(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Dezember 2006 (28.12.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/136571 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 209/26 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/063384

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Juni 2006 (21.06.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102005029093.0 23. Juni 2005 (23.06.2005) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **HAESE, Frank** [DE/DE]; Königsberger Str. 14, 63846 Laufach (DE). **WULFF-DÖRING, Joachim** [DE/DE]; Hanns-Fay-Str. 4, 67227 Frankenthal (DE). **KÖHLER, Ulrich** [DE/DE]; Mudauer Ring 217, 68259 Mannheim (DE). **GAA, Peter** [DE/DE]; Grabenstr.21, 67551 Worms (DE). **PAPE, Frank-Friedrich** [DE/DE]; Freiherr-v.-Gagern-str.24, 67259 Kleinniedesheim (DE). **MELDER, Johann-Peter** [DE/DE]; Fichtenstr. 2, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). **JULIUS, Manfred** [DE/DE]; Albert-Einstein-Allee 13a, 67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF AN AMINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG EINES AMINS

(57) Abstract: The invention relates to a method for the continuous production of an amine by reacting a primary or secondary alcohol, aldehyde and/or ketone with hydrogen and a nitrogen compound, selected from the group including ammonia, primary and secondary amines, at a temperature in the range of from 80 to 350 °C in the presence of a zirconium dioxide-containing catalyst, the catalytically active weight of the catalyst prior to its reduction with hydrogen containing 90 to 99.8 % by weight of zirconium dioxide (ZrO_2), 0.1 to 5.0 % by weight of oxygen-containing compounds of palladium and 0.1 to 5.0 % by weight of oxygen-containing compounds of platinum.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und einer Stickstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 350 °C in Gegenwart eines zirkoniumdioxidhaltigen Katalysators, wobei die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff 90 bis 99,8 Gew.-% Zirkoniumdioxid (ZrO_2), 0,1 bis 5,0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Palladiums und 0,1 bis 5,0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Platins enthält.

WO 2006/136571 A1

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Amins

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und einer Stickstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 350 °C in Gegenwart eines zirkoniumdioxidhaltigen Katalysators.

Die Verfahrensprodukte finden u.a. Verwendung als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Kraftstoffadditiven (US-A-3,275,554; DE-A-21 25 039 und DE-A-36 11 230), Tensiden, Arznei- und Pflanzenschutzmitteln, Härtern für Epoxyharze, Katalysatoren für Polyurethane, Zwischenprodukte zur Herstellung quaternärer Ammoniumverbindungen, Weichmachern, Korrosionsinhibitoren, Kunstharzen, Ionenaustauschern, Textilhilfsmitteln, Farbstoffen, Vulkanisationsbeschleunigern und/oder Emulgatoren.

EP-A-257 443 (BASF AG) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trialkylaminen (z.B. Dimethylethylamin) durch Umsetzung von Ammoniak mit Alkoholen in Gegenwart von Alkalihydroxid in der Flüssigphase an einem im wesentlichen nur Kupfer enthaltenden Katalysator.

EP-A-542 039 (BASF AG) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von cyclischen Aminen, z.B. N,N-Dimethylcyclohexylamin, durch reduktive Aminierung von Ketonen an Zeolithen in der Gasphase in einem Rohrbündelreaktor unter isothermen Bedingungen.

EP-A-227 904 (BASF AG) lehrt die Herstellung von Dimethylethylamin oder N,N-Dimethylcyclohexylamin in der Flüssigphase durch Umsetzung von Dimethylamin mit Cyclohexanol in Gegenwart von Alkalihydroxid und eines Katalysators, der als aktives Metall im wesentlichen nur Kupfer enthält bzw ein reiner Kupferkatalysator ist.

Die ältere WO-Anmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/EP/05/004817 vom 04.05.05 (BASF AG) betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Amins in Gegenwart eines kupferhaltigen Katalysators, wobei die Umsetzung in der Gasphase isotherm in einem Rohrreaktor erfolgt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, unter Überwindung eines Nachteils oder mehrerer Nachteile des Stands der Technik, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung eines Amins aufzufinden. Insbesondere soll das Verfahren bessere Ausbeuten, Raum-Zeit-Ausbeuten (RZA) und/oder Selektivitäten ermöglichen.

[Raum-Zeit-Ausbeuten werden angegeben in ‚Produktmenge / (Katalysatorvolumen • Zeit)' (kg/($l_{Kat.}$ • h)) und/oder ‚Produktmenge / (Reaktorvolumen • Zeit)' (kg/($l_{Reaktor}$ • h)].

Die Aufgabe konnte gelöst werden, indem die Synthese in der Flüssigphase oder in der Gasphase an einem bimetallischen Palladium-/Platin-Kontakt mit ZrO_2-Träger betrieben wird.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und einer Stickstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 350 °C in Gegenwart eines zirkoniumdioxidhaltigen Katalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff
90 bis 99,8 Gew.-% Zirkoniumdioxid (ZrO_2),
0,1 bis 5,0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Palladiums und
0,1 bis 5,0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Platins
enthält.

Für die Synthese in der Gasphase werden die Edukte gezielt, bevorzugt in einem Kreisgasstrom, verdampft und gasförmig dem Reaktor zugeführt. Geeignete Amine für eine Gasphasensynthese sind Amine, die aufgrund ihrer Siedepunkte und der Siedepunkte ihrer Edukte verfahrenstechnisch im Rahmen der Prozessparameter in der Gasphase gehalten werden können. Das Kreisgas dient zum einen der Verdampfung der Edukte und zum anderen als Reaktionspartner für die Aminierung.

In der Kreisgasfahrweise werden die Ausgangsstoffe (Alkohol, Aldehyd und/oder Keton, Wasserstoff und die Stickstoffverbindung) in einem Kreisgasstrom verdampft und gasförmig dem Reaktor zugeführt.
Die Edukte (Alkohol, Aldehyd und/oder Keton, die Stickstoffverbindung) können auch als wässrige Lösungen verdampft und mit dem Kreisgasstrom auf das Katalysatorbett geleitet werden.

Bevorzugte Reaktoren sind Rohrreaktoren. Beispiele für geeignete Reaktoren mit Kreisgasstrom finden sich in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. B 4, Seiten 199-238, „Fixed-Bed Reactors".

Alternativ erfolgt die Umsetzung vorteilhaft in einem Rohrbündelreaktor oder in einer Monostranganlage.

Bei einer Monostranganlage kann der Rohrreaktor, in dem die Umsetzung erfolgt, aus einer Hintereinanderschaltung mehrerer (z.B. zweier oder dreier) einzelner Rohrreaktoren bestehen. Optional ist hier vorteilhaft eine Zwischeneinspeisung von Feed (enthaltend das Edukt und/oder Ammoniak und/oder H_2) und/oder Kreisgas und/oder Reaktoraustrag aus einem nachgeschalteten Reaktor möglich.

Die Kreisgasmenge liegt bevorzugt im Bereich von 40 bis 1500 m^3 (bei Betriebsdruck) / [m^3 Katalysator (Schüttvolumen) • h], insbesondere im Bereich von 100 bis 700 m^3 (bei Betriebsdruck) / [m^3 Katalysator (Schüttvolumen) • h].

Das Kreisgas enthält bevorzugt mindestens 10, besonders 50 bis 100, ganz besonders 80 bis 100, Vol.% H_2.

Für die Synthese in der Flüssigphase sind alle Edukte und Produkte geeignet, welche schwer verdampfbar oder thermisch labil sind. In diesen Fällen kommt als weiterer Vorteil hinzu, dass das auf eine Verdampfung und Rekondensation des Amins im Prozess verzichtet werden kann.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Katalysatoren bevorzugt in Form von Katalysatoren eingesetzt, die nur aus katalytisch aktiver Masse und gegebenenfalls einem Verformungshilfsmittel (wie z. B. Graphit oder Stearinsäure), falls der Katalysator als Formkörper eingesetzt wird, bestehen, also keine weiteren katalytisch aktiven Begleitstoffe enthalten.
In diesem Zusammenhang wird das oxidische Trägermaterial Zirkoniumdioxid (ZrO_2) als zur katalytisch aktiven Masse gehörig gewertet.

