

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97149917

※ 申請日期： 97-12-29

※IPC 分類： C07C 209/24, (2006.01)

213/02, (2006.01)

607D 295/027, (2006.01)

295/88, (2006.01)

801J 23/755, (2006.01)

23/835, (2006.01)

23/84, (2006.01)

27/185, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製備胺的方法

PROCESS FOR PREPARING AN AMINE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商巴地斯顏料化工廠

BASF SE

代表人：(中文/英文)

1. 貝蕾爾

BIELLER

2. 寇斯特

KOESTER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國勞域沙芬市

67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 沛特 庫班尼克
KUBANEK, PETR
2. 沃夫岡 瑪格林
MAEGERLEIN, WOLFGANG
3. 伊克哈德 斯瓦伯
SCHWAB, EKKEHARD
4. 約翰-彼德 梅爾德
MELDER, JOHANN-PETER
5. 曼佛瑞 朱利亞斯
JULIUS, MANFRED

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY
2. 德國 GERMANY
3. 德國 GERMANY
4. 德國 GERMANY
5. 德國 GERMANY

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2007年12月21日；07150406.2
2. 歐洲專利機構；2008年10月10日；08166365.0

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含有二氧化鋯及鎳之觸媒及製備胺之方法，該方法藉由在含有二氧化鋯及鎳之觸媒存在下使一級醇或二級醇、醛及/或酮與氫氣及選自氨、一級胺及二級胺之群的氮化合物反應來實施。

【先前技術】

本過程產物可尤其用作製備燃料添加劑之中間體(美國專利第3,275,554 A號；德國專利第21 25 039 A號及德國專利第36 11 230 A號)、表面活性劑、藥劑及農作物保護劑、環氧樹脂硬化劑、用於聚胺基甲酸酯之觸媒、用於製備四級銨化合物之中間體、增塑劑、腐蝕抑制劑、合成樹脂、離子交換劑、紡織助劑、染料、硫化促進劑及/或乳化劑。

WO 06/069673 A1 (BASF AG)係關於直接胺化烴(例如苯)之方法、在直接胺化中所用之觸媒及製備該等觸媒之方法。

在該等觸媒中，以下金屬或金屬組合較佳：Ni、Co、Mn、Fe、Ru、Ag及/或Cu(參照第4頁，第10-14列)。

美國專利第4,153,581號(Habermann)係關於藉助包含Fe、Zn及/或Zr之特定Co/Cu觸媒來胺化醇、醛或酮。

美國專利第4,152,353號(Dow)係關於藉助包含Fe、Zn及/或Zr之特定Ni/Cu觸媒來胺化醇、醛或酮。

歐洲專利第382 049 A1號(BASF AG)揭示包含含有氧之

鋅、銅、鈷及鎳化合物的觸媒、及氫化胺化醇之方法。該等觸媒之鋅氧化物含量較佳為70-80重量%(在上述引文中：第2頁，最後一段；第3頁，第3段；實例)。儘管該等觸媒展示較佳活性及選擇性，但其所呈現之有效期需要改良。

歐洲專利第963 975 A1號及歐洲專利第1 106 600 A2號(均為BASF AG)闡述使用觸媒分別自醇及醛或酮及氫化合物製備胺之方法，該觸媒之催化活性組合物包含22-40重量%(或22-45重量%)之鋅的氧化合物、1-30重量%之銅的氧化合物及在每一情形下15-50重量%(或5-50重量%)之鎳及鈷的氧化合物。

WO 03/076386 A及歐洲專利第1 431 271 A1號(均為BASF AG)亦教示用於胺化之上述類型觸媒。

WO 03/051508 A1(Huntsman Petrochemical公司)係關於使用特定Cu/Ni/Zr/Sn觸媒胺化醇之方法，在其又一實施例中，包含Cr代替Zr(參見第4頁，第10-16列)。闡述於該WO申請案中之觸媒不包含任何鈷。

WO 2007/036496 A (BASF AG)闡述製備胺基二乙二醇(ADG)及嗎啉之方法，其藉由在多相過渡金屬觸媒存在下使二乙二醇(DEG)與氨反應來實施，在用氫氣處理之前觸媒之催化活性組合物包含鋁及/或鋅、銅、鎳及鈷之氧化合物，且成型觸媒體具有特定尺寸。

申請日期為07.14.06之五個專利申請案(所有均為BASF AG)(文件參考編號為歐洲專利第06117249.0號、第06117251.6號、

第 06117253.2 號、第 06117259.9 號及第 06117243.3 號 (WO 2008/006750 A、WO 2008/006748 A、WO 2008/006752 A、WO 2008/006749 A、WO 2008/006754 A))係關於特定摻雜質之含有二氧化鋯、銅及鎳之觸媒及其在製備胺之方法中的用途，該製備胺之方法藉由使一級醇或二級醇、醛及/或酮與氫氣及氨、一級胺或二級胺反應來實施。

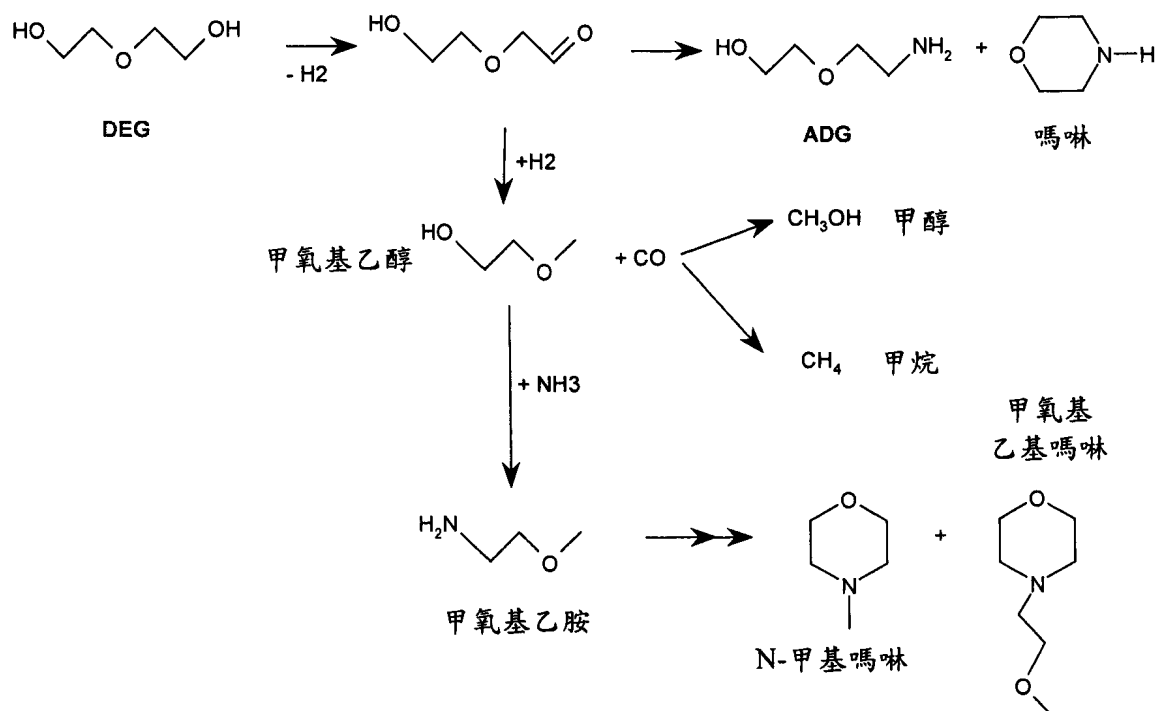
闡述於申請案 06117249.0、06117251.6、06117253.2 中之觸媒包含 10-50 重量%、較佳 16-35 重量%之 Co。

申請日期相同之六個平行歐洲專利申請案(所有均為 BASF AG)係關於特定含有二氧化鋯及鎳之觸媒及其在製備胺之方法中的用途，該製備胺之方法藉由使一級醇或二級醇、醛及/或酮與氫氣及氨或一級胺或二級胺反應來實施。

當使用先前技術之極具活性觸媒(特定言之包括歐洲專利第 963 975 A1 號及歐洲專利第 1 106 600 A2 號之觸媒(見上文))時，於高溫下在反應物(醇、醛、酮)中羰基官能團之脫羰反應趨勢增加(可能形成中間體)。藉由一氧化碳(CO)氫化作用形成甲烷由於釋放大量氫化熱而導致"失控"風險，即反應器中之溫度不受控制地升高。當藉由胺清除 CO 時，會形成含有甲基之第二組份。

例如，在二乙二醇(DEG)之胺化中，形成不期望甲氧基乙醇或甲氧基乙胺之趨勢增加。甲氧基乙醇具有毒性，其物理特性所致的困難使其僅能自嗎啉中移除且因此會在技術要求及產物品質方面導致問題。

在二乙二醇(DEG)胺化實例之情形中，"脫羧反應"特定言之視為按照以下反應網路經由甲氧基乙醇自DEG形成之不期望組份(甲醇、甲氧基乙醇、甲氧基乙胺、N-甲基嗎啉及甲氧基乙基嗎啉)的總和：



