

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3832878号

(P3832878)

(45) 発行日 平成18年10月11日(2006.10.11)

(24) 登録日 平成18年7月28日(2006.7.28)

(51) Int. Cl.		F I	
CO7C 211/09	(2006.01)	CO7C 211/09	
BO1J 23/88	(2006.01)	BO1J 23/88	X
CO7C 209/16	(2006.01)	CO7C 209/16	
CO7B 61/00	(2006.01)	CO7B 61/00	300

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平7-199494	(73) 特許権者	595123069
(22) 出願日	平成7年8月4日(1995.8.4)		ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開平8-99937		BASF Aktiengesellschaft
(43) 公開日	平成8年4月16日(1996.4.16)		ドイツ連邦共和国 デー-67056 ルートビヒシャフェン(番地なし)
審査請求日	平成14年6月25日(2002.6.25)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	P4429547.2	(74) 代理人	100100354
(32) 優先日	平成6年8月19日(1994.8.19)		弁理士 江藤 聡明
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(72) 発明者	ライナー、ベッカー
			ドイツ、67098、バート、デュルクハイム、イム、ハーゼネック、22
			最終頁に続く

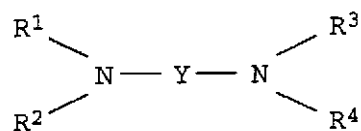
(54) 【発明の名称】 アミンの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 I

【化1】



(I),

で示され、式中

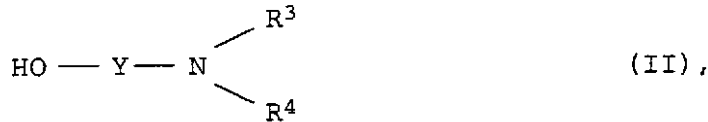
R¹、R²、R³、R⁴がメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル及びイソブチルを示し

、

R¹、R²が水素を示してもよく、YがC₁-C₄アルキルにより単一置換ないし5箇所置換されてもよいC₂-C₁₂アルキレン鎖をそれぞれ示すジアミンを、

一般式 I I

【化 2】



で示されるアミノアルコールと一般式 I I I

【化 3】



10

で示される窒素化合物（上記各式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および Y は上述の意味を有する。）から、1－400 bar の圧力で、水素を使用し、ジルコニウム、銅およびニッケル触媒の存在下に製造する方法であって、触媒的活性組成物が、酸素含有ジルコニウム化合物を ZrO_2 として計算した場合に 20－68.9 質量%、酸素含有銅化合物を CuO として計算した場合に 1－30 質量%、酸素含有ニッケル化合物を NiO として計算した場合に 30－70 質量%、酸素含有モリブデン化合物を MoO_3 として計算した場合に 0.1－5 質量%、酸素含有アルミニウムおよび／またはマンガン化合物をそれぞれ Al_2O_3 および MnO_2 として計算した場合に 0－10 質量% 含有し、そして反応を 155～180

20

【請求項 2】

反応を、155～170℃の温度及びアンモニアのアミノアルコールに対するモル比 10～40 で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

触媒的活性組成物が、酸素含有ニッケル化合物を NiO として計算した場合に 40－64.5 質量% 含有すること を特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

触媒的活性組成物が、酸素含有モリブデン化合物を、 MoO_3 として計算した場合に 0.5－3.5 質量% 含有すること を特徴とする請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 5】

触媒的活性組成物が、酸素含有ジルコニウム化合物を ZrO_2 として計算した場合に 25－49.5 質量% 含有すること を特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

触媒的活性組成物が、酸素含有銅化合物を CuO として計算した場合に 10－25 質量% 含有すること を特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

反応を 10－250 bar の圧力下で実施することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

反応を 30－220 bar の圧力下で実施することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、窒素化合物および水素を使用し、ジルコニウム、銅、ニッケル触媒の存在下に高温、高圧で、アミノアルコールを触媒的にアミノ化し、活性組成物が酸素含有のモリブデン化合物を包含するアミノ化の方法に関する。

【0002】

【従来技術】

ドイツ特許出願公開第 1953263 号公報には対応するアルコールの水素添加的アミノ化によるコバルト、ニッケルおよび銅を含有する触媒を使用してのアミンの製造法が開示

