

WO 2011/124577 A1

(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
13. Oktober 2011 (13.10.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/124577 A1

PCT

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 209/16 (2006.01) *C07C 211/08* (2006.01)
C07C 209/26 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/055286
- (22) Internationales Anmeldedatum: 5. April 2011 (05.04.2011)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10159244.2 7. April 2010 (07.04.2010) EP
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): MÜLLER, Christoph [DE/DE]; Kleinfeldstrasse 30, 68165 Mannheim (DE). WIGBERS, Christof Wilhelm [DE/DE]; Lange Rötterstraße 102, 68167 Mannheim (DE). MELDER, Johann-Peter [DE/DE]; Fichtenstr. 2, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). HADERLEIN, Gerd [DE/DE]; Hochgewanne 93a, 67269 Grünstadt (DE). GUTFRUCHT, Norbert [DE/DE]; Östliche Luhrbachstr.16, 67466 Lambrecht (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING UNSYMMETRICAL SECONDARY TERT-BUTYL AMINES IN THE GAS PHASE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON UNSYMMETRISCHEN SEKUNDÄREN TERT.-BUTYLAMINEN IN DER GASPHASE

(57) Abstract: The present application relates to a method for producing unsymmetrical secondary tert-butyl amines by continuous amination in the gas phase, wherein tert-butyl amine is reacted in the presence of an alcohol or aldehyde and hydrogen on hydrogenation catalysts.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von unsymmetrischen sekundären tert.-Butylaminen durch kontinuierliche Aminierung in der Gasphase, wobei tert.-Butylamin in Gegenwart von einem Alkohol oder Aldehyd und Wasserstoff an Hydrierkatalysatoren umgesetzt wird.

Verfahren zur Herstellung von unsymmetrischen sekundären tert.-Butylaminen in der Gasphase

Beschreibung

5

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von unsymmetrischen sekundären tert.-Butylaminen durch kontinuierliche Aminierung in der Gasphase, wobei tert.-Butylamin in Gegenwart von einem Alkohol oder Aldehyd und Wasserstoff an Hydrierkatalysatoren umgesetzt wird.

10

Sekundäre Amine stellen wichtige, technisch genutzte Stoffe dar. Sie dienen beispielsweise als Polymerisations- und Härtungskatalysatoren für die Herstellung von Kunststoffformkörpern auf der Basis von Epoxiden und Polyurethanen, als Korrosionsinhibitoren und als Ausgangsstoffe für Flockungsmittel und Detergenzien. Weiterhin werden sekundäre Amine als Zwischenprodukte im Pflanzenschutz verwendet.

Unsymmetrische Amine mit tert.-Butyl- und Alkyresten sind als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Vulkanisationsbeschleunigern für Kautschuk in WO-A 2009/084538 beschrieben und von besonderem Interesse.

20

Sekundäre Amine sind durch Alkylierung von primären Aminen mit Alkylhalogeniden, durch Acetylierung von primären Aminen und anschließende Reduktion der Carbonylgruppe mit Lithiumaluminiumhydrid und durch reduktive, insbesondere hydrierende Aminierung von Aldehyden mit primären Aminen zugänglich.

25

Dies gilt prinzipiell auch für tert.-Butylgruppen enthaltende unsymmetrische sekundäre Amine:

J. C. Bottaro et al. beschreibt in Journal of Organic Chemistry, 1991, 56, Seiten 1305

30

bis 1307, dass Ethyl-tert.-butylamin durch Umsetzung von tert.-Butylamin mit Ethylbromid im Molverhältnis 3 : 1 mit 85 %iger Ausbeute herstellbar ist. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass der anfallende Bromwasserstoff nach Neutralisation zu Salzanfall führt, dass überschüssiges tert.-Butylamin aus wirtschaftlichen Gründen abgetrennt und zurückgeführt werden muss und dass Korrosionsprobleme auftreten.

35

M. Newcomb et al. beschreibt hingegen in Journal of the American Chemical Society, 1990, 112, Seiten 5186 bis 5193, das tert.-Butylamin mit Acetanhydrid zu acetylieren (Ausbeute 40 %) und das erhaltene N-tert.-Butylacetamid mit Lithiumaluminiumhydrid zu Ethyl-tert.-butylamin zu reduzieren. Das Verfahren ist jedoch zweistufig, ermöglicht nur niedrige Ausbeuten und ist durch den Anfall von sauerstoffhaltigen Aluminiumverbindungen belastet.

Yu. Smirnow et al. beschreibt in Zhurnal Organicheskoi Khimii (1992), 28 (3), Seiten 461 bis 467, dass Ethyl-tert.-butylamin auch durch elektrochemische reduktive Aminierung von Acetaldehyd mit tert.-Butylamin an Bleikathoden in 60 %iger Ausbeute herstellbar ist. Nachteilig sind vor allem die niedrigen Ausbeuten.

5

Die Aminierung von Alkoholen mit primären Aminen und Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren zu entsprechenden unsymmetrischen sekundären Aminen ist ebenfalls bekannt. So wird bereits in EP-A 233.317 beschrieben, dass sekundäre und tertiäre Amine durch Umsetzung von primären oder sekundären Alkoholen, die 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthalten, mit primären oder sekundären Aminen in der Gasphase in Gegenwart von Wasserstoff und Kupfer und Chromoxide (42 Gew.-% CuO, 38 Gew.-% Cr₂O₃, 20 Gew.-% Al₂O₃) enthaltenden Katalysatoren hergestellt werden können. Ein Verfahren zur Herstellung von unsymmetrischen tert-Butylaminen in hohen Ausbeuten wird nicht beschrieben. Das einzige Ausführungsbeispiel zur Synthese von sekundären Aminen ist die Umsetzung von n-Butanol mit Ethylamin im Molverhältnis 3 zu 1 bei 174 – 180°C zu N-Ethyl-n-butylamin. Der n-Butanol-Umsatz beträgt dabei 52,9%, die N-Ethyl-n-butyl-Selektivität 81,6%. Nachteilig ist auch der hohe Destillationsaufwand für die Aufarbeitung des Hydrieraustrags, der zu 69,2 Gew.-% aus unumgesetztem n-Butanol, zu 8,1 Gew.-% aus unumgesetztem Ethylamin und nur zu 16,7 Gew.-% aus dem Zielprodukt N-Ethyl-n-butylamin besteht. Ein weiterer Nachteil besteht in der Verwendung von Katalysatoren, die aufgrund ihres Chromgehaltes im Hinblick auf ihre Umweltbelastung problematisch sind.