Die Katalysatoren werden dergestalt eingesetzt, dass man die katalytisch aktive, zu Pulver vermahlene Masse in das Reaktionsgefäß einbringt oder, dass man die katalytisch aktive Masse nach Mahlung, Vermischung mit Formhilfsmitteln, Formung und Temperung als Katalysatorformkörper — beispielsweise als Tabletten, Kugeln, Ringe, Extrudate (z. B. Stränge) — im Reaktor anordnet.

Die Konzentrationsangaben (in Gew.-%) der Komponenten des Katalysators beziehen sich jeweils — falls nicht anders angegeben — auf die katalytisch aktive Masse des fertigen Katalysators nach dessen letzter Wärmebehandlung und vor dessen Reduktion mit Wasserstoff.

Die katalytisch aktive Masse des Katalysators, nach dessen letzter Wärmebehandlung und vor dessen Reduktion mit Wasserstoff, ist als die Summe der Massen der kataly-

tisch aktiven Bestandteile und der o. g. Katalysatorträgermaterialien definiert und enthält im wesentlichen die folgenden Bestandteile:
Zirkoniumdioxid (ZrO_2), sauerstoffhaltige Verbindungen des Palladiums und sauerstoffhaltige Verbindungen des Platins.

Die Summe der o. g. Bestandteile der katalytisch aktiven Masse beträgt üblicherweise 70 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 100 Gew.-%, besonders > 95 Gew.-%, ganz besonders > 98 Gew.-%, insbesondere > 99 Gew.-%, z.B. besonders bevorzugt 100 Gew.-%.

Die katalytisch aktive Masse der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren kann weiterhin ein oder mehrere Elemente (Oxidationsstufe 0) oder deren anorganische oder organische Verbindungen, ausgewählt aus den Gruppen I A bis VI A und I B bis VII B und VIII des Periodensystems, enthalten.

Beispiele für solche Elemente bzw. deren Verbindungen sind:
Übergangsmetalle, wie Co bzw. CoO, Re bzw. Rheniumoxide, Mn bzw. MnO_2, Mo bzw. Molybdänoxide, W bzw. Wolframoxide, Ta bzw. Tantaloxide, Nb bzw. Nioboxide oder Nioboxalat, V bzw. Vanadiumoxide bzw. Vanadylpyrophosphat; Lanthanide, wie Ce bzw. CeO_2 oder Pr bzw. Pr_2O_3; Alkalimetalloxide, wie Na_2O; Alkalimetallcarbonate; Erdalkalimetalloxide, wie SrO; Erdalkalimetallcarbonate, wie $MgCO_3$, $CaCO_3$ und $BaCO_3$; Boroxid (B_2O_3).
Bevorzugt enthält die katalytisch aktive Masse der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren kein Ruthenium, kein Kupfer, kein Cobalt, kein Eisen und/oder kein Nickel.

Die katalytisch aktive Masse der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren enthält nach deren letzter Wärmebehandlung und vor dessen Reduktion mit Wasserstoff
90 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 98 bis 99,6 Gew.-%, besonders bevorzugt 98,8 bis 99,2 Gew.-% Zirkoniumdioxid (ZrO_2),
0,1 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 0,6 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Palladiums und
0,1 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 0,6 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Platins.

Zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren sind verschiedene Verfahren möglich. Hier sind z.B. die bekannten Fällungsmethoden zu nennen.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren können insbesondere durch Tränkung von Zirkoniumdioxid (ZrO_2) das beispielsweise in Form von Pulver oder Formkörpern, wie Strängen, Tabletten, Kugeln oder Ringen, vorliegt, hergestellt werden.

Das Zirkoniumdioxid wird beispielsweise in der monoklinen oder tetragonalen Form, bevorzugt in der monoklinen Form eingesetzt.

Die Herstellung von Formkörpern kann nach den üblichen Verfahren erfolgen.

Die Tränkung erfolgt ebenfalls nach den üblichen Verfahren, wie z. B. in A. B. Stiles, Catalyst Manufacture -Laboratory and Commercial Preparations, Marcel Dekker, New York (1983) beschrieben, durch Aufbringung einer jeweils entsprechenden Metallsalzlösung in einer oder mehreren Tränkstufen, wobei als Metallsalze z. B. entsprechende Nitrate, Acetate oder Chloride verwendet werden. Die Masse wird im Anschluss an die Tränkung getrocknet und optional kalziniert.

Die Tränkung kann nach der sogenannten "incipient wetness"-Methode erfolgen, bei der das Zirkoniumdioxid entsprechend seiner Wasseraufnahmekapazität maximal bis zur Sättigung mit der Tränklösung befeuchtet wird. Die Tränkung kann aber auch in überstehender Lösung erfolgen.

Bei mehrstufigen Tränkverfahren ist es zweckmäßig, zwischen einzelnen Tränkschritten zu trocknen und optional zu kalzinieren. Die mehrstufige Tränkung ist vorteilhaft besonders dann anzuwenden, wenn das Zirkoniumdioxid mit einer größeren Metallmenge beaufschlagt werden soll.

Zur Aufbringung der Metallkomponenten auf das Zirkoniumdioxid kann die Tränkung gleichzeitig mit allen Metallsalzen oder in beliebiger Reihenfolge der einzelnen Metallsalze nacheinander erfolgen.

Nach der Calcinierung, die z.B. bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 600 °C durchgeführt wird, wird der Katalysator zweckmäßigerweise konditioniert, sei es, dass man ihn durch Vermahlen auf eine bestimmte Korngröße einstellt oder dass man ihn nach seiner Vermahlung mit Formhilfsmitteln wie Graphit oder Stearinsäure vermischt,

mittels einer Presse zu Formlingen, z. B. Tabletten, verpresst und tempert. Die Tempertemperaturen entsprechen dabei bevorzugt den Temperaturen bei der Calcinierung.

Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren enthalten die katalytisch aktiven Metalle in Form eines Gemisches ihrer sauerstoffhaltigen Verbindungen, d.h. insbesondere als Oxide und Mischoxide.

Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren werden als solche gelagert und ggf. gehandelt. Vor ihrem Einsatz als Katalysatoren werden sie üblicherweise vorreduziert. Sie können jedoch auch ohne Vorreduktion eingesetzt werden, wobei sie dann unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung durch den im Reaktor vorhandenen Wasserstoff reduziert werden.

Zur Vorreduktion werden die Katalysatoren zunächst bei bevorzugt 150 bis 200 °C über einen Zeitraum von z.B. 12 bis 20 Stunden einer Stickstoff-Wasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt und anschließend noch bis zu ca. 24 Stunden bei bevorzugt 200 bis 400 °C in einer Wasserstoffatmosphäre behandelt. Bei dieser Vorreduktion wird ein Teil der in den Katalysatoren vorliegenden sauerstoffhaltigen Metallverbindungen zu den entsprechenden Metallen reduziert, so dass diese gemeinsam mit den verschiedenartigen Sauerstoffverbindungen in der aktiven Form des Katalysators vorliegen.

Die in EP-A-701 995 (BASF AG) offenbarten Pd/Pt/ZrO_2-Katalysatoren werden im erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird kontinuierlich durchgeführt, wobei der Katalysator bevorzugt als Festbett im Reaktor angeordnet ist. Dabei ist sowohl eine Anströmung des Katalysatorfestbetts von oben als auch von unten möglich. Der Gasstrom wird dabei durch Temperatur, Druck und Menge so eingestellt, dass auch schwerer siedende (hoch siedende) Reaktionsprodukte in der Gasphase verbleiben.

Das Aminierungsmittel kann bezüglich der zu aminierenden alkoholischen Hydroxylgruppe bzw. Aldehydgruppe bzw. Ketogruppe in stöchiometrischen, unter- oder überstöchiometrischen Mengen eingesetzt werden.

Bevorzugt wird im Falle der Aminierung von Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen mit primären oder sekundären Aminen das Amin in ca. stöchiometrischer Menge oder ge-

ringfügig überstöchiometrischer Menge pro Mol zu aminierender alkoholischer Hydroxylgruppe, Aldehydgruppe oder Ketogruppe eingesetzt.

