(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 12 174 T2** 2004.07.29

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 941 986 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 12 174.4**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 301 920.7**
(96) Europäischer Anmeldetag: **12.03.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.09.1999**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **22.10.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.07.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C07C 213/04**

(30) Unionspriorität:
6313198 13.03.1998 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, SE

(73) Patentinhaber:
Nippon Shokubai Co. Ltd., Osaka, JP

(74) Vertreter:
WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und Rechtsanwälte, 81541 München

(72) Erfinder:
Tsuneki, Hideaki, Tokyo 142-0053, JP; Moriya, Atusi, Himeji-shi, Hyogo 671-1212, JP; Baba, Hideyuki, Osaka-shi, Osaka 533-0013, JP

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Dialkanolaminen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Herstellung von Dialkanolaminen über die Aminierung von Alkylenoxiden mit Ammoniak.

[0002] Ein Verfahren zur Herstellung von Alkanolaminen über die Aminierung von Alkylenoxiden mit Ammoniak ist die industrielle Herstellung von Ethanolaminen durch die Reaktion von Ethylenoxid mit wässrigem Ammoniak (Ammoniakkonzentration = 20–40 Gew.-%) durchgeführt. Bei diesem Verfahren werden drei Arten von Ethanolaminen gebildet, d. h. Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Da der Bedarf nach Triethanolamin abnimmt, wäre es wünschenswert, die Bildung von Triethanolamin zu inhibieren. Für diesen Zweck wird die Reaktion durchgeführt, indem ein großer Überschuss von Ammoniak eingesetzt wird, so dass das molare Verhältnis von Ammoniak zu Ethylenoxid bei 3 bis 5 liegt, jedoch liegt die Selektivität für Triethanolamin immer noch im Bereich von 10 bis 20 Gew.-% oder mehr, und jene für Diethanolamin ist nicht höher als 40 Gew.-%.

[0003] Da Alkylenoxid in einem wasserfreien System nur schwer mit Ammoniak reagiert, ist die Gegenwart eines Katalysators für diese Art von Reaktion unbedingt erforderlich. Als Katalysator wurden beispielsweise jene eines homogenen Systems wie organische Säuren, anorganische Säuren oder Ammoniumsalze vorgeschlagen (siehe schwedisches Patent Nr. 158167). Diese homogenen Katalysatorsysteme weisen jedoch den Nachteil auf, dass deren Abtrennung vom Reaktionssystem schwierig ist und dass ihre Leistung ungenügend ist.

[0004] Als Versuch zur Immobilisierung dieser homogenen Säurekatalysatorsysteme wurde ein Ionenaustauschharz vorgeschlagen, das durch Immobilisierung von Sulfonsäuregruppen auf dem Harz gebildet wurde (siehe JP KOKOKU Sho 49 (1974)-47728). Dieser Katalysator weist eine relative hohe Aktivität und Selektivität auf, und wurde industriell eingesetzt. Dieses Ionenaustauschharz weist jedoch den Nachteil auf, dass dessen verwendbare Maximaltemperatur niedrig ist. Die höchste erlaubte Einsatztemperatur von gewöhnlichen handelsüblichen Ionenaustauschharzen ist in der Größenordnung von ungefähr 120°C, d. h. recht gering [(siehe ION KOKAN – RIRON TO ÖYÖ ENO TEBIKI (ion-exchange – handbook of theory and application)), co-übersetzt von Rokuro Kuroda und Masami Shibukawa, 1981, Maruzen Kabushiki Kaisha, Seite 34]. Wenn die Reaktion bei einem niedrigen molaren Verhältnis von Ammoniak zu Ethylenoxid durchgeführt wird, führt daher die Reaktionswärme zu einem Temperaturanstieg in dem Katalysatorbett über den erlaubten Maximalwert, und eine anhaltende Verwendung des Katalysators unter solch einer Temperaturbedingung fordert dessen Verschlechterung heraus. Aus diesem Grunde ist es schwierig, das Ammoniak/Ethylen-oxid-Molverhältnis auf etwa 20–25 oder niedriger zu verringern.

[0005] Im Hinblick darauf, die Schwäche von Ionenaustauschharzen bezüglich ihrer geringen Wärmebeständigkeit zu überwinden, wurden anorganische Katalysatoren, die sich durch die Wärmebeständigkeit auszeichnen, untersucht. Das US Patent 4,438,281 offenbart, dass im allgemeinen häufig eingesetzte Silica-Alumina die Aktivität aufwiesen. Industrial & Engineering Chemistry, Product Research & Development, 1986, Vol. 25, Seiten 424–430 zeigte eine Vergleichsstudie von Ionenaustauschharzen, verschiedenen Zeolithkatalysatoren und ähnliches, nach der die untersuchten anorganischen Katalysatoren keine bessere Selektivität für Monoalkanolamine wie die Ionenaustauschharze aufwiesen. Japan KOKAI Hei 2 (1990)-225446 offenbarte säureaktivierte Tonkatalysatoren, unter denen einige Monoethanolamin-Ausbeuten von 60 Gew.-% oder sogar mehr ergaben. Deren Selektivität für Monoalkanolamine war jedoch ungenügend und so wurden die Reaktionen, bei denen diese Katalysatoren eingesetzt wurden, bei einem Ammoniak/Ethylenoxidmolverhältnis von 20–30 oder sogar höher durchgeführt, was hohe Betriebskosten für die Rückgewinnung und Wiedereinsetzung von Ammoniak erforderlich macht und zu vielen praktischen Problemen führt.

[0006] Als Lösung für diese Probleme schlägt die Japan KOKAI Hei 7 (1995)-173114 als Katalysatoren mit hoher Aktivität, die im Stande sind, Monoalkanolamine mit hoher Selektivität herzustellen, Seltenerdelemente vor, die auf wärmebeständigen Trägern aufgetragen sind. Das Ziel dieser Katalysatoren liegt jedoch in der Herstellung von Monoalkanolamin mit hoher Selektivität und ihrer Leistung in Bezug auf die Herstellung von Dialkanolamin ist trotz der Inhibierung der Herstellung von Trialkanolamin als Nebenprodukt unzufriedenstellend. Wenn solch ein Katalysator, der eine hohe Selektivität für Monoalkanolamin aufweist, eingesetzt wird, kann ferner die Dialkanolamin-Ausbeute erhöht werden, indem ein Teil des gebildeten und abgetrennten Monoalkanolamins in das Reaktionssystem zurückgeführt wird. In der Praxis bleiben jedoch Probleme wie die hohen Durchführungskosten für das Recycling.

