[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 217/42 (2006.01)
C07C 213/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410055828.3

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1310871C

[22] 申请日 2004.8.4
[21] 申请号 200410055828.3
[30] 优先权
[32] 2003. 8. 4 [33] US [31] 10/634516
[73] 专利权人 气体产品与化学公司
地址 美国宾夕法尼亚州
[72] 发明人 J·W·米彻尔 R·P·昂德伍德
M·E·福德 G·A·维达格
黎鸿昕
[56] 参考文献
CN1172818A 1998.2.11
CN1223255A 1999.7.21
CN1153184A 1997.7.2
EP0017651A1 1980.10.29
审查员 周 元

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 关立新 刘 冬

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

由氨基醚醇的选择性气相胺化制备 N－甲基化胺

[57] 摘要

一种使用含有铜和锌的催化剂通过气相胺化反应将氨基醚醇转化成氨基醚胺的方法。 所述催化剂还可以含有用作助催化剂的碱金属、碱土金属或镧系元素。

1. 一种将氨基醚醇转化成氨基醚胺的方法，该方法包括将催化剂与含有氨基醚醇和胺的气相混合物接触，所述催化剂含有氧化锌和锌盐中的至少一种以及氧化铜和铜盐中的至少一种，其中，氨基醚醇结构式为 $NR^1R^2R^3$，其中 R^1 和 R^2 各自独立地选自 H、C1-C10 烷基、C6-C10 芳基和 C6-C10 芳烷基，R^3 是既具有醚键又含有至少一个羟基的 C4-C10 烷基，胺的结构式为 NHR^4R^5，其中 R^4 和 R^5 各自独立地是 H、C1-C10 烷基、C6-C10 芳基或 C6-C10 芳烷基，其条件是 R^4 和 R^5 中不超过一个是 H，其中所述接触在 120－300℃温度下和 101-3549kPa 压力下进行。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中氨基醚醇是二甲基氨基乙氧基乙醇。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中氨是单烷基胺和/或二烷基胺。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中氨是一甲胺和/或二甲胺。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中以连续操作方式进行接触，包括使气相混合物通过催化剂。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中在 180－220℃温度下和 101-791kPa 压力下进行接触。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中在 377-653kPa 压力下进行接触。

8. 根据权利要求 1 的方法，其中在固定床管式反应器中进行接触。

9. 根据权利要求 1 的方法，其中催化剂中铜与锌的重量比为 0.3－6。

10. 根据权利要求 1 的方法，其中催化剂中铜与锌的重量比为 0.4－3。

11. 根据权利要求 1 的方法，其中催化剂还含有助催化剂，所述助催化剂含有碱金属、碱土金属、镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆和铽中的至少一种，基于催化剂总重量，助催化剂含量为 0.05－5 重量%。

12. 根据权利要求 11 的方法，其中，基于催化剂总重量，助催化剂含量为 0.2－2 重量%。

13. 根据权利要求 11 的方法，其中，基于催化剂总重量，助催化剂含量为 0.3－1.5 重量%。

14. 根据权利要求 11 的方法，其中，助催化剂含有钾、铷和铯中的至少一种。

15. 根据权利要求 11 的方法，其中，助催化剂含有镁、钙和锶中的至少一种。

16. 根据权利要求 11 的方法，其中，助催化剂含有镧、铈和镨中的至少一种。

17. 根据权利要求 11 的方法，其中，催化剂还含有 Al_2O_3 和 SiO_2 中的至少一种。

18. 根据权利要求 11 的方法，其中，所述方法还包括，在进行所述接触之前，在升温条件下用氢处理催化剂以活化催化剂。

1+. 根据权利要求 18 的方法，其中，通过催化剂与有机化合物的相互作用产生氢。

20. 权利要求 11 的方法，其中气相混合物还含有氢。

21. 一种将二甲基氨基乙氧基乙醇转化成氨基醚胺的方法，该方法包括:

将催化剂与氢气接触产生活化催化剂；和

将活化催化剂与含有二甲基氨基乙氧基乙醇并含有甲胺和二甲胺中的至少一种的气相混合物接触;

其中，基于催化剂总重量，所述催化剂含有下述含量的物料:

20－70 重量％氧化铜;