假定一級醇或二級醇胺化之反應機理為醇首先在金屬位點上脫氫為對應醛。在該反應中，推測銅或者鎳作為脫氫組份具有特殊重要性。當使用醛來胺化時，不需要該步驟。

所形成或使用的醛可藉由與氨或一級胺或二級胺反應消除水並隨後實施氫化來胺化。推測醛與上述氮化合物之該縮合反應係藉由觸媒之酸性位點催化。在不期望副反應中，醛亦可發生脫羧反應，即在其中醛官能團以CO被消除。推測脫羧反應或甲烷化反應發生在金屬位點上。在氫

化觸媒上CO被氫化為甲烷，因此甲烷形成表示脫羰反應之程度。在上述情形中脫羰反應形成上述不期望副產物，例如甲氧基乙醇及/或甲氧基乙胺。

醛與氨或一級胺或二級胺之期望縮合與不期望之醛脫羰反應係平行反應，其中推測期望縮合係經酸催化的，而不期望之脫羰反應係藉由金屬位點催化。

【發明內容】

本發明之目的係提高用於氫化胺化醛或酮及胺化醇之現有方法之經濟可行性，並且糾正先前技術之一或多個缺點，尤其上述缺點。本發明欲發現如下觸媒：可以簡單方式在工業上製備且使上述胺化能夠以高轉化率、高產率、時空產率(STY)、選擇性、觸媒有效期實施且同時成型觸媒體具有高機械穩定性及低"失控風險"。因此，觸媒應在反應條件下具有高活性且具有高化學及機械穩定性。而且，在對應胺化方法(其中由於反應物之化學結構，可能產生線型及環狀過程產物)中使用該等觸媒會使線型過程產物之選擇性提高。

【實施方式】

[時空產率以"產物的量/(觸媒體積•時間)"kg/(l_{觸媒}•h))及/或"產物的量/(反應器體積•時間)"kg/(l_{反應器}•h)]報告。

因此，吾人已發現製備胺之方法，其藉由在含有二氧化銻及鎳之觸媒存在下使一級醇或二級醇、醛及/或酮與氫氣及選自氨、一級胺及二級胺之群的氮化合物反應來實施，其中在經氫氣還原之前觸媒之催化活性組合物包含

銦、鎳及鐵之氧化合物；及0.2-5.5重量%、較佳0.5-4.5重量%、更佳0.7-3.5重量%之錫、鉛、鉍、鉬、銻及/或磷的氧化合物，其在每一情形下分別以SnO、PbO、Bi₂O₃、MoO₃、Sb₂O₃及H₃PO₄來計算。

吾人亦已發現在經氫氣還原之前，觸媒之催化活性組合物包含以下：銦、鎳及鐵之氧化合物；及0.2-5.5重量%、較佳0.5-4.5重量%、更佳0.7-3.5重量%之錫、鉛、鉍、鉬、銻及/或磷的氧化合物，其在每一情形下分別以SnO、PbO、Bi₂O₃、MoO₃、Sb₂O₃及H₃PO₄來計算。

更特定言之，吾人已發現在經氫氣還原之前，觸媒之催化活性組合物包含以下：

20-70重量%之銦的氧化合物(以ZrO₂計算)；

15-60重量%之鎳的氧化合物(以NiO計算)；及

0.5-14%重量%、較佳1.0-10重量%、更佳1.5-6重量%之鐵的氧化合物(以Fe₂O₃計算)；及

0.2-5.5重量%、較佳0.5-4.5重量%、更佳0.7-3.5重量%之錫、鉛、鉍、鉬、銻及/或磷的氧化合物(在每一情形下分別以SnO、PbO、Bi₂O₃、MoO₃、Sb₂O₃及H₃PO₄來計算)，及其在上述胺化過程(尤其使DEG與氮反應之過程)中的用途。

在上述摻雜劑組份Sn、Pb、Bi、Mo、Sb及P中，Sn尤佳。

關於本發明觸媒及本發明方法中所用觸媒之催化活性組合物的所有數據皆係基於在經氫氣還原之前的催化活性組

合物。

根據本發明，已認識到，由於銦-鎳觸媒中鐵的含量及 Sn、Pb、Bi、Mo、Sb 及 / 或 P 之額外含量用於在 H₂ 存在下胺化一級醇或二級醇、醛及 / 或酮(例如用氨胺化二乙二醇 (DEG) 得到胺基二乙二醇及嗎啉)之觸媒的活性實質上至少保持恆定，而不期望脫羧反應之程度同時降低且因此胺化反應之選擇性得以提高。

該方法可連續或分批實施。連續方法較佳。

對於在氣相中合成而言，將反應物以受控方式供給到反應器中，較佳以蒸發之循環氣流形式及以氣體形式。適用於氣相合成之胺係由於其沸點及其反應物之沸點可在過程技術手段之過程參數內保持在氣相中的胺。循環氣體首先用以蒸發反應物且其次作為胺化之反應物。

在循環氣體方法中，使起始材料(醇、醛及 / 或酮、氫氣及氮化合物)在循環氣流中蒸發並以氣體形式供給到反應器中。

亦可將反應物(醇、醛及 / 或酮、氮化合物)以水溶液蒸發並與循環氣流一起傳送到觸媒床。

較佳之反應器係管式反應器。帶有循環氣流之適宜反應器的實例可參見烏爾曼化學工業大全(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)，第5版，第B4卷，第199-238頁，"固定床反應器(Fixed-Bed Reactors)"。

或者，反應較佳可在管束反應器或單流設備中實施。

在單流設備中，在其中進行反應之管式反應器可由串聯

連接之複數個(例如兩個或三個)單獨管式反應器組成。視情況，在此處可以有利方式中間引入進料(包含反應物及/或氮及/或 H_2)及/或循環氣體及/或來自下游反應器之反應器流出物。

循環氣體流速較佳在 40 m^3 至 1500 m^3 (在操作壓力下)/ $[\text{m}^3\text{觸媒(床體積)}\cdot\text{h}]$ 範圍內，尤佳在 100 m^3 至 700 m^3 (在操作壓力下)/ $[\text{m}^3\text{觸媒(床體積)}\cdot\text{h}]$ 範圍內。

循環氣體包含較佳至少 10 體積%、尤佳 50-100 體積%、特別尤佳 80-100 體積%之 H_2 。

對於在液相中合成，適宜反應物及產物係所有具有高沸點或熱不穩定者。在該等情形下，又一優點在於在該方法中可省去胺之蒸發及再冷凝。

在本發明方法中，觸媒較佳以如下觸媒形式使用：僅由催化活性組合物及(若需要，若觸媒以成型體使用)成型助劑(例如石墨或硬脂酸)組成，即不包含任何其他催化活性成份。

就此而言，氧化之支承材料二氧化鋯(ZrO_2)視為包括在該催化活性組合物中。

以如下方式使用觸媒：將碾磨成粉末之催化活性組合物引入到反應容器中或在碾磨、與成型助劑混合、成型及熱處理後將催化活性組合物以成型觸媒體形式佈置在反應器中-例如以片狀物、球體、環狀物、擠出物(例如股狀物)形式。

觸媒組份之濃度數據(以重量%計)除非另外說明否則在

每一情形下皆基於在最後熱處理後且在經氫氣還原之前製成觸媒之催化活性組合物。

在最後熱處理後且在經氫氣還原之前觸媒之催化活性組合物定義為催化活性組成成份及上述觸媒支承材料之質量的總和，且實質上包含以下組成成份：

二氧化鋯(ZrO_2)、鎳及鐵之氧化合物、及錫、鉛、鈹、鉬、銻及/或磷的氧化合物。

催化活性組合物之上述組成成份的總和一般為70-100重量%，較佳為80-100重量%，更佳為90-100重量%，尤佳大於95重量%，特別尤佳大於98重量%，尤佳大於99重量%，例如更佳為100重量%。

本發明觸媒及彼等用於本發明方法中者之催化活性組合物亦可包含一或多種元素(氧化態0)或其無機或有機化合物，該一或多種元素係選自元素週期表(the Periodic Table of the Elements)之I A至VI A及I B至VII B及VIII族。

該等元素及其化合物之實例為：

過渡金屬，例如Mn或 MnO_2 、W或鎢氧化物、Ta或鉭氧化物、Nb或鈮氧化物或草酸鈮、V或釩氧化物或氧釩基焦磷酸鹽；鑰系元素，例如Ce或 CeO_2 、或Pr或 Pr_2O_3 ；鹼金屬氧化物，例如 Na_2O ；鹼金屬碳酸鹽，例如 Na_2CO_3 ；鹼土金屬氧化物，例如SrO；鹼土金屬碳酸鹽，例如 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 及 $BaCO_3$ ；硼氧化物(B_2O_3)。

