



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01145301. X

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1220673C

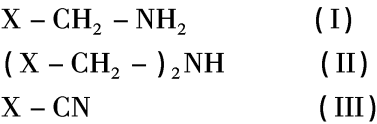
[22] 申请日 2001. 12. 31 [21] 申请号 01145301. X
[30] 优先权
[32] 2001. 1. 5 [33] DE [31] 10100314. 5
[71] 专利权人 巴斯福股份公司
地址 联邦德国路德维希港
[72] 发明人 J·皮费芬戈尔 M·胡尔曼
A·霍恩 F·樊可 F·奥尔巴啮
T·格拉啮
审查员 侯 曜

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 由腈制备仲胺的方法
[57] 摘要

本发明涉及由腈制备式 (II) 仲胺的方法, 其中 X 是 C₁₋₂₀ 烷基、C₂₋₂₀ 链烯基或 C₃₋₈ 环烷基, 它们可以未被取代或被以下基团取代: C₁₋₂₀ 烷基、C₃₋₈ 环烷基、C₄₋₂₀ 烷基环烷基、C₄₋₂₀ 环烷基烷基、C₂₋₂₀ 烷氧基烷基、C₆₋₁₄ 芳基、C₇₋₂₀ 烷基芳基、C₇₋₂₀ 芳烷基、C₁₋₂₀ 烷氧基、羟基、C₁₋₂₀ 羟烷基、氨基、C₁₋₂₀ 烷基氨基、C₂₋₂₀ 二烷基氨基、C₂₋₁₂ 链烯基氨基、C₃₋₈ 环烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、芳基 C₁₋₈ 烷基氨基、卤素、巯基、C₂₋₂₀ 链烯氧基、C₃₋₈ 环烷氧基、芳氧基和/或 C₂₋₈ 烷氧基羰基, 使式 (III) 的腈与氢气在 20 - 250℃ 和 60 - 350 巴下在含铑催化剂存在下反应, 该催化剂含有在载体上的基于催化剂总重量的 0.1 - 5 重量% Rh, 上述反应得到式 (I) 伯胺和式 (II) 仲胺的混合物, 然后使从所得混合物中分离出的至少一部分伯胺返回该反应中。



1. 一种制备式 (II) 的仲胺的方法,

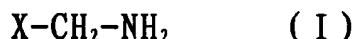


其中 X 是 C₁₋₂₀ 烷基、C₂₋₂₀ 链烯基或 C₃₋₈ 环烷基, 它们可以未被取代或被以下基团取代: C₁₋₂₀ 烷基、C₃₋₈ 环烷基、C₄₋₂₀ 烷基环烷基、C₄₋₂₀ 环烷基烷基、C₂₋₂₀ 烷氧基烷基、C₆₋₁₄ 芳基、C₇₋₂₀ 烷基芳基、C₇₋₂₀ 芳烷基、C₁₋₂₀ 烷氧基、羧基、C₁₋₂₀ 羧烷基、氨基、C₁₋₂₀ 烷基氨基、C₂₋₂₀ 二烷基氨基、C₂₋₁₂ 链烯基氨基、C₃₋₈ 环烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、芳基 C₁₋₈ 烷基氨基、卤素、巯基、C₂₋₂₀ 链烯氧基、C₃₋₈ 环烷氧基、芳氧基和/或 C₂₋₈ 烷氧基羰基,

其中使式 (III) 的腈与氢气在 20-250℃ 和 60-350 巴压力下在载体支持的含铑催化剂的存在下反应, 所述含铑催化剂含有基于催化剂总重量的 0.1-5 重量%Rh,



上述反应得到式 (I) 伯胺和式 (II) 仲胺的混合物,



然后使从反应所得混合物中分离出的至少一部分伯胺返回该反应中, 所述载体选自活性炭、碳化硅和金属氧化物, 作为金属氧化物选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氧化锌、氧化镁或其混合物, 它们可以任选地用碱金属氧化物和/或碱土金属氧化物掺杂。

