

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-546307

(P2024-546307A)

(43)公表日 令和6年12月19日(2024.12.19)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 209/26 (2006.01)	C 0 7 C 209/26	4 G 1 6 9
C 0 7 C 211/07 (2006.01)	C 0 7 C 211/07	4 H 0 0 6
C 0 7 C 211/08 (2006.01)	C 0 7 C 211/08	4 H 0 3 9
B 0 1 J 23/889(2006.01)	B 0 1 J 23/889 Z	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全30頁)

(21)出願番号	特願2024-537604(P2024-537604)	(71)出願人	505005522
(86)(22)出願日	令和4年12月19日(2022.12.19)		アルケマ フランス
(85)翻訳文提出日	令和6年8月20日(2024.8.20)		フランス国 コロンブ、9 2 7 0 0 リュ
(86)国際出願番号	PCT/FR2022/052424		、デスティエンヌ、ドルブ、4 2 0
(87)国際公開番号	WO2023/118719	(74)代理人	110001519
(87)国際公開日	令和5年6月29日(2023.6.29)		弁理士法人太陽国際特許事務所
(31)優先権主張番号	2114157	(72)発明者	リュバン、クリストフ
(32)優先日	令和3年12月21日(2021.12.21)		フランス国 7 3 1 3 0 ラ シャンブル
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		ルート ドゥ ユジーヌ アルケマ フランス
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	F ターム(参考)	4G169 AA03 BA01A BA01B BA 02A BA04A BA05A BB04B B B06B BC31A BC31B BC62A BC 62B 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 マンガンドーブ銅触媒の存在下で第二級アミン及び/又は第三級アミンを作製するための方法

(57)【要約】

本発明は、アミノ化工程を含む、第二級アミン及び/又は第三級アミンを作製するための方法であって、前記アミノ化工程が、触媒の存在下で、第一級アルコール若しくは第二級アルコール及び/又はケトンとアンモニア又は第一級アミン若しくは第二級アミンとの気相反応によって実施され、前記触媒が、銅を含み、マンガンがドーブされ、マンガンの量が、前記触媒の総重量に対して1重量%~10重量%である、方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アミノ化工程を含む、第二級アミン及び/又は第三級アミンを作製するための方法であって、

前記アミノ化工程が、触媒及び水素の存在下で、第一級アルコール若しくは第二級アルコール及び/又はケトンとアンモニア又は第一級アミン若しくは第二級アミンとの気相反応によって実施され、

前記触媒が、マンガンがドーブされた銅を含み、及び

マンガンの量が、前記触媒の総重量に対して 1 重量% ~ 10 重量%である、

作製方法。

10

【請求項 2】

前記触媒における銅の量が、前記触媒の総重量に対して 20 重量% ~ 60 重量%、より好ましくは 35 重量% ~ 50 重量%である、

請求項 1 に記載の作製方法。

【請求項 3】

マンガンの量が、前記触媒の総重量に対して 4 重量% ~ 10 重量%、好ましくは 4 重量% ~ 8 重量%である、

請求項 1 又は請求項 2 に記載の作製方法。

【請求項 4】

前記触媒が、アルミナ (Al_2O_3)、シリカ (SiO_2)、二酸化チタン、ジルコニア、及びそれらの 2 つ以上の混合物からなる群から選択される担体、好ましくはアルミナ及び/又はシリカを含む、

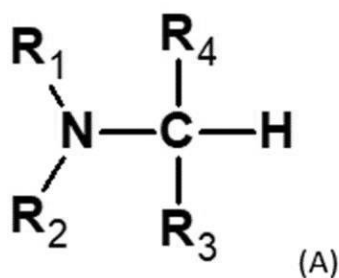
20

請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか一項に記載の作製方法。

【請求項 5】

形成される前記アミンが、以下の一般式 (A) のアミンであり：

【化 1】



30

式中：

R_1 は、所望により置換される、1 ~ 10 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 7 個の炭素原子、より好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を含む直鎖状アルキルラジカル、分枝鎖状アルキルラジカル又は環式アルキルラジカルを表し；

R_2 は、水素原子及び所望により置換される、1 ~ 10 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 7 個の炭素原子、より好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を含む直鎖状アルキルラジカル、分枝鎖状アルキルラジカル又は環式アルキルラジカルから選択され；

40

或いは

R_1 及び R_2 は、一緒に及びそれらを担持する窒素原子と共に、所望により置換され、酸素及び窒素から選択される 1 又は複数のヘテロ原子を含んでもよい、飽和の又は部分的に若しくは全体的に不飽和の環式ラジカルを形成し；前記環式部分は、3 ~ 9 員環、好ましくは 5 員環又は 6 員環を含んでもよく；

R_3 は、所望により置換される、1 ~ 10 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 7 個の炭素原子、より好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を含む直鎖状、分枝鎖状又は環式の芳香族炭化水素鎖又は非芳香族炭化水素鎖を表し；

50

R₄は、水素原子及び所望により置換される、1～10個の炭素原子、好ましくは1～7個の炭素原子、より好ましくは1～4個の炭素原子を含む直鎖状、分枝鎖状又は環式の芳香族炭化水素鎖又は非芳香族炭化水素鎖から選択され；

或いは

R₃及びR₄は、一緒に及びそれらを担持する炭素原子と共に、所望により置換され、酸素及び窒素から選択される1又は複数のヘテロ原子を含んでもよい、飽和の又は部分的に不飽和の環式ラジカルを形成し；前記環式部分は、3～9員環、好ましくは5員環又は6員環を含む、

請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の作製方法。

【請求項6】

形成される前記アミンが、ジイソプロピルアミン(DIPA)、ジ-n-プロピルアミン(DPA)、N-エチルメチルアミン(EMA)、N-イソプロピルメチルアミン、N-エチルプロピルアミン、N-エチルイソプロピルアミン、N-エチルブチルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン、N-エチルシクロヘキシルアミン、N-エチルベンジルアミン、N,N-ジメチルエチルアミン(DMEA)、N,N-ジメチルイソプロピルアミン(DMIPA)、N,N-ジメチルプロピルアミン(DMPA)、N,N-ジメチルブチルアミン、N,N-ジエチルメチルアミン(DEMA)、トリエチルアミン(TEA)及びジ-sec-ブチルアミン(DB2A)からなる群から選択される、