50

されている。これら触媒において、アルミニウムまたは二酸化シリコンが担体材料として使用される。これらの触媒を使用すると高温、高圧において良好な転化率を得ることが可能となる。この反応を低温、低圧で実施した場合は、転化率および選択性が大幅に下落することになる。

【0003】

ヨーロッパ特許出願公開第254335号公報には、アルコールの水素添加的アミノ化を行うための酸化アルミニウムまたは二酸化珪素上に担持されるNi-Co-Ru触媒が開示され、この触媒は活性組成物中に付加的にハロゲン化物を含有する。これらの触媒は200℃、55barにおいて、最大でも61%の収率を示すに過ぎない。

【0004】

更に米国特許第4151204にはアミノアルコールを製造するための触媒が開示され、この触媒はコバルト、ニッケルまたは銅、好ましくはニッケルまたはコバルトなどの金属を含有し、ニッケルまたはコバルトに対して添加されるジルコニウムのモル比が0.005:1-0.2:1となるように、少量のジルコニウムで非ドーブまたはドーブされてもよいとされる。ジルコニウムの含有率が高くなると生成物の分解などの二次的反應につながる。

【0005】

ヨーロッパ特許出願公開第382049号公報には、アルコールの水素添加的アミノ化に使用される触媒およびその方法が開示されている。これらの触媒は活性組成物に酸素含有ジルコニウム、銅、コバルトおよびニッケル化合物を含有し、良好な活性および選択性を示すが、改良を評価できる程の作業寿命を有していない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかるに、本発明は上記欠点を克服した新規ジアミン製造法を提供することをその課題とする。

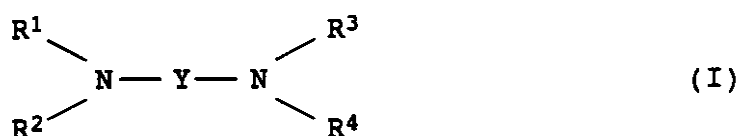
【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は、一般式I

【0008】

【化4】



で示され、式中

R¹、R²、R³、R⁴がC₁-C₂₀アルキル、C₃-C₁₂シクロアルキル、アリール、C₇-C₂₀アリールアルキルまたはC₇-C₂₀アルキルアリールを、または共同で(CH₂)_n-X-(CH₂)_mを示し、

R¹、R²が水素を示してもよく、

R⁵が水素、C₁-C₂₀アルキル、C₃-C₁₂シクロアルキル、アリール、C₇-C₂₀アリールアルキルまたはC₇-C₂₀アルキルアリールを、

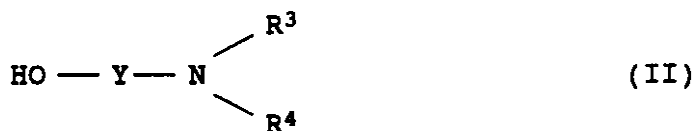
Xが酸素、CH₂、N-R⁵を、

Yが非置換もしくはC₁-C₄アルキルにより単一置換ないし5箇所置換されてもよいC₂-C₁₂アルキレン鎖を、

n、mが1-4の整数をそれぞれ示すジアミンを、一般式II

【0009】

【化5】



で示されるアミノアルコールと一般式 I I I

【0010】

【化6】



10

で示される窒素化合物（上記各式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 X 、 Y および n 、 m は上述の意味を有する。）から、 $80 - 250^\circ\text{C}$ 、 $1 - 400 \text{ bar}$ の圧力で、水素を使用し、ジルコニウム、銅およびニッケル触媒の存在下に製造する方法であって、触媒的活性組成物が、酸素含有ジルコニウム化合物を ZrO_2 として計算した場合に $20 - 85$ 重量%、酸素含有銅化合物を CuO として計算した場合に $1 - 30$ 重量%、酸素含有ニッケル化合物を NiO として計算した場合に $30 - 70$ 重量%、酸素含有モリブデン化合物を MoO_3 として計算した場合に $0.1 - 5$ 重量%、酸素含有アルミニウムおよび／またはマンガン化合物をそれぞれ Al_2O_3 および MnO_2 として計算した場合に $0 - 10$ 重量% 含有することを特徴とする、新規、高水準の製造法により解決されることが本発明者等により見出された。