2. 根据权利要求1的方法, 其中选择返回该反应的伯胺的量, 以使该量与在反应后存在的伯胺的量基本上相应。

3. 根据权利要求1的方法, 其中所述催化剂含有0.3-3重量%Rh作为唯一的活性组分。

4. 根据权利要求1的方法, 其中所述载体选自γ-氧化铝、二氧化硅、二氧化锆或氧化钛或其混合物。

5. 根据权利要求4的方法, 其中所述载体是 γ-Al₂O₃ 或 ZrO₂。

6. 根据权利要求1-5中任一项的方法, 其中X是具有至多2个取代基的直链C₁₋₆烷基。

7. 根据权利要求6的方法, 其中所述取代基是C₂₋₁₂二烷基氨基或OH。

8. 根据权利要求7的方法, 其中所述式(III)的腈是3-(二甲基氨基)丙腈, 并被转化成二(3-(二甲基氨基)丙基)胺和3-(二甲基氨基)丙基胺的混合物, 其中二(3-(二甲基氨基)丙基)胺被分离作为产物, 使至少一部分所形成的3-(二甲基氨基)丙基胺返回至反应中。

由腈制备仲胺的方法

发明领域

本发明涉及在铑催化剂上由腈制备仲胺的方法。

发明背景

在特定的铑催化剂上由腈制备仲胺的方法是公知的。

US 3117162 涉及腈的氢化反应，其中据述偶合反应被最小化。可以使用含铑的催化剂，在 1-50 大气压范围内的压力下进行氢化反应。例如，在碳上的 5% 铑用作催化剂。除了伯胺之外还制得仲胺，参见表 V。该反应在惰性溶剂中进行。

US 5574189 涉及通过腈的氢化反应制备胺。具体地是要制备仲胺。虽然主要描述了多金属催化剂，但是为了进行对比，也描述了含有在 Al_2O_3 上的 Rh 的催化剂，参见表 V。该反应在 500psi (34 巴) 下进行。制得了伯胺、仲胺和脂族叔胺。

发明概述

本发明的目的是提供一种通过选择腈与氢气在催化剂存在下以高产率和选择性制备仲胺的方法。

具体地说，要制备对称的仲胺。

我们发现该目的通过一种制备式 (II) 的仲胺的方法来实现，



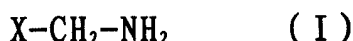
其中 X 是 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基或 C_{3-8} 环烷基，它们可以未被取代或被以下基团取代： C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 环烷基、 C_{4-20} 烷基环烷基、 C_{4-20} 环烷基烷基、 C_{2-20} 烷氧基烷基、 C_{6-14} 芳基、 C_{7-20} 烷基芳基、 C_{7-20} 芳烷基、 C_{1-20} 烷氧基、羟基、 C_{1-20} 羟烷基、氨基、 C_{1-20} 烷基氨基、 C_{2-20} 二烷基氨基、 C_{2-12} 链烯基氨基、 C_{3-8} 环烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、芳基 C_{1-8} 烷基

氨基、卤素、巯基、 C_{2-20} 链烯氧基、 C_{3-8} 环烷氧基、芳氧基和/或 C_{2-8} 烷氧基羰基，

其中使式 (III) 的腈与氢气在 20-250℃ 和 60-350 巴压力下在载体支持的含铑催化剂的存在下反应，所述含铑催化剂含有基于催化剂总重量的 0.1-5 重量%Rh，



