



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103664649 B

(45) 授权公告日 2015.06.10

(21) 申请号 201310674922.6

(22) 申请日 2013.12.10

(73) 专利权人 陕西省石油化工规划设计院
地址 710054 陕西省西安市西延路 61 号

(72) 发明人 齐永红 宫飞祥 刘彦婷

(74) 专利代理机构 西安永生专利代理有限责任
公司 61201

代理人 高雪霞

(51) Int. Cl.

C07C 215/08(2006.01)

C07C 213/02(2006.01)

审查员 温国永

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种从乙二醇出发制备一乙醇胺的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从乙二醇出发制备一乙醇胺的方法,反应体系由乙二醇、液氨、氢气组成,催化剂是以氧化铝、二氧化硅、活性炭、分子筛中的一种或几种为载体,负载活性组分 Ru、Ni、Pd、Pt、Co、Mo、Fe、Mn、Sn、Zn、B 中的至少两种,乙二醇和液氨在催化剂的作用下可高活性高选择性的转化为一乙醇胺,并副产乙二胺、哌嗪等。本发明操作简单,一乙醇胺收率高。

1. 一种从乙二醇出发制备一乙醇胺的方法,其特征在于:以乙二醇、液氨、氢气为原料,在催化剂存在下,200~350℃反应1~6小时,反应压力为3~18MPa,液氨与乙二醇的摩尔比为5~30:1,氢气与乙二醇的摩尔比为0.01~0.3:1,催化剂的加入量是乙二醇质量的1%~10%;

上述的催化剂是以氧化铝、二氧化硅、活性炭、分子筛中的任意一种为载体,负载活性组分Ru、Pd、Pt、Co、Mo、Fe、Sn、Zn中的至少两种,活性组分的总负载量是催化剂质量的0.1%~20%。

2. 根据权利要求1所述的从乙二醇出发制备一乙醇胺的方法,其特征在于:所述的催化剂的活性组分是Pt、Ru和Co,其中Pt的负载量为1%,Ru与Pt的摩尔比为1:1,Co与Pt的摩尔比为2:1,以乙二醇、液氨、氢气为原料,230~270℃反应2~5小时,反应压力为5~9MPa,液氨与乙二醇的摩尔比为15~25:1,氢气与乙二醇的摩尔比为0.05~0.3:1,催化剂的加入量是乙二醇质量的2%~10%。

3. 根据权利要求1所述的从乙二醇出发制备一乙醇胺的方法,其特征在于:所述的催化剂的活性组分是Pd和Ru,其中Pd的负载量为1%,Ru与Pd的摩尔比为1:1,以乙二醇、液氨、氢气为原料,290~330℃反应1~3小时,反应压力为8~11MPa,液氨与乙二醇的摩尔比为15~30:1,氢气与乙二醇的摩尔比为0.1~0.3:1,催化剂的加入量是乙二醇质量的2%~10%。

4. 根据权利要求1所述的从乙二醇出发制备一乙醇胺的方法,其特征在于:所述的催化剂的活性组分是Ru、Sn和Fe,其中Ru的负载量为1%,Ru与Sn、Fe的摩尔比为1:1:1,以乙二醇、液氨、氢气为原料,200~250℃反应3~5小时,反应压力为10~12MPa,液氨与乙二醇的摩尔比为20~30:1,氢气与乙二醇的摩尔比为0.05~0.3:1,催化剂的加入量是乙二醇质量的1%~10%。

5. 根据权利要求1所述的从乙二醇出发制备一乙醇胺的方法,其特征在于:所述的催化剂的活性组分是Pt、Mo和Sn,其中Pt的负载量为1%,Mo与Pt的摩尔比为2:1,Sn与Pt的摩尔比为1:2,以乙二醇、液氨、氢气为原料,200~230℃反应3~6小时,反应压力为13~15MPa,液氨与乙二醇的摩尔比为6~20:1,氢气与乙二醇的摩尔比为0.01~0.2:1,催化剂的加入量是乙二醇质量的2%~10%。

6. 根据权利要求1~5任意一项所述的从乙二醇出发制备一乙醇胺的方法,其特征在于:所述的催化剂采用常规的沉淀法、浸渍法或水热法制备而成。

一种从乙二醇出发制备一乙醇胺的方法

技术领域

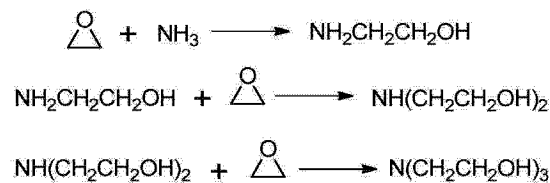
[0001] 本发明属于乙醇胺的制备技术领域,具体涉及一种以乙二醇和氨为原料制备一乙醇胺的方法。