Die Aminkomponente (Stickstoffverbindung) wird bevorzugt in der 0,90- bis 100-fachen molaren Menge, insbesondere in der 1,0- bis 10-fachen molaren Menge, jeweils bezogen auf den/das eingesetzte/n Alkohol, Aldehyd und/oder Keton eingesetzt.

Speziell Ammoniak wird im allgemeinen mit einem 1,5 bis 250-fachen, bevorzugt 2 bis 100-fachen, insbesondere 2 bis 10-fachen molaren Überschuss pro Mol umzusetzender alkoholischer Hydroxylgruppe, Aldehydgruppe oder Ketogruppe eingesetzt. Höhere Überschüsse sowohl an Ammoniak als auch an primären oder sekundären Aminen sind möglich.

Bevorzugt wird eine Abgasmenge von 5 bis 800 Normkubikmeter/h, insbesondere 20 bis 300 Normkubikmeter/h, gefahren.

Beim Arbeiten in der Flüssigphase leitet man die Edukte (Alkohol, Aldehyd oder Keton plus Ammoniak oder Amin) simultan in flüssiger Phase bei Drücken von im allgemeinen 5 bis 30 MPa (50-300 bar), bevorzugt 5 bis 25 MPa, besonders bevorzugt 15 bis 25 MPa, und Temperaturen von im allgemeinen 80 bis 350 °C, besonders 100 bis 300 °C, bevorzugt 120 bis 270 °C, besonders bevorzugt 130 bis 250 °C, insbesondere 170 bis 230 °C, inklusive Wasserstoff über den Katalysator, der sich üblicherweise in einem bevorzugt von außen beheizten Festbettreaktor befindet. Es ist dabei sowohl eine Rieselfahrweise als auch eine Sumpffahrweise möglich. Die Katalysatorbelastung liegt im allgemeinen im Bereich von 0,05 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 2, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,6, kg Alkohol, Aldehyd oder Keton pro Liter Katalysator (Schüttvolumen) und Stunde. Gegebenenfalls kann eine Verdünnung der Edukte mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, N-Methylpyrrolidon oder Ethylenglykoldimethylether, erfolgen. Es ist zweckmäßig, die Reaktanden bereits vor der Zuführung in das Reaktionsgefäß zu erwärmen, und zwar bevorzugt auf die Reaktionstemperatur.

Beim Arbeiten in der Gasphase werden die gasförmigen Edukte (Alkohol, Aldehyd oder Keton plus Ammoniak oder Amin) in einem zur Verdampfung ausreichend groß gewählten Gasstrom, bevorzugt Wasserstoff, bei Drücken von im allgemeinen 0,1 bis 40 MPa (1 bis 400 bar), bevorzugt 0,1 bis 10 MPa, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 MPa, in Gegenwart von Wasserstoff über den Katalysator geleitet. Die Temperaturen für die Aminierung von Alkoholen betragen im allgemeinen 80 bis 350 °C, besonders 100 bis 300 °C, bevorzugt

120 bis 270 °C, besonders bevorzugt 160 bis 250 °C. Die Reaktionstemperaturen bei der hydrierenden Aminierung von Aldehyden und Ketonen betragen im allgemeinen 80 bis 350 °C, besonders 90 bis 300 °C, bevorzugt 100 bis 250 °C. Es ist dabei sowohl eine Anströmung des Katalysatorfestbetts von oben als auch von unten möglich. Den erforderlichen Gasstrom erhält man bevorzugt durch eine Kreisgasfahrweise.
Die Katalysatorbelastung liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 2, bevorzugt 0,05 bis 0,5, kg Alkohol, Aldehyd oder Keton pro Liter Katalysator (Schüttvolumen) und Stunde.

Der Wasserstoff wird der Reaktion im allgemeinen in einer Menge von 5 bis 400 l, bevorzugt in einer Menge von 50 bis 200 l pro Mol Alkohol-, Aldehyd- oder Ketonkomponente zugeführt, wobei die Literangaben jeweils auf Normalbedingungen umgerechnet wurden (S.T.P.).
Die Aminierung von Aldehyden bzw. Ketonen unterscheidet sich in der Durchführung von der Aminierung von Alkoholen dadurch, dass bei der Aminierung von Aldehyden und Ketonen mindestens stöchiometrische Mengen an Wasserstoff vorhanden sein müssen.

Sowohl beim Arbeiten in der Flüssigphase als auch beim Arbeiten in der Gasphase ist die Anwendung höherer Temperaturen und höherer Gesamtdrücke und Katalysatorbelastungen möglich. Der Druck im Reaktionsgefäß, welcher sich aus der Summe der Partialdrücke des Aminierungsmittels, des Alkohols, Aldehyds bzw. Ketons und der gebildeten Reaktionsprodukte sowie ggf. des mitverwendeten Lösungsmittels bei den angegebenen Temperaturen ergibt, wird zweckmäßigerweise durch Aufpressen von Wasserstoff auf den gewünschten Reaktionsdruck erhöht.

Sowohl beim kontinuierlichen Arbeiten in der Flüssigphase als auch beim kontinuierlichen Arbeiten in der Gasphase kann das überschüssige Aminierungsmittel zusammen mit dem Wasserstoff im Kreis geführt werden.

Ist der Katalysator als Festbett angeordnet, kann es für die Selektivität der Reaktion vorteilhaft sein, die Katalysatorformkörper im Reaktor mit inerten Füllkörpern zu vermischen, sie sozusagen zu "verdünnen". Der Anteil der Füllkörper in solchen Katalysatorzubereitungen kann 20 bis 80, besonders 30 bis 60 und insbesonders 40 bis 50 Volumenteile betragen.

Das im Zuge der Umsetzung gebildete Reaktionswasser (jeweils ein Mol pro Mol umgesetzte Alkoholgruppe, Aldehydgruppe bzw. Ketogruppe) wirkt sich im allgemeinen auf den Umsetzungsgrad, die Reaktionsgeschwindigkeit, die Selektivität und die Kata-

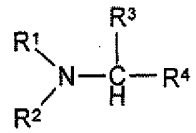
lysatorstandzeit nicht störend aus und wird deshalb zweckmäßigerweise erst bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes aus diesem entfernt, z. B. destillativ.

Aus dem Reaktionsaustrag werden, nachdem dieser zweckmäßigerweise entspannt worden ist, der überschüssige Wasserstoff und das gegebenenfalls vorhandene überschüssige Aminierungsmittel entfernt und das erhaltene Reaktionsrohprodukt gereinigt, z.B. durch eine fraktionierende Rektifikation. Geeignete Aufarbeitungsverfahren sind z.B. in EP-A-1 312 600 und EP-A-1 312 599 (beide BASF AG) beschrieben. Das überschüssige Aminierungsmittel und der Wasserstoff werden vorteilhaft wieder in die Reaktionszone zurückgeführt. Das gleiche gilt für die eventuell nicht vollständig umgesetzte Alkohol-, Aldehyd- bzw. Ketonkomponente.

Unumgesetzte Edukte und gegebenenfalls anfallende geeignete Nebenprodukte können wieder in die Synthese zurückgeführt werden. Nicht umgesetzte Edukte können in diskontinuierlicher oder kontinuierlicher Fahrweise nach Kondensation der Produkte im Abscheider in dem Kreisgasstrom erneut über das Katalysatorbett geströmt werden.

Aminierungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren sind neben Ammoniak primäre und sekundäre Amine.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind z.B. Amine der Formel I



(I),

in der

R^1, R^2 Wasserstoff (H), Alkyl, wie C_{1-20}-Alkyl, Cycloalkyl, wie C_{3-12}-Cycloalkyl, Alkoxyalkyl, wie C_{2-30}–Alkoxyalkyl, Dialkylaminoalkyl, wie C_{3-30}–Dialkylaminoalkyl, Aryl, Aralkyl, wie C_{7-20}-Aralkyl, und Alkylaryl, wie C_{7-20}-Alkylaryl, oder gemeinsam $-(CH_2)_j-X-(CH_2)_k-$,

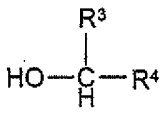
R^3, R^4 Wasserstoff (H), Alkyl, wie C_{1-20}–Alkyl, Cycloalkyl, wie C_{3-12}–Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, wie C_{1-20}–Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, wie C_{1-20}–Aminoalkyl, Hydroxyalkylaminoalkyl, wie C_{2-20}- Hydroxyalkylaminoalkyl, Alkoxyalkyl, wie C_{2-30}–

Alkoxyalkyl, Dialkylaminoalkyl, wie C_{3-30}–Dialkylaminoalkyl, Alkylaminoalkyl, wie C_{2-30}–Alkylaminoalkyl, R^5-$(OCR^6R^7CR^8R^9)_n$-(OCR^6R^7), Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, wie C_{7-20}–Aralkyl, Heteroarylalkyl, wie C_{4-20}–Heteroarylalkyl, Alkylaryl, wie C_{7-20}–Alkylaryl, Alkylheteroaryl, wie C_{4-20}–Alkylheteroaryl, und Y-$(CH_2)_m$-NR^5-$(CH_2)_q$ oder gemeinsam -$(CH_2)_l$-X-$(CH_2)_m$- oder

R^2 und R^4	gemeinsam -$(CH_2)_l$-X-$(CH_2)_m$-,
R^5, R^{10}	Wasserstoff (H), Alkyl, wie C_{1-4}-Alkyl, Alkylphenyl, wie C_{7-40}-Alkylphenyl,
R^6, R^7, R^8, R^9	Wasserstoff (H), Methyl oder Ethyl,
X	CH_2, CHR^5, Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder NR^5,
Y	$N(R^{10})_2$, Hydroxy, C_{2-20}-Alkylaminoalkyl oder C_{3-20}-Dialkylaminoalkyl,
n	eine ganze Zahl von 1 bis 30 und
j, k, l, m, q	eine ganze Zahl von 1 bis 4,

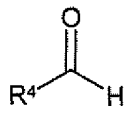
bedeuten.

Das erfindungsgemäße Verfahren findet daher bevorzugt zur Herstellung eines Amins I Anwendung, indem man einen primären oder sekundären Alkohol der Formel II

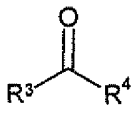


(II)

und/oder Aldehyd und/oder Keton der Formel VI bzw. VII

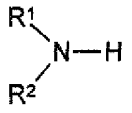


(VI)



(VII)

mit einer Stickstoffverbindung der Formel III



(III),

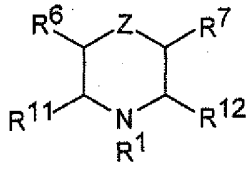
wobei R^1, R^2, R^3 und R^4 die oben genannten Bedeutungen haben, umsetzt.

Bei dem Eduktalkohol kann es sich auch um einen Aminoalkohol handeln, z.B. einem Aminoalkohol gemäß der Formel II.

Wie aus den Definitionen für die Reste R^2 und R^4 hervorgeht, kann die Umsetzung auch intramolekular in einem entsprechenden Aminoalkohol, Aminoketon oder Aminoaldehyd erfolgen.

Zur Herstellung des Amins I wird demnach rein formal ein Wasserstoffatom der Stickstoffverbindung III durch den Rest $R^4(R^3)CH-$ unter Freisetzung von einem Moläquivalent Wasser ersetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren findet auch bevorzugt Anwendung bei der Herstellung eines zyklischen Amins der Formel IV



(IV),

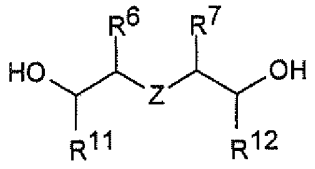
in der

R^{11} und R^{12} Wasserstoff (H), Alkyl, wie C_1- bis C_{20}-Alkyl, Cycloalkyl, wie C_3- bis C_{12}-Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, wie C_7- bis C_{20}-Aralkyl, und Alkylaryl, wie C_7- bis C_{20}-Alkylaryl,

Z CH_2, CHR^5, Sauerstoff (O), NR^5 oder NCH_2CH_2OH bedeuten und

R^1, R^6, R^7 die oben genannten Bedeutungen haben,

durch Umsetzung eines Alkohols der Formel V



(V)

mit Ammoniak oder einem primären Amin der Formel VI

$$R^1\text{—}NH_2 \qquad \text{(VI)}.$$

Die Substituenten R^1 bis R^{12}, die Variablen X, Y, Z und die Indizes j, k, l, m, n und q in den Verbindungen I, II, III, IV, V, VI und VII haben unabhängig voneinander folgende Bedeutungen:

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}:

- Wasserstoff (H),

R^3, R^4:

- Alkyl, wie C_{1-20}-Alkyl, bevorzugt C_{1-14}-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, Cyclopentylmethyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, Cyclohexylmethyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl, 2-n-Propyl-n-heptyl, n-Tridecyl, 2-n-Butyl-n-nonyl und 3-n–Butyl-n-nonyl,

- Hydroxyalkyl, wie C_{1-20}-Hydroxyalkyl, bevorzugt C_{1-8}-Hydroxyalkyl, besonders bevorzugt C_{1-4}-Hydroxyalkyl, wie Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, 2-Hydroxyethyl, 1-Hydroxy-n-propyl, 2-Hydroxy-n-propyl, 3-Hydroxy-n-propyl und 1-(Hydroxymethyl)ethyl,

- Aminoalkyl, wie C_{1-20}-Aminoalkyl, bevorzugt C_{1-8}-Aminoalkyl, wie Aminomethyl, 2-Aminoethyl, 2-Amino-1,1-dimethylethyl, 2-Amino-n-propyl, 3-Amino-n-propyl, 4-Amino-n-butyl, 5-Amino-n-pentyl, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl und N-(2-Aminoethyl)aminomethyl,

- Hydroxyalkylaminoalkyl, wie C_{2-20}-Hydroxyalkylaminoalkyl, bevorzugt C_{3-8}-Hydroxyalkylaminoalkyl, wie (2-Hydroxyethylamino)methyl, 2-(2-

Hydroxyethylamino)ethyl und 3-(2-Hydroxyethylamino)propyl,

- R^5-$(OCR^6R^7CR^8R^9)_n$-(OCR^6R^7), bevorzugt R^5-$(OCHR^7CHR^9)_n$-(OCR^6R^7), besonders bevorzugt R^5-$(OCH_2CHR^9)_n$-(OCR^6R^7),

- Alkylaminoalkyl, wie C_{2-30}-Alkylaminoalkyl, bevorzugt C_{2-20}-Alkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C_{2-8}-Alkylaminoalkyl, wie Methylaminomethyl, 2-Methylaminoethyl, Ethylaminomethyl, 2-Ethylaminoethyl und 2-(iso-Propylamino)ethyl, $(R^5)HN$-$(CH_2)_q$,

- Y-$(CH_2)_m$-NR^5-$(CH_2)_q$,

- Heteroarylalkyl, wie C_{4-20}-Heteroarylalkyl, wie Pyrid–2–yl–methyl, Furan–2–yl–methyl, Pyrrol–3–yl–methyl und Imidazol–2–yl–methyl,

- Alkylheteroaryl, wie C_{4-20}-Alkylheteroaryl, wie 2–Methyl–3–pyridinyl, 4,5–Dimethyl–imidazol–2–yl, 3–Methyl–2–furanyl und 5–Methyl–2–pyrazinyl,

- Heteroaryl, wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, Pyrazinyl, Pyrrol–3–yl, Imidazol–2–yl, 2–Furanyl und 3–Furanyl,

R^1, R^2, R^3, R^4:

- Cycloalkyl, wie C_{3-12}-Cycloalkyl, bevorzugt C_{3-8}-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, besonders bevorzugt Cyclopentyl und Cyclohexyl,

- Alkoxyalkyl, wie C_{2-30}-Alkoxyalkyl, bevorzugt C_{2-20}-Alkoxyalkyl, besonders bevorzugt C_{2-8}-Alkoxyalkyl, wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, iso-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, iso-Butoxymethyl, sec.-Butoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, 1-Methoxy-ethyl und 2-Methoxyethyl, besonders bevorzugt C_{2-4}-Alkoxyalkyl,

