



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102227258 A

(43) 申请公布日 2011. 10. 26

(21) 申请号	200980148180. 5	(51) Int. Cl.	
(22) 申请日	2009. 10. 06		<i>B01J 21/12</i> (2006. 01)
(30) 优先权数据			<i>B01J 23/70</i> (2006. 01)
	61/195, 455 2008. 10. 06 US		<i>B01J 23/755</i> (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日			<i>C07C 209/00</i> (2006. 01)
	2011. 05. 31		<i>B01J 23/889</i> (2006. 01)
(86) PCT申请的申请数据			<i>B01J 37/02</i> (2006. 01)
	PCT/US2009/005473 2009. 10. 06		<i>B01J 35/10</i> (2006. 01)
(87) PCT申请的公布数据			<i>B01J 35/00</i> (2006. 01)
	W02010/042161 EN 2010. 04. 15		
(71) 申请人	联合碳化化学品及塑料技术公司		
	地址 美国密歇根		
(72) 发明人	斯蒂芬·W·金 斯特凡·K·米劳		
(74) 专利代理机构	中科专利商标代理有限责任 公司 11021		
	代理人 陈平		

权利要求书 1 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

包括酸性混合金属氧化物作为载体的低金属
(镍和铈) 催化剂组合物

(57) 摘要

本发明提供由载体部分和催化剂部分组成的
催化剂组合物。载体部分包含酸性混合金属氧化
物, 所述酸性混合金属氧化物包含过渡型氧化铝
和第二金属氧化物。过渡型氧化铝可以包含与其
它过渡相, 或 α 或 γ 氧化铝组合的 δ 或 θ 氧化
铝。第二金属氧化物的重量百分比小于氧化铝的
重量百分比。催化剂部分是催化剂组合物的 25 重
量% 以下并且由镍和铈组成。基于催化剂组合物
总重量, 催化剂部分包含镍的量在 2 至 20 重量%
范围内, 并且在催化剂部分中没有硼。

1. 一种催化剂组合物,所述催化剂组合物包含:
 - (a) 载体部分,所述载体部分包含酸性混合金属氧化物,所述酸性混合金属氧化物包含过渡型氧化铝和第二金属氧化物;和
 - (b) 催化剂部分,所述催化剂部分包含镍和铈,其中:
所述第二金属氧化物的重量百分比小于氧化铝的重量百分比,
所述催化剂部分是所述催化剂组合物的 25 重量%以下,
基于催化剂组合物总重量,所述催化剂部分包含镍的量在 2 至 20 重量%的范围内,并且
在所述催化剂部分中没有硼。
2. 根据权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述过渡型氧化铝包含 δ 氧化铝,并且可以任选还包含 γ 、 θ 或 α 氧化铝中的一种或多种。
3. 根据权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述过渡型氧化铝包含 θ 氧化铝,并且可以任选还包含 γ 或 α 氧化铝中的一种或多种。
4. 根据权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述第二金属氧化物选自硅、镧、镁、锆、硼、钛、铈、钨和铈。
5. 根据权利要求 4 的催化剂组合物,其中所述第二金属氧化物包含硅。
6. 根据权利要求 1 的催化剂组合物,其中基于所述载体部分的重量,所述载体部分包含所述第二金属氧化物的量在 5 重量%至小于 50 重量%的范围内。
7. 根据权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述载体部分是具有 1/8 英寸 (3.175mm) 以下直径的挤出物;或具有 3mm 以下直径的球;或具有 1/8 英寸 (3.175mm) 以下直径的三叶。
8. 根据权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述载体部分具有外表面,并且其中将所述催化剂部分沉积为所述载体部分的所述外表面上的壳。
9. 根据权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述镍和铈以 3 : 1 至 14 : 1 范围内的重量比存在于所述催化剂部分中。
10. 根据权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述组合物还包含选择性助催化剂,所述选择性助催化剂以 0.5 : 1 以下的助催化剂 / 镍重量比存在。
11. 用于使反应物化合物氨基交换的方法,所述方法包括使所述反应物化合物与权利要求 1 所述的催化剂组合物接触的步骤,其中所述反应物化合物被氨基交换成胺化产物。
12. 根据权利要求 11 的方法,其中所述反应物化合物是 EDA 并且所述胺化产物是 DETA。
13. 根据权利要求 12 的方法,其中 DETA 存在于含有 PIP 的产物混合物中,并且在 25% EDA 转化率时,所述 DETA 与 PIP 之比在 9 : 1 至 13 : 1 范围内。
14. 根据权利要求 11 的方法,其中所述反应物化合物是 EDA 并且所述胺化产物是 TETA。
15. 根据权利要求 14 的方法,其中 TETA 存在于含有 PIP 的产物混合物中,并且在 25% EDA 转化率时,TETA 与 PIP 之比在 0.75 : 1 至约 1.5 : 1 的范围内。

包括酸性混合金属氧化物作为载体的低金属（镍和铈）催化剂组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求具有序号 61/195,455 并且题为“包括酸性混合金属氧化物作为载体的低金属催化剂组合物”(LOW METAL CATALYST COMPOSITIONS INCLUDING ACIDIC MIXED METAL OXIDE AS SUPPORT) 的美国临时专利申请(2008 年 10 月 6 日提交)的权益,所述申请通过引用其全部内容结合在本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及包括低水平金属的催化剂组合物。更具体而言,本发明涉及酸性混合金属氧化物载体上的镍-铈催化剂。酸性混合金属氧化物载体包括过渡型氧化铝。可以在氨基交换反应中使用本发明的催化剂以产生具有更低水平的环状组分的 1,2-亚乙基胺组合物。

背景技术

[0004] 已知直链 1,2-亚乙基胺类用于工业上的许多用途。例如,1,2-乙二胺(EDA)(1,2-二氨基乙烷)是具有类似氨的气味的无色液体形式的强碱性胺。EDA 在化学合成中是广泛使用的构造单元,1998 年生产了大约 500,000,000kg。EDA 大量用于生产许多工业化学品,诸如漂白活性剂、杀真菌剂、螯合剂、塑料润滑剂、织物树脂(textile resin)、聚酰胺树脂和燃料添加剂。二亚乙基三胺(DETA)可以主要用作中间体以制造湿强纸树脂、螯合剂、离子交换树脂、矿石加工助剂、织物柔软剂、燃料添加剂和腐蚀抑制剂。三亚乙基四胺(TETA)具有如作为环氧树脂固化剂,以及生产聚酰胺和油及燃料添加剂这样的主要应用。

[0005] 认可的是,直链聚亚烷基多胺(诸如 EDA、DETA 和 TETA)不具有和环状聚亚烷基胺诸如哌嗪(PIP)相同的工业应用和需要。因而,可以期望的是开发在形成直链聚亚烷基多胺中具有足够选择性的方法,以产生所需直链多胺(例如,DETA)与 PIP 之比相对高的胺组合物。

[0006] 产生直链 1,2-亚乙基胺的一种方法是还原氨基化。还原氨基化(又名还原烷基化)涉及将胺或氨与含碳材料反应。还原氨基化涉及将羰基(典型地为酮或醛)转化成胺。典型的人名反应是 Mignonac 反应(1921),涉及酮与氨在镍催化剂上反应,例如,在从苯乙酮开始合成 α -苯乙胺中。

[0007] 还原氨基化产生多种产物,其中一些具有比其它的更大的经济价值,取决于当前的市场要求。例如,单乙醇胺(MEA)的还原氨基化产生更低分子量的直链 1,2-亚乙基胺,诸如 EDA、氨基乙基乙醇胺(AEEA)和 DETA。也形成微小量的更高直链 1,2-亚乙基胺,例如 TETA 和四亚乙基五胺(TEPA)。另外,也形成环状 1,2-亚乙基胺,诸如 PIP、羟乙基哌嗪(HEP)和氨基乙基哌嗪(AEP)。环状 1,2-亚乙基胺趋向于比无环 1,2-亚乙基胺的价值更低。因此,为了最大经济利益,商业还原氨基化方法中使用的催化剂组合物除了是高活性的以外还应当对于所需的胺产物混合物是选择性的。