DE-A 198 59 776 beschreibt, dass man die Aminierung in der Gasphase bei Temperaturen von 80 bis 300°C, bevorzugt bei 120 bis 270°C, besonders bevorzugt bei 160 bis 250°C durchführt. Die Drücke betragen 1 bis 400 bar, bevorzugt 1 bis 100 bar, besonders bevorzugt 1 bis 50 bar. Die Katalysatorbelastung liegt im Bereich von 0,01 bis 2, bevorzugt 0,05 bis 0,5 kg Alkohol pro Liter Katalysator (Schüttvolumen) und Stunde. Pro Mol Alkohol oder Aldehyd arbeitet man mit stöchiometrischen, unter- oder überstöchiometrischen Mengen an primären oder sekundären Aminen, bevorzugt mit ca. stöchiometrischen Mengen. Als Katalysatoren werden Kupfer und sauerstoffhaltige Verbindungen des Titans als Formkörper eingesetzt, die unter Zusatz von metallischem Kupfer hergestellt werden. Tert.-Butylamin ist zwar in der allgemeinen Formel III der DE-A 198 59 776 enthalten, als bevorzugtes AminierungsmitTEL wird es aber gerade in der Reihe der C₄-Alkylamine explizit ausgelassen.

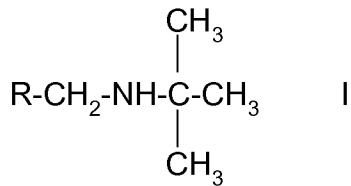
Aus WO-A 2005/110969 geht hervor, dass sich Alkohole, insbesondere aber Aldehyde in der Gasphase mit primären oder sekundären Aminen in Gegenwart von Wasserstoff und Kupfer enthaltenden Katalysatoren isotherm zu sekundären oder tertiären Aminen umsetzen lassen. Die Aminierung wird bei 80 bis 300°C, bevorzugt 150 bis 250°C, besonders bevorzugt 170 bis 230°C und Absolutdrücken von 1 bis 300 bar, bevorzugt 1 bis 50 bar, besonders bevorzugt 1 bis 30 bar durchgeführt. Die Katalysator-Belastung

- liegt im Bereich von 0,1 bis 2,0, bevorzugt 0,1 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,6 kg Alkohol pro Liter Katalysator und Stunde. Die katalytisch aktive Masse des Katalysator-Vorläufers enthält vor der Reduktion mit Wasserstoff Aluminiumoxid, Zirkoniumdioxid, Titandioxid und/oder Siliziumdioxid. Die Aminkomponente wird
- 5 bevorzugt in der 0,9 bis 100-fachen molaren Menge, insbesondere der 1 bis 10-fachen molaren Menge, jeweils bezogen auf den eingesetzten Alkohol oder Aldehyd eingesetzt. Ausführungsbeispiele zur Herstellung von sekundären Aminen I, ausgehend von Alkoholen oder Aldehyden und tert.-Butylamin sind in den zwölf Beispielen nicht enthalten.
- 10 In Advanced Synthesis & Catalysis, 2002, 344, Seite 1041, Kapitel 3.1, erster Absatz, ist beschrieben, dass bei der Umsetzung eines Amins mit einer Carbonylverbindung Ausbeuten und Selektivitäten in hohem Maße von der sterischen Hinderung der Ausgangsverbindungen abhängen. Diese sterische Hinderung spielt laut Advanced
- 15 Synthesis & Catalysis auch eine Rolle im Bereich der Aminfunktion (Kapitel 3.1, dritter Absatz). So entsteht bei der reduktiven Aminierung von Aceton mit 2,4,6-Trimethyl-anilin das sekundäre Amin nur in 36 %iger, mit Anilin dagegen mit 98 %iger Ausbeute (Kapitel 3.1, dritter Absatz und Schema 10). Aus Advanced Synthesis & Catalysts ist daher für den Fachmann die Lehre abzuleiten, dass bei der Aminierung von Alkoholen
- 20 bzw. Aldehyden mit tert.-Butylamin mit niedrigen Ausbeuten und Selektivitäten für das unsymmetrische, sekundäre tert.-Butylamin der Formel I zu rechnen ist.

- Es bestand daher die Aufgabe, ein kontinuierliches Verfahren zur Aminierung von Alkoholen oder Aldehyden mit tert.-Butylamin und Wasserstoff in Gegenwart von
- 25 Hydrierkatalysatoren bereitzustellen, das es ermöglicht die an sich sterisch stark gehinderten unsymmetrischen sekundären tert-Butylamine der Formel I mit guten Ausbeuten und hoher Selektivität zu erhalten ohne Einsatz von umweltbelastenden Katalysatoren.
- 30 Eine weitere Aufgabe des Verfahrens ist es, eine einfache und ergiebige Aufarbeitung des Verfahrensproduktes zu gewährleisten

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von unsymmetrischen sekundären tert-Butylaminen der Formel I

35



wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe von Wasserstoff, linearen oder verzweigten aliphatischen Resten mit einem bis 15 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Resten

mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, Aralkylresten oder Phenylresten, die in o-, m- und/oder p-Stellung durch aliphatische Reste mit einem bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein können, durch kontinuierliche Aminierung von Alkoholen der Formel II oder Aldehyden der Formel III mit tert-Butylamin und Wasserstoff in der Gasphase in Gegenwart von

5 Hydrierkatalysatoren, umfassend folgende Schritte:

- (i) Bereitstellung eines mit dem Hydrierkatalysator befüllten Reaktors
 - (ii) Erhitzen des Reaktors auf Temperaturen im Bereich von 60 bis 240°C und Anlegen eines Druckes im Bereich von 1 bis 100 bar,
- 10 (iii) Kontinuierliche Zugabe von Wasserstoff, tert-Butylamin und einem Alkohol der Formel II



oder einem Aldehyd der Formel III

15

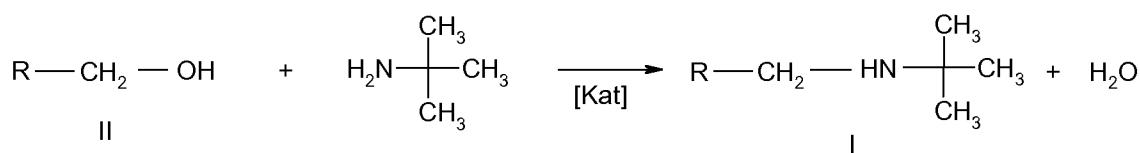


in den Reaktor nach Schritt (ii), wobei das molare Verhältnis von Alkohol der Formel II oder Aldehyd der Formel III zu tert-Butylamin im Bereich von 0,5 zu 1 bis 1,4 zu 1 liegt und R sowohl für den Alkohol der Formel II als auch für den Aldehyd der Formel III die gleiche Bedeutung hat wie R unter Formel I

- 20
- (iv) Abkühlen und Entspannen des Reaktors und Entnahme des aus Schritt (iii) gewonnenen Hydrieraustrages .

25

Die erfindungsgemäße Umsetzung mit einem Alkohol der Formel II lässt sich durch die folgende Formelgleichung beschreiben:

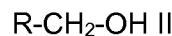


30

Die Aminierung wird kontinuierlich in der Gasphase durchgeführt.

