

钛硅分子筛催化乙醇胺合成 三乙烯二胺工艺研究

尚会建^{1,2}, 王力伟¹, 李 慧¹, 徐志伟¹, 郑学明¹

(1. 河北科技大学 化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018;

2. 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:在自制的小型反应器上以钛硅分子筛(TS-1)为催化剂,乙醇胺为原料,对合成三乙烯二胺工艺进行研究,考察了温度、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{MEA})$ 对反应的影响。研究表明,以TS-1为催化剂,温度为340℃,水/乙醇胺摩尔比为3.5,乙醇胺的转化率达90%以上,三乙烯二胺的选择性达62.57%。同时通过对反应产物的成分分析,推测了乙醇胺合成三乙烯二胺的反应机理。

关键词:三乙烯二胺;乙醇胺;分子筛

中图分类号:TQ426.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)02-0110-03

Intermolecular condensation of monoethanolamine to 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane over TS-1 catalysts

SHANG Hui-jian^{1,2}, WANG Li-wei¹, LI Hui¹, XU Zhi-wei¹, ZHENG Xue-ming¹

(1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The synthesis process of 1,4-diazabicyclo(2,2,2) octane (TEDA) by reaction of monoethanolamine is studied in the fixed-bed catalytic reactor in the presence of TS-1. The influences of temperature and concentration of water are investigated. The conversion of monoethanolamine is more than 90% and the selectivity of TEDA is up to 62.57% under the following condition: 340℃ of the temperature and up to 3.5 of $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{MEA})$ ratio. The possible reaction mechanism is also discussed.

Key words: TEDA; monoethanolamine; zeolite

三乙烯二胺(TEDA)是聚氨酯工业中应用最广泛且用量最大的叔胺类发泡催化剂,其系列产品广泛用于聚氨酯软泡、硬泡、半硬泡、弹性体及涂料等各种制品^[1]。此外,其各种衍生物还可用作腐蚀抑制剂、乳化剂及其他多种用途。三乙烯二胺还是农药生产引发剂和无氰电镀添加剂等。

三乙烯二胺合成工艺研究曾是有机合成领域的重要课题之一,原料主要为环状胺及其衍生物或直链胺及其衍生物。以哌嗪及其衍生物合成三乙烯二胺大大提高了转化率和选择性^[2],但是成本较高,目前也主要停留在实验室阶段,目前工业化生产三乙烯二胺多以乙二胺为原料,但成本较昂贵,副产物复杂。乙醇胺以其低廉的价格而成为研究的重点。早期催化剂主要是磷酸盐或有机酸^[3],反应需在高温下进行,并且产率较低。近年来三乙烯二胺制备技术的重点主要集中在相关催化剂的筛选和制备方面^[4],并且取得了长足的发展,ZSM-5分子筛由于特殊的孔道结构、可调的酸性种类和强度,使其在催化反应中表现出较高的活性和选择性^[5]。以ZSM-

5或改性ZSM-5为催化剂合成三乙烯二胺的研究也主要集中在以乙二胺为原料^[6],催化剂的研究主要集中在ZSM-5^[7]、离子液体^[8];近来有报道称以乙二胺为原料,以TS-1或改性的TS-1为催化剂合成了三乙烯二胺^[9-10],但以乙醇胺为原料的研究还较少。

笔者在常压下,以乙醇胺、去离子水、氨水为原料,以钛硅分子筛为催化剂,在自制的固定床反应器上合成三乙烯二胺,同时,考察了温度、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{MEA})$ 因素对反应转化率和选择性的影响。

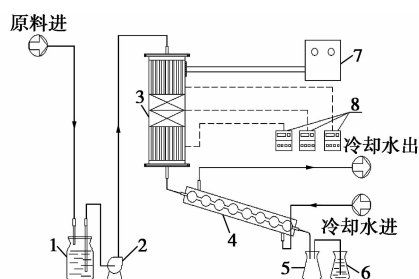
1 实验部分

1.1 实验原料

乙醇胺(MEA)、正丙醇:分析纯,天津市红岩化学试剂厂生产;氨水:石家庄试剂厂生产;去离子水、催化剂TS-1:自制。哌嗪、三乙烯二胺:化学纯,合佳保健品有限公司生产。

1.2 催化反应

自制的固定床连续催化反应器如图1所示。



1—原料瓶;2—进料泵;3—管式反应器;4—球形冷凝管;
5—收集瓶;6—尾气吸收瓶;7—电加热装置;8—温控仪

图1 催化反应装置

以长30 cm,管径 $\phi 22$ mm(壁厚1 mm)的不锈钢管为固定床反应器,装填40 g 催化剂,石英砂为保温材料,电热丝加热,温控仪控制反应温度,蠕动泵先通入去离子水0.5 h,再泵入反应原料,原料经预热气化后进入固定床反应器。产物经冷凝器收集到收集瓶中,待反应稳定之后,取产物在气相色谱上进行分析。