[0008] 在还原氨基化技术中应当理解,还原氨基化催化剂必须首先在实现反应以前被还原,然后在反应过程期间采用氢气以便保持催化活性和选择性。在反应期间,还原氨基化一般要求添加氨。

[0009] 涉及已经对于产生直链多胺的还原氨基化所描述的催化剂和方法的一个缺点是,它们一般不提供对于 DETA 的高选择性。在这些方法中,在将 MEA 转化率提高以产生更多 DETA 时,PIP 产生变成显著的问题。PIP 可以从 DETA 或 AEEA 的环合形成。已知用贵金属促进的催化剂显示对于 MEA 还原氨基化成 EDA 的活性和选择性提高;然而,产物混合物中高水平的 DETA 同时导致高水平的 PIP。结果,对于改良催化剂仍然存在需要,所述改良催化剂在使产物混合物中形成的 PIP 量最小化的同时提供高的 EDA 和 DETA 选择性。

[0010] 低级脂肪族烷烃衍生物即二醇诸如乙二醇和链烷醇胺诸如 MEA 的还原氨基化是商业上重要的一类方法。为此目的的多种催化剂组合物在文献中存在并且在商业上使用。这些催化剂组合物中的许多种是基于在载体材料上沉积的镍/铈混合物(诸如镍/铈/硼催化剂组合物等)。

[0011] 作为还原氨基化的备选方案,可以通过氨基交换制备直链多胺。氨基交换是氨基从一种化合物转移到另一种化合物,或化合物内部的氨基转位。

[0012] 对于氨基交换公开的许多催化剂是高金属负载的催化剂。具体地,已经采用阮内镍(Raney nickel)催化剂。这些催化剂典型地具有小的粒度,这使得它们在固定床方法中使用困难。为了解决关于小粒径的困难,最近不久的方法已经涉及将催化金属与载体缔合。然而,这样的负载催化剂一般已经包括非常大的催化金属负载,并且这样的高催化金属负载可以产生它自身的缺点。例如,美国专利号 7,053,247(Lif 等)描述了在氧化物载体上含有 26 至 65 重量%的镍的颗粒催化剂。包括这样高水平的催化金属的催化剂组合物可能是自燃的、更加昂贵的,并且看来不对合乎需要的氨基交换产物(例如,DETA)提供高选择性。

[0013] 氨基交换反应典型地在比还原氨基化更低的温度进行。EDA 到 DETA 以及高级多亚乙基多胺(polyethylenepolyamines)的氨基交换方法中的一般问题是这样的事实,所述事实是在中等温度和压力,这些方法可以导致过高比例的环状 1,2-亚乙基胺化合物,诸如 PIP,其要求 EDA 转化率保持得低。

[0014] 发明概述

[0015] 根据本发明的方面,提供了可用于含胺溶液的氨基交换的催化剂组合物。有利地,催化剂组合物可以允许制造合乎需要的产物诸如 EDA 和 DETA,而不生成大量环状产物诸如 PIP 和 AEP。已经发现,根据本发明原理的具有酸性混合金属氧化物载体的催化剂组合物可以在氨基交换反应中提供改善的选择性。这样的改善选择性可以描述为相对于环状多胺优选直链(无环的)多胺。在一些方面中,本发明的催化剂组合物还可以在氨基交换反应中提供改善的活性。例如,在一些实施方案中,本发明的催化剂组合物可以在较低的反应温度使用,在那里可以保持催化剂的活性。而且,本发明的催化剂组合物可以包括更低的金属负载,这可以降低成本。

[0016] 一般而言,本发明提供催化剂组合物,所述催化剂组合物包括包含酸性混合金属氧化物的载体部分,所述酸性混合金属氧化物包括过渡型氧化铝和第二金属氧化物;和包括镍和铈以及任选包括助催化剂的催化剂部分。关于所述载体部分,过渡型氧化铝可以包

括 δ 或 θ 氧化铝,单独地或与另一种过渡相, α 氧化铝,和 / 或 γ 氧化铝组合。第二金属氧化物的重量百分比小于氧化铝的重量百分比。在一些方面中,所述载体部分包括至少 50 重量%的过渡相氧化铝。

[0017] 关于催化剂部分,所述催化剂部分是催化剂组合物的 25 重量%以下,所述催化剂部分包括镍,基于总的催化剂组合物重量,所述镍的量在 2 至 20 重量%范围内,并且在催化剂部分中没有硼。

[0018] 第二金属氧化物可以包括选自周期表的第 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB 族和稀土元素中的至少一种元素。在一些实施方案中,第二金属氧化物选自硅、镧、镁、锆、硼、钛、铌、钨和铈。在一些说明性实施方案中,第二金属氧化物包括硅。

[0019] 在一些方面中,所述载体部分可以包括至少 50 重量%的过渡型氧化铝,或至少 90 重量%的过渡型氧化铝。当存在时,基于氧化铝载体部分的重量,可以以小于 50 重量的量包括 α 氧化铝和 / 或 γ 氧化铝。如本文中论述,可以选择多种氧化铝相的量以提供具有诸如在约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的所需表面积为载体部分。

[0020] 在本发明的一些方面中,基于载体部分的重量,第二金属氧化物可以以 5 重量%至 50 重量%范围内的量存在于载体部分中。在说明性实施方案中,基于所述载体部分的重量,所述载体部分包括的第二金属氧化物的量在 5 重量%至 35 重量%范围内。

[0021] 催化剂组合物的载体部分可以拥有所需的表面积。在一些实施方案中,载体部分具有的表面积在约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,或在约 $40\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $180\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,或在约 $80\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $180\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。另外,载体部分可以拥有尽可能使传质阻力最小化的形态。在一些实施方案中,所述催化剂组合物可以拥有减小传质阻力或使传质阻力最小化的形态。

[0022] 根据发明构思,催化剂部分可以构成所述催化剂组合物的 25 重量%以下。在另外的实施方案中,所述催化剂部分在所述催化剂组合物的 3 重量%至 20 重量%范围内,或在所述催化剂组合物的 5 重量%至 10 重量%范围内。

[0023] 本发明的催化剂组合物包括镍和铈作为催化金属。在一些方面中,所述镍和铈以 3 : 1 至 14 : 1 范围内的重量比存在于催化剂部分中。

[0024] 任选地,所述催化剂组合物还可以包含一种或多种选择性助催化剂以增强催化剂组合物的选择性。当存在时,所述选择性助催化剂可以包括选自周期表的第 IA 族、第 IIA 族、除硼以外的第 IIIA 族、第 IVA 族、第 VA 族、第 VIA 族、第 VIIA 族、第 VIIIA 族、第 IB 族、第 IIB 族和第 IVB 族中的至少一种元素。选择性助催化剂可以以 0 至 0.5 的助催化剂 / 镍重量比存在。

[0025] 在另一个方面中,本发明的催化剂组合物可以在氨基化方法中使用。所述方法包括接触本发明的催化剂组合物以促进反应物氨基化的步骤,以提供胺化产物。在一些情况下,所述氨基化方法是氨基交换方法。特别是,催化剂组合物可以用于方法中以促进 EDA 到 DETA 的氨基交换。

[0026] 本发明也预期制造催化剂组合物的方法,所述催化剂组合物包括:包含酸性混合金属氧化物的载体部分,所述酸性混合金属氧化物包含过渡型氧化铝和第二金属氧化物;和包含镍和铈的催化剂部分。

[0027] 意外地,本发明的催化剂组合物显示对于 EDA 到 DETA 的氨基交换的高活性和选择

性。本发明的催化剂组合物在中等温度和压力是活性的，并且对于所需产物 (DETA) 提供良好选择性，同时使不希望的环境产物包括哌嗪和氨基乙基哌嗪最少化。另外，可以使用极低的氢或不使用氢作为共进料来进行涉及所述催化剂组合物的氨基交换反应。另外，可以将多种胺进料到氨基交换反应以提供多种 1,2-亚乙基胺混合物作为产物。本发明的催化剂组合物因而可以依据反应条件和产生的产物范围提供灵活性。

[0028] 现在将更详细地描述本发明的多个方面。

[0029] 发明详述

[0030] 下面描述的本发明实施方案不旨在是详尽的或将本发明限制到下列详细说明中公开的精确形式。更确切地，选择并描述所述实施方案以便本领域其他技术人员可以知道并理解本发明的原理和实施。本发明旨在涵盖可以包括在如权利要求所限定的本发明范围内的全部备选方案、变体和等价物。