請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の作製方法。

【請求項7】

形成される前記アミンが、DIPA、DMEA、DMIPA及びEMA、より好ましくはDIPA及びEMAからなる群から選択される、

請求項1～請求項6のいずれか一項に記載の作製方法。

【請求項8】

前記触媒が、好ましくは水素(H₂)の流れにおいて、150～400の温度で、還元によって事前に活性化される、

請求項1～請求項7のいずれか一項に記載の作製方法。

【請求項9】

以下の工程：

i) 請求項1～8のいずれか一項に定義される通りのアミノ化工程であって、第二級アミン及び/又は第三級アミン及び水を含む逸脱流れGを生成する前記工程；

ii) 前記流れGを分離して、

水を含む流れ、及び

前記第二級アミン及び/又は前記第三級アミンを含む流れの少なくとも1つを提供する工程；

iii) 所望により、第二級アミン及び第三級アミンの両方を含む前記流れを分離して、

前記第二級アミンを含む流れ；及び

前記第三級アミンを含む流れを提供する工程；並びに

iv) 所望により、前記第三級アミンを含む前記流れを工程i)に再利用すること、を含む、

請求項1～請求項8のいずれか一項に記載の作製方法。

【請求項10】

以下の工程：

a) 請求項1～8のいずれか一項に定義される通りのアミノ化工程であって、第二級アミン及び/又は第三級アミン、水及び未反応水素を含む気体状態において逸脱流れGを生成する前記工程；

b) 前記流れGを集め、分離して、

第二級アミン及び/又は第三級アミン及び水を含む液体流れG'、及び

気体水素流れG''を提供すること；

10

20

30

40

50

- c) 所望により、前記流れ G' を工程 a) に再利用すること；
- d) 前記流れ G' を分離して、
水を含む流れ K、及び
前記第二級アミン及び / 又は前記第三級アミンを含む流れ L を提供すること；
- e) 所望により、前記流れ L が第二級アミン及び第三級アミンの両方を含む場合、前記流れ L を分離して、
前記第二級アミンを含む流れ M；及び
前記第三級アミンを含む流れ N を提供すること；並びに
- f) 所望により、前記流れ N を工程 a) に再利用すること、を含む、
請求項 9 に記載の作製方法。

10

【請求項 11】

前記反応物がアンモニアである場合、前記流れ G が副生成物として第一級アミンも含み、前記第一級アミンが続いて流れ G' 及び流れ L に存在し、前記分離工程 e) 終了において流れ P で分離され、所望により前記流れ P が工程 a) に再利用されてもよい、
請求項 10 に記載の作製方法。

【請求項 12】

第二級アミン及び / 又は第三級アミンを作製するための、マンガンがドーブされた銅を含む触媒の使用であって、前記マンガンが、前記触媒の総重量に対して 1 重量% ~ 10 重量% の量で存在する、使用。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マンガンがドーブされた、触媒活性金属としての銅を含む触媒の存在下で、第一級アルコール若しくは第二級アルコール及び / 又はケトンとアンモニア又は第一級アミン若しくは第二級アミンとの気相反応によって、第二級アミン及び / 又は第三級アミンを合成するための方法に関する。

【0002】

本発明は、第二級アミン及び / 又は第三級アミンの合成のためのそのような触媒 (catalyst、cata) の使用にも関する。

【背景技術】

30

【0003】

アミン及び、とりわけ、アルキルアミンは、産業用途が非常に多様な有機化合物である。これらの化合物は、特に、中和剤、腐食抑制剤、重合触媒及び / 又は架橋触媒として、並びに、とりわけ、製薬、農芸化学、エレクトロニクス及び洗浄作用における合成中間体として使用される。

【0004】

そのような化合物の可能な例としては：

- 医薬有効成分又は農芸化学有効成分を合成する場合に掃酸剤 (acid scavenger) として使用される N - エチルジイソプロピルアミン (ヒューニツヒ塩基) に対する主要な合成前駆体であるジイソプロピルアミン (DIIPA) (第二級アミン) (DIIPA は、半導体デバイスの作製における酸化ケイ素膜又は窒化ケイ素膜の制御された成膜のための選択の前駆体であるジイソプロピルアミノシラン (DIIPAS) 及び他の揮発性アミノシラン誘導体のためのアクセスポイントでもある。)；

40

- 例えばテトラキス (エチルメチルアミノ) ハフニウムとして、神経系の変性疾患を処置することを目的とする活性医薬分子の製造、及び金属塩の合成に關与する N - エチルメチルアミン (EMA)、又は半導体の作製における CVD (化学気相成長法) 若しくは ALD (原子層堆積法) による成膜された金属膜の生成のための選択の揮発性前駆体であるジルコニウム化合物；並びに

- 「コールドボックス」法による鑄造鑄型の製造のためのポリウレタン樹脂のための重合触媒として使用される第三級アミンである N, N - ジメチルエチルアミン (DMEA)

50

)及びN,N-ジメチルイソプロピルアミン(DMIPA)が挙げられる。

【0005】

水素及び水素化触媒/脱水素触媒の存在下におけるアンモニア又は第一級アミン若しくは第二級アミンによるアルコール及び/又はケトンのアミノ化による第二級アミン及び/又は第三級アミンの作製は、広く知られている(Amines, Aliphatic, sections 3.1 and 3.2, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2015, Wiley Online Library)。前記作製は、出発材料の性質及び/又は触媒の型に応じて液相又は気相において進行する。

10

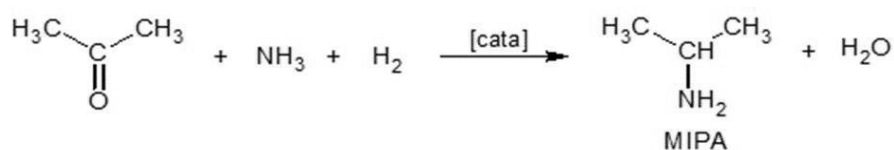
【0006】

可能な一合成例としては、従来、アンモニアによるアセトン及び/又はイソプロパノールの触媒アミノ化によってモノイソプロピルアミン(MIPA)を製造するための方法における副生成物として得られるジイソプロピルアミン(DIPA)の合成例がある。

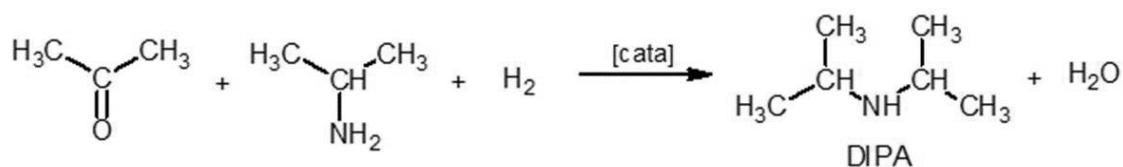
【0007】

アセトンからの前記合成は、以下の反応スキームに従って行われる。

【化1】



20

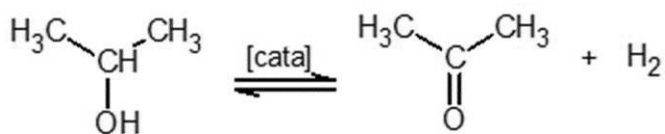


【0008】

イソプロパノールの場合、イソプロパノールをアセトンに事前に*in situ*脱水素化した後の反応は同様である。

30

【化2】



【0009】

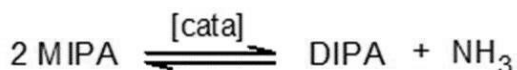
この合成は通常、気相法又は液相法を介して連続的に行われ、主に又はほぼ独占的にMIPAが生成され、MIPAの主な用途は、世界中で依然としてグリホサート塩である。

【0010】

40

DIPAを選択的に取得するには、出発反応物としてMIPAとアセトンから直接DIPAを生成するか、又はMIPAを通常、次のスキームに従って、触媒又はゼオライトの固定床を通して高温で連続的に不均化させる。