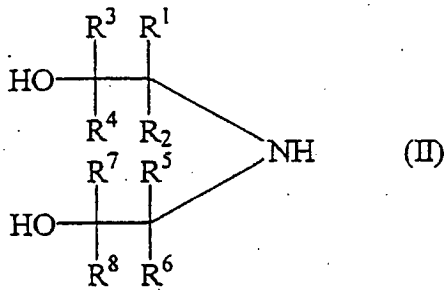
[0007] Das ostdeutsche Patent 298,636 offenbart ein Verfahren zum selektiven Herstellen von Dialkanolamin durch eine Dampfphasenreaktion, wobei ein Natriumsalz von kristallinem Aluminosilicat als Katalysator eingesetzt wird. Jedoch lag die Diethanolaminselektivität bei diesem Verfahren bei höchstens 23 Gew.-% und in diesem Fall wurde auch 22 Gew.-% Triethanolamin gebildet. Somit kann dieses Verfahren zur industriellen Herstellung von Diethanolamin nicht als geeignet eingestuft werden.

[0008] Die vorliegende Erfindung soll die vorstehend genannten Probleme lösen. Eine Aufgabe dieser Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Dialkanolamin mit hoher Selektivität und hoher

Effizienz, während die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten wie Trialkanolamin inhibiert wird, im Fall der Herstellung von Dialkanolamin durch Aminierung von Alkylenoxid mit Ammoniak.

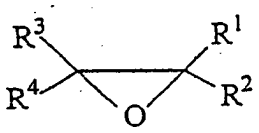
[0009] Wir haben uns intensiv mit Studien befasst, um eine Lösung für die vorstehend aufgeführten Probleme zu finden, und haben entdeckt, dass ein Katalysator mit einer bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Herstellung von Dialkanolamin von Vorteil ist. So konnte die vorliegende Erfindung vollendet werden.

[0010] Das heißt, das Verfahren zur Herstellung eines Dialkanolamins der Formel (II)



(II)

worin R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 und R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe darstellen;
wobei das Verfahren das Umsetzen eines Alkylenoxids der Formel (I)



(I)

worin R^1, R^2, R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe darstellen, mit Ammoniak in der flüssigen Phase umfasst , worin die Molzahl von dem Ammoniak in dem Bereich von $2\beta/\alpha^{0,3}$ bis $1/(1,5\alpha\beta^{0,5})$ pro Mol Alkylenoxid ist, bei einer Temperatur von 40 bis 300°C und in Gegenwart von einem Katalysator, der ein mikroporöses Material mit einer effektiven Porengröße von 0,45 nm bis 0,8 nm ist, und unter solchen Bedingungen ausgeführt wird, dass:

(i) die Geschwindigkeitskonstante α der Reaktion zwischen Ammoniak und dem Alkylenoxid von 0,10 bis 0,30 ist, wenn die Geschwindigkeitskonstante zwischen einem Monoalkanolamin-Zwischenprodukt und dem Alkylenoxid gleich 1 ist; und

(ii) die Geschwindigkeitskonstante β der Reaktion zwischen dem Dialkanolamin und dem Alkylenoxid nicht mehr als 0,25 beträgt, wenn die Geschwindigkeitskonstante zwischen dem Monoalkanolamin und dem Alkylenoxid gleich 1 ist.

[0011] Der Katalysator ist bevorzugt ein Metallsilicat, das mit einem Seltenerdmetall ionenausgetauscht worden ist.

[0012] Beim Katalysator sind die äußeren Oberflächen der Primärteilchen bevorzugt einer Deaktivierungsbehandlung unterzogen worden.

[0013] Die Erfindung soll im folgenden ausführlich erläutert werden.

[0014] Die Reaktion von Ammoniak mit einem Alkylenoxid ist eine sequentielle Reaktion, und für die selektive Herstellung von Dialkanolamin, das ein Zwischenprodukt darstellt, ist die Verwendung eines Katalysators mit hervorragender Selektivität erforderlich. In dieser Reaktion z. B. finden die folgenden drei Reaktionen nacheinander statt:

NH_3 + AO (Alkylenoxid) → MAA (Monoalkanolamin) (1)

MAA + AO → DAA (Dialkanolamin) (2)

DAA + AO → TAA (Trialkanolamin) (3)

[0015] Unter der Annahme, dass die Reaktionen (1), (2) und (3) im Hinblick auf die jeweiligen Konzentrationen der Startmaterialien, Alkylenoxid und Ammoniak und die Amine primär sind, und wenn die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionsformeln k_1, k_2 und k_3 sind, können die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten wie folgt ausgedrückt werden:

$r_1 = k_1 C_{NH3} C_{AO}$ (4)

$r_2 = k_2 C_{MAA} C_{AO}$ (5)

$r_3 = k_3 C_{DAA} C_{AO}$ (6)

[0016] Vorliegend werden α und β wie folgt definiert:

$\alpha = k_1/k_2$

$\beta = k_3/k_2$.

[0017] Wenn die Molfraktionen von NH_3, MAA, DAA und TAA in der Reaktionsflüssigkeit, worin die AO-Umsetzung 100% beträgt, jeweils als x, y, z und u ausgedrückt werden, sind α und β jeweils die Lösungen der folgenden nichtlinearen Gleichungen (i) und (ii), auf der Grundlage der Integration der Gleichungen der Reaktionsgeschwindigkeiten (4)–(6) und der Gleichung des Stoffgleichgewichts (x + y + z + u = 1). Diese nichtlinearen Gleichungen können durch ein übliches Verfahren der numerischen Lösung gelöst werden, um die Werte von α und β zu ergeben:

$$y = \frac{x^{1/\alpha} - x}{1 - 1/\alpha} \qquad (i)$$

$$z = \frac{\alpha}{\alpha - 1}\left(\frac{x - x^{\beta/\alpha}}{\alpha - \beta} - \frac{x^{1/\alpha} - x^{\beta/\alpha}}{1 - \beta}\right) \qquad (ii)$$

[0018] Als Konsequenz der Untersuchungen der Reaktion zur Herstellung von Dialkanolamin aus Alkylenoxid und Ammoniak in flüssiger Phase in Gegenwart von einem Katalysator haben wir entdeckt, dass Dialkanolamin mit hoher Effizienz selektiv hergestellt werden kann.