20－65 重量％氧化锌；和

0.3－1.5 重量％的钾和铯中的至少一种。

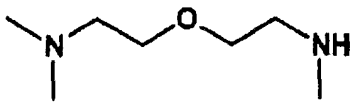
由氨基醚醇的选择性气相胺化制备N-甲基化胺

背景技术

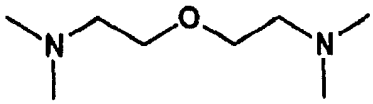
本发明涉及将氨基醚醇选择性转化为氨基醚胺的改进方法。所述氨基醚胺适合用作发泡催化剂和用于聚氨酯泡沫塑料的发泡催化剂前体。

叔胺催化剂已用于生产聚氨酯。叔胺催化剂能促进发泡(水与异氰酸酯反应产生二氧化碳)和胶凝(多元醇与异氰酸酯反应)，而且事实表明，叔胺催化剂能有效平衡发泡与胶凝反应，以便制得所需的产物。

典型的催化剂包括氨基醚胺，其两个具体实例是N,N,N'-三甲基双(氨基乙基)醚(TMAEE)和双(二甲基氨基乙基)醚(BDMAEE)。



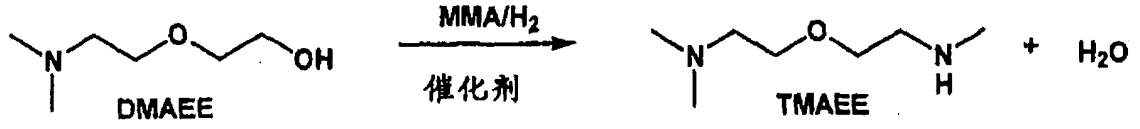
TMAEE

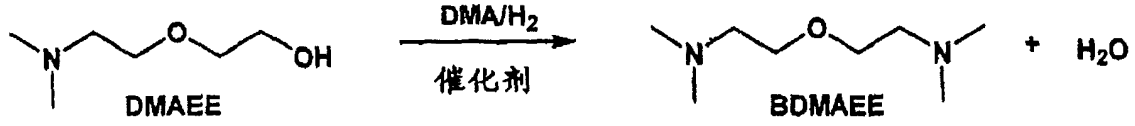


BDMAEE

BDMAEE是用于挠性模聚氨酯泡沫塑料的工业标准发泡催化剂。市场和管理驱动也造成了对无释放、不挥发性催化剂的需求。如US5874483和US6037496所述，由TMAEE可制得BDMAEE的不挥发活性官能化类似物。活性N-H基团提供了采用标准合成技术(例如，氨丙基化、甲氨酰乙基化、乙氧基化和丙氧基化)进行进一步官能化的位点。所得到的官能化氨基醚胺是有效的不挥发性发泡催化剂，其含有反应活性部位用于在聚合反应过程中以化学键合进入增长的聚氨酯模板中，在生产和使用聚氨酯的过程中，使用所述的官能化氨基醚胺可减少气味和释放。

使用一甲胺(MMA)或二甲胺(DMA)，通过相应氨基醚醇的催化胺化作用，已制得氨基醚胺。例如，分别使用 MMA 或 DMA，通过二甲基氨基乙氧基乙醇的胺化作用，可制得 TMAEE 和 BDMAEE。





用 MMA 或 DMA 取代醇的现行方法通常依赖于酸催化剂或用含铜催化剂进行液相还原性胺化作用。

US5756558、5824711、5874483 和 6037496 公开了用于生产聚氨酯催化剂的材料组合物。这些材料可由 TMAEE 中间体制得。US5874483 通过实施例教导了：在间歇反应器中，通过用 MMA 液相胺化 DMAEE，可制得 TMAEE。JP59-134754 描述了一种制备 BDMAEE 的方法，该方法是在铜催化剂(Cu/Cr 或阮内 Cu)上，使 DMA 与 DMAEE 发生间歇胺化反应，然后使用甲醛进行甲基化。甲基化步骤是用于除去副产物 TMAEE。