【化3】



【0011】

したがって、DIPA及び一般的な第二級アミンの最も選択的な合成には、アセトン(

50

より一般的にはアルデヒド又はケトン)又はイソプロパノール(より一般的にはアルコール)と第一級アミン(DIPAの場合はMIPA)のアミノ化を実行するか、又は後者の化合物の不均化を実行することが必要であることは明らかである。したがって、これら2つの技術では、主生成物として第一級アミンを事前に製造し、その後第二級アミンに変換する必要がある。

【0012】

したがって、特に第二級アミンの合成のためにケトン及び/又はアルコールとアンモニアから出発して、第二級アミン及び/又は第三級アミンを主生成物として(副生成物としてではなく)合成する方法が必要である。

【0013】

実現するのが容易で、産業的に実行可能な、第二級アミン及び/又は第三級アミンを合成するための方法の必要性がある。

【0014】

そのうえ、ケトン(とりわけアセトン)が対応するアルコール(とりわけイソプロパノール)よりも安い場合、ケトンは好ましい出発材料である。しかし、アンモニア又は第一級アミン若しくは第二級アミンによるケトンの還元的アミノ化は、アルコールの還元的アミノ化よりも非常に発熱性の方法である。ケトンのアミノ化反応が固定触媒床によって連続的に行われる場合、この高レベルの生成熱によって、触媒の粒内の温度の実質的増加が生じ、それによって二次反応が生じることによって、選択率の減少が生じるか、或いは、触媒の単位体積当たりのケトンのより低い体積流量(LHSV)で働く必要性が生じ、結果的にアルコールから開始して行われる同じ方法に対して生産性が減少する。このより高い温度によって、触媒の経時変化にネガティブな影響を及ぼす可能性もあり、それゆえに触媒の寿命にネガティブな影響を及ぼす可能性もある。

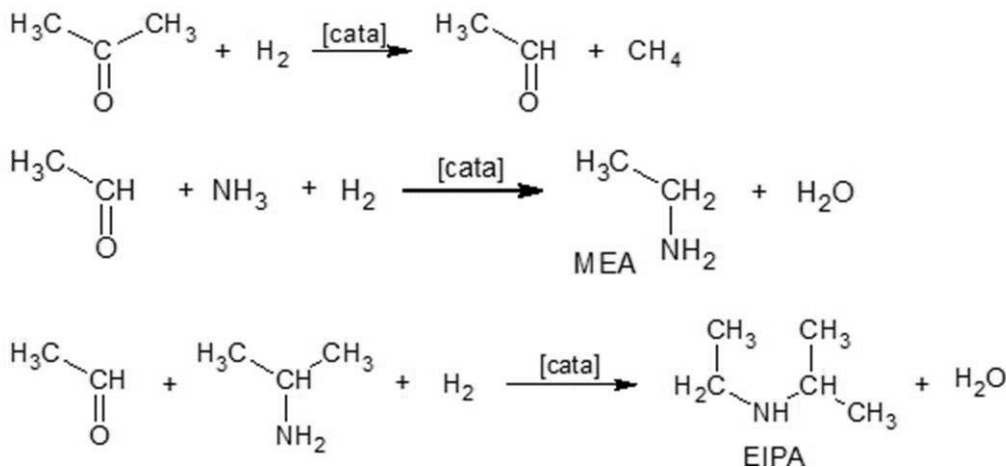
【0015】

したがって、窒素性反応物の高温及び/又は実質的過剰によって、望ましくないアミン不純物が形成する可能性がある。とりわけ、形成された不純物としては、不要なアミンの形成を生じるアミノ交換又は不均化の二次反応に由来するものが挙げられる。

【0016】

例えば、及び網羅的にではなく、DIPAの場合、アセトンがアセトアルデヒドに分解することによって、以下のスキームに従って、特にモノエチルアミン(MEA)及びN-エチルイソプロピルアミン(EIPA)が形成される。

【化4】



及び/又は

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

ゆえに、所望の第二級アミン又は第三級アミンに対して選択的で、特にアミン不純物の形成を限定するか又は防止する、第二級アミン及び / 又は第三級アミンを合成するための方法の必要性もある。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 2 4 】

本発明の一目的は、簡便で、産業的に実行可能な、第二級アミン及び / 又は第三級アミンを合成するための方法を提供することである。

【 0 0 2 5 】

本発明の別の目的は、実現するのが容易な、第二級アミン及び / 又は第三級アミンを合成するための気相法を提供することである。

【 0 0 2 6 】

本発明の更なる目的は、第二級アミン又は第三級アミン、好ましくは第二級アミンを合成するための選択的方法を提供することである。

【 0 0 2 7 】

本発明の一目的は、第二級アミン又は第三級アミンに対する良好な又は更に高い選択率の獲得を可能にするアミノ化触媒を提供することである。

【 0 0 2 8 】

本発明の一目的は、アミンのアミノ交換反応又は不均化反応を限定するか又は更に防止し、それによってアミン不純物の形成を限定するか又は更に防止するアミノ化触媒を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 2 9 】

本発明は、上記の目的の全て又は一部を満たす。

【 0 0 3 0 】

本発明者は、第二級アミン及び / 又は第三級アミンに対する良好な又は更に高い又は向上した転化率及び / 又は選択率の獲得を可能にする触媒を使用してアミンを作製するための新しい方法を見出した。前記新しい触媒は、アミン不純物、とりわけアミンのアミノ交換又は不均化によって形成されるものの形成を限定するか又は更に防止する。このように、触媒される反応は向上し、実現するのが容易である。本発明に従って形成される第二級アミン及び / 又は第三級アミンは、より容易に精製され得る。

【 0 0 3 1 】

とりわけ、本発明に係る触媒が使用され、副次的に生成された第一級アミン及び / 又は第三級アミンがアミノ化工程に再利用される場合、高く選択的である、第二級アミンを合成するための方法も、本発明者は驚くべきことに見出した。このような方法は、特に、第二級アミンに対する 90% 超の選択率を獲得することが可能である。

【 0 0 3 2 】

特に、本発明に係る方法は、アルコール及び / 又はケトン及びアンモニアから直接開始した第二級アミンの選択的合成を可能にする。

【 0 0 3 3 】

したがって、本発明は、アミノ化工程を含む、第二級アミン及び / 又は第三級アミンを作製するための方法であって、前記アミノ化工程が、触媒及び水素の存在下で第一級アルコール若しくは第二級アルコール及び / 又はケトンとアンモニア又は第一級アミン若しくは第二級アミンとの気相反応によって実施され、前記触媒が、マンガンドープ（又は促進）された銅を含み、及びマンガンの量が、前記触媒の総重量に対して 1 重量% ~ 10 重量% である、方法に関する。

【 0 0 3 4 】

本発明はまた、第二級アミン及び / 又は第三級アミンを作製するための、マンガンドープされた銅を含む触媒の使用であって、前記マンガンドープされた銅が、前記触媒の総重量に対して 1