本發明觸媒及彼等用於本發明方法中者之催化活性組合物較佳不包含在每一情形下呈金屬(氧化態0)形式或呈離子

(尤其氧化)形式之任何銻、任何鈮、任何鈷及/或任何鋅。

本發明觸媒及彼等用於本發明方法中者之催化活性組合物較佳不包含在每一情形下呈金屬(氧化態0)形式或呈離子(尤其經氧化)形式之任何銀及/或銅。

在尤佳實施例中，本發明觸媒及彼等用於本發明方法中者之催化活性組合物不包含呈元素或離子形式之任何其他催化活性組份。

在尤佳實施例中，該催化活性組合物不摻雜其他金屬或金屬化合物。

然而，較佳地，來源於Ni、Fe、Sn、Pb、Bi、Mo、Sb之金屬萃取的典型隨附痕量元素被排除在外。

在經氫氣還原之前，該觸媒之催化活性組合物包含0.2-5.5重量%、較佳0.5-4.5重量%、更佳0.7-3.5重量%之錫、鉛、鈹、鉬、銻及/或磷的氧化化合物，其在每一情形下分別以SnO、PbO、Bi₂O₃、MoO₃、Sb₂O₃及H₃PO₄來計算。

在經氫氣還原之前，該觸媒之催化活性組合物包含較佳0.5-14重量%、更佳1.0-10重量%、更佳1.5-6重量%之鐵的氧化化合物(以Fe₂O₃計算)。

另外，在經氫氣還原之前，該觸媒之催化活性組合物包含較佳

20-70重量%、尤佳30-60重量%、更尤佳35-55重量%之鋯的氧化化合物(以ZrO₂計算)；及

15-60重量%、尤佳18-55重量%、更尤佳20-45重量%之鎳的氧化化合物(以NiO計算)。

可使用多種方法來製備用於本發明方法中之觸媒。例如，其可藉由以下來獲得：用水膠溶組份之氫氧化物、碳酸鹽、氧化物及/或其他鹽的粉狀混合物並隨後擠出及熱處理由此獲得之組合物。

較佳藉由利用沉澱方法來製備本發明觸媒。例如，其可藉由在微溶性含氧鋇化合物之漿液存在下藉助鹼自包含鎳、鐵及摻雜組份之水性鹽溶液中共沉澱出該等元素並隨後洗滌、乾燥及煨燒所得沉澱來獲得。所用之微溶性含氧鋇化合物可為(例如)二氧化鋇、鋇氧化物水合物、鋇磷酸鹽、鋇硼酸鹽及鋇矽酸鹽。微溶性鋇化合物之漿液可藉由在劇烈攪拌下將該等化合物之細粉末懸浮於水中來製備。有利地，該等漿液係藉由藉助鹼自鋇鹽水溶液中沉澱出微溶性鋇化合物來獲得。

本發明觸媒較佳藉由使其所有組份共沉澱(混合沉澱)來製備。為此，在熱條件下邊攪拌邊將包含觸媒組份之水性鹽溶液與諸如碳酸鈉、氫氧化鈉、碳酸鉀或氫氧化鉀等水性鹼適當混合直至沉澱完全。亦可使用不含鹼金屬的鹼，例如氨、碳酸銨、碳酸氫銨、胺基甲酸銨、草酸銨、丙二酸銨、烏洛托品(urotropin)、尿素等。所用鹽的類型通常並不關鍵，此乃因該程序中之主要因素係鹽之水溶性，標準係製備該等濃度相當高之鹽溶液所需要之較佳水溶性。吾人認為，不言而喻，當選擇各組份之鹽時，所選擇的鹽當然僅應為彼等具有不會導致破裂之陰離子者，不管導致破裂是藉由造成不期望沉澱或藉由形成複合物使沉澱變複

雜或阻止沉澱。

在該等沉澱反應中所獲得之沉澱通常為化學非均質的且尤其由所用金屬之氧化物、氧化物水合物、氫氧化物、碳酸鹽及不溶性及鹼性鹽之混合物組成。可以發現，陳化(即在沉澱後放置一段時間)有利於沉澱之過濾性，若需要在熱條件下或同時使空氣通過。

對藉由該等沉澱方法所獲得之沉澱照常進行進一步處理以得到本發明觸媒。首先，洗滌沉澱。可經由洗滌操作之持續時間及經由洗滌水之溫度及量影響由可用作沉澱劑之(礦物質)鹼提供之鹼金屬的含量。通常而言，延長洗滌時間或提高洗滌水之溫度會降低鹼金屬的含量。在洗滌後，通常將沉澱物質在80°C至200°C、較佳100°C至150°C下乾燥並隨後煨燒。煨燒通常在介於300°C與800°C之間、較佳400°C至600°C、尤佳450°C至550°C之溫度下實施。

本發明觸媒亦可藉由將以(例如)粉末或諸如擠出物、片狀物、球體或環狀物等成型體形式存在之二氧化鋇(ZrO_2)浸漬來製備。

二氧化鋇以(例如)非晶形、單斜晶系或四方晶系形式、較佳以單斜晶系形式使用。

成型體可藉由習用方法產生。

浸漬同樣係藉由習用方法來實施，此如(例如)A. B. Stiles，觸媒製造-實驗室及商業製備(Catalyst Manufacture-Laboratory and Commercial Preparations)，Marcel Dekker，紐約(New York) (1983)中所述藉由在一或多個浸漬階段中施

加每一情形下的適合金屬鹽溶液來實施，所用金屬鹽係例如適合硝酸鹽、乙酸鹽或氯化物。浸漬後，乾燥組合物並視情況實施煨燒。

浸漬可藉由所謂的初濕含浸法來實施，其中根據二氧化鋯之吸水量使其浸濕至浸漬溶液最大程度飽和。浸漬亦可在上清液溶液中實施。

在多級浸漬過程之情形下，適宜在各浸漬步驟期間實施乾燥及視情況煨燒。當二氧化鋯與相對大量金屬一起裝載時，使用多級浸漬尤其有利。

對於將金屬組份施加至二氧化鋯上，可以所有金屬鹽同時或各金屬鹽以任何順序相繼方式實施浸漬。

隨後，對藉由浸漬製備之觸媒實施乾燥且較佳亦(例如)在上文已經指定的煨燒溫度範圍內進行煨燒。

煨燒後，適當地使觸媒達到所要求的狀態，不管藉由碾磨至一定粒徑或在碾磨後將其與諸如石墨或硬脂酸等成型助劑混合、藉助壓力壓縮成型(例如片狀物)及熱處理。熱處理溫度較佳對應於煨燒溫度。

以此方式製備之觸媒所包含之催化活性金屬呈其氧化物之混合物形式，即特定言之呈氧化物及混合氧化物形式。

將(例如)如上所述製備之觸媒原樣儲存及若需要實施處理。在用作觸媒之前，通常將其預還原。然而，其亦可未經預還原而使用，在此情形下其在氫化胺化條件下藉由反應器中存在之氫氣還原。

對於預還原，首先將觸媒暴露至氮氣-氫氣氣氛中在較佳 150°C 至 200°C 下達一段時間(例如，12至20小時)且隨後在氫氣氣氛中在較佳 200°C 至 400°C 下再處理至多約24小時。該預還原使觸媒中存在之部分含氧金屬化合物還原至對應金屬，因此該等對應金屬與不同類型的氧化合物一起存在於活性形式之觸媒中。

本發明觸媒之又一優點係其機械穩定性，即其硬度。機械穩定性可藉由所謂的側向抗壓強度量測來測定。為此，以逐漸增加之力向兩塊平行板之間的成型觸媒體(例如觸媒片狀物)加壓，直至成型觸媒體發生破碎，且該壓力可作用於(例如)觸媒片狀物之圓柱形表面上。成型觸媒體破碎時的力記錄為側向抗壓強度。

本發明方法較佳連續實施，觸媒較佳以固定床形式佈置在反應器中。朝向固定觸媒床之流動可來自頂部或來自底部。根據溫度、壓力及流速來調節氣流以使甚至相對較高沸點之反應產物亦保留在氣相中。

對於擬胺化之醇式羥基或醛基或酮基而言，胺化劑可以化學計量、亞化學計量或超化學計量之量使用。

在用一級胺或二級胺來胺化醇、醛或酮之情形中，對於每莫耳擬胺化之醇式羥基、醛基或酮基，胺較佳以約化學計量之量或略微超化學計量之量使用。

胺組份(氮化合物)較佳以0.90至100倍、尤其1.0至10倍於每一情形下所用醇、醛及/或酮莫耳量的莫耳量使用。

具體而言，對於每莫耳擬轉化之醇式羥基、醛基或酮

基，氨通常以1.5至250倍、較佳2至100倍、尤其2至10倍莫耳過量的量使用。

氨及一級胺或二級胺二者均可為較高過量。

較佳使用5至800標準立方米/h、尤其20至300標準立方米/h的廢氣流速。

反應物之一級或二級醇基、醛基或酮基之胺化可在液相或氣相中實施。較佳為氣相中之固定床方法。

當在液相中進行時，於液相中在通常5-30 MPa(50-300巴)、較佳5-25 MPa、更佳15-25 MPa壓力及通常80-350°C、尤佳100-300°C、較佳120-270°C、更佳130-250°C、尤佳170-230°C溫度下使反應物(醇、醛或酮加上氨或胺)(包括氫氣)同時通過觸媒(其通常設置在較佳經外部加熱之固定床反應器中)。滴流方式及液相方式二者均可。觸媒之每小時空間速度通常為每公升觸媒(床體積)每小時0.05-5 kg、較佳0.1-2 kg且更佳0.2-0.6 kg醇、醛或酮。若需要，可將反應物用適宜溶劑稀釋，例如四氫呋喃、二噁烷、N-甲基吡咯啉酮或乙二醇二甲醚。在供給到反應容器中之前適宜地對反應物進行加熱，較佳加熱到反應溫度。