Tert.-Butylamin mit einem Siedepunkt von 44°C bei 1013 mbar, ein Alkohol der Formel II

35



oder ein Aldehyd der Formel III



40

und gegebenenfalls Lösungsmittel werden dem Hydrierreaktor gasförmig zugeführt, wobei sowohl bei dem unsymmetrischen sekundären tert.-Butylamin der Formel I als auch dem Alkohol der Formel II und dem Aldehyd der Formel III, R ausgewählt ist aus der Gruppe von Wasserstoff, linearem oder verzweigtem aliphatischen Resten mit

- 5 einem bis 15 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Resten mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, Aralkylresten oder Phenylresten, die in o-, m- und/oder p-Stellung durch aliphatische Reste mit einem bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein können.

Bevorzugt sind die Aralkyl- oder Phenylreste mit aliphatischen Resten ausgewählt aus der Gruppe von Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl, sek.-Butyl- und

- 10 oder tert.-Butylgruppen substituiert.

Bevorzugte primäre Alkohole der Formel II sind ausgewählt aus der Gruppe von Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, Pivalinalkohol, n-Pentanol, n-Hexanol, 2-Ethylhexanol, 2-Methyl-1-pentanol, 3-Methyl-1-pentanol,

- 15 4-Methyl-1-pentanol, n-Octanol, n-Decanol, n-Undecanol, n-Dodecanol, 2-Phenylethanol, 2-Cyclopentylethanol, 2-Cyclohexylethanol, 2-Cycloheptylethanol, Methylphenylethanol, Benzylalkohol, Methylbenzylalkohol oder Gemische dieser Alkohole geeignet.

- 20 Besonders bevorzugte primäre Alkohole der Formel II sind ausgewählt aus der Gruppe von Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, n-Pentanol, oder Gemische dieser Verbindungen.

Ganz besonders bevorzugt sind primäre Alkohole der Formel II ausgewählt aus der

- 25 Gruppe Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, 2-Methyl-1-propanol oder Gemische dieser Alkohole. Insbesondere ganz besonders bevorzugt ist der primäre Alkohol der Formel II Ethanol oder n-Butanol.

- Anstelle der primären Alkohole II können auch die durch Dehydrierung der Alkohole II 30 entstehenden Aldehyde III als Ausgangsverbindungen in der Gasphase eingesetzt werden, wobei in diesem Fall mindestens 1 Äquivalent Wasserstoff während der Hydrierung im Reaktor vorhanden sein muss.

Bevorzugt ist jedoch die Verwendung von primären Alkoholen der Formel II. Die

- 35 Aminierung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 240°C, bevorzugt im Bereich von 80 bis 230°C durchgeführt. Die Aminierung der Alkohole der Formel II erfolgt bei Temperaturen von 150 bis 240°C, bevorzugt 170 bis 230°C, besonders bevorzugt 180 bis 220°C. Wird die Aminierung mit den Aldehyden der Formel III als Ausgangsverbindungen durchgeführt, so werden Temperaturen von 40 60 bis 200°C, bevorzugt 80 bis 170°C, besonders bevorzugt 100 bis 150°C eingehalten.

Nach der Stöchiometrie der Aminierung ist ausgehend von Alkoholen kein Wasserstoff erforderlich. Es empfiehlt sich jedoch, Wasserstoff zuzuführen, bevorzugt in einer Menge von 150 bis 250 NL, besonders bevorzugt in Mengen von 180 bis 220 NL

Wasserstoff pro Liter Katalysator und Stunde. Bei Verwendung von Aldehyden der

5 Formel III muss mindestens ein Mol Wasserstoff pro Mol Aldehyd III vorhanden sein.

Der Gesamtdruck im Reaktor bei der jeweiligen Temperatur setzt sich aus den Partialdrücken der Einsatzstoffe und der Reaktionsprodukte, also Wasserstoff, tert.-Butylamin, Alkohol der Formel II oder Aldehyd der Formel III, unsymmetrisches

10 sekundäres tert.-Butylamin I, Wasser und gegebenenfalls einem mitverwendeten Lösungsmittel zusammen. Durch Aufpressen von Wasserstoff wird der Druck auf den gewünschten Reaktionsdruck erhöht. Um den Verbrauch an Wasserstoff auszugleichen, wird der Gesamtdruck während der Reaktionszeit durch Nachpressen von Wasserstoff konstant gehalten.

15

Der Gesamtdruck beträgt 1 bis 100 bar, bevorzugt 1 bis 50 bar, besonders bevorzugt 1 bis 25 bar, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 bar.

Das Molverhältnis von Alkohol der Formel II oder Aldehyd der Formel III zu tert.-Butyl-

20 amin liegt bevorzugt im Bereich von 1,4 zu 1 bis 0,5 zu 1, besonders bevorzugt im Bereich von 1,0 zu 1 bis 0,5 zu 1, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,8 zu 1 bis 0,5 zu 1. Durch die Wahl dieser Molverhältnisse wird ein hoher Umsatz der Alkohole der Formel II oder der Aldehyde der Formel III erreicht. Gleichzeitig wird durch die Wahl dieser Molverhältnisse eine hohe Selektivität für das sekundäre Amin

25 der Formel I bewirkt.

Es kann vorteilhaft sein, das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittels durchzuführen. Diese inerten

Lösungsmittel sind dabei ausgewählt aus der Gruppe von N-Methylpyrrolidon oder

30 Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglycoldimethylether.

Bevorzugt ist jedoch, in Abwesenheit eines Lösungsmittels zu arbeiten.

Die Katalysator-Belastung liegt im allgemeinen im Bereich von 0,05 bis 0,5 bevorzugt

35 0,1 bis 0,4, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,3 kg Alkohol der Formel II oder Aldehyd der Formel III pro Liter Katalysator (Schüttvolumen) und Stunde.

Als Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren können alle dem Fachmann bekannten Hydrierkatalysatoren verwendet werden, wie sie zum Beispiel in Houben-

40 Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 11/1, Seite 602, und Handbook of heterogeneous catalysis, 2. Auflage, Band 7, Seite 3548, Wiley VCH beschrieben sind. Als Katalysatoren kommen demnach die Metalle und/oder die

Sauerstoffverbindungen der Metalle Nickel, Kobalt, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin und Kupfer oder Gemische dieser Metalle und/oder der Sauerstoffverbindungen dieser Metalle in Frage. Kobalt, Kupfer und Nickel sind auch als Raney-Katalysatoren geeignet.

5

Bevorzugt für das erfindungsgemäße Verfahren unter der Verwendung von Alkoholen der Formel II sind Kupferoxide enthaltende Katalysatoren, wobei das Kupferoxid auf oxidische Träger aufgebracht ist. Die Menge an Kupferoxid, gerechnet als CuO, beträgt dabei 1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis

10 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des oxidischen Katalysator-Vorläufers.

