



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101903095 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 10

(21) 申请号 200880122274. 0

B01J 37/18 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 12. 10

C07C 213/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07D 295/023 (2006. 01)

07150408. 8 2007. 12. 21 EP

C07C 209/16 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 06. 21

CN 1185995 A, 1998. 07. 01, 权利要求 8, 说明书第 1 页第 26 行至说明书第 16 页第 17 行第 7 页第 21 行.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/067183 2008. 12. 10

审查员 张濛

(87) PCT申请的公布数据

W02009/080507 DE 2009. 07. 02

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 P·库巴内克 W·麦格莱恩

E·施瓦布 J-P·梅尔德

M·尤利乌斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

B01J 23/835 (2006. 01)

B01J 37/03 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

制备胺的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过使伯或仲醇、醛和 / 或酮与氢气和选自氨、伯和仲胺的氮化合物在含二氧化锆、铜和镍的催化剂存在下反应而制备胺的方法, 其中该催化剂的催化活性组合物在用氢气还原之前包含锆、铜、镍和锡的含氧化合物以及以 CoO 计算为 0. 5-8. 0 重量% 的钴的含氧化合物。本发明还涉及上述类型的催化剂。

1. 一种通过使伯或仲醇、醛和 / 或酮与氢气和选自氨、伯和仲胺的氮化合物在含二氧化锆、铜和镍的催化剂存在下反应而制备胺的方法,其中所述催化剂的催化活性组合物在用氢气还原之前包含锆、铜、镍和锡的含氧化合物以及以 CoO 计算为 0.5-8.0 重量%的钴的含氧化合物,并且其中所述催化剂的催化活性组合物不包含任何钨。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述催化剂的催化活性组合物在用氢气还原之前包含以 CoO 计算为 0.6-7.5 重量%的钴的含氧化合物。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中所述催化剂的催化活性组合物在用氢气还原之前包含以 CoO 计算为 0.7-4.5 重量%的钴的含氧化合物。

4. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中所述催化剂的催化活性组合物在用氢气还原之前包含以 ZrO_2 计算为 15-80 重量%的锆的含氧化合物,以 CuO 计算为 1-20 重量%的铜的含氧化合物,以 NiO 计算为 15-55 重量%的镍的含氧化合物和以 SnO 计算为 0.2-10 重量%的锡的含氧化合物。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述催化剂的催化活性组合物在用氢气还原之前包含以 ZrO_2 计算为 30-70 重量%的锆的含氧化合物,以 CuO 计算为 2-15 重量%的铜的含氧化合物,以 NiO 计算为 20-50 重量%的镍的含氧化合物和以 SnO 计算为 0.5-7 重量%的锡的含氧化合物。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述催化剂的催化活性组合物在用氢气还原之前包含以 ZrO_2 计算为 35-65 重量%的锆的含氧化合物,以 CuO 计算为 4-10 重量%的铜的含氧化合物,以 NiO 计算为 25-45 重量%的镍的含氧化合物和以 SnO 计算为 1.0-4.5 重量%的锡的含氧化合物。

7. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述催化剂中镍与铜的摩尔比大于 1。

8. 根据权利要求 4 的方法,其中所述催化剂中镍与铜的摩尔比大于 1。

9. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述催化剂的催化活性组合物不包含任何铈。

10. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述催化剂的催化活性组合物不包含任何铁和 / 或锌。

11. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述催化剂的催化活性组合物不包含任何其他催化活性组分,无论是元素形式还是离子形式。

12. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述反应在 80-350℃ 的温度下进行。

13. 根据权利要求 4 的方法,其中所述反应在 80-350℃ 的温度下进行。

14. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述反应在液相中在 5-30MPa 的绝对压力下或在气相中在 0.1-40MPa 的绝对压力下进行。

15. 根据权利要求 4 的方法,其中所述反应在液相中在 5-30MPa 的绝对压力下或在气相中在 0.1-40MPa 的绝对压力下进行。

16. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述氮化合物基于所用醇、醛和 / 或酮以 0.90-100 倍摩尔量使用。

17. 根据权利要求 4 的方法,其中所述氮化合物基于所用醇、醛和 / 或酮以 0.90-100 倍摩尔量使用。

18. 根据权利要求 1-3 的方法,其中所述氮化合物基于所用醇、醛和 / 或酮以 1.0-10 倍

摩尔量使用。

19. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述催化剂作为固定床设置在反应器中。
20. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其连续进行。
21. 根据前一权利要求的方法,其中所述反应在管式反应器中进行。
22. 根据权利要求 20 的方法,其中所述反应以循环气体方法进行。
23. 根据权利要求 21 的方法,其中所述反应以循环气体方法进行。
24. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述醇、醛和 / 或酮以水溶液使用。
25. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述氨、伯或仲胺以水溶液使用。
26. 根据权利要求 24 的方法,其中所述氨、伯或仲胺以水溶液使用。
27. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,用于通过使二甘醇 (DEG) 与氨反应而制备单氨基二甘醇 (ADG) 和吗啉。
28. 根据权利要求 24 的方法,用于通过使二甘醇 (DEG) 与氨反应而制备单氨基二甘醇 (ADG) 和吗啉。
29. 根据权利要求 25 的方法,用于通过使二甘醇 (DEG) 与氨反应而制备单氨基二甘醇 (ADG) 和吗啉。
30. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,用于通过使二甘醇 (DEG) 与单 $-C_{1-4}$ 烷基胺反应而制备 N- $-C_{1-4}$ 烷基吗啉。
31. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,用于通过使二甘醇 (DEG) 与二 $-C_{1-4}$ 烷基胺反应而制备 2-(2-二 $-C_{1-4}$ 烷基氨基乙氧基) 乙醇和 / 或二 (2-二 $-C_{1-4}$ 烷基氨基乙基) 醚。
32. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,用于通过使单乙二醇 (MEG) 与氨反应而制备单乙醇胺 (MEA) 和 / 或 1,2- 乙二胺 (EDA)。
33. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,用于通过使单乙醇胺 (MEA) 与氨反应而制备 1,2- 乙二胺 (EDA)。
34. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,用于通过使对应的聚醚醇与氨反应而制备聚醚胺。
35. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,用于通过使 N-(2- 氨基乙基) 乙醇胺 (AEEA) 与氨反应而制备哌嗪和 / 或二亚乙基三胺 (DETA)。
36. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,用于通过使聚异丁烯醛与氨反应而制备聚异丁烯胺 (PIBA)。
37. 一种催化剂,其中所述催化剂的催化活性组合物在用氢气还原之前包含钨、铜、镍和锡的含氧化合物以及以 CoO 计算为 0.5-8.0 重量%的钴的含氧化合物,并且其中所述催化剂的催化活性组合物不包含任何钨。
38. 根据前一权利要求的催化剂,其如权利要求 2-11 中任一项所定义。

制备胺的方法

[0001] 本发明涉及含二氧化锆、铜和镍的催化剂以及一种通过使伯或仲醇、醛和 / 或酮与氢气和选自氨、伯和仲胺的氮化合物在含二氧化锆、铜和镍的催化剂存在下反应而制备胺的方法。

[0002] 工艺产物尤其可用作制备燃料添加剂的中间体 (US 3, 275, 554A ;DE 2125 039 A 和 DE 36 11 230 A)、表面活性剂、药物和作物保护剂、环氧树脂用硬化剂、聚氨酯用催化剂、制备季铵化合物的中间体、增塑剂、腐蚀抑制剂、合成树脂、离子交换剂、织物助剂、染料、硫化促进剂和 / 或乳化剂。

[0003] WO 06/069673 A1 (BASF AG) 涉及一种直接胺化烃类 (例如苯) 的方法,用于该直接胺化中的催化剂以及一种制备这些催化剂的方法。

[0004] 在这些催化剂中,优选下列金属或金属组合 :Ni、Co、Mn、Fe、Ru、Ag 和 / 或 Cu (参见第 4 页第 10-14 行)。

[0005] EP 382 049 A1 (BASF AG) 公开了包含锆、铜、钴和镍的含氧化合物的催化剂以及醇的氢化胺化方法。这些催化剂的优选氧化锆含量为 70-80 重量% (同上 :第 2 页最后一段 ;第 3 页第 3 段 ;实施例)。尽管这些催化剂具有高活性和选择性,但它们的寿命仍需改进。