當在氣相中進行時，在所選氣流存在氫氣時(較佳為氫氣流，其對於蒸發應為足夠大的氣流)在通常0.1-40 MPa(1至400巴)、較佳0.1-10 MPa、更佳0.1-5 MPa壓力下使氣體反應物(醇、醛或酮加上氨或胺)通過觸媒。用於醇胺化之溫度通常為80-350°C、尤其100-300°C、較佳120-270°C、更佳160-250°C。醛及酮之氫化胺化中之反應溫度通常為

80-350°C、尤其90-300°C、較佳100-250°C。至固定觸媒床之流動可來自上方或來自下方。所需氣流較佳藉由循環氣體方法獲得。

觸媒之每小時空間速度通常在每公升觸媒(床體積)每小時0.01至2且較佳0.05至0.5 kg醇、醛或酮範圍內。

通常將氫氣以5至400 l/莫耳醇、醛或酮組份的量、較佳以50至200 l的量供給到反應中，該等每一以公升計的量均轉化至標準條件(S.T.P.)。

實施醛或酮胺化與實施醇胺化之不同之處在於在醛及酮胺化中至少需要存在化學計量量的氫氣。

在於液相中操作及於氣相中操作兩種情形下，可使用較高溫度及較高總壓力及觸媒每小時空間速度。藉由注射氫氣至高達反應壓力來適當增加反應容器中之壓力，該反應容器中之壓力係由胺化劑、醇、醛或酮及所形成之反應產物及若需要在指定溫度下所用之溶劑之分壓的總和產生。

在於液相中連續操作及於氣相中連續操作兩種情形下，過量胺化劑可與氫氣一起循環。

當以固定床形式佈置觸媒時，將反應器中之成型觸媒體與惰性填充物混合以將其原樣"稀釋"有利於反應之選擇性。該等觸媒製品中填充物之比例可為20至80體積份數、尤其30-60體積份數及尤其40至50體積份數。

在反應過程中所形成之反應水(在每一情形下對於每莫耳經轉化之醇基、醛基或酮基其為1莫耳)通常對轉化程度、反應速度、選擇性及觸媒有效期無破壞性影響，且因

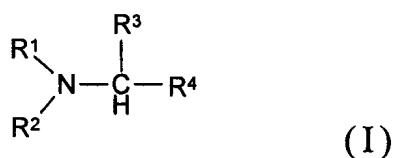
此適當地不將其移除，直至處理反應產物(例如藉由蒸餾)。

在將反應流出物適當減壓後，移除其中存在之過量氫氣及任何過量胺化劑並藉由(例如)分級精餾對所得粗反應產物予以純化。適宜處理方法闡述於(例如)歐洲專利第1 312 600 A號及歐洲專利第1 312 599 A號(均為BASF AG)中。過量胺化劑及氫氣較佳返回到反應區中。此亦適用於任何未經完全轉化之醇、醛或酮組份。

未經轉化之反應物及獲得之任何適宜副產物均可返回到合成中。在於分離器中冷凝產物後，可使未經轉化之反應物以分批或連續方式再次在循環氣流中流過觸媒床。

除氫外，本發明方法中之胺化劑亦可為一級胺及二級胺。

可藉由本發明方法來製備(例如)式I之胺



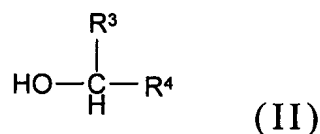
其中

R^1 、 R^2 各為氫(H)、諸如 C_{1-20} -烷基等烷基、諸如 C_{3-12} -環烷基等環烷基、諸如 C_{2-30} -烷氧基烷基等烷氧基烷基、諸如 C_{3-30} -二烷基胺基烷基等二烷基胺基烷基、芳基、諸如 C_{7-20} -芳烷基等芳烷基及諸如 C_{7-20} -烷基芳基等烷基芳基，或合起來

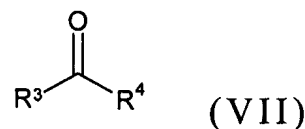
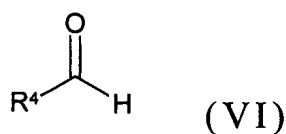
- 為 $-(\text{CH}_2)_j\text{-X-(CH}_2)_k-$ ，
- R^3 、 R^4 各為氫(H)、諸如 C_{1-20} -烷基等烷基、諸如 C_{3-12} -環烷基等環烷基、諸如 C_{1-20} -羥基烷基等羥基烷基、諸如 C_{1-20} -胺基烷基等胺基烷基、諸如 C_{2-20} -羥基烷基胺基烷基等羥基烷基胺基烷基、諸如 C_{2-30} -烷氧基烷基等烷氧基烷基、諸如 C_{3-30} -二烷基胺基烷基等二烷基胺基烷基、諸如 C_{2-30} -烷基胺基烷基等烷基胺基烷基、 $\text{R}^5\text{-(OCR}^6\text{R}^7\text{CR}^8\text{R}^9)_n\text{-(OCR}^6\text{R}^7)$ 、芳基、雜芳基、諸如 C_{7-20} -芳烷基等芳烷基、諸如 C_{4-20} -雜芳基烷基等雜芳基烷基、諸如 C_{7-20} -烷基芳基等烷基芳基、諸如 C_{4-20} -烷基雜芳基等烷基雜芳基、及 $\text{Y-(CH}_2)_m\text{-NR}^5\text{-(CH}_2)_q$ 或合起來為 $-(\text{CH}_2)_l\text{-X-(CH}_2)_m-$ 或
- R^2 及 R^4 合起來為 $-(\text{CH}_2)_l\text{-X-(CH}_2)_m-$ ，
- R^5 、 R^{10} 各為氫(H)、諸如 C_{1-4} -烷基等烷基、諸如 C_{7-40} -烷基苯基等烷基苯基，
- R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 各為氫(H)、甲基或乙基，
- X 係 CH_2 、 CHR^5 、氧(O)、硫(S)或 NR^5 ，
- Y 係 $\text{N(R}^{10})_2$ 、羥基、 C_{2-20} -烷基胺基烷基或 C_{3-20} -二烷基胺基烷基，
- n 係 1 至 30 之整數且

j、k、l、m、q 各為1至4之整數。

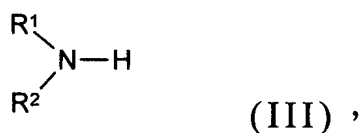
因此，本發明方法較佳用於藉由使式II之一級醇或二級醇



及/或式VI或VII之醛及/或酮



與式III之氮化合物



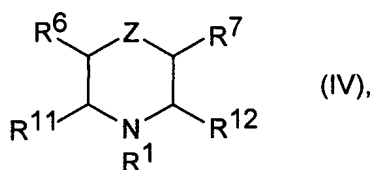
反應來製備胺I，其中R¹、R²、R³及R⁴各如上文所定義。

反應物醇亦可為胺基醇，例如式II之胺基醇。

自R²及R⁴基團之定義可明顯看出，該反應亦可以分子內方式在適合胺基醇、胺基酮或胺基醛中實施。

為製備胺I，在純粹形式意義上，將氮化合物III之氮原子相應由R⁴(R³)CH-基團代替，釋放1莫耳當量的水。

本發明方法較佳亦用於製備式IV之環胺



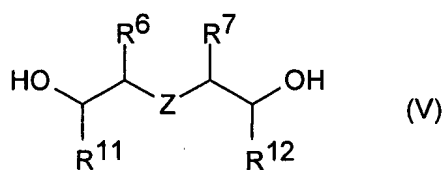
其中

R^{11} 及 R^{12} 各為氫(H)、諸如 C_1 -至 C_{20} -烷基等烷基、諸如 C_3 -至 C_{12} -環烷基等環烷基、芳基、雜芳基、諸如 C_7 -至 C_{20} -芳烷基等芳烷基、及諸如 C_7 -至 C_{20} -烷基芳基等烷基芳基，

Z 係 CH_2 、 CHR^5 、氧(O)、 NR^5 或 NCH_2CH_2OH 且

R^1 、 R^6 、 R^7 各如上文所定義

其藉由使式V之醇



與式VIII之氨或一級胺反應來實施



化合物I、II、III、IV、V、VI及VII中之取代基 R^1 至 R^{12} 、變量X、Y、Z及下標j、k、l、m、n及q各獨立地如下所定義：

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

- 氫(H)，

R^3 、 R^4 ：

- 烷基，例如 C_{1-20} -烷基，較佳為 C_{1-14} -烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、正己基、異己基、第二己基、環戊基甲基、正庚基、異庚基、環己基甲基、正辛