[0031] 在全部说明书和权利要求中，本文中使用的全部百分比都是重量百分比，并且基于催化剂组合物的总重量，除非另有陈述。

[0032] 一般地，本发明涉及在含胺溶液的氨基交换中有用的催化剂组合物。根据本发明原理的催化剂组合物包括通过将至少两种催化有效的氨基交换金属（镍和铈）结合在酸性混合金属氧化物载体上而制备的那些。酸性混合金属氧化物载体包括过渡型氧化铝（氧化铝 Al_2O_3 ）。当和不含有基于过渡型氧化铝的酸性混合金属氧化物载体的类似催化剂相比时，这样的氨基交换催化剂组合物可以提供直链（无环的）产物对环状产物的更高比例。

[0033] 如本文中所述，根据本发明方面的催化剂组合物可以用于以高反应物转化率提供所需的直链 1,2-亚乙基胺。除提供高转化率以外，本发明催化剂组合物还可以提供对于所需直链产物的高选择性。

[0034] 现在将更详细地描述催化剂组合物的特征。

[0035] 在一些方面中，本发明提供用于含胺溶液的氨基交换的催化剂组合物，所述催化剂组合物包括载体部分和催化剂部分。根据本发明的方面，所述载体部分可以包括酸性混合金属氧化物。所述酸性混合金属氧化物可以包括过渡型氧化铝和第二种金属氧化物。在本发明一些方面中，过渡型氧化铝构成所述载体部分的至少 50 重量%。

[0036] 在化学技术百科全书 (*Encyclopedia of Chemical Technology*), 第 2 卷, 第 5 版, Kirk-Othmer (1992, 第 221 页以及随后的页) 中描述了过渡型氧化铝, 或活化的氧化铝, 作为一系列部分羟基化的铝氧化物 (不包括在本质上是无水的 α 氧化铝)。通常, 当含水氧化铝前体被加热时, 羟基被除去, 留下多孔固体结构。随着活化温度升高通过过渡相, 晶体结构变得更加有序, 从而允许通过 X-射线衍射 (以下“XRD”) 鉴别过渡型氧化铝。转换顺序不仅受原材料影响, 而且受结晶度粗度 (coarseness of crystallinity)、加热速率和杂质影响。下列转换通常被接受为当原材料在空气中是粗糙的三水铝石时的转换:

[0037] 三水铝石 \rightarrow 勃姆石 $\rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ 氧化铝。

[0038] 在上面描述的过渡型氧化铝中, 可以将 δ 和 θ 相特别用作根据本发明的催化剂组合物的载体部分。其它有用的氧化铝包括过渡型氧化铝和氧化铝的混合物, 诸如 γ/θ 相, γ/δ 相, δ/θ 相, θ/α 相, 或其组合。

[0039] 可以通过本领域已知的方法使用 X-射线衍射仪表征过渡型氧化铝载体。下表 1 列出对于氧化铝接受的 $2-\theta$ 值, 由 X-射线衍射的粉末衍射标准国际中心的联合委员会

(Joint Committee on Powder Diffraction Standards International Center for X-Ray Diffraction) 所提供：

[0040] 表 1.

[0041]

氧化铝								
γ	19.58	31.94	37.60	39.49	45.79	60.76	66.76	
δ	17.65	19.49	21.82	31.14	32.78	34.74	36.96	39.49
	45.55	46.54	47.57	50.67	60.03	61.35	62.26	64.18
	66.76	67.31	73.33	75.37				
θ	15.5	16.25	19.54	31.509	32.778	34.939	36.743	38.871
	39.911	44.856	46.4242	47.5849	50.6803	51.3931	52.6308	54.5575
	56.7218	58.7033	61.2553	62.3387	64.0501	65.3714	67.4008	
α	25.5	35.4	38.0	43.6	52.8	57.6	63.05	66.7
	68.4							

[0042] 在本发明一些方面中,氧化铝可以以它的最硬和最稳定的同素异形状态 α -氧化铝 (α -氧化铝) 与过渡型氧化铝作为组合使用。在其它实施方案中,氧化铝可以以它的最无定形态 γ -氧化铝与过渡型氧化铝组合使用。然而,在这些情况的任一种下,在氧化铝混合物中,氧化铝的过渡形态是主要的。

[0043] 如上所述, α 氧化铝不被认为是氧化铝的过渡相。更确切地, α 氧化铝是氧化铝的热力学最稳定形态,并且一旦形成,该相是不可逆的。典型地,然后, α 氧化铝不以显著量存在于本发明催化剂组合物的载体部分中。虽然与过渡型氧化铝相比时, α 氧化铝的结晶性是高度特殊的,但是在含有少量 α 氧化铝的混合相中,存在的 α 氧化铝的量不容易定量。然而,由于 α 氧化铝的极低表面积,有用的含有 α 氧化铝的混合相可以由属于本文所描述的表面积范围内的那些表面积来确定。

[0044] 类似地,虽然 γ 氧化铝不被认为是氧化铝的过渡相,但是它也可以存在于载体部分中。与 α 氧化铝一样, γ 氧化铝一般不以显著的量存在于载体部分中。有用的含有 γ 氧化铝的混合相可以由属于本文中其它部分描述的表面积范围中的那些表面积确定。

[0045] 一般而言,过渡型氧化铝被认为是中等表面积载体。根据本发明,包括过渡型氧化铝的载体部分可以具有约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $200\text{m}^2/\text{g}$, 或约 $40\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $180\text{m}^2/\text{g}$, 或约 $80\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $180\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的表面积。

[0046] 如上所述,可以通过将过渡型氧化铝前体材料诸如三水铝石、勃姆石或三羟铝石热处理到所需的相转化温度而获得过渡型氧化铝。处理可以包括将过渡型氧化铝前体热处理成 δ 或 θ 氧化铝形式的过渡型氧化铝,或其组合。其它技术依赖于经由湿式化学处理的直接合成,诸如通过铝醇盐的水解。

[0047] 在另一个实施方案中,可以通过晶种 (seeded) 处理途径形成过渡型氧化铝材料,诸如 PCT/US2005/042048 (“具有受控形态的过渡型氧化铝颗粒材料及其形成处理

(Transitional Alumina Particulate Materials Having Controlled Morphology and Processing for Forming Same)”, Bauer 等) 和美国专利公布号 2008/0003131A1 (“具有受控形态的过渡型氧化铝颗粒材料及其形成处理 (Transitional Alumina Particulate Materials Having Controlled Morphology and Processing for Forming Same)”, Bauer 等) 中所描述。过渡型氧化铝可以作为大量的颗粒材料存在, 其由可以充分分散的、部分附聚的或完全附聚的颗粒组成。在干燥状态下, 颗粒材料可以是粉末形式。该方法一般包括提供悬浮液、溶胶或淤浆中的勃姆石前体和勃姆石种子。可以将悬浮液、溶胶或淤浆热处理 (诸如通过热水处理) 而将勃姆石前体转变成由颗粒或微晶形成的勃姆石颗粒材料。然后对于勃姆石颗粒材料进行热处理以实现多晶型转变成过渡型氧化铝。

[0048] 可以通过在足以引起转变成过渡相氧化铝或过渡相组合的温度煅烧而热处理所述过渡型氧化铝前体。典型地, 可以在大于约 250°C 而低于约 1100°C 的温度进行煅烧或热处理。在小于 250°C 的温度, 转变成最低温度形式的过渡型氧化铝 γ 氧化铝, 一般不会发生。在大于 1100°C 的温度, 所述前体典型地将转变成 α 相。根据某些实施方案, 在大于 400°C 诸如不小于约 450°C 的温度进行煅烧。最大煅烧温度可以小于约 1050°C 或 1100°C, 这些较高温度通常导致相当大比例的 θ 相氧化铝, 过渡型氧化铝的最高温度形式。

[0049] 当旨在形成相当大含量的 δ 氧化铝时, 可以在低于约 950°C 诸如在约 750°C 至约 950°C 范围之内的温度煅烧过渡型氧化铝前体。在一些实施方案中, 可以在高于约 750°C, 或高于约 775°C, 或高于约 800°C 的温度进行煅烧以免转变成占优势的 γ 相氧化铝。