[0006] EP 963 975 A1 和 EP 1 106 600 A2 (均为 BASF AG) 描述了使用其催化活性组合物包含 22-40 重量% (或 22-45 重量%) 锆的含氧化合物、1-30 重量%铜的含氧化合物以及每种情况下 15-50 重量% (或 5-50 重量%) 镍和钴的含氧化合物的催化剂分别由醇和醛或酮和氮化合物制备胺的方法。

[0007] WO 03/076386 A 和 EP 1 431 271 A1 (均为 BASF AG) 也教导了用于胺化的上述类型催化剂。

[0008] WO 03/051508 A1 (Huntsman Petrochemical Corp.) 涉及使用特定 Cu/Ni/Zr/Sn 催化剂胺化醇的方法,在另一实施方案中该催化剂包含 Cr 而不是 Zr (见第 4 页第 10-16 行)。该 WO 申请中所述的催化剂不包含任何钴。

[0009] WO 2007/036496 A (BASF AG) 描述了一种通过使二甘醇 (DEG) 与氨在非均相过渡金属催化剂存在下反应而制备氨基二甘醇 (ADG) 和吗啉的方法,该催化剂的催化活性组合物在用氢气处理之前包含铝和 / 或锆、铜、镍和钴的含氧化合物并且催化剂成型体具有特定尺寸。

[0010] 申请日为 2006 年 7 月 14 日的五篇专利申请 (全部为 BASF AG) —文件参考号为 EP 06117249.0、06117251.6、06117253.2、06117259.9 和 06117243.3 (WO 2008/006750 A、WO 2008/006748 A、WO 2008/006752 A、WO 2008/006749 A、WO 2008/006754 A) 涉及特定的含二氧化锆、铜和镍的掺杂催化剂及其在通过使伯或仲醇、醛和 / 或酮与氢气和氨、伯或仲胺反应而制备胺的方法中的用途。

[0011] 申请 06117249.0、06117251.6、06117253.2 中所述的催化剂包含 10-50 重量%,优选 16-35 重量% Co。

[0012] 申请日相同的六篇平行欧洲专利申请 (均为 BASF AG) 涉及特定的含二氧化锆和

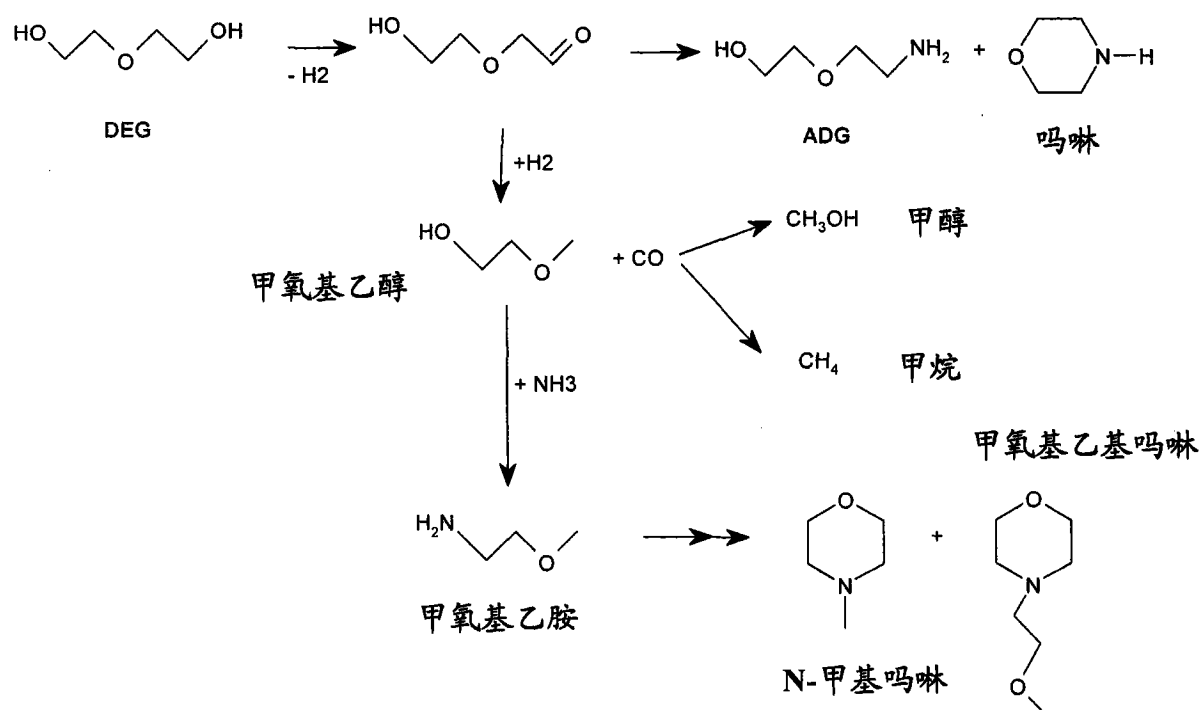
镍的催化剂及其在通过使伯或仲醇、醛和 / 或酮与氢气和氨或伯或仲胺反应而制备胺的方法中的用途。

[0013] 当使用现有技术中活性很高的催化剂, 尤其包括根据 EP 963 975 A1 和 EP 1 106 600 A2 (见上文) 的催化剂时, 反应物 (醇、醛、酮) 在升高的温度下发生羰基官能团的脱羰 (可能形成中间体) 倾向可能增加。通过一氧化碳 (CO) 的氢化形成甲烷由于大量释放的氢化热而导致“失控风险”, 即反应器中温度不可控地升高。当通过胺清除 CO 时, 形成含甲基的次级组分。

[0014] 在二甘醇 (DEG) 的胺化中, 例如形成不希望的甲氧基乙醇或甲氧基乙胺的倾向增加。甲氧基乙醇是有毒的, 由于其物理性能仅可以困难地从吗啉中除去并且因此可能在规格和产品质量上导致问题。

[0015] 在二甘醇 (DEG) 的胺化实例情况下, “脱羰” 尤其被看作按照下列反应网络经由甲氧基乙醇由 DEG 形成的不希望的组分 (甲醇、甲氧基乙醇、甲氧基乙胺、N- 甲基吗啉和甲氧基乙基吗啉) 的总和 :

[0016]



[0017] 假定伯或仲醇的胺化反应机理是该醇首先在金属位点上脱氢成对应的醛。在该反应中, 推测铜或镍作为脱氢组分是特别重要的。当将醛用于胺化时, 该步骤不需要。

[0018] 形成的或使用的醛可以通过与氨或伯或仲胺反应同时消除水以及随后氢化而胺化。推测醛与上述氮化合物的缩合由催化剂的酸性位点催化。在不希望的副反应中, 该醛也可能脱羰, 即醛官能团以 CO 消除。推测脱羰或甲烷化在金属位点上发生。CO 在氢化催化剂上氢化成甲烷, 因而甲烷的形成表示脱羰程度。在上述情形中脱羰形成上述不希望的副产物, 例如甲氧基乙醇和 / 或甲氧基乙胺。

[0019] 该醛与氨或伯或仲胺的所希望的缩合以及醛的不希望的脱羰是平行反应, 其中推测所希望的缩合由酸催化, 而不希望的脱羰由金属位点催化。

[0020] 本发明的目的是改进氢化胺化醛或酮和胺化醇的现有方法的经济可行性并克服

现有技术的一个或多个缺点,尤其是上述缺点。意欲找到可以简单方式工业制备并且能够使上述胺化以高转化率、高产率、时空产率(STY)、选择性、催化剂寿命进行的催化剂,同时催化剂成型体的机械稳定性高并且“失控风险”低。该催化剂因此在反应条件下应具有高活性以及高化学和机械稳定性。此外,该催化剂在其中由于反应物的化学结构而可以得到线性和环状工艺产物的对应胺化方法中的使用应导致以改进选择性得到线性工艺产物。

[0021] [时空产率表示为“产物量/(催化剂体积·时间)”($\text{kg}/(\text{l}_{\text{催化剂}} \cdot \text{h})$)和/或“产物量/(反应器体积·时间)”($\text{kg}/(\text{l}_{\text{反应器}} \cdot \text{h})$)]。