10

20

30

40

50

重量% ~ 10重量%の量で存在する、使用にも関する。

【発明を実施するための形態】

【0035】

定義

本発明によれば、「触媒」は、活性金属及びドーパント（特に、酸化などがなされた、いかなる形における銅及びマンガン）並びに、更に、担体及び任意の添加剤を含む触媒組成物を指す。下記の重量百分率は、任意の前活性化又は活性化の前の触媒に相当する。

【0036】

本発明に係る触媒において、銅は活性金属であり、マンガンはドーパントであると理解される。「ドーパント」（又は「促進剤」としても知られる）は、触媒の触媒活性を改変することが可能であり、特に向上させることが可能な化学物質又は化学物質の組成物を指す。例えば、「ドーパント」は、ドーパントなしの触媒に対して触媒された反応の転化率及び/又は選択率を向上させるための化学物質又は化学物質の組成物を指す。

10

【0037】

「窒素性反応物」は、本発明に係るものとしてのアミノ化反応における反応物として使用されるアンモニア及び/又は第一級アミン若しくは第二級アミンを指す。

【0038】

「選択率」は、以下の式に従って算出される S_A 、又は転化された反応物に対する生成されたアミン（A）に対する選択率である：

$$S_A = 100 \times (Z_{\text{reactant}} / Z_{\text{amine}}) \times (\text{形成された標的アミンのモル数} / \text{転化された反応物のモル数})$$

20

ここで、 Z_{amine} は、アミンの化学量論係数であり、 Z_{reactant} は、反応物の化学量論係数である。上記の算出のために使用される反応物は、好ましくは限定反応物質である。

【0039】

特に、本発明に係る方法は、50%以上、例えば、50% ~ 90%、好ましくは70% ~ 90%の第二級アミンに対する選択率の獲得を可能にする。

【0040】

特に、本発明に係る方法は、90% ~ 100%、好ましくは90% ~ 99%の第三級アミンに対する選択率の獲得を可能にする。

【0041】

「アミン不純物」は、とりわけ、アミノ交換若しくは不均化の付随的反応の後、又はケトンの自己縮合の後に得られる任意の不要な第一級アミン、第二級アミン又は第三級アミンを指す。特に、目的は、これらの不純物の形成を限定するか、又は更に防止することである。

30

【0042】

本発明に係る触媒

本発明に係る触媒は、マンガンがドーパされた銅を含み、マンガンの量は、前記触媒の総重量に対して1重量% ~ 10重量%である。前記触媒における銅の量は、前記触媒の総重量に対して、好ましくは60重量%以下である。特に、銅の量は、前記触媒の総重量に対して15重量% ~ 60重量%である。銅の量は、前記触媒の総重量に対して、特に20重量% ~ 60重量%、好ましくは35重量% ~ 50重量%、より好ましくは40重量% ~ 50重量%、例えば44重量% ~ 48重量%である。前記銅は、1又は複数の酸化銅の形で、好ましくはCuOの形で存在してもよい。

40

【0043】

マンガンの量は、前記触媒の総重量に対して、好ましくは4重量% ~ 10重量%、より好ましくは4重量% ~ 8重量%である。前記マンガンは、1又は複数の酸化物の形で、好ましくは二酸化マンガン（ MnO_2 ）又は Mn_3O_4 の形で存在してもよい。

【0044】

前記触媒は、アルミナ（ Al_2O_3 ）、シリカ（ SiO_2 ）、二酸化チタン、ジルコニア、及びそれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される担体、好ましくはアルミナ

50

及び / 又はシリカを含んでもよい。

【 0 0 4 5 】

特に、前記触媒は：

- 前記触媒の総重量に対して 2 0 重量 % ~ 6 0 重量 %、好ましくは 3 5 % ~ 5 0 %、例えば 4 0 重量 % ~ 5 0 重量 % の銅、

- 前記触媒の総重量に対して 1 重量 % ~ 1 0 重量 %、好ましくは 4 % ~ 1 0 %、例えば 4 重量 % ~ 8 重量 % のマンガン、及び

- アルミナを含む。

【 0 0 4 6 】

前記触媒は、好ましくは、CuO の形の銅、並びに MnO₂ 及び / 又は Mn₃O₄ の形のマンガンを含む。前記銅及び前記マンガンは、前記触媒の活性化の前に、特に 1 又は複数の酸化物の形で存在する。前記触媒は、好ましくは、酸化された形の銅、酸化された形のマンガン、アルミナ又はシリカなどの担体及び任意の添加剤から実質的になるか、又は更になる。

10

【 0 0 4 7 】

より詳しくは、前記触媒は：

- 前記触媒の総重量に対して 2 5 重量 % ~ 7 5 重量 %、好ましくは 4 0 重量 % ~ 6 5 重量 % の酸化銅 (CuO として表される)、及び

- 前記触媒の総重量に対して 1 重量 % ~ 2 0 重量 %、好ましくは 5 重量 % ~ 1 5 重量 % の酸化マンガン (MnO₂ として表される) を含む。

20

【 0 0 4 8 】

前記触媒は、好ましくは、前記銅以外の活性金属 (すなわち、元素の形であろうと、有機化合物又は無機化合物、例えば金属酸化物の形であろうと) を含まない。前記触媒は、好ましくは、前記マンガン以外のドーパント (すなわち、元素の形であろうと、有機化合物又は無機化合物、例えば金属酸化物の形であろうと) を含まない。特に、前記触媒は、クロム及び / 又はニッケルを含まない。

【 0 0 4 9 】

好ましくは、前記触媒は希土類金属を含まない。希土類金属とは、スカンジウム、イットリウム、及びランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、ジスプロシウムなどのランタニドを意味する。より具体的には、前記触媒はセリウムを含まない。

30

【 0 0 5 0 】

好ましくは、前記触媒は、周期表の 8 族、9 族及び 1 0 族 (以前は、V I I I 族) の元素を含まない。特に、前記触媒は、白金、パラジウム、ルテニウム及びロジウムを含まない。より詳しくは、前記触媒は、希土類金属も周期表の 8 族、9 族及び 1 0 族の元素も含まない。

【 0 0 5 1 】

別の実施形態によれば、他の金属化合物は、前記触媒に含まれてもよい。そのような化合物の可能な非限定的例としては、モリブデン、タングステン、クロム、バナジウム及びマグネシウムが挙げられる。それらは、酸化物の形、例えば、MoO₂、WO₂、Cr₂O₃、V₂O₅ 及び MgO の形であってもよい。

40

【 0 0 5 2 】

前記触媒は、触媒の分野において慣例である、安定剤などの他の添加剤及び / 又は黒鉛などの成形助剤を含んでもよい。これらの化合物は、概して、前記触媒の総重量に対して 1 重量 % ~ 1 5 重量 % の量で含まれる。

【 0 0 5 3 】

前記触媒は、好ましくは、直径が 3 ~ 6 mm、長さが 3 ~ 6 mm のペレットの形で使用される。

【 0 0 5 4 】

挙げることができる一例としては、Clariant (登録商標) の HySat (登録商標) 2 0 0 t a b 4 . 8 × 4 . 8 という触媒がある。

