



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01810930.6

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1202074C

[22] 申请日 2001.6.7 [21] 申请号 01810930.6

[30] 优先权

[32] 2000. 6. 9 [33] DE [31] 10028636.4

[86] 国际申请 PCT/EP2001/006481 2001.6.7

[87] 国际公布 WO2001/094290 德 2001.12.13

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.9

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 M·弗劳恩克朗 U·穆勒尔

W·哈德 J·翁格尔

J-P·梅勒迪尔 A·迈尔

W·希默尔

审查员 刘广南

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 1 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 制备链烷醇胺的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在催化剂存在下在反应室内使氨与烯化氧反应得到单链烷醇胺或二链烷醇胺或三链烷醇胺或这些化合物中两种或三种的混合物而制备至少一种链烷醇胺的方法。在该方法中,产品谱内的各种链烷醇胺的分布借助反应空间中的温度控制。该方法的特征是其中温度通过调节反应空间中的温度范围来控制。

1. 一种在催化剂存在下、在管式反应器中使氨与环氧乙烷反应制备单乙醇胺的方法，其中将含有环氧乙烷和氨的进料气流引入所述管式反应器并得到含有单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺的产物混合物(I)，其中所述反应器中的最高温度在 60 至 130℃ 范围内，且所述最高温度比进料气流的温度高 0 至 30℃。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述反应器中的温度是通过沿着所述管式反应器调节传出或传入反应空间的热量来确定的。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述反应在压力为 20 至 250 巴的条件下进行。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中在进料气流中氨与环氧乙烷的摩尔比为 100:1 至 5:1。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中所述催化剂为沸石催化剂。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中催化剂为水。

7. 一种制备二乙醇胺和/或三乙醇胺的方法，其中在第一反应阶段按权利要求 1 的方法制备单乙醇胺，自由此得到的产物混合物(I)中分离出单乙醇胺，并在第二反应阶段在管式反应器中在催化剂存在下使单乙醇胺与环氧乙烷反应，其中将含有环氧乙烷和单乙醇胺的进料气流引入所述管式反应器并得到含有二乙醇胺和三乙醇胺的产物混合物(II)，其中在第二反应阶段所述反应器中的最高温度在 60 至 140℃ 范围内。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中所述第二反应阶段在压力为 20 至 250 巴的条件下进行。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中在进料气流中单乙醇胺与环氧乙烷的摩尔比为 10:1 至 2:1。

制备链烷醇胺的方法

本发明涉及一种由烯化氧和氨制备链烷醇胺的方法。该新方法的特征在于可通过特别控制反应空间温度来影响反应的选择性，而此控制通过调节反应空间的温度范围进行。在特别优选的方案中，本发明涉及制备链烷醇胺中灵活进行反应的方法，该方法的特征在于可通过在相同的催化剂存在下经上述在反应空间中的特定温度调节措施建立链烷醇胺合成的产品选择性。在同样优选的方案中，本发明涉及一种制备二链烷醇胺的方法，其中在第一阶段选择性制备单链烷醇胺，在第二阶段由该单链烷醇胺选择性制备二链烷醇胺。

DE-A 19 41 859.8 描述了一种由烯化氧和氨在阳离子交换树脂存在下选择性合成单链烷醇胺的方法。为优化使用装置，设定催化剂反应柱的温度和反应混物流过催化剂的流速，以实现每单位时间单乙醇胺的最高收率。

EP-A 0 652 207 公开了一种由烯化氧和氨在液相中制备单链烷醇胺的选择性合成方法，使用的催化剂为包括一种施于耐热载体上的稀土元素的催化剂。例如，详细描述了制备单乙醇胺的方法。正如从实施例证实的，仅通过油浴的温度确定反应发生时的温度。

EP-A 0 9411 986 描述了一种从烯化氧和氨起始制备二链烷醇胺的方法。其中使用沸石催化剂。这里同样仅通过油浴温度粗略确定反应发生时的温度。

DD298 636 描述了一种通过氨与环氧乙烷在气相中反应制备二乙醇胺的方法，其中使用的催化剂为非均相催化剂：一种 pentasil 型结晶硅酸盐。

DE-A 25 47 328 描述了一种连续制备二链烷醇胺的方法，其中在第一

反应段将氧化烯烃与氨接触，将形成的单链烷醇胺从自第一反应段卸出的物质中分离出来，并将分离出的单链烷醇胺在第二反应段中与一种氧化烯烃接触。三链烷醇胺的制备是通过建立单链烷醇胺与氧化烯烃的摩尔比调节的，该反应在无催化剂、无水存在的条件下进行。

本发明的一个目的是提供一种可建立且非常精确控制产品选择性的方法，并因此具有这样一种方法，该方法特别可灵活且迅速适应具体的产品需求和/或允许高产品选择性。

我们已发现此目的通过一种在催化剂存在下使氨与烯化氧反应得到单链烷醇胺或二链烷醇胺或三链烷醇胺或这些化合物中两种或三种的混合物而制备至少一种链烷醇胺的方法实现。根据该方法，产品谱内的各种链烷醇胺的分配借助反应空间中的温度控制，其中温度通过调节反应空间中的温度范围建立。

在本发明中，术语“反应空间”是指反应器、反应分隔区和反应段。因此一具体的反应器可以为单一反应空间和两个或多个不同的反应空间（若出于工艺工程考虑该反应器被分成两个或多个反应段，若必要这些段或分隔区相互物理分离）。术语“反应空间”还包括其中例如并联或串联的两个或多个反应器构成单一反应空间的那些方案。