20

【0011】

適するアミノアルコールは実質的にはすべての第一級および第二級脂肪族アミノアルコールである。本発明で使用されるアミノアルコールは線状、分岐状または環状であることができる。第二級アミノアルコールは第一級アミノアルコールと同様にアミノ化されたものである。従来より、アミノ化可能なアミノアルコールにおける炭素原子数の制限はない。

【0012】

アミノ化を行うために、例えば以下のアミノアルコールを好ましく使用することができる。すなわち、

30

N 、 N －ジメチルアミノエタノール、 N 、 N －ジエチルアミノエタノール、 N 、 N －ジ－ n －プロピルアミノエタノール、 N 、 N －ジ－イソ－プロピルアミノエタノール、 N 、 N －ジ－ n －ブチルアミノエタノール、 N 、 N －ジ－イソ－ブチルアミノエタノール、 N 、 N －ジ－ sec －ブチルアミノエタノール、 N 、 N －ジ－ tert －ブチルアミノエタノール、 N 、 N －ジメチルアミノプロパノール、 N 、 N －ジエチルアミノプロパノール、 N 、 N －ジ－ n －プロピルアミノプロパノール、 N 、 N －ジ－ iso －プロピルアミノプロパノール、 N 、 N －ジ－ n －ブチルアミノプロパノール、 N 、 N －ジ－ iso －ブチルアミノプロパノール、 N 、 N －ジ－ sec －ブチルアミノプロパノール、 N 、 N －ジ－ tert －ブチルアミノプロパノール、ジメチルアミノペンタン－4－オールおよびジエチルアミノペンタン－4－オール。

40

【0013】

アミノアルコールの水素添加的アミノ化における好ましいアミノ化剤にはアンモニアまたは第一級または第二級脂肪族または脂環式アミンがある。

【0014】

アンモニアをアミノ化剤として使用する場合、まずアルコールのヒドロキシル基を遊離アミノ基で代替する。この様に得られた第一級アミンを更にアルコールと反応させ、対応する第二級アミンを生成し、これらが更にアルコールと順次反応し、対応する相称的な第三級アミンを生成する。反応混合物の組成および使用反応条件、すなわち圧力、温度、反応時間により、この方法を必要に応じて第一級、第二級または第三級アミンの製造に使用す

50

ることができる。

【0015】

第一級または第二級アミンを、アンモニア同様アミノ化剤として使用することが可能である。

【0016】

アミノ化剤として、以下のモノアルキルアミンおよびジアルキルアミンを使用するのが好ましい。すなわち、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミンおよびシクロヘキシルアミン。

【0017】

アミノ化剤は、アミノ化されるアルコールのヒドロキシル基に対して理論量で使用可能である。しかしながら、過剰量のアミノ化剤、一般的にはアミノ化されるべきアルコールのヒドロキシル基1モルに対して5モル過剰より多く使用されると好ましい。特にアンモニアは、反応すべきアルコールのヒドロキシル基1モルあたり、一般的には1.5-250倍、好ましくは5-100倍、ことに10-50倍のモル過剰において使用するのが好ましい。アンモニアおよび第一級または第二級アミンの双方を大過剰とすることも可能である。

10

【0018】

水素を1モルのアルコール成分に対して一般的には5-400リットル（標準状態）、好ましくは50-200リットル（標準状態）で反応に給送することが好ましい。

20

【0019】

反応は一般的に付加的な溶媒を使用せずに実施するものである。室温において高粘度または固体状の高分子量出発化合物の反応において、反応条件下で不活性の溶媒、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、N-メチルピロリドンまたはエチレングリコールジメチルエーテルを使用することが有利である。

【0020】

一般的に80-250℃、好ましくは120-230℃、ことに好ましくは130-200℃で、通常1-400barで、好ましくは10-250barで、ことに30-200barで反応を実施する。

【0021】

更に高温、高全圧を使用することも可能である。一定温度における、アミノ化剤、アルコール成分および反応生成物の各部分圧力、および使用される溶媒の部分圧力の総和により得られる反応容器中の全圧を、水素により加圧し、望ましい反応圧力として設定すると有利である。