此外，用含铜催化剂进行液相还原性胺化通常不可行。鉴于铜类物质在胺产物中的溶解性，含铜催化剂的稳定性通常较差，并且其溶解性还导致胺产物被铜污染。

在一些美国专利文献中叙述了 TMAEE 的前体 DMAEE 的生产方法，其涉及在铜催化剂上，用 DMA 胺化二甘醇(DEG)来制备 DMAEE，同时生成了低浓度 BDMAEE 副产品。US4922023 公开了在 Cu/A1 催化剂上进行的液相法。EP167872(B1)公开了使用 Cu/A1 碳酸盐催化剂。JP 09-20735 描述了使用乙二醇浸渍的 Cu 催化剂的气相法。EP 057884(B2)公开了在 Cu/A1 催化剂上进行的气相法，其中，将 DEG、DMAEE 和 DMA 的混合物装入常压反应器中。US6187957 公开了使用含金属铜粉的 Cu/TiO_2 催化剂。可以在气相或液相中运行的后一种方法被证明可制得一些 TMAEE，但众所周知，TMAEE 是不期望的副产物，而主要产物仍然是 DMAEE，同时副产 BDMAEE 副产物。

US4480131 公开了在铜或钯催化剂上用伯胺胺化某些短链烷基(或芳基)醇的方法。该专利教导了：在胺化过程中，该专利中描述的方法能使胺歧化反应和烷基混乱（scrambling）的可能性降至最低。

尽管存在现有技术，但仍需一种制备氨基醚胺的改进方法，该方法具有优良的选择性，并且产物中铜催化剂杂质的浓度低。

发明简述

一方面，本发明涉及将氨基醚醇转化为氨基醚胺的方法，该方法包括将催化剂与含有氨基醚醇和胺的气相混合物接触，所述催化剂含有氧化锌和锌盐中的至少一种以及氧化铜和铜盐中的至少之一。

另一方面，本发明涉及将二甲基氨基乙氧基乙醇转化为氨基醚胺的方法。该方法包括使催化剂与氢气接触以制得活性催化剂，并将该活性催化剂与气相混合物接触，所述气相混合物含有二甲基氨基乙氧基乙醇并含有甲胺和二甲胺中的至少一种。基于催化剂总重量，催化剂可含有 20－70 重量％氧化铜、20－65 重量％氧化锌和任选含有 0.05－5 重量％诸如钾和/或铯的助催化剂。

发明详述

本发明提供了一种将氨基醚醇转化成氨基醚胺的改进方法。例如，本发明提供了通过二甲基氨基乙氧基乙醇(DMAEE)的胺化作用来制备 N,N,N'-三甲双(氨基乙基)醚(TMAEE)和/或双(二甲基氨基乙基)醚(BDMAEE)。在一个具体实施方案中，该方法包括：在使得反应物处于气相的条件下，在含有 Cu/Zn 催化剂的区域中，使氨基醚醇与胺以连续方式反应。在另一个实施方案中，向催化剂中加入助催化剂提高了氨基醚醇转化为所需的氨基醚胺的转化选择性。

本发明方法提高了目标产物的选择性、收率和产率。本发明特别有利的一个方面是，在 TMAEE 的生产过程中，相对于目标产物，分子内胺化副产物的形成，例如，N-甲基吗啉的形成能降低到极低的程度。而且，由于气相加工要求反应器压力低，且操作是以连续方式进行，因此，反应器的构造和操作可以被简化。从催化剂中沥出的铜基本上在气相加工过程中清除，因此，催化剂的寿命长，产物中铜杂质含量极低，并且，降低了清洗设备以除去沉积铜的要求。此外，将一种或多种选自 1 或 2 族元素或轻镧系元素的助催化剂加入基本 Cu/Zn 催化剂中，能显著提高催化剂对所需反应/副反应的选择性。

反应器构造

适用于本发明的反应器可以是任何类型和大小的反应器，其前提条件是气相原料与催化剂的接触良好。当反应能在固定床、单管、绝热反应器中极其简便地进行时，可以使用的其它配置包括带或不带冷却的多管固定床反应器和流化床体系。用本领域技术人员已知的任何方法，例如，使用计量泵，可将氨基醚醇导入反应器中。采用另一种加入方法将胺加入反应器中，或者，可以在加入之前，将胺与氨基醚醇混合。一般，通过流量控制器或其它计量装置将氢气同时导入反应器中，以保持催化剂的活性状态。这些反应物，无论是单独分开的还是混合的，必须被汽化和/或加热到足够高的温度以确保它们与催化剂接触之前处于气相中。然后，通过冷却冷凝反应产物，并可通过蒸馏或化学工程领域已知的其它技术进行分离。