调节反应空间中的温度范围可通过所有合适的方法进行。例如，可以从温度范围的特定设定值起始，将通过合适方法测定的实际值与该设定值对比，并通过合适的方法使该实际值重复地或直接地、间断地或连续地适应此点。可根据例如获得的产品谱改变温度范围的设定值，并使实际值适应相应的不同设定值和因此的可变设定值。在本申请中，术语“设定值”表示在产品谱中获得特定所需链烷醇胺分布的温度范围值。在本申请中，术语“实际值”表示通过合适方法测定的并与设定值适应的温度范围值。在本申请中，术语“温度范围值”是指通过合适的测量方法测定的并在反应空间建立温度范围的整体测量值。

温度或温度范围基本上通过将来自反应空间的热流通入围绕反应空间的隔离装置（例如围绕反应空间的双夹套冷却管）调节。在本实施方案中，正如还要在下面描述的，沿反应空间例如管式反应器更优选连续使用多个双夹套冷却管。将这些冷却管相互独立地通入冷却液体。这种排列有助于灵活控制温度范围。对于特定的反应器设计和固定组成的反应剂流体，控制参数是冷却剂的体积流速和隔离装置如双夹套的入口温度，或围绕反应器的各个双夹套的入口温度。

冷却介质的可变流速例如通过控制相应的循环泵实现。冷却剂进入隔离装置的不同温度可借助一个或多个具有热交换器的辅助循环在宽范围内变化。

反应空间中的温度范围一般可通过任何合适的方法获得。特别地，测定温度的测量点的个数和位置可与反应空间的几何形状和尺寸适应。因此，在此情况下，反应空间中的温度范围可根据要求以任何所需精度测定。

这里，温度测量本身可通过任何合适的方法进行。

对于温度测量，所有常规温度传感器都可用于反应空间内。可使用例如有或无保护管的热电偶或电阻温度计。为在隔离装置的冷却介质入口和出口处进行温度测量，优选使用相同类型的传感器。此外，可将测量热辐射的光学不接触方法用于在装置外边界进行温度测量，或可借助热电偶或电阻温度计通过接触方法在隔离装置的外边界进行测量。温度测量优选在热保护管中在反应空间的内部进行。使用的传感器为热电偶或电阻温度计，取决于方法控制系统。

在本发明方法中，用于温度控制的特别优选的测量变量是温度梯度和反应空间中达到最高温度处的位置。为此，术语“温度梯度”是指反应器中最高温度与起始物质流的温度差。因此，若将在不同温度下的两股或多股物质流通入反应空间，则可将自最高温度起始的两个或多个温度梯度用于温度控制。根据反应空间的几何形状和/或尺寸，在反应空间中还可存在两个或多个在每一情况下在精确测量和/或工艺的精确要求内出现相同最高温度的位置。

考虑到反应器材料上的应力，特别有利的是，不使用在空间上急剧限制的特别热的反应空间，而是在管的长度范围内使用平衡温度梯度。此外，根据产品的所需比例选取热点温度和热点位置是有利的。它们通过选取体积流量（停留时间）和在反应器中如此建立的温度水平获得。

因此，本发明还涉及一种如上所述的方法，其中反应空间中的温度范围调节通过在反应空间以控制方式建立温度梯度或通过在反应空间以控制方式建立最高温度的位置或通过以控制方式建立这两个参数进行。

温度梯度描述温度沿反应段的局部变化。为此，将多个温度传感器沿反应空间中的该反应段分布。用所述传感器，可测定温度局部变化和其最高值（热点），调节按上面的描述进行。

在本发明方法中在反应空间所出现的并调节的温度范围可通过所有合适的措施来影响。

例如，在反应过程中生成的热可通过任何合适的方法除去以降低温度。特别地，例如可通过围绕反应空间的一个或多个冷却夹套进行外部冷却。还可以将一种或多种惰性气体通过反应空间除去反应释放的热。反应热还可通过例如蒸发反应空间中存在的部分氨除去。所有合适的方法都可用于提高反应空间中的温度。这些方法包括直接法，例如从外部加热反应空间，和间接方法。间接方法应理解为，例如，指其中通过完全或部分减少上述温度降低措施实现温度升高的那些方法。

若在本发明方法中调节温度范围需要的话，可在一部分或多部分升高温度，在一部分或多部分同时降低温度。这取决于反应空间的几何形状。

影响反应空间温度的另一些可能措施是借助反应剂在反应空间中的停留时间、反应混合物以连续工序流过反应空间的流速或通入反应空间的一种或多种起始物质流的温度。

温度范围优选由释放的化学能和反应流体相应的热累积确定，并通过借助辐射物理除热或更有效地通过借助冷却介质除热调节。为此，还可参考上述针对用冷却介质具体控制除热的描述，该冷却介质可以在宽范围内控制除热。

如上使用的反应剂类包括在新方法中相互反应的所有化合物。这些化合物特别为烯化氧、氨和链烷醇胺。进一步的例子是单乙醇胺，它可与烯化氧反应得到二链烷醇胺，和二链烷醇胺，它可与烯化氧反应得到三链烷醇胺。

当然，所有这些措施也可以相互按合适的方式结合。同样可与上述措施结合的另一方法的例子涉及起始物质胺和烯化氧的摩尔比。在新方法的这种特别优选的实施方案中，相应地通过通入反应空间的反应起始物质的摩尔比控制各种链烷醇胺在产品谱中的分布。

本发明还涉及如上所述的一种方法，其中各种链烷醇胺在反应产品谱中的分布另外通过氨与烯化氧的摩尔比控制。

一般还可借助在该压力下进行反应的压力影响各种链烷醇胺在产品谱中的分布。

通常对反应空间的几何形状和尺寸无限制。例如，可特别使用搅拌釜、阶式搅拌釜组(cascades)、管式反应器、管式反应器组或反应蒸馏柱作为合适的反应空间。同时，间歇和连续工序均可以使用。还可以使用间歇与连续工序的组合和不同反应器形式的组合，这些反应器可依次串联和/或并联。