上述反应得到式 (I) 伯胺和式 (II) 仲胺的混合物，



然后使从所得混合物中分离出的至少一部分伯胺返回该反应中。

发明详述

返回该反应的伯胺的量优选如此选择，使得该量与在反应后存在的伯胺的量基本上相应。这可以通过使用根据本发明的催化剂实现。

本发明的方法可以以高产率制备仲胺，特别是不会形成必须从该方法中除去的伯胺。

根据本发明，已发现使用如上定义的用于腈和氢气反应形成仲胺的催化剂还可以具有较长的操作寿命或催化剂的长期稳定性。

根据本发明所用的催化剂含有以催化剂总重量为基准的 0.1-5 重量%、优选 0.3-3 重量%、特别优选 0.5-1 重量%的铑。

此外，所述催化剂还可以含有以催化剂总重量为基准的 0.1-10 重量%、优选 0.1-5 重量%、特别优选 0.2-1 重量%的至少一种附加金属，该金属选自元素周期表的族 IB 和 VIII、铈和镧。可以使用一种附加金属或多种附加金属的混合物。在这种情况下，优选铜、铂、钯及其混合物，特别优选铂。

Rh 优选是在催化剂中存在的唯一活性组分。所述催化剂特别优选包括在载体上的 Rh。

作为载体，可以使用所有公知的合适的载体。例如，所述载体可以选自活性炭、碳化硅和金属氧化物。作为金属氧化物，优选使用沸

石、氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氧化锌、氧化镁或其混合物，它们可以任选地用碱金属氧化物和/或碱土金属氧化物掺杂。特别优选的是使用 γ -氧化铝、二氧化硅、二氧化锆或氧化钛或其混合物，特别是 γ - Al_2O_3 和 ZrO_2 。载体可以以任何形式使用，例如作为挤出物、粒料或片剂。

特别优选在 γ - Al_2O_3 或 ZrO_2 载体上的含有约0.5-1.0重量%Rh的催化剂，基于催化剂的总重量。

所述催化剂可以通过公知的方法制备，例如通过用所用金属的化合物的溶液浸渍载体。

载体可以例如用金属前体涂覆。合适的金属前体是金属盐，例如铑的硝酸盐、亚硝酰基硝酸盐、卤化物、碳酸盐、羧酸盐、乙酰丙酮化物、含氯配合物、亚硝酸基配合物和胺配合物。优选硝酸盐、氯化物、含氯配合物和胺配合物，特别是硝酸盐。前体的施用优选通过浸渍来进行。金属的前体（如果存在多种金属）可以同时或按照顺序施用。活性组分施用的顺序可以自由选择。

优选铑盐在适宜溶剂中的溶液来浸渍载体材料，该溶剂优选水。在用含铑溶液浸渍载体材料时，溶液的用量可以计算，以使该量与该载体材料的约80-100%水吸收容量相应。然后选择铑在溶液中的浓度，以便达到载体材料与铑的所需装载量。浸渍后的载体材料在50-200℃、优选400-600℃下干燥。干燥可以用载体材料以动态或静态形式进行0.5-10小时，优选4-6小时。干燥后的催化剂的煅烧在300-800℃、优选100-140℃下进行，可以与催化剂相似地以动态或静态形式进行。煅烧后的催化剂必须在用于合成之前经过还原，这可以通过在将催化剂装入合成反应器之后用氢气在100-300℃、优选180-220℃下在大气压下处理2-20小时、优选8-14小时来实现。

制备本发明所用的催化剂的进一步方法是本领域技术人员公知的，包括汽相沉积、溅射和共沉淀。

所述催化剂的表面积、孔体积和孔径分布不是关键的，可以在宽范围内。

本发明发方法以间歇方式进行，或优选以连续方式进行，温度为20-250℃，优选50-200℃，特别优选100-140℃，压力为60-350巴，优选70-200巴，特别优选70-120巴，在压力装置中进行，例如高压釜或优选在管状反应器中进行。压力优选是在反应器中的氢气压力。当采用管状反应器时，所用的催化剂还可以存在于固定床中。