- 基、異辛基、2-乙基己基、正癸基、2-正丙基-正庚基、正十三烷基、2-正丁基-正壬基及3-正丁基-正壬基，
- 羥基烷基，例如 C₁₋₂₀-羥基烷基，較佳為 C₁₋₈-羥基烷基，更佳為 C₁₋₄-羥基烷基，例如羥基甲基、1-羥基乙基、2-羥基乙基、1-羥基-正丙基、2-羥基-正丙基、3-羥基-正丙基及1-(羥基甲基)乙基，
 - 胺基烷基，例如 C₁₋₂₀-胺基烷基，較佳為 C₁₋₈-胺基烷基，例如胺基甲基、2-胺基乙基、2-胺基-1,1-二甲基乙基、2-胺基-正丙基、3-胺基-正丙基、4-胺基-正丁基、5-胺基-正戊基、N-(2-胺基乙基)-2-胺基乙基及N-(2-胺基乙基)胺基甲基，
 - 羥基烷基胺基烷基，例如 C₂₋₂₀-羥基烷基胺基烷基，較佳為 C₃₋₈-羥基烷基胺基烷基，例如(2-羥基乙基胺基)甲基、2-(2-羥基乙基胺基)乙基及3-(2-羥基乙基胺基)丙基，
 - $R^5-(OCR^6R^7CR^8R^9)_n-(OCR^6R^7)$ ，較佳為 $R^5-(OCHR^7CHR^9)_n-(OCR^6R^7)$ ，更佳為 $R^5-(OCH_2CHR^9)_n-(OCR^6R^7)$ ，
 - 烷基胺基烷基，例如 C₂₋₃₀-烷基胺基烷基，較佳為 C₂₋₂₀-烷基胺基烷基，更佳為 C₂₋₈-烷基胺基烷基，例如甲基胺基甲基、2-甲基胺基乙基、乙基胺基甲基、2-乙基胺基乙基及2-(異丙基胺基)乙基、 $(R^5)HN-(CH_2)_q$ ，
 - $Y-(CH_2)_m-NR^5-(CH_2)_q$ ，
 - 雜芳基烷基，例如 C₄₋₂₀-雜芳基烷基，例如吡啶-2-基甲

基、呋喃-2-基甲基、吡咯-3-基甲基及咪唑-2-基甲基，

- 烷基雜芳基，例如 C₄₋₂₀-烷基雜芳基，例如 2-甲基-3-吡啶基、4,5-二甲基咪唑-2-基、3-甲基-2-呋喃基及 5-甲基-2-吡嗪基，
- 雜芳基，例如 2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、吡嗪基、吡咯-3-基、咪唑-2-基、2-呋喃基及 3-呋喃基，

R¹、R²、R³、R⁴：

- 環烷基，例如 C₃₋₁₂-環烷基，較佳為 C₃₋₈-環烷基，例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基及環辛基，更佳為環戊基及環己基，
- 烷氧基烷基，例如 C₂₋₃₀-烷氧基烷基，較佳為 C₂₋₂₀-烷氧基烷基，更佳為 C₂₋₈-烷氧基烷基，例如甲氧基甲基、乙氧基甲基、正丙氧基甲基、異丙氧基甲基、正丁氧基甲基、異丁氧基甲基、第二丁氧基甲基、第三丁氧基甲基、1-甲氧基乙基及 2-甲氧基乙基，更佳為 C₂₋₄-烷氧基烷基，
- 二烷基胺基烷基，例如 C₃₋₃₀-二烷基胺基烷基，較佳為 C₃₋₂₀-二烷基胺基烷基，更佳為 C₃₋₁₀-二烷基胺基烷基，例如 N,N-二甲基胺基甲基、(N,N-二丁基胺基)甲基、2-(N,N-二甲基胺基)乙基、2-(N,N-二乙基胺基)乙基、2-(N,N-二丁基胺基)乙基、2-(N,N-二-正丙基胺基)乙基及 2-(N,N-二異丙基胺基)乙基、3-(N,N-二甲基胺基)丙基、(R⁵)₂N-(CH₂)_q，

- 芳基，例如苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基及9-蒽基，較佳為苯基、1-萘基及2-萘基，更佳為苯基，
- 烷基芳基，例如 C₇₋₂₀-烷基芳基，較佳為 C₇₋₁₂-烷基苯基，例如2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2,3,4-三甲基苯基、2,3,5-三甲基苯基、2,3,6-三甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2-乙基苯基、3-乙基苯基、4-乙基苯基、2-正丙基苯基、3-正丙基苯基及4-正丙基苯基，
- 芳烷基，例如 C₇₋₂₀-芳烷基，較佳為 C₇₋₁₂-苯基烷基，例如苄基、對-甲氧基苄基、3,4-二甲氧基苄基、1-苯乙基、2-苯乙基、1-苯基丙基、2-苯基丙基、3-苯基丙基、1-苯基丁基、2-苯基丁基、3-苯基丁基及4-苯基丁基，更佳為苄基、1-苯乙基及2-苯乙基，
- R³及R⁴或R²及R⁴合起來為-(CH₂)₁-X-(CH₂)_m-基團，例如-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-、-(CH₂)₆-、-(CH₂)₇-、-(CH₂)-O-(CH₂)₂-、-(CH₂)-NR⁵-(CH₂)₂-、-(CH₂)-CHR⁵-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-NR⁵-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-CHR⁵-(CH₂)₂-、-CH₂-O-(CH₂)₃-、-CH₂-NR⁵-(CH₂)₃-、-CH₂-CHR⁵-(CH₂)₃-，

R¹、R²：

- 烷基，例如 C₁₋₂₀-烷基，較佳為 C₁₋₈-烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、第二戊基、新戊

基、1,2-二甲基丙基、正己基、異己基、第二己基、正庚基、異庚基、正辛基、異辛基、2-乙基己基，更佳為C₁₋₄-烷基，或

- R¹及R²合起來為-(CH₂)_j-X-(CH₂)_k-基團，例如-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-、-(CH₂)₆-、-(CH₂)₇-、-(CH₂)-O-(CH₂)₂-、-(CH₂)-NR⁵-(CH₂)₂-、-(CH₂)-CHR⁵-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-NR⁵-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-CHR⁵-(CH₂)₂-、-CH₂-O-(CH₂)₃-、-CH₂-NR⁵-(CH₂)₃-、-CH₂-CHR⁵-(CH₂)₃-，

R⁵、R¹⁰：

- 烷基，較佳為C₁₋₄-烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基及第三丁基，較佳為甲基及乙基，更佳為甲基，
- 烷基苯基，較佳為C₇₋₄₀-烷基苯基，例如2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2-、3-、4-壬基苯基、2-、3-、4-癸基苯基、2,3-、2,4-、2,5-、3,4-、3,5-二壬基苯基、2,3-、2,4-、2,5-、3,4-及3,5-二癸基苯基，尤佳為C₇₋₂₀-烷基苯基，

R⁶、R⁷、R⁸、R⁹：

- 甲基或乙基，較佳為甲基，

R¹¹、R¹²：

- 烷基，諸如C₁-至C₂₀-烷基等烷基、諸如C₃-至C₁₂-環烷基等環烷基、芳基、雜芳基、諸如C₇-至C₂₀-芳烷基等

芳烷基、及諸如 C₇-至 C₂₀-烷基芳基等烷基芳基，在每一情形下皆如上文所定義，

X：

- CH₂、CHR⁵、氧(O)、硫(S)或NR⁵，較佳為CH₂及O，

Y：

- N(R¹⁰)₂，較佳為NH₂及N(CH₃)₂，
- 羥基(OH)，
- C₂₋₂₀-烷基胺基烷基，較佳為C₂₋₁₆-烷基胺基烷基，例如甲基胺基甲基、2-甲基胺基乙基、乙基胺基甲基、2-乙基胺基乙基及2-(異丙基胺基)乙基，
- C₃₋₂₀-二烷基胺基烷基，較佳為C₃₋₁₆-二烷基胺基烷基，例如二甲基胺基甲基、2-二甲基胺基乙基、2-二乙基胺基乙基、2-(二-正丙基胺基)乙基及2-(二異丙基胺基)乙基，

Z：

- CH₂、CHR⁵、O、NR⁵或NCH₂CH₂OH，

j、l：

- 1至4之整數(1、2、3或4)，較佳為2及3，更佳為2，

k、m、q：

- 1至4之整數(1、2、3或4)，較佳為2、3及4，更佳為2及3，

n：

- 1至30之整數，較佳為1至8之整數(1、2、3、4、5、6、7或8)，更佳為1至6之整數。

根據上述先決條件適宜醇實質上係具有脂肪族OH官能團之所有一級醇及二級醇。該等醇可為直鏈、具支鏈或環狀。二級醇可與一級醇同樣有效地進行胺化。該等醇亦可具有取代基或包含在氫化胺化條件下表現為惰性之官能團，例如烷氧基、烯基氧基、烷基胺基或二烷基胺基，或者(若需要)包含在氫化胺化條件下被氫化之官能團，例如CC雙鍵或三鍵。當擬胺化多元醇(例如，二元醇或三元醇，尤其二醇)時，可經由控制反應條件優先獲得胺基醇、環胺或多胺化產物。