在本发明方法的特别优选的实施方案中，将管式反应器用于烯化氧和氨反应。对此，可将两个或多个管式反应器串联连接或将两个或多个管式反应器并联连接，或可提供串联和并联排列的组合。

因此，本发明还涉及如上所述的一种方法，其中反应在管式反应器中进行。

本发明使用的管式反应器为，例如，可在逻辑上或物理上分成各个部分的耐压反应管。这些部分一起或各自相互独立地，例如，通过围绕它们的冷却剂循环实现恒温。而所述冷却剂的循环是通过，例如，双夹套管或决定热流的其它结构性措施来实现的。在各个部分，温度通过多个温度传感器，即至少两个温度传感器测定。

这些部分的结构排列还可按这样的方式实现：反应混合物逐个流过同

轴设置的多个反应管（其中小管置于大管之内）。这样，除去的热不仅传入围绕的双夹套管中的冷却介质内，而且或另外起到加热反应混合物本身的作用。

这样的反应一般在催化剂存在下进行。

一般可以使用均相催化剂如水或链烷醇胺。这里可特别提及合适的无机或有机酸或氨。

在该新方法中，特别优选使用非均相催化剂。当然，还可使用两种或多种合适的非均相催化剂。此外，还可使用类似沸石的物质，如铝磷酸盐、硅铝磷酸盐和有机离子交换树脂，如 DE-A 19 41 859.8 中描述的。

在极特别优选的实施方案中，将沸石催化剂用作一种或多种非均相催化剂。在本发明中，术语“沸石催化剂”是指适合作为催化剂的并具有或包括一种沸石结构或类似沸石结构的所有氧化物。

因此，本发明还涉及一种如上所述的方法，其中反应在非均相催化剂，优选非均相沸石催化剂存在下进行。

本发明优选使用的催化剂优选为至少包括元素 Si 和 Ti、至少非结晶二氧化硅和具有至少一种沸石结构的至少一种结晶硅酸盐相的氧化物，其中非结晶二氧化硅施于具有至少一种沸石结构的至少一种结晶硅酸盐相上，且其中氧化物具有硅-碳键。

此类沸石已知为具有有序通道和微孔笼形结构的结晶硅铝酸盐。本发明中使用的术语“微孔”与 Pure Appl. Chem. 57(1985), 603-619 中的定义一致，并表示孔径低于 2 nm 的孔。这些沸石网由通过共同氧桥连接的 SiO_4 和 AlO_4 四面体组成。已知结构的综述例如在 W.M. Meier、D.H.Olson 和 Ch. Baerlocher, Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 第 4 版, London 1996 年中找到。

有一种不含铝并且其中硅酸盐晶格中的一些 Si(IV)被钛如 Ti(IV)取代的沸石。钛沸石，特别是具有 MFI 型晶体结构的那些，和其可能的制备方法描述于例如 EP-A 0 311 983 或 EP-A 0 405 978 中。

已知具有 MFI 结构的钛沸石可借助测定 X 射线衍射图中的特定图形

和另外借助在红外区(IR)在约 960 cm^{-1} 处的骨架振动谱带确认, 并因此与碱金属钛酸盐或结晶和无定形 TiO_2 相不同。

优选用于本发明方法的催化剂的具体例子为具有 pentasil 结构的沸石, 特别是具有如下结构的沸石: ABW, ACO, AEI, AEL, AEN AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BEA BIK, BOG, BPH, BRE, CAN CAS, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, EUO, FAU, FER, GIS, GME, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAT, NES, NON, OFF, OSI, PAR, PAU, PHI, RHO, RON, RSN, RTE, RTH, RUT, SAO, SAT, SBE, SBS, SBT, SFF, SGT, SOD, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON 或包括这些结构中两种或多种的混合结构以及 ITQ-4、ITQ-6、ITQ-7 和 CIT-6。大量的这类沸石例如由 Meier 等人描述于上述出版物中。

本发明用作催化剂的氧化物可进一步包括具有 UTD-1、CIT-1、CIT-5、MCM-22 或 MCM-61 结构的含钛沸石。含钛沸石的其它例子为具有 ZSM-48 或 ZSM12 结构的含钛沸石。除其它文献外, 这些沸石特别描述于例如 US-A 5 430 000 和 WO 94/29408 中, 其包括该部分的内容这里作为参考全部引入。在本发明中, 具有 MFI、MEL 或 MFI/MEL 混合结构的 Ti 沸石认为是特别优选的。具有与 β -沸石同晶的骨架结构的 Ti 沸石可作为优选提及。

除了硅和钛外, 具有至少一种沸石结构的一种或多种结晶硅酸盐相还可含有另外的元素如铝、锆、钒、锡、锌、铁、碲、铌、钽、铬、钴、镍、镓、锗、硼或少量氟。

该新氧化物优选包括钛、钒、铬、铌和锆沸石, 更优选钛沸石, 特别是钛疏水硅沸石 (Titansilicalite)。

为此，对具有沸石结构的一种或多种结晶硅酸盐相的孔结构无特殊限制。例如，可以为具有微孔、中孔和大孔，或具有微孔和中孔或具有微孔和大孔或具有微孔、中孔和大孔的结构。本发明中这些孔的定义与 Pure Appl. Chem. 45, 71 以下中的定义一致，并且其特征在于微孔直径低于或等于 2 nm，中孔直径大于 2 nm 至约 50 nm，和大孔直径大于 50 nm。

对新氧化物的制备方法基本上无限制，只要由此方法获得新氧化物即可。氧化物优选在这样一种方法中制备，即其中将具有至少一种含沸石结构的结晶硅酸盐相的氧化物材料用合适的硅烷或硅烷衍生物处理。