- Dialkylaminoalkyl, wie C_{3-30}-Dialkylaminoalkyl, bevorzugt C_{3-20}-Dialkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C_{3-10}-Dialkylaminoalkyl, wie N,N-Dimethylaminomethyl, (N,N-Dibutylamino)methyl, 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl, 2-(N,N-Diethylamino)ethyl, 2-(N,N-Dibutylamino)ethyl, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethyl und 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethyl, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl, $(R^5)_2N$-

$(CH_2)_q$,

- Aryl, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl und 9-Anthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,

- Alkylaryl, wie C_{7-20}-Alkylaryl, bevorzugt C_{7-12}-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 2,3,5-Trimethylphenyl, 2,3,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-n-Propylphenyl, 3-n-Propylphenyl und 4-n-Propylphenyl,

- Aralkyl, wie C_{7-20}-Aralkyl, bevorzugt C_{7-12}-Phenylalkyl, wie Benzyl, p-Methoxybenzyl, 3,4-Dimethoxybenzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl, 1-Phenethyl und 2-Phenethyl,

- R^3 und R^4 oder R^2 und R^4 gemeinsam eine $-(CH_2)_l$-X-$(CH_2)_m$– Gruppe, wie -$(CH_2)_3$-, -$(CH_2)_4$-, -$(CH_2)_5$-, -$(CH_2)_6$-, -$(CH_2)_7$-, -(CH_2)-O-$(CH_2)_2$-, -(CH_2)-NR^5-$(CH_2)_2$-, -(CH_2)-CHR^5-$(CH_2)_2$-, -$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$-, -$(CH_2)_2$-NR^5-$(CH_2)_2$-, -$(CH_2)_2$-CHR^5-$(CH_2)_2$-, -CH_2-O-$(CH_2)_3$-, -CH_2-NR^5-$(CH_2)_3$-, -CH_2-CHR^5-$(CH_2)_3$-,

R^1, R^2:

- Alkyl, wie C_{1-20}-Alkyl, bevorzugt C_{1-8}-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, besonders bevorzugt C_{1-4}-Alkyl, oder

- R^1 und R^2 gemeinsam eine $-(CH_2)_j$–X–$(CH_2)_k$– Gruppe, wie -$(CH_2)_3$-, -$(CH_2)_4$-, -$(CH_2)_5$-, -$(CH_2)_6$-, -$(CH_2)_7$-, -(CH_2)-O-$(CH_2)_2$-, -(CH_2)-NR^5-$(CH_2)_2$-, -(CH_2)-CHR^5-$(CH_2)_2$-, -$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$-, -$(CH_2)_2$-NR^5-$(CH_2)_2$-, -$(CH_2)_2$-CHR^5-$(CH_2)_2$-, -CH_2-O-$(CH_2)_3$-, -CH_2-NR^5-$(CH_2)_3$-, -CH_2-CHR^5-$(CH_2)_3$-,

R^5, R^{10}:

- Alkyl, bevorzugt C_{1-4}-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, bevorzugt Methyl und Ethyl, besonders bevor-

zugt Methyl,

- Alkylphenyl, bevorzugt C_{7-40}-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-, 3-, 4-Nonylphenyl, 2-, 3-, 4-Decylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Dinonylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- und 3,5-Didecylphenyl, insbesondere C_{7-20}-Alkylphenyl,

R^6, R^7, R^8, R^9:

- Methyl oder Ethyl, bevorzugt Methyl,

R^{11}, R^{12}:

- Alkyl, wie C_1- bis C_{20}-Alkyl, Cycloalkyl, wie C_3- bis C_{12}-Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, wie C_7- bis C_{20}-Aralkyl, und Alkylaryl, wie C_7- bis C_{20}-Alkylaryl, jeweils wie oben definiert,

X:

- CH_2, CHR^5, Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder NR^5, bevorzugt CH_2 und O,

Y:

- $N(R^{10})_2$, bevorzugt NH_2 und $N(CH_3)_2$,

- Hydroxy (OH),

- C_{2-20}-Alkylaminoalkyl, bevorzugt C_{2-16}-Alkylaminoalkyl, wie Methylaminomethyl, 2-Methylaminoethyl, Ethylaminomethyl, 2-Ethylaminoethyl und 2-(iso-Propylamino)ethyl,

- C_{3-20}-Dialkylaminoalkyl, bevorzugt C_{3-16}-Dialkylaminoalkyl, wie Dimethylaminomethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Diethylaminoethyl, 2-(Di-n-propylamino)ethyl und 2-(Di-iso-propylamino)ethyl,

Z:

- CH_2, CHR^5, O, NR^5 oder NCH_2CH_2OH,

j, l:

- eine ganze Zahl von 1 bis 4 (1, 2, 3 oder 4), bevorzugt 2 und 3, besonders bevorzugt 2,

k, m, q:

- eine ganze Zahl von 1 bis 4 (1, 2, 3 oder 4), bevorzugt 2, 3 und 4, besonders bevorzugt 2 und 3,

n:

- eine ganze Zahl von 1 bis 30, bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 8 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8), besonders bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 6.

Als Alkohole eignen sich unter den o.g. Voraussetzungen praktisch alle primären und sekundären Alkohole mit aliphatischer OH-Funktion. Die Alkohole können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein. Sekundäre Alkohole werden ebenso aminiert wie primäre Alkohole. Die Alkohole können ferner Substituenten tragen oder funktionelle Gruppen enthalten, welche sich unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung inert verhalten, beispielsweise Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen, oder auch gegebenenfalls unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung hydriert werden, beispielsweise CC-Doppel- oder Dreifachbindungen. Sollen mehrwertige Alkohole aminiert werden, so hat man es über die Steuerung der Reaktionsbedingungen in der Hand, bevorzugt Aminoalkohole, zyklische Amine oder mehrfach aminierte Produkte zu erhalten.

Die Aminierung von 1,4-Diolen führt je nach Wahl der Reaktionsbedingungen zu 1-Amino-4-hydroxy-, 1,4-Diamino-Verbindungen oder zu fünfgliedrigen Ringen mit einem Stickstoffatom (Pyrrolidine).

Die Aminierung von 1,6-Diolen führt je nach Wahl der Reaktionsbedingungen zu 1-Amino-6-hydroxy-, 1,6-Diamino-Verbindungen oder zu siebengliedrigen Ringen mit einem Stickstoffatom (Hexamethylenimine).

Die Aminierung von 1,5-Diolen führt je nach Wahl der Reaktionsbedingungen zu 1-Amino-5-hydroxy-, 1,5-Diamino-Verbindungen oder zu sechsgliedrigen Ringen mit einem Stickstoffatom (Piperidine, 1,5-Di-piperidinyl-pentane). Aus Diglykol kann demnach durch Aminierung mit NH_3 Monoaminodiglykol (= ADG = H_2N-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-OH), Diaminodiglykol oder besonders bevorzugt Morpholin erhalten werden.

Aus Diethanolamin wird entsprechend besonders bevorzugt Piperazin erhalten. Aus Triethanolamin kann N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin erhalten werden.

Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden Alkohole aminiert:

Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, 2-Ethylhexanol, Tridecanol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol, Cyclobutanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, 2-Phenyl-ethanol, 2-(p-Methoxyphenyl)-ethanol, 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethanol, 1-Phenyl-3-butanol, Ethanolamin, n-Propanolamin, Isopropanolamin, 2-Amino-1-propanol, 1-Methoxy-2-propanol, 3-Amino-2,2-dimethyl-1-propanol, n-Pentanolamin (1-Amino-5-pentanol), n-Hexanolamin (1-Amino-6-hexanol), Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Alkyldiethanolamine, Diisopropanolamin, 3-(2-Hydroxyethylamino)propan-1-ol, 2-(N,N-Dimethylamino)ethanol, 2-(N,N-Diethylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-n-propylamino)-ethanol, 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-n-butylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-iso-butylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-sec.-butylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-tert.-butylamino)ethanol, 3-(N,N-Dimethylamino)propanol, 3-(N,N-Diethylamino)propanol, 3-(N,N-Di-n-propylamino)propanol, 3-(N,N-Di-iso-propylamino)propanol, 3-(N,N-Di-n-butylamino)propanol, 3-(N,N-Di-iso-butylamino)propanol, 3-(N,N-Di-sec.-butylamino)-propanol, 3-(N,N-Di-tert.-butylamino)propanol, 1-Dimethylamino-pentanol–4, 1-Diethylamino-pentanol–4, Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Diglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Bis[4-hydroxycyclohexyl]propan, Methoxyethanol, Propoxyethanol, Butoxyethanol, Polyisobutylalkohole, Polypropylalkohole, Polyethylenglykolether, Polypropylenglykolether und Polybutylenglykolether. Die letztgenannten Polyalkylenglykolether werden bei der erfindungsgemäßen Umsetzung durch Umwandlung ihrer freien Hydroxylgruppen zu den entsprechenden Aminen umgewandelt.