1.3 分析方法

采用GC-7700气相色谱仪FID检测器进行分析,SE-30石英毛细管柱,气化室温度为 260°C ,柱箱温度为 90°C ,检测器温度为 280°C 。乙醇胺、哌嗪、三乙烯二胺等组分采用标样对照定性,内标法定量,内标物为正丙醇。

1.4 催化剂表征

对自制催化剂TS-1进行了表征,催化剂的XRD分析结果表明,在 $2\theta = 7.88^{\circ}$ 、 8.8° 、 23.06° 、 23.88° 、 24.36° 、 45° 有明显的衍射峰,这与改进经典法的报道一致^[11];而表征非骨架钛的 $2\theta = 25.4^{\circ}$ 峰不明显,同时在 $2\theta = 24.36^{\circ}$ 的单衍射峰表明,钛原子都是以四面体的形式存在,为正交对称晶系,在 $2\theta = 27.4^{\circ}$ 也不存在表征金红石型特征峰,说明TS-1分子筛具有典型的MFI拓扑结构,并且钛原子都以四面体的形式存在于骨架中,无非骨架钛存在。

FT-IR表征能够获得分子筛骨架分子结构等信息,在 450 、 550 、 800 、 1110 、 1220 cm^{-1} 出现强烈的吸收峰。结合XRD分析可见,分子筛中确实具有MFI结构,该吸收峰的位置和强度与改进经典法一致^[11]。在 960 cm^{-1} 出现表征钛原子进入骨架的特征指纹峰。

2 结果与讨论

2.1 温度对反应的影响

反应中各物质的量之比为 $n(\text{NH}_3):n(\text{H}_2\text{O})$:

$n(\text{MEA}) = 0.5:4:1$,停留时间为4.5 s,考察温度对MEA转化率和TEDA、PIP选择性的影响。结果见表1。

表1 温度对MEA转化率和PIP、TEDA选择性的影响

温度/ $^{\circ}\text{C}$	乙醇胺转化率/%	选择性/%	
		PIP	TEDA
270	33.65	6.86	21.35
280	51.86	12.53	29.78
290	63.35	15.84	36.45
300	74.37	19.57	47.32
310	82.58	18.97	52.31
320	93.82	14.32	55.57
330	94.68	13.56	56.63
340	96.71	12.78	60.76
350	97.84	12.98	57.81
360	98.45	11.47	52.43

由表1可以看出,温度不仅能够增加反应速率,同时还降低分子的扩散阻力,有利于产物及时从活性中心脱附。温度对反应物的转化率和产物的选择性影响较大,当温度从 270°C 升高到 340°C ,MEA的转化率由33.65%升高到96.71%,PIP和TEDA的选择性也分别从6.86%和21.35%升高到12.78%和60.76%。哌嗪的选择性随着温度的升高先增加后降低,在 300°C 达到最高19.57%,继续升高温度,PIP的选择性开始下降,MEA的转化率基本不变。这是因为随着温度的增加,生成的PIP又和乙醇胺反应生成了TEDA。TEDA的选择性同样随着温度的继续增加而降低,这是因为在高温下,乙醇胺分解生成低沸点的乙醇等造成的。综合考虑,确定反应温度为 340°C ,此时MEA的转化率为96.71%,PIP和TEDA的选择性分别为12.78%和60.76%。

2.2 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{MEA})$ 对反应的影响

反应温度为 340°C , $n(\text{NH}_3):n(\text{MEA}) = 0.5:1$,停留时间为4.5 s,考察 H_2O 含量对反应的影响,结果见表2。

由表2看出,随着 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{MEA})$ 增加,MEA的转化率由30.15%增加到95.56%,TEDA的选择性由17.84%增加到62.57%, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{MEA})$ 继续增加,转化率和选择性呈下降趋势。这是因为当体系中没有水的时候,MEA强烈的反应使反应过程中结焦现象比较严重,生成的焦炭具有吸附作用,反

酮溶剂中^[13],然后向其中加入甲苯或二甲苯溶剂,蒸馏出低沸点溶剂后 BPS 析出,趁热过滤得精制产品,收率较高但纯度不高。将粗产品用大量水(粗品:水 \geq 1:30)加热溶解后加入活性炭^[14],循环压滤后得精制产品,BPS 纯度为 99.9%,最终收率为 90%。该工艺用水量大,加热耗能大,废水多。

BPS 粗品的精制需要满足脱色及提高纯度两方面的要求。笔者对 BPS 粗品利用氨水-活性炭体系脱色初精制后,再利用苯甲醚进一步回流萃取精制除去异构体 2,4'-二羟基二苯砜(2,4'-BPS),最终得到高纯度的 BPS 产品,符合一些高端场合应用的需求。