[0050] 可以在包括受控的气体 and 压力环境的多种环境中进行过渡型氧化铝前体的煅烧。因为一般进行煅烧以在前体材料中实现相变并且无化学反应, 并且因为得到的材料主要是氧化物, 所以在大多数情况下不必实施气体和压力环境。

[0051] 典型地, 可以将煅烧进行受控的时期以在批次与批次之间实现可重复的和可靠的转变。煅烧时间一般在约 0.5 分钟至约 60 分钟的范围内, 一般为约 1 分钟至约 15 分钟。

[0052] 一般地, 作为煅烧结果, 用于形成载体部分的氧化铝材料主要 (大于 50 重量%) 是过渡型氧化铝。过渡型氧化铝相的精确构成可以根据不同的实施方案而改变, 诸如过渡相的掺合物。在一些实施方案中, 可以存在占优势量的特定过渡相, 诸如所需过渡相的至少约 50 重量%, 或至少约 60 重量%, 或至少约 70 重量%, 或至少约 80 重量%。在进一步的实施方案中, 过渡型氧化铝可以基本上包括过渡型氧化铝的单相 (例如, 至少 95 重量%, 或至少约 98 重量%, 或甚至高达约 100 重量%的过渡型氧化铝的单相)。如本文所讨论, 可以通过 XRD 确定过渡型氧化铝的一种或多种特定相。

[0053] 适合包含在所述载体部分中的示例性氧化铝包括 δ 相、 θ 相、 γ/δ 相、 γ/θ 相、 δ/θ 相和 θ/α 相。在一些实施方案中, 当 α 氧化铝包括在氧化铝载体部分中时, 它可以以约 49 重量%以下的量存在。在一些实施方案中, 当 γ 氧化铝包括在氧化铝载体部分中时, 它可以以约 49 重量%以下的量存在。在更进一步的实施方案中, 所述载体可以包括下列另外的氧化铝过渡相的一种或多种: κ 、 η 、 ρ 、 x 氧化铝, 及其组合。

[0054] 根据本发明的方面, 将氧化铝与第二金属氧化物结合以提供酸性混合金属氧化物。示例性的第二金属氧化物包括这样的氧化物, 所述氧化物在与氧化铝结合时可以提供足够的表面酸度以作为用于催化剂组合物的载体部分。已知一些二元金属氧化物具有表面酸度并且已经用作固体酸催化剂, 诸如二氧化硅 - 氧化铝和氧化铝 - 氧化硼。可以产生表

面酸度的另外的混合金属氧化物可以使用由 Tanabe 等描述的假设确定。(关于二元金属氧化物表面酸度的新假设 (A New Hypothesis Regarding the Surface Acidity of Binary Metal Oxides), 日本化学会报告 (Bulletin of the Chemical Society of Japan), 47(5): 1064-1066 (1974))。

[0055] 有用的第二金属氧化物包括选自周期表的第 IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB 族和稀土元素的至少一种元素。根据一些实施方案的示例性第二金属氧化物包括硅、镧、镁、锆、硼、钛、铌、钨和铈。在一些实施方案中,第二金属氧化物可以包括硅。

[0056] 酸性混合金属氧化物可以由本领域技术人员制备。这种已知的制备方法包括金属盐的共沉淀、溶胶-凝胶技术、离子交换、机械混合、和初始湿润 (incipient wetness) 或在金属氧化物上沉淀。

[0057] 在载体部分中包括过渡型氧化铝的酸性混合金属氧化物的包含连同低金属负载一起可以提供改善的催化剂组合物。例如,根据本发明的催化剂组合物可以包括意外低(例如,25 重量%以下)浓度的催化金属。需要提供所需活性和选择性的催化剂金属量的减少可以提供显著更低的催化剂成本。意外地,本发明的低金属负载的催化剂组合物展示了对于将 EDA 氨基交换成 DETA 的高活性和选择性。催化剂在中等温度和压力是活性的并且可以提供对于所需产物 (DETA) 的良好选择性,同时使环状产物诸如 PIP 和 AEP 最小化。

[0058] 可以以任何方便的形态提供酸性混合金属氧化物载体部分。载体形状一般将取决于用于进行氨基交换反应的特定装置所需的形状。可以在颗粒、粉末、球、挤出物、丸粒 (pellet) (断开的挤出物)、三叶 (trilobe)、四叶 (quadrilobe)、环和五环 (pentaring) 的形式的载体上制备催化剂组合物。在一些实施方案中,颗粒可以具有延长的形态,其一般可以依据颗粒的长宽比来描述。长宽比是最长尺寸对于垂直于所述最长尺寸的其次最长尺寸的比例。备选地,颗粒可以具有小板形状,其中颗粒一般具有相反的主表面,所述相反的主表面一般是平面的并且一般相互平行。

[0059] 可以依据载体部分尺寸,更具体而言,平均载体部分尺寸进一步描述载体部分的形态。平均载体部分尺寸可以描述为载体材料的最长平均值或长度尺寸。可以通过取多个典型样品并且物理测量在典型样品中发现的载体材料尺寸来确定平均载体部分尺寸。可以通过多种表征技术诸如通过扫描电子显微术 (SEM) 来取这种样品。在一些方面中,可以以挤出物形式提供载体部分。直径范围为约 1/8" (3.175mm) 以下的挤出物可以是有用的,例如在约 1/32" (0.79375mm) 至约 1/8" 的范围内。另一种有用的载体部分形式是三叶。具有约 1/8" 以下直径的三叶可以是有用的,例如在约 1/16" (1.5875mm) 至约 1/8" 的范围内。又一种有用的载体形式是球,诸如具有 3mm 以下直径的球。

[0060] 除形状和平均载体材料尺寸之外,又一个有用的表征载体部分形态的方式是描述载体部分的比表面积。如通过通常可用的 BET 技术测量,酸性金属氧化物络合物可以拥有一定范围的表面积 (m^2/g)。根据本文中实施方案,载体部分可以具有相对高的比表面积,一般不少于约 $10\text{m}^2/\text{g}$, 诸如不少于约 $40\text{m}^2/\text{g}$, 或不少于约 $80\text{m}^2/\text{g}$, 或不少于约 $90\text{m}^2/\text{g}$ 。因为比表面积是颗粒形态以及尺寸的函数,所以实施方案的比表面积一般可以小于约 $200\text{m}^2/\text{g}$, 例如小于约 $150\text{m}^2/\text{g}$, 或小于约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些实施方案中,表面积可以在约 $80\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $180\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0061] 载体部分其它有用的特征包括孔体积（表示为 Hg 侵入值或 N₂ 值），和水吸收（表示为干样品重量的百分比）。示例性的孔体积（Hg 孔对称性）范围是约 0.3cm³/g 至约 1cm³/g。百分比水吸收是较不关键的，因为催化剂部分小于 25% 并且可以使用本领域技术人员所知的初始润湿技术将其容易地结合。所述载体的另一个特征是中位数孔径。再次，相对于本发明的表面积，中位数孔径是较不关键的。另外，孔径分布可以是单峰的或多峰的（例如，双峰的、三峰的，等）。

[0062] 本发明的催化剂组合物包括上面描述的载体部分，和包含镍和铈的催化剂部分。现在将更详细地描述催化剂部分的细节。

[0063] 可以进行多种方法用于将催化剂部分的金属与催化剂载体缔合 / 固定化。在一些实施方式中，通过浸渍将催化剂部分的金属（一起使用的或与一种或多种其它金属一起的镍和铈）与载体部分缔合。浸渍特别适合于该方法，因为使用更低的金属负载。

[0064] 虽然浸渍是制备催化剂载体的一种方式，但是其它方法可用于将催化金属与载体部分缔合。例如，可以通过共沉淀、溶胶 - 凝胶技术、化学气相沉积或离子交换将所述金属沉积在载体材料上。这些备选方法是本领域众所周知的并且如果需要可以用于制备催化剂载体。为了描述将催化金属与载体缔合的方法，将要描述浸渍方法的步骤。