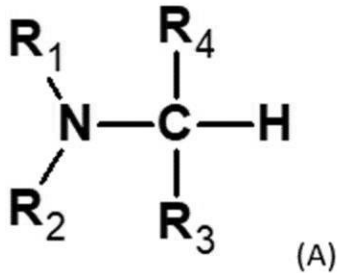
50

【 0 0 5 5 】

本発明に係る方法

本発明に係る方法によって、特に第二級アルキルアミン及び／又は第三級アルキルアミンの形成が可能になる。形成されるアミンは、好ましくは、以下の一般式（A）のものである。

【化 8】



10

【 0 0 5 6 】

R₁は、（好ましくは、フェニルなどのアリアルラジカル（aryl radical）によって）所望により置換される、1～10個の炭素原子、好ましくは1～7個の炭素原子、より好ましくは1～4個の炭素原子を含む直鎖状アルキルラジカル（alkyl radical）、分枝鎖状アルキルラジカル又は環式アルキルラジカルを表し；

20

R₂は、水素原子及び（好ましくは、フェニルなどのアリアルラジカルによって）所望により置換される、1～10個の炭素原子、好ましくは1～7個の炭素原子、より好ましくは1～4個の炭素原子を含む直鎖状アルキルラジカル、分枝鎖状アルキルラジカル又は環式アルキルラジカルから選択され；

或いは

R₁及びR₂は、一緒に及びそれらを担持する窒素原子と共に、所望により置換され、酸素及び窒素から選択される1又は複数のヘテロ原子を含んでもよい、飽和の又は部分的に若しくは全体的に不飽和の環式ラジカル（cyclic radical）を形成し；前記環式部分は、多くの3～9員環、好ましくは5員環又は6員環を含んでもよく；

R₃は、（好ましくは、フェニルなどのアリアルラジカルによって）所望により置換される、1～10個の炭素原子、好ましくは1～7個の炭素原子、より好ましくは1～4個の炭素原子を含む直鎖状、分枝鎖状又は環式の芳香族炭化水素鎖又は非芳香族炭化水素鎖を表し；

30

R₄は、水素原子及び（好ましくは、フェニルなどのアリアルラジカルによって）所望により置換される、1～10個の炭素原子、好ましくは1～7個の炭素原子、より好ましくは1～4個の炭素原子を含む直鎖状、分枝鎖状又は環式の芳香族炭化水素鎖又は非芳香族炭化水素鎖から選択され；

或いは

R₃及びR₄は、一緒に及びそれらを担持する炭素原子と共に、所望により置換され、酸素及び窒素から選択される1又は複数のヘテロ原子を含んでもよい、飽和の又は部分的に不飽和の環式ラジカルを形成し；前記環式部分は、多くの3～9員環、好ましくは5員環又は6員環を含む。

40

【 0 0 5 7 】

R₁及び／又はR₂は、上記で定義された通りアルキルラジカルによって表される場合、6～10個の炭素原子を含む1又は複数のアリアル基、好ましくはフェニルによって置換されてもよい。

【 0 0 5 8 】

R₃及び／又はR₄は、上記で定義された通りアルキルラジカルによって表される場合、6～10個の炭素原子を含む1又は複数のアリアル基、好ましくはフェニルによって置換されてもよい。

50

【 0 0 5 9 】

R₃ 及び R₄ は、一緒に及びそれらを担持する炭素と共に飽和の又は部分的に不飽和の環式ラジカルを形成する場合、1 ~ 10 個の炭素原子を含む 1 又は複数のアルキル基によって、好ましくは 1 又は複数のメチル基によって置換されてもよい。

【 0 0 6 0 】

特に、R₁ は、1 ~ 10 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 7 個の炭素原子、より好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を含む直鎖状アルキルラジカル又は分枝鎖状アルキル基を表し；

R₂ は、水素原子、及び 1 ~ 10 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 7 個の炭素原子、より好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を含む直鎖状アルキルラジカル又は分枝鎖状アルキルラジカルから選択され；

R₃ は、1 ~ 10 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 7 個の炭素原子、より好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を含む直鎖状アルキルラジカル又は分枝鎖状アルキルラジカルを表し；並びに

R₄ は、水素原子、及び 1 ~ 10 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 7 個の炭素原子、より好ましくは 1 ~ 4 個の炭素原子を含む直鎖状アルキルラジカル又は分枝鎖状アルキルラジカルから選択される。

【 0 0 6 1 】

R₂ 及び / 又は R₄ は、好ましくは水素原子である。

【 0 0 6 2 】

より詳しくは、形成されるアミンは：

ジイソプロピルアミン (DIPA)、ジ - n - プロピルアミン (DPA)、N - エチルメチルアミン (EMA)、N - イソプロピルメチルアミン、N - エチルプロピルアミン、N - エチルイソプロピルアミン、N - エチルブチルアミン、N - メチルシクロヘキシルアミン、N - エチルシクロヘキシルアミン、N - エチルベンジルアミン、N, N - ジメチルエチルアミン (DMEA)、N, N - ジメチルイソプロピルアミン (DMIPA)、N, N - ジメチルプロピルアミン (DMPA)、N, N - ジメチルブチルアミン、N, N - ジエチルメチルアミン (DEMA)、トリエチルアミン (TEA) 及びジ - sec - ブチルアミン (DB2A) からなる群から選択される。

【 0 0 6 3 】

さらにより詳しくは、形成されるアミンは、DIPA、DMEA、DMIPA 及び EMA、より好ましくは DIPA 及び EMA からなる群から選択される。

【 0 0 6 4 】

前記アミノ化工程は、とりわけ、以下の反応の 1 又は複数に対応してもよい：

- 第一級アミン、第二級アミン及び第三級アミン、好ましくは主に第二級アミンを形成するためのアンモニアと第一級アルコール若しくは第二級アルコール及び / 又はケトンとの反応；

- 第二級アミン及び第三級アミン、好ましくは主に第二級アミンを形成するための第一級アミンと第一級アルコール若しくは第二級アルコール及び / 又はケトンとの反応；又は

- 第三級アミンを形成するための第二級アミンと第一級アルコール若しくは第二級アルコール及び / 又はケトンとの反応。

【 0 0 6 5 】

特に、本発明の文脈において、第二級アミン及び / 又は第三級アミン、好ましくは第二級アミンを形成することが所望される。

【 0 0 6 6 】

特に、式 (I) のアルコール及び / 又は式 (II) のケトンとアンモニア又は式 (III) のアミンとの使用が行われ：

10

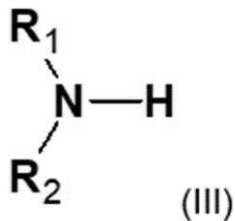
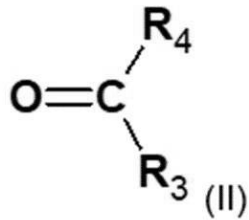
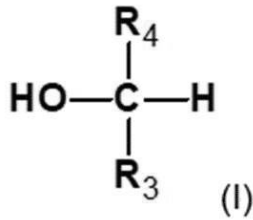
20

30

40

50

【化 9】



10

20

ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、上記で定義される通りであり、 R_4 は、式 (II) のケトンのため水素原子以外である。