[0019] Wenn der Wert von α niedriger als die vorstehend angegebene untere Grenze von 0,10 ist, muss das Molverhältnis von Ammoniak zum Anfangsalkylenoxid bei der Herstellung von Monoalkanolamin, das das erste Reaktionsprodukt darstellt, hoch angesetzt werden, was die Effizienz erniedrigt. Wenn der Wert andererseits höher als die Obergrenze des angegebenen Bereichs liegt, steigt die Alkylenoxidkonzentration übermäßig an, was die Entfernung von Wärme aus dem Reaktionssystem erforderlich macht, während das Molverhältnis von Ammoniak zu dem Alkylenoxid reduziert werden kann.

[0020] Wenn wiederum β die vorstehend angegebene obere Grenze übersteigt, wird die sequentielle Reaktion von Dialkanolamin zu Trialkanolamin sehr stark, was die selektive Herstellung von Dialkanolamin unmöglich macht. Es folgt, dass ein Katalysator, dessen β-Wert = 0 ist, dazu verwendet werden kann, die Bildung von Trialkanolamin vollständig zu unterdrücken. Anders als bei der Reaktion zwischen Ammoniak und Alkylenoxid schreitet die Reaktion zwischen Alkanolamin und Alkylenoxid sogar in Abwesenheit eines Katalysators in einem gewissen Ausmaß fort, und so kann es einen Katalysator mit β = 0 theoretisch gar nicht geben. Deshalb muss β > 0 sein.

[0021] Wir haben ferner gefunden, dass die Selektivität für Dialkanolamin noch verbessert werden kann, indem das Molverhältnis zwischen den Anfangsmaterialien innerhalb eines geeigneten Bereichs gesteuert wird. Wir haben nämlich gefunden, dass die Verwendung von Anfangsreaktanden der Zusammensetzung, worin die Anfangsmolzahl von Ammoniak im Bereich von zwischen $2\beta/\alpha^{0,3}$ und $1/(1{,}5\alpha\beta)$ pro Mol Alkylenoxid liegt, die selektive Herstellung von Dialkanolamin erlaubt.

[0022] Wenn beispielsweise α = 0,167 und β = 0,25, dann wird die untere Grenze des Molverhältnisses nach Berechnungen bei $2 \times 0{,}25/0{,}167^{0,3} = 0{,}856$ sein; und die obere Grenze $1/(1{,}5 \times 0{,}167 \times 0{,}25^{0,5}) = 8{,}0$. Änderungen in der Produktverteilung, die einer Variation des Molverhältnisses innerhalb des vorstehend angegebenen Bereichs entsprechen, ist schematisch in der beigefügten **Fig.** 1 für den Fall dargestellt, bei dem das Alkylenoxid Ethylenoxid ist.

[0023] Die **Fig.** 1 unter den beigefügten Zeichnungen ist ein Graph, der die Verteilung von Ethanolaminen in dem Produkt darstellt, das bei der Reaktion von Anfangsammoniak mit Ethylenoxid gebildet wird, wobei das Molverhältnis zwischen den Anfangsmaterialien variiert worden ist. Das Molverhältnis (Molzahl von Ammoniak

zu Ethylenoxid) ist auf der Horizontalachse angegeben und die Bildungsverhältnisse zwischen (Mono-, Di- und Tri-)Ethanolaminen (Gew.-%) auf der vertikalen Achse.

[0024] **Fig.** 2 ist ein Graph, der die Verteilung von Ethanolaminen in den gebildeten Produkten darstellt, die bei der Reaktion von Ammoniak mit Ethylenoxid bei einem Anfangsmolverhältnis von 8 gebildet worden sind, mit einer variierenden Menge von rückgeführtem Monoethanolamin. Das Gewichtsverhältnis von rückgeführtem Monoethanolamin zu dem gebildeten Ethanolamin ist auf der Horizontalachse angegeben und das Bildungsverhältnis von (Mono-, Di- und Tri-)Ethanolaminen (Gew.-%) auf der vertikalen Achse.

[0025] In den **Fig.** 1 und 2:
EO steht für Ethylenoxid,
MEA steht für Monoethanolamin,
DEA steht für Diethanolamin, und
TEA steht für Triethanolamin.

[0026] Wenn in diesem Modell das Molverhältnis weniger als die untere Grenze von 0,856 beträgt, so nimmt Diethanolamin (DEA) ab und Triethanolamin (TEA) steigt deutlich an. Wenn es jedoch die obere Grenze von 8,0 übersteigt, ist die Ausbeute an Triethanolamin (TEA) gering, jedoch ist jene von Diethanolamin (DEA) ebenfalls gering. Somit liegt das Molverhältnis bevorzugt innerhalb von diesem Bereich, wenn die selektive Bildung von Diethanolamin (DEA) beabsichtigt ist.

[0027] Die Katalysatoren gemäß der vorliegenden Erfindung sind jene, die für die Verwendung bei der Reaktion zur Herstellung von Dialkanolamin in Flüssigphase aus Alkylenoxid und Ammoniak geeignet sind. Solange sie solche Reaktionscharakteristiken aufweisen, dass das vorgehend genannte α von 0,1 bis 0,3 liegt und β nicht mehr als 0,25 beträgt, unterliegen sie keinen weiteren Beschränkungen. Während das Herstellungsverfahren des Katalysators nicht kritisch ist, ist es empfehlenswert, beispielsweise die Acidität, die Basizität, die Porenstruktur und die Kristallstruktur usw. des Katalysators im Laufe der Herstellung zu optimieren. Insbesondere solch ein Verfahren wie die Verwendung der Formselektivität (shape selectivity) eines mikroporösen Materials wie z. B. Zeolith. In dem vorstehenden Verfahren beziehen sich mikroporöse Materialien auf kristalline Substanzen, die molekulare Größenordnungen von Poren von gleichmäßigem Durchmesser aufweisen, umfassend Materialien vom Metallsilicat-Typ und Aluminophosphat-Typ.

[0028] Als Material vom Metallosilicat-Typ sind Aluminosilicate, deren Metallkomponente Aluminium ist, unter den Namen Zeolith wohlbekannt. Als Metalle zur Bildung weiterer Metallosilicate sind Fe, Ga, B, Co, Ni, Cr, Sc, Ge und T usw. bekannt.