[0065] 作为一般情况，可以进行沉积催化金属的方法以提供具有所需金属量的载体。如本文所用，组合物中催化金属的总量在本文中称为“催化剂部分”，并且催化剂部分的量表示为催化剂组合物的重量百分比。根据本发明，催化剂部分具有的金属的量为催化剂组合物总重量的 25 重量% 以下。可以使用更低量的催化剂部分，诸如催化剂组合物的总重量的约 20 重量% 以下。作为催化剂组合物的 10 重量% 的催化剂组合物具有 10g 的一种催化剂金属或多种催化剂金属的组合，其与 90g 载体缔合。

[0066] 虽然本发明预期包含具有的金属量为 25 重量% 的催化剂部分，但是可以使用更低量的催化剂部分，诸如约催化剂组合物的总重量的 10 重量% 以下。一般地，催化剂部分包括足够的镍和铈以便在氨基化过程诸如氨基交换中使用时提供所需的催化活性。然而，在回顾该公开内容时，将显而易见的是，可以使用更低的量，其将提供经济优点同时仍然提供合乎需要的催化活性和选择性。例如，在一些实施方式中，催化剂部分中的金属（一起使用的或与一种或多种其它金属一起的镍和铈）的量在催化剂组合物的约 3 重量% 至约 20 重量% 的范围内，或在催化剂组合物的约 5 重量% 至约 10 重量% 的范围内。可以使用更低量（低于 3 重量%）的催化剂部分，虽然应当了解，也可能降低催化活性。虽然在一些催化方法中可以接受更低的催化活性，但是其它大多数将受益于更高水平（即，超过约 3 重量%）。

[0067] 催化剂组合物包括催化剂部分，其中硼不存在于催化剂部分中，或者，备选地，仅以非常少的量使用。例如，在许多实施方式中，当催化剂部分固定化在催化剂载体上时，在不包括硼的情况下制备催化剂组合物。催化剂部分中存在的任何硼期望地小于 1 重量%，小于 0.5 重量%，或小于 0.3 重量%。

[0068] 在催化剂组合物的一些制备中，催化剂部分在所述组合物中以预定重量比包括镍和铈的混合物。在一些情况下，组合物中镍和铈的重量比在约 3 : 1 至约 15 : 1 的范围内。在一些方面中，镍以约 23 重量% 至约 2 重量% 范围内的量存在，并且铈以约 7 重量% 至约 0.5 重量% 的范围存在于所述组合物中。在一些方面中，镍以约 5 重量% 至约 8.5 重量% 范

体。可以通过本领域技术人员所知的技术进一步增加另外的一种或多种金属在载体中的结合,诸如增加载体与溶液接触的时间。

[0077] 可以使用多种方法将浸渍溶液施用到载体。例如,溶液可以是施用方法,诸如滴涂(drip application),通过浸入(例如,浸渍),或通过喷雾。在施用期间,可以通过诸如混合、鼓转、搅拌或振荡的方法搅动所述载体。机械设备可用于促进搅动。在施用浸渍溶液期间的搅动可以增加施用于所述载体的浸渍溶液的均匀性。

[0078] 在将全部或部分浸渍溶液施用到载体以后,可以干燥所述载体。在干燥步骤中,将金属盐溶剂化的液体被挥发并从所述载体除去。可以通过将浸渍溶液的挥发性组分充分蒸发的任何技术实现干燥。干燥步骤可以包括煅烧步骤,如本文中进一步论述。如果将浸渍溶液以多于一个步骤施用,则可以进行多个干燥步骤。因此,用于制备催化剂组合物的全过程可以包括施用组合物然后干燥浸渍载体的多个步骤。可以进行沉积然后干燥的步骤直到使用了全部浸渍溶液。

[0079] 典型地,使浸渍载体在高于 100°C 的温度下干燥。升高的温度还可以伴有减压环境以加速从载体除去液体。可以在空气中或在惰性气体诸如氮的存在下干燥所述载体。将干燥进行足以除去浸渍溶液的大多数或全部液体的一段时间。在一些实施方式中,在升高的温度将干燥步骤进行约 1 小时以上的一段时期。

[0080] 制备催化剂组合物的方法还可以包括一个或多个煅烧载体的步骤。一个或多个煅烧载体的步骤可以在没有催化金属的情况下进行,并且任选在催化金属的存在下进行,或两者皆可。

[0081] 在一些实施方式中,在提供煅烧的高热量的情况下,发生浸渍溶液的液体组分的干燥和除去。因此,如本文所用,载体的煅烧符合一个或多个干燥步骤的要求,所述步骤一般在施用浸渍溶液以后进行。另外,煅烧可以导致金属盐转化成氧化物。特定煅烧温度的选择可以取决于使用的盐的分解温度。

[0082] 通常在低于形成催化剂组合物的载体部分所使用的材料熔点的温度进行煅烧。例如,典型地在约 200°C 至约 1200°C 的范围内,并且更典型地在约 300°C 至约 500°C 的范围内进行煅烧。煅烧步骤可以进行 1 分钟至数小时(例如,两或三个小时以上)范围内的一段时间。可以在空气存在下或在惰性气体下进行煅烧。

[0083] 在一些实施方式中,在一个或多个施用浸渍溶液的步骤以后进行煅烧。在已经施用全部浸渍溶液以后,可以将金属负载的载体煅烧更长的一段时间以确保基本上除去浸渍溶液液体。例如,在一些具体实施方式中,以两个或多个步骤将浸渍溶液施用到载体,在每个施用步骤以后,在空气中在约 340°C 进行煅烧约 1 小时,在空气中在约 340°C 最终煅烧约 1 小时。

[0084] 在金属浸渍和煅烧以后,可以还原催化剂组合物,将煅烧步骤中产生的金属氧化物转化成还原金属形式。典型地,将含有金属的载体在氢存在下还原。可以在大约处于与煅烧所用范围相同的范围内的温度将含有金属的载体与氢气接触。还原过程可以进行约 30 分钟至约 24 小时,或更长时间。

[0085] 在还原以后,可以用温和的氧化稳定催化剂组合物。典型的稳定化处理包括将还原的催化剂组合物与氧或二氧化碳接触。例如,在一个实施方式中,将催化剂组合物用约 1% O₂/N₂ 处理。在用于氨基化反应之前,可以用氢活化所述催化剂组合物。

[0086] 在浸渍和干燥 / 煅烧 (任选还原) 以后, 可以任选地在惰性环境中储存或操作催化剂组合物。

[0087] 在一些方面中, 本发明涉及以使含胺溶液的氨基交换的传质阻力减小或最小化的方式制造催化剂组合物的方法。在本领域中已知多种技术以解决负载催化剂中的传质阻力。一些用于解决传质阻力的示例性方法包括: 调节催化剂组合物的形态, 选择催化剂组合物的形式 (例如, 通过在载体表面上提供活性催化剂金属的薄涂层), 和 / 或选择催化剂颗粒尺寸。

[0088] 因此, 在一些实施方案中, 可以控制催化剂组合物的形态以使传质阻力减小或最小化。例如, PCT 公布号 WO 2006/060206 (“具有受控形态的过渡型氧化铝颗粒材料和形成所述材料的方法 (Transitional Alumina Particulate Materials Having Controlled Morphology and Processing for Forming Same), ” Bauer 等) 描述了含有含过渡型氧化铝的颗粒的氧化铝颗粒材料, 所述过渡型氧化铝具有不小于 3 : 1 的长宽比和不少于 110nm 且不大于 1000nm 的平均粒径。描述了多种形状的颗粒, 包括针状颗粒和板状颗粒。

[0089] 在其它实施方案中, 将催化剂部分沉积在多孔载体部分上以便至少将所述活性催化剂金属提供在非常薄的外层或“蛋壳”结构中, 以便使含胺溶液的传质阻力最小化。该催化剂结构也可以降低对于催化剂组合物的活性金属要求, 和 / 或使活性金属与反应溶液内含胺要素的接触最大化。

[0090] 因而, 根据这些实施方案, 有用的催化剂组合物直径可以在约 0.8mm 至约 3.1mm 的范围内; 表面积可以在约 10m²/g 至约 200m²/g 的范围内; 催化活性的金属浓度可以在约 1 重量% 至约 25 重量% 的范围内, 并且可以提供催化剂部分作为载体部分上的薄外壳。