端視所選反應條件，1,2-二元醇胺化可特定言之產生1-胺基-2-羥基化合物或1,2-二胺基化合物。

端視所選反應條件，1,4-二元醇胺化可產生1-胺基-4-羥基化合物、1,4-二胺基化合物、或具有氮原子之五員環(吡咯啉)。

端視所選反應條件，1,6-二元醇胺化可產生1-胺基-6-羥基化合物、1,6-二胺基化合物、或具有氮原子之七員環(六亞甲基亞胺)。

端視所選反應條件，1,5-二元醇胺化可產生1-胺基-5-羥基、1,5-二胺基化合物、或具有氮原子之六員環(六氫吡啶、1,5-二(六氫吡啶基)戊烷)。

因此，可藉由用NH₃胺化二乙二醇(DEG)來獲得單胺基二乙二醇(=ADG=H₂N-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-OH)、二胺基二乙二醇(H₂N-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-NH₂)或嗎啉。此處ADG作為過程產物尤佳。

對應地，六氫吡嗪尤佳自二乙醇胺獲得。N-(2-羥基乙基)六氫吡嗪可自三乙醇胺獲得。

較佳胺化諸如下述醇：

甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、正戊醇、正己醇、2-乙基己醇、十三烷醇、硬脂醇、棕櫚醇、環丁醇、環戊醇、環己醇、苜基醇、2-苜基乙醇、2-(對-甲氧基苜基)乙醇、2-(3,4-二甲氧基苜基)乙醇、1-苜基-3-丁醇、乙醇胺、正丙醇胺、異丙醇胺、2-胺基-1-丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、3-胺基-2,2-二甲基-1-丙醇、正戊醇胺(1-胺基-5-戊醇)、正己醇胺(1-胺基-6-己醇)、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-烷基二乙醇胺、二異丙醇胺、3-(2-羥基乙基胺基)丙-1-醇、2-(N,N-二甲基胺基)乙醇、2-(N,N-二乙基胺基)乙醇、2-(N,N-二-正丙基胺基)乙醇、2-(N,N-二異丙基胺基)乙醇、2-(N,N-二-正丁基胺基)乙醇、2-(N,N-二異丁基胺基)乙醇、2-(N,N-二-第二丁基胺基)乙醇、2-(N,N-二-第三丁基胺基)乙醇、3-(N,N-二甲基胺基)丙醇、3-(N,N-二乙基胺基)丙醇、3-(N,N-二-正丙基胺基)丙醇、3-(N,N-二異丙基胺基)丙醇、3-(N,N-二-正丁基胺基)丙醇、3-(N,N-二異丁基胺基)丙醇、3-(N,N-二-第二丁基胺基)丙醇、3-(N,N-二-第三丁基胺基)丙醇、1-二甲基胺基戊醇-4、1-二乙基胺基戊醇-4、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2-雙[4-羥基環己基]丙烷、甲氧基乙醇、丙氧基乙醇、丁氧基乙醇、聚丙醇、聚乙二醇醚、聚丙二醇醚及

聚丁二醇醚。在本發明反應中可藉由轉化後面的聚伸烷基二醇醚之游離羥基將其轉化成對應胺。

尤佳醇係甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基己醇、環己醇、脂肪醇、乙二醇、二乙二醇(DEG)、三乙二醇(TEG)、2-(2-二甲基胺基乙氧基)乙醇、N-甲基二乙醇胺及2-(2-二甲基胺基乙氧基)乙醇。

根據上述先決條件，適用於本發明方法之酮實質上為所有脂肪族及芳香族酮。脂肪族酮可為直鏈、具支鏈或環狀；酮可包含雜原子。該等酮可進一步具有取代基或包含在氫化胺化條件下表現為惰性之官能團，例如烷氧基、烯基氧基、烷基胺基或二烷基胺基，或者(若需要)包含在氫化胺化條件下被氫化之官能團，例如C-C雙鍵或三鍵。當擬胺化多官能酮時，可經由控制反應條件獲得胺基酮、胺基醇、環胺或多胺化產物。

較佳胺化氫化諸如下述酮：

丙酮、乙基甲基酮、甲基乙烯基酮、異丁基甲基酮、丁酮、3-甲基丁-2-酮、二乙基酮、四氫萘酮、苯乙酮、對-甲基苯乙酮、對-甲氧基苯乙酮、間-甲氧基苯乙酮、1-乙醯萘、2-乙醯萘、1-苯基-3-丁酮、環丁酮、環戊酮、環戊烯酮、環己酮、環己烯酮、2,6-二甲基環己酮、環庚酮、環十二酮、乙醯丙酮、甲基乙二醛及二苯基酮。

根據上述先決條件，適用於本發明方法之醛實質上為所有脂肪族及芳香族醛。脂肪族醛可為直鏈、具支鏈或環

狀；醛可包含雜原子。該等醛可進一步具有取代基或包含在氫化胺化條件下表現為惰性之官能團，例如烷氧基、烯基氧基、烷基胺基或二烷基胺基，或者(若需要)包含在氫化胺化條件下被氫化之官能團，例如C-C雙鍵或三鍵。當擬胺化多官能醛時，可經由控制反應條件獲得胺基醇、環胺或多胺化產物。

較佳胺化氫化諸如下述醛：

甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、異丁醛、新戊醛、正戊醛、正己醛、2-乙基己醛、2-甲基戊醛、3-甲基戊醛、4-甲基戊醛、乙二醛、苯甲醛、對-甲氧基苯甲醛、對-甲基苯甲醛、苯基乙醛、(對-甲氧基苯基)乙醛、(3,4-二甲氧基苯基)乙醛、4-甲醯基四氫吡喃、3-甲醯基四氫呋喃、5-甲醯基戊腈、香茅醛、鈴蘭醛(lysmeral)、丙烯醛、甲基丙烯醛、乙基丙烯醛、檸檬醛、丁烯醛、3-甲氧基丙醛、3-胺基丙醛、羥基新戊醛、二羥甲基丙醛、二羥甲基丁醛、糠醛、乙二醛、戊二醛及經加氫甲醯化之寡聚物及聚合物，例如經加氫甲醯化之聚異丁烯(聚異丁烯醛)或藉由1-戊烯及環戊烯複分解反應所獲得之經加氫甲醯化之寡聚物。

在氫氣存在下醇、醛或酮之氫化胺化中所用之胺化劑可為氨或一級或二級脂肪族或脂環族或芳香族胺。

當所用胺化劑係氨時，醇式羥基或醛基或酮基首先被轉化成一級胺基(-NH₂)。由此形成之一級胺可與其他醇或醛或酮反應以得到對應二級胺且此又可與其他醇或醛或酮反

應以得到對應三級胺(較佳為對稱的)。端視反應混合物或反應物流(以連續方式)之組成及端視所用之反應條件-壓力、溫度、反應時間(觸媒每小時空間速度)，可視需要以此方式優先製備一級、二級或三級胺。

以此方式，可藉由分子內氫化胺化自多元醇或二-或寡醛或二-或寡酮或酮醛製備環胺，例如吡咯啉、六氫吡啉、六亞甲基亞胺、六氫吡嗪及嗎啉。

除氫外，所用胺化劑同樣可為一級胺或二級胺。

較佳使用該等胺化劑來製備經不對稱取代之二-或三烷基胺，例如乙基二異丙基胺及乙基二環己基胺。例如，以下單-及二烷基胺可用作胺化劑：單甲胺、二甲胺、單乙胺、二乙胺、正丙胺、二-正丙胺、異丙胺、二異丙胺、異丙基乙胺、正丁胺、二-正丁胺、第二丁胺、二-第二丁胺、異丁胺、正戊胺、第二戊胺、異戊胺、正己胺、第二己胺、異己胺、環己胺、苯胺、甲苯胺、六氫吡啉、嗎啉及吡咯啉。

尤佳藉由本發明方法製備之胺係(例如)嗎啉(自單胺基二乙二醇)、單胺基二乙二醇、嗎啉及/或2,2'-二嗎啉基二乙基醚(DMDEE)(自DEG及氫)、6-二甲基胺基己醇-1(自己二醇及二甲胺(DMA))、三乙胺(自乙醇及二乙胺(DEA))、二甲基乙胺(自乙醇及DMA)、N-(C₁₋₄-烷基)嗎啉(自DEG及單(C₁₋₄-烷基)胺)、N-(C₁₋₄-烷基)六氫吡啉(自1,5-戊二醇及單(C₁₋₄-烷基)胺)、六氫吡嗪及/或二伸乙基三胺(DETA)(自N-(2-胺基乙基)乙醇胺(AEEA)及氫)、N-甲基六氫吡嗪(自二

