



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101321723 B

(45) 授权公告日 2012.06.06

(21) 申请号 200680039822.4

C07C 211/03 (2006.01)

(22) 申请日 2006.10.20

C07C 211/07 (2006.01)

(30) 优先权数据

102005051044.2 2005.10.25 DE

(56) 对比文件

EP 0721934 A1, 1996.07.17, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.04.25

审查员 王博

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/067602 2006.10.20

(87) PCT申请的公布数据

W02007/048753 DE 2007.05.03

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 P·策纳 M·西格尔 P·伯林

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C07C 209/60 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

烯烃与氨反应制备烷基胺的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备烷基胺的方法,是通过在绝热操作的反应器单元中,在加氢胺化条件下在煅烧的沸石催化剂上使烯烃与氨发生反应。所述方法特征在于在至少一个区域除去包含起始烯烃、氨和相应的烷基胺的反应混合物,并且使其在反应器单元中的至少一个区域与反应混合物发生间接热接触,该区域相比于除去反应混合物的区域具有较低的烷基胺浓度。

1. 一种制备烷基胺的方法,是通过在绝热操作的反应器单元中,在加氢胺化条件下在煅烧的沸石催化剂上使烯烃与氨发生反应,其中在一个或多个点取出包含起始烯烃、氨和相应的烷基胺的反应混合物,并且使期在反应器单元中与在每种情况下相比于取出反应混合物的点具有较低的烷基胺浓度的一个或多个点处的反应混合物发生间接热接触。

2. 一种制备烷基胺的方法,是通过在绝热操作的反应器单元中,在加氢胺化条件下在煅烧的沸石催化剂上使烯烃与氨发生反应,其中使包含起始烯烃、氨和相应的烷基胺的反应混合物在穿过反应器单元的流路的中部转向,并与向上传输到反应器单元中的流路中部的反应混合物发生间接的逆流热接触。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中多个反应器单元串联连接。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中烯烃选自 C_3 - C_5 烯烃。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中烯烃是异丁烯。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中反应器单元是具有内件的竖式装置。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中内件是分隔板或管束。

8. 根据权利要求 6 所述的方法,其中内件中的热传递路径是 3 至 15mm。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中热传递路径是 5 至 10mm。

10. 根据权利要求 8 所述的方法,其中热传递路径相当于管束中的管的内径或两个连续的分隔板之间的距离。

烯烃与氨反应制备烷基胺的方法

[0001] 本发明涉及一种烷基胺的制备方法,该方法是通过在绝热操作的反应器单元中,在加氢胺化条件下在煅烧的沸石催化剂上使烯烃与氨发生反应。

[0002] 氨加入到烯烃中是放热的;因此低温有利于平衡向所需的烷基胺产物的方向移动。但是,低温下反应的速率低。因此要寻找即使在较低温度下也能确保令人满意的反应速率的催化剂。由于低温和高压对于平衡的位置都是有利的,因此反应通常在超大气压下进行,通常在 40-500 巴的范围内,优选 150-300 巴。对于转化率和选择性最适宜的反应温度的位置取决于烯烃的性质和所用的催化剂,且通常在 230-320℃ 范围内。但是,即使在最适宜的温度和超大气压下,单程通过反应器得到仅仅 5-20% 的转化率,通常为 10-15%。

[0003] 通过烯烃与氨在煅烧的沸石催化剂上反应制备烷基胺的方法,描述于,例如,EP-A132736, EP-A752409, EP-A822179, 或 US6,809,222 中。

[0004] 因此本发明的目的是提供一种方法,通过该方法基于烯烃的产率可以以技术上简单的方式得以提高。特别地,应当可以用简单的方式改进现有的高压反应器,而不改变装置的内部容积,反应混合物流过该装置时适当地减少,即减少最多 10%,特别是不用需要外加冷却剂的设备。

[0005] 此目的的实现始于一种通过在绝热操作的反应器单元中,在加氢胺化条件下在煅烧的沸石催化剂上使烯烃与氨发生反应制备烷基胺的方法。

[0006] 在本发明的方法中,在一个或多个点取出包含起始烯烃、氨和相应的烷基胺的反应混合物,并且使其在反应器单元中与在每种情况下相比于取出反应混合物的点具有较低的烷基胺浓度的一个或多个点与反应混合物发生间接热接触。

[0007] 已经发现在绝热反应条件下制备烷基胺的方法中,利用来自反应器单元中的一个或多个适合的点的反应混合物用于在一个或多个适合的点通过间接热交换冷却反应气体混合物,可以提高烯烃的转化率,通常利用含有较低烷基胺浓度的反应混合物通过间接热交换冷却含有较高烷基胺浓度的反应混合物。

[0008] 虽然原料流与以实施该方法的特殊方式取出的产物混合物之间的温度差相当于由反应热造成的绝热温度增加,但反应器的出口温度显著低于最高反应温度。

[0009] 在特别有利的方法变体中,使包含起始烯烃、氨和相应的烷基胺的反应混合物在穿过反应器单元的流路的中部转向(diverted),并与向上传输到反应器单元中的流路中部的反应混合物发生间接的逆流热接触。以这样的方式实施该方法,反应器中的最高温度不是在反应混合物的出口达到而是在穿过反应器的流路中部达到。