所述反应优选在液相中以向上流或向下流的方式进行，特别优选以向上流的方式。具体地说，优选在不使用氨的情况下进行所述反应。

基于所用的腈，在催化剂上的WHSV优选是0.1-2千克/小时，特别是约0.6千克/小时。可以将一部分液体反应产物（除伯胺之外）循环至反应中。

本发明的方法可以在不存在溶剂或存在溶剂下进行，溶剂例如是水、甲醇、乙醇、四氢呋喃、甲基叔丁基醚或N-甲基吡咯烷酮。式(III)的腈可以溶解于溶剂中。优选在不存在溶剂下进行所述反应。

在本发明方法中得到的式(I)和式(II)的胺可以从反应混合物中分离出来，并以公知的方式提纯，例如通过蒸馏。

例如，可以精制反应混合物以得到含有纯仲胺的物流和含有伯胺的物流，并将至少一部分含有伯胺的物流循环至合成过程中。循环的伯胺的量优选使得伯胺既不会累积，也不会反应混合物中耗尽。

在本发明方法中进行反应的腈具有式(III)的结构，



其中X是C₁₋₂₀烷基、C₂₋₂₀链烯基或C₃₋₈环烷基，它们可以未被取代或被以下基团取代：C₁₋₂₀烷基、C₃₋₈环烷基、C₄₋₂₀烷基环烷基、C₄₋₂₀环烷基烷基、C₂₋₂₀烷氧基烷基、C₆₋₁₄芳基、C₇₋₂₀烷基芳基、C₇₋₂₀芳烷基、C₁₋₂₀烷氧基、羟基、C₁₋₂₀羟烷基、氨基、C₁₋₂₀烷基氨基、C₂₋₂₀二烷基氨基、C₂₋₁₂链烯基氨基、C₃₋₈环烷基氨基、芳基氨基、二芳基氨基、芳基C₁₋₈烷基氨基、卤素、巯基、C₂₋₂₀链烯氧基、C₃₋₈环烷氧基、芳氧基和/或C₂₋₈烷氧基羰基。

X优选是C₁₋₁₂-、特别优选C₁₋₈-、特别是C₁₋₆-、尤其是C₁₋₄-烷基，其可以是支化的或未支化的，但优选是未支化的。例子是由1、2、3、

4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20个亚甲基单元构成的未支化的基团， $C(C)-C-C$ 、 $C-C(C)-C$ 、 $C-C(C)_2-C$ 作为结构单元。优选的结构单元是 C 、 $C-C$ 、 $C-C-C$ 、 $C-C-C-C$ 、 $C-C-C-C-C$ 、 $C-C(C)-C-C$ 、 $C-C(C)-C-C$ 、 $C-C-C(CN)-C-C-C$ ，特别优选 C 、 $C-C$ 、 $C-C-C$ 、 $C-C-C-C$ 。

如上所述，X 可以被取代。在这种情况下，取代基的数目可以至多为在 X 中可被替代的氢原子的数目。与基团的类型无关，可以存在1-5个、优选1-3个、特别是0、1或2个取代基。可能的取代基是：

- C_{1-20} 烷氧基，优选 C_{1-8} 烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、仲戊氧基、新戊氧基、1,2-二甲基丙氧基、正己氧基、异己氧基、仲己氧基、正庚氧基、异庚氧基、正辛氧基、异辛氧基，特别优选 C_{1-4} 烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基和叔丁氧基，

- 羟基，

- C_{1-20} 羟烷基，优选 C_{1-8} 羟烷基，特别优选 C_{1-4} 羟烷基，例如羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、2-羟基-2-丙基和3-羟基正丙基，

- 氨基，

- C_{1-20} 烷基氨基，优选 C_{1-8} 烷基氨基，特别优选 C_{1-4} 烷基氨基，例如甲基氨基、或相应的氨基烷基、1-氨基乙基、2-氨基乙基、2-氨基正丙基和3-氨基正丙基，