催化剂

适用于本发明的催化剂可以是种类繁多的 Cu/Zn 材料中的任何一种。本发明使用的术语“催化剂”是指装到反应器中用作催化剂的材料，但是，不用说，决定氨基醚醇向氨基醚胺转化的实际催化物种可以体现所装填催化剂在组成上的变化。通常，在将氨基醚醇转化成氨基醚胺之前，用还原剂处理催化剂。根据本发明，该还原处理可以采用任何化学方法进行。一般，可以在升温条件下通过将催化剂与氢气接触来进行还原。氢气可以以 H_2 气体的形式导入，或者，可以通过催化剂与诸如异丙醇的有机化合物的相互作用形成氢气。通常，在使用前，用还原剂预处理催化剂，而且，在胺化反应过程中，还原剂一般以间歇或连续的方式导入反应器中，以保持催化剂处于活性状态。

适用于本发明的催化剂包括铜盐和/或氧化铜以及锌盐和/或氧化锌。Cu/Zn 重量比(以金属计)可以为 0.3-6，优选为 0.4-3，更优选为 0.45-2.75。铜和锌的盐或氧化物的实例可以包括，但不限于，碳酸盐、氢氧化物和/或羧酸盐。在一个具体实施方案中，催化剂含有 20-70 重量％CuO 和 20-65 重量％ZnO。在另一个具体实施方案中，催化剂含有 CuO、ZnO、Al_2O_3 和 SiO_2。催化剂中 SiO_2 的含量为 0-40 重量％，优选为 0-10 重量％。催化剂中 Al_2O_3 的含量为 0-40 重量％，优选为 0-20 重量％。催化剂中还可含有其它物质。含有 CuO 和 ZnO 且任选含有 Al_2O_3 和 SiO_2 的催化剂可以从市场购得，其具体产品可以是 SÜd-Chemie of

Louisville, KY, USA 出售的商品名为 G-132D、T-4581 和 T-4322 的产品和 Engelhard Corp. Of Iselin, Nj USA 出售的 Cu0891。在本发明的一个实施方案中，催化剂的 Cu/Zn 比为约 0.8。

催化剂可以含有助催化剂，以提高氨基醚醇转化为所需的氨基醚胺的选择性。适用于本发明的助催化剂可选自碱金属(元素周期表第 1 族)、碱土金属(元素周期表第 2 族)或轻镧系元素(元素周期表第 3 族，特别是原子序数为 57 的元素镧至原子序数为 65 的元素铕之间的元素，但原子序数为 61 的钷除外)。合适的助催化剂的实例包括锂、钠、钾、铷、铯、镁、钙、锶、钡、镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆和铽。优选的助催化剂包括钠、钾、铷、铯、镁、钙、锶、钡、镧、铈、镨、钕和钐。最优选的助催化剂是钾、铷、铯、镁、钙、锶、镧、铈和镨。催化剂中助催化剂含量可以为 0.05-5 重量%，优选为 0.2-2 重量%，最优选为 0.3-1.5 重量%。

实施例 5 公开了将助催化剂加入催化剂中的一个示范方法。虽然实施例列举的是将助催化金属的硝酸盐加入到已制成的 Cu/Zn 催化剂中，但也可以采用其它添加顺序和添加方法来形成最终的助催化的催化剂。

氨基醚醇

本发明中，适用于转化成氨基醚胺的氨基醚醇包括胺 $NR^1R^2R^3$，其中 R^1 和 R^2 各自独立地选自 H、C1-C10 烷基、C6-C10 芳基和 C6-C10 芳烷基。在一个具体实施方案中，R^1 和 R^2 同为甲基。R^3 是既具有醚键又含有至少一个羟基的 C4-C10 烷基。所述一个或多个羟基可以是伯醇和/或仲醇的羟基。在一个具体实施方案中，R^3 是 2-烷氧基乙基，其中烷氧基上带有羟基取代基。在另一个实施方案中，R^3 的烷氧基是 2-羟基乙氧基。

