

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07D487/08

/(C07D487/08,24

1:00,241:00)

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97123116.8

[45]授权公告日 2000年10月18日

[11]授权公告号 CN 1057529C

[22]申请日 1997.11.14 [24]颁证日 2000.7.14

[21]申请号 97123116.8

[30]优先权

[32]1996.11.15 [33]US[31]751143

[73]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 J·G·桑蒂斯特班 黎鸿昕

J·N·阿尔莫

[56]参考文献

EP3137583 1989.5.3 C07D295/02

审查员 陈真

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 使用表面酸性减活化的沸石催化剂生产三
亚乙基二胺

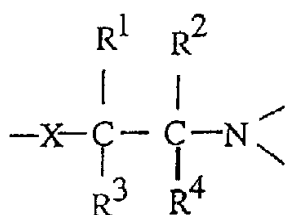
[57]摘要

通过于高温下,使乙醇胺、亚乙基胺、哌嗪或吗啉经
过硼碳烷硅酮型沸石制备 三亚乙基二胺的方法,其特征
在于使用已经用螯合剂(它能够形成螯合剂-铝复合
物)水溶液预处理的,以氢或铵形式的 ZSM-5 沸石。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 通过于高温下,使胺类化合物经过硼碳硅烷酮型沸石制备三亚乙基二胺的方法中,所述胺类化合物在其分子中具有由下列通式表示的部分:



其中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立为氢原子或具有1-4个碳原子的烷基, X代表氧或氮,其改进措施包括使用已经用脱铝剂处理的以氨或铵形式的硼碳硅烷酮型沸石。

2. 权利要求1的方法,其中所述脱铝剂为能够形成整合剂-铝复合物的整合剂。

3. 权利要求2的方法,其中所述整合剂为多元羧酸、乙二胺四乙酸、次氨基三乙酸或乙酰丙酮。

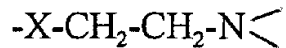
4. 权利要求2的方法,其中所述整合剂为二羧酸。

5. 权利要求2的方法,其中所述整合剂为草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、酒石酸、马来酸和苯二甲酸或它们的混合物。

6. 权利要求5的方法,其中所述脱铝沸石具有二氧化硅/金属氧化物摩尔比为20:1-1000:1。

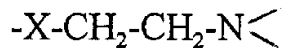
7. 权利要求6的方法,其中所述沸石为ZSM-5、ZSM-8或ZSM-11沸石。

8. 权利要求7的方法,其中所述胺类化合物在其分子中具有由下列通式表示的部分:



其中, X 为氧或氮。

- 5 9.在制备三亚乙基二胺的方法中, 通过使其分子中具有由下列通式表示的胺类化合物于高温下经过硼碳硅烷酮型沸石:



- 10 其中, X 为氧或氮, 其改进措施包括使用已经用能够形成螯合剂-铝复合物的螯合剂预处理的, 以氢或铵形式的 ZSM-5 沸石。

10.权利要求 9 的方法, 其中所述胺类化合物为乙醇胺、异丙醇胺、亚乙基胺、哌嗪或吗啉。

- 15 11.权利要求 10 的方法, 其中所述脱铝沸石具有二氧化硅/氧化铝摩尔比为 10:1-1000:1。

12.权利要求 11 的方法, 其中所述胺类化合物为一乙醇胺、二乙醇胺、哌嗪或它们的混合物。

13.权利要求 12 的方法, 其中所述螯合剂为二羧酸、乙二胺四乙酸、次氨基三乙酸或乙酰丙酮。

- 20 14.权利要求 13 的方法, 其中所述螯合剂为二羧酸。

15.权利要求 13 的方法, 其中沸石已经用 0.1-5 摩尔浓度的螯合剂的水溶液预处理。

说明书

使用表面酸性减活化的沸石 催化剂生产三亚乙基二胺

5

本发明涉及在高温下，使含氮化合物与沸石接触的三亚乙基二胺（TEDA）的制备方法。

10 用金属硅酸盐从各种胺化合物合成 TEDA 的方法在所述技术领域
中是公知的。

美国专利 3956329 公开了用其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （二氧化硅比氧化铝）
比为 2 ~ 12 之间的未经处理的沸石催化剂，从一些胺类化合物制备
TEDA 的方法。

15 美国专利 4804758 公开了在作为催化剂的硼硅酸盐和/或硅酸铁
沸石的存在下，从某些杂环胺类化合物制备 TEDA 的方法。

美国专利 4966969 和 5041548 公开了使用包含具有二氧化硅/金属
氧化物摩尔比为 12/1 或更高的结晶金属硅酸盐，特别是在有机结晶剂
存在下结晶而得的金属硅酸盐的催化剂，从胺类化合物制备 TEDA 的
方法。