Dieser Katalysator-Vorläufer wird entweder vor der Hydrierung oder in der Anfangsphase der Hydrierung in Gegenwart von Alkoholen II oder Aldehyden III zu elementarem Kupfer hydriert. Als Katalysator-Träger sind z. B. Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid und/oder Aktivkohle geeignet. Unter katalytisch 15 aktiver Masse ist in diesem Zusammenhang die Summe aus Sauerstoff enthaltenden Kupferverbindungen und oxidischen Trägern zu verstehen. Besonders bevorzugt ist ein Katalysator-Vorläufer, der zu 1 bis 70 Gew.-% Kupferoxid und der fehlende Rest zu 100 % aus Aluminiumoxid besteht.

20 Die katalytisch aktive Masse der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren kann weiterhin ein oder mehrere Elemente der 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 der Elemente enthalten.

25 Die Herstellung von geträgerten Kupfer-Katalysatoren ist in den Anmeldungen WO 2005/110969 und DE 19859776 detailliert beschrieben. Der Inhalt dieser Anmeldungen wird in vollem Umfang in die vorliegende Anmeldung einbezogen.

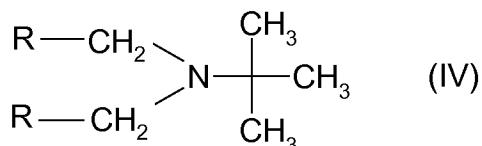
30 Bevorzugt wird für das erfindungsgemäße Verfahren eine Katalysatorbelastung in einem Bereich von 0,1 bis 0,3kg tert.-Butylamin pro L Katalysator pro Stunde eingestellt. In diesem Bereich ist sowohl die Selektivität für das sekundäre Amin der Formel I als auch der Umsatz des eingesetzten tert-Butylamins günstig. Bei höheren Katalysatorbelastungen ist die Umsetzung des eingesetzten tert-Butylamin gering und bei niedrigeren Katalysatorbelastungen wird in verstärktem Maß Nebenprodukt 35 (tertiäres Amin der Formel IV) gebildet womit die Selektivität für das Produkt (sekundäres Amin der Formel I) zurückgeht. Besonders bevorzugt wird eine Katalysatorbelastung von 0,15 bis 0,25kg tert.-Butylamin pro L Katalysator pro Stunde eingestellt. Besonders bevorzugt werden diese Katalysatorbelastungen in Kombination mit der Verwendung eines CuO-haltigen Katalysators eingestellt, insbesondere mit 40 einem solchen, dessen Katalysator-Vorläufer zu 1 bis 70 Gew.-% aus Kupferoxid und zu dem zu 100 % verbleibenden Anteil aus Aluminiumoxid besteht

- Als Reaktoren dienen bevorzugt Rohrreaktoren, wobei das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt in Kreisgasfahrweise durchgeführt wird. Unter Kreisgasfahrweise ist dabei zu verstehen, dass nicht umgesetzter Wasserstoff nicht aus dem Verfahren ausgeschleust, sondern zusammen mit unter den Reaktionsbedingungen der
- 5 Hydrieraustrags-Kondensation gasförmigen Verbindungen in den Hydrierreaktor zurückgeführt wird.
- Die oxidischen Katalysator-Vorläufer werden gemahlen, mit Formhilfsmitteln vermischt, zu Tabletten, Kugeln, Ringen oder Strängen verformt und entweder außerhalb oder im
- 10 Reaktor mit Wasserstoff reduziert und im Reaktor fest angeordnet.
- Die Edukte werden verdampft und kontinuierlich in Sumpf- oder Rieselfahrweise über den im Reaktor befindlichen Katalysator geleitet.
- 15 Es ist auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren in einem Wirbelbett mit in auf- und abwirbelnder Bewegung befindlichem Katalysatormaterial durchzuführen.
- Der bei der Kondensation des gasförmigen Reaktionsaustrages anfallende Gasstrom, der überschüssigen Wasserstoff und gegebenenfalls Ausgangsverbindungen enthält,
- 20 wird in die Hydrierung zurückgeführt (Kreisgas). Das Kreisgas kann in einer bevorzugten Ausführungsform zur Verdampfung der Edukte verwendet werden und enthält gleichzeitig auch den Reaktionspartner Wasserstoff für das erfindungsgemäße Verfahren.
- 25 Das Kreisgas enthält bevorzugt mindestens 10, besonders bevorzugt 50 bis 100, ganz besonders bevorzugt 80 bis 100 Volumen-% Wasserstoff.
- Die Kreisgasmenge liegt bei Betriebsdruck bevorzugt im Bereich von 40 bis 1000 m³ pro m³ Katalysator und Stunde, insbesondere von 100 bis 700 m³ pro m³ Katalysator
- 30 und Stunde. Die Ausgangsstoffe werden nach Verdampfung im Kreisgas dem Reaktor gasförmig zugeführt. Es ist aber auch möglich, die Edukte zu verdampfen und das Kreisgas gasförmig zuzumischen.
- Die aus dem Kreisstrom ausgeschleuste Abgasmenge liegt in einem Bereich von 5 bis
- 35 800 Normkubikmetern pro Stunde, insbesondere 20 bis 300 Normkubikmetern pro Stunde.
- Geeignete Reaktoren für eine Kreisgasfahrweise sind in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage Band B 4, Seiten 199 - 238, "Fixed-Bed Reactors"
- 40 beschrieben. Abbildung 2 in DE 198 59 776 zeigt eine kontinuierlich betreibbare Gasphasen-Druckapparatur, in der die Edukte in das Kreisgas geführt werden.

Ganz besonders bevorzugt wird die Aminierung in einem Rohrbündelreaktor oder in einer Monostranganlage durchgeführt. Bei einer Monostranganlage besteht der Rohrreaktor aus einer Hintereinanderschaltung mehrerer, z.B. zweier oder dreier einzelner Rohrreaktoren.

5

Vorteilhaft für das erfindungsgemäße Verfahren ist es, wenn der Hydrieraustrag nach dem Schritt (iv) des erfindungsgemäßen Verfahrens noch entsprechend aufgearbeitet wird. Der nach Kühlung und Entspannung anfallende flüssige Hydrieraustrag enthält neben dem Zielprodukt, dem unsymmetrischen, sekundären tert.-Butylamin der Formel 10 I, als Nebenprodukte geringe Mengen an tertiären tert.-Butylaminen der Formel IV



weiterhin überschüssiges tert.-Butylamin und gegebenenfalls geringe Mengen an

15 Alkoholen der Formel II. Unter geringen Mengen sind dabei jeweils weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 3 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% der jeweils genannten Verbindungen zu verstehen.

Bei der Aminierung entstehen etwa 5 bis 20 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Menge 20 des katalysatorfreien Hydrieraustrags. Die unsymmetrischen, sekundären tert.-Butylamine der Formel I bilden mit Wasser Azeotropie. Daher lassen sich destillativ nur Gemische aus dem Hydrieraustrag abtrennen, die Reaktionswasser und Amin I enthalten.