[0010] 从第一个反应器单元得到的反应混合物可以被有利地加入到与第一个反应器单元类似地构造的一个或多个另外的反应器单元中。可以将串联的单个反应器单元安置在一个耐压外壳中。

[0011] 由于提供了两个或多个反应器单元,单个反应器单元可以设计成具有较短的长度和相应地较低的压降。

[0012] 为了进行烯烃与氨的反应,首先将氨与烯烃以摩尔比为 1 : 1 至 10 : 1,优选 1 : 1 至 5 : 1 以已知的方式混合,反应在固定床反应器或流化床中,在 40-500 巴,优选

150-300 巴的压力下,在 80-400℃,优选 230-320℃的温度下,在气相中或超临界状态下进行。

[0013] 在本方法的一个具体实施方式中,将以摩尔比为 1 : 1 至 5 : 1 与烯烃混合的铵加入到含有煅烧沸石催化剂的固定床反应器中,并在单相状态下,在 40-500 巴,优选 150-310 巴,特别是 200-280 巴的压力下,和 200-350℃,优选 230-320℃的温度下反应。

[0014] 作为烯烃,特别可以使用线形或支化的脂肪族 C_3-C_5 烯烃。优选的烯烃原料是丁烯,并特别是异丁烯。相应地,特别优选的由氨和异丁烯得到的加氢胺化产物为叔丁胺。

[0015] 本发明的方法中使用煅烧的沸石催化剂。这意味着催化剂的活性组分由沸石构成。通常沸石催化剂进一步包含生产催化剂成型体所需的粘结剂。在由相应的模塑组合物制备催化剂成型体的方法中,通常将成型体进行干燥,然后进行煅烧。

[0016] 通常需要超过 400℃的温度用于粘结剂材料硬化。最高温度受沸石的稳定性的限制,沸石在 550℃以上的温度丧失其结晶性。工业上煅烧在旋转管中进行,温度范围在 400-550℃,停留时间为 1-4 小时。在实验室中,通常在炉中在 480-520℃的温度下进行 2-16 小时的时间。

[0017] 用于通过氨和 / 或伯胺进行的烯烃的加氢胺化适合的催化剂是沸石,特别是八面沸石,如 X-, Y-, 和 USY- 沸石,毛沸石,菱沸石,丝光沸石,硅铝钾沸石,斜方沸石、Pentasil 型沸石如 ZSM-5, ZBM-10, ZSM-11, ZSM-12, MCM-22, MEM-41, MCM-48, MCM-49, MCM-56, EMT, SSZ-26, SSZ-33, SSZ-37, CIT-1, PSH-3, NU-85, β 和含硼形式,例如 ZBM-11, H- 硼 -ZSM-5, H- 硼 - β , H- 硼 -ZSM-11 以及含镓或含钛形式。这些催化剂具有大量的催化活性位点和大的表面积。

[0018] 所述的沸石在类型和制备后进行后处理的方式(例如热处理,脱铝作用,酸处理、金属离子交换等)方面不同。

[0019] 适合的沸石的实例可在 US-A 4, 375, 002, US-A 4, 536, 602, EP-A 3 05564, EP-A 1 01921 和 DE-A4206992 中找到。

[0020] 由 EP-A 1 33938, EP-A 4 31451 和 EP-A 1 32736 中所知的沸石也是适合的,这些沸石是硼硅酸盐、镓硅酸盐,铝硅酸盐和铁硅酸盐沸石,其可以如所述那样任选地与碱金属、碱土金属和过渡金属掺杂。

[0021] 此外,例如从 CA-A 2 092964 中已知的 β -沸石也是合适的,它们被定义为具有特定组成和超过 5 Å 孔径的结晶铝硅酸盐。

[0022] 优选使用例如如 DE-A 1 9530177 中所述的金属或卤素改性的 β -沸石。

[0023] 如 EP-A 1 32736 中公开的、具有大于或等于 10 的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比的 Pentasil 型沸石催化剂也是特别适合的。

[0024] 磷酸铝和硅铝磷酸盐包括具有沸石结构或沸石样结构的结晶体系,例如如 DE-A 1 9601409 中所述的 SAPO-37, $AlPO_4-5$, SAPO-5, 以及例如如 DE-A 4 431093 中所述的无定形体系。它们通常具有通式 $Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot xSiO_2$ 。

[0025] 催化剂可以粉末形式使用或优选作为成型体如球体,挤出物,丸剂或粉碎材料使用。为了成型,可以添加 10-60% 重量(以所要成型的组合物为基准计)的粘结剂。适合的粘结剂有各种铝氧化物,优选勃姆石,具有 25 : 75 至 95 : 5 的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比的无定形铝硅酸盐,二氧化硅,优选细碎的 SiO_2 ,例如硅溶胶,细碎的 SiO_2 和细碎的 Al_2O_3 的混合