背景技术

[0002] 乙醇胺是一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺的总称。它作为环氧乙烷的重要衍生物之一,是氨基醇中最重要的产品,产量约占氨基醇总产量的 90% ~ 95%,广泛应用于表面活性剂、气体净化、液体防冻、印染、医药、农药、建筑以及军工等领域。

[0003] 目前,乙醇胺的生产主要是在水为催化剂的条件下,环氧乙烷与氨反应生成一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺的混合物。生成的三种乙醇胺的比例主要由环氧乙烷和氨的比例确定。反应如下所示:

[0004]



[0005] 此通用方法的最大优势在于工艺简单,但是此方法的最大缺陷就是对原料乙烯和环氧乙烷依赖严重,同时乙醇胺生产装置地点的选择以及原料供应等也严重受到限制。

[0006] 从原煤出发制备乙二醇,再通过对其胺化的工艺路线制备乙醇胺可以避免上述缺陷。但是从乙二醇出发制备乙醇胺的方法还很少有报道,迄今,在乙二醇胺化反应制备乙醇胺的研究中,只有专利 200780005568.0 报道了乙二醇催化胺化制备乙醇胺的相关研究工作。此工艺采用两端反应工艺,第一阶段在氢化胺化催化剂上进行反应,第二阶段使用钨和钴为主的负载型催化剂,在压力 200bar、温度 150 ~ 170℃ 的反应条件下,乙二醇的转化率最高为 42.6%。此方法存在反应压力高、乙二醇转化率低等缺陷。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题在于克服现有乙醇胺制备方法存在的问题,提供一种以乙二醇和氨为原料制备一乙醇胺的方法。

[0008] 解决上述技术问题所采用的技术方案是:以乙二醇、液氨、氢气为原料,在催化剂存在下,200 ~ 350℃ 反应 1 ~ 6 小时,反应压力为 3 ~ 18MPa,液氨与乙二醇的摩尔比为 5 ~ 30:1,氢气与乙二醇的摩尔比为 0.01 ~ 0.3:1,催化剂的加入量是乙二醇质量的 1% ~ 10%。

[0009] 上述的催化剂是以氧化铝、二氧化硅、活性炭、分子筛中的任意一种或两种以上为载体,负载活性组分 Ru、Ni、Pd、Pt、Co、Mo、Fe、Mn、Sn、Zn、B 中的至少两种,活性组分的负载量是催化剂质量的 0.1% ~ 20%,催化剂可以采用本领域所熟悉的常规催化剂制备方法制备而成,如:沉淀法、浸渍法、水热合成法或上述方法的结合。

[0010] 上述催化剂的活性组分是 Pt、Ru 和 Co 时,其中 Pt 的负载量为 1%,Ru 与 Pt 的摩尔

比为 1:1, Co 与 Pt 的摩尔比为 2:1, 从乙二醇出发制备一乙醇胺的优选条件为:以乙二醇、液氨、氢气为原料, 230 ~ 270℃ 反应 2 ~ 5 小时, 反应压力为 5 ~ 9MPa, 液氨与乙二醇的摩尔比为 15 ~ 25:1, 氢气与乙二醇的摩尔比为 0.05 ~ 0.3:1, 催化剂的加入量是乙二醇质量的 2% ~ 10%。

[0011] 上述催化剂的活性组分是 Pd 和 Ru 时, 其中 Pd 的负载量为 1%, Ru 与 Pd 的摩尔比为 1:1, 从乙二醇出发制备一乙醇胺的优选条件为:以乙二醇、液氨、氢气为原料, 290 ~ 330℃ 反应 1 ~ 3 小时, 反应压力为 8 ~ 11MPa, 液氨与乙二醇的摩尔比为 15 ~ 30:1, 氢气与乙二醇的摩尔比为 0.1 ~ 0.3:1, 催化剂的加入量是乙二醇质量的 2% ~ 10%。