胺

本发明中适用于与氨基醚醇反应的胺包括 NHR^4R^5，其中 R^4 和 R^5 各自独立地是 H、C1-C10 烷基、C6-C10 芳基或 C6-C10 芳烷基，其条件是，R^4 和 R^5 中不超过一个是 H。胺的实例包括一甲胺(MMA)和二甲胺(DMA)。

工艺条件

本发明方法可以在 120－300℃和 0－500psig(101－3549kPa)压

力下进行。现已发现，该方法在 180－220℃和 0－100psig(101－791kPa)下能非常有效地进行，但不局限于上述温度和压力范围。在一个实施方案中，压力为 40－80psig(377－653kPa)。

胺和氨基醚醇可以按较宽的比例范围一起加入反应器中。胺与氨基醚醇的摩尔比可以为 0.3-8，优选为 1-4。如果将氢气加入反应器中，则相对于氨基醚醇，其摩尔比一般为 1-8，优选为 2-5。向反应器中加入胺和氨基醚醇的速率随各种因素变化，所述因素包括上述原料的确切组成、实际使用的催化剂、反应器温度、压力和其它可变参数。本领域技术人员完全有能力确定这些参数的任何特定组合的最佳条件。

通过下述实施例进一步说明本发明，所述实施例仅仅是对本发明的举例说明。

实施例

对比实施例 1：如 US5874483 所述，在间歇式反应器中用 MMA 液相胺化 DMAEE 以制备 TMAEE

在 2 升不锈钢高压釜中分批加入 499.4g DMAEE 和 37.9g $CuO/ZnO/Al_2O_3/SiO_2$ 催化剂(G-132D，购自 SÜd-Chemie，典型组成为 53％CuO、27％ZnO、15％Al_2O_3和 4％SiO_2)。用氮气和氢气(H_2)吹洗反应器后，在 812psig 氢压和 195℃温度下就地活化催化剂 9 小时。冷却反应器至 25℃，并放空至常压。从与反应器顶部通道相连的试验汽缸中分批加入 177g MMA，并使用 94psig 氮气压头促进物料传输。再密封反应器，并用氢气加压至 215psig，然后，加热反应器至 195℃，并保温 23.3 小时。冷却反应器至 25℃，滤除催化剂颗粒后回收 600.1g 反应产物。该反应产物呈蓝绿色，这表明铜从催化剂中沥出进入液体产物中。反应器内部金属表面上具有明显的铜沉积物，这再次表明铜从催化剂中沥出。除水、甲胺和轻质组份(在 N-甲基吗啉之前洗脱的其它组份)外，气相色谱分析表明，反应产物含有 34.0%DMAEE、3.1%N-甲基吗啉(NMM)、44.3%TMAEE、1.6%BDMAEE 和 17%洗脱时间大于 BDMAEE 的其它产物。因此，测得的 DMAEE 转化率（定义为 100-DMAEE）为 66.0%。TMAEE 选择性（定义为 TMAEE/转化率×100）为 67.1%。TMAEE 收率，（定义为转化率/100×选择性）为 44.3%。反应器产率（定义为每单位时间每单位质量催化剂产生的 TMAEE）为 0.25g TMAEE/g 催

化剂-小时。所述在间歇液体反应器中的产率不包括催化剂还原、装料和过滤催化剂的时间影响，这些影响都会降低所报道的产率。

实施例 2：在连续式固定床反应器中用 MMA 气相胺化 DMAEE 以制备 TMAEE

将 9.2g 实施例 1 所述的 $CuO/ZnO/Al_2O_3/SiO_2$ 催化剂加入装备有 10cc 石英预热床的固定床管式反应器中。用氮气将反应器加压至 300psig，然后放气至常压。用反压控制器保持反应器压力。再循环重复两次氮气吹洗，然后进行三次氢气吹洗。以 500scc/m 向反应器中充入氢气并使压力为 300psig。用电阻丝加热器以 1℃/分钟加热反应器至 250℃，并保温 4 小时活化催化剂。温度和压力的设定参见表 1。调节用质量流控制器计量的氢气流，使得 H_2/DMAEE 摩尔比为 4/1。加压下用恒流注射泵向反应器中加入 DMAEE。在加压下用恒流注射泵向反应器中同时加入 MMA，并使 MMA/DMAEE 摩尔比为 2/1。用气相色谱(GC)分析反应器流出物。在多次 GC 抽样后，混合物的组成不随时间而变化。回收的产物不呈蓝绿色，这表明，未发生任何明显看得出的铜沥出。改变参数进行该实施例两次，所得到的结果参见下表，其中，性能特性的定义同上述实施例 1。