乙醇胺及 MMA)、N,N'-二甲基六氫吡嗪(自 N-甲基二乙醇胺及 MMA)、1,2-乙二胺(EDA)及/或二伸乙基三胺(DETA)及/或 PIP(自單乙醇胺(MEOA)及氫)、2-乙基己胺及雙(2-乙基己基)胺(自 2-乙基己醇及 NH₃)、十三烷胺及雙(十三烷基)胺(自十三烷醇及 NH₃)、正辛胺(自正辛醇及 NH₃)、1,2-丙二胺(自 2-羥基丙胺及 NH₃)、1-二乙基胺基-4-胺基戊烷(自 1-二乙基胺基-4-羥基戊烷及 NH₃)、N,N-二(C₁₋₄-烷基)環己胺(自環己酮及/或環己醇及二(C₁₋₄-烷基)胺), 例如 N,N-二甲基-N-環己胺(DMCHA)、聚異丁烯胺(PIBA; 例如, 其中 n 約為 1000)(自聚異丁烯醛及 NH₃)、N,N-二異丙基-N-乙胺(修尼根鹼(Hünig's base))(自 N,N-二異丙胺及乙醛)、N-甲基-N-異丙胺(MMIPA)(自單甲胺及丙酮)、正丙胺(例如單-/二-正丙胺、N,N-二甲基-N-正丙胺(DMPA))(自丙醛及/或正丙醇及 NH₃ 或 DMA)、N,N-二甲基-N-異丙胺(DMIPA)(自異丙醇及/或丙酮及 DMA)、N,N-二甲基-N-丁胺(1-、2-或異丁醇及/或丁醛、異丁醛或丁酮及 DMA)、2-(2-二(C₁₋₄-烷基)胺基乙氧基)乙醇及/或雙(2-二(C₁₋₄-烷基)胺基乙基)醚(自 DEG 及二(C₁₋₄-烷基)胺)、1,2-乙二胺(EDA)、單乙醇胺(MEOA)、二伸乙基三胺(DETA)及/或六氫吡嗪(PIP)(自單乙二醇(MEG)及氫)、1,8-二胺基-3,6-二氧雜辛烷及/或 1-胺基-8-羥基-3,6-二氧雜辛烷(自三乙二醇(TEG)及氫)、1-甲氧基-2-丙胺(1-甲氧基異丙胺, MOIPA)(自 1-甲氧基-2-丙醇及氫)、N-環十二烷基-2,6-二甲基嗎啉(嗎菌靈(dodemorph))(自環十二酮及/或環十二醇及 2,6-二甲基

嗎啉)、聚醚胺(自對應聚醚醇及氨)。聚醚醇係(例如)分子量在200-5000 g/mol範圍內之聚乙二醇或聚丙二醇；可獲得對應聚醚胺，例如來自BASF之商品名為PEA D230、D400、D2000、T403或T5000者。

實例

實例1

製備胺化觸媒1(以Ni-Co-Cu/ZrO₂為主=歐洲專利第EP-A-963 975號之比較實驗)。

在70°C之溫度下，藉由恆定流添加20%碳酸鈉水溶液，在攪拌容器中使包含2.39重量%之NiO、2.39重量%之CoO、0.94重量%之CuO及2.82重量%之ZrO₂的硝酸鎳、硝酸鈷、硝酸銅及乙酸鋯水溶液同時沉澱。此方法中pH值維持在7.0(以玻璃電極測量)。過濾所得懸浮液並用去礦物質水洗滌濾餅直至濾液之電導率約為20 μS。此後，將濾餅在150°C溫度下於乾燥箱或噴霧乾燥器中乾燥。隨後將以此方式獲得之氫氧化物-碳酸鹽混合物在450-500°C溫度下經4小時時間段進行熱處理。由此製備之觸媒具有以下組成：28重量%之NiO、28重量%之CoO、11重量%之CuO及33重量%之ZrO₂。將觸媒與3重量%之石墨混合並製成片狀物形狀。還原含氧化物之片狀物。還原係在280°C下於3°C/分鐘加熱速率下實施。如下實施還原：首先在含10% H₂之N₂中實施50分鐘，隨後在含25% H₂之N₂中實施20分鐘，隨後在含50% H₂之N₂中實施10分鐘，隨後在含75% H₂之N₂中實施10分鐘且最後在100% H₂中實施3小時。各百分比均

為體積%。經還原觸媒之鈍化係在室溫下於稀釋空氣(空氣存於N₂中，最大O₂含量為5體積%)中實施。

實例2(比較觸媒)

在70°C之溫度下，藉由恆定流速添加20%碳酸鈉水溶液，在攪拌容器中使包含15重量%之Ni(以NiO計算)、1.2%重量%之Fe(以Fe₂O₃計算)及25重量%之Zr(以ZrO₂計算)的硝酸鎳、硝酸鐵及乙酸鋯水溶液同時沉澱。此方法中pH值維持在7.0(以玻璃電極測量)。過濾所得懸浮液並用去礦物質水洗滌濾餅直至濾液之電導率約為20 μS。隨後，將濾餅在150°C溫度下於乾燥箱或噴霧乾燥器中乾燥。隨後將乾燥氫氧化物-碳酸鹽混合物在430-460°C溫度下經4小時時間段進行熱處理。

將觸媒與3重量%之石墨混合並製成片狀物形狀。還原含氧化物之片狀物。還原係在300°C下實施，期間加熱速率為3°C/分鐘。如下實施還原：首先在含10% H₂之N₂中實施50分鐘，隨後在含25% H₂之N₂中實施20分鐘，隨後在含50% H₂之N₂中實施10分鐘，隨後在含75% H₂之N₂中實施10分鐘且最後在100% H₂中實施3小時。各百分比均為體積百分比。經還原觸媒之鈍化係在室溫下於稀釋空氣(空氣存於N₂中，O₂含量不超過5體積%)中實施。

由此製備之觸媒之組成顯示於表I中。

實例3

以與觸媒2類似之方式製備觸媒。然而，將磷酸二氫銨納入至仍然濕潤之濾餅中以獲得下文指定之氧化物混合

物。由此獲得之觸媒3之組成顯示於表I中。

實例4

以與觸媒2類似之方式製備觸媒。然而，將七鉬酸鉍納入至仍然濕潤之濾餅中以獲得下文指定之氧化物混合物。由此獲得之觸媒4之組成顯示於表I中。

實例5

以與觸媒2類似之方式製備觸媒。然而，將二氯化錫額外添加至硝酸鹽溶液中。由此獲得之觸媒5之組成顯示於表I中。

實例6

以與觸媒2類似之方式製備觸媒。然而，將硝酸鉛額外添加至硝酸鹽溶液中。由此獲得之觸媒6之組成顯示於表I中。

實例7

以與觸媒2類似之方式製備觸媒。然而，將溶解於濃KOH水溶液中之銻氧化物額外添加至20%碳酸鈉溶液中。由此獲得之觸媒7之組成顯示於表I中。

實例8

以與觸媒2類似之方式製備觸媒。然而，將硝酸鈹額外添加至硝酸鹽溶液中。由此獲得之觸媒8之組成顯示於表I中。

實例9

二乙二醇(DEG)之胺化

首先，將10 g呈約0.2-1 mm碎片形式之經還原胺化觸媒

與 70 g 二乙二醇 (0.65 mol) 一起裝入 300 ml 高壓釜中。向反應混合物中添加 34 g 液態氨 (2 mol)，並向高壓釜中注射氫氣至 50 巴並加熱至 200°C。在 200°C 下，再次注射氫氣，且總壓力升至 180-200 巴。使高壓釜在 200°C 下於攪拌下進行 12 小時。

在不同時間取反應混合物樣品並藉助 GC 層析實施分析。為此，使用 30 m "RTX-5 胺" GC 管柱，溫度程序為：80°C / 15 分鐘、在 30 分鐘內加熱至 290°C、在 290°C 下 / 15 分鐘。

對於實例 1 至 8 之觸媒，所得反應混合物之組成可自表 I 獲取。

表 I :

#	觸媒*						性能								
	Ni %	Co %	Cu %	Fe %	Dot. %	Dot. %	時間 小時	DEG 轉化率 GC %	胺化活性** mmol DEG/g 觸媒·h	嗎啉 (MOR) GC %	ADG GC %	ADG/ 嗎啉比 GC %/ GC %	ADG + MOR 之總選擇性 GC %	MeOEt GC %	經MeOEt 標準化 Σ GC %
1	21.9	21.9	10.5	--	--	--	2	56.2	1.83	18.2	26.3	1.45	79.2	0.20	0.35
2	28.8	--	--	1.9	--	--	4	57.2	1.16	13.0	30.8	2.36	76.7	0.16	0.28
3	28.0	--	--	1.8	P	1.1	2	41.0	1.33	6.2	27.6	4.44	82.5	0.09	0.21
4	28.1	--	--	1.8	Mo	1.4	12	43.3	0.28	5.6	25.7	4.62	72.2	0.06	0.13
5	31.5	--	--	1.5	Sn	2.5	2	59.8	1.95	17.6	28.6	1.63	77.3	0.06	0.10
6	31.5	--	--	1.7	Pb	1.9	6	50.3	0.96	8.6	33.4	3.88	83.5	0.07	0.14
7	31.0	--	--	1.7	Sb	1.6	12	45.9	0.40	5.9	26.9	4.56	71.5	0.03	0.07
8	31.5	--	--	1.7	Bi	0.9	4	61.6	1.27	14.5	31.5	2.17	74.7	0.14	0.23