20 欧洲专利 158319 公开了通过使无环的或杂环的胺与未处理的具
有二氧化硅与氧化铝的比率至少为 20 比 1 的高硅沸石接触制备 TEDA
的方法。

欧洲专利 382055 公开了由乙二胺与 0 ~ 200 %（摩尔）哌嗪，利
用铝、硼、镓和/或铁的硅酸盐沸石合成 TEDA 的方法。

25 欧洲专利 423526 公开了从乙二胺—水的混合物制备 TEDA 和哌

嗪的方法，所述反应由具有减弱酸性的硼碳烷硅酮型(pentasil)沸石，即它含有碱金属离子或其中所述沸石骨架的铝已由铁同晶取代的沸石催化。

5 欧洲专利 312734 公开了在具有硼碳烷硅酮结构，特别是 ZSM - 5 的未处理沸石存在下，可以使哌嗪直接转变成 TEDA。

欧洲专利 313753 公开了使用未处理的硼碳烷硅酮型沸石从聚亚乙基聚胺和/或乙醇胺制备 TEDA 和哌嗪的混合物的方法。

下列参考文献公开用螯合剂处理沸石的方法：

10 美国专利 3443795 公开了通过水解后的螯合过程从结晶硅铝酸盐制备含高硅沸石型材料的方法。

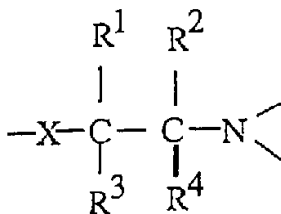
美国专利 4388177 和 5304695 公开了用草酸处理沸石以改善它们用于烃转化反应的催化性质。

15 本发明涉及通过在高温下，使含胺化合物与以氢(H^+)和/或铵(NH_4^+)形式的硼碳烷硅酮型沸石接触，制备 TEDA 的方法。在该方法中所用的沸石催化剂为在其转变成所述 H^+ 或 NH_4^+ 形式以前其表面已经过至少部分脱铝处理的沸石催化剂。脱铝处理可以通过用铝螯合剂处理该沸石的过程完成。

20 该脱铝处理过程使用于酸性催化反应的沸石催化剂的外部至少部分和永久减活化，并惊人地改善了针对 TEDA 生产的选择性。一般用于制备 TEDA 的某些胺化合物，如：乙二胺(EDA)，在沸石催化剂的外部具有非常高的反应活性，因而产生不需要的产物。

作为制备 TEDA 过程所用的原料，可以使用任何在其分子中具有由下列通式所表示的部分的胺类化合物：

5



10

其中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立为氢原子或具有1-4个碳原子的烷基， X 代表氧或氮。适合的胺类化合物的典型实例为乙醇胺，包括一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺；异丙醇胺，包括一异丙醇胺和二异丙醇胺；亚乙基胺，包含乙二胺、二亚乙基三胺和三亚乙基四胺；哌嗪和其衍生物N-羟乙基哌嗪、二羟乙基哌嗪和N-氧乙基哌嗪；吗啉和前述化合物的混合物。

15

在本方法中作为催化剂使用的结晶金属硅酸盐（沸石）具有主要由二氧化硅(Silica; SiO_2)和金属氧化物例如氧化铝(alumina; Al_2O_3)、氧化铁或氧化硼组成的晶体结构。氧化铝为优选的金属氧化物。二氧化硅/金属氧化物的摩尔比为12:1或更高，优选20:1 ~ 1000:1，更优选50:1 ~ 500:1。如果所述二氧化硅/金属氧化物的摩尔比小于12:1，TEDA的收率不合乎需要地低。

20

只要所使用的结晶铝硅酸盐满足上述二氧化硅/氧化铝的摩尔比，对其并没有特殊的限制。优选具有由十元氧环组成的主微孔的结晶铝硅酸盐，尤其属于硼碳烷硅酮型结构的结晶铝硅酸盐，最优选ZSM-5沸石。

在前述专利和参考文献中所介绍的制备合适的硼碳烷硅酮型沸石催化剂的方法对于此领域里的技术人员是众所周知的。另外，合适的硼碳烷硅酮型沸石从许多来源在市场上买到（如：Degussa AG和

CU Chemie Uetikon AG) .