因此本发明还涉及一种如上所述的方法，其中催化剂为硅烷化的沸石催化剂。

该催化剂优选通过制备包括至少元素 Si 和 Ti、至少一种非结晶二氧化硅和至少一种结晶硅酸盐相的氧化物的方法获得，其中

(a) 制备包括至少元素 Si 和 Ti 和具有至少一种沸石结构的至少一种结晶硅酸盐相的氧化物材料，并且

(b) 将由(a)获得的氧化物材料

(i) 在至少一种溶剂中与至少一种硅烷或至少一种硅烷衍生物或与其两种或多种的混合物反应得到包括至少一种氧化物反应产物和一种或多种溶剂的混合物，

在反应后从混合物中直接除去该一种或多种溶剂后，得到一种或多种氧化物反应产物，和，

将一种或多种氧化物反应产物在除去该一种或多种溶剂后直接煅烧，得到氧化物，或

(ii) 在气相中与至少一种硅烷或至少一种硅烷衍生物或与其两种或多种的混合物反应得到至少一种氧化物反应产物，和，

将一种或多种氧化物反应产品在除去一种或多种溶剂后直接煅烧，得到氧化物。

该方法详细描述于 DE-A 199 54 322.4 中。该文件在这里作为参考引入本申请中。

在优选的方案中，该一种或多种硅烷或一种或多种硅烷衍生物选自三氯硅烷，四氯化硅，甲基氢二氯硅烷，单-、二-和三甲基氯硅烷，具有相同或不同的大于2个碳原子的烷基的正硅酸四烷基酯，这些正硅酸四烷基酯的水解产物，具有相同或不同烷基和烷氧基的烷基烷氧基硅烷，以及还具有一个或多个选自羟基、羧基、乙烯基、缩水甘油基、氨基和氨烷基的官能基团的上述硅烷或硅烷衍生物。

本发明中特别优选的是具有至少一个硅-碳键的那些硅烷或硅烷衍生物。因此一种或多种硅烷或一种或多种硅烷衍生物宜选自甲基氢二氯硅烷，单-、二-和三甲基氯硅烷，具有相同或不同的大于2个碳原子的烷基的正硅酸四烷基酯，这些正硅酸四烷基酯的水解产品，具有相同或不同烷基和烷氧基的烷基烷氧基硅烷，和还具有一个或多个选自羟基、羧基、乙烯基、缩水甘油基、氨基和氨烷基的官能基团的上述硅烷或硅烷衍生物。

同时，极特别优选的是，将由具有 TS-1 结构的钛疏水硅沸石 (Titan silicalite) 和二氧化硅粘结剂生产的模制品形式的氧化物材料与溶解在合适无水溶剂中的 3-氨丙基三乙氧基硅烷反应。

该新催化剂优选用于固定床中。堆积或结构化填充和薄膜催化剂是可使用的其它形式的例子。

这种新的优选使用的非均相沸石催化剂通常可通过任何合适的方法在该新方法中再生。这些方法描述于例如 DE-A 100 15 246.5 中。该文献在这里作为参考引入本发明中。

通常，所有合适的烯化氧都可用于本发明方法中。特别是具有结构 $R_1R_2COCR_3R_4$ 的那些烯化氧是优选的。这里 R_1 至 R_4 是相同或不同的，并各自为氢、甲基或乙基。特别优选使用 2 至 4 个碳原子的烯化氧，因此优选使用环氧乙烷。

因此本发明还涉及一种如上所述的方法，其中使用的烯化氧为环氧乙烷。

这里，烯化氧一般可通过任何合适的方法制备并用于本发明方法中。这些方法是现有技术的一部分并且例如详细描述于 Ullmann's

Enzycolpädie der Technischen Chemie (第5版)中。此外,制备烯化氧,特别是环氧丙烷的方法,可参考例如 PCT/EP99/05740 和 DE-A 100 15 246.5 中描述的方法,其全部内容这里引入本发明中作为参考。

在优选的实施方案中,本发明用作起始物质的烯化氧通过相应的链烯与过氧化氢、含氧气体或纯氧气反应制备。

因此,本发明还涉及一种如上所述的方法,其中烯化氧通过链烯与过氧化氢反应制备。

例如若用环氧丙烷作为起始物质,则它优选通过丙烯与过氧化氢反应制备。与过氧化氢的反应更优选在催化剂存在下进行,该催化剂优选为非均相催化剂,更优选为具有沸石结构的催化剂。对于可能的沸石结构,可参考上述结构。特别优选的催化剂的一个例子是具有结构 TS-1 的一种催化剂。对此,可参考上述 PCT/EP99/05740 和 DE-A 100 15 246.5。

对于优选使用的环氧乙烷的制备方法,可参考 Ullmann's Enzycolpädie der Technischen Chemie。

若单链烷醇胺为本发明方法中优选要制备的,则可将来自反应空间的产品流(该产品流除了单链烷醇胺外还可能含有二链烷醇胺和/或三链烷醇胺以及氨和水)加入到用于分离混合物的一个或多个分离的阶段中。在优选的实施方案中,优选通过蒸馏首先分离出低沸点组分如氨和水,然后若需要将单链烷醇胺从二链烷醇胺和/或三链烷醇胺中分离出来。这里蒸馏可通过任何合适的方法进行。

单-、二-和三链烷醇胺可通过常规方法分离出来。优选蒸馏方法,但还可使用液/液萃取或通过分离膜分离。

然后可将分离出的组分如氨或水循环到用于优选制备单链烷醇胺的方法中。分离出的单链烷醇胺可作为所需产品或可将其全部或部分加入到用于优选制备二-或三-链烷醇胺和其中单链烷醇胺用作起始物质的方法中。

若优选在本发明方法中制备二链烷醇胺,则可将来自反应空间的产品流(该产品流除了二链烷醇胺外还可能含有单链烷醇胺和/或三链烷醇胺以及氨和水)加入到用于分离混合物的一个或多个分离的阶段中。在优选的