[0029] Als Materialien vom Aluminophosphat-Typ sind Aluminophosphate (ALPO), Metalloaluminophosphate (MAPO) und Silicoaluminophosphate (SAPO) bekannt.

[0030] Die Reaktion zwischen dem Alkylenoxid mit dem Ammoniak oder dem Amin findet vorwiegend innerhalb der Poren statt, und daher liegt ein effektiver Mikroporendurchmesser eines vorstehend beschriebenen mikroporösen Kristalls in einem Bereich von 0,45–0,8 nm, bevorzugt 0,5–0,7 nm, damit der Kristall eine Selektivität aufweist. Beispiele solcher mikroporösen Kristalle umfassen ZSM-5, ZSM-11, ALPO-31, SAPO-40 und BETA.

[0031] Der vorstehend genannte Bereich des effektiven Mikroporendurchmessers ist bevorzugt, da er nicht die Diffusion der Anfangsmaterialien in die Poren verhindert, was die Aktivität erniedrigen würde, und andererseits die Bildung von Trialkanolaminen in den Poren verhindert, so dass die Selektivität für Dialkanolamine nicht absinkt.

[0032] Zeolithe vom X-Typ oder Y-Typ, die im Inneren große Höhlen aufweisen, ermöglichen die Bildung von großen Molekülen in den Höhlen und weisen deshalb selten die Formselektivität auf, die hinsichtlich der Porendurchmesser an den Eingängen und den Ausgängen der Poren erwartet wird.

[0033] Wiederum kann die Formselektivität für die Reaktion außerhalb der Poren nicht erwartet werden, und deshalb ist es bevorzugt, die äußeren Oberflächen von Primärpartikeln der Kristalle zu deaktivieren. Mittel für solch eine Deaktivierungsbehandlung umfassen Hochtemperaturbedampfung, Siliciumtetrachloridbehandlung und Alkoxysilanbehandlung. Bei der Synthese von einem mikroporösen Material liegen an den Ionenaustausch-Stellen Alkalimetallionen vor. In diesem Zustand weist das Material eine geringe Acidität und geringe Aktivität auf. Es ist daher bevorzugt, die Alkalimetallionen durch ein Proton, Ammoniumion, polyvalentes Kation (Seltenerdmetallelemente sind besonders bevorzugt) und ähnliches auszutauschen, um den Aktivitätsgrad zu steigern.

[0034] Als ein Beispiel für ein konkretes Herstellungsverfahren von einem mikroporösen Material kann das Metallosilicat üblicherweise hergestellt werden, indem eine Silicaquelle, eine Metallquelle und ein strukturdirigierendes Mittel in Wasser dispergiert werden und die Dispersion in einem Autoklaven erhitzt wird, d. h. über ein sogenanntes hydrothermales Syntheseverfahren. Auf ähnliche Art und Weise können ALPO, MAPO und SAPO durch hydrothermale Synthese hergestellt werden, außer dass Phosphorsäure verwendet wird. ZSM-5 und BETA sind kommerziell erhältlich und können in der vertriebenen Form eingesetzt werden. Diese hydrothermal hergellten mikroporösen Materialien enthalten üblicherweise Alkalimetalle als Kationenpaare und können daher in einen Proton-Typ überführt werden, indem sie mit NH_3-Ionen Ionen ausgetauscht werden und an-

schließend bei hohen Temperaturen gesintert werden. Es ist auch möglich, mit polyvalenten Kationen Ionen auszutauschen. Insbesondere bei einem Austausch mit einem Seltenerdelement weist das Material häufig eine Verbesserung sowohl in Bezug auf die katalytische Aktivität als auch in Bezug auf die Selektivität auf, und ist somit bevorzugt.

[0035] Für einen industriellen Einsatz müssen die Katalysatoren in Form gebracht werden. Das Metallosilicat besteht aus extrem feinen Kristallen und weist selbst sehr geringe Formeigenschaften auf. Daher muss in vielen Fällen ein Promoter oder Bindemittel für dessen Formung eingesetzt werden. Als geeigneter Promoter oder geeignetes Bindemittel werden verschiedene Oxidsole wie Silicasol, Aluminiumoxid-Sol, Zirkoniumoxid-Sol und ähnliches oder Tonmaterialien verwendet. Unter dem Gesichtspunkt der Verbesserung der Formbarkeit sind Tonmineralien wie Materialien vom Smektit-Typ und Kaolin bevorzugt. Um nicht die Aktivität und Selektivität, die einem individuellen Katalysator inherent sind, zu beeinträchtigen, sind Tone vom Smektit-Typ, die selbst bei der Ammoniak-Alkylenoxid-Reaktion aktiv sind, insbesondere Montmorillonit, bevorzugt. Ferner ist Montmorrillonit, das mit polyvalenten Metallionen innenausgetauscht worden ist, insbesondere einem Seltenerdelement, bevorzugt. Wenn ein Formpromoter verwendet wird, läuft die Formung glatt ab, und da der Formungspromoter selbst Aktivität und Selektivität aufweist, beeinträchtigt er nicht die inherente Leistung des Katalysators gemäß der vorliegenden Erfindung. Es ist ferner bevorzugt, das Porenvolumen zu erhöhen, um die Verschlechterung der Aktivität und der Selektivität des Katalysators zu verhindern, der geformt wurde, um ein signifikantes Volumen unter dem Einfluss der Diffusion innerhalb des Katalysators zu ergeben. Dies kann erreicht werden, indem während der Formung ein porenbildendes Mittel dazugegeben wird und dieses während dem Kalzinierungsvorgang entfernt wird, um das Porenvolumen zu vergrößern. Als porenbildendes Mittel können verschiedene Ammoniumsalze wie z. B. Ammoniumnitrat oder Ammoniumacetat, organische Verbindungen wie z. B. Oxalsäure, Harnstoff und ähnliches und wasserunlösliche organische Verbindungen wie z. B. Polymere und Fasern genannt werden. Unter dem Gesichtspunkt der Porenbildungseffizienz und der Einfachheit der Verformung können wasserunlösliche organische Verbindungen leicht verwendet werden. Als wasserunlösliche organische Verbindungen sind jene geeignet, die einen signifikanten Grad an Hygroskopizität aufweisen, in feiner Pulverform vorliegen und durch Brennen mittels einer Hochtemperaturbehandlung in der Größenordnung von mehreren Hundert °C entfernt werden können. Insbesondere ist kristalline Cellulose aufgrund der leichten Handhabung bevorzugt. Als kristalline Cellulose werden Pulver, die durch Zerkleinern von Filterpapier gebildet werden, oder pulverisierter Zellstoff eingesetzt. Wenn ein organisches, porenbildendes Mittel wie kristalline Cellulose eingesetzt wird, kann eine einfache Wärmebehandlung diese nicht zersetzen und entfernen, und somit wird es gebrannt und in einem Sauerstoff-enthaltenden Gas entfernt. Für diesen Zweck ist die Verwendung von Luft geeignet.