表 1

实施例	DMAEE 进料，ml/hr	T，℃	P，psig	DMAEE 转化率，%	TMAEE 选择性，%	TMAEE 收率，%	产率，g TMAEE/g-催化剂-小时
2A	14.22	199	70.5	74.6	69.1	51.6	0.79
2B	21.33	202	67	55.3	74.7	41.3	0.95

这些实验数据表明，相对于实施例 1 的间歇式液相操作，固定床连续式气相操作具有一些优点。在相同的转化率下操作，提高了 TMAEE 的选择性和收率。反应器产率提高到 3.2－3.8 倍。这表明只要较短的时间就能生产特定容量的产物，并能减少废物的产生。同时，由于气相加工允许使用较低的反应器压力且操作是以连续方式进行，因此，反应器构造和操作得以简化。最后，在气相加工中，催化剂中的铜沥出被最小化，这意味着催化剂寿命延长，产物中铜杂质含量最低，并降低了清洗设备以除去铜沉积物的要求。

实施例 3：在连续固定床反应器中，用 DMA 气相胺化 BDMAEE 以制备

TMAEE

将 3.5g 实施例 1 所述的 $CuO/ZnO/Al_2O_3/SiO_2$ 催化剂装入带有石英预热床的固定床管式反应器中。用类似于实施例 2 中的方法活化催化剂。调节温度至 200℃，且压力设定在 100psig。调节氢气流，使得 H_2/DMAEE 摩尔比为 2/1。加压下，用恒流注射泵以 0.89ml/小时速率向反应器中加入 DMAEE。加压下，用恒流注射泵按 4/1 的 DMA/DMAEE 摩尔比向反应器中同时加入 DMA。用 GC 分析反应器流出物。分析表明，DMAEE 转化率为 74.3%，BDMAEE 选择性为 64.1%和 BDMAEE 收率为 47.6%。这些结果表明，在连续固定床反应器中，用 DMA 气相胺化 DMAEE，能以高收率制得 BDMAEE。

实施例 4：使用备用的 CuO/ZnO 催化剂，在连续固定床反应器中用 MMA 气相胺化 DMAEE 以制备 TMAEE

将 8.8 g 购自 SÜd-Chemie 名称为 T-4581 的 $CuO/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂加入带有 10cc 石英预热床的固定床管式反应器中，其典型组成为 61%CuO、28%ZnO 和 10%Al_2O_3。用氮气加压反应器至 300psig，然后放气至常压。通过反压控制器保持反应器压力。再循环重复两次氮气吹洗，然后进行三次氢气吹洗。然后，以 500scc/m 向反应器中充入氢气并使压力为 300psig。用电阻丝加热器以 1℃/分钟加热反应器至 250℃，并保温 4 小时还原催化剂。温度和压力设定参见下表。调节用质量流控制器计量的氢气流，使得 H_2/DMAEE 摩尔比为 4/1。加压下，用恒流注射泵向反应器中加入 DMAEE。加压下，用恒流注射泵以 2/1 的 MMA/DMAEE 摩尔比向反应器中同时加入 MMA。用 GC 分析反应器流出物。改变参数进行该实施例两次，所得到的结果列于表 2，其中，性能特性定义同上述实施例 1。

表 2

实施例	DMAEE 进料，ml/小时	T，℃	P，psig	DMAEE 转化率，%	TMAEE 选择性，%	TMAEE 收率，%	产率，g TMAEE/g-催化剂-小时
4A	9.96	200	69.3	70.9	70.3	59.9	0.56
4B	16.36	200	69.7	55.7	79.3	44.0	0.81

