



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113277953 A

(43) 申请公布日 2021.08.20

(21) 申请号 202110542511.6

(22) 申请日 2021.05.19

(71) 申请人 嘉兴润博化工科技有限公司

地址 314000 浙江省嘉兴市南湖区亚太路
778号(嘉兴科技城)9号楼1层北

(72) 发明人 倪平

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

代理人 王嘉华

(51) Int. Cl.

C07C 215/14 (2006.01)

C07C 213/02 (2006.01)

C07C 213/10 (2006.01)

B01J 23/44 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

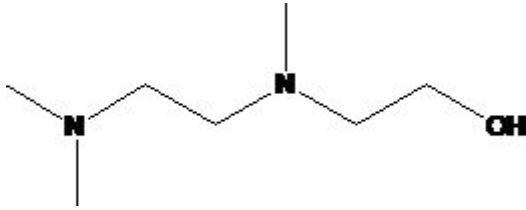
(54) 发明名称

一种单原子钯/石墨烯催化剂用于N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺生产的方法

(57) 摘要

一种单原子钯/石墨烯催化剂用于N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺生产的方法,是以单原子钯/石墨烯(Pd₁/graphene)为催化剂,将原料羟乙基乙二胺和原料固态多聚甲醛加入反应釜中,在氢气气氛下加热升温至110℃,反应釜压力为1.5~3MPa,搅拌反应4~6小时,降温至常温,然后离心分离催化剂和反应液,反应液减压精馏得式(I)产物N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺。本发明采用的单原子钯/石墨烯催化剂中所有Pd原子既是表面原子,同时也是界面原子,金属原子Pd和载体最大程度接触,相比Pd/C及纳米分子催化剂具有更高的催化效率、选择性、稳定性,催化剂用量大大降低且连续使用10次未见失活,产物N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺的收率可达95%以上。

1. 一种单原子钯/石墨烯催化剂用于N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺生产的方法，



(I)

其特征在于以单原子钯/石墨烯为催化剂，所述的单原子钯/石墨烯催化剂中金属钯以单个原子的形式负载于石墨烯载体，石墨烯表面的单个原子钯为反应活性位，将原料羟乙基乙二胺和原料固态多聚甲醛加入反应釜中，在氢气气氛下加热升温至110℃，反应釜压力为1.5~3MPa，搅拌反应4~6小时，降温至常温，然后离心分离催化剂和反应液，反应液减压精馏得式(I)产物N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺。

2. 根据权利要求1所述的一种单原子钯/石墨烯催化剂用于N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺生产的方法，其特征在于单原子钯/石墨烯催化剂Pd的含量为1~3%。

3. 根据权利要求1所述的一种单原子钯/石墨烯催化剂用于N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺生产的方法，其特征在于所述的单原子钯/石墨烯催化剂与原料羟乙基乙二胺、甲醛总质量比为0.1%~0.5%。

4. 根据权利要求1所述的一种单原子钯/石墨烯催化剂用于N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺生产的方法，其特征在于所述的原料固态多聚甲醛和原料羟乙基乙二胺摩尔量比为3~3.5。

5. 根据权利要求1所述的一种单原子钯/石墨烯催化剂用于N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺生产的方法，其特征在于所述的固态多聚甲醛解聚和与原料羟乙基乙二胺的甲基化反应同时进行，羟乙基乙二胺既作为多聚甲醛解聚的催化剂和溶剂，又作为反应原料，不添加其他溶剂，不仅解决了甲醛水溶液带来的甲醛气体挥发和废水的环境问题，而且大大提高了生产效率，节约了生产成本。

6. 根据权利要求1所述的一种单原子钯/石墨烯催化剂用于N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺生产的方法，其特征在于所述的多聚甲醛的聚合度 $n=10-100$ ，低分子量多聚甲醛。

7. 根据权利要求1所述的一种单原子钯/石墨烯催化剂用于N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺生产的方法，其特征在于所述的反应温度为100~150℃。

8. 根据权利要求1所述的一种单原子钯/石墨烯催化剂用于N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺生产的方法，其特征在于所述的反应压力为1~3MPa。

一种单原子钯/石墨烯催化剂用于N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺生产的方法

技术领域

[0001] 本发明属于合成化学工程技术领域。特别是涉及一种单原子钯/石墨烯(Pd₁/graphene)催化剂用于N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺生产的方法。