25 In EP-B 1312599 und EP-B 1312600 ist die Auf trennung von aminhaltigen Gemischen beschrieben, die ein oder mehrere Amine, Wasser, Leichtsieder und Schwersieder enthalten. Die Auf trennung erfolgt durch

(i) die destillative Abtrennung von Leichtsiedern von dem aminhaltigen Gemisch,

30

(ii) gegebenenfalls destillative Abtrennung von Schwersiedern von dem aminhaltigen Gemisch,

35 (iii) Extraktion des aminhaltigen Gemischs mit Natronlauge unter Gewinnung einer wässrigen, Natronlauge enthaltenden ersten Phase und einer wässrig-organischen, Amin enthaltenden zweiten Phase,

(iv) Destillation der wässrig-organischen zweiten Phase unter Gewinnung von Amin/Wasser-Azeotrop und von im wesentlichen wasserfreien Amin, und Rückführung des Amin/Wasser-Azeotrops in den Extraktionsschritt (iii).

40

Das im Wesentlichen wasserfreie Amin muss destillativ weiter gereinigt werden. In einem Ausführungsbeispiel werden die Teilschritte der Aufarbeitung an einem Hydrieraustrag demonstriert, der durch reduktive Aminierung von 1,5-Pentandiol mit

- 5 Ammoniak unter Bildung von Piperidin erhalten wurde.

Bevorzugt erfolgt für das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls eine Aufarbeitung des Hydrieraustrags, die sowohl eine Destillation als auch die Brechung eines Amin/Wasser-Azeotrops mit einer wässrigen Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösung

- 10 umfasst. Sowohl die Destillation als auch die Brechung des Amin/Wasser-Azeotrops können diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Im Gegensatz zum Stand der Technik erfolgt für das erfindungsgemäße Verfahren als erstes die Brechung des unsymmetrischen, sekundären tert.-Butylamins der Formel I /

- 15 Wasser-Azeotrops durch Behandlung des Hydrieraustrags mit wässriger, Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösung. Die Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidkonzentration in der wässrigen Lösung kann 1 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 50 Gew.-%, betragen. Bevorzugte wässrige Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösungen sind ausgewählt aus der Gruppe von Natronlauge, Kalilauge, Magnesiumhydroxid,
- 20 Calciumhydroxid. Bevorzugt ist Natronlauge. Besonders bevorzugt ist eine 50 Gew.-%ige Natronlauge.

Nach Extraktion des Hydrieraustrags mit der wässrigen Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösung wird diese durch Phasentrennung abgetrennt. Der Restwassergehalt

- 25 der organischen Phase kann zum Beispiel durch Karl-Fischer-Titration ermittelt werden. Die für die Wasserabtrennung benötigte Menge an Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösung lässt sich durch wenige Vorversuche bestimmen.

Die für die Extraktion mit Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösung eingesetzte

- 30 Extraktionsvorrichtung kann ein- oder mehrstufig ausgebildet sein, beispielsweise ein einzelner Mixer-Settler-Extraktor. Mehrstufige Extraktionen sind beispielsweise Extraktionskolonnen oder Extraktionskaskaden. Als Extraktionskolonnen eignen sich beispielsweise Füllkörper-, Siebboden-, Kaskaden-, Pulsations-, Rotations- und Zentrifugalkolonnen. Eine Extraktionskaskade sind beispielsweise mehrere hintereinander geschaltete Mixer-Settler-Extraktoren, die auch platzsparend als Turmextraktor oder Kastenextraktor ausgeführt sein können. Ist der Extraktor mehrstufig, so ist bevorzugt eine Gegenstrom-Extraktionskolonne mit im allgemeinen 1 bis 25, bevorzugt 4 bis 10 theoretischen Trennstufen bevorzugt. Diese wird im allgemeinen bei einem Druck betrieben, bei dem alle Komponenten des Extraktionsgemisches unterhalb ihres Siedepunktes vorliegen, und sich ferner eine Viskosität der beiden Phasen einstellt, bei der eine Dispergierung der beiden Phasen problemlos möglich ist. Die Temperatur beträgt im Allgemeinen 5 bis 200°C, bevorzugt 20 bis 70°C, besonders

bevorzugt 40 bis 50°C. Nach Phasentrennung wird die wässrige Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösung enthaltende Phase aus dem Verfahren ausgeschleust.

- Falls die abgetrennte wässrige Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösung wesentliche Mengen an unsymmetrischen, sekundärem tert.-Butylamin der Formel I, Alkohol der Formel II und/oder Aldehyd der Formel III und/oder tert.-Butylamin enthält, so können diese Verbindungen durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln zurück gewonnen werden. Wesentliche Mengen liegen dann vor, wenn die Summe der obigen Verbindungen mehr als 10 Gew.-%, bevorzugt mehr als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 2 Gew.-%, bezogen auf den wasser- und katalysatorfreien Hydrieraustrag beträgt.

- Als organische Lösungsmittel kommen dabei zum Beispiel aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe in Frage, die mit wässriger Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösung eine Mischungslücke besitzen. Beispiele für derartige Kohlenwasserstoffe sind n-Hexan, n-Octan, Cyclohexan, Toluol und Ethylbenzol oder Gemische dieser Verbindungen.

- Die wässrige Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösungsphase wird von der Kohlenwasserstoffphase durch Phasentrennung abgetrennt. Aus der Kohlenwasserstoffphase wird der Kohlenwasserstoff destillativ entfernt. Das zurück gewonnene unsymmetrische, sekundäre tert.-Butylamin der Formel I, der Alkohol der Formel II und/oder der Aldehyd der Formel III und/oder tert.-Butylamin kann mit der Hauptmenge an rohem unsymmetrischen, sekundären tert.-Butylamin der Formel I, das aus der ersten organischen Phase nach Phasenabtrennung durch Extraktion gewonnen wurde vereinigt und destillativ aufgereinigt werden.

- Es ist weiterhin möglich, das Azeotrop aus unsymmetrischem, sekundärem tert.-Butylamin der Formel I und Wasser durch Zugabe von Kohlenwasserstoffen zum Hydrieraustrag, Abdestillieren von Kohlenwasserstoff/Wasser-Heteroazeotropen aus dem Hydrieraustrag, Abtrennen der Wasser- von der Kohlenwasserstoffphase und Rückführung der Kohlenwasserstoffphase in die Destillation zu brechen.

- Eine weitere Möglichkeit besteht darin, zunächst das Azeotrop aus unsymmetrischem sekundärem tert.-Butylamin der Formel I und Wasser destillativ abzutrennen und dann erst die Entwässerung durch Natronlauge-Behandlung oder Destillation mit Kohlenwasserstoffen durchzuführen.