- C_{2-20} 二烷基氨基，优选 C_{2-12} 二烷基氨基，特别是 C_{2-8} 二烷基氨基，例如 N,N-二甲基氨基、N,N-二乙基氨基、N,N-二丙基氨基、N,N-二(1-甲基乙基)氨基、N,N-二丁基氨基、N,N-二(1-甲基丙基)氨基、N,N-二(2-甲基丙基)氨基、N,N-二(1,1-二甲基乙基)氨基、N-乙基-N-甲基氨基、N-甲基-N-丙基氨基、N-甲基-N-(1-甲基乙基)氨基、N-丁基-N-甲基氨基、N-甲基-N-(1-甲基丙基)氨基、N-甲基-N-(2-甲基丙基)氨基、N-(1,1-二甲基乙基)-N-甲基氨基、N-乙基-N-丙基氨基、N-乙基-N-(1-甲基乙基)氨基、N-丁基-N-乙基氨基、N-乙基-N-(1-甲基丙基)

氨基、N-乙基-N-(2-甲基丙基)氨基、N-乙基-N-(1,1-二甲基乙基)氨基、N-(1-甲基乙基)-N-丙基氨基、N-丁基-N-丙基氨基、N-(1-甲基丙基)-N-丙基氨基、N-(1-甲基丙基)-N-丙基氨基、N-(2-甲基丙基)-N-丙基氨基、N-(1,1-二甲基乙基)-N-丙基氨基、N-丁基-N-(1-甲基乙基)氨基、N-(1-甲基乙基)-N-(1-甲基丙基)氨基、N-(1-甲基乙基)-N-(1-甲基丙基)氨基、N-(1-甲基乙基)-N-(2-甲基丙基)氨基、N-(1,1-二甲基乙基)-N-(1-甲基乙基)氨基、N-丁基-N-(1-甲基丙基)氨基、N-丁基-N-(2-甲基丙基)氨基、N-丁基-N-(1,1-二甲基乙基)氨基、N-(1-甲基丙基)-N-(2-甲基丙基)氨基、N-(1,1-二甲基乙基)-N-(1-甲基丙基)氨基、和 N-(1,1-二甲基乙基)-N-(2-甲基丙基)氨基,

- C_{3-12} 氮杂环烷基, 优选 C_{3-8} 氮杂环烷基, 特别优选 C_{5-8} 氮杂环烷基, 例如吡咯啉、哌啶、六氢化氮杂、哌嗪、N-烷基哌嗪和吗啉,

- C_{3-8} 环烷基氨基, 例如环丙基氨基、环丁基氨基、环戊基氨基、环己基氨基、环庚基氨基和环辛基氨基, 优选环戊基氨基、环己基氨基、和环辛基氨基, 特别优选环戊基氨基和环己基氨基,

- C_{3-8} 二环烷基氨基,

- 芳基氨基, 例如苯基氨基、1-萘基氨基、和 2-萘基氨基, 优选苯基氨基,

- 芳基- C_{1-8} 烷基氨基, 优选苯基- C_{1-8} 烷基氨基, 特别优选苯基- C_{1-4} 烷基氨基, 例如苯基甲基氨基和苯基乙基氨基,

- 卤素, 优选氟、氯和溴, 特别优选氟和氯,

- 巯基,

- C_{2-20} 氧杂环烷基, 优选 C_{2-8} 氧杂环烷基, 特别优选 C_{2-8} 氧杂环烷基例如 2-四氢呋喃基、3-四氢呋喃基、2-呋喃基和 3-呋喃基,

- C_{3-8} 环烷氧基, 例如环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基、环庚氧基和环辛氧基, 优选环戊氧基、环己氧基, 特别优选环戊氧基和环己氧基,

- 芳氧基, 例如苯氧基、1-萘氧基和 2-萘氧基, 优选苯氧基。

优选有 0、1 或 2 个取代基，它们是 OH 或 C_{2-12} -、优选 C_{2-6} -、特别是 C_{2-4} -二烷基氨基。特别是，取代基是二甲基氨基或 OH。