背景技术

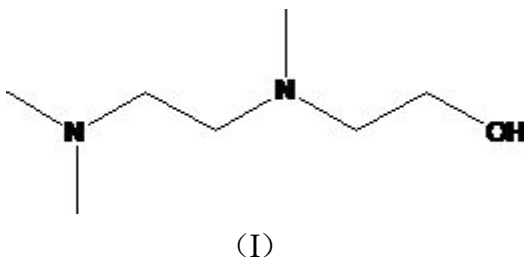
[0002] N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺,是一种性能良好的通用型聚氨酯发泡催化剂,在催化硬球模塑的聚醚类软质、硬质包装材料的发泡过程中应用广泛。其结构中羟基上的氢很活泼,能够和异氰酸酯发生反应,并结合到体系中难于挥发,是近年来重点发展的环保型催化剂之一,在日本、欧美等国家已经得到广泛应用,市场需求量较大。

[0003] 专利CN106748826公开了采用88%甲酸做还原剂合成N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺的方法,上述制备方法原子利用率不足44%,会产生大量CO₂气体,环境不友好,不符合绿色化学的理念;且存在副反应甲酸酯化反应,后期需通过较高温度酯交换置换出产品,最后需回收酯交换采用的醇类溶剂,工艺复杂,生产效率低,不适合工业化生产。专利CN105801436公开了采用常规的5%Pd/C催化剂合成N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺的方法,催化剂用量为原料总投料量的2-5.5%,收率86-92%,催化剂用量高、活性低,且催化剂套用效果较差、稳定性低。以上公开技术均未提及采用石墨烯上的Pd单原子催化剂高效、绿色合成N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺的方法。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有制备方法的缺陷,提出一种废气废水排放少,原子利用率高,具有更高的催化效率、选择性和稳定性,生产效率高的生产N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺的方法。

[0005] 本发明的技术方案是:一种单原子钯/石墨烯催化剂用于N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺生产的方法,



其特征在于以单原子钯/石墨烯为催化剂,所述的单原子钯/石墨烯催化剂中金属钯以单个原子的形式负载于石墨烯载体,石墨烯表面的单个原子钯为反应活性位,将原料羟乙基乙二胺和原料固态多聚甲醛加入反应釜中,在氢气气氛下加热升温至110℃,反应釜压力为1.5~3MPa,搅拌反应4~6小时,降温至常温,然后离心分离催化剂和反应液,反应液减压精馏得式(I)产物N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺。

[0006] 上述单原子钯/石墨烯催化剂Pd的含量为1~3%。

[0007] 上述单原子钯/石墨烯催化剂与原料羟乙基乙二胺、甲醛总质量比为0.1%~0.5%，优选0.2-0.3%。

[0008] 上述原料固态多聚甲醛和原料羟乙基乙二胺摩尔量比为3~3.5，优选3。

[0009] 上述固态多聚甲醛解聚和与原料羟乙基乙二胺的甲基化反应同时进行，羟乙基乙二胺既作为多聚甲醛解聚的催化剂和溶剂，又作为反应原料，不添加其他溶剂。

[0010] 上述多聚甲醛的聚合度 $n=10-100$ ，低分子量多聚甲醛。

[0011] 上述反应温度为 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，优选 $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

[0012] 上述反应压力为 $1\sim 3\text{MPa}$ ，优选 1.5MPa 。

[0013] 本发明是以一种单原子钯/石墨烯作为催化剂，该催化剂有益性在于：单原子钯/石墨烯催化剂中所有Pd原子既是表面原子，同时也是界面原子，金属原子Pd和载体最大程度接触，相比Pd/C及纳米分子催化剂具有更高的催化效率、选择性、稳定性，催化剂用量大大降低且连续使用10次未见失活，产物N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺的收率可达95%以上。

[0014] 本发明的一种单原子钯/石墨烯催化剂用于N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺生产的方法具有下列优点：

(1) 相比甲酸还原法，原子利用率明显提高至73%。

[0015] (2) 首次采用单原子钯/石墨烯催化剂用于N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺合成，单原子钯/石墨烯催化剂中所有Pd原子既是表面原子，同时也是界面原子，金属原子Pd和载体最大程度接触，相比Pd/C及纳米分子催化剂具有更高的催化效率、选择性、稳定性，催化剂用量大大降低且连续使用10次未见失活。

[0016] (3) 采用固态多聚甲醛解聚和与原料羟乙基乙二胺的甲基化反应同时进行，羟乙基乙二胺既作为多聚甲醛解聚的催化剂和溶剂，又作为反应原料，不添加其他溶剂不仅解决了甲醛水溶液带来的甲醛气体挥发和废水的环境问题，而且大大提高了生产效率，节约了生产成本，解决了甲醛水溶液带来的甲醛气体挥发和废水的环境问题。

具体实施方式

[0017] 下面的实施例以N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺的合成为例说明本发明，但不限制本说明的范围。以下合成例中使用的化学试剂为商购，单原子钯/石墨烯参考文章“Shiqi Zhou et al. Pd Single-