- Schließlich lässt sich die Wasserentfernung durch Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösungsbehandlung mit der Wasserentfernung durch Destillation mit Kohlenwasserstoffen verknüpfen. Hierbei entfernt man die Hauptmenge an Wasser im Hydrieraustrag durch Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösungsbehandlung, beispielsweise

durch einstufige Extraktion mit Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösung, trennt die Phasen, vereinigt die abgetrennte Kohlenwasserstoffphase mit dem katalysatorfreien Hydrieraustrag und entfernt das noch vorhandene Wasser oder einen Teil davon durch Azeotropdestillation.

5

In einem besonders bevorzugten Verfahren wird das Wasser vor der destillativen Aufarbeitung des Hydrieraustrags nicht vollständig abgetrennt. Bevorzugt ist es, wenn der Wassergehalt des Hydrieraustrags unter 5 Gew.-%, bevorzugt unter 3 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 0,9 Gew.-% beträgt. Liegt nur wenig Restwasser vor, so

10 wird bei der Destillation auch nur wenig unsymmetrisches, sekundäres tert.-Butylamin der Formel I als Azeotrop mit Wasser ausgeschleust. Kleine Mengen an Azeotrop, beispielsweise solche, die weniger als ein Mol-% unsymmetrisches, sekundäres tert.-Butylamin der Formel I, bezogen auf eingesetztes tert.-Butylamin enthalten, können gegebenenfalls verworfen werden. Es ist aber auch möglich, das Azeotrop in die Alkali-
15 und/oder Erdalkalihydroxidlösungsextraktion zurückzuführen. Vorteilhaft ist, mit einer einstufigen Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösungsbehandlung des Hydrieraustrags auszukommen. Dabei muss keine Feinabstimmung der Alkali- und/oder Erdalkali-
hydroxidlösungsmenge erfolgen, um auch die letzten Reste an Wasser zu entfernen.

20 Der wasserfreie oder nur noch weniger als 5, bevorzugt weniger als 3, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% Wasser enthaltende Hydrieraustrag kann durch fraktionierende Destillation weiter aufgereinigt werden. Die Destillation kann, abhängig von den zu destillierenden Mengen, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Dabei gehen in ersten Mischfraktionen, falls vorhanden, nicht umgesetztes
25 tert.-Butylamin, nicht umgesetzter Alkohol der Formel II und aus den Aldehyden der Formel III entstandene Alkohole über Kopf ab. Dann folgt das unsymmetrische, sekundäre tert.-Butylamin der Formel I, das ebenfalls über Kopf abdestilliert wird. Im Sumpf verbleiben, falls vorhanden, tertiäre Amine der Formel IV und Hochsieder. Nach GC-Analyse weniger als 97 Flächen-%, besonders bevorzugt weniger als 98 Flächen-
30 %, besonders bevorzugt weniger als 99 Flächen-% sekundäres Amin enthaltende Fraktionen können in die Destillation zurückgeführt werden.

Für die fraktionierende Destillation kommen übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Edition,
35 Volume 7, John Wiley and Sons, New York, 1979, Seiten 870 bis 881 beschrieben sind. Bevorzugt sind dabei Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

Durch fraktionierende Destillation werden Reinheiten der unsymmetrischen, sekundären tert.-Butylamine der Formel I von mehr als 98 Fl.-%, insbesondere mehr als 99 Fl.-%, besonders bevorzugt von mehr als 99,5 Fl.-%, insbesondere mehr als 99,9 erzielt (GC-Analyse).

Für die kontinuierliche Aufarbeitung nach der Offenbarung EP-B 1312599 und EP-B 1312600, Fig. 1 und 2 werden drei bis vier maßgeschneiderte Destillationskolonnen und eine Extraktionsvorrichtung benötigt.

5

Bei der erfindungsgemäßen diskontinuierlichen Aufarbeitung werden dagegen nur eine Destillationskolonne und eine Extraktionsvorrichtung verwendet.

10

Beispiele

Beispiel 1

Aminierung von Ethanol mit tert.-Butylamin in der Gasphase

15

Der Versuch wurde in einem ölbeheizten Reaktor aus Glas (1m Länge, 40 mm Durchmesser) bei Umgebungsdruck durchgeführt. Der Reaktor wurde in Riesel-fahrweise betrieben. In den unteren Teil des Reaktors wurden 300 ml V2A-Netzringe (5 mm Durchmesser), darüber 200 ml (180 g) mit Wasserstoff bei 180 bis 200°C

20

reduzierter und anschließend mit Sauerstoff passivierter Kupfer-Katalysator (3 x 3 mm Tabletten) gefüllt. Der Kupfer-Katalysator bestand vor der Reduktion und Passivierung zu 55 Gew.-% aus Kupferoxid(CuO) und zu 45 Gew.-% aus Aluminiumoxid. Der obere Teil des Reaktors wurde mit 500 ml V2A-Netzringen beschickt. Der Reaktor wurde durch einen Ölkreislauf beheizt. Wasserstoff und Gemische aus tert.-Butylamin und

25

Alkohol der Formel II wurden kontinuierlich in den Reaktor gepumpt. Der Hydrier-astrag wurde gekühlt, entspannt und gaschromatographisch analysiert (DB 1-Säule, Temperaturprogramm 60 - 280°C, 10°C pro Minute). Die Angaben zu Selektivitäten und Umsätzen beziehen sich auf GC-Flächenprozente.

30

In Beispiel 1 wurden pro Stunde 40 g tert.-Butylamin (0,55 mol), 20 g Ethanol (0,44 mol) und 40 NL Wasserstoff bei 210°C über den Kupfer-Katalysator gefahren. Das Molverhältnis von tert.-Butylamin zu Alkohol betrug dabei 1 : 0.8, die Katalysator-Belastung 0.2 kg tert.-Butylamin. pro Liter Katalysator und Stunde.

35

In Tabelle 1 sind die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse der gaschromato-graphischen Analyse zusammengestellt.

Das erfindungsgemäße Beispiel 1 zeigt, dass die Selektivität des Zielprodukts Ethyl-tert.-butylamin 97%, die des Nebenprodukts Diethyltert.-butylamin 1% und der tert.-

40

Butylaminumsatz 75% beträgt.

Beispiel 2

a) Aminierung von Ethanol mit tert.-Butylamin in der Gasphase

5 Die Aminierung wurde in einem Rohrreaktor (3,5 m Länge, 40 mm Innendurchmesser) bei 220°C und 20 bar Gesamtdruck durchgeführt. Der Reaktor wurde in Rieselfahrweise betrieben. Er enthielt 1000 ml (900 g) einer frischen Charge des in Beispiel 1 verwendeten, mit Wasserstoff bei 180 bis 200°C reduzierten und anschließend mit Sauerstoff passivierten Kupfer-Katalysators (H3-82, 3x3 mm Tabletten).

10

Pro Stunde wurden 300 g tert.-Butylamin (4,1 mol), 96 g Ethanol (2,05 mol) und 300 NL Wasserstoff gasförmig in Rieselfahrweise über den Kupfer-Katalysator geleitet. Die Kreisgasmenge betrug 3,2 Nm³/h. Das Molverhältnis von tert.-Butylamin zu Ethanol betrug dabei 1 zu 0,5, die Katalysator-Belastung 0,3 kg tert.-Butylamin pro Liter Katalysator und Stunde.