Besonders bevorzugte Alkohole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, sek.-Butanol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol, Fettalkohole, Ethylenglykol, Diethylenglykol (DEG), Triethylenglykol (TEG), 2-(2-Dimethylamino-ethoxy)ethanol, N-Methyldiethanolamin und 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol.

Als im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Ketone eignen sich unter den o.g. Voraussetzungen praktisch alle aliphatischen und aromatischen Ketone. Die aliphatischen Ketone können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein, die Ketone können

Heteroatome enthalten. Die Ketone können ferner Substituenten tragen oder funktionelle Gruppen enthalten, welche sich unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung inert verhalten, beispielsweise Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen, oder auch gegebenenfalls unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung hydriert werden, beispielsweise CC-Doppel- oder Dreifachbindungen. Sollen mehrwertige Ketone aminiert werden, so hat man es über die Steuerung der Reaktionsbedingungen in der Hand, Aminoketone, Aminoalkohole, cyclische Amine oder mehrfach aminierte Produkte zu erhalten.

Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden Ketone aminierend hydriert:

Aceton, Ethylmethylketon, Methylvinylketon, Isobutylmethylketon, Butanon, 3-Methylbutan-2-on, Diethylketon, Tetralon, Acetophenon, p-Methyl-acetophenon, p-Methoxy-acetophenon, m-Methoxy-acetophenon, 1-Acetyl-naphthalin, 2-Acetyl-naphthalin, 1-Phenyl-3-butanon, Cyclobutanon, Cyclopentanon, Cyclopentenon, Cyclohexanon, Cyclohexenon, 2,6-Dimethylcyclohexanon, Cycloheptanon, Cyclododecanon, Acetylaceton, Methylglyoxal und Benzophenon.

Als im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Aldehyde eignen sich unter den o.g. Voraussetzungen praktisch alle aliphatischen und aromatischen Aldehyde. Die aliphatischen Aldehyde können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein, die Aldehyde können Heteroatome enthalten. Die Aldehyde können ferner Substituenten tragen oder funktionelle Gruppen enthalten, welche sich unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung inert verhalten, beispielsweise Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen, oder auch gegebenenfalls unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung hydriert werden, beispielsweise CC-Doppel- oder Dreifachbindungen. Sollen mehrwertige Aldehyde oder Ketoaldehyde aminiert werden, so hat man es über die Steuerung der Reaktionsbedingungen in der Hand, Aminoalkohole, cyclische Amine oder mehrfach aminierte Produkte zu erhalten.

Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden Aldehyde aminierend hydriert:

Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Pivalinaldehyd, n-Pentanal, n-Hexanal, 2-Ethylhexanal, 2-Methylpentanal, 3-Methylpentanal, 4-Methylpentanal, Glyoxal, Benzaldehyd, p-Methoxybenzaldehyd, p-Methylbenzaldehyd, Phenylacetaldehyd, (p-Methoxy-phenyl)acetaldehyd, (3,4-Dimethoxyphenyl)-acetaldehyd, 4-Formyltetrahydropyran, 3- Formyltetrahydrofuran, 5-Formylvaleronitril,

Citronellal, Acrolein, Methacrolein, Ethylacrolein, Citral, Crotonaldehyd, 3-Methoxypropionaldehyd, 3-Aminopropionaldehyd, Hydroxypivalinaldehyd, Dimethylolpropionaldehyd, Dimethylolbutyraldehyd, Furfural, Glyoxal, Glutaraldehyd sowie hydroformylierte Oligomere und Polymere, wie z. B. hydroformyliertes Polyisobuten (Polyisobutenaldehyd) oder durch Metathese von 1-Penten und Cyclopenten erhaltenes und hydroformyliertes Oligomer.

Als Aminierungsmittel bei der hydrierenden Aminierung von Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen in Gegenwart von Wasserstoff können sowohl Ammoniak als auch primäre oder sekundäre, aliphatische oder cycloaliphatische oder aromatische Amine eingesetzt werden.

Bei Verwendung von Ammoniak als Aminierungsmittel wird die alkoholische Hydroxylgruppe bzw. die Aldehydgruppe bzw. die Ketogruppe zunächst in die primäre Aminogruppen ($-NH_2$) umgewandelt. Das so gebildete primäre Amin können mit weiterem Alkohol bzw. Aldehyd bzw. Keton zu dem entsprechenden sekundären Amin und diese wiederum mit weiterem Alkohol bzw. Aldehyd bzw. Keton zu dem entsprechenden, vorzugsweise symmetrischen, tertiären Amin reagieren. Je nach Zusammensetzung des Reaktionsansatzes oder des Eduktstroms (bei kontinuierlicher Fahrweise) und je nach den angewandten Reaktionsbedingungen - Druck, Temperatur, Reaktionszeit (Katalysatorbelastung) - lassen sich auf diese Weise je nach Wunsch bevorzugt primäre, sekundäre oder tertiäre Amine darstellen.

Aus mehrwertigen Alkoholen bzw. Di- oder Oligoaldehyden bzw. Di- oder Oligoketonen bzw. Ketoaldehyden lassen sich auf diese Weise durch intramolekulare hydrierende Aminierung zyklische Amine wie z.B. Pyrrolidine, Piperidine, Hexamethylenimine, Piperazine und Morpholine herstellen.

Ebenso wie Ammoniak lassen sich primäre oder sekundäre Amine als Aminierungsmittel verwenden.

Bevorzugt werden diese Aminierungsmittel zur Herstellung unsymmetrisch substituierter Di- oder Trialkylamine, wie Ethyldiisopropylamin und Ethyldicyclohexylamin verwendet. Beispielsweise werden die folgenden Mono- und Dialkylamine als Aminierungsmittel verwendet: Monomethylamin, Dimethylamin, Monoethylamin, Diethylamin, n-Propylamin, Di-n-propyl-amin, iso-Propylamin, Di-isopropyl-amin, Isopropylethylamin, n-Butylamin, Di-n-Butylamin, s-Butylamin, Di-s-Butylamin, iso-Butylamin, n-Pentylamin,