30

【0022】

本発明の方法において選択性を得るためには、反応容器中の触媒要素と不活性充填要素を混合、すなわち希釈することが有利となり得る。上述のような触媒製造における充填要素の割合は20-80容量部、ことに30-60容量部、特に40-50容量部である。

【0023】

実際には、一般的に反応は、好ましくは外部から加熱した固定台反応容器中に通常配置される触媒にアルコールとアミノ化剤を同時に給送し、所望の反応温度および所望の圧力で実施するものである。触媒上への空間速度は、触媒1リットル、一時間ごとにアルコールを一般的に0.02-3リットル、好ましくは0.05-2リットル、ことに好ましくは0.1-1.6リットル給送する。これらを反応容器に給送する以前に、好ましくは反応温度に反応体を加熱すると有利である。

40

【0024】

反応器は上方向流動方式または下方向流動方式のいずれにも操作することができる。すなわち反応器の底から上方へ、または上部から下方へのいずれにも反応体が反応器を通過することが可能である。この方法はバッチ式にも連続的にも実施可能であることは自明である。いずれの場合にも、過剰分のアミノ化剤を水素と共に循環させることができる。反応

50

における転化率が不十分な場合は、未反応の出発材料を同様に反応帯域に再使用することができる。

【0025】

好ましくは反応により得られた材料から圧力を除いた後、過剰のアミノ化剤および水素をここから除去し、生成したアミノ化生成物を蒸留、液体抽出または晶出により精製した。過剰のアミノ化剤および水素を反応帯域に再使用すると有利である。未反応または不完全に反応したアルコール成分に関しても同様のことが当てはまる。

【0026】

反応中に生成した反応水は転化の程度、反応割合、選択性および触媒寿命に一般的に悪影響を与えることはないので、生成物の蒸留処理にあたってのみ反応生成物から除去すると良い。

10

【0027】

通常、本発明で使用される触媒は非担持触媒の形態で使用されることが好ましく、担体を有する触媒とは異なり、触媒的活性組成物のみから構成される。非担持触媒は触媒的活性の微粉碎された組成物を反応容器に導入されるか、或は触媒的活性組成物を粉碎、成形助剤との混合、成形および熱処理の後に、例えば球形、シリンダー型、環状、らせん状などに成形された触媒要素として反応器に配置して使用される。

【0028】

本発明における触媒の触媒的活性組成物は酸素含有ジルコニウム化合物のみならず、酸素含有ニッケル化合物、銅化合物、モリブデン化合物も含有する。

20

【0029】

前述の濃度は、更に言及しない限りそれぞれ触媒の触媒的活性塊を基準とし、これ以降において触媒的活性塊とは、触媒の最終の加熱処理を行った後かつ水素による還元の前、触媒的活性成分、つまり触媒中のジルコニウム、ニッケル、銅およびモリブデンの、それぞれ ZrO_2 、 NiO 、 CuO 、 MoO_3 として計算した場合の塊の総和と定義する。

【0030】

一般的に本発明における触媒中の酸化ジルコニウム含有率は20－85重量%、ことに25－60重量%である。

【0031】

ほかの成分としてのニッケル、銅、モリブデンは触媒的活性組成物中に、通常15－80重量%、好ましくは30－70重量%、ことに50－70重量%の総量で存在する。

30

【0032】

好ましく使用される触媒の触媒的活性組成物は、酸素含有ジルコニウム化合物を20－85重量%、好ましくは25－60重量%、酸素含有銅化合物を1－30重量%、好ましくは10－25重量%、酸素含有ニッケル化合物を30－70重量%、好ましくは40－70重量%、ことに好ましくは45－60重量%、酸素含有モリブデン化合物を0.1－5重量%、好ましくは0.5－3.5重量%、酸素含有アルミニウムおよび／またはマンガン化合物を0－10重量%含有する。

【0033】

非担持触媒を製造するためにさまざまな方法が用いられ、例えば微粉末状の水酸化物、炭酸塩、酸化物、および／または他の、ジルコニウム、コバルト、ニッケル、銅の各成分の塩の混合物と水とを混合し、次いでこのように得られた組成物を押出し、加熱処理することにより得られる。

