP 的一些典型的胺化合物，例如亚乙基二胺 (EDA)，在未经处理的沸石催化剂的外部位点显得非常活泼，产生一些不想要的产物。

发明详述

作为制备 TEDA 和 PIP 方法中的起始物质，典型用于该领域中的任
20 何胺化合物都可以采用，例如乙醇胺类包括单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺；亚乙基胺类包括亚乙基二胺、二亚乙基三胺和三亚乙基四胺；哌嗪类包括哌嗪、N-羟基乙基哌嗪、二-(羟基乙基)哌嗪和 N-胺基乙基哌嗪，吗啉和各种上述的混合物。

用于该方法中作为催化剂的结晶态的金属硅酸盐 (沸石) 所具有的
25 晶体骨架主要包括二氧化硅 (硅石; SiO_2) 和金属氧化物例如铝的氧化物 (氧化铝; Al_2O_3)，铁的氧化物或硼的氧化物。氧化铝是优选的金属氧化物。二氧化硅/金属氧化物摩尔比是 12:1 或更多，优选的是 20:1-1000:1，更优选的是 50:1-500:1。如果二氧化硅/金属氧化物摩尔比小于 12:1，那么 TEDA 及 PIP 的产率可能相当的低。

30 对结晶态的金属硅酸盐的使用没有特别的限制，只要它能满足上述的二氧化硅/金属氧化物的摩尔比就可以。优选的是含由 10 个氧原子环构成的主要孔道的硅铝酸盐，特别是那些属于五硅化合物类型的结构的

硅铝酸盐是优选的，以 ZSM-5 沸石最为优选。

正如前面列示出的专利及参考文献那样制备相应的五硅化合物沸石催化剂对本领域的技术人员来说是众所周知的。此外，相应的五硅化合物沸石在市场上由许多来源可以买到，例如 Degussa AG 及 CU Chemie Vetikon AG。

采用有机结晶试剂由水热合成法得到的五硅化合物系列的结晶态硅铝酸盐是特别优选的。在五硅化合物型中沸石结构以 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-8 和 ZSM-5/ZSM-11 的中间体是优选的，尤其是 ZSM-5。

采用的沸石催化剂是先经过表面钝化处理的氢型 (H^+) 和/或铵型 (NH_4^+)。

例如五硅化合物型结晶的硅铝酸盐可以通过水热合成法制备，使用的混合物组成主要是二氧化硅源，例如胶体二氧化硅，二氧化硅凝胶或像水玻璃那样的硅酸盐，和铝氧化物源，例如氧化铝的硫酸盐，硝酸盐，或含氧酸盐型例如硫酸铝和铝酸钠，可以不使用有机结晶试剂，优选的是使用有机结晶试剂，例如含 2-5 碳原子的四烷基铵卤化物的胺。

还有一个已知的方法，其水热合成法是在碱金属化合物例如钠及同类的碱金属的氢化物和卤化物存在下进行的。

使用这些方法所获得的结晶态硅铝酸盐一般不以 H^+ 或 NH_4^+ 型存在，但 H^+ 或 NH_4^+ 型可以通过季铵离子和/或碱金属离子如 Na^+ 及其同类置换而获得。因此这样的结晶态的硅铝酸盐必须转成 H^+ 或 NH_4^+ 型，况且用已知的方法进行这种转变是很容易达到的。

关于表面钝化处理，有用的钝化剂，即可以钝化结晶态的硅铝酸盐的表面的含硅物质包括那些已公开在 US 5,365,004 第 5/26-6/16 栏中作为选择的试剂的含硅物质，其公开内容在此收入作为参考。

用于钝化处理的含硅钝化剂包括四烷氧基硅烷，也称为四烷基原硅酸盐，例如四甲氧基硅烷和基四乙氧基硅烷、四烷氧基硅烷的二聚物到六聚物、四氯化硅、二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、四甲基二硅氮烷和六甲基二硅氮烷。

沸石的钝化处理是在液相进行的。钝化剂可以直接使用，但是一般讲，首先溶解在一合适的溶剂内。通常使用的溶剂包括脂肪族类的和脂环族类的烃类溶剂，例如己烷、辛烷和环己烷；芳香烃溶剂，例如苯、甲苯和二甲苯；醚类溶剂，例如乙醚和异丙醚；较低级的醇类溶剂，例

如甲醇、乙醇和异丙醇；1,2-亚乙基二醇的烷基醚类溶剂，例如乙二醇基单甲基醚和乙二醇基单乙基醚。

优选所需要的溶剂是要按照所使用的钝化剂的种类而定。钝化剂在溶剂中的浓度是在2-30wt%范围内。

- 5 溶解在溶剂中的钝化试剂形成钝化试剂溶液，硅铝酸盐悬浮在钝化试剂溶液中受钝化处理，由此硅的化合物沉淀并附着在硅铝酸盐的表面上。

进行钝化处理的温度是从室温到溶液的沸点，经常使用的温度是在0-200℃，当使用加压进行处理时，处理温度还可以进一步提高。

- 10 钝化处理的持续时间主要取决于处理温度，当处理温度接近室温时，处理时间经常是6-100小时，处理温度在40-90℃时，处理时间约0.5-20小时。

- 15 完成钝化处理后，以常用方法例如过滤法或离心法，将硅铝酸盐与处理溶液分离，然后在惰性体例如氮气或降压条件下加热，除去附着的或吸附的有机溶剂。然后在空气或氧气中，温度控制在300-600℃，加热硅铝酸盐就可得到所希望的催化剂。