【0067】

式 (I) のアルコールとしては、以下のもの：エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、 n -ペンタノール、 n -ヘキサノール、メチルイソブチルカルビノール、 n -ヘプタノール、2-エチルヘキサノール、 n -オクタノール、ジイソブチルカルビノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、2-フェニルエタノール及び 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノールが挙げられる。

30

【0068】

式 (II) のケトンとしては、以下のもの：アセトン、メチルエチルケトン (MEK)、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン (MIBK)、ジイソブチルケトン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、イソホロン及び 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンが挙げられる。

40

【0069】

アミノ化工程の操作条件の下で、前記アルコールは、脱水を経てケトンを形成した後、水素及び窒素性反応物と反応することが理解される。

【0070】

アンモニアの他に、式 (III) の好ましいアミン反応物は、以下のもの：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、 n -プロピルアミン、ジ- n -プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、 n -ブチルアミン、ジ- n -ブチルアミン、イソブチルアミン、2-ブチルアミン、ピロリジン、ピペリジン、モルフォリン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン及び 2-フェニルエチルアミンである

50

。

【0071】

好ましくは本発明の方法に従ってこのように作製され得る第二級アミン又は第三級アミンの例としては：

- アセトン及び/又はイソプロパノール及びアンモニアから開始するジイソプロピルアミン (DIIPA)、
- プロパノール及びアンモニアから開始するジ-n-プロピルアミン (DPA)、
- メチルエチルケトン及び/又は2-ブタノールとアンモニアとから開始するジ-sec-ブチルアミン、
- エタノール及びモノメチルアミン (MMA) から開始するN-エチルメチルアミン (EMA)、
- アセトン及び/又はイソプロパノール及びMMAから開始するN-イソプロピルメチルアミン、
- n-プロパノール及びモノエチルアミンから開始するか、或いはエタノール及びn-プロピルアミンから開始するN-エチルプロピルアミン、
- エタノール及びイソプロピルアミンから開始するか、或いはアセトン及び/又はイソプロパノール及びモノエチルアミンから開始するN-エチルイソプロピルアミン、
- n-ブタノール及びモノエチルアミンから開始するか、或いはエタノール及びn-ブチルアミンから開始するN-エチルブチルアミン、
- シクロヘキサノール及び/又はシクロヘキサノン及びMMAから開始するN-メチルシクロヘキシルアミン、
- シクロヘキサノール及び/又はシクロヘキサノン及びモノエチルアミンから開始するか、或いはエタノール及びシクロヘキシルアミンから開始するN-エチルシクロヘキシルアミン、
- ベンジルアルコール及びモノエチルアミンから開始するか、或いはエタノール及びベンジルアミンから開始するN-エチルベンジルアミン、
- エタノール及びジメチルアミン (DMA) から開始するN,N-ジメチルエチルアミン (DMEA)、
- アセトン及び/又はイソプロパノール及びDMAから開始するN,N-ジメチルイソプロピルアミン (DMIPA)、
- n-プロパノール及びDMAから開始するN,N-ジメチルプロピルアミン (DMPA)、
- n-ブタノール及びDMAから開始するN,N-ジメチルブチルアミン、
- エタノール及びDMAから開始するN,N-ジエチルメチルアミン (DEMA) がある。

【0072】

本発明に係るアミノ化工程によって、気相における、及び水素の存在下における、第二級アミン及び/又は第三級アミン (及び水) の形成が可能になる。前記方法は、バッチ式で、又は連続的に、好ましくは連続的に実施されてもよい。

【0073】

「気相 (gas phase)」又は「気相 (gaseous phase)」は、特に、前記アミノ化工程の温度条件及び圧力条件の下で前記反応物 (アルコール及び/又はケトン及び窒素性反応物) が気体状態であることを意味する。反応器には、事前に (例えば、蒸気によって、又は任意の他の知られた手段によって加熱される) 蒸発器を介した液体反応物の通過による気相が供給されてもよい。蒸発器温度は、用いられる圧力条件の下で前記反応物が液体から気体状態に移行することを確保するように設定される。次いで、形成された気体は、例えば、水素及び、適切な場合には、アンモニアの流れによって、前記反応器の入口の方へ運ばれてもよい。

【0074】

触媒反応は、好ましくは過剰の、水素圧 (H_2) の下で操作されてもよい。アルコール

及び／又はケトンに対する水素のモル比は、選好的には $0.5 \sim 20 \text{ mol/mol}$ 、好ましくは $1 \sim 15 \text{ mol/mol}$ 、より選好的には $2 \sim 10 \text{ mol/mol}$ である。

【0075】

アミノ化反応は、好ましくは、本発明に係るような触媒の1又は複数の固定床を通して行われる。1又は複数の固定床は、本発明に係る触媒の1又は複数の層を含んでもよい。多層の触媒を含む触媒床が使用される場合、(例えば、Cu及び／又はMnの)金属の濃度は、反応器の入口から出口へ増加してもよい、層数は、前記触媒床の長さに応じて変化してもよい。

【0076】

アミノ化反応は、1(又は2つ以上)の管状反応器又は多管状反応器の中で、連続して又は並行して実施されてもよい。 10

【0077】

アミノ化反応は、 30 bar 以下、好ましくは $1 \sim 20 \text{ bar}$ 、より好ましくは $2 \sim 10 \text{ bar}$ の反応器において、絶対圧力の下で実施されてもよい。

【0078】

アミノ化反応は、 $120 \sim 220$ 、好ましくは $140 \sim 200$ 、より好ましくは $150 \sim 190$ の温度で実施されてもよい。

【0079】

反応器の温度は、熱伝達流体によって維持されてもよく、蒸気で、電氣的に、又は任意の他の手段で加熱されてもよく、水及び／又はエチレングリコール又は任意の他の知られている冷却流体を有する冷却回路によって冷却されてもよい。熱伝達流体は、特に溶解硝酸塩(KNO_3 、 NaNO_3 、 LiNO_3)の混合物を含んでもよい。 20

【0080】

アミノ化反応は、窒素性反応物に対するアルコール及び／又はケトンのモル比が $0.1 \sim 20 \text{ mol/mol}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ mol/mol}$ 、及びより選好的には $1 \sim 5 \text{ mol/mol}$ で行われてもよい。

【0081】

触媒床の単位体積当たりのアルコール及び／又はケトンの質量流量(MVH)は、 $0.05 \sim 1.0 \text{ kg/L}\cdot\text{h}$ 、好ましくは $0.10 \sim 0.80 \text{ kg/L}\cdot\text{h}$ 、及びより選好的には $0.15 \sim 0.60 \text{ kg/L}\cdot\text{h}$ であってもよい。 30