[0022] 因此,我们发现了一种通过使伯或仲醇、醛和/或酮与氢气和选自氨、伯和仲胺的氮化合物在含二氧化锆、铜和镍的催化剂存在下反应而制备胺的方法,其中该催化剂的催化活性组合物在用氢气还原之前包含锆、铜、镍和锡的含氧化合物以及以CoO计算为0.5-8.0重量%,优选0.6-7.5重量%,更优选0.7-4.5重量%,甚至更优选1.5-4.5重量%,甚至更优选1.7-4.3重量%,甚至更优选2.0-4.0重量%的钴的含氧化合物。

[0023] 我们还已经发现了其催化活性组合物在用氢气还原之前包含如下组分的催化剂:锆、铜、镍和锡的含氧化合物以及以CoO计算为0.5-8.0重量%,优选0.6-7.5重量%,更优选0.7-4.5重量%,甚至更优选1.5-4.5重量%,甚至更优选1.7-4.3重量%,甚至更优选2.0-4.0重量%的钴的含氧化合物。

[0024] 更具体而言,我们发现了其催化活性组合物在用氢气还原之前包含如下组分的催化剂:以 ZrO_2 计算为15-80重量%的锆的含氧化合物,以CuO计算为1-20重量%的铜的含氧化合物,以NiO计算为15-55重量%的镍的含氧化合物,以CoO计算为0.5-8.0重量%,优选0.6-7.5重量%,更优选0.7-4.5重量%,甚至更优选1.5-4.5重量%,甚至更优选1.7-4.3重量%,甚至更优选2.0-4.0重量%的钴的含氧化合物以及以SnO计算为0.2-10重量%的锡的含氧化合物,以及它们在上述胺化方法中的用途,尤其是在使DEG与氨反应的方法中的用途。

[0025] 所有有关本发明催化剂和本发明方法所用催化剂的催化活性组合物的数据基于在用氢气还原之前的催化活性组合物。

[0026] 按照本发明,已经认识到用于在 H_2 存在下胺化伯或仲醇、醛和/或酮(例如用氨胺化二甘醇(DEG)而得到氨基二甘醇和吗啉)的催化剂的活性由于锆-铜-镍催化剂中钴的特定含量以及额外含有Sn而实质上至少保持恒定,但不希望的脱羰反应程度同时降低且因此胺化反应的选择性提高。

[0027] 该方法可以连续或分批进行。优选连续方法。

[0028] 为了在气相中合成,将反应物以受控方式供入反应器中,优选以蒸发的循环气流和气态形式。适合气相合成的胺是由于其沸点和其反应物的沸点而可以通过工艺技术手段在工艺参数内保持为气相的胺。循环气体首先用于蒸发反应物,其次作为胺化反应物。

[0029] 在循环气体方法中,原料(醇、醛和/或酮、氢气和氮化合物)在循环气流中蒸发并以气态形式送入反应器中。

[0030] 反应物(醇、醛和/或酮、氮化合物)还可以水溶液蒸发并与循环气流一起送入催化剂床中。

[0031] 优选的反应器是管式反应器。具有循环气流的合适反应器的实例可以在Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5版,第B4卷,第199-238页,“固

定床反应器”中找到。

[0032] 或者该反应有利地在管束反应器或单一料流装置中进行。

[0033] 在单一料流装置中,其中进行反应的管式反应器可以由多个(例如2或3个)单独的管式反应器的串联连接组成。任选在这里可以以有利方式中间引入进料(包含反应物和/或氨和/或 H_2)和/或来自下游反应器的循环气体和/或反应器流出物。

[0034] 循环气流速优选为 $40-1500m^3$ (在操作压力下)/[m^3 催化剂(床体积)·h],尤其是 $100-700m^3$ (在操作压力下)/[m^3 催化剂(床体积)·h]。

[0035] 循环气体优选包含至少10体积%,特别是50-100体积%,非常特别的是80-100体积%的 H_2 。

[0036] 对于在液相中合成,合适的反应物和产物是所有具有高沸点或热不稳定的那些。在这些情况下,另一优点是可以在该方法中省去胺的蒸发和再冷凝。

[0037] 在本发明方法中,催化剂优选以仅由催化活性组合物和合适的话若催化剂以成型体使用,成型助剂(例如石墨或硬脂酸)组成的催化剂形式使用,即不包含任何其他催化活性成分。

[0038] 就此而言,氧化物载体材料二氧化锆(ZrO_2)被认为包括在催化活性组合物中。

[0039] 催化剂的使用方式应使得将磨成粉末的催化活性组合物引入反应容器中或者在研磨、与成型助剂混合、成型并热处理之后,催化活性组合物以催化剂成型体—例如片状体、球、环、挤出物(例如股状物)排列在反应器中。

[0040] 除非另有指明,催化剂各组分的浓度数据(重量%)在每种情况下基于成品催化剂在其最后热处理之后和用氢气还原之前的催化活性组合物。

[0041] 在最后热处理之后和用氢气还原之前该催化剂的催化活性组合物被定义为催化活性成分和上述催化剂载体材料的质量总和且基本包括下列成分:二氧化锆(ZrO_2),铜、镍和钴的含氧化合物以及锡的含氧化合物。

[0042] 催化活性组合物的上述成分的总和通常为70-100重量%,优选80-100重量%,更优选90-100重量%,特别是 >95 重量%,非常特别的是 >98 重量%,尤其是 >99 重量%,例如更优选为100重量%。

[0043] 本发明催化剂和用于本发明方法中的那些催化剂的催化活性组合物还可以包含一种或多种选自元素周期表IA-VI A以及IB-VIIB和VIII族元素的元素(氧化态为0)或其无机或有机化合物。

[0044] 该类元素及其化合物的实例是过渡金属如Mn或 MnO_2 ,W或钨氧化物,Ta或钽氧化物,Nb或铌氧化物或草酸铌,V或钒氧化物或焦磷酸氧钒;镧系元素如Ce或 CeO_2 ,或Pr或 Pr_2O_3 ;碱金属氧化物如 Na_2O ;碱金属碳酸盐如 Na_2CO_3 ;碱土金属氧化物如SrO;碱土金属碳酸盐如 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 和 $BaCO_3$;硼氧化物(B_2O_3)。

[0045] 本发明催化剂和用于本发明方法中的那些催化剂的催化活性组合物优选不包含任何镱,任何钪,任何铁和/或任何锌,在每种情况下呈金属(氧化态为0)形式或离子形式,尤其是氧化形式。

[0046] 本发明催化剂和用于本发明方法中的那些催化剂的催化活性组合物优选不包含任何银和/或钼,在每种情况下呈金属形式(氧化态为0)或离子形式,尤其是氧化形式。

[0047] 在特别优选的实施方案中,本发明催化剂和用于本发明方法中的那些催化剂的催

化活性组合物不包含任何其他催化活性组分,无论是元素形式还是离子形式。

[0048] 在该特别优选的实施方案中,催化活性组合物不掺杂其他金属或金属化合物。

[0049] 然而,优选排除来源于 Cu、Co、Ni、Sn 的金属提取的典型伴生痕量元素。

[0050] 该催化剂的催化活性组合物在用氢气还原之前包含 0.5-8.0 重量%,特别是 0.6-7.5 重量%,更特别是 0.7-4.5 重量%,更优选 0.7-4.5 重量%,甚至更优选 1.5-4.5 重量%,甚至更优选 1.7-4.3 重量%,甚至更优选 2.0-4.0 重量%钴的含氧化合物,以 CoO 计算。

[0051] 此外,该催化剂的催化活性组合物在用氢气还原之前包含以 ZrO_2 计算为 15-80 重量%,特别是 30-70 重量%,更特别是 35-65 重量%的锆的含氧化合物,以 CuO 计算为 1-20 重量%,特别是 2-15 重量%,更特别是 4-10 重量%的铜的含氧化合物,以 NiO 计算为 15-55 重量%,特别是 20-50 重量%,更特别是 25-45 重量%的镍的含氧化合物以及以 SnO 计算为 0.2-10 重量%,特别是 0.5-7 重量%,更特别是 1.0-4.5 重量%的锡的含氧化合物。

[0052] 镍与铜的摩尔比优选大于 1,更优选大于 1.2,甚至更优选为 1.8-8.5。

[0053] 为了制备本发明方法中所用催化剂,可以使用各种方法。它们例如可以通过用水胶溶各组分的氢氧化物、碳酸盐、氧化物和 / 或其他盐的粉状混合物并随后挤出和热处理如此得到的组合物而得到。