[0036] Eines der Anfangsmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung, die Alkylenoxide, sind jene, die unter die vorstehend angegebene allgemeine Formel (I) fallen, wobei Beispiele davon jene umfassen, die 2–4 Kohlenstoffatome enthalten wie z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid und ähnliches. Entsprechend diesen Anfangsmaterialien werden Alkanolamine der genannten allgemeinen Formel (II) erhalten. Als spezifische Beispiele können Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Propanolamin und ähnliches genannt werden.

[0037] Die Reaktion muss in Flüssigphase durchgeführt werden, und daher ist es im allgemeinen erforderlich, den Reaktionsdruck auf einem Niveau zu halten, das höher als der Dampfdruck der Reaktionsflüssigkeit bei der höchsten Temperatur innerhalb des Reaktors ist. Wenn jedoch die Alkylenoxidkonzentration übermäßig hoch ist, was die Entfernung der Reaktionswärme erschwert, ist es auch möglich, einen Teil des Ammoniaks zu verdampfen und die Reaktionswärme mit dessen latenter Verdampfungswärme zu entfernen. In diesem Fall ist es bevorzugt, den Reaktionsdruck auf einem Niveau zu halten, das unterhalb des Dampfdrucks der Reaktionsflüssigkeit bei der höchsten Temperatur innerhalb des Reaktionssystems liegt.

[0038] Üblicherweise kann die Herstellung von Alkanolaminen bei Temperaturen in dem Bereich von 40–300°C durchgeführt werden. Der bevorzugte Bereich liegt bei 80–200°C. Ein geeigneter Durchführungsdruck liegt bei 1–20 MPa.

[0039] Unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen unterliegt die Flüssigkeitsstundenraumgeschwindigkeit (liquid's hourly space velocity, LHSV) keiner kritischen Beschränkung, während in der Regel eine von wenigstens 1 hr^{-1} verwendet wird.

[0040] Wenn das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung angewendet wird, ist es möglich, Dialkanolamine in hoher Effizienz herzustellen, ohne das gebildete Monoalkanolamin zurückzuführen. Andererseits ist es auch möglich, die Dialkanolaminausbeute zu erhöhen, indem ein Teil des gebildeten Monoalkanolamins in den Reaktor zurückgeführt wird, wenn die Alkylenoxidkonzentration beim Eintritt in den Reaktor gewissen Einschränkungen unterliegt, z. B. in dem Fall, dass das Verfahren über eine adiabatische Einschrittreaktion durchgeführt wird, oder wenn die Produktion einer großen Menge an Monoalkanolamin nicht erforderlich ist.

[0041] Die zurückzuführende Menge schwankt in Abhängigkeit von der gewünschten Produktionsmenge von Monoalkanolamin und dem Ammoniak/Alkylenoxid-Molverhältnis im Anfangsmaterial. Betrachtet man ein Beispiel bei der Herstellung von Diethanolamin, so ist bevorzugt die Menge von Monoethanolamin, die zurückgeführt wird, zu der Gesamtmenge an hergestelltem Ethanolamin nicht mehr als $0{,}3R\beta^{0,5}$ im Gewicht, wenn R die

Molzahl von Ammoniak pro Mol Ethylenoxid bei Eintritt in den Reaktor darstellt. Wenn die zurückgeführte Menge mehr als die vorgenannte Grenze darstellt, so steigen die Betriebskosten für das Recycling stark an oder ein unnötig großer Reaktor wird gebraucht, was nicht wünschenswert ist.

[0042] **Fig.** 2 zeigt die Variation in der Produktverteilung, entsprechend der Änderung der zurückgeführten Menge von Monoethanolamin unter $\alpha = 0{,}167$ und $\beta = 0{,}25$, wonach $0{,}3R\beta^{0,5} = 1{,}2$ die ungefähre obere Grenze des Recyclings darstellt, bei der etwa 90 Gew.-% Diethanolamin erhalten werden kann, jedoch mit gesteigerten Betriebskosten.

[0043] In den folgenden Beispielen sind Herstellungsbeispiele von im wesentlichen Ethanolaminen aus Ethylenoxid und Ammoniak dargestellt, die nur zum Zwecke der Erläuterung angegeben sind und keinesfalls als eine Beschränkung der vorliegenden Erfindung anzusehen sind.

[0044] In den Beispielen werden die Bezeichnungen LHSV, Ethylenoxid-Umsatz und Diethanolamin-Selektivität mit den folgenden Definitionen angewendet. Desweiteren enthält die gebildete Reaktionsmischung nahezu kein Produkt außer Ethanolaminen, und somit ist der Ethylenoxid-Umsatz (Mol-%) ungefähr gleich zur Gesamtausbeute (Mol%) von (Mono-, Di- und Tri-)Ethanolaminen, bezogen auf das Anfangsethylenoxid.

$$\text{LHSV} = \frac{\text{[Volumen von flüssigem Startmaterial (cm}^3\text{/hr), das durch den Reaktor pro Stunde geführt wird]}}{\text{[Volumen (cm}^3\text{) des Katalysators in dem Reaktor]}}$$

$$\text{Ethylenoxid-Umsatz} = \frac{\text{[Molanzahl Ethylenoxid, das durch die Reaktion verbraucht wird]}}{\text{[Molanzahl Ethylenoxid, das in den Reaktor eingeführt wird]}} \times 100\ (\text{Mol-\%})$$

$$\text{Diethanolamin-Selektivität} = \frac{\text{[Gewicht von Diethanolamin in dem Produkt]}}{\text{[Gewicht von Gesamtethanolaminen in dem Produkt]}} \times 100\ (\text{Gew.-\%})$$

Referenzbeispiel 1

[0045] Ein Aluminosilicat vom Pentasil-Typ (Kristallstruktur = MFI-Form, Al/Si Atomverhältnis = 1/30, spezifische Oberfläche = 380 m^2/g, Porengröße = 0,54 × 0,56 nm) wurde einer Chlorwasserstoffbehandlung unterworfen und dadurch mit Protonen innenausgetauscht. Anschließend wurde die äußere Oberfläche der Kristalle mit Tetramethoxysilan behandelt und deaktiviert. Die Behandlungsbedingungen waren 15 Stunden Behandlung bei 400°C in einem Heliumgasstrom. Anschließend, nach einstündiger Behandlung in Tetramethoxysilan-gesättigtem Heliumgasstrom bei 70°C, wurden die Kristalle bei 400°C in einem Heliumgasstrom für 3 Stunden entgast. Diese Entgasungsbehandlung wurde viermal wiederholt, gefolgt von einer 5-stündigen Behandlung mit dampfgesättigtem Helium bei 200°C und schließlich einer Kalzinierung in Luft bei 400°C für eine Stunde. Das Produkt wurde als Katalysator A verwendet.