【0082】

本発明に係る作製方法は、以下の工程：

i) 上記で定義される通りのアミノ化工程であって、第二級アミン及び／又は第三級アミン及び水を含む逸脱流れGを生成する前記工程；

ii) 前記流れGを分離して、

- 水を含む流れ、及び
- 前記第二級アミン及び／又は前記第三級アミンを含む流れ

の少なくとも1つを提供する工程；

iii) 所望により、第二級アミン及び第三級アミンの両方を含む前記流れを分離して

、 40

- 前記第二級アミンを含む流れ；及び
- 前記第三級アミンを含む流れ

を提供する工程；並びに

iv) 所望により、前記第三級アミンを含む前記流れを工程i)に再利用すること、を含んでもよい。

次いで、前記第二級アミン及び／又は前記第三級アミンは、回収されてもよく、所望により精製されてもよい。

【0083】

より詳しくは、前記方法は、以下の工程：

a) 上記で定義される通りのアミノ化工程であって、第二級アミン及び／又は第三級ア 50

ミン、水及び未反応水素を含む気体状態において逸脱流れ G を生成する前記工程；

b) 前記流れ G を集め、分離して、

- 第二級アミン及び / 又は第三級アミン及び水を含む液体流れ G'、及び
- 気体水素流れ G''

を提供すること；

c) 所望により、前記流れ G'' を工程 a) に再利用すること；

d) 前記流れ G' を分離して、

- 水を含む流れ K、及び
- 前記第二級アミン及び / 又は前記第三級アミンを含む流れ L

を提供すること；

e) 所望により、前記流れ L が第二級アミン及び第三級アミンの両方を含む場合、前記流れ L を分離して、

- 前記第二級アミンを含む流れ M；及び
- 前記第三級アミンを含む流れ N

を提供すること；並びに

f) 所望により、前記流れ N を工程 a) に再利用すること

を含んでもよい。

工程 b) 及び工程 d) は、同時であってもよく、又は同時でなくてもよい。

【0084】

前記気体流れ G'' は、微量の第二級アミン及び / 又は第三級アミンを含んでもよく、並びに微量の第一級アミンを含む可能性があってもよい。

【0085】

アンモニアが反応物として使用され、完全に反応しない場合、前記アンモニアは、流れ G'' において見出されてもよく、更に、G' において微量の形で見出されてもよい。その場合、流れ G' 及び / 又は流れ G'' の補助的分離を行い、前記アンモニアを回収し、前記アンモニアを工程 a) に再利用することは可能である。

【0086】

さらに、アンモニアが反応物として使用される場合、対応する第一級アミンは、副生成物として形成されてもよい。この第一級アミンは、流れ G、流れ G' 及び流れ L において連続的に見出される（及び微量の形で G'' において見出される可能性がある）。前記第一級アミンは、前記分離工程 e) の終了において前記流れ L から分離されて、前記第一級アミンを含む流れ P を提供してもよい。前記流れ P は、前記アミノ化工程 a) に再利用されてもよい。

【0087】

分離工程 b)、d) 及び e) は、任意の知られた手段によって（例えば、蒸留又は沈降によって）、好ましくは蒸留によって行われてもよい。

【0088】

生成された前記第二級アミン及び / 又は前記第三級アミンは、必要に応じて続いて精製されてもよい。連続的に操作する一連の蒸留カラムによって、特に分別蒸留が使用される。

【0089】

より詳しくは、前記方法は、以下の工程：

a) 上記で定義される通りのアミノ化工程であって、第二級アミン及び / 又は第三級アミン、水及び場合によっては未反応反応物、及びアルコールに対するケトンの水素添加反応から生じるアルコールを含む気体状態において逸脱流れ G を生成する前記工程；

b) 前記流れ G を集め、分離して、

- 第二級アミン及び / 又は第三級アミン、水及び場合によっては未反応反応物、及びアルコールに対するケトンの水素添加反応から生じるアルコールを含む液体流れ G'、及び
- 微量の第二級アミン及び / 又は第三級アミン、場合によっては微量の未反応反応物、及び、更に、アルコールに対するケトンの水素添加反応から生じる微量のアルコールを

10

20

30

40

50

含む気体水素流れ G ”

を提供すること；

c) 所望により、前記流れ G ” を工程 a) に再利用すること；

d) 前記流れ G ’ を分離して、

- 水及び場合によっては未反応反応物、及びアルコールに対するケトンの水素添加反応から生じるアルコールを含む流れ K、及び

- 前記第二級アミン及びノ又は前記第三級アミンを含む流れ L

を提供すること；

e) 所望により、前記流れ L が第二級アミン及び第三級アミンの両方を含む場合、前記流れ L を分離して、

- 前記第二級アミンを含む流れ M ; 及び

- 前記第三級アミンを含む流れ N

を提供すること；並びに

f) 所望により、前記流れ N を工程 a) に再利用することを含んでもよい。

【 0 0 9 0 】

前記流れ K は、水を含む流れ O と前記アルコールを含む流れ T とを提供するために分離されてもよい。このように回収された前記アルコールは、工程 a) に再利用されてもよい。

【 0 0 9 1 】

前記触媒の所望による活性化

前記触媒は、工程 a) の前に活性化されてもよい。理由は、前記触媒が、概して、酸化されたか又は前還元された形 (C u 及び M n などの金属が完全に又は部分的に酸化物の形であることを意味する) で前記反応器に装入されるからである。この場合、前記触媒は、好ましくは事前に活性化される。前記活性化は、好ましくは前記アミノ化工程が実施される前記反応器において、還元によって行われる (i n s i t u に お ける 活 性 化) 。 前 記 触 媒 は、 当 業 者 に よ く 知 ら れ て い る 従 来 の 方 法 に よ っ て 活 性 化 さ れ る。それは、対応する酸化された形の還元による水素添加又は脱水素化に対して活性である金属種を産出する。したがって、銅は、以下の反応： $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ を経て、 Cu^{I} 状態 (C u O に お ける) から Cu^0 状態に移行する。

【 0 0 9 2 】

ゆえに、前記触媒は、150 ~ 400、例えば200 ~ 400、好ましくは250 ~ 350 の温度で水素 (H₂) の流れにおいて活性化されてもよい。

【 0 0 9 3 】

本発明に係る使用

本発明は、上記で定義される通りの第二級アミン及びノ又は第三級アミンを作製する方法のための、及び特に上記で定義される通りのアミノ化工程のための、上記で定義される通りの触媒の使用にも関する。

【 実施例 】

【 0 0 9 4 】

略語及び定義：

A C E : アセトン

I S O : イソプロパノール

E t O H : エタノール

M I P A : モノイソプロピルアミン

D I P A : ジイソプロピルアミン

E M A : N - エチルメチルアミン

D E M A : N , N - ジエチルメチルアミン

D M E A : N , N - ジメチルエチルアミン

D M I P A : N , N - ジメチルイソプロピルアミン

10

20

30

40

50

R M : モル比

M V H : 触媒の単位体積当たりの供給物の 1 時間当たりの質量流量 (単位 : k g / L . h)