1 实验部分

1.1 主要药品

苯酚(质量分数为 99%,分析纯)、H₂SO₄(质量分数为 96%,分析纯)、均三甲苯(工业品)、间苯二磺酸(工业品)、氨水(质量分数为 25%,分析纯)、FN8600 糖用活性炭(工业品)、FN9600 糖用活性炭(工业品)、NT-01 糖用活性炭(工业品)、颗粒状活性炭(分析纯)、粉末状活性炭(分析纯)、棒状活性炭(分析纯)、苯甲醚(分析纯)。

1.2 检测方法与仪器

利用高压液相色谱(HPLC,Agilent 1100 型)测定产物中 BPS 和 2,4'-BPS 的组成(面积归一定量法),与标准样品比较保留时间而定性。Zorbax Eclipse XDB-C₁₈ Φ 4.6 \times 250 mm,柱温为 30 $^{\circ}$ C,检测波长为 254 nm,流动相为 V(乙腈):V(水)=50:50(磷酸调节 pH=2~3),流量为 0.6 mL/min,样品溶于乙腈。

1.3 精制机理及方法

精制机理:将粗品加入氨水中后,BPS 以铵盐形式溶解,加入糖用活性炭脱色吸附有色物质、焦油等杂质,同时吸附部分 2,4'-BPS,过滤除去活性炭,然后向滤液滴加浓硫酸使 BPS 从溶液中析出,过滤即得初精制产品。

苯甲醚在回流状态(153.8 $^{\circ}$ C)下可同时溶解适量的 BPS 和 2,4'-BPS,而在常温下溶解 BPS 较少但仍能溶解一定量的 2,4'-BPS,利用苯甲醚对产品溶解度的不同,可将初精制产品进行重结晶后得到较高纯度的 BPS 产品。

BPS 粗品合成方法:在 1 000 mL 四口烧瓶中加入溶剂均三甲苯、苯酚及间苯二磺酸,搅拌并缓慢滴加浓 H₂SO₄,同时升温至 110 $^{\circ}$ C 并保持恒定,直至浓 H₂SO₄ 滴加完毕,此过程历时 2 h;H₂SO₄ 滴加完毕后开始迅速升温使反应保持在溶剂回流状态,同时通过回流分水分离器分出反应产生的水,此过程持续 5 h。完成反应后降温,将反应混合物过滤、干燥得 BPS 粗品。粗品为棕红色,BPS 质量分数为 95.16%,2,4'-BPS 质量分数为 2.77%。

氨水-活性炭初精制方法:取上述 BPS 粗品置于四口瓶中,加入一定浓度的氨水搅拌至产品完全溶解,得酒红色透明溶液。然后加入活性炭,搅拌脱色一段时间后过滤,得滤液,向滤液中滴加浓硫酸调节 pH=3~4 至产品全部沉淀,再过滤得初精制产品。

苯甲醚精制方法:取上述初精制产品置于四口瓶中,加入一定量的苯甲醚搅拌加热一定时间,然后停止加热,搅拌冷却至室温后过滤,滤饼干燥,得到高纯度 BPS 产品。

(上接第 112 页)

- [5] Kokotailo G T, Lawton S L, Olson D H. Structure of synthetic zeolite ZSM-5[J]. *Nature*, 1978, 272(5652):437-438.
- [6] Wang Yong, Guo Lifang. Intermolecular condensation of ethylenediamine to 1,4-diazabicyclo(2,2,2) octane over H-ZSM-5 catalysts: Effects of Si/Al ratio and crystal size[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 379(1/2):45-53.
- [7] Sun Yanhui, Yan Haisheng. A comparative study on the dehydration of monoethanolamine over cesium phosphate modified zeolite catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(5):924-930.
- [8] Zhao Dishun, Duan Erhong. Efficient synthesis of 1,4-diazabicyclo(2,2,2) octane in ionic liquids[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(8):1725-1727.
- [9] Wang Yong, Liu Yueming. Intermolecular condensation of ethylenediamine to 1,4-diazabicyclo[2,2,2] octane over TS-1 catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 266(2):258-267.

- [10] Zhao Dishun, Duan Erhong, Zhang Juan, *et al.* The synthesis of 1,4-diazabicyclo(2,2,2) octane over a pre-treated titanium silicalite-1 catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 2008, 126(3/4):383-387.
- [11] Thangaraj A, Eapen M J, Sivasanker S. Studies on the synthesis of titanium silicalite, TS-1[J]. *Zeolites*, 1992, 12(8):943-950.
- [12] 陈涛. 乙醇胺气固相催化合成乙二胺研究[D]. 西安:长安大学, 2012.
- [13] Srinivas N, Venu Gopal D, Srinivas B. Intermolecular cyclization of ethanolamine to 1,4-diazabicyclo(2,2,2) octane over modified pentasil zeolites[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 51(1):43-50.
- [14] Zhang Yuecheng, Bai Guoyi. Amination of ethanolamine over cobalt modified H-ZSM-5 catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(7):1102-1106.
- [15] Yajnavalkya S, Bhat, Jagannath Das. Transformation of ethanolamine to diazabicyclo[2,2,2] octane over MFI zeolite[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 148(1):L1-L6. ■