In Tabelle 1, Beispiel 2 sind die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse zusammengestellt.

20 Das erfindungsgemäße Beispiel 2 zeigt, dass die Selektivität des Zielprodukts Ethyl-tert.-butylamin 99%, die des Nebenprodukts Diethyltert.-butylamin 1% und der tert.-Butylaminumsatz 59% beträgt.

25 b) Entwässerung des Hydrieraustrags

Der Hydrieraustrag enthielt 12 Gew.-% Wasser. Er wurde eine Stunde lang bei Raumtemperatur mit wässriger, 50%iger Natronlauge (Volumenverhältnis Hydrieraustrag: Natronlauge = 1 : 1) gerührt. Dann wurden die Phasen getrennt. Der Wassergehalt der 30 organischen Phase betrug nun 0,9 Gew.-%.

c) Destillative Aufarbeitung des Hydrieraustrags

35 2.811 g Hydrieraustrag aus Hydrierung a), dessen Wassergehalt durch Entwässerung nach b) auf 0,9 Gew.-% verringert worden war, wurden destillativ aufgearbeitet. Verwendet wurde eine 6 L Destillationsblase mit aufgesetzter Packungskolonne (2 x 1,2 m Kolonne, Durch-messer 43 mm, Packung: Montz A 3-1000). Die Anzahl der theoretischen Trennstufen betrug 30, das Rücklaufverhältnis 10 : 1. Die Destillation erfolgte 40 diskontinuierlich bei einem Druck von 950 mbar. Die Sumpftemperatur stieg im Verlauf der Destillation von 77°C auf 151 °C an. Bei der Destillation wurden 2.612 g Destillat (92,9 Gew.-%), 150 g Destillationsrückstand (5,3 Gew.-%) und 9 g Kühlfalleninhalt

- (0,3 Gew.-%), bezogen auf die in der Destillation eingesetzte Menge Hydrieraustrag, erhalten. Fraktion 1 (288 g) bestand zu 99,7 Flächen% aus tert.-Butylamin. Sie kann in die Hydrierung a) zurückgeführt werden. Die Fraktionen 2 bis 7 (809 g) stellten Gemische aus überwiegend Ethyl-tert.-butylamin, weiterhin Ethanol und Wasser dar. Diese 5 Fraktionen können in die Destillation c), gegebenenfalls nach vorangehender Entwässerung in b), zurückgeführt werden. Die Fraktionen 8 bis 15 (1.515 g) bestanden zu 99,1 bis 99,9 Flächen% aus Ethyl-tert.-butylamin. 82 % dieser Fraktionen besaßen eine Reinheit von > 99,8 Flächen%.
- 10 Der Destillationsrückstand bestand zu 42 % aus Ethyl-tert.-butylamin und zu 35 % aus Diethyl-tert.-butylamin.

Die destillative Aufarbeitung von Beispiel 2 c) zeigt die Vorteile, die sich bei der Hydrierung a) aus einem Überschuss an tert.-Butylamin gegenüber dem Alkohol ergeben:

15 Überschüssiges tert.-Butylamin lässt sich problemlos als Kopfprodukt von dem restlichen Hydrieraustrag abtrennen und in die Hydrierung zurückführen. Außerdem demonstriert Beispiel 2 c), dass tertiäres tert.-Butylamin IV quantitativ von dem sekundären tert.-Butylamin I abtrennbar ist und dass Reinheiten des sekundären Amins I von 99,8 Flächen% und mehr erreichbar sind.

20

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wurde mit der Änderung wiederholt, dass das Molverhältnis von tert.-Butylamin zu Ethanol 1 zu 2,5 betrug. Tabelle 1 zeigt, dass die Selektivität des Zielprodukts 25 Ethyl-tert.-butylamin auf 90% sinkt und die Selektivität des Nebenprodukts Diethyltert.-butylamin auf 7% ansteigt. Der tert.-Butylaminumsatz betrug 98%.

Beispiel 3

30 Beispiel 1 wurde mit der Änderung wiederholt, dass statt des Cu-Katalysators ein Cu/Ni-Katalysator (3x3 mm Tabletten; hergestellt aus Prækatalysator mit 46% CuO, 11% NiO, 44% Al₂O₃) für die Hydrierung verwendet wurde. Tabelle 1 zeigt eine Selektivität für das Zielprodukt Ethyl-tert.-butylamin von 95% bei einer Selektivität für das Nebenprodukt Diethyltert.-butylamin von 3%. Der tert.-Butylaminumsatz betrug 75%.

35

Beispiel 4

Beispiel 1 wurde mit der Änderung wiederholt, dass eine Katalysatorbelastung von nur 0,1 kg tert.-Butylamin pro Liter Katalysator und Stunde eingestellt wurde. Dazu wurden 40 pro Stunde 20 g tert.-Butylamin (0,275 mol), 10 g Ethanol (0,22 mol) und 20 NL Wasserstoff über den Kupfer-Katalysator gefahren. Tabelle 1 zeigt eine Selektivität für das

Zielprodukt Ethyl-tert.-butylamin von 96% bei einer Selektivität für das Nebenprodukt Diethyltert.-butylamin von 3%. Der tert.-Butylaminumsatz betrug 79%.

5 Beispiel 5

Beispiel 1 wurde mit der Änderung wiederholt, dass die katalytische Hydrierung bei 170°C statt 210°C durchgeführt wurde. Tabelle 1 zeigt eine Selektivität für das Zielprodukt Ethyl-tert.-butylamin von 94% bei einer Selektivität für das Nebenprodukt Diethyl-tert.-butylamin von 0%. Der tert.-Butylaminumsatz betrug 40%.

10

Beispiel 6

Beispiel 1 wurde mit der Änderung wiederholt, dass das Molverhältnis von tert.-Butylamin zu Ethanol 1 zu 1 betrug. Tabelle 1 zeigt eine Selektivität für das Zielprodukt E-15 thyl-tert.-butylamin von 95% bei einer Selektivität für das Nebenprodukt Diethyltert.-butylamin von 2%. Der tert.-Butylaminumsatz betrug 82%.

Beispiel 7

20 Beispiel 1 wurde mit der Änderung wiederholt, dass n-Butanol statt Ethanol mit tert.-Butylamin aminiert wurde. Tabelle 1 zeigt eine Selektivität für das Zielprodukt n-Butyl-tert.-butylamin von 97% bei einer Selektivität für das Nebenprodukt Di-n-butyl-tert.-butylamin von 0%. Der tert.-Butylaminumsatz betrug 82%.