[0012] 上述催化剂的活性组分是 Ru、Co 和 Ni 时, 其中 Ru 的负载量为 1%, Ru 与 Co、Ni 的摩尔比为 1:1:1, 从乙二醇出发制备一乙醇胺的优选条件为:以乙二醇、液氨、氢气为原料, 250 ~ 270℃ 反应 2 ~ 4 小时, 反应压力为 6 ~ 11MPa, 液氨与乙二醇的摩尔比为 10 ~ 20:1, 氢气与乙二醇的摩尔比为 0.01 ~ 0.3:1, 催化剂的加入量是乙二醇质量的 1% ~ 10%。

[0013] 上述催化剂的活性组分是 Ru、Sn 和 Fe 时, 其中 Ru 的负载量为 1%, Ru 与 Sn、Fe 的摩尔比为 1:1:1, 从乙二醇出发制备一乙醇胺的优选条件为:以乙二醇、液氨、氢气为原料, 200 ~ 250℃ 反应 3 ~ 5 小时, 反应压力为 10 ~ 12MPa, 液氨与乙二醇的摩尔比为 20 ~ 30:1, 氢气与乙二醇的摩尔比为 0.05 ~ 0.3:1, 催化剂的加入量是乙二醇质量的 1% ~ 10%。

[0014] 上述催化剂的活性组分是 Pt、Mo 和 Sn 时, 其中 Pt 的负载量为 1%, Mo 与 Pt 的摩尔比为 2:1, Sn 与 Pt 的摩尔比为 1:2, 从乙二醇出发制备一乙醇胺的优选条件为:以乙二醇、液氨、氢气为原料, 200 ~ 230℃ 反应 3 ~ 6 小时, 反应压力为 13 ~ 15MPa, 液氨与乙二醇的摩尔比为 6 ~ 20:1, 氢气与乙二醇的摩尔比为 0.01 ~ 0.2:1, 催化剂的加入量是乙二醇质量的 2% ~ 10%。

[0015] 本发明从乙二醇出发制备一乙醇胺的方法, 具有高的乙二醇转化率和一乙醇胺收率。

具体实施方式

[0016] 下面结合实施例对本发明进一步详细说明, 但本发明不限于这些实施例。

[0017] 实施例 1

[0018] 按液氨与乙二醇的摩尔比为 15:1、氢气与乙二醇的摩尔比为 0.1:1, 向 200mL 的间歇式高压反应釜中加入 24.8g (0.4mol) 乙二醇、1g Pt-Ru-Co/Al₂O₃, 充氮气换气 3 次后, 向间歇式高压反应釜内充入氢气至 0.5MPa, 再用计量泵向上述体系中打入 102g (6mol) 液氨, 升温至 250℃, 用氮气调节反应釜内压力至 8MPa, 反应 3 小时后冷却、取样, 样品采用安捷伦 7890A 气相色谱进行分析 (HP-1 毛细管色谱柱, FID 检测器), 乙二醇的转化率为 58%, 一乙醇胺的收率为 38%。

[0019] 本实施例的催化剂 Pt-Ru-Co/Al₂O₃ 通过常规浸渍法制备而成, 载体 Al₂O₃ 采用商品化的, Pt 的负载量为 1%, Ru 与 Pt 的摩尔比为 1:1, Co 与 Pt 的摩尔比为 2:1。

[0020] 实施例 2

[0021] 本实施例的反应温度为 270℃, 其它条件与实施例 1 相同, 乙二醇的转化率为 65%, 一乙醇胺的收率为 37%。

[0022] 实施例 3

[0023] 本实施例的反应温度为 350℃,其它条件与实施例 1 相同,乙二醇的转化率为 93%,一乙醇胺的收率为 18%。

[0024] 实施例 4

[0025] 本实施例中,按照液氨与乙二醇的摩尔比为 25:1,用计量泵向反应体系中打入 170g (10mol) 液氨,其它条件与实施例 1 相同,乙二醇的转化率为 73%,一乙醇胺的收率为 46%。

[0026] 实施例 5

[0027] 本实施例中,按照氢气与乙二醇的摩尔比为 0.2:1,充氮气换气 3 次后向间歇式高压反应釜内充入氢气至 1MPa,其它条件与实施例 1 相同,乙二醇的转化率为 61%,一乙醇胺的收率为 39%。