实施方案中，同样首先优选通过蒸馏分离出低沸点组分如氨和水，然后若需要将二链烷醇胺从单链烷醇胺和/或三链烷醇胺中分离出来。同样这里蒸馏可通过任何合适的方法进行。

然后可将分离出的组分如单链烷醇胺、氨或水循环到用于优选制备二链烷醇胺的方法中。分离出的二链烷醇胺可作为所需产品或可将其全部或部分加入到用于优选制备三链烷醇胺和其中二链烷醇胺用作起始物质的方法中。

若优选在本发明方法中制备三链烷醇胺，则可将来自反应空间的产品流（该产品流除了三链烷醇胺外还可能含有单链烷醇胺和/或二链烷醇胺以及氨和水）加入到用于分离混合物的一个或多个分离的阶段中。在优选的实施方案中，同样首先优选通过蒸馏分离出低沸点组分如水和氨，然后若需要将三链烷醇胺从单链烷醇胺和/或二链烷醇胺中分离出来。同样这里蒸馏可通过任何合适的方法进行。

然后可将分离出的组分如单链烷醇胺、二链烷醇胺、氨或水循环到用于优选制备三链烷醇胺的方法中。分离出的单链烷醇胺还可加入到用于优选制备二链烷醇胺和其中单链烷醇胺用作起始物质的方法中。

单-、二-和三链烷醇胺可通过常规方法分离出来。优选蒸馏方法，但还可使用液/液萃取或通过膜的分离。

除其它优点以外，本发明通过调节反应空间中的温度范围控制各种链烷醇胺在产品谱中的分布的一个优点特别为，该方法可比现有技术中描述的方法更明显灵活地设计。尽管现有技术中将相应的方法或催化剂进行优化，由此可以特定收率制备单链烷醇胺或二链烷醇胺或三链烷醇胺，但本发明方法，特别通过特定的温度调节，优选与调节起始物质氨和烯化氧的摩尔比结合，使这样一种工艺成为可能，即在该工艺中优选首先在第一方法阶段在相同的催化剂存在下在单一反应空间制备单-或二-或三-链烷醇胺，并通过本发明调节优选在第二方法阶段制备与优选在第一方法阶段中制备的链烷醇胺不同的链烷醇胺。

借助这种灵活工艺，例如可以可变方式回应客户的需求，并使方法适

应变化的市场条件，而无大的费用。

因此，本发明还涉及一种上述方法，其中

(i) 在第一方法阶段，选择性制备单链烷醇胺或二链烷醇胺或三链烷醇胺，和

(ii) 在第二方法阶段，在相同的反应空间中在相同的催化剂存在下，通过调节反应空间中的温度范围，和若需要另外通过氨与烯化氧的摩尔比，将在第二方法阶段的产品选择性变为与第一方法阶段的不同。

当然，该方法的这一实施方案还包括这样的工艺，即其中在增加的至少一个方法阶段上，同样在相同的反应空间中和同样在相同的催化剂存在下，通过调节反应空间中的温度范围，和若需要另外通过氨与烯化氧的摩尔比，将在该增加的至少一个方法阶段的产品选择性变为与第二方法阶段的或通常与相应在前方法阶段的不同。

上面描述了通过其它的措施同样影响各种链烷醇胺在产品谱中的分布的另一些可能性，并且也可用于这里描述的灵活方法中。

在本发明方法中，单链烷醇胺通常在 20 至 250、优选 40 至 230、特别优选 70 至 160 巴的条件下制备。通入反应空间的氨流的温度以及烯化氧流的温度通常为 20 至 200℃、优选 50 至 150℃、特别优选 60 至 140℃。这里，氨与烯化氧的摩尔比通常为 100 至 7，优选 40 至 7、特别优选 20 至 7。此外，反应空间中的最高温度通常低于 200℃，优选 20 至 180℃、更优选 50 至 150℃、特别优选 60 至 130℃。

在本发明方法中，二链烷醇胺通常在 20 至 250、优选 40 至 230、特别优选 70 至 160 巴的条件下制备。通入反应空间的氨流的温度以及烯化氧流的温度通常为 20 至 180℃、优选 40 至 150℃、特别优选 60 至 140℃。这里，氨与烯化氧的摩尔比通常为 10 至 2，优选 8 至 2、特别优选 7 至 2。此外，反应空间中的最高温度通常为 70 至 200℃，优选 75 至 150℃、特别优选 80 至 140℃。

在本发明方法中，三链烷醇胺通常在 5 至 250、优选 20 至 230、特别优选 40 至 160 巴的条件下制备。通入反应空间的氨流的温度以及烯化氧流

的温度通常为 20 至 180℃、优选 40 至 150℃、特别优选 60 至 140℃。这里，氨与烯化氧的摩尔比通常为 10 至 0.3，优选 8 至 0.3、特别优选 6 至 0.3。此外，反应空间中的最高温度通常低于 400℃，优选 75 至 400℃、进一步优选 90 至 400℃、特别优选 100 至 400℃。

此工艺对于如上所述的并可用作起始物质的所有烯化氧基本上都可进行。对于本发明，优选使用的起始物质为环氧乙烷。

因此，本发明涉及一种如上所述的工艺，其中

(i) 在第一方法阶段，选择性制备单乙醇胺或二乙醇胺或三乙醇胺，和

(ii) 在第二方法阶段在相同的反应空间中在相同的催化剂存在下，通过调节反应空间中的温度范围，和若需要另外通过氨与环氧乙烷的摩尔比，将在第二方法阶段的产品选择性变为与第一方法阶段的不同。

与本发明方法的这一实施方案相关，其中在第一方法阶段，选择性制备单乙醇胺或二乙醇胺或三乙醇胺，和在第二方法阶段在相同的反应空间中在相同的催化剂存在下，通过调节反应空间中的温度范围，和若需要另外通过氨与环氧乙烷的摩尔比，将在第二方法阶段的产品选择性变为与第一方法阶段的不同。术语“选择性”按如下使用：