40

【0034】

しかしながら、本発明の触媒を製造するためには一般的には沈殿法が用いられる。従って、本発明の触媒は例えばコバルト、ニッケル、銅の成分をこれらの成分を含有する塩の水溶液から鉱物塩基により、難溶の酸素含有ジルコニウム化合物のスラリーの存在下に共沈させ、次いで得られた沈殿を洗浄、乾燥および焼することにより得られる。使用可能な難溶の酸素含有ジルコニウム化合物には、例えば二酸化ジルコニウム、酸化ジルコニウム水和物、磷酸ジルコニウム、硼酸ジルコニウム、珪酸ジルコニウムが挙げられる。難溶の

50

酸素含有ジルコニウム化合物は、これらの化合物の微粉末を激しく攪拌しながら水中に懸濁させることにより得られる。これらは鉍物塩基により、ジルコニウム塩の水溶液から難溶のジルコニウム化合物を沈殿させることにより有利に得られる。

【0035】

本発明による触媒は、そのあらゆる成分を共沈させることにより好ましく製造される。このため、触媒成分を含有する塩の水溶液を加熱し、沈殿が完了するまで、攪拌しながら水性鉍物塩基、ことにアルカリ金属塩基、例えば炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウムまたは水酸化カリウムを添加する。使用される塩の種類は一般的には臨界的ではない。この操作は第一に塩の水溶性に依存するため、これらの比較的高濃度の塩溶液を製造可能とするような良好な水溶性がその基準となる。個々の成分の塩を選択する場合、望ましくない沈殿を生じ、または錯体を形成して沈殿を遅らせたり阻止しないような、障害にならない陰イオンを有する塩を選択するべきであることは自明である。

10

【0036】

ことに有利な特性を有する本発明の触媒は、触媒のジルコニウム成分の一部を好ましくはジルコニウム塩水溶液から、水性鉍物塩基を添加して、沈殿装置中に別に沈殿させることにより得られる。このように得られた好ましくは新たに沈殿した酸化ジルコニウム水和物上に、上述のように共沈により触媒の残余のジルコニウム成分を他の触媒的活性成分とともに沈殿させることが可能である。この際、触媒的活性組成物中のジルコニウムの総量の、通常10-80重量%、好ましくは30-70重量%、ことに好ましくは40-60重量%を予備沈殿させるとことに有利である。

20

【0037】

この沈殿反応で得られる沈殿は、一般的に化学的に不均質であり、特に前記金属の酸化物、酸化物水和物、水酸化物、炭酸塩および不溶性かつ塩基性塩の混合物を含む。これらをエージング、つまり沈殿の後に、必要に応じて加熱または空気中を通過させながら一定時間放置することにより沈殿の濾過性能が向上する。

【0038】

これらの沈殿法により得られた沈殿を慣用の方法で本発明の触媒に加工する。洗浄の後、これらを一般的に80-200℃、好ましくは100-150℃で乾燥させ、次いでか焼する。か焼は一般的に300-800℃、好ましくは400-600℃、ことに450-550℃で行われる。

30

【0039】

か焼の後、触媒を粉碎により一定粒径と成すか、あるいは粉碎の後にこれをグラファイトまたはステアリン酸などの成形助剤と混合し、タブレット成形機で成形圧縮粉と成し、得られた圧縮粉を更に加熱処理することにより触媒の状態調整を行うのが有利である。この場合の加熱処理温度は、通常、か焼温度に対応する。

【0040】

このように得られた触媒は触媒的活性金属をこれらの酸素含有各化合物の混合物の形態、すなわちことに酸化物および混合酸化物として含有する。

【0041】

このように製造された触媒を貯蔵し、必要に応じて以下の様に操作する。すなわち、アルコールの水素添加的アミノ化用の触媒として使用する以前に通常はこれらを予備還元する。しかしながら、これら触媒は予備還元を行わずにも使用可能であり、この場合には反応容器中で水素の存在下に、水素添加的アミノ化の条件にて還元を行うものである。予備還元を行うには、一般的には触媒をまず150-200℃で、12-20時間、窒素/水素雰囲気下に置き、次いで水素雰囲気下で200-300℃で、更に24時間にわたり処理する。この予備還元において、触媒中に存在する酸素含有金属化合物の一部分が対応する金属に還元され、活性状態の触媒中の多種の酸素化合物と共に存在することになる。