优选的式 (III) 腈是乙腈、丙腈、异丙腈、丁腈、戊腈、戊烯腈、烯腈、3-羟基丙腈、3-甲氧基丙腈、3-乙氧基丙腈、3-异丙氧基丙腈、3-环己氧基丙腈、2-甲基-3-羟基丙腈、3-甲氧基-2-甲基丙腈、3-乙氧基-2-甲基丙腈、2-甲基-3-丙氧基丙腈、3-异丙氧基-2-甲基丙腈、3-环己氧基-2-甲基丙腈、3-甲基-3-羟基丙腈、3-甲氧基-3-甲基丙腈、3-乙氧基-3-甲基丙腈、3-甲基-3-丙氧基丙腈、3-异丙氧基-3-甲基丙腈、3-环己氧基-3-甲基丙腈、3-氨基丙腈、3-甲基氨基丙腈、3-二甲基氨基丙腈、3-乙基氨基丙腈、3-二乙基氨基丙腈、3-丙基氨基丙腈、3-二丙基氨基丙腈、3-异丙基氨基丙腈、3-二异丙基氨基丙腈、3-环己基氨基丙腈、3-二环己基氨基丙腈、N-(氰基乙基)-N-甲基苯胺。特别优选 3-羟基丙腈、3-甲氧基丙腈、3-二甲基氨基丙腈、3-二乙基氨基丙腈、3-环己基氨基丙腈和 3-甲基氨基丙腈，特别是二氰基乙基醚、二氰基乙基胺、N-甲基二氰基乙基胺、N-乙基二氰基乙基胺、N-正丙基二氰基乙基胺、聚异丁烯腈、N-聚异丁烯氨基丙腈、三氰基乙基胺、5-氨基戊腈、5-甲基氨基戊腈、5-二甲基氨基戊腈、6-氨基己腈、6-甲基氨基己腈、6-甲基氨基己腈、5-氨基-4-甲基戊腈、5-甲基氨基-4-甲基戊腈、5-二甲基氨基-4-甲基戊腈、5-乙基氨基-4-甲基戊腈、5-二乙基氨基-4-甲基戊腈、5-氨基-2-甲基戊腈、5-甲基氨基-2-甲基戊腈、5-二甲基氨基-2-戊腈、5-乙基氨基-2-甲基戊腈、5-二乙基氨基-2-甲基戊腈、4-氰基辛二腈、丙烯腈。

特别优选己二腈、3-二甲基氨基丙腈 (DMAPN) 和 3-羟基丙腈，特别是 DMAPN。

仲胺，优选是二-DMAPA，可以用作环氧树脂的硬化剂、聚氨酯的催化剂、制备季铵化合物的中间体、增塑剂、耐腐蚀剂、织物助剂、染料和乳化剂。多官能叔胺还用于生产塑料、离子交换剂、药物、作物保护剂和杀虫剂。

本发明通过以下实施例来说明。

实施例 1 (对比)

电加热的管状反应器的内径为 30 毫米,总长度为 2.0 米,配备有位于中心的直径为 12 毫米的热电偶,向所述反应器中加入 286 克(=500 毫升)催化剂和 450 毫升不锈钢填充材料的混合物。该催化剂含有在载体材料 γ - Al_2O_3 上的 1.0 重量%Rh,为挤出物的形式,挤出物的直径为 2 毫米,长度为 5-10 毫米。

在反应之前,通过纯氢气于 180℃在大气压下将催化剂还原 12 小时。

400 克/小时的 3-(二甲基氨基)丙腈(DMAPN)、1.5 千克/小时液体反应产物和 0.4 标准米³/小时的氢气按照从底部向上并流方向经过反应器。原料预热成 120℃的反应器上流。该反应器保持在 120℃下,总压力为 200 巴。