- 当在产品谱中存在大于 65 重量%的单乙醇胺时，为选择性地制备了所需的产品单乙醇胺；

- 当在产品谱中存在大于 35 重量%的二乙醇胺时，为选择性地制备了所需的产品二乙醇胺；

- 当在产品谱中存在大于 35 重量%的三乙醇胺时，为选择性地制备了所需的产品三乙醇胺。

数据(重量%) 在每一情况下按制备的乙醇胺的总重量计。

因此，本发明还涉及一种如上所述的方法，其中

(a) 在(i)中形成大于 65 重量%的单乙醇胺并在(ii)中形成大于 35 重量%的二-或三乙醇胺，或

(b) 在(i)中形成大于 35 重量%的二-或三乙醇胺并在(ii)中形成大于 65 重量%的单乙醇胺，

在每一情况下，按单-、二-和三乙醇胺的总重量计。

对于本发明工艺，应注意选取的压力应使流体反应混合物以单一相存在而不存在气相。基于热力学，产生的最小压力为反应混合物在相应温度下的蒸气压，即所述最小压力取决于组分的浓度和各反应器部分的温度。

反应器在其总体积中在单一压力下操作是有利的但不是必须的。此外，例如是可能的具有降低系统压力的部分是可能的并且容易实现，最低压力通过热力学，例如通过最低沸点组分在热点温度下在反应混合物中的浓度确定。

若单乙醇胺在本发明方法中，例如在第一方法阶段制备，则通常使用压力 20 至 250、优选 40 至 230、特别优选 70 至 160 巴。反应介质在反应器中的停留时间通常为 2 至 60，优选 5 至 20 分钟。氨与环氧乙烷的摩尔比通常为 5 至 100、优选 5 至 40、更优选 5 至 20，Mol。这里使用通常为 0 至 100℃，优选 0 至 80℃，更优选 0 至 30℃ 的温度梯度，即反应空间中的最高温度与未混合的起始物质的温度差。

若在第二方法阶段在相同的反应空间中在相同的催化剂存在下选择性制备二乙醇胺，则在制备单乙醇胺时所选取的压力范围和停留时间下取通常为 50 至 120℃，优选 60 至 100℃ 的温度梯度。

若在第二方法阶段在相同的反应空间中在相同的催化剂存在下选择性制备三乙醇胺，则在制备单乙醇胺和/或二乙醇胺时所选取的压力范围和停留时间下，取通常为 70 至 300℃ 的温度梯度。

这里用所述反应参数描述的反应相应于本发明优选使用的无反混管式反应器，但也可适用于或转移至同样可使用的搅拌釜或形成阶式搅拌釜组的搅拌釜排列。

当然，本发明方法不限于其中反应在单一反应空间中进行的实施方案。通过调节反应空间中的温度范围控制各种链烷醇胺在产品谱中的分布也适用于所有可能的工艺。这些工艺还包括这样的方法，即其中在第一方法阶段在第一反应空间中在第一催化剂存在下通过烯化氧与氨反应制备链烷醇胺，并将获得的链烷醇胺在第二方法阶段在第二反应空间中进一步反应。

此外，第三方法阶段和一般讲任何所需数量的进一步方法阶段也可接在第二方法阶段之后。

对于根据本发明在第一方法阶段制备的链烷醇胺在第二或进一步的方法阶段的进一步反应，链烷醇胺可进行的所有反应通常都是可能的。

本发明方法的优选工艺包括其中将烯化氧在第一方法阶段在第一反应空间中在第一催化剂存在下与氨反应得到单链烷醇胺，并将在第一方法阶段获得的单链烷醇胺在第二方法阶段在第二反应空间中与烯化氧反应得到二链烷醇胺和/或三链烷醇胺的那些工艺。这里，可将单乙醇胺在第二方法阶段与用于第一方法阶段的相同烯化氧反应。按照这种方式，可以制备对称的二-或三链烷醇胺。也可将单乙醇胺在第二方法阶段与不同于第一方法阶段中使用的烯化氧反应。例如，若在第二方法阶段相应制备不对称二链烷醇胺，则可将其接着在第三方法阶段与在第一和/或第二方法阶段中使用的相同或不同烯化氧反应。还可以例如在第一方法阶段制备对称二链烷醇胺并将其在第二方法阶段与烯化氧反应，其中在第二方法阶段使用的烯化氧与第一方法阶段使用的烯化氧相同或不同。尽管一般在第二方法阶段反应可在无催化剂下进行，但特别优选在与第一方法阶段中使用的催化剂相同或不同的第二催化剂存在下进行反应。

在本发明方法的特别优选的实施方案中，单链烷醇胺通过烯化氧与氨在第一方法阶段在第一反应空间中在第一催化剂存在下反应而制备。将如此获得的单链烷醇胺从产品混合物中分离出来并在第二方法阶段与用于第一方法阶段相同的烯化氧反应，由此得到二链烷醇胺。

因此，本发明涉及一种如上所述的方法，该方法涉及如下方法 II 且其中

- (I) 通过氨与烯化氧在第一方法阶段在第一反应空间中在第一催化剂存在下反应选择性制备单链烷醇胺，其中获得包括单链烷醇胺的混合物，
- (II) 在分离阶段从自(I)获得的混合物中分离单链烷醇胺，和
- (III) 在第二方法阶段通过自(II)获得的单链烷醇胺与环氧乙烷在第二反应空间中在第二催化剂存在下反应选择性获得二链烷醇胺。

通过本发明调节反应空间中的温度范围控制各种链烷醇胺在产品谱中的分布这里可在(I)或(III), 或者(I)和(III)中进行。本发明调节优选同时在方法阶段(I)和方法阶段(III)中进行。