[0054] 优选通过沉淀方法制备本发明催化剂。例如,它们可以通过在微溶性含氧锆化合物的淤浆存在下借助碱由包含这些元素的含水盐溶液共沉淀镍、钴和铜以及 Sn 组分并随后洗涤、干燥和煅烧所得沉淀而得到。所用微溶性含氧锆化合物例如可以为二氧化锆、水合氧化锆、磷酸锆、硼酸锆和硅酸锆。微溶性锆化合物的淤浆可以通过在剧烈搅拌下将这些化合物的细粉悬浮于水中而制备。有利的是通过借助碱由锆盐水溶液沉淀微溶性锆化合物而得到这些淤浆。

[0055] 本发明催化剂优选借助所有其组分的共沉淀(混合沉淀)制备。为此,在搅拌下将包含催化剂组分的含水盐溶液与含水碱—例如碳酸钠、氢氧化钠、碳酸钾或氢氧化钾—在热条件下适当混合,直到沉淀完全。还可以用不含碱金属的碱如氨、碳酸铵、碳酸氢铵、氨基甲酸铵、草酸铵、丙二酸铵、乌洛托品、尿素等操作。所用盐的类型通常并不重要:因为在该程序中的主要因素是该类盐的水溶解度,标准是制备这些相对高浓度的盐溶液所要求的良好水溶性。认为不言而喻的是当选择各组分的盐时,所选择的盐当然仅为具有不导致干扰的阴离子的那些,不管是通过引起不希望的沉淀还是通过借由形成配合物而使沉淀复杂化或防止沉淀导致干扰。

[0056] 在这些沉淀反应中得到的沉淀通常是化学上不均匀的且尤其由所用金属的氧化物、水合氧化物、氢氧化物、碳酸盐和不溶性碱性盐的混合物组成。可能发现对沉淀的可过滤性有利的是将它们陈化,即在沉淀之后将它们放置一定时间,合适的话在热条件下或同时通入空气。

[0057] 通过这些沉淀方法获得的沉淀按常规进一步加工而得到本发明的催化剂。首先洗涤沉淀。已经由可能已经用作沉淀剂的(无机)碱提供的碱金属的含量可以经由洗涤操作的持续时间以及经由洗涤水的温度和量影响。通常而言,延长洗涤时间或提高洗涤水的温度将降低碱金属含量。洗涤之后,通常将沉淀的材料在 80-200°C,优选 100-150°C 下干燥,然后煅烧。煅烧通常在 300-800°C,优选 400-600°C,尤其是 450-550°C 的温度下进行。

[0058] 本发明催化剂还可以通过浸渍例如以粉末或成型体如挤出物、片状体、球或环形式存在的二氧化锆 (ZrO_2) 而制备。

[0059] 二氧化锆例如以无定形、单斜或四方晶系形式使用, 优选以单斜晶系形式使用。

[0060] 成型体可以通过常规方法生产。

[0061] 浸渍同样通过常规方法进行, 例如如 A.B.Stiles, Catalyst Manufacture-Laboratory and Commercial Preparations, Marcel Dekker, New York (1983) 所述通过在每种情况下在一个或多个浸渍步骤中施用合适的金属盐溶液, 其中所用金属盐例如为合适的硝酸盐、乙酸盐或氯化物。在浸渍之后, 干燥该组合物并任选煅烧。

[0062] 浸渍可以通过所谓的初湿含浸法进行, 其中二氧化锆按照其吸水容量用浸渍溶液润湿, 直到最大饱和。浸渍还可以在上清溶液中进行。

[0063] 在多步浸渍方法的情况下, 合适的是在各浸渍步骤之间干燥并任选煅烧。在二氧化锆要负载较大量金属时, 可以特别优选使用多步浸渍。

[0064] 为了将金属组分施用于二氧化锆上, 浸渍可以用所有金属盐同时进行或以单独金属盐的任何顺序依次进行。

[0065] 然后将通过浸渍制备的催化剂干燥并优选也煅烧, 例如在上面已经规定的煅烧温度范围内。

[0066] 在煅烧之后, 适当调理该催化剂, 不管是通过研磨将其调节到特定粒度还是在研磨之后将其与成型助剂如石墨或硬脂酸混合, 借助压机压缩成模制品如片并热处理。热处理温度优选对应于煅烧中的温度。

[0067] 以此方式制备的催化剂以其含氧化合物的混合物形式, 即尤其以氧化物和混合氧化物的形式包含催化活性金属。

[0068] 例如如上所述制备的催化剂可以直接储存并且合适的处理。在将它们用作催化剂之前, 通常将它们预还原。然而, 它们还可以不经预还原而使用, 此时在氢化胺化条件下用反应器中存在的氢气将它们还原。

[0069] 为了预还原, 首先在优选 $150-200^\circ\text{C}$ 下将催化剂暴露于氮气-氢气气氛例如 12-20 小时, 然后在氢气气氛中在优选 $200-400^\circ\text{C}$ 下处理另外至多约 24 小时。该预还原将一部分存在于催化剂中的含氧金属化合物还原成对应金属, 从而使它们与不同类型的含氧化合物一起以催化剂的活性形式存在。

[0070] 本发明催化剂的另一优点是它们的机械稳定性, 即它们的硬度。机械稳定性可以通过测量所谓的侧向抗碎强度而测定。为此, 以不断增加的力将催化剂成型体如催化剂片在两块平行板之间受压, 直到催化剂成型体发生破裂, 并且该压力例如可以作用于催化剂片的圆柱形表面上。在催化剂成型体破裂时记录的力是侧向抗碎强度。

[0071] 本发明方法优选连续进行, 其中催化剂优选作为固定床设置在反应器中。朝向催化剂固定床的流动可以来自顶部或来自底部。调节气流的温度、压力和流速, 以使得甚至较高沸点的反应产物保留在气相中。

[0072] 对于待胺化的醇羟基或醛基或酮基, 胺化剂可以化学计算量、不足化学计算量或超过化学计算量使用。

[0073] 在用伯或仲胺胺化醇、醛或酮的情况下, 对于每摩尔待胺化的醇羟基、醛基或酮

基,该胺优选以大致化学计算量或稍微超过化学计算量使用。

[0074] 胺组分(氮化合物)优选以 0.90-100 倍摩尔量,尤其是 1.0-10 倍摩尔量使用,在每种情况下基于所用醇、醛和 / 或酮。

[0075] 对于每摩尔待转化的醇羟基、醛基或酮基,氨尤其通常摩尔过量 1.5-250 倍,优选 2-100 倍,尤其是 2-10 倍使用。

[0076] 更高过量的氨和伯或仲胺是可能的。

[0077] 优选使用 5-800 标准立方米 /h,尤其是 20-300 标准立方米 /h 的废气流速。

[0078] 反应物的伯或仲醇基、醛基或酮基的胺化可以在液相中或在气相中进行。优选在气相中的固定床方法。

[0079] 当以液相操作时,在液相中在通常为 5-30MPa(50-300 巴),优选 5-25MPa,更优选 15-25MPa 的压力和通常为 80-350℃,特别是 100-300℃,优选 120-270℃,更优选 130-250℃,尤其是 170-230℃ 的温度下使反应物(醇、醛或酮加上氨或胺),包括氢气同时在催化剂上通过,催化剂通常设置在优选外部加热的固定床反应器中。喷淋模式和液相模式均是可能的。催化剂时空速度通常为 0.05-5kg,优选 0.1-2kg,更优选 0.2-0.6kg 醇、醛或酮 / 升催化剂(床体积)·小时。合适的话,反应物可以用合适的溶剂如四氢呋喃、二噁烷、N-甲基吡咯烷酮或乙二醇二甲基醚稀释。合适的是在将反应物供入反应容器中之前将其加热,优选加热到反应温度。

[0080] 当在气相中操作时,在通常为 0.1-40MPa(1-400 巴),优选 0.1-10MPa,更优选 0.1-5MPa 的压力下使气态反应物(醇、醛或酮加上氨或胺)在氢气存在下以经选择对蒸发足够大的气流,优选氢气流在催化剂上通过。醇的胺化温度通常为 80-350℃,特别是 100-300℃,优选 120-270℃,更优选 160-250℃。醛和酮的氢化胺化中反应温度通常为 80-350℃,特别是 90-300℃,优选 100-250℃。朝向催化剂固定床的流动可以来自上方或来自下方。所需气流优选通过循环气体方法得到。