从反应器排出的混合物被冷却,一部分液体循环到反应器入口,其余的部分卸压至大气压。对反应器出料的气相色谱分析发现其含有 63 重量%的二(3-二甲基氨基丙基)胺(二-DMAPA)、29 重量%3-二甲基氨基丙基胺(DMAPA)、0.3 重量%DMAPN 和 7.7 重量%各种副产物。DMAPN 的转化率是 99.7%,基于所用 DMAPN 的二-DMAPA 选择性是 62%。

实施例 2 (对比)

重复进行实施例 1 的步骤,只是其中使用 595 克(=500 毫升)催化剂,它含有在载体材料 ZrO_2 上的 0.5 重量%Rh,该催化剂是环的形式,其直径为 7 毫米,孔径为 3 毫米,厚度为 3 毫米。

300 克/小时的 3-(二甲基氨基)丙腈(DMAPN)、2.5 千克/小时液体反应产物和 0.4 标准米³/小时的氢气按照从底部向上并流方向经过反应器。该反应器在 130℃和总压力 200 巴下操作。所得的反应产物含有 69 重量%的二(3-二甲基氨基丙基)胺(二-DMAPA)、26 重量%3-二甲基氨基丙基胺(DMAPA)、0.9 重量%DMAPN 和 4.1 重量%各种副产物。DMAPN 的转化率是 99.1%。

实施例 3

300 克/小时的 3-(二甲基氨基)丙腈 (DMAPN)、125 克/小时回收的二甲基氨基丙基胺 (DMAPA)、1.5 千克/小时液体反应产物和 0.4 标准米³/小时的氢气按照从底部向上并流方向经过实施例 1 的反应器。该反应器在 140℃ 和总压力 100 巴下操作。所得的反应产物含有 54 重量%的二(3-二甲基氨基丙基)胺 (二-DMAPA)、35 重量%3-二甲基氨基丙基胺 (DMAPA)、0.1 %DMAPN。以间歇方式蒸馏该产物混合物。在该常压蒸馏中所得的第一馏分是纯度为 99.5% 的 DMAPA, 蒸馏产率为 90%, 使该馏分返回合成过程中。然后, 在总压力 50mbar 下, 得到纯度为 99.2% 的二-DMAPA, 蒸馏产率是 88%。基于 DMAPN 的二-DMAPA 总摩尔产率 (包括蒸馏) 是约 67%。

实施例 4

电加热的管状反应器的内径为 20 毫米, 总长度为 0.31 米, 配备有位于中心的直径为 3 毫米的热电偶, 向所述反应器中加入 61 克 (=100 毫升) 催化剂。该催化剂含有在载体材料 γ -Al₂O₃ 上的 0.5 重量%Rh, 为薄挤出物的形式, 具有星形横截面, 长度为 5-10 毫米。

在反应之前, 通过纯氢气于 300℃ 在大气压下将催化剂还原 12 小时。

表 1 所示流量的 3-(二甲基氨基)丙腈 (DMAPN) 和二甲基氨基丙基胺 (DMAPA)、39 克/小时液体反应产物和 20 升/小时的氢气按照从底部向上并流方向经过反应器。该反应器保持在 120℃ 下, 总压力为 80 巴。

从反应器排出的混合物被冷却, 并卸压至大气压。由产物的气相色谱分析计算 DMAPN、DMAPA 和二-DMAPA 的产物流量, 如表 1 所示。

表 1 的数据显示在所述条件下, 可以得到 DMAPN 对 DMAPA 的进料比率, 其中 DMAPA 的余量实际上为 0 (表 1 的最后一列)。基于 DMAPN 的二-DMAPA 选择性在 90% 以上。

表 1

进料				出料			出料- 进料
DMAPN [g/h]	DMAPA [g/h]	DMAPN [g/h]	DMAPA [g/h]	DMAPN [g/h]	DMAPA [g/h]	Bis- DMAPA [g/h]	DMAPA [g/h]
19.0	20.3	48	52	0.23	18.9	18.8	-1.4
27.3	12.5	69	31	0.44	12.6	24.0	0.1
37.9	4.7	89	11	0.14	10.6	27.9	5.9