特别优选通过使用有机结晶剂，经水热合成制得的硼碳烷硅酮型的结晶铝硅酸盐。在所述硼碳烷硅酮型中，优选沸石结构为 ZSM - 5，ZSM - 11，ZSM - 8 和 ZSM - 5/ZSM - 11 - 中间体，特别优选
5 ZSM - 5 .

经脱铝处理后，使用以其氢形式(H^+)和/或其铵形式(NH_4^+)的沸石催化剂。

例如，硼碳烷硅酮型结晶铝硅酸盐可通过使用主要由二氧化硅原料，如：胶态二氧化硅、二氧化硅凝胶或硅酸盐例如水玻璃和氧化铝
10 原料，如：氧化铝的硫酸盐、硝酸盐或羟基酸盐例如硫酸铝和铝酸钠组成的混合物，在缺乏或优选在有机结晶剂如：胺类，例如具有 2 - 5 个碳原子的卤化四烷基铵存在下的水热合成制备的。

在已知方法中，也有在碱金属化合物如：碱金属例如钠等的氢氧化物和卤代物存在下，进行所述水热合成。

15 由这些方法获得的结晶铝硅酸盐一般不具有 H^+ 或 NH_4^+ 形式，而是 H^+ 或 NH_4^+ 被季胺离子和/或碱金属离子（如 Na^+ 等）所替代的形式。因此，必须使所述结晶铝硅酸盐转变成 H^+ 或 NH_4^+ 的形式，这种交换很容易通过已知方法完成。

就脱铝处理而言，例如使制得的铝硅酸盐与 0.1-5 摩尔铝螯合剂
20 [即能形成螯合剂-Al 复合物的螯合剂，例如多元羧酸、乙二胺四乙酸 (EDTA)、次氨基三乙酸和乙酰丙酮(AcAc)]的水溶液在 0 - 100 °C 接触充分的时间以影响部分或全部表面脱铝，其时间例如 0.01-100 小时，优选 0.5-3 摩尔螯合剂溶液在 40 - 90 °C，接触 0.5-5 小时。此接触处理需要使用 5 - 100 毫升水溶液/克沸石。

用作铝-螯合剂的合适的二羧酸包括草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、酒石酸、马来酸和苯二甲酸和这些酸的混合物。也可以使用三羧酸例如柠檬酸和更高级的多元羧酸。

5 据信，所述用螯合剂处理是选择性地与来自所述沸石的结晶表面的铝结合，进行作为酸性部位的铝的减活化，并且其能通过过滤和可选其后用合适的溶剂例如水或有机溶剂洗涤而除去。该处理过程可以与其它常规技术例如用蒸汽和无机化合物的化学处理相结合进行。

为将经螯合剂处理沸石的碱金属离子转变成 H^+ 或 NH_4^+ 的形式，其中通常使用的方法为：用铵盐水溶液如硝酸铵和硫酸铵处理所述碱金属盐型的结晶铝硅酸盐，形成铵盐型结晶铝硅酸盐。然后，在空气中，于 $300 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ ，优选 $400 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧所述铵盐型结晶铝硅酸盐，得到 H^+ 形式结晶沸石。

15 尽管本发明所用的沸石优选为 H^+ 和/或 NH_4^+ 形式，但是，只要能达到本发明的目的，所述 H^+ 和/或 NH_4^+ 可部分由其它阳离子如：碱金属、碱土金属、稀土金属、过渡金属及氧化物等代替。

本发明的催化剂可以以任何需要的形式如：粉末、颗粒、细条、球状和片状形式使用。此催化剂可自身结合或与粘合剂如二氧化硅、二氧化钛、氧化锆一起压制。如果将氧化铝、天然粘土和/或这些物质的混合物与所述沸石混合，那么首先应该用脱铝剂处理该沸石。可与
20 所述沸石催化剂复合的天然粘土包括蒙脱土和高岭土系列。这些粘土可以以原开采未加工形式或经初煅烧、酸处理或化学修饰的形式使用。

在所有上述的矿物质中，优选低酸度物质如二氧化硅或氧化锆，因为它们阻止了由活性更强的物质如氧化铝引起的不想要的副反应。

然而，通过化学修饰改变它的酸性可以改进氧化铝的性能。

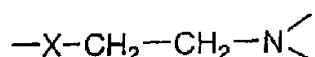
沸石与矿物质的相对比例可以在较宽范围内变化，其组成中的沸石含量在 10 - 98 % (重量) 范围内，更常见的范围为：50 - 90 % (重量)。

5 根据本发明的方法，通过使用所述沸石催化剂，使作为原料的分子中具有如下通式：



或优选具有下列通式代表的基团的胺类化合物在压力为 0.001-200 大气压(0.1-20000 kpa)，优选 0.01-10 大气压(1-1000 kPa)下进行反应可有效地获得目的 TEDA：