[0081] 催化剂时空速度通常为 0.01-2kg 醇、醛或酮 / 升催化剂(床体积)·小时,优选 0.05-0.5kg 醇、醛或酮 / 升催化剂(床体积)·小时。

[0082] 氢气通常以 5-400l/mol 醇、醛或酮组分,优选 50-200l/mol 醇、醛或酮组分的量供入反应中,以升表示的量各自已经转化成标准条件(S.T.P.)。

[0083] 醛或酮的胺化与醇的胺化所不同的是在醛和酮的胺化中需要存在至少化学计算量的氢气。

[0084] 在液相操作情况下和在气相操作情况下均可以使用更高温度以及更高的总压力和催化剂时空速度。反应容器中的压力一源于胺化剂、醇、醛或酮以及形成的反应产物和合适的话所用溶剂在所规定温度下的分压的总和一适当地通过注入氢气增加到所需反应压力。

[0085] 在液相连续操作情况下和在气相连续操作情况下均可以将过量胺化剂与氢气一起循环。

[0086] 当催化剂以固定床设置时,对该反应的选择性可能有利的是在反应器中将催化剂成型体与惰性填料混合,以将它们原样“稀释”。填料在该催化剂制剂中的比例可以为 20-80 体积份,特别是 30-60 体积份,尤其是 40-50 体积份。

[0087] 在反应过程中形成的反应水(在每种情况下为 1mol/mol 转化的醇基、醛基或酮

基)通常对转化率、反应速率、选择性和催化剂寿命没有破坏作用并且因此合适的是直到反应产物的后处理才从中除去,例如通过蒸馏除去。

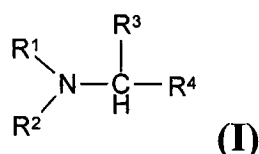
[0088] 在反应流出物适当减压之后,从中除去过量的氢气和存在的任何过量胺化剂并将所得粗反应产物提纯,例如通过分级精馏。合适的后处理方法例如描述于 EP 1 312 600 A 和 EP 1 312 599 A(均为 BASF AG)中。过量的胺化剂和氢气有利地送回反应区。同样情形适用于任何不完全转化的醇、醛或酮组分。

[0089] 未转化的反应物和得到的任何合适的副产物可以返回合成中。在分离器中冷凝产物之后,未转化的反应物可以分批或连续模式再次以循环气流流过催化剂床。

[0090] 在本发明方法中的胺化剂除了氨外还有伯胺和仲胺。

[0091] 可以通过本发明方法制备例如式 I 的胺:

[0092]



[0093] 其中

[0094] R^1 、 R^2 各自为氢(H),烷基如 C_{1-20} 烷基,环烷基如 C_{3-12} 环烷基,烷氧基烷基如 C_{2-30} 烷氧基烷基,二烷基氨基烷基如 C_{3-30} 二烷基氨基烷基,芳基,芳烷基如 C_{7-20} 芳烷基和烷芳基如 C_{7-20} 烷芳基,或者一起为 $-(\text{CH}_2)_j\text{-X-(CH}_2)_k-$,

[0095] R^3 、 R^4 各自为氢(H),烷基如 C_{1-20} 烷基,环烷基如 C_{3-12} 环烷基,羟烷基如 C_{1-20} 羟烷基,氨基烷基如 C_{1-20} 氨基烷基,羟烷基氨基烷基如 C_{2-20} 羟烷基氨基烷基,烷氧基烷基如 C_{2-30} 烷氧基烷基,二烷基氨基烷基如 C_{3-30} 二烷基氨基烷基,烷基氨基烷基如 C_{2-30} 烷基氨基烷基, $\text{R}^5-(\text{OCR}^6\text{R}^7\text{CR}^8\text{R}^9)_n-(\text{OCR}^6\text{R}^7)$, 芳基,杂芳基,芳烷基如 C_{7-20} 芳烷基,杂芳烷基如 C_{4-20} 杂芳烷基,烷芳基如 C_{7-20} 烷芳基,烷基杂芳基如 C_{4-20} 烷基杂芳基,以及 $\text{Y-(CH}_2)_m\text{-NR}^5\text{-(CH}_2)_q$, 或者一起为 $-(\text{CH}_2)_l\text{-X-(CH}_2)_m-$, 或

[0096] R^2 和 R^4 一起为 $-(\text{CH}_2)_l\text{-X-(CH}_2)_m-$,

[0097] R^5 、 R^{10} 各自为氢(H),烷基如 C_{1-4} 烷基,烷基苯基如 C_{7-40} 烷基苯基,

[0098] R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 各自为氢(H)、甲基或乙基,

[0099] X 为 CH_2 、 CHR^5 、氧(O)、硫(S)或 NR^5 ,

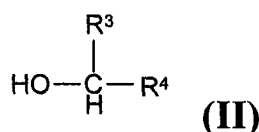
[0100] Y 为 $\text{N(R}^{10})_2$ 、羟基、 C_{2-20} 烷基氨基烷基或二 -C_{3-20} 烷基氨基烷基,

[0101] n 为 1-30 的整数,和

[0102] j、k、l、m、q 各自为 1-4 的整数。

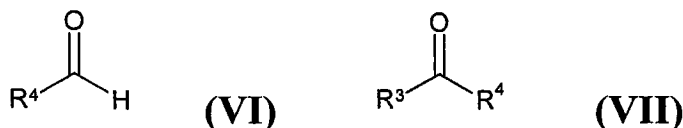
[0103] 因此,本发明方法优选用于通过使式 II 的伯或仲醇:

[0104]



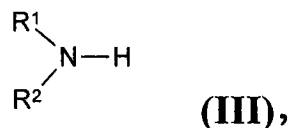
[0105] 和 / 或式 VI 或 VII 的醛和 / 或酮:

[0106]



[0107] 与式 III 的氮化合物反应而制备胺 I :

[0108]



[0109] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自如上所定义。

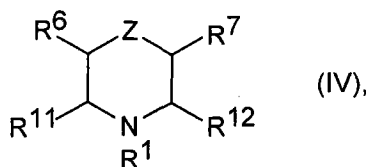
[0110] 反应物醇还可以是氨基醇,例如式 II 的氨基醇。

[0111] 由基团 R^2 和 R^4 的定义清楚可见,该反应还可以在合适的氨基醇、氨基酮或氨基醛中分子内进行。

[0112] 为了制备胺 I,纯粹从形式上讲,氮化合物 III 的氢原子相应地被基团 $\text{R}^4(\text{R}^3)\text{CH}-$ 替换而释放 1 摩尔当量的水。

[0113] 本发明方法优选也可以用于制备式 IV 的环状胺 :

[0114]



[0115] 其中

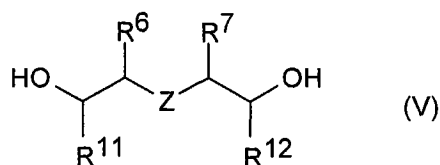
[0116] R^{11} 和 R^{12} 各自为氢 (H),烷基如 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,环烷基如 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 环烷基,芳基,杂芳基,芳烷基如 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 芳烷基以及烷芳基如 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 烷芳基,

[0117] Z 为 CH_2 、 CHR^5 、氧 (O)、 NR^5 或 $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,和

[0118] R^1 、 R^6 、 R^7 各自如上所定义,

[0119] 其中使式 V 的醇 :

[0120]



[0121] 与氨或式 VIII 的伯胺反应 :

[0122] $\text{R}^1\text{-NH}_2$ (VIII)。

[0123] 在化合物 I、II、III、IV、V、VI 和 VII 中的取代基 $\text{R}^1\text{-R}^{12}$,变量 X、Y、Z 以及指数 j、k、l、m、n 和 q 各自独立地如下所定义 :

[0124] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} :— 氢 (H),

[0125] R^3 、 R^4 :

[0126] — 烷基如 C_{1-20} 烷基,优选 C_{1-14} 烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、正己基、异己基、仲己基、环戊基甲基、正庚基、异庚基、环己基甲基、正辛基、异辛基、2-乙基己基、正癸基、2-正

丙基正庚基、正十三烷基、2-正丁基正壬基和 3-正丁基正壬基，

[0127] -羟烷基，如 C_{1-20} 羟烷基，优选 C_{1-8} 羟烷基，更优选 C_{1-4} 羟烷基，如羟基甲基、1-羟基乙基、2-羟基乙基、1-羟基正丙基、2-羟基正丙基、3-羟基正丙基和 1-(羟基甲基)乙基，