Referenzbeispiel 2

[0046] Zehn (10) g des Katalysators A wurden zu 100 cm^3 einer 1 Mol/dm^3 wässrigen Lanthannitratlösung unter Rühren gegeben. Das Rühren wurde für einen Tag bei Raumtemperatur durchgeführt, gefolgt von einer Filtration. Der Restfeststoff wurde mit 500 cm^3 reinem Wasser gewaschen. Der resultierende Kuchen wurde für einen Tag bei 100°C getrocknet und in Teilchengrößen von 0,1–0,2 mm pulverisiert, um als Katalysator eingesetzt zu werden. Dieser wird als Katalysator B bezeichnet.

Referenzbeispiel 3

[0047] Ein Eisensilicat vom Pentasil-Typ (Kristallstruktur = MFI-Form, Fe/Si Atomverhältnis = 1/25, spezifische Oberfläche = 350 m^2/g, Porengröße = 0,54 × 0,56 nm) wurde mit Protonen innenausgetauscht, und die

äußeren Oberflächen der Kristalle wurden einer Deaktivierungsbehandlung unterworfen, nach den Verfahrensschritten, wie sie in Referenzbeispiel 1 ausgeführt wurden. Dieser wird als Katalysator C bezeichnet.

Referenzbeispiel 4

[0048] Rostfreie Stahlrohrreaktoren (Innendurchmesser von 5 mm) mit jeweils 3 cm^3 Aufnahmevermögen wurden mit dem Katalysator A gefüllt, der im Referenzbeispiel 1 erhalten wurde. Ammoniak und Ethylenoxid wurden in die Reaktoren mit einer festgesetzten Geschwindigkeit mittels einer Hochdruckpumpe eingeführt, und die Reaktoren wurden in einem Ölbad erhitzt. Der Reaktionsdruck wurde bei 14 MPa gehalten. Jede Reaktionsflüssigkeit wurde gesammelt und mittels Gaschromatographie analysiert. Die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiele 1 und 2

[0049] Das Referenzbeispiel 4 wurde wiederholt, außer dass der Katalysator A durch die Katalysatoren B und C ersetzt wurde, die in den Referenzbeispielen 2 bzw. 3 erhalten worden waren. Die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 1 dargestellt.

TABELLE 1

Beispiel Nr.	Katalysator	α	β	Molverhältnis NH_3/EO	LHSV hr^{-1}	Ölbadtemperatur °C	Produktverteilung (Gew.-%)		
							MEA	DEA	TEA
1	B	0.125	0.22	7.9	11.5	100	55.2	41.1	3.7
				4.0	8.1	95	37.7	53.1	9.2
2	C	0.155	0.21	4.1	7.0	95	43.3	50.0	6.7
				7.8	10.5	100	59.8	37.5	2.7

MEA: Monoethanolamin
DEA: Diethanolamin
TEA: Triethanolamin

Beispiel 3

[0050] Um den Effekt der Rückführung von Monoethanolamin in Beispiel 1 zu bestätigen, wurde Monoethanolamin zum Anfangsmaterial dazugegeben und die Reaktion von Beispiel 1 wurde durchgeführt, unter den Reaktionsbedingungen von: Zusammensetzung des Anfangsmaterials Ammoniak/Monoethanolamin/Ethylenoxid (Molverhältnis) = 8/0, 7/1; LHSV = 12 hr^{-1} und Ölbadtemperatur = 100°C.

[0051] Die Produktverteilung am Ausgang des Reaktors in diesem Beispiel war wie folgt: Monoethanolamin 51,7 Gew.-%, Diethanolamin 44,4 Gew.-% und Triethanolamin 3,9 Gew.-%. Das Monoethanolamin am Reak-

torausgang wurde nicht als ein Produkt als solches gewonnen, sondern ein Teil davon wurde zurückgeführt. Die Produktverteilung, nachdem der zurückgeführte Teil kompensiert worden war, war wie folgt: Monoethanolamin 13,0 Gew.-%, Diethanolamin 80,0 Gew.-% und Triethanolamin 7,0 Gew.-%. Die Rückführung ermöglichte somit eine sehr hohe Diethanolaminausbeute.

[0052] Die Menge an zurückgeführtem Monoethanolamin zu den gebildeten Ethanolaminen lag bei 80 Gew.-%.

Vergleichsbeispiele 1–2

[0053] Zu 10 dm^3 einer 0,05 Mol/dm^3 wässrigen Lösung von Lanthannitrat wurden unter Rühren 200 g Montmorillonit gegeben. Das Rühren wurde für einen Tag bei Raumtemperatur durchgeführt, gefolgt von einer Filtration. Der Restfeststoff wurde mit 10 dm^3 reinem Wasser gewaschen. Der Kuchen wurde für einen Tag bei 100°C getrocknet und anschließend in eine Größe von nicht mehr als 200 mesh pulverisiert. So wurde eine Katalysatormasse erhalten.

[0054] Zu 100 g dieses Katalysatorpulvers wurde wiederum eine gleiche Menge an reinem Wasser gegeben, mittels einem Kneter verknetet und für einen Tag bei 100°C getrocknet. Anschließend wurde der getrocknete Katalysator einer Hochtemperaturbehandlung bei 500°C für 5 Stunden unterworfen, während mit Luft begast wurde. Der resultierende Feststoff wurde auf Teilchengrößen von 0,1–0,2 mm pulverisiert, um als Katalysator zu dienen, der 14 Gew.-% Lanthan enthielt. Dieser Katalysator wird als Katalysator X bezeichnet.