相对于实施例 2 的催化剂，备用的 CuO/ZnO 催化剂具有稍好的 TMAEE 选择性和稍低的反应器产率。

实施例 5：使用改变了 CuO/ZnO 比例的 CuO/ZnO 催化剂，在连续固定床反应器中用 MMA 气相胺化 DMAEE 以制备 TMAEE

将大约 8cc SÜd-Chemie 出售的名称为 T-4322 的 CuO/ZnO 催化剂(含 50%Cu 和 20%Zn)和 Engelhard 出售的 Cu-0891 催化剂(含 27% Cu 和 33%Zn) 装入带有 10cc 石英预热床的固定床管式反应器中。这些催化剂分别称作 5A 和 5B。用氮气加压反应器至 300psig，然后放气至常压。通过反压控制器保持反应器压力。再重复循环两次氮气吹洗，然后进行三次氢气吹洗。以 500scc/m 向反应器中充入氢气并使压力为 300psig。用电阻丝加热器以 1℃/分钟加热反应器至 250℃，并保温 4 小时还原催化剂。温度和压力设定见表 3。调节用质量流控制器计量的氢气流，使得 H_2/DMAEE 摩尔比为 4/1。加压下，用恒流注射泵向反应器中加入 DMAEE。加压下，用恒流注射泵以 MMA/DMAEE 为 2/1 的摩尔比向反应器中同时加入 MMA。用 GC 分析反应器流出物。改变参数进行该实施例两次，所得结果见下表，其中性能特性定义同上述实施例 1。

表 3

实施例	催化剂中的 Cu/Zn 重量比	DMAEE 进料，ml/小时	T,℃	P，psig	DMAEE 转化率，%	TMAEE 选择性，%	TMAEE 收率，%	产率，g TMAEE/g-催化剂-小时
2A	1.9	14.22	199	70.5	74.6	69.1	51.6	0.79
2B	1.9	21.33	202	67	55.3	74.7	41.3	0.95
4A	2.2	9.96	200	69.3	70.9	70.3	49.9	0.56
4B	2.2	16.36	200	69.7	55.7	79.3	44.0	0.81
5A	2.5	14.22	200	70	66.5	77.8	51.8	0.89
5B	0.82	5.33	200	70.3	73.5	86.2	63.4	0.39

这些实验数据表明，相对于实施例 1 的间歇式液相操作，在固定床连续气相操作中可以便利地使用这些改变了 CuO/ZnO 比的备用 CuO/ZnO 催化剂。

实施例 6：使用助催化的 CuO/ZnO 催化剂，在连续固定床反应器中用 MMA 气相胺化 DMAEE 以制备 TMAEE

制备助催化的 CuO/ZnO 催化剂：将 0.62g $La(NO_3)_3x6H_2O$ 溶解在 5ml 去离子(DI)水中。将 20g 实施例 4 中使用的 CuO/ZnO 催化剂粉碎

成 35 目粉末，并加入到上述盐溶液中。充分搅拌混合物，并将物料在 110℃干燥 2 小时，然后在 400℃煅烧 2 小时。将得到的催化剂粉末造粒，并分粒为+16/-20 目，存储备用于合成反应。该催化剂称作 6A，含有约 1 重量%La。按照含 La 催化剂的制备方法，通过用规定量的适当硝酸盐前体替代，可制得含有不同助催化剂的催化剂。所制备的含有 1%Cs、K、Mg、Pt、Ir 和 Re 助催化组份的催化剂分别称为 6B、6C、6D、6E、6F 和 6G。

合成反应：将约 8g 上述助催化的 CuO/ZnO 催化剂加入带有 10cc 石英预热床的固定床管式反应器中。用氮气加压反应器至 300psig，然后放气至常压。通过反压控制器保持反应器压力。再重复循环两次氮气吹洗，然后进行三次氢气吹洗。以 500scc/m 向反应器中充入氢气并使压力为 300psig。用电阻丝加热器以 1℃/分钟加热反应器至 250℃，并保温 4 小时还原催化剂。温度和压力设定见下表。调节用质量流控制器计量的氢气流，使得 H_2/DMAEE 摩尔比为 4/1。加压下，用恒流注射泵向反应器中加入 DMAEE。加压下，用恒流注射泵向反应器中同时加入 MMA，并使 MMA/DMAEE 摩尔比为 2/1。用 GC 分析反应器流出物。对应于上述 7 种助催化的催化剂，该实施例 7 个变化方案的结果列于表 4，其中性能特性定义同上述实施例 1。作为参考，未被助催化的催化剂的试验结果也列于表 4 中。该表还提供了催化剂选择性的另两个度量标准，即，目标产物 TMAEE 与主副产物 BDMAEE 和 NMM 的重量比。