[0128] -氨基烷基，如 C_{1-20} 氨基烷基，优选 C_{1-8} 氨基烷基，如氨基甲基、2-氨基乙基、2-氨基-1,1-二甲基乙基、2-氨基正丙基、3-氨基正丙基、4-氨基正丁基、5-氨基正戊基、N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙基和 N-(2-氨基乙基)氨基甲基，

[0129] -羟烷基氨基烷基，如 C_{2-20} 羟烷基氨基烷基，优选 C_{3-8} 羟烷基氨基烷基，如 (2-羟基乙基氨基)甲基、2-(2-羟基乙基氨基)乙基和 3-(2-羟基乙基氨基)丙基，

[0130] $-R^5-(OCR^6R^7CR^8R^9)_n-(OCR^6R^7)$ ，优选 $R^5-(OCHR^7CHR^9)_n-(OCR^6R^7)$ ，更优选 $R^5-(OCH_2CHR^9)_n-(OCR^6R^7)$ ，

[0131] -烷基氨基烷基，如 C_{2-30} 烷基氨基烷基，优选 C_{2-20} 烷基氨基烷基，更优选 C_{2-8} 烷基氨基烷基，如甲基氨基甲基、2-甲基氨基乙基、乙基氨基甲基、2-乙基氨基乙基和 2-(异丙基氨基)乙基、 $(R^5)HN-(CH_2)_q$ ，

[0132] $-Y-(CH_2)_m-NR^5-(CH_2)_q$ ，

[0133] -杂芳烷基如 C_{4-20} 杂芳烷基，如吡啶-2-基甲基、呋喃-2-基甲基、吡咯-3-基甲基和咪唑-2-基甲基，

[0134] -烷基杂芳基，如 C_{4-20} 烷基杂芳基，如 2-甲基-3-吡啶基、4,5-二甲基咪唑-2-基、3-甲基-2-呋喃基和 5-甲基-2-吡嗪基，

[0135] -杂芳基如 2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、吡嗪基、吡咯-3-基、咪唑-2-基、2-呋喃基和 3-呋喃基，

[0136] R^1, R^2, R^3, R^4 ：

[0137] -环烷基，如 C_{3-12} 环烷基，优选 C_{3-8} 环烷基，如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基，更优选环戊基和环己基，

[0138] -烷氧基烷基，如 C_{2-30} 烷氧基烷基，优选 C_{2-20} 烷氧基烷基，更优选 C_{2-8} 烷氧基烷基，如甲氧基甲基、乙氧基甲基、正丙氧基甲基、异丙氧基甲基、正丁氧基甲基、异丁氧基甲基、仲丁氧基甲基、叔丁氧基甲基、1-甲氧基乙基和 2-甲氧基乙基，更优选 C_{2-4} 烷氧基烷基，

[0139] -二烷基氨基烷基，如二- C_{3-30} 烷基氨基烷基，优选二- C_{3-20} 烷基氨基烷基，更优选二- C_{3-10} 烷基氨基烷基，如 N,N-二甲基氨基甲基、(N,N-二丁基氨基)甲基、2-(N,N-二甲基氨基)乙基、2-(N,N-二乙基氨基)乙基、2-(N,N-二丁基氨基)乙基、2-(N,N-二正丙基氨基)乙基、2-(N,N-二异丙基氨基)乙基、3-(N,N-二甲基氨基)丙基、 $(R^5)_2N-(CH_2)_q$ ，

[0140] -芳基如苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基和 9-蒎基，优选苯基、1-萘基和 2-萘基，更优选苯基，

[0141] -烷基芳基，如 C_{7-20} 烷基芳基，优选 C_{7-12} 烷基芳基，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-正丙基苯基和 4-正丙基苯基，

[0142] -芳烷基，如 C_{7-20} 芳烷基，优选 C_{7-12} 苯基烷基，如苄基、对甲氧基苄基、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-苯基丁基和 4-苯基丁基,更优选苄基、1-苯乙基和 2-苯乙基,

[0143] $-R^3$ 和 R^4 或 R^2 和 R^4 一起为基团 $-(CH_2)_1-X-(CH_2)_m-$, 如 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)-O-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)-NR^5-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)-CHR^5-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-NR^5-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-CHR^5-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2-O-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2-NR^5-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2-CH(R^5)-(CH_2)_3-$,

[0144] R^1 、 R^2 :

[0145] $-$ 烷基, 如 C_{1-20} 烷基, 优选 C_{1-8} 烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、异庚基、正辛基、异辛基、2-乙基己基, 更优选 C_{1-4} 烷基, 或

[0146] $-R^1$ 和 R^2 一起为基团 $-(CH_2)_j-X-(CH_2)_k-$, 如 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)-O-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)-NR^5-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)-CHR^5-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-NR^5-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-CHR^5-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2-O-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2-NR^5-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2-CHR^5-(CH_2)_3-$,

[0147] R^5 、 R^{10} :

[0148] $-$ 烷基, 优选 C_{1-4} 烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基, 优选甲基和乙基, 更优选甲基,

[0149] $-$ 烷基苯基, 优选 C_{7-40} 烷基苯基, 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-和 3,5-二癸基苯基, 尤其是 C_{7-20} 烷基苯基,

[0150] R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 :

[0151] $-$ 甲基或乙基, 优选甲基,

[0152] R^{11} 、 R^{12} :

[0153] $-$ 烷基如 C_1-C_{20} 烷基, 环烷基如 C_3-C_{12} 环烷基, 芳基, 杂芳基, 芳烷基如 C_7-C_{20} 芳烷基和烷芳基如 C_7-C_{20} 烷芳基, 在每种情况下如上所定义,

[0154] X :

[0155] $-CH_2$ 、 CHR^5 、氧 (O)、硫 (S) 或 NR^5 , 优选 CH_2 和 O,

[0156] Y :

[0157] $-N(R^{10})_2$, 优选 NH_2 和 $N(CH_3)_2$,

[0158] $-$ 羟基 (OH),

[0159] $-C_{2-20}$ 烷基氨基烷基, 优选 C_{2-16} 烷基氨基烷基, 如甲基氨基甲基、2-甲基氨基乙基、乙基氨基甲基、2-乙基氨基乙基和 2-(异丙基氨基)乙基, $-$ 二 $-C_{3-20}$ 烷基氨基烷基, 优选二 $-C_{3-16}$ 烷基氨基烷基, 如二甲基氨基甲基、2-二甲基氨基乙基、2-二乙基氨基乙基、2-(二正丙基氨基)乙基和 2-(二异丙基氨基)乙基,

[0160] Z :

[0161] $-CH_2$ 、 CHR^5 、O、 NR^5 或 NCH_2CH_2OH ,

[0162] j 、 l :

[0163] $-1-4$ 的整数 (1、2、3 或 4), 优选 2 和 3, 更优选 2,

[0164] k 、 m 、 q :

[0165] -1-4 的整数 (1、2、3 或 4), 优选 2、3 和 4, 更优选 2 和 3,

[0166] n :

[0167] -1-30 的整数, 优选 1-8 的整数 (1、2、3、4、5、6、7 或 8), 更优选 1-6 的整数。

[0168] 合适的醇在上述先决条件下基本上是所有具有脂族 OH 官能团的伯和仲醇。该醇可以是直链、支化或环状的。仲醇仅象伯醇一样有效胺化。醇还可以带有取代基或包含在氢化胺化条件下呈惰性的官能基团, 例如烷氧基、链烯氧基、烷基氨基或二烷基氨基, 或者合适的话在氢化胺化条件下氢化的官能基团, 例如 CC 双键或叁键。当要胺化多元醇如二醇或三醇, 特别是二醇时, 可以经由反应条件的控制优先获得氨基醇、环状胺或多胺化产物。

[0169] 1,2- 二醇的胺化取决于反应条件的选择导致尤其得到 1- 氨基 -2- 羟基化合物或 1,2- 二氨基化合物。

[0170] 1,4- 二醇的胺化取决于反应条件的选择导致得到 1- 氨基 -4- 羟基化合物、1,4- 二氨基化合物或具有氮原子的 5 员环 (吡咯烷类)。

[0171] 1,6- 二醇的胺化取决于反应条件的选择导致得到 1- 氨基 -6- 羟基化合物、1,6- 二氨基化合物或具有氮原子的 7 员环 (六亚甲基亚胺类)。