40

【0042】

化合物I、II、III中の置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、X、Yおよび指数m、nはそれぞれ独立に以下の意味を有する。すなわち、

50

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は C_1-C_{20} アルキル、好ましくは C_1-C_8 アルキル、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*so-プロピル、*n*-ブチル、*i*so-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*i*so-ペンチル、*sec*-ペンチル、*neo*-ペンチル、1, 2-ジメチルプロピル、*n*-ヘキシル、*i*so-ヘキシル、*sec*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*i*so-ヘプチル、*n*-オクチル、*i*so-オクチル、2-エチルヘキシル、ことに好ましくは C_1-C_4 アルキル、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*so-プロピル、*n*-ブチル、*i*so-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、

C_3-C_{12} シクロアルキル、好ましくは C_3-C_8 シクロアルキル、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルおよびシクロオクチル、ことに好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシルおよびシクロオクチル、

10

アリール、例えばフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、2-アントリルおよび9-アントリル、好ましくはフェニル、1-ナフチルおよび2-ナフチル、ことに好ましくはフェニル、

C_7-C_{20} アルキルアリール、好ましくは C_7-C_{12} アルキルフェニル、例えば2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 5-ジメチルフェニル、2, 6-ジメチルフェニル、3, 4-ジメチルフェニル、3, 5-ジメチルフェニル、2, 3, 4-トリメチルフェニル、2, 3, 5-トリメチルフェニル、2, 3, 6-トリメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2-エチルフェニル、3-エチルフェニル、4-エチルフェニル、2-*n*-プロピルフェニル、3-*n*-プロピルフェニル、および4-*n*-プロピルフェニル、

20

C_7-C_{20} アリールアルキル、好ましくは C_7-C_{12} フェニルアルキル、例えばベンジル、1-フェネチル、2-フェネチル、1-フェニルプロピル、2-フェニルプロピル、3-フェニルプロピル、1-フェニルブチル、2-フェニルブチル、3-フェニルブチルおよび4-フェニルブチル、ことに好ましくはベンジル、1-フェネチルおよび2-フェネチルを示す。

【0043】

R^1 および R^2 は共同で $-(CH_2)_1-X-(CH_2)_m$ 基を形成しても良い。

【0044】

更に、 R^1 、 R^2 、 R^5 は水素を、

30

Xは酸素、 CH_2 、 $N-R^5$ を、

Yは非置換もしくは C_1-C_4 アルキルにより単一置換ないし5箇所置換されてもよい C_2-C_{12} アルキレン鎖、例えば $(CH_2)_2$ 、 $(CH_2)_3$ 、 $(CH_2)_4$ 、 $(CH_2)_5$ 、 $(CH_2)_6$ 、 $(CH_2)_7$ 、 $(CH_2)_8$ 、 $(CH_2)_9$ 、 $(CH_2)_{10}$ 、 $(CH_2)_{11}$ 、 $(CH_2)_{12}$ 、 $CH(CH_3)CH_2$ 、 $CH_2CH(CH_3)CH_2$ 、 $CH_2CH_2CH(CH_3)$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)$ 、好ましくは非置換もしくはメチルまたはエチルにより単一置換ないし3箇所置換されてもよい C_2-C_8 アルキレン鎖、例えば $(CH_2)_2$ 、 $(CH_2)_3$ 、 $(CH_2)_4$ 、 $(CH_2)_5$ 、 $(CH_2)_6$ 、 $(CH_2)_7$ 、 $(CH_2)_8$ 、 $CH(CH_3)CH_2$ 、 $CH_2CH(CH_3)CH_2$ 、 $CH_2CH_2CH(CH_3)$ および $CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)$ 、ことに好ましくは非置換もしくはメチルにより単一置換ないし3箇所置換されてもよい C_2-C_6 アルキレン鎖、例えば $(CH_2)_2$ 、 $(CH_2)_3$ 、 $(CH_2)_4$ 、 $(CH_2)_5$ 、 $(CH_2)_6$ 、 $CH(CH_3)CH_2$ 、 $CH_2CH(CH_3)CH_2$ 、 $CH_2CH_2CH(CH_3)$ および $CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)$ を示す。