[0091] 美国专利号 5, 851, 948 中描述的方法可以用于产生类似的用于本发明催化剂组合物的“蛋壳”结构。例如, 构成催化剂部分的催化金属 (这里是, 镍和铈) 可以添加到载体部分作为载体部分上的薄外层或壳。催化剂部分的这种小厚度可以受镍和铈盐以及合适的醇和水的载体液体溶液的流动特性、载体部分的孔隙率和表面积、和进入到多孔载体部分中的活性金属液体溶液的扩散速率影响。控制镍和铈在具有低表面张力的醇 - 水载体液体中的流动特性以便最初仅在载体部分外表面上的载体液体中形成镍和铈的“簇” - 型结构。这种“簇”型结构的形成是由于活性镍和铈的离子和醇载体液体的分子之间的化合价差异, 并且这种较大的“簇”有效阻止活性金属穿透进入到载体材料的较小尺寸的孔中。在随后用于制造催化剂的干燥、还原和煅烧步骤期间, 将载体液体破坏并除去以便仅活性金属保留在载体部分上的薄的外部“蛋壳”结构中的均匀分散部位。适合的醇载体液体可以包括乙醇、甲醇和异丙醇。

[0092] 仅在载体部分外表面上的薄层或壳中沉积活性金属诸如镍和 / 或铈的这个技术有利地在催化剂外表面上提供活性金属的高局部浓度, 在那里它容易地被反应溶液中含胺化合物接触。美国专利号 5, 851, 948 (Chuang 等, “负载催化剂和用于挥发性有机物的催化氧化方法 (Supported Catalyst and Process for Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds)”) 中描述的技术根据该发明的这些实施方案可以是教导性的。

[0093] 催化金属还可以根据由 Komiyama 等描述的技术沉积在载体部分的表面上 (“多孔催化剂: 氧化铝上的镍的浸渍中的浓度分布 (Concentration Profiles in Impregnation of Porous Catalysts: Nickel on Alumina) ” 催化杂志 (J. of Catalysis) 63,

35-52(1980))。利用由 Komiyama 等描述的原理,可以通过将载体部分用催化金属(例如,镍)的水溶液浸渍而形成催化剂组合物中的径向浓度分布。根据本发明,可以与甲酸镍一起使用碱以实现镍在氧化铝载体上的表面沉积。更具体而言,通过将氧化铝载体用甲酸镍($\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和氨水共浸渍,已经将 pH 对于吸附的影响用于实现镍的表面浸渍。结果是镍在氧化铝载体上表面沉积。这些原理可以进一步适用于包括多于一种催化金属(例如,钴、镍和/或铜中的多于一种)的催化剂组合物。

[0094] 在更进一步的实施方案中,可以通过对于载体部分选择合乎需要的粒度来控制内部传质阻力。如欧洲专利申请号 EP 1249440A1(“制备直链烷基苯的方法”,Wang 等)中所论述,可以调节催化剂粒度和孔隙率两者以提供所需的转化率和催化稳定性。

[0095] 在使用中,加入催化剂组合物以促进氨基化反应,诸如氨基交换方法。可以根据下列因素的一个或多个来确定用于促进氨基化反应的催化剂组合物的量:反应物类型和量、反应器(反应容器)构造、反应条件(诸如温度、时间、流率和压力)、转化到所需一种或多种产物的程度、和所需的选择性(即,所需产物与不需要的产物之比)。催化剂组合物以足够的催化量存在于反应区中以使所需反应能够发生。

[0096] 催化剂组合物可以用于促进氨基交换反应,诸如低级脂肪族烷烃衍生物的氨基交换。在一个例举性实施方式中,催化剂组合物用于促进将 1,2-乙二胺(EDA)氨基交换成二亚乙基三胺(DETA)。所述方法的一般反应显示如下:

[0097]



[0098] 现在将描述催化剂组合物的用途,所述催化剂组合物对于 EDA 氨基交换成 DETA 具有更大特异性。EDA 是具有类似氨的气味无色液体并且具有 60.103g/摩尔的摩尔质量,0.899g/cm³ 的密度,9°C 的熔点,116°C 的沸点。EDA 可混溶在水中并且可溶于大多数极性溶剂中。

[0099] 反应混合物(即,反应的输出)中发现的产物包括氨基交换的产物,其中二亚乙基三胺(DETA)是许多实施方式中的所需产物。还可以发现三亚乙基四胺(TETA),其由 DETA 与 EDA 的进一步反应所产生。以类似方式形成的更高级的多胺也可以存在于反应产物混合物中。哌嗪也是氨基交换产物,其合乎需要地以更低的量存在于一些实施方式中。在反应混合物中也形成氨基乙基哌嗪(AEP)。反应产物也可以包括未反应的 1,2-乙二胺、氨(其在氨基交换反应中除去)和氢。

[0100] 通常使反应混合物中的产物经历分离步骤。在分离步骤中,通过分馏将氢和氨(低分子量化合物)与未反应的 1,2-乙二胺和氨基交换产物分离。一般将氢和 1,2-乙二胺返回到工艺中。

[0101] 可以选择操作条件以提供所需的转化率,已经显示所述转化率影响对于所需产物的选择性。特别是,建立条件以提供 EDA 的某一转化率,得到所需的对 DETA 的选择性。为了本发明的目的,“EDA 转化率”指的是作为反应结果的损失的反应物(例如,EDA)的总重量百分比。转化率可以根据诸如反应物、催化剂、方法条件等因素而改变。在许多实施方案中,转化率(例如,EDA 的)是至少约 10%,并且合乎需要地是小于约 50%,并且在一些实施方式中,在约 20%至约 40%的范围内。可以选择反应温度以提供所需程度的转化率,其

在本文中进一步论述。在一些实施方式中,所需的 EDA 转化率是约 25%。

[0102] 为了本发明的目的,“选择性”指的是形成所需氨基交换产物诸如 DETA 所转化的一种或多种反应物的重量百分比。在一些实施方式中,对于 DETA 的百分比选择性是约大于 50%,大于 65%,诸如在约 65%至约 75%的范围内。类似于转化率,选择性将根据包括一种或多种反应物的转化率、进料反应物、催化剂、方法条件等因素而改变。

[0103] 还可以依据混合物中两种产物的重量比限定反应产物混合物。典型地,可用于评价反应混合物品质的比例是所需产物与不需要的产物之比(例如,DETA/PIP),或所需产物与不同的所需产物的之比(例如,DETA/TETA)。例如,可以在 EDA 转化率为 25%时依据 DETA 与哌嗪(DETA/PIP)的重量比描述反应产物的混合物。在一些实施方式中,将本发明的催化剂组合物用于氨基交换反应中,以提供 DETA/PIP 比例为约 9 : 1 以上,约 10 : 1 以上,约 11 : 1 以上,约 11.5 : 1 以上,或约 12.0 : 1 以上,诸如在约 9 : 1 至约 13 : 1、或约 10 : 1 至约 13 : 1、或约 11 : 1 至约 13 : 1、或约 11.5 : 1 至约 13 : 1、或约 12 : 1 至约 13 : 1 的范围内。

[0104] TETA 对于 PIP 的重量比也可以用于确定所述反应的选择性。在一些实施方式中,将本发明的催化剂组合物用于氨基交换反应中以在 EDA 转化率为 25%时提供 TETA/PIP 比例为约 0.75 : 1 以上,约 0.8 : 1 以上,或约 0.9 : 1 以上,1 : 1 以上,约 1.1 : 1 以上,约 1.2 : 1 以上,或约 1.3 : 1 以上,或约 1.4 : 1 以上,诸如在约 0.75 : 1 至约 1.5 : 1、约 0.8 : 1 至约 1.5 : 1、约 0.9 : 1 至约 1.5 : 1、或约 1 : 1 至约 1.5 : 1 的范围内。

[0105] 使用本发明的催化剂组合物,可以使用任何适合的方法和反应设备进行氨基交换。例如,可以使用连续法、半连续法、分批法或这些方法的组合进行氨基交换。使用本发明催化剂组合物的氨基交换方法可以在具有加热部件(feature)的常规高压设备中进行。所述设备可以具有一个或多个导致反应物和/或催化剂在设备中运动的部件,诸如搅拌器或泵。可以使用多种反应器设计,诸如搅拌釜、固定床、淤浆、或流动床反应器。可以将反应器设计用于液相、气相、多相或超临界条件。