当然, 本实施方案还包括这样的工艺, 即其中在增设的至少一个方法阶段在另一反应空间中在另一可与(I)和(III)中相同或不同的催化剂存在下, 通过调节反应空间中的温度, 和若需要另外通过氨与烯化氧的摩尔比, 可将在增设的该至少一个方法阶段中的产品选择性变为与第二或通常与相应在其前的方法阶段的不同。

除了本发明温度的调节外, 上文描述了通过其它的措施例如通过各方法阶段的起始物质的摩尔比、压力或反应剂在反应空间中的停留时间影响链烷醇胺在产品谱中的分布。这些措施也可用于这里描述的方法 II 中。

此工艺基本上适用于上文介绍的并可用作起始物质的所有烯化氧。本发明优选使用的起始物质为环氧乙烷。

因此, 本发明还涉及一种如上所述方法 II, 其中

(I)通过氨与烯化氧在第一方法阶段在第一反应空间中在第一催化剂存在下反应, 选择性制备单乙醇胺, 其中得到含单乙醇胺的混合物,

(II) 在分离阶段从自(I)获得的混合物中分离单乙醇胺, 和

(III) 在第二方法阶段通过自(II)获得的单乙醇胺与环氧乙烷在第二反应空间中在第二催化剂存在下反应, 选择性获得二乙醇胺。

对于(I)和(III)中使用的催化剂, 这些催化剂可以是相互相同或不同的。对于一般和优选可使用的催化剂, 可参考上面的描述。

在本发明方法的该方案中, 单链烷醇胺通常在压力 20 至 250 巴、优选 40 至 230 巴、特别优选 70 至 160 巴下制备。通入反应空间的氨流的温度以及烯化氧流的温度通常为 20 至 200℃、优选 50 至 150℃、特别优选 60 至 140℃。氨与烯化氧的摩尔比通常为 100 至 7, 优选 40 至 7、特别优选 20 至 7。此外, 反应空间中的最高温度通常低于 200℃, 优选 20 至 180℃、更优选 50 至 150℃、特别优选 60 至 130℃。

根据(II)分离单链烷醇胺可在所有的合适的方法 II 中进行。优选首先从(I)获得的混合物中分离出沸点比单链烷醇胺低的组分,然后分离单链烷醇胺。这里所有分离优选通过蒸馏进行。低沸点组分,例如氨或水可在分离后循环入(I)中。

从自(I)获得的混合物通过蒸馏或精馏方法分离特别优选的单乙醇胺。

在第二反应阶段(III),将自(II)获得的单链烷醇胺与烯化氧反应。在本发明方法 II 中,该反应在压力通常 20 至 250 巴、优选 40 至 230 巴、特别优选 70 至 160 巴下进行。通入反应空间的单链烷醇胺流的温度以及烯化氧流的温度通常为 20 至 180℃、优选 40 至 150℃、特别优选 60 至 140℃。这里单链烷醇胺与烯化氧的摩尔比通常为 10 至 2,优选 8 至 2、特别优选 7 至 2。此外,反应空间中的最高温度通常为 70 至 200℃、更优选 75 至 150℃、特别优选 80 至 140℃。

在优选的实施方案中,在(I)中选择性制备单链烷醇胺并在(III)中选择性制备二链烷醇胺。在本发明方法(II)的该优选实施方案中,术语“选择性”按如下使用:

- 当在产品谱中存在大于 70 重量%的单链烷醇胺时,为选择性地制备了所需的产品单链烷醇胺;

- 当卸出料中二乙醇胺与三乙醇胺的重量比 ≥ 2.5 时,为选择性地制备了所需的产品二链烷醇胺;

数据(重量%)在每一情况下基于(I)和(III)中制备的链烷醇胺的总重量。

因此,本发明还涉及一种如上所述方法 II,其中

(A) 在(I)中形成大于 70 重量%的单乙醇胺,和

(B) 在(III)的卸出料中二乙醇胺与三乙醇胺的重量比 ≥ 2.5

其中在每一情况下,按相应方法阶段的产品谱中单-、二-和三乙醇胺的总重量计。

若在本发明方法 II 中的第一方法阶段选择性制备单乙醇胺(选择性应理解为在(A)中定义的),则通常压力为 20 至 250 巴、优选 40 至 230 巴、

特别优选 70 至 160 巴。反应介质在反应器中的停留时间通常为 2 至 60 分钟、优选 5 至 20 分钟。氨与环氧乙烷的摩尔比通常为 5 至 100、优选 5 至 40、更优选 5 至 20 mol。这里温度梯度（即反应空间中的最高温度与未混合的起始物质的温度差）一般为 0 至 100℃，优选 0 至 80℃，更优选 0 至 30℃。

若在在第二方法阶段选择性制备二乙醇胺（选择性应理解为在(B)中定义的），则通常压力为 20 至 150 巴、特别优选 30 至 80 巴。反应介质在反应器中的停留时间通常为 1 至 60 分钟、特别优选 1 至 30 分钟，尤其是 2 至 10 分钟。氨与环氧乙烷的摩尔比通常为 20 至 3、优选 16 至 4、特别是 10 至 4。

这里，温度梯度，即反应空间中的最高温度与未混合的起始物质的温度差，通常为 0 至 150℃，优选 0 至 70℃，更优选 0 至 40℃。

上述对于压力、温度和停留时间的描述适于在管式反应器或流体连续流过的阶式搅拌釜组中进行的新方法 II 的实施方案。当使用其它反应器时本领域熟练技术人员可通过常规试验对其做相应修改。