物,细碎的 TiO_2 和粘土的混合物。

[0026] 在成型以后,将挤出物或压制体有利地在 $80-150^\circ\text{C}$ 下干燥 1-16 个小时,以及在 $300-500^\circ\text{C}$ 下煅烧 1-16 小时。与活化一样,煅烧还可以直接在加氢胺化反应器中进行。

[0027] 催化剂一般以 H 形式使用。然而,还可以对催化剂进行各种改性以增加选择性、操作寿命和可能的催化剂再生的次数。

[0028] 催化剂的一种改性包括将未成型催化剂用碱金属如 Na 和 K,碱土金属如 Ca 和 Mg,过渡金属如 Mn、Fe、Mo、Cu、Zn、Cr,贵金属和 / 或稀土金属如 La、Ce 或 Y 掺杂。

[0029] 在催化剂的一个有利的实施方案中,将成型和煅烧的催化剂放入到流动管中,并例如使处于溶解形式的上述金属的卤化物、乙酸盐、草酸盐、柠檬酸盐或硝酸盐在 $20-100^\circ\text{C}$ 下通过该管。这种离子交换可以例如对氢 (H)、铵盐或碱金属形式的催化剂进行。

[0030] 将金属施加于催化剂上的另一可能的方式是用例如上述金属的卤化物、乙酸盐、草酸盐、柠檬酸盐、硝酸盐或氧化物的水溶液或醇溶液浸渍沸石材料。

[0031] 离子交换和浸渍之后都可以进行干燥,并且如果需要的话进行煅烧。金属掺杂的催化剂用氢气和 / 或水蒸气的后处理可以是有利的。

[0032] 改性催化剂的另一可能的方法是用酸如盐酸 (HCl)、氢氟酸 (HF)、磷酸 (H_3PO_4)、硫酸 (H_2SO_4)、草酸 ($\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$) 或它们的混合物处理成型或未成型的多相催化材料。

[0033] 一个特别的实施方案包括在催化剂粉末成型之前用氢氟酸 (0.001-2 摩尔,优选 0.05-0.5 摩尔) 在回流下处理 1-3 小时,在过滤并洗涤之后,催化剂粉末通常在 $100-160^\circ\text{C}$ 下进行干燥和在 $400-550^\circ\text{C}$ 下进行煅烧。

[0034] 另一特别的实施方案包括多相催化剂用粘结剂成型后的 HCl 处理。在这里,多相催化剂一般用 3-25% 浓度,特别是 12-20% 浓度的盐酸在 $60-80^\circ\text{C}$ 的温度下处理 1-3 小时,随后洗涤,在 $100-160^\circ\text{C}$ 下干燥和在 $400-550^\circ\text{C}$ 下煅烧。

[0035] 改性催化剂的另一可能的方法是与铵盐如 NH_4Cl 交换,或与单胺、二胺或多胺交换。在这里,用粘结剂成型的多相催化剂一般在 $60-80^\circ\text{C}$ 下用 10-25% 浓度、优选大约 20% 浓度的 NH_4Cl 溶液以 1 : 15 的多相催化剂 / 氯化铵溶液重量比连续交换 2 小时,然后在 $100-120^\circ\text{C}$ 下干燥。

[0036] 可以对含铝催化剂进行的另一种改性方法是脱铝,其中部分铝原子被硅置换,或例如通过水热处理减少催化剂的铝含量。在水热脱铝之后,有利地用酸或络合剂萃取以除去所形成的非晶格铝。铝被硅置换可以通过例如 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 或 SiCl_4 进行。Y-沸石脱铝的实例可以在 Corma 等人的 *Stu. Surf. Sci. Catal.* 37 (1987), 第 495-503 页中找到。

[0037] 催化剂可以作为具有例如 1-4mm 直径的挤出物,或作为具有例如 3-5mm 直径的丸剂用于烯烃的加氢胺化。

[0038] 反应器单元通常是反应器,优选是具有内件的竖式装置。这些内件的构造满足使相对较冷或相对较热的反应混合物以逆向间接热接触的方式彼此传输。

[0039] 例如,该内件可被构造成该竖式装置中的管束或分隔板。

[0040] 特别有利地对内件进行设计使得反应混合物的热传递路径为 3-15mm,特别是 5-10mm。

[0041] 在这里,在管束结构变体中的热传递路径相当于管的内径,在具有分隔板的变体中相当于两个连续的分隔板之间的距离。

[0042] 下面通过实施例说明本发明。

[0043] 以模拟的方式,对于在沸石催化剂上,在 280 巴的反应压力下和绝热的反应条件下由异丁烯和铵制备叔丁胺的方法中,在不冷却反应混合物的条件下(用于比较),和通过在通过反应器的反应混合物的流路的中部导入反应混合物并且与在流路的前半部循环通过反应器的反应介质间接热交换(相当于本发明),可实现的异丁烯的最大转化率进行比较。

[0044] 进料流的输入温度在每种情况下是转化率最佳化的,即计算每种情况下可以达到最大转换率的输入温度。对比方法的进口温度为 253℃,根据本发明方法的进口温度为 245℃,相比于在根据本发明方法情况下 16.8%的转换率,对比方法中达到了 15.8%的异丁烯转换率。