[0172] 1,5- 二醇的胺化取决于反应条件的选择导致得到 1- 氨基 -5- 羟基、1,5- 二氨基化合物或具有氮原子的 6 员环 (哌啶类, 1,5- 二哌啶基戊烷类)。

[0173] 因此可以由二甘醇 (DEG) 通过用 NH_3 胺化而得到单氨基二甘醇 (= ADG = $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$)、二氨基二甘醇 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$) 或吗啉。这里特别优选 ADG 作为工艺产物。

[0174] 相应地特别优选由二乙醇胺得到哌嗪。N-(2- 羟基乙基) 哌嗪可以由三乙醇胺得到。

[0175] 优选胺化例如下列醇类: 甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇、正己醇、2- 乙基己醇、十三烷醇、硬脂醇、棕榈醇、环丁醇、环戊醇、环己醇、苄醇、2- 苯基乙醇、2-(对甲氧基苯基) 乙醇、2-(3,4- 二甲氧基苯基) 乙醇、1- 苯基 -3- 丁醇、乙醇胺、正丙醇胺、异丙醇胺、2- 氨基 -1- 丙醇、1- 甲氧基 -2- 丙醇、3- 氨基 -2,2- 二甲基 -1- 丙醇、正戊醇胺 (1- 氨基 -5- 戊醇)、正己醇胺 (1- 氨基 -6- 己醇)、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N- 烷基二乙醇胺类、二异丙醇胺、3-(2- 羟基乙基氨基) 丙 -1- 醇、2-(N,N- 二甲基氨基) 乙醇、2-(N,N- 二乙基氨基) 乙醇、2-(N,N- 二正丙基氨基) 乙醇、2-(N,N- 二异丙基氨基) 乙醇、2-(N,N- 二正丁基氨基) 乙醇、2-(N,N- 二异丁基氨基) 乙醇、2-(N,N- 二仲丁基氨基) 乙醇、2-(N,N- 二叔丁基氨基) 乙醇、3-(N,N- 二甲基氨基) 丙醇、3-(N,N- 二乙基氨基) 丙醇、3-(N,N- 二正丙基氨基) 丙醇、3-(N,N- 二异丙基氨基) 丙醇、3-(N,N- 二正丁基氨基) 丙醇、3-(N,N- 二异丁基氨基) 丙醇、3-(N,N- 二仲丁基氨基) 丙醇、3-(N,N- 二叔丁基氨基) 丙醇、1- 二甲基氨基 -4- 戊醇、1- 二乙基氨基 -4- 戊醇、乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、二甘醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、2,2- 二 [4- 羟基环己基] 丙烷、甲氧基乙醇、丙氧基乙醇、丁氧基乙醇、聚丙烯基醇 (polypropyl alcohols)、聚乙二醇醚、聚丙二醇醚和聚丁二醇醚。后述聚亚烷基二醇醚通过转化其游离羟基而在本发明反应中转化成对应胺。

[0176] 特别优选的醇是甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、2- 乙基己醇、环己醇、脂肪醇、乙二醇、二甘醇 (DEG)、三甘醇 (TEG)、

2-(2-二甲氨基乙氧基)乙醇、N-甲基二乙醇胺和 2-(2-二甲氨基乙氧基)乙醇。

[0177] 可以用于本发明方法中的合适酮在上述先决条件下基本上是所有脂族和芳族酮。脂族酮可以是直链、支化或环状的；酮可以包含杂原子。酮可以进一步带有取代基或包含在氢化胺化条件下呈惰性的官能基团，例如烷氧基、链烯氧基、烷基氨基或二烷基氨基，或者合适的话在氢化胺化条件下氢化的官能基团，例如 C-C 双键或叁键。当要胺化多官能酮时，可以经由反应条件的控制得到氨基酮、氨基醇、环状胺或多胺化产物。

[0178] 例如优选氢化胺化下列酮类：丙酮、乙基甲基酮、甲基乙烯基酮、异丁基甲基酮、丁酮、3-甲基丁-2-酮、二乙基酮、四氢萘酮、苯乙酮、对甲基苯乙酮、对甲氧基苯乙酮、间甲氧基苯乙酮、1-乙酰基萘、2-乙酰基萘、1-苯基-3-丁酮、环丁酮、环戊酮、环戊烯酮、环己酮、环己烯酮、2,6-二甲基环己酮、环庚酮、环十二烷酮、乙酰丙酮、甲基乙二醛和二苯甲酮。

[0179] 可以用于本发明方法中的合适醛在上述先决条件下基本上是所有脂族和芳族醛。脂族醛可以是直链、支化或环状的；醛可以包含杂原子。醛可以进一步带有取代基或包含在氢化胺化条件下呈惰性的官能基团，例如烷氧基、链烯氧基、烷基氨基或二烷基氨基，或者合适的话在氢化胺化条件下氢化的官能基团，例如 C-C 双键或叁键。当要胺化多官能醛或酮基醛时，可以经由反应条件的控制得到氨基醇、环状胺或多胺化产物。

[0180] 例如优选氢化胺化下列醛类：甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、异丁醛、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、对甲氧基苯甲醛、对甲基苯甲醛、苯基乙醛、(对甲氧基苯基)乙醛、(3,4-二甲氧基苯基)乙醛、4-甲酰基四氢吡喃、3-甲酰基四氢呋喃、5-甲酰基戊腈、香茅醛、铃兰醛、丙烯醛、甲基丙烯醛、乙基丙烯醛、柠檬醛、巴豆醛、3-甲氧基丙醛、3-氨基丙醛、羟基新戊醛、二羟甲基丙醛、二羟甲基丁醛、糠醛、乙二醛、戊二醛和加氢甲酰化低聚物和聚合物，例如加氢甲酰化聚异丁烯(聚异丁烯醛)或通过 1-戊烯和环戊烯的易位得到的加氢甲酰化低聚物。

[0181] 在醇、醛或酮在氢气存在下的氢化胺化中使用的胺化剂可以是氨或伯或仲脂族或脂环族或芳族胺。

[0182] 当所用胺化剂为氨时，醇羟基或醛基或酮基首先转化成伯氨基($-NH_2$)。如此形成的伯胺可以与进一步的醇或醛或酮反应而得到对应的仲胺，后者又可以与进一步的醇或醛或酮反应而得到对应的，优选对称的叔胺。取决于反应混合物或反应物料流(在连续模式中)的组成以及取决于所用反应条件—压力、温度、反应时间(催化剂时空速度)，以此方式可以根据需要优先制备伯、仲或叔胺。

[0183] 以此方式可以通过分子内氢化胺化由多元醇或二-或低聚醛或二-或低聚酮或酮醛制备环状胺，例如吡咯烷酮类、哌啶类、六亚甲基亚胺类、哌嗪类和吗啉类。

[0184] 除了氨外，所用胺化剂同样可以是伯或仲胺。

[0185] 这些胺化剂优选用于制备不对称取代的二-或三烷基胺，如乙基二异丙基胺和乙基二环己基胺。例如将下列单-和二烷基胺用作胺化剂：单甲胺、二甲胺、单乙胺、二乙胺、正丙胺、二正丙胺、异丙胺、二异丙胺、异丙基乙胺、正丁胺、二正丁胺、仲丁胺、二仲丁胺、异丁胺、正戊胺、仲戊胺、异戊胺、正己胺、仲己胺、异己胺、环己胺、苯胺、甲苯胺、哌啶、吗啉和吡咯烷。

[0186] 特别优选由本发明方法制备的胺例如为吗啉(由单氨基二甘醇)，单氨基二甘醇、吗啉和/或 2,2'-二吗啉代二乙基醚(DMDEE)(由 DEG 和氨)，6-二甲基氨基-1-己醇(由