[0106] 在一些实施方式中,将反应物(例如,EDA)提供到包括催化剂组合物的反应床作为流,所述流具有连续的流动。反应物进料可以是向上流的或向下流的。还可以使用优化活塞流的反应器中的设计特征。来自反应区的流出物也是包含进料流(诸如 EDA)的未反应组分和反应产物(DETA)的流。在一些实施方式中,液体 EDA 设定在进入催化剂床的向上流的方向上。在一些实施方式中,建立流率以提供在约 5gmol/hr/kg 催化剂至约 50gmol/hr/kg 催化剂范围内的空间速度,例举性空间速度为约 15gmol/hr/kg 催化剂。

[0107] 可以在几乎没有或没有氢的情况下进行氨基交换反应。然而,作为任选组分,氢气可以在氨基交换反应期间存在。在一些情况下,氢可以促进反应产物的产生,并且抑制或减少催化剂中毒。如果需要,可以在氨基交换反应器之前和/或之内以足以影响催化剂活性和产物选择性的量包括氢。基于液体进料,氢的例举量包括 0.001 至 10.0 摩尔%。氢气源可以任选地与 1,2-亚乙基胺源合并,并且进料到氨基交换反应器。

[0108] 任选地,可以使用氨通过抑制不需要的反应来影响选择性。

[0109] 一般地,氨基交换过程的反应温度落入约 110°C 至约 180°C 的范围内,并且在所需实施方式中,使用约 130°C 至约 160°C 范围内的反应温度。在全部反应过程中,温度可以变化,并且可以波动高达约 30%,或高达约 20%的起始温度。可以选择反应温度以提供所需

的转化速率。在许多实施方式中,选择温度以提供相对低的转化速率。

[0110] 典型的反应压力在约 200psig 至约 2000psig,约 400psig 至约 1000 的范围内,并且在一些所需实施方式中,压力是约 600psig。

[0111] 本发明的催化剂组合物可被用于在列出并且标题如下的专利受让人的申请的任何一个中所描述的方法中:

[0112] 美国临时申请序号 61/195,404,题为“在多相催化剂体系上通过 1,2-乙二胺 (EDA) 和其它 1,2-亚乙基胺的连续氨基交换选择性制造二亚乙基三胺 (DETA) 和其它所需的 1,2-亚乙基胺的方法 (A PROCESS TO SELECTIVELY MANUFACTURE DIETHYLENETRIAMINE(DETA)AND OTHER DESIRABLE ETHYLENAMINES VIA CONTINUOUS TRANSAMINATION OF ETHYLENEDIAMINE(EDA), AND OTHER ETHYLENEAMINES OVER A HETEROGENEOUS CATALYST SYSTEM)”,2008 年 10 月 6 日以 Petraitis, David M. 等的名义提交;

[0113] 美国临时申请序号 61/195,405,题为“从环氧乙烷和氨制造乙醇胺和 1,2-亚乙基胺的方法,及相关方法 (METHODS FOR MAKING ETHANOLAMINE(S)AND ETHYLENEAMINE(S) FROM ETHYLENE OXIDE AND AMMONIA,AND RELATED METHODS)”,2008 年 10 月 6 日以 David Do 等的名义提交;

[0114] 美国临时申请序号 61/195,412,题为“制造环状的 N-氨基官能三胺的方法 (METHODS OF MAKING CYCLIC, N-AMINO FUNCTIONAL TRIAMINES)”,2008 年 10 月 6 日以 Stephen W. King 的名义提交;和

[0115] 美国临时申请序号 61/61/195,454,题为“制造 1,2-亚乙基胺的方法 (METHOD OF MANUFACTURING ETHYLENEAMINES)”,2008 年 10 月 6 日以 Petraitis,David M. 等的名义提交。

[0116] 另外,这些共同未决申请中描述的试剂和 / 或方法可以通过参考结合以进一步描述本发明催化剂组合物的用途。

[0117] 此申请的方面涉及列出并且标题如下的以下专利受让人的申请:

[0118] 美国临时专利申请序号 61/195,434,题为“低金属负载的、氧化铝载体的催化剂组合物和氨基化方法 (LOW METAL LOADED, ALUMINA SUPPORTED, CATALYST COMPOSITIONS AND AMINATION PROCESS)”,2008 年 10 月 6 日以 Stephen W. King 等的名义提交。

[0119] 现在将参考下列非限制性实施例描述本发明。

实施例

[0120] 仅为了说明目的包括下列实施例,并且本发明范围决不限于实施例中陈述的具体 Ni/Re 催化剂组合物的用途或者限于 EDA 作为被氨基化的低级脂肪族烷烃衍生物用途。使用与本文描述的本发明范围一致的其它催化剂组合物和衍生物可以实现类似结果。

[0121] 除非另外注明,使用下列一般化程序制备催化剂组合物。将金属(镍和铈)的前体盐溶解在 70-80°C 水中以形成浸渍溶液。将浸渍溶液的终体积调节为等于载体浸渍次数所需的吸附体积,并且前体盐的量是为了给出实施例中提供的金属组合物而计算的那些。在每种情况下,通过添加适量的浸渍溶液将载体浸渍到初始湿度,并且轻柔搅拌直到全部液体被吸附。然后将样品放在马弗炉中并在 340°C 在空气中煅烧 1 小时,或者如实施例中另外

所说明。当载体已经冷却时,进行另外的浸渍直到已经添加全部溶液。在每一浸渍以后进行在 340°C 的煅烧步骤。

[0122] 本领域技术人员将容易理解,用浸渍溶液浸渍可以任选在一、二、四个以上初始润湿施用中进行,如通过这样的变量所指示,所述变量诸如销售前体的溶解度、要浸渍载体的孔隙率、和金属所需的重量负载。

[0123] 在使用之前,通过使温度以 3°C / 分钟斜线上升到 230°C,在该温度保持 1 小时,然后以 3°C / 分钟斜线上升到 340°C,并且保持 3 小时,将催化剂组合物在氢中还原,或者如实施例中另外说明。容许将催化剂组合物在氢下冷却至环境温度,其后将它们通过添加氮中 1% 氧的流动流来稳定直到放热曲线终止。决不容许放热曲线超过约 70°C。

[0124] 将催化剂组合物作为挤出物、球、丸粒或三叶(如在实施例中说明)在小管状反应器中测试 1,2-乙二胺(EDA)氨基交换成二亚乙基三胺(DETA),如下所述。

[0125] 由具有 1.75cm 内径和约 76cm 全长的 316- 不锈钢管组成的管状反应器用于一种或多种 1,2-亚乙基胺进料的氨基交换。典型地,将 50 克催化剂组合物装填到管的中央部,使用玻璃珠填充催化剂颗粒之间的空隙空间。将玻璃棉塞用于将催化剂床保持就位。

[0126] 在每种情况下,通过使大约 45slph 氢通过床,在 180°C 和大气压将已还原和稳定的催化剂组合物活化大约 18 小时。然后通常使反应器系统处于 600psi 和表中指定的温度同时仍然在氢下。在反应器出口的电动机阀(motor valve)用于控制系统压力。

[0127] 当在指定反应条件下时,以大约 15gmole/kg 催化剂 / 小时的一种或多种 1,2-亚乙基胺进料速率将一种或多种 1,2-亚乙基胺和任选的氨泵送到反应器中。在通过预热器之前,将氢以约 3slph 的流率引入到一种或多种 1,2-亚乙基胺流中。在通过保持在反应器温度的预热器以后,将混合物经由向上流传递到反应器中催化剂床组合物上。压力控制阀的下游,将反应混合物传递进入到接收器中,在那里以半分批方式收集产物。液体产物在环境温度在接收器中浓缩,容许将氨和氢闪蒸去。然后通过毛细管气相色谱法分析浓缩样品。在 130-210°C 的温度范围内测试每种催化剂组合物以确定转化率对于选择性的影响。

[0128] 典型地将每种催化剂组合物在 145°C -175°C 范围内的三至七个不同温度测试,以确定转化率对于选择性的影响。对由此获得的转化率和选择性数据进行曲线拟合,并且得到的等式用于计算在 25% EDA 转化率时的选择性。为了在相同 EDA 转化率时比较催化剂选择性,在实施例 1 和 2 中使用这些 25% 转化率值。压力和 EDA、NH₃ 和氢进料速率全部保持恒定。