Atom Catalysts on Nitrogen-Doped Graphene for the Highly Selective Photothermal Hydrogenation of Acetylene to Ethylene”方法制得： 78°C 下将葡萄糖20g、双氰胺80g溶解在1200ml去离子水中至澄清， 78°C 下加入80ml 12.5mmol/L 的 Na_2PdCl_4 水溶液，继续搅拌2h，冷冻干燥除水，得到的固体粉末在管式炉中氩气气氛下升温至 800°C ，保持2h，缓慢降温至常温，得到3.6g 2.9%Pd含量的单原子钯/石墨烯催化剂一。

[0018] 78°C 下将葡萄糖40g、双氰胺160g溶解在2400ml去离子水中至澄清， 78°C 下加入160ml 3.125mmol/L 的 Na_2PdCl_4 水溶液，继续搅拌2h，冷冻干燥除水，得到的固体粉末在管式炉中氩气气氛下升温至 800°C ，保持2h，缓慢降温至常温，得到5.3g 1.0%Pd含量的单原子钯/石墨烯催化剂二。

[0019] 实施例1：

本发明采用2L高压反应釜,分别将羟乙基乙二胺692g,多聚甲醛624g加入高压反应釜中,最后称量制备的单原子钨/石墨烯催化剂一 3g加入反应釜,0.5 MPa氮气置换3次,0.5MPa氢气置换3次,充氢气至釜内压力为1.5MPa,设定温度110℃,温度到达110℃开始计时,反应过程中控制温度在110~120℃,控制氢气压力在1.3~1.5 MPa,反应4h,降温至常温,泄压出料,反应液经离心回收单原子钨/石墨烯催化剂一,气相色谱检测羟乙基乙二胺转化率99.8%,产物N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺的选择性99%。经过减压精馏可得到纯度99% N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺约922g。

[0020] 实施例2:

本发明采用2L高压反应釜,分别将羟乙基乙二胺692g,多聚甲醛624g加入高压反应釜中,最后将实施例1中回收的单原子钨/石墨烯催化剂一 3g加入反应釜,0.5 MPa氮气置换3次,0.5MPa氢气置换3次,充氢气至釜内压力为1.5MPa,设定温度110℃,温度到达110℃开始计时,反应过程中控制温度在110~120℃,控制氢气压力在1.3~1.5 MPa,反应4h,降温至常温,泄压出料,反应液经离心回收单原子钨/石墨烯催化剂一,气相色谱检测羟乙基乙二胺转化率99.5%,产物N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺的选择性99%。经过减压精馏可得到纯度99% N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺约921g。

[0021] 实施例3:

本发明采用2L高压反应釜,分别将羟乙基乙二胺692g,多聚甲醛624g加入高压反应釜中,最后将实施例2中回收的单原子钨/石墨烯催化剂一 3g加入反应釜,0.5 MPa氮气置换3次,0.5MPa氢气置换3次,充氢气至釜内压力为1.5MPa,设定温度110℃,温度到达110℃开始计时,反应过程中控制温度在110~120℃,控制氢气压力在1.3~1.5 MPa,反应4h,降温至常温,泄压出料,反应液经离心回收单原子钨/石墨烯催化剂一,气相色谱检测羟乙基乙二胺转化率99.6%,产物N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺的选择性99%。经过减压精馏可得到纯度99% N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺约922g。

[0022] 实施例4:

本发明采用2L高压反应釜,分别将羟乙基乙二胺692g,多聚甲醛624g加入高压反应釜中,最后将实施例3中回收的单原子钨/石墨烯催化剂一 3g加入反应釜,0.5 MPa氮气置换3次,0.5MPa氢气置换3次,充氢气至釜内压力为1.5MPa,设定温度110℃,温度到达110℃开始计时,反应过程中控制温度在110~120℃,控制氢气压力在1.3~1.5 MPa,反应4h,降温至常温,泄压出料,反应液经离心回收单原子钨/石墨烯催化剂一,气相色谱检测羟乙基乙二胺转化率99.4%,产物N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺的选择性99%。经过减压精馏可得到纯度99% N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺约920g。

[0023] 实施例5

催化剂采用单原子钨/石墨烯催化剂二,其它具体实施方式同实施例1,最终反应气相色谱检测羟乙基乙二胺转化率97.5%,产物N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺的选择性99%。经过减压精馏可得到纯度99% N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基乙二胺约900g。

[0024] 实施例6~8

催化剂为套用单原子钨/石墨烯催化剂二,其它具体实施方式同实施例2~4,最终结果见表1。

[0025] 表1 不同Pd含量催化剂催化反应结果

	催化剂	转化率/%	选择性/%
实施例1	催化剂一	99.8	99
实施例2	催化剂一	99.5	99
实施例3	催化剂一	99.6	99
实施例4	催化剂一	99.4	99
实施例5	催化剂二	97.5	99
实施例6	催化剂二	97.2	98.5
实施例7	催化剂二	97.3	98.7
实施例8	催化剂二	97.1	99