[0028] 实施例 6

[0029] 本实施例中,按照液氨与乙二醇的摩尔比为 25:1、氢气与乙二醇的摩尔比为 0.1:1,向 200mL 的间歇式高压反应釜中加入 24.8g (0.4mol) 乙二醇、2gPt-Ru-Co/Al₂O₃,充氮气换气 3 次后,向间歇式高压反应釜内充入氢气至 0.5MPa,再用计量泵向上述体系中打入 170g (10mol) 液氨,其它条件与实施例 1 相同,乙二醇的转化率为 85%,一乙醇胺的收率为 51%。

[0030] 实施例 7

[0031] 按照液氨与乙二醇的摩尔比为 20:1、氢气与乙二醇的摩尔比为 0.1:1,向 200mL 的间歇式高压反应釜中加入 24.8g (0.4mol) 乙二醇、2g Ru-Co-Ni/Al₂O₃ 催化剂,充氮气换气 3 次后,向间歇式高压反应釜内充入氢气至 0.5MPa,再用计量泵向上述体系中打入 136g (8mol) 液氨,升温至 270℃,用氮气调节反应釜内压力至 8MPa,反应 3 小时,乙二醇的转化率为 71%,一乙醇胺的收率为 41%。

[0032] 本实施例催化剂 Ru-Co-Ni/Al₂O₃ 的制备方法与实施例 1 相同,其中 Ru 的负载量为 1%,Ru 与 Co 的摩尔比为 1:1,Co 与 Ni 的摩尔比为 1:1。

[0033] 实施例 8

[0034] 按照液氨与乙二醇的摩尔比为 20:1、氢气与乙二醇的摩尔比为 0.1:1,向 200mL 的间歇式高压反应釜中加入 24.8g (0.4mol) 乙二醇、2g Ru-Sn-Fe/Al₂O₃,充氮气换气 3 次后,向间歇式高压反应釜内充入氢气至 0.5MPa,再用计量泵向上述体系中打入 204g (12mol) 液氨,升温至 220℃,用氮气调节反应釜内压力至 11MPa,反应 3 小时,乙二醇的转化率为 65%,一乙醇胺的收率为 34%。

[0035] 本实施例催化剂 Ru-Sn-Fe/Al₂O₃ 的制备方法与实施例 1 相同,其中 Ru 的负载量为 1%,Ru 与 Sn 的摩尔比为 1:1,Sn 与 Fe 的摩尔比为 1:1。

[0036] 实施例 9

[0037] 按照液氨与乙二醇的摩尔比为 18:1、氢气与乙二醇的摩尔比为 0.1:1,向 200mL 的间歇式高压反应釜中加入 24.8g (0.4mol) 乙二醇、2g Pt-Mo-Sn/Al₂O₃,充氮气换气 3 次后,向间歇式高压反应釜内充入氢气至 0.5MPa,再用计量泵向上述体系中打入 122.4g (7.2mol) 液氨,升温至 220℃,用氮气调节反应釜内压力至 13MPa,反应 3 小时,乙二醇的转化率为 75%,一乙醇胺的收率为 53%。

[0038] 本实施例催化剂 Pt-Mo-Sn/Al₂O₃ 的制备方法与实施例 1 相同,其中 Pt 的负载量为

1%, Mo 与 Pt 的摩尔比为 2:1, Sn 与 Pt 的摩尔比为 0.5:1。

[0039] 实施例 10

[0040] 按照液氨与乙二醇的摩尔比为 25:1、氢气与乙二醇的摩尔比为 0.1:1, 向 200mL 的间歇式高压反应釜中加入 24.8g (0.4mol) 乙二醇、2g Pd-Ru/Al₂O₃, 充氮气换气 3 次后, 向间歇式高压反应釜内充入氢气至 0.5MPa, 再用计量泵向上述体系中打入 122.4g (7.2mol) 液氨, 升温至 310℃, 用氮气调节反应釜内压力至 9MPa, 反应 3 小时, 乙二醇的转化率为 89%, 一乙醇胺的收率为 23%。

[0041] 本实施例催化剂 Pd-Ru/Al₂O₃ 的制备方法与实施例 1 相同, 其中 Pd 的负载量为 1%, Ru 与 Pd 的摩尔比为 1:1。

[0042] 上述实施例中的催化剂载体 Al₂O₃ 也可用二氧化硅、活性炭或分子筛替换, 这些载体负载活性组分 Ru、Ni、Pd、Pt、Co、Mo、Fe、Mn、Sn、Zn、B 中的至少两种, 得到的催化剂都可用于本发明, 以上列举的仅是本发明的具体实施例子, 本领域普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形均在本发明的保护范围内。