[0129] 对于每种催化剂测定 25% EDA 转化率所需要的温度。所述数据说明,根据本发明方面的方法以高达 14.20 的 DETA/PIP 比例得到胺组合物。

[0130] 实施例 1

[0131] 在实施例 1A-1U 的每一个中,在氧化铝-二氧化硅载体上含有 6.8 重量% Ni、1.8 重量% Re 的催化剂组合物用于将 EDA 氨基交换成 DETA。对于实施例 1W,催化剂组合物在氧化铝-二氧化硅载体上包括 6.8 重量% Ni 和 0.9Re。对于实施例 1X,催化剂组合物在氧化铝-二氧化硅载体上包括 6.8 重量% Ni 和 0.5Re。催化剂具有变化的载体组成、表面积、形状和直径尺寸,如表 2 中所注明。通过以上描述的方法在管状反应器中测试催化剂组合物。

[0132] 显示在表 2 中的结果表明,根据本发明一些方面的催化剂组合物既可以提供高活

性也可以提供高 DETA 选择性。数据表明, Ni/Re 在酸性混合金属氧化物(例如, 过渡型氧化铝/二氧化硅)载体上对于经由氨基交换反应的 DETA 的选择性(表示为 DETA/PIP 的比例)可以是优选的催化剂组合物。另外, 数据说明, 将硼添加到催化剂组合物可以对于 DETA 选择性具有负面影响(见实施例 1V)。另外, 所述数据显示, 使用 1/16" 载体对比 1/8" 载体(见实施例 1A 和实施例 1U)可以改善选择性(表示为 DETA/PIP 的比例)。使用 1/16" 三叶(实施例 S)也给出最好的选择性(ETA/PIP)。这些结果可能归因于使扩散阻力最小化。

[0133] 比较例 2

[0134] 根据本发明的某些方面, 根据实施例 1 中描述的方法制备催化剂组合物 2A、2H 和 2I。

[0135] 为了比较目的, 从商业来源获得实施例 2B 至 2G。如表 3 中所示, 实施例 2B 是阮内镍(Raney Ni), 并且实施例 2C-2G 包括在多个载体上的高 Ni 或高 Co 催化剂。实施例 2H 的载体包括 γ 氧化铝/二氧化硅载体, 作为 1/8" 挤出物提供。实施例 2I 的载体包括非过渡态氧化铝(二氧化硅/氧化铝)以 1/16" 挤出物形式作为所述载体的部分。如表 3 中所示, 结果表明比较样品的活性(EDA 转化率)和 DETA 选择性(ETA : PIP)比用实施例 2A(其根据本发明的方面制备)获得的那些差。与商业获得的实施例 2B-2G 相比, 用根据本发明制备的较低金属载体观察到改善的选择性。

[0136] 在考虑本说明书时或从本文中公开的本发明的实施, 本发明的其它实施方案对于本领域技术人员将是显而易见的。在不背离由下列权利要求指出的本发明真正范围和精神的情况下, 本领域技术人员可以对于本文中描述的原理和实施方案进行多种省略、修改和改变。将本文中引用的全部专利、专利文件和公布通过参考并入本文, 如同单独并入。提供本文中引用的专利、专利文件和公布, 仅关于它们在本申请提交日期之前的公开内容。本文中什么也不被解释为承认: 本发明人没有被授权借助于在先发明使这种公开提前。

[0137]

表 2

实施例	金属	载体	载体 SA (m ² /g)	温度, °C	对 DETA 的%选 择性	DETA/ PIP
1A	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	氧化铝(θ)/二氧化硅(80:20) 1/16" 挤出物	151	134	69.50	12.41
1B	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	γ 氧化铝 1/8" 挤出物	250	159	66.21	6.48
1C	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	θ 氧化铝 1/16" 挤出物	127	160	67.15	9.36
1D	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	γ 氧化铝 1/16" 三叶挤出物	250	158	65.99	6.39
1E	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	γ 氧化铝 1/16" 球	160	161	68.60	9.16
1F	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	过渡型氧化铝 1/8" 三叶挤出物	145	159	65.48	7.29
1G	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	过渡型氧化铝 1/8" 丸粒	145	157	68.29	9.91
1H	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	过渡型氧化铝 1/16" 球	120	160	66.45	9.02
1I	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	过渡型氧化铝 1/16" 三叶挤出物	80	159	67.37	10.36
1J	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	氧化铝(γ)/二氧化硅(90:10) 1/8" CDS 挤出物 (extr)	245	165	58.61	3.35
1K	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	氧化铝(δ)/二氧化硅 (90:10) 1/8" CDS 挤出物 (extr)	134	151	68.31	9.88
1L	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	高纯度二氧化硅 1/16" 挤出物	140	147	65.10	6.90
1M	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	二氧化硅/氧化铝 (98:2) 1/16" 挤出物	68	148	66.91	8.16
1N	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	γ 氧化铝 1/8" 挤出物	250	159	66.21	6.48
1O	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	高纯度氧化铝 1/16" 挤出物	98	175	60.58	4.60
1P	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	二氧化钛 1/16" 挤出物	45	170	64.91	8.18
1Q	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	δ/θ 混合氧化铝 1.6 mm 球	77	162	66.86	9.64
1R	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	δ/θ 混合氧化铝, 具有 1.2% La ₂ O ₃	103	162	66.77	8.49
1S	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	氧化铝 (δ/θ) 二氧化硅 (70:30) 1/16" 三叶	90	144	69.30	14.20
1T	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	氧化铝 (θ)/二氧化硅 (80:20) 1/8" 挤出物	107	136	67.09	10.48
1U	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	氧化铝 (θ)/二氧化硅 (80:20) 1/8" 挤出物	149	140	70.11	11.85

[0138]

1V	Ni/Re/B (8.0/2.1/1.7 重量%)	氧化铝 (θ)/二氧化硅 (80:20) 1/8" 挤出物	107	148	68.06	8.76
1W	Ni/Re (6.8/0.9 重量%)	氧化铝 (θ)/二氧化硅 (80:20) 1/8" 挤出物	107	146	68.34	11.63
1X	Ni/Re (6.8/0.5 重量%)	氧化铝 (θ)/二氧化硅 (80:20) 1/8" 挤出物	107	150	66.65	7.84
1Y	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	氧化铝 (θ)/二氧化硅 (50:50) 1/8" 挤出物	147	144	69.97	11.21
1Z	Ni/Re (6.8/1.8 重量%)	氧化锆/二氧化硅 (75:25) 1/16" 挤出物	130	147	68.44	9.26

[0139]

表 3

实施例	金属	载体	温度, °C	对 DETA 的%选 择性	DETA/PIP
2A	Ni/Re(6.8/1.8 重量%)	氧化铝(θ)/二氧化硅(80:20) 1/16"挤出物	134	69.50	12.41
2B	Ni (50 重量%)	Grace-Davison 阮内镍 5886 固定床, Ni-Al 8-12 目	186	57.70	5.33
2C	Ni (50 重量%)	Sud-Chemie C46-8-03 氧化铝上的 Ni, 1/16"三叶	147	67.03	9.40
2D	Ni (48 重量%)	Engelhard Ni-0750-E, γ 氧化铝上的 Ni, 1/8"挤出物	144	63.82	5.92
2E	Co/Zr(54/2 重量%)	硅藻土上的 Sud-Chemie G-67, 1/8"挤出物	138	61.17	5.16
2F	Co (14.5 重量%)	DeGussa γ 氧化铝上 14.5%Co 1mm 挤出物	148	66.19	8.26
2G	Ni (50 重量%)	Sud-Chemie C46-7-03, 二氧化硅-氧化铝(2:1)上的 Ni, 1/16"三叶	137	66.88	10.17
2H	Ni/Re(6.8/1.8 重量%)	氧化铝(γ)/二氧化硅(90:10) 1/8" CDS 挤出物(extr)	165	58.61	3.35
2I	Ni/Re(6.8/1.8 重量%)	二氧化硅/氧化铝(98:2) 1/16"挤出物	148	66.91	8.16