己二醇和二胺 (DMA)), 三乙胺 (由乙醇和二乙胺 (DEA)), 二甲基乙胺 (由乙醇和 DMA), N-C₁₋₄ 烷基吗啉 (由 DEG 和单 -C₁₋₄ 烷基胺), N-C₁₋₄ 烷基哌啶 (由 1,5- 戊二醇和单 -C₁₋₄ 烷基胺), 哌嗪和 / 或二亚乙基三胺 (DETA) (由 N-(2- 氨基乙基) 乙醇胺 (AEEA) 和氨), N- 甲基哌嗪 (由二乙醇胺和 MMA), N,N'- 二甲基哌嗪 (由 N- 甲基二乙醇胺和 MMA), 1,2- 乙二胺 (EDA) 和 / 或二亚乙基三胺 (DETA) 和 / 或 PIP (由单乙醇胺 (MEOA) 和氨), 2- 乙基己基胺和二 (2- 乙基己基) 胺 (由 2- 乙基己醇和 NH₃), 十三烷基胺和二 (十三烷基) 胺 (由十三烷醇和 NH₃), 正辛胺 (由正辛醇和 NH₃), 1,2- 丙二胺 (由 2- 羟基丙胺和 NH₃), 1- 二乙基氨基 -4- 氨基戊烷 (由 1- 二乙基氨基 -4- 羟基戊烷和 NH₃), N,N- 二 -C₁₋₄ 烷基环己基胺 (由环己酮和 / 或环己醇和二 -C₁₋₄ 烷基胺), 例如 N,N- 二甲基 -N- 环己基胺 (DMCHA), 聚异丁烯胺 (PIBA ; 其中例如 n ~ 1000) (由聚异丁烯醛和 NH₃), N,N- 二异丙基 -N- 乙基胺 (Hünig 碱) (由 N,N- 二异丙基胺和乙醛), N- 甲基 -N- 异丙基胺 (MMIPA) (由单甲胺和丙酮), 正丙基胺 (如单 - / 二 - 正丙胺, N,N- 二甲基 -N- 正丙胺 (DMPA)) (由丙醛和 / 或正丙醇和 NH₃ 或 DMA), N,N- 二甲基 -N- 异丙基胺 (DMIPA) (由异丙醇和 / 或丙酮和 DMA), N,N- 二甲基 -N- 丁基胺类 (1-,2- 或异丁醇和 / 或丁醛、异丁醛或丁酮和 DMA), 2-(2- 二 -C₁₋₄ 烷基氨基乙氧基) 乙醇和 / 或二 (2- 二 -C₁₋₄ 烷基氨基乙基) 醚 (由 DEG 和二 -C₁₋₄ 烷基胺), 1,2- 乙二胺 (EDA)、单乙醇胺 (MEOA)、二亚乙基三胺 (DETA) 和 / 或哌嗪 (PIP) (由单乙二醇 (MEG) 和氨), 1,8- 二氨基 -3,6- 二氧杂辛烷和 / 或 1- 氨基 -8- 羟基 -3,6- 二氧杂辛烷 (由三甘醇 (TEG) 和氨), 1- 甲氧基 -2- 丙基胺 (1- 甲氧基异丙基胺, MOIPA) (由 1- 甲氧基 -2- 丙醇和氨), N- 环十二烷基 -2,6- 二甲基吗啉 (吗菌灵 (dodemorph)) (由环十二烷酮和 / 或环十二烷醇和 2,6- 二甲基吗啉), 聚醚胺 (由对应的聚醚醇和氨)。聚醚醇例如是分子量为 200-5000g/mol 的聚乙二醇或聚丙二醇 ; 对应的聚醚胺例如可以商标名 PEA D230、D400、D2000、T403 或 T5000 由 BASF 得到。

实施例

[0187] 实施例 1

[0188] 制备胺化催化剂 1 (基于 Ni-Co-Cu/ZrO₂ = 根据 EP 963975A 的对比试验)

[0189] 在恒定料流中用 20 % 碳酸钠水溶液使包含 2.39 重量 % NiO、2.39 重量 % CoO、0.94 重量 % CuO 和 2.82 重量 % ZrO₂ 的硝酸镍、硝酸钴、硝酸铜和乙酸锆的水溶液在搅拌容器中在 70℃ 的温度下同时沉淀, 从而维持 pH (用玻璃电极测量) 为 7.0。过滤所得悬浮液并将滤饼用软化水洗涤直到滤液的导电率为约 20 μ S。然后在干燥箱或喷雾干燥器中于 150℃ 的温度下干燥滤饼。然后将以此方式得到的氢氧化物 - 碳酸盐混合物在 450-500℃ 的温度下热处理 4 小时。如此制备的催化剂具有如下组成: 28 重量 % NiO, 28 重量 % CoO, 11 重量 % CuO 和 33 重量 % ZrO₂。将该催化剂与 3 重量 % 石墨混合并成型为片。还原该氧化物片。还原在 280℃ 下以 3℃ / 分钟的加热速率进行。还原首先用在 N₂ 中的 10 % H₂ 进行 50 分钟, 然后用在 N₂ 中的 25 % H₂ 进行 20 分钟, 然后用在 N₂ 中的 50 % H₂ 进行 10 分钟, 然后用在 N₂ 中的 75 % H₂ 进行 10 分钟, 最后用 100 % H₂ 进行 3 小时。百分数各自为体积 %。已还原的催化剂的钝化在室温下在稀空气 (在 N₂ 中的空气, 最大 O₂ 含量为 5 体积 %) 中进行。

[0190] 实施例 2-5

[0191] 类似于催化剂 1 制备这些催化剂。然而,相应地改变硝酸镍和硝酸钴的量并额外将二氯化锡加入硝酸盐溶液中。如此得到的催化剂 2-5 具有表 I 中所详述的组成。

[0192] 实施例 6

[0193] 二甘醇 (DEG) 的胺化

[0194] 首先将 10g 呈约 0.2-1mm 碎片形式的已还原的胺化催化剂与 70g 二甘醇 (0.65mol) 一起加入 300ml 高压釜中。将 34g 液氨 (2mol) 加入反应混合物中,将氢气注入高压釜中至 50 巴并加热到 200℃。在 200℃下再次注入氢气,并使总压升至 180-200 巴。高压釜在搅拌下于 200℃下操作 12 小时。

[0195] 在不同时间对反应混合物取样并借助 GC 色谱法分析。为此,使用 30m“RTX-5 胺”GC 柱,温度程序为 :80℃ /15 分钟,在 30 分钟内加热到 290℃,290℃ /15 分钟。

[0196] 对实施例 1-5 的催化剂而言,所得反应混合物的组成可以在表 I 中找到。

[0197]

表 1:

催化剂*					性能							
#	Ni %	Co %	Cu %	Sn %	时间 小时	DEG 转化率 GC%	胺化活性** mmol DEG/g 催化剂 · h	吗啉 (MOR) GC%	ADG GC%	ADG+MOR 总选择性 GC%	MeOEt GC%	MeOEt 归一化 ΣGC%
1	21.9	21.9	10.5	--	2	56.2	1.83	18.2	26.3	79.2	0.20	0.35%
2	36.5	0.8	7.1	3.9	2	43.7	1.42	8.0	29.7	86.3	0.05	0.12%
3	39.0	2.3	6.8	3.8	2	55.7	1.81	13.6	31.6	81.1	0.06	0.10%
4	29.1	3.4	9.2	2.8	4	54.7	1.08	12.9	33.0	83.9	0.04	0.07%
5	38.5	7.2	7.1	4.1	4	50.6	1.39	6.4	27.0	80.9	0.10	0.20%

*催化剂组成，重量%；直到 100 重量%的剩余部分为 ZrO₂

** 胺化活性：在 2 小时样品中转化的 DEG/g 催化剂 · h

DEG 二甘醇

MOR 吗啉

ADG 氨基二甘醇

MeOEt 甲氧基乙醇

后处理：

[0198] 通过在减压、标准压力或升高的压力下由已知方法精馏可以由含水粗材料得到特别纯的产物。纯产物直接已纯净形式或以与水的共沸物得到。含水共沸物可以通过在提纯

蒸馏之前或之后用浓氢氧化钠溶液液-液萃取而脱水。在共沸剂存在下通过已知方法蒸馏脱水也是可能的。

[0199] 在粗材料或该粗材料中的脂族胺基本或根本不水溶混的情况下,脱水也可以通过已知方法分离有机相和水相而进行。

[0200] 结论:

[0201] 通过改变活性组合物的化学组成,胺化催化剂的性能在维持良好催化剂活性的同时相对于现有技术得到显著改进。经济上感兴趣的线性胺化产物如氨基二甘醇的产率通过在催化剂中产生特别低的钴含量而提高。此外,不希望的脱羰程度(由甲氧基乙醇的含量测定)通过锡含量降低。