在(III)中获得的二链烷醇胺可通过任何合适的方法从(III)中获得的产品混合物中分离。此分离优选通过蒸馏进行。

若在来自(III)的产品谱中存在单链烷醇胺，则在优选实施方案中可作为起始物质再循环入(III)中。

下面的实施例说明本发明，

实施例

实施例 1：制备催化剂 1

将 400 g 按照 DE-A 43 23 774.6 制备的具有结构 ZBM-10 的 pentasil 型沸石用筛目尺寸 1mm 的 Alexander 装置研磨。

然后将研磨的催化剂与 100g Plural® (购自 Condea)和 10 g 甲酸一起捏合，加入 400 ml 水。经捏合时间 60 分钟后，加入另外 100 ml 水。

经总捏合时间 75 分钟后,将该捏合料在挤出机中在 50 巴下加工得到 3 mm 挤出物

然后,将获得的物质在 120℃下干燥 16 小时,接着在空气中在 500℃下煅烧 16 小时。

实施例 2: 制备催化剂 2

在烧瓶中,将 16 g 3-氨丙基三乙氧基硅烷溶于在 3 埃分子筛上预干燥的 1000 ml 无水乙醇中,并加入实施例 1 的 100 g 催化剂。

将该物料在旋转蒸发器中在低速下充分混合 10 小时。然后蒸发溶剂。

将获得的物质以加热速率 2 °C/分加热至 550℃,接着在空气中在 550℃下煅烧 3 小时。

实施例 3: 制备催化剂 3

本实施例对应于 EP-A 0 941 986 的参考例 3,该专利这里引入本申请中作为参考。

实施例 4: 制备催化剂 4 (La/蒙脱石)

本实施例对应于 EP-A 0 652 207 的催化剂 E,该专利这里引入本申请中作为参考。

实施例 5-7: 制备乙醇胺

氨流的进料温度为 70℃。环氧乙烷流的温度为 25℃。按这样选取温度梯度:最陡温度升高出现在构成 5%反应区(等同于 5%反应体积)的反应器第一段。包括 2 至 7 个独立的恒温管段的下游管式反应器系统中的温度保持恒定在 90 至 160℃的所需温度下,该温度在各次实验中是一致的。

温度调节如上所述通过改变各冷却介质流的入口温度进行。在混合点并用在反应管内部的分别在各管段设置的两个热电偶测量温度。另外还测量管段的双夹套中的冷却介质的入口和出口温度。

将环氧乙烷和氨在 110 至 120 巴下通入内径 4 mm 和长度 3 m 的管式反应器中，停留时间为约 3.3 min。停留时间基于在反应条件下纯环氧乙烷和纯氨的密度计算，并按空管的体积计。

这里，将管反应器在每一情况下填充 15 g 表 I 中给出的催化剂。

借助通过围绕反应管的双夹套循环的恒温热油建立反应器的温度。

反应卸出料通过气相色谱分析，由此测得表 1 中给出的组成。

表 1

实施例	催化剂	摩尔比 NH ₃ /EO	温度 ℃	选择性 重量%		
				MEA	DEA	TEA
5	1	10	90	71	28	1
6	1	4	90	42	40	17
7	1	10	160	26	28	46

简写 EO、MEA、DEA 和 TEA 表示环氧乙烷、单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。选择性定义为链烷醇胺的重量%与总计形成的乙醇胺的重量%之比例。

实施例 8：灵活制备乙醇胺

本实施例按类似于实施例 5 至 7 进行，其中将水与 15% 氨的混合物用于代替催化剂。

表 2

实施例	催化剂	摩尔比 NH ₃ /EO	温度 ℃	选择性 重量%		
				MEA	DEA	TEA
11	水, 15 %	6	90	70	23	7
12	水, 15 %	6	130	38	37	25
13	水, 15 %	6	170	17	28	55

实施例 9 至 13: 选择性制备二乙醇胺

(a) 选择性制备单乙醇胺

将环氧乙烷和氨在 110 至 120 巴下通入具有内径 4 mm 和长度 3 m 的管式反应器中, 停留时间为约 3.3 min。停留时间基于在反应条件下纯环氧乙烷和纯氨的密度计算, 并按空管的体积计。

这里, 将管反应器在每一情况下填充 15 g 表 2 中给出的催化剂。

借助通过围绕反应管的双夹套循环的恒温热油建立反应器的温度, 进料温度为 70℃。

反应卸出料通过气相色谱分析, 由此测得表 3 中给出的组成。

表 3

实施例	催化剂	摩尔比 NH ₃ /EO	温度 ℃	选择性 重量%		
				MEA	DEA	TEA
9	Dowex® 50X8	60	100	92	8	0
10	4	25	95	90	10	0
C1	15 重量%水	10	100	60	30	10

将水加入氨流中以在含水氨流中达到水浓度 15 重量%。在其它其中未明确提及原料中存在水的实施例中, 使用无水氨。

简写 EO、MEA、DEA 和 TEA 表示环氧乙烷、单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。选择性定义为链烷醇胺的重量%与形成的乙醇胺的重量%之和的比例。

(b) 选择性制备二乙醇胺

将单乙醇胺与环氧乙烷在管式反应器中在固定床上反应。反应按照实施例 9 至 13 (a) 进行。

反应卸出料通过气相色谱分析, 由此测得表 4 中给出的组成。

表 4

实施例	催化剂	摩尔比 MEA/EO	温度 ℃	选择性/ 重量%	
				DEA	TEA
11	3	4	110	90	10
C2	自催化	4	110	86	14

C2 表示的比较例在不加入催化剂下进行。

(c) 将按照(a)选择性 MEA 合成方法与按照(b)选择性制备二乙醇胺的方法结合

表 5 给出在使用两个反应器的该结合方法中获得的实验结果。

表 5

实施例	催化剂 I	催化剂 II	温度 ℃ 反应器 1/2	选择性	
				DEA	TEA
12	Dowex® 50X8	3	100/110	91	9
13	4	3	95/110	91	9
C3	Dowex® 50X8	自催化	110/110	87	13