*觸媒組成以重量%計；剩餘物超過100重量%者係ZrO₂

**胺化活性：在2h樣品中經轉化之DEG/g觸媒·h

DEG 二乙二醇

MOR 嗎啉

ADG 胺基二乙二醇

MeOEt 甲氧基乙醇

處理：

特定純淨產物可藉由在減壓、標準壓力或高壓下藉由習知方法對水性粗物質實施精餾來獲得。純淨產物係直接以純淨形式或以與水之共沸混合物形式獲得。可在純化蒸餾之前或之後藉由用濃氫氧化鈉溶液實施液體-液體萃取使水性共沸混合物脫水。亦可藉由習知方法於共沸劑存在下實施蒸餾脫水。

在粗物質或粗物質中之脂肪族胺幾乎或根本不混溶於水之情形下，脫水亦可藉由利用習知方法將有機相與水相分開來實施。

結論：

藉由改變活性組合物之化學組成使胺化觸媒之性能較先前技術有了顯著改良，同時保持較佳之觸媒活性。藉由確定觸媒中之特定金屬含量使具有經濟利益之線型胺化產物(例如胺基二乙二醇)的產率有所提高，且不期望脫羰反應之程度(其藉由甲氧基乙醇之含量來測定)得以降低。

五、中文發明摘要：

本發明係關於製備胺之方法，其藉由在含有二氧化鋯及鎳之觸媒存在下，使一級醇或二級醇、醛及/或酮與氫氣及選自氨、一級胺及二級胺之群的氮化合物反應來實施，其中在經氫氣還原之前，觸媒之催化活性組合物包含鋯、鎳及鐵之氧化化合物；及0.2-5.5重量%之錫、鉛、鉍、鉬、銻及/或磷的氧化化合物，其在每一情形下分別以SnO、PbO、Bi₂O₃、MoO₃、Sb₂O₃及H₃PO₄來計算。本發明亦係關於如上文所定義之觸媒。

六、英文發明摘要：

A process for preparing an amine by reacting a primary or secondary alcohol, aldehyde and/or ketone with hydrogen and a nitrogen compound selected from the group of ammonia, primary and secondary amines, in the presence of a zirconium dioxide- and nickel-containing catalyst, wherein the catalytically active composition of the catalyst, before its reduction with hydrogen, comprises oxygen compounds of zirconium, of nickel and of iron, and in the range from 0.2 to 5.5% by weight of oxygen compounds of tin, of lead, of bismuth, of molybdenum, of antimony and/or of phosphorus, calculated in each case as SnO, PbO, Bi₂O₃, MoO₃, Sb₂O₃ and H₃PO₄ respectively, and also catalysts as defined above.

十、申請專利範圍：

1. 一種製備胺之方法，其係藉由在含有二氧化鋯及鎳之觸媒存在下，使一級醇或二級醇、醛及/或酮與氫氣及選自氨、一級胺及二級胺之群的氮化合物反應來實施，其中在經氫氣還原之前，該觸媒之催化活性組合物包含鋯、鎳及鐵之氧化合物；及0.2-5.5重量%之錫、鉛、鉍、鉬、銻及/或磷的氧化合物，其在每一情形下分別以SnO、PbO、Bi₂O₃、MoO₃、Sb₂O₃及H₃PO₄來計算。
2. 如請求項1之方法，其中在經氫氣還原之前，該觸媒之催化活性組合物包含0.5-4.5重量%之錫、鉛、鉍、鉬、銻及/或磷的氧化合物，該等氧化合物在每一情形下分別以SnO、PbO、Bi₂O₃、MoO₃、Sb₂O₃及H₃PO₄來計算。
3. 如請求項1之方法，其中在經氫氣還原之前，該觸媒之該催化活性組合物包含0.7-3.5重量%之錫、鉛、鉍、鉬、銻及/或磷的氧化合物，該等氧化合物在每一情形下分別以SnO、PbO、Bi₂O₃、MoO₃、Sb₂O₃及H₃PO₄來計算。
4. 如請求項1至3中任一項之方法，其中在經氫氣還原之前，該觸媒之催化活性組合物包含以Fe₂O₃計算0.5-14重量%之鐵的氧化合物。
5. 如請求項1至3中任一項之方法，其中在經氫氣還原之前，該觸媒之催化活性組合物包含以Fe₂O₃計算1.0-10重量%之鐵的氧化合物。
6. 如請求項1至3中任一項之方法，其中在經氫氣還原之

前，該觸媒之催化活性組合物包含以 Fe_2O_3 計算1.5-6重量%之鐵的氧化合物。

7. 如請求項1至3中任一項之方法，其中在經氫氣還原之前，該觸媒之催化活性組合物包含
20-70重量%之鋯的氧化合物，其以 ZrO_2 計算；及
15-60重量%之鎳的氧化合物，其以 NiO 計算。
8. 如請求項1至3中任一項之方法，其中在經氫氣還原之前，該觸媒之催化活性組合物包含
30-60重量%之鋯的氧化合物，其以 ZrO_2 計算；及
18-55重量%之鎳的氧化合物，其以 NiO 計算。
9. 如請求項1至3中任一項之方法，其中在經氫氣還原之前，該觸媒之催化活性組合物包含
35-55重量%之鋯的氧化合物，其以 ZrO_2 計算；及
20-45重量%之鎳的氧化合物，其以 NiO 計算。
10. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該觸媒之催化活性組合物不包含任何銻及/或鈦。
11. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該觸媒之催化活性組合物不包含任何鈷及/或鋅。
12. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該觸媒之催化活性組合物不包含任何銅。
13. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該觸媒之催化活性組合物不包含呈元素或離子形式之任何其他催化活性組份。
14. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該反應係在 80°C 至

350°C 溫度下實施。

15. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該反應係在液相中於5-30 MPa絕對壓力下或在氣相中於0.1-40 MPa絕對壓力下實施。
16. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該胺組份(氮化合物)係以基於所用醇、醛及/或酮之莫耳量的0.90至100倍使用。
17. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該胺組份(氮化合物)係以基於所用醇、醛及/或酮之莫耳量的1.0至10倍使用。
18. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該觸媒以固定床形式配置在反應器中。
19. 如請求項1之方法，其係連續實施。
20. 如請求項19之方法，其中該反應係在管式反應器中實施。
21. 如請求項19或20之方法，其中該反應係以循環氣體方法實施。
22. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該醇、醛及/或酮係以水溶液形式使用。
23. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該氨、一級胺或二級胺係以水溶液形式使用。
24. 如請求項1至3中任一項之方法，其係藉由使二乙二醇(DEG)與氨反應來製備單胺基二乙二醇(ADG)及嗎啉。
25. 如請求項1至3中任一項之方法，其係藉由使二乙二醇

- (DEG)與單(C₁₋₄-烷基)胺反應來製備N-(C₁₋₄-烷基)嗎啉。
26. 如請求項1至3中任一項之方法，其係藉由使二乙二醇(DEG)與二(C₁₋₄-烷基)胺反應來製備2-(2-二(C₁₋₄-烷基)胺基乙氧基)乙醇及/或雙(2-二(C₁₋₄-烷基)胺基乙基)醚。
27. 如請求項1至3中任一項之方法，其係藉由使單乙二醇(MEG)與氨反應來製備單乙醇胺(MEOA)及/或1,2-乙二胺(EDA)。
28. 如請求項1至3中任一項之方法，其係藉由使單乙醇胺(MEOA)與氨反應來製備1,2-乙二胺(EDA)。
29. 如請求項1至3中任一項之方法，其藉由使對應聚醚醇與氨反應來製備聚醚胺。
30. 如請求項1至3中任一項之方法，其係藉由使N-(2-胺基乙基)乙醇胺(AEEA)與氨反應來製備六氫吡嗪及/或二仲乙基三胺(DETA)。
31. 如請求項1至3中任一項之方法，其係藉由使聚異丁烯醛與氨及氫氣反應來製備聚異丁烯胺(PIBA)。
32. 一種觸媒，其中在經氫氣還原之前，該觸媒之催化活性組合物包含鋅、鎳及鐵之氧化合物；及0.2-5.5重量%之錫、鉛、鉍、鉬、銻及/或磷的氧化合物，其在每一情形下分別以SnO、PbO、Bi₂O₃、MoO₃、Sb₂O₃及H₃PO₄來計算。
33. 如請求項32之觸媒，其係如請求項2至13中任一項所定義。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：