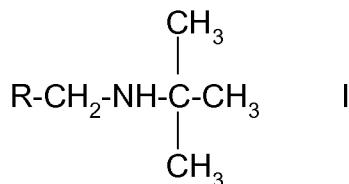
Tabelle 1:

Beispiel	Eingesetzter Alkohol II	Hydrier-temperatur [°C]	Molverhältnis tert.-Butylamin zu Alkohol II	Katalysator-Belastung [kg/l Kat • h]	Tert.-Butylamin-Umsatz [%]	Selektivität sek. Amin I [%]	Selektivität tert.-Amin IV
1	Ethanol	210	1 : 0,8	0,2	75	97	1
2	Ethanol	220	1:0,5	0,3	59	99	1
Vergleichsbeispiel 1	Ethanol	210	1:2,5	0,2	98	90	7
3 ¹⁾	Ethanol	210	1 : 0,8	0,2	75	95	3
4	Ethanol	210	1 : 0,8	0,1	79	96	3
5	Ethanol	170	1 : 0,8	0,2	40	94	0
6	Ethanol	210	1 : 1	0,2	82	95	2
7	n-Butanol	210	1 : 0,8	0,2	82	97 ²⁾	0

¹⁾ Katalysator: Cu/Ni
²⁾ tert.-Butyl-butylamin

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von unsymmetrischen sekundären tert-Butylaminen der Formel I



5

wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe von Wasserstoff, linearen oder verzweigten aliphatischen Resten mit einem bis 15 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatischen Resten mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, Aralkylresten oder Phenylresten, die in o-, m- und/oder p-Stellung durch aliphatische Reste mit einem bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein können, durch kontinuierliche Aminierung von Alkoholen der Formel II oder Aldehyden der Formel III mit tert.-Butylamin und Wasserstoff in der Gasphase in Gegenwart von Hydrierkatalysatoren, umfassend folgende Schritte:

15

- (i) Bereitstellung eines mit dem Hydrierkatalysator befüllten Reaktors
- (ii) Erhitzen des Reaktors auf Temperaturen im Bereich von 60 bis 240°C und Anlegen eines Druckes im Bereich von 1 bis 100 bar,
- (iii) Kontinuierliche Zugabe von Wasserstoff, tert.-Butylamin und einem Alkohol der Formel II

20



oder einem Aldehyd der Formel III

25



30

in den Reaktor nach Schritt (ii), wobei das molare Verhältnis von Alkohol der Formel II oder Aldehyd der Formel III zu tert-Butylamin im Bereich von 0,5 zu 1 bis 1,4 zu 1 liegt und R sowohl für den Alkohol der Formel II als auch für den Aldehyd der Formel III die gleiche Bedeutung hat wie R unter Formel I

35

- (iv) Abkühlen und Entspannen des Reaktors und Entnahme des aus Schritt (iii) gewonnenen Hydrieraustrages.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Hydrieraustrag nach Schritt (iv) folgenden Schritten der Aufarbeitung unterzogen wird:

- 5 a) Extraktion des Hydrieraustrags aus Schritt (iv) mit einer wässrigen Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösung
b) Abtrennung der aus Schritt a) gewonnenen wässrigen Phase von der organischen Phase und
c) fraktionierte Destillation der aus Schritt a) gewonnenen organischen Phase.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei
a) die aus Schritt a) gewonnene wässrige Phase noch einmal mit Kohlenwasserstoffen ausgewählt aus der Gruppe von aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, die mit wässriger Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösung eine Mischungslücke aufweisen, versetzt werden, wenn der Gehalt der Summe der Verbindungen der Formel I, des Alkohols der Formel II oder des Aldehyds der Formel III und tert-Butylamin mehr als 2 Gew.-% des Hydrieraustrages aus Schritt (iv) beträgt,
- 15 b) anschließend die Kohlenwasserstoffphase von der wässrigen Phase abgetrennt wird,
γ) der Kohlenwasserstoff aus der Kohlenwasserstoffphase destillativ entfernt wird
20 δ) und der Rückstand der Destillation mit der aus Schritt b) gewonnen organischen Phase vereinigt wird.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Wassergehalt der aus Schritt b) gewonnenen organischen Phase bis zu 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der nach Schritt b) erhaltenen organischen Phase beträgt.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei R in der Formel I, II und III für Methyl steht.
- 35 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, wobei die Alkali- und/oder Erdalkalihydroxidlösung für die Extraktion nach Schritt a) eine 1 bis 75 Gew.-%ige Natronlauge ist.
- 40 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei als Hydrierkatalysator in Schritt i) Metalle und/oder Sauerstoffverbindungen der Metalle ausgewählt aus der Gruppe von Nickel, Kobalt, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin und Kupfer oder Gemische dieser Metalle eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der oxidische Katalysatorvorläufer zu 1 bis 70 Gew.-% aus Kupferoxid und der fehlende Rest zu 100 % aus Aluminiumoxid besteht.

20

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei ein Alkohol der Formel II eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die zugeführte Wasserstoffmenge im Bereich von 150 bis 250 NL Wasserstoff pro Liter Katalysator und Stunde liegt.
5
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei unter Abwesenheit eines Lösungsmittels gearbeitet wird.
10
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei für die katalytische Hydrierung eine Katalysatorbelastung von 0,1 bis 0,3kg tert.-Butylamin pro L Hydrierkatalysator pro Stunde eingestellt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/055286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C209/16 C07C209/26 C07C211/08
ADD.

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J.C. STOWELL AND S.J. PADEGIMAS: "Preparation of Sterically Hindered Secondary Amines", SYNTHESIS, no. 2, 1974, pages 127-128, XP002643797, DOI: 10.1055/s-1974-23260 the whole document -----	1-12
A	WO 2005/110969 A1 (BASF AG [DE]; HAESE FRANK [DE]; BOETTCHER ARND [MY]; STEIN BERND [DE];) 24 November 2005 (2005-11-24) cited in the application claims 1-38; example 6 -----	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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

11 July 2011

19/07/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Scheid, Günther

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/055286

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005110969 A1	24-11-2005	CN 1984873 A DE 102004023529 A1 EP 1747187 A1 JP 2007537177 A US 2007232833 A1	20-06-2007 08-12-2005 31-01-2007 20-12-2007 04-10-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/055286

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C209/16 C07C209/26 C07C211/08
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	J.C. STOWELL AND S.J. PADEGIMAS: "Preparation of Sterically Hindered Secondary Amines", SYNTHESIS, Nr. 2, 1974, Seiten 127-128, XP002643797, DOI: 10.1055/s-1974-23260 das ganze Dokument -----	1-12
A	WO 2005/110969 A1 (BASF AG [DE]; HAESE FRANK [DE]; BOETTCHER ARND [MY]; STEIN BERND [DE];) 24. November 2005 (2005-11-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-38; Beispiel 6 -----	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen 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

11. Juli 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/07/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Scheid, Günther

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/055286

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005110969 A1	24-11-2005	CN 1984873 A DE 102004023529 A1 EP 1747187 A1 JP 2007537177 A US 2007232833 A1	20-06-2007 08-12-2005 31-01-2007 20-12-2007 04-10-2007