[0055] Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass der Katalysator A durch diesen Katalysator X ersetzt wurde. Die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Dieser Katalysator X wies einen hohen α-Wert auf und es stellte sich heraus, dass er für die Monoethanolaminproduktion geeignet ist, jedoch aufgrund dessen hohen β-Wertes zur Bildung von Triethanolamin imstande ware.

Vergleichsbeispiele 3–4

[0056] Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass der Katalysator A durch DOWX-50W (50–100 mesh) ersetzt wurde. Die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Aus den Daten in Tabelle 2 geht hervor, dass dieser Katalysator eine geringe Selektivität für sowohl Monoethanolamin als auch Diethanolamin aufwies, da dessen α-Wert nicht besonders hoch, dessen β-Wert jedoch hoch war.

Vergleichsbeispiele 5–6

[0057] Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass der Katalysator A mit einem stabilisierten Y-Form Zeolith ersetzt wurde (abgekürzter Name USY; Toso Kabushiki Kaisha, HSZ-350 HUA; Porengröße = 0,8 nm, mit großen inneren Höhlen). Die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Aus den angegebenen Daten geht hervor, dass dieser Katalysator aufgrund seines hohen β-Wertes eine starke Neigung zur Produktion von Triethanolamin aufwies.

Vergleichsbeispiel 7

[0058] Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass der Katalysator A durch Molekularsieb 3A ersetzt wurde. Da die Porengröße von Molekularsieb 3A sehr gering war, ungefähr 0,3 nm, zeigte es eine sehr niedrige Reaktionsaktivität und selbst unter Bedingungen wie einer Ölbadtemperatur von 150°C, LHSV von 2–9 hr^{-1} und einem NH_3/EO Molverhältnis von 14,3 überstieg die Umsetzung nicht 71%.

Vergleichsbeispiel 8

[0059] In eine Lösung, die durch Lösen von 51 g Phosphorwolframat-29-hydrat in 100 cm^3 gebildet worden war, wurden 10 g von 50–100 mesh Silicagel geworfen, und bis zur Trockene in einem heißen Wasserbad unter Rühren getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde bei 120°C für 10 Stunden getrocknet, gefolgt von 2 Stunden Sintern bei 300°C. Dieser Katalysator wird als Katalysator Y bezeichnet.

[0060] Referenzbeispiel 4 wurde wiederholt, außer dass der Katalysator A durch den Katalysator Y ersetzt wurde. Die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Es ist festzustellen, dass die Monoethanolamin-Selektivität dieses Katalysators selbst bei einem großen Überschuss von NH_3 sehr gering war, aufgrund des niedrigen α-Wertes; und aufgrund des hohen β-Wertes neigte er zur Bildung von Triethanolamin.

TABELLE 2

Vergleichsbeispiel Nr.	Katalysator	α	β	Molverhältnis NH_3/EO	LHSV hr^{-1}	Ölbadtemperatur °C	Produktverteilung (Gew.-%)		
							MEA	DEA	TEA
1	X	0.323	1.06	10.2	10.3	95	79.5	17.8	2.6
2				4.1	7.0	90	59.5	29.5	11.0
3	DOW X50W	0.18	0.98	11.0	10.8	95	70.1	24.6	5.3
4				4.0	6.1	85	45.6	34.7	19.7
5	USY	0.125	1.44	15.1	10.9	130	69.0	21.9	9.1
6				8.1	8.9	120	54.6	26.0	19.5
8	Y	0.0901	1.47	15.0	10.1	111	62.0	26.1	11.9

MEA: Monoethanolamin

DEA: Diethanolamin

TEA: Triethanolamin

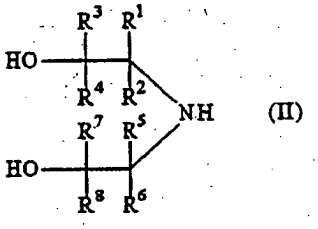
[0061] Gemäß der vorliegenden Erfindung kann bei der Herstellung von Dialkanolamin über die Aminierung von Alkylenoxid mit Ammoniak die Nebenproduktbildung von Trialkanolamin inhibiert werden und Dialkanolamin kann mit hoher Selektivität und hoher Effizienz hergestellt werden. Aufgrund der hohen Selektivität für die Dialkanolaminbildung kann das Molverhältnis von Ammoniak zu Alkylenoxid im Vergleich mit jenen in konven-

tionellen Verfahren reduziert werden.

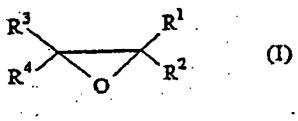
[0062] Da die Erfindung äquivalente Herstellungsverhältnisse von Alkanolaminen ohne die Rückführung des gebildeten Monoalkanolamins in das Reaktionssystem erzielt, können ferner die Rückgewinnungskosten von nichtumgesetztem Ammoniak reduziert werden und gleichzeitig die Gesamtmenge an Anfangsmaterialien vermindert werden. Dies ermöglicht eine Verkleinerung der Größe der Anlage in dem Reaktionssystem wie auch des Rückgewinnungssystems, was zu verminderten Anlage- und Betriebskosten führt. Die Vorteile der vorliegenden Erfindung sind somit sehr wesentlich.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung eines Dialkanolamins der Formel (II)



worin R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 und R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe darstellen;
wobei das Verfahren das Umsetzen eines Alkylenoxids der Formel (I)



worin R^1, R^2, R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe darstellen,
mit Ammoniak in der flüssigen Phase umfasst , worin die Molzahl von dem Ammoniak von $2\beta/\alpha^{0,3}$ bis $1/(1{,}5\alpha\beta^{0,5})$ pro Mol Alkylenoxid ist, bei einer Temperatur von 40 bis 300°C und in Gegenwart von einem Katalysator, der ein mikroporöses Material mit einer effektiven Porengröße von 0,45 nm bis 0,8 nm ist, und unter solchen Bedingungen ausgeführt wird, dass:
(i) die Geschwindigkeitskonstante α der Reaktion zwischen Ammoniak und dem Alkylenoxid von 0,10 bis 0,30 ist, wenn die Geschwindigkeitskonstante zwischen einem Monoalkanolamin-Zwischenprodukt und dem Alkylenoxid gleich 1 ist; und
(ii) die Geschwindigkeitskonstante β der Reaktion zwischen dem Dialkanolamin und dem Alkylenox d nicht mehr als 0,25 beträgt, wenn die Geschwindigkeitskgnstante zwischen dem Monoalkanolamin und dem Alkylenoxid gleich 1 ist.