s-Pentylamin, iso-Pentylamin, n-Hexylamin, s-Hexylamin, iso-Hexylamin, Cyclohexylamin, Anilin, Toluidin, Piperidin, Morpholin und Pyrrolidin.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt hergestellte Amine sind zum Beispiel Morpholin (aus Aminodiglykol), Morpholin und/oder 2,2'-Dimorpholinodiethylether (DMDEE) (aus DEG und Ammoniak), 6-Dimethylaminohexanol-1 (aus Hexandiol und Dimethylamin (DMA)), Triethylamin (aus Ethanol und Diethylamin (DEA)), Dimethylethylamin (aus Ethanol und DMA), N-(C_{1-4}-alkyl)morpholin (aus DEG und Mono(C_{1-4}-alkyl)amin), N-(C_{1-4}-alkyl)piperidin (aus 1,5-Pentandiol und Mono(C_{1-4}-alkyl)amin), Piperazin (aus Aminoethylethanolamin (AEEA) und Ammoniak), N-Methylpiperazin (aus Diethanolamin und MMA), N,N´-Dimethylpiperazin (aus N-Methyldiethanolamin und MMA), Ethylendiamin (EDA) und/oder Diethylentriamin (DETA) und/oder PIP (aus Monoethanolamin (MEOA) und Ammoniak), 2-Ethylhexylamin und Bis(2-Ethylhexyl)amin (aus 2-Ethylhexanol und NH_3), Tridecylamin und Bis(Tridecyl)amin (aus Tridecanol und NH_3), n-Octylamin (aus n-Octanol und NH_3), 1,2-Propylendiamin (aus 2-Hydroxy-propylamin und NH_3), 1-Diethylamino-4-aminopentan (aus 1-Diethylamino-4-hydroxypentan und NH_3), N,N-Di(C_{1-4}-alkyl)cyclohexylamin (aus Cyclohexanon und/oder Cyclohexanol und Di(C_{1-4}-alkyl)amin), z.B. N,N-Dimethyl-N-cyclohexylamin (DMCHA), Polyisobutenamin (aus Pib-Oxo und NH_3), N,N-Diisopropyl-N-ethylamin (Hünigbase) (aus N,N-Diisopropylamin und Acetaldehyd), N-Methyl-N-isopropylamin (MMIPA) (aus Monomethylamin und Aceton), n-Propylamine (wie Mono-/Di-n-propylamin, N,N-Dimethyl-N-n-propylamin (DMPA)) (aus Propionaldehyd und/oder n-Propanol und NH_3 bzw. DMA), N,N-Dimethyl-N-isopropylamin (DMIPA) (aus i-Propanol und/oder Aceton und DMA), N,N-Dimethyl-N-butylamine (1-, 2- oder iso-Butanol und/oder Butanal, i-Butanal oder Butanon und DMA), 2-(2-Di(C_{1-4}-alkyl)aminoethoxy)ethanol und/oder Bis(2-di(C_{1-4}-alkyl)aminoethyl)ether (aus DEG und Di(C_{1-4}-alkyl)amin), 1,2-Ethylendiamin (EDA), Diethylentriamin (DETA) und/oder Piperazin (PIP) (aus Monoethylenglykol (MEG) und Ammoniak), 1,8-Diamino-3,6-dioxaoctan und/oder 1-Amino-8-hydroxy-3,6-dioxa-octan (aus Triethylenglykol (TEG) und Ammoniak), 1-Methoxy-2-propylamin (1-Methoxy-isopropylamin, MOIPA) (aus 1-Methoxy-2-propanol und Ammoniak), N-Cyclododecyl-2,6-dimethylmorpholin (Dodemorph) (aus Cyclododecanon und/oder Cyclododecanol und 2,6-Dimethylmorpholin).

Beispiele

Für alle Beispiele wurde der bimetallische Palladium-/Platin-Katalysator gemäß Beispiel 4 (Seite 6, Zeilen 12-15) von EP-B1-701 995 (BASF AG) verwendet und auch nach der dort beschriebenen Methode (Seite 4, Zeilen 47-52) aktiviert. Danach wurde der geträgerte Edelmetall-Katalysator in den Reaktor eingebaut und anschließend in einem Stickstoff-/Wasserstoffstrom drucklos oder unter Betriebsdruck bei 200°C reduziert.

1. Herstellung von N,N-Dimethyl-N-cyclohexylamin

Bei 185-210°C und 200 bar Wasserstoff wurde in einem kontinuierlich betriebenem Reaktor eine Mischung aus 350 kg/h Dimethylamin und 350 kg/h Cyclohexanon über 300 Liter vorgelegten Katalysator geströmt. Die resultierende Rohware enthielt neben etwa 12 Gew.-% Wasser über 87 Gew.-% Dimethylcyclohexylamin. Die Ausbeute war größer als 99 %.

2. Herstellung von N,N-Diisopropyl-N-ethylamin

Bei 120-150°C und 80 bar Wasserstoff wurde in einem kontinuierlich betriebenem Reaktor eine Mischung aus 500 kg/h Diisopropylamin und 120 kg/h Acetaldehyd über 300 Liter vorgelegten Katalysator geströmt. Die Ausbeute bezüglich Diisopropylethylamin lag bei 80 %.

3. Herstellung von N,N-Dimethyl-N-isopropylamin

Bei 80-170°C und 200 bar Wasserstoff wurde in einem kontinuierlich betriebenem Reaktor eine Mischung aus 400 kg/h Dimethylamin und 230 kg/h Aceton über 300 Liter vorgelegten Katalysator geströmt. Die resultierende Rohware bestand aus etwa 15 Gew.-% Wasser und 84 Gew.-% Dimethylisopropylamin. Die Ausbeute betrug über 99 %.

4. Herstellung von N,N-Dimethyl-N-n-propylamin

Bei 90 bis 110°C und 20 bar Wasserstoffdruck wurden in einem Verdampfer 20 kg/h n-Propanal und 15 kg/h Dimethylamin getrennt verdampft und gleichzeitig sowie gasförmig durch einen kontinuierlich betriebenen Gasphasenreaktor mit 100 Liter Festbett-Katalysatorvolumen geströmt. Die Umsetzung war vollständig und die Ausbeute betrug 95 %.

5. Herstellung von N-Methyl-N-isopropylamin

Bei 90 bis 110°C und 20 bar Wasserstoffdruck wurden in einem Verdampfer 20 kg/h Aceton und 11 kg/h Monomethylamin getrennt oder gemeinsam verdampft und gasförmig vermischt durch einen kontinuierlich betriebenen Gasphasenreaktor mit 100 Liter Katalysatorvolumen geströmt. Die Umsetzung war vollständig und die Ausbeute betrug 85 %.

6. Herstellung von N-Cyclododecyl-2,6-dimethylmorpholin

Bei 220-240°C und 50 bar Wasserstoffdruck wurden 100 kg/h Cyclododekanon und 150 kg/h eines cis/trans-Gemisches 2,6-Dimethylmorpholin vorgemischt und kontinuierlich durch einen Festbettreaktor mit 300 Liter Katalysatorvolumen gegeben. Die Umsetzung bezüglich Cyclododekanon war praktisch quantitativ. Die Ausbeute lag bei 97 %.

Aufarbeitung:

Die jeweiligen Reinprodukte können aus den wasserhaltigen Rohwaren durch Rektifikation bei Vakuum, Normaldruck oder erhöhtem Druck nach den bekannten Methoden erhalten werden. Die Reinprodukte fallen dabei entweder direkt in reiner Form an oder als Azeotrope mit Wasser. Wasserhaltige Azeotrope können durch eine Flüssig-flüssig-Extraktion mit konzentrierter Natronlauge vor oder nach der Reindestillation entwässert werden. Eine destillative Entwässerung in Gegenwart eines Schleppmittels nach bekannten Methoden ist auch möglich.
Für den Fall, dass die Rohware oder das aliphatische Amin in der Rohware kaum oder nicht mit Wasser mischbar sind, ist eine Entwässerung durch eine Trennung der organischen und der wässrigen Phase mit bekannten Methoden auch möglich.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und einer Stickstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 350 °C in Gegenwart eines zirkoniumdioxidhaltigen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff
90 bis 99,8 Gew.-% Zirkoniumdioxid (ZrO_2),
0,1 bis 5,0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Palladiums und
0,1 bis 5,0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Platins
enthält.

2. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 120 bis 300 °C durchführt.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in der Flüssigphase bei einem Absolutdruck im Bereich von 5 bis 30 MPa oder in der Gasphase bei einem Absolutdruck im Bereich von 0,1 bis 40 MPa durchführt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff
98 bis 99,6 Gew.-% Zirkoniumdioxid (ZrO_2),
0,2 bis 1,0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Palladiums und
0,2 bis 1,0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Platins
enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff
98,8 bis 99,2 Gew.-% Zirkoniumdioxid (ZrO_2),
0,4 bis 0,6 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Palladiums und
0,4 bis 0,6 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Platins
enthält.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminkomponente (Stickstoffverbindung) in der 0,90- bis 100-fachen mo-

laren Menge bezogen auf den/das eingesetzte/n Alkohol, Aldehyd und/oder Keton eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminkomponente (Stickstoffverbindung) in der 1,0- bis 10-fachen molaren Menge bezogen auf den/das eingesetzte/n Alkohol, Aldehyd und/oder Keton eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Reaktor als Festbett angeordnet ist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem Rohrreaktor erfolgt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Kreisgasfahrweise erfolgt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den Alkohol, Aldehyd und/oder das Keton als wässrige Lösung einsetzt.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den Ammoniak, das primäre oder sekundäre Amin als wässrige Lösung einsetzt.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Morpholin und/oder 2,2'-Dimorpholinodiethylether durch Umsetzung von Diethylenglykol (DEG) mit Ammoniak.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von N,N-Di(C_{1-4}-alkyl)cyclohexylamin durch Umsetzung von Cyclohexanon und/oder Cyclohexanol mit Di(C_{1-4}-alkyl)amin.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Piperidin durch Umsetzung von 1,5-Pentandiol mit Ammoniak.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Pyrrolidin durch Umsetzung von 1,4-Butandiol mit Ammoniak.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Hexamethylenimin durch Umsetzung von 1,6-Hexandiol mit Ammoniak.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von N-(C_{1-4}-alkyl)-morpholin durch Umsetzung von Diethylenglykol mit Mono(C_{1-4}-alkyl)amin.

19. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch zur Herstellung von N-Ethylmorpholin.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von N-(C_{1-4}-alkyl)-piperidin durch Umsetzung von 1,5-Pentandiol mit Mono(C_{1-4}-alkyl)amin.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von N,N-Dimethylethylamin durch Umsetzung von Ethanol mit Dimethylamin.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von N,N-Dimethyl-N-n-propylamin durch Umsetzung von n-Propanol und/oder Propanal mit Dimethylamin (DMA).

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von N,N-Dimethyl-N-isopropylamin durch Umsetzung von i-Propanol und/oder Aceton mit DMA.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von N,N-Dimethyl-N-(n-butyl)amin durch Umsetzung von 1-Butanol und/oder Butanal mit DMA.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von N,N-Dimethyl-N-(iso-butyl)amin durch Umsetzung von i-Butanol und/oder i-Butanal mit DMA.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von N,N-Dimethyl-N-(2-butyl)amin durch Umsetzung von 2-Butanol und/oder Butanon mit DMA.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Ethylpropylamin durch Umsetzung von n-Propanol und/oder Propanal mit Monoethylamin.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von 2-(2-Di(C_{1-4}-alkyl)aminoethoxy)ethanol und/oder Bis(2-di(C_{1-4}-alkyl)aminoethyl)ether durch Umsetzung von Diethylenglykol mit Di(C_{1-4}-alkyl)amin.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Piperazin durch Umsetzung von Aminoethylethanolamin (AEEA) mit Ammoniak.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von 1,2-Ethylendiamin (EDA), Diethylentriamin (DETA) und/oder Piperazin (PIP) durch Umsetzung von Monoethylenglykol (MEG) mit Ammoniak.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von 1,8-Diamino-3,6-dioxa-octan und/oder 1-Amino-8-hydroxy-3,6-dioxa-octan durch Umsetzung von Triethylenglykol (TEG) mit Ammoniak.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von 1-Methoxy-2-propylamin (1-Methoxy-isopropylamin, MOIPA) durch Umsetzung von 1-Methoxy-2-propanol mit Ammoniak.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von N-Cyclododecyl-2,6-dimethylmorpholin (Dodemorph) durch Umsetzung von Cyclododecanon und/oder Cyclododecanol mit 2,6-Dimethylmorpholin.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von N,N-Diisopropyl-N-ethylamin (Hünigbase) durch Umsetzung von Acetaldehyd und/oder Ethanol mit N,N-Diisopropylamin.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von N-Methyl-N-isopropylamin (MMIPA) durch Umsetzung von Aceton und/oder Isopropanol mit Monomethylamin.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/063384

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C209/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 111 141 A (ELLER ET AL) 29 August 2000 (2000-08-29) column 3, line 3 - line 33; examples 2,6-8	1-35
Y	EP 0 701 995 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 20 March 1996 (1996-03-20) cited in the application the whole document	1-35
A	EP 0 143 271 A (ABBOTT LABORATORIES) 5 June 1985 (1985-06-05) page 3, line 10 - line 13 page 3, line 41 - line 49 page 12, line 17 - line 22	1-35

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 August 2006	25/08/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Breimaier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/063384

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2005/110969 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; HAESE, FRANK; BOETTCHER, ARND; STEIN, BERND;) 24 November 2005 (2005-11-24) the whole document	1-35
A	US 2001/003136 A1 (NOUWEN JAN ET AL) 7 June 2001 (2001-06-07) page 1, paragraph 13 - paragraph 19 page 6, paragraph 121 - paragraph 129	1-35
A	US 2004/122259 A1 (GERLACH TILL ET AL) 24 June 2004 (2004-06-24) page 1, paragraph 17 - page 2 page 2, paragraph 26 - paragraph 32	1-35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2006/063384

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6111141 A	29-08-2000	AT 215526 T	15-04-2002
		DE 19901135 A1	20-07-2000
		EP 1020424 A1	19-07-2000
		ES 2175893 T3	16-11-2002
		JP 2000212134 A	02-08-2000
		ZA 200000113 A	13-07-2001
EP 0701995 A	20-03-1996	AT 174897 T	15-01-1999
		DE 4429014 A1	22-02-1996
		ES 2126818 T3	01-04-1999
		JP 8176075 A	09-07-1996
		US 5663438 A	02-09-1997
EP 0143271 A	05-06-1985	CA 1241661 A1	06-09-1988
		DE 3470415 D1	19-05-1988
		JP 60120832 A	28-06-1985
		US 4558070 A	10-12-1985
WO 2005110969 A	24-11-2005	DE 102004023529 A1	08-12-2005
US 2001003136 A1	07-06-2001	AT 272605 T	15-08-2004
		CN 1298865 A	13-06-2001
		EP 1106600 A2	13-06-2001
		JP 2001163838 A	19-06-2001
US 2004122259 A1	24-06-2004	DE 10261193 A1	01-07-2004
		EP 1431271 A1	23-06-2004
		JP 2004203875 A	22-07-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/063384

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C209/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C C07D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 6 111 141 A (ELLER ET AL) 29. August 2000 (2000-08-29) Spalte 3, Zeile 3 - Zeile 33; Beispiele 2,6-8	1-35
Y	EP 0 701 995 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 20. März 1996 (1996-03-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-35
A	EP 0 143 271 A (ABBOTT LABORATORIES) 5. Juni 1985 (1985-06-05) Seite 3, Zeile 10 - Zeile 13 Seite 3, Zeile 41 - Zeile 49 Seite 12, Zeile 17 - Zeile 22	1-35

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. August 2006	25/08/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Breimaier, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/063384

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO 2005/110969 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; HAESE, FRANK; BOETTCHER, ARND; STEIN, BERND;) 24. November 2005 (2005-11-24) das ganze Dokument	1-35
A	US 2001/003136 A1 (NOUWEN JAN ET AL) 7. Juni 2001 (2001-06-07) Seite 1, Absatz 13 - Absatz 19 Seite 6, Absatz 121 - Absatz 129	1-35
A	US 2004/122259 A1 (GERLACH TILL ET AL) 24. Juni 2004 (2004-06-24) Seite 1, Absatz 17 - Seite 2 Seite 2, Absatz 26 - Absatz 32	1-35

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/063384

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6111141 A	29-08-2000	AT 215526 T	15-04-2002
		DE 19901135 A1	20-07-2000
		EP 1020424 A1	19-07-2000
		ES 2175893 T3	16-11-2002
		JP 2000212134 A	02-08-2000
		ZA 200000113 A	13-07-2001
EP 0701995 A	20-03-1996	AT 174897 T	15-01-1999
		DE 4429014 A1	22-02-1996
		ES 2126818 T3	01-04-1999
		JP 8176075 A	09-07-1996
		US 5663438 A	02-09-1997
EP 0143271 A	05-06-1985	CA 1241661 A1	06-09-1988
		DE 3470415 D1	19-05-1988
		JP 60120832 A	28-06-1985
		US 4558070 A	10-12-1985
WO 2005110969 A	24-11-2005	DE 102004023529 A1	08-12-2005
US 2001003136 A1	07-06-2001	AT 272605 T	15-08-2004
		CN 1298865 A	13-06-2001
		EP 1106600 A2	13-06-2001
		JP 2001163838 A	19-06-2001
US 2004122259 A1	24-06-2004	DE 10261193 A1	01-07-2004
		EP 1431271 A1	23-06-2004
		JP 2004203875 A	22-07-2004