40

【0045】

n 、 m は1-4の整数、好ましくは1-3の整数、ことに好ましくは1または2を表す。

【0046】

本発明により得られるジアミンは特に燃料添加物の製造の中間生成物（米国特許第3275554号明細書、ドイツ特許出願公開第2125039号、同第3611230号各公報）、界面活性剤、薬剤および農作物保護剤および加硫促進剤製造における中間生成物として適している。

50

【0047】

【実施例】

触媒の製造

触媒Aの製造

4.48%のNiO、1.52%のCuOおよび2.82%のZrO₂を含有する、硝酸ニッケル、硝酸銅および酢酸ジルコニウムの水溶液を、この溶液および炭酸ナトリウムの20%濃度水溶液を攪拌子付き混合容器中に、70℃で、ガラス電極を使用して測定したpH値が7.0に維持される様に一定に流し混合することにより、沈殿させた。

【0048】

得られた懸濁液を濾過し、フィルターケーキを濾液の導電率が約20μSとなるまで脱イオン水で洗浄した。後述の酸化物混合物を得るために未だ湿潤するフィルターケーキを十分なヘプタモリブデン酸アンモニウム塩中に導入した。次いで、フィルターケーキを乾燥炉または噴霧乾燥機中、150℃で乾燥させ、このように得られた水酸化物-炭酸塩混合物を500℃で4時間加熱処理した。

【0049】

得られた触媒は以下の組成を有した。

【0050】

NiO50重量%、CuO17重量%、MoO₃1.5重量%、ZrO₂31.5重量%。触媒粉をグラファイト3%と混合し、6×3mmのペレット状に成形した。ペレットは0.20ml/gの多孔性（吸水度により測定）および3500N/cm²の硬度を有した。

【0051】

実施例1

1-ジエチルアミノペンタン-4-オールのアミン

連続運転する高压反応器に700ミリリットルの触媒Aを充填した。ジエチルアミノペンタン-4-オールをアミノ化するために、以下の表に示す条件を設定し、同時に、記載の通りの粗生成物分析を得た（圧力定数200bar）。

【0052】

【表1】

温度 [℃]	空間速度 ^{*)}	アルコール：NH ₃ のモル比	転化率 [%]	選択性 ^{**)} [%]
180	0.42	1:20	97	80
180	0.84	1:20	91	90
170	0.42	1:20	84	90
170	0.62	1:20	68	93
160	0.31	1:20	70	94
160	0.2	1:20	73	94
165	0.2	1:20	78	90
165	0.2	1:10	68	82
165	0.2	1:30	82	91
165	0.2	1:40	83	92
165	0.2	1:5	65	63

*) 速度： アルコールkg/触媒リットル・時間

**) 選択性 = $\frac{\text{ジエチルアミノペンチルアミンの収量}}{\text{ジエチルアミノペンタノールの転化率}} \cdot 100$

30

40

50

【0053】

上記結果により、安定した条件下においては90%より大きい選択性が得られることがわかった。実験は総合で150日におよび実施され、この後に反応器から触媒を除去しても碎解の兆候は見られなかった。

【0054】

実施例 21-ジエチルアミノペンタン-4-オールのアミノ化のためのスケールアップ実験

連続運転する高圧反応器に60リットルの触媒Aを充填し、15リットル／時間でジエチルアミノペンタノールを、および40リットルのアンモニアを（モル比1：20に対応）、200bar、155-157℃で上方向流動方式で給送した。反応器から取り出され

た材料は所望の生成物の選択性91%を80%の転化率で得た。

フロントページの続き

- (72)発明者 フォルクマル、メンガー
ドイツ、67434、ノイシュタット、カイゼルシュトゥール、39
- (72)発明者 ヴォルフガング、ライフ
ドイツ、67227、フランケンタール、エルンストールトヴィヒーキルヒナーシュトラッセ
、2
- (72)発明者 アンドレアス、ヘネ
ドイツ、67433、ノイシュタット、アドルフ・コルピングーシュトラッセ、137アー

審査官 柿澤 恵子

- (56)参考文献 特開平02-233143 (JP, A)
特開昭55-139342 (JP, A)
特開昭49-011887 (JP, A)
特開昭48-085511 (JP, A)
特公昭47-041908 (JP, B1)
特開平08-176074 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C209/16
C07C211/09
B01J 23/88