使用钝化剂对硅铝酸盐的钝化处理不限于一次性的操作，而是可以重复许多次。特别是这样的钝化处理重复使用多次，都能满足催化剂所需求的选择性。

- 20 具体的优选条件是将要制备的硅铝酸盐与含有0.01-5摩尔浓度的含硅的钝化剂的有机溶液，在0-100℃温度下，接触足够时间，如0.01-100小时，进行部分或全部表面的钝化。优选的是用0.03-3摩尔的含硅钝化剂溶液，在40-90℃钝化0.5-20小时。优选的钝化剂包括四烷基原硅酸盐，例如四乙基原硅酸（TEOS）；硅胶例如商标为
25 Hi-Sil, Utrasil 和 Ludox 的那些；烷基胺硅烷例如正丙胺硅烷，如用 Hydrosil 2627 或聚硅氧烷。最理想的接触是使用每克沸石于5-100ml 醇中的溶液，特别是使用在乙醇中 TEOS。

- 30 据认为使用钝化试剂处理是能使二氧化硅复盖在硅铝酸盐表面的酸性位置上。钝化处理可以与其它常规技术相结合，例如用无机化合物的蒸汽处理和化学处理。

为了在钝化之前将沸石的碱金属离子与转变成 H^+ 或 NH_4^+ ，经常使用的方法是将碱金属盐型结晶态的硅铝酸盐用铵盐例如硝酸铵及硫酸铵

的水溶液处理，形成的是铵盐型的结晶态的硅铝酸盐。然后将铵盐型的结晶态的硅酸铝置于空气中于 300 - 600℃，优选在 400 - 500℃ 下灼烧，得到 H⁺型结晶态的沸石。

尽管本发明中使用的沸石优选的是 H⁺和/或 NH₄⁺型，但这种 H⁺和/或 NH₄⁺可以部分地被其它阳离子取代，例如碱金属、碱土金属、稀土、过渡金属、氧化物等，只要本发明的目的可以达到就行。

用于本发明的催化剂可以任何形状使用，例如粉末、颗粒、长条状、圆形及小球形。催化剂可以自身粘接或用二氧化硅、二氧化钛和/或氧化锆作粘合剂进行模制。如果用氧化铝，可用天然粘土和/或这些物质的混合物与沸石混合，沸石必须首先用钝化剂处理。可以与沸石催化剂混合的天然存在的粘土包括蒙脱土和高岭土族。这些粘土可以以未经加工的状态使用，例如原生矿或起始受灼烧，酸处理或化学转化的原料。

所有上述提到的基体材料，优选的是低酸度材料例如二氧化硅或氧化锆，它们可以避免由氧化铝这种更活泼的物质参加而形成的不希望的副反应。然而，氧化铝的性能可以通过化学改性改变它的酸性来改善。

沸石和基体材料的有关性质可以随着复合物中沸石含量有很大变化，沸石含量为占复合物的 10 - 98wt%，更通常使用的为占 50 - 90wt%。

根据本发明，要有效地获得所希望的 TEDA 和 PIP 的方法是，以胺化合物作起始物质，用上述的沸石催化剂在 0.001 - 200atm (0.1 - 20,000kPa)，优选 0.01 - 10atm (1 - 1000kPa) 压力范围内，进行反应。

胺化合物反应的进行是在上述的特定压力下与所述的沸石催化剂相接触。反应条件包括反应温度、反应时间和起始物质/催化剂的比例是不能无条件地决定，因为它们随着胺化合物的类型，沸石催化剂的类型，反应压力等等而变化。通常反应温度选择在 100 - 450℃ 范围，优选的是 300 - 400℃。

反应可以分批地、半连续或连续进行。在连续反应里，WHSV (重量时空速度)不是严格的，但通常选用范围为 0.01 - 10hr⁻¹。优选的 WHSV 取决于温度。例如，在 300℃，WHSV 是 0.02 - 2hr⁻¹，在 350℃，WHSV 是 0.1 - 5hr⁻¹。

以胺化合物作为起始材料的反应里，胺化合物可以用惰性气体如

氨、氮、水蒸气和烃，或惰性溶剂如水和惰性烃稀释。通过使用这些稀释剂，反应可以得到适当的控制。

实例 1 和 2

实例 1 和实例 2 比较从含 25wt% 亚乙基二胺 (EDA) 的水溶液，使用 ZSM-5 催化剂，合成 TEDA 及 PIP 的结果，二者的区别是使用含硅化合物四乙基原硅酸盐 (TEOS) 先处理或后处理 ZSM-5 催化剂。操作条件是：340℃，1atm，及 $WHS_{(EDA)} = 1.65h^{-1}$ 。

例 1 中用于反应的 HZSM-5 的晶粒是 0.07 微米，二氧化硅/氧化铝之比是 90。例 2 中用于反应的催化剂 HZSM-5 与例 1 中一样 (10g)，区别是置于 100ml 含有 0.7g TEOS 的乙醇溶液，于室温搅拌 20h。用 TEOS 处理过的催化剂是在反应前在流动空气中于 500℃ 灼烧 4h。表 1 中的结果显示对所希望的产品 (TEDA 和 PIP 的选择性是随着用 TEOS 对催化剂的处理过程而增加。

表 1

实例	EDA 转化 (%)	TEDA 及 PIP 选择性 (摩尔%)
1	98	81
2	95	89

表 1 中的数据清楚的表明，以四乙基原硅酸盐处理的 ZSM-5 沸石对 TEDA 及 PIP 的选择性表现出有益的作用。

本发明提供使用含硅化合物钝化沸石催化剂从胺化合物中生产 TEDA 及 PIP 的改进。