2. Ein Verfahren gemäß Anspruch 1, worin der Katalysator ein Metallsilicat ist, das mit einem Seltenerdmetall Ionen-ausgetauscht worden ist.

3. Ein Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, worin die äußeren Oberflächen der Primärteilchen des Katalysators deaktiviert worden sind.

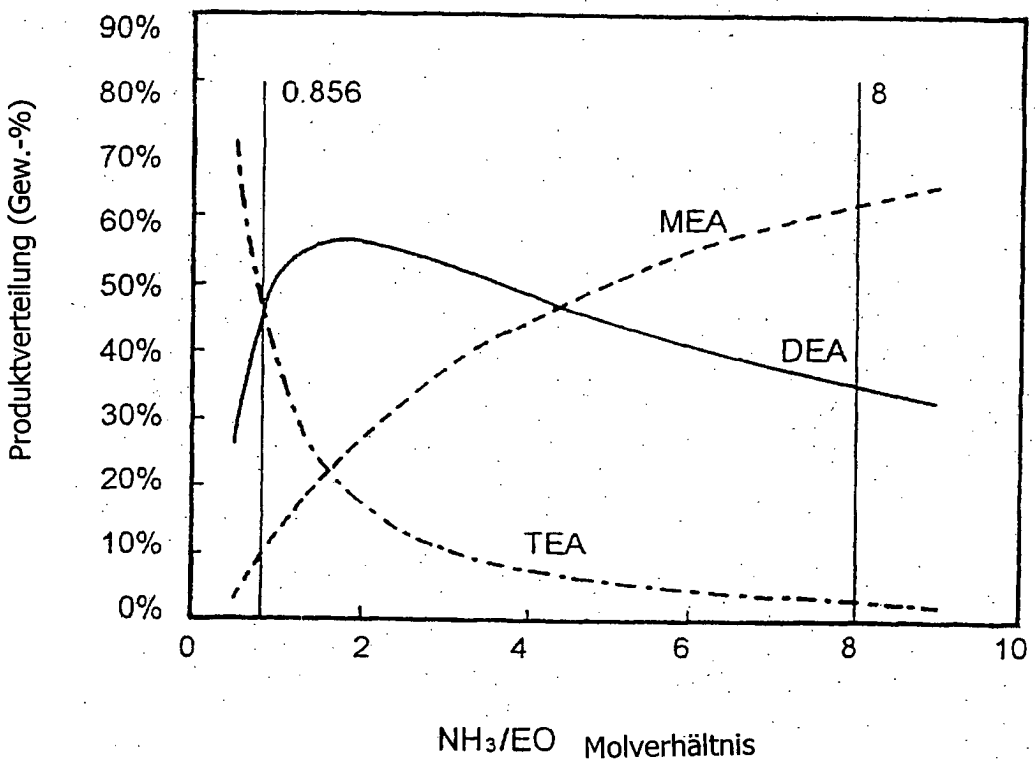
4. Ein Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, worin wenigstens ein Teil des Monoalkanolamins in das Startmaterialsystem zurückgeführt wird.

5. Ein Verfahren gemäß Anspruch 4, worin das Verhältnis der Menge des Monoalkanolamins, das zurückgeführt wird, zu der Menge der Gesamtmenge von gebildetem Alkanolamin nicht mehr als $0{,}3R\beta^{0,5}$: 1 ist, worin R die Molzahl von Ammoniak pro Mol Alkylenoxid ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

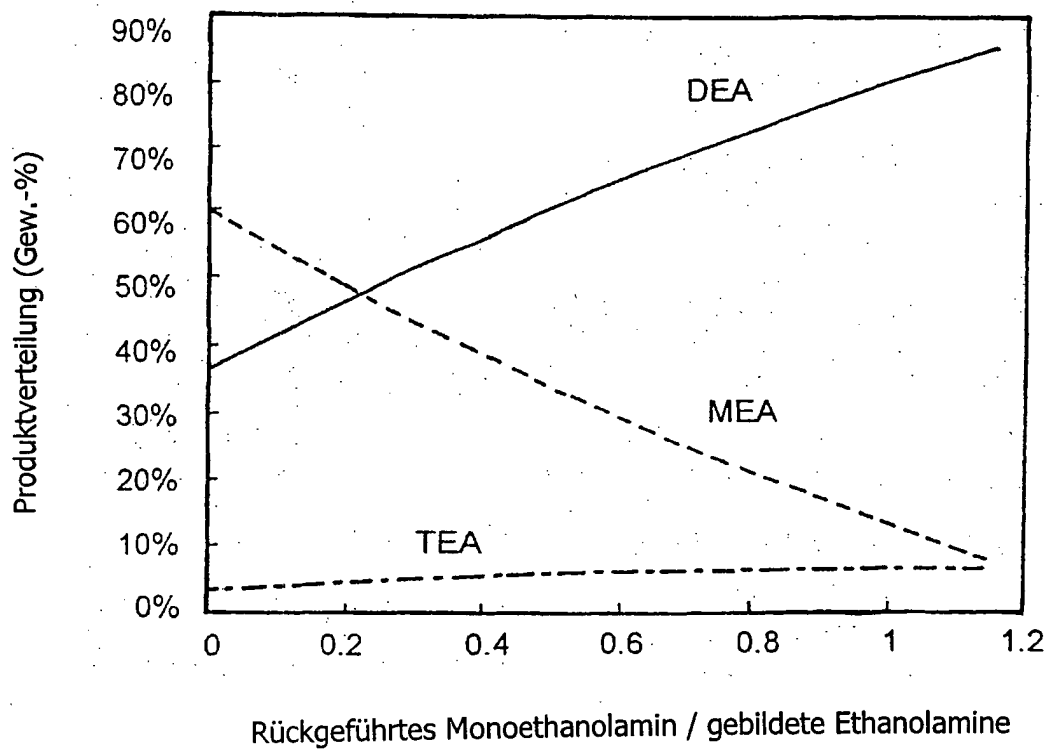
Anhängende Zeichnungen

FIG. 1



EO: Ethylenoxid
MEA: Monoethanolamin
DEA: Diethanolamin
TEA: Triethanolamin

FIG. 2



MEA: Monoethanolamin
DEA: Diethanolamin
TEA: Triethanolamin