15



其中，上述二通式中的 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立为氢原子或具有 1-4 个碳原子的烷基，X 代表氮或氧。

20 所述胺类化合物反应是通过使其在上述特定压力下与所述沸石催化剂接触完成的。反应条件如：反应温度、反应时间和原料/催化剂的比例不能无条件地确定，因为它们随胺类化合物类型、沸石催化剂的类型、反应压力等而变化。通常选择的反应温度在 100 - 450 °C 的范围内，优选 300 - 400 °C。

所述反应进行的方式可为分批、半连续或连续方式。在连续反应

情况下, WHSV (重时空速) 并不重要, 但通常在 0.01-10 小时⁻¹ 范围内. 根据温度确定优选的 WHSV. 例如在 300 °C 下, WHSV 为 0.02-2 小时⁻¹, 在 350 °C 下它为 0.1-5 小时⁻¹.

在以胺类化合物作为原料的反应中, 可用惰性气体, 如: 氢、氮、水蒸气或烃类化合物或用惰性溶剂如: 水和惰性烃类化合物稀释该胺类化合物. 通过使用这些稀释剂, 可适当地控制此反应.

实施例 1

制备 HZSM - 5

将 40 克 NaZSM-5 样品 (从 Degussa AG 获得, Modul 180) 与 800 毫升 1.0 摩尔浓度的 NH₄NO₃ 水溶液发生交换反应. 过滤其固体, 用去离子水洗, 并在 110 °C 干燥得到 NH₄ - ZSM - 5. HZSM - 5 由使 NH₄ - ZSM - 5 在 500 °C 煅烧而得.

实施例 2

制备草酸处理的 HZSM - 5

通过用 500 毫升的 2 摩尔草酸的水溶液在约 80 °C 下, 处理 15 克实施例 1 的 ZSM - 5 催化剂 5 小时以制备草酸处理的 ZSM - 5 样品, 然后将其冷却到室温. 过滤其固体, 用去离子水洗, 除去过量的草酸, 并在 150 °C 干燥 2 小时. 检验所生成的催化剂, 以便用于实施例 4 和 6 中所介绍的 TEDA 的合成.

20

实施例 3 和 4

由 MELA/PIP 合成 TEDA

反应于大气压下和 350 °C 在活塞式流动反应器中进行. 用 ISCO 泵将包含 3.8% (重量) MELA/11% (重量) PIP/85.2% (重量) 水的一乙醇胺/哌嗪 (MELA/PIP) 的水溶液加入所述反应器中. 其流速 (表示为

WHSV=每小时每克沸石的有机进料克数)为 0.2 小时⁻¹。以 NH₃/MELA 摩尔比为 3/1 同时将氨加入所述反应器中。在实施例 3 和 4 中使用未处理和草酸处理的 ZSM-5 催化剂, 由 MELA/PIP 原料混合物合成 TEDA 的所得的结果分别示于表 1 中。

5

实施例 5 和 6

由 MELA/DELA 合成 TEDA

反应于大气压下和 350 °C 在活塞式流动反应器中进行。用 ISCO 泵将包含 11% (重量) MELA/19% (重量) PIP/70% (重量) 水的 MELA/DELA 的水溶液加入所述反应器中。其流速(表示为 WHSV=每小时每克沸石的有机进料克数)为 0.52 小时⁻¹。以 NH₃/MELA 摩尔比为 2/1 同时将氨加入所述反应器中。在实施例 5 和 6 中使用未处理和草酸处理的 ZSM-5 催化剂, 由 MELA/DELA 原料混合物合成 TEDA 的所得的结果分别示于表 1 中。

10

表 1

| 实施例 | 来自实施例的催化剂 | 草酸处理 | 转化率(%) | | 转化率(%) | | TEDA 摩尔选择性(%) |
|-----|-----------|------|--------|-----|--------|------|---------------|
| | | | MELA | PIP | MELA | DELA | |
| 3 | 1 | 否 | 100 | 72 | - | - | 10 |
| 4 | 2 | 是 | 72 | 69 | - | - | 30 |
| 5 | 1 | 否 | - | - | 43 | 53 | 19 |
| 6 | 2 | 是 | - | - | 36 | 49 | 25 |

15

表 1 中数据清楚地显示用草酸处理 ZSM-5 沸石对 TEDA 选择性的

有益的作用。

工业应用

本发明提供使用沸石催化剂由胺类化合物制备 TEDA 的改进措施。