表 4

实施例	助催化剂	T,℃	P，psig	DMAEE 转化率，%	TMAEE 选择性，%	TMAEE/BDMAEE 重量/重量	TMAEE/NMM 重量/重量
4A	无	200	69.3	70.9	70.3	13.0	31.4
4B	无	200	69.7	55.7	79.3	26.0	84.4
6A	La	200	72.2	64.2	88.7	53.5	264.3
6B	Cs	200	70.8	58.4	90.5	142.3	166.1
6C	K	200	70.3	55.1	91.2	173.4	250.0
6D	Mg	200	74.2	60.0	87.9	44.0	139.6
6E	Pt	201	71.5	46.6	61.3	6.0	26.2
6F	Ir	202	70.8	64.3	39.8	1.6	4.3
6G	Re	202	69.5	59.4	69.6	11.5	22.2

上述实验数据表明，将 La、Cs、K 和 Mg 助催化剂加入到 CuO/ZnO 基础催化剂中，对选择性有显著的积极影响。在类似的转化率下，这些助催化的催化剂具有较高的总选择性和特别高的 TMAEE/BDMAEE 和 TMAEE/NMM 比例。Pt、Ir 和 Re 助催化的催化剂具有降低选择性的负面影响。这些结果表明，向 CuO/ZnO 基础催化剂中加入选自第 1 或第 2 族元素或轻镧系元素的助催化剂能大幅提高催化剂对氨基醚醇胺化反应的选择性。

实施例 7：使用 Cu/Cr 催化剂，在连续固定床反应器中用 MMA 气相胺化 DMAEE 以制备 TMAEE

将大约 8g Cu/Cr 催化剂(G-13A，购自 SÜd-Chemie，典型组成为 40%Cu 和 26%Cr)装入带有 10cc 石英预热床的固定床管式反应器中。用氮气加压反应器至 300psig，然后放气至常压。通过反压控制器保持反应器压力。再重复循环两次氮气吹洗，然后进行三次氢气吹洗。以 500scc/m 向反应器中充入氢气并使压力为 300psig。用电阻丝加热器以 1℃/分钟加热反应器至 250℃，并保温 4 小时还原催化剂。温度和压力设定见下表。调节用质量流控制器计量的氢气流，使得 H_2/DMAEE 摩尔比为 4/1。加压下，用恒流注射泵向反应器中加入 DMAEE。加压下，用恒流注射泵以 MMA/DMAEE 为 2/1 的摩尔比向反应器中同时加入 MMA。用 GC 分析反应器流出物。从该实施例得到的结果列于表 5 中，其中的性能特性定义同上述实施例 1。作为参照，还列出了实施例 4 中使用未助催化的催化剂的试验结果。该表还提供了催化剂选择性的另两个度量标准，即，目标产物 TMAEE 与主副产物 BDMAEE 和 NMM 的重量比。

表 5

实施例	催化剂类型	T，℃	P，psig	DMAEE 转化率，%	TMAEE 选择性，%	TMAEE/BDMAEE 重量/重量	TMAEE/NMM 重量/重量
4A	CuO/ZnO	200	69.3	70.9	70.3	13.0	31.4
4B	CuO/ZnO	200	69.7	55.7	79.3	26.0	84.4
7	Cu/Cr	200	69.8	67.2	58.1	4.2	4.9

相对于 CuO/ZnO 催化剂，Cu/Cr 催化剂具有较差的选择性能。在类似转化率下，该催化剂具有较低的总选择性和特别低的 TMAEE/BDMAEE 和 TMAEE/NMM 比例。这些结果表明，相对于已知的铜催

化剂，在气相加工中使用 CuO/ZnO 催化剂出人意料地大幅提高了催化剂对氨基醚醇胺化反应的选择性。

虽然参照具体实施方案对本发明进行了说明和描述，但本发明并不受上述详细描述的限制。而且，希望将下述权利要求看作是包括了本领域技术人员在不脱离本发明实质精神和范围的条件下可以对本发明进行的所有实施方案和改进。