S_A = 転化される反応物に対する生成されたアミン (A) についての選択率

前記選択率は、反応域を出る粗混合物の質量組成に基づいて算出され、前記組成は、ガスクロマトグラフィ分析によって決定される。

$D C_{D M A}$ = 用いられる D M A の転化率の程度 = D M A の転化率

N L : 圧力 (1 . 0 1 3 b a r) 及び温度 (2 7 3 K) の標準条件の下における 1 L の体積に相当する標準リットル。

【 0 0 9 5 】

実施例 1 : ジイソプロピルアミン (D I P A) の合成 - 第二級アミン

体積が 7 L で、長さが 2 . 8 m の触媒床を含む垂直管状反応器において、試験を行う。電氣的に加熱され、冷却ピンを通した水の循環によって冷却される溶融硝酸塩 ($K N O_3$ 、 $N a N O_3$ 、 $L i N O_3$) の浴に前記反応器を浸漬する。前記触媒床の全体を横断するシース内に挿入され、摺動することが可能な温度プローブによって、反応温度を測定することができる。

【 0 0 9 6 】

ニッケル触媒 (比較) :

活性化前の重量組成が以下の通りである円柱状ペレット (4 . 8 × 4 . 8 m m) の形におけるニッケルに基づいた触媒を含む三層触媒床。

- 底層 (反応器入口) = 0 . 3 3 L :

$A l_2 O_3$ 上における 5 . 3 % N i (N i 及び N i O の形における) 及び 2 . 5 ~ 5 % の黒鉛、

- 中間層 = 0 . 3 3 L :

$A l_2 O_3$ 上における 2 0 % N i (N i 及び N i O の形における) 及び 2 . 5 ~ 5 % の黒鉛、

- 上層 (反応器出口) = 0 . 3 3 L :

$A l_2 O_3$ 上における 4 3 % N i (N i 及び N i O の形における) 及び 1 0 % の黒鉛。

【 0 0 9 7 】

本発明の) 銅触媒 C 1 :

単層触媒床は、アルミナ担体 ($A l_2 O_3$) 上におけるマンガンドープ銅系触媒の円柱状ペレット (4 . 8 × 4 . 8 m m) を含み、前記銅及び前記マンガンは、活性化前において酸化された形である。

【 0 0 9 8 】

活性化前において、重量による前記触媒の銅濃度は 4 6 % ($C u O$ として表される 5 7 . 6 % に相当する) であり、重量によるマンガン濃度は 6 % ($M n O_2$ として表される 9 . 5 % に相当する) である。

【 0 0 9 9 】

前記ニッケル触媒及び触媒 C 1 の活性化 :

大気圧で 2 4 0 に予熱された管状反応器に、それぞれ H_2 が 5 0 N L / L . h 及び N_2 が 5 0 0 N L / L . h である触媒床の単位体積当たりの体積流量 (H S V) で水素及び窒素の流れを装入する。マルチポイント温度プローブによってモニタされる最大熱生成域が触媒床の全体を通過してすぐに (約 8 時間後) 、窒素の導入を停止し、反応器の温度を、銅触媒の場合は 2 8 0 に、ニッケル触媒の場合は 3 5 0 に増加させながら、1 0 0 N L / L . h の H_2 の H S V で水素の注入を 1 2 時間継続する。

【 0 1 0 0 】

アミノ化工程 :

次いで、反応器に、前もって蒸気交換器を通して蒸発させ、予熱した新鮮なアセトン、再利用されたイソプロパノール、アンモニア及び水素の混合物を底部から上部に供給する。反応器の圧力を 4 b a r 絶対圧で維持し、温度を 1 5 0 で維持する。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 1 】

以下の表は、触媒床の性質、再利用されたイソプロパノールの比率、NH₃及びH₂のMVH及びRMに従って得られた結果を示す。

【表 1】

触媒	操作時間 (時間)	モル流量 (mol/時間)		MVH [ACE+ ISO] (kg/L _{cat} h)	RM (ACE+ISO)/ NH ₃	RM H ₂ /ACE+ISO	選択率(%)			DIPA 生産性 (kg/L _{cat} h)
		ACE 「新鮮」	ISO 「再利用」				MIPA	DIPA	EIPA	
触媒Ni (本発明で はない)	103	21	21	0.35	0.5	4	61.07	38.26	0.21	0.095
	1976	29	13	0.35	0.5	4	52.07	46.61	0.12	0.116
Mnがド ー された 触媒Cu (C1)	273	21	21	0.35	0.5	4	36.7	62.97	—	0.167
	1640	38	4	0.35	1	5	26.04	72.71	—	0.180
	1662	38	4	0.35	2	5.5	11.17	86.75	—	0.166
	1898	14	7	0.18	1	11	22.35	77.58	—	0.094
	1921	14	7	0.18	2	5.5	9.85	89.25	—	0.083
	1946	14	7	0.18	2	11.5	10.06	89.74	—	0.083

10

20

30

40

【 0 1 0 2 】

触媒C1は、ニッケル触媒よりもジイソプロピルアミンに対する選択率をはるかに高く、蒸留によってDIPAから分離することが難しいEIPAの二次生成も発生しない。MIPAを再利用することなく、DIPAに対する90%近い選択率を直接得ることができる。

【 0 1 0 3 】

50

実施例 2 : ジメチルイソプロピルアミン (D M I P A) の合成 - 第三級アミン
体積が 1 L で、長さが 8 0 c m の、触媒 C 1 又は触媒 C 2 を含む触媒床を含む、熱的に
調節された垂直管状反応器において、これらの試験を行った。

【 0 1 0 4 】

(本発明の) 銅触媒 C 1 : 実施例 1 に記載された通り

銅触媒 C 2 (比較) :

活性化前の重量組成が以下の通りである円柱状ペレット (6 × 5 m m) で前記触媒床を
作製する : シリカ (S i O ₂) 上における 7 6 % C u O 、 3 % M g O 、 1 . 5 % C r ₂ O
3 。

【 0 1 0 5 】

アミノ化工程 :

2 5 0 ~ 3 5 0 の H ₂ での還元による触媒の事前の活性化の後、反応器に、前もって
、電气的に加熱された交換器を通して蒸発させ、予熱した新鮮なアセトン並びに / 又は新
鮮な及び / 若しくは再利用されたイソプロパノール、D M A 並びに水素の混合物を底部か
ら上部に供給する。8 b a r の圧力下で、1 8 5 の温度で、前記 D M A に対して大きく
モル過剰のアセトン及び / 又はイソプロパノールで、合成を操作する。

【 0 1 0 6 】

以下の表は、各々の場合において D M A の転化率が 9 9 % 超であることを踏まえて、触
媒床の性質並びに A C E + I S O 及び D M A のそれぞれのモル流量に従って得られた結果
を示す。

10

20

30

40

50

【表 2】

触媒	操作時間 (時間)	モル流量 (mol/時間)		MVH [ACE+ISO] (kg/L _{cat} h)	MVH [DMA] (kg/L _{cat} h)	RM (ACE+ISO)/ DMA	RM H2/ (ACE+ISO)	選択率 _{/DMA} (%)			
		ACE	ISO					TMA	Me-IPA	DMIPA	Me-DIPA
触媒Cu (C2) (本発明では ない)	209	2.7	6.6	0.553	0.117	3.6	7.0	4.52	3.33	85.99	3.03
	257	1.86	4.64	0.387	0.083	3.5	8.0	4.45	3.31	86.00	2.99
Mnが ドーブ された 触媒Cu (C1)	234	2.7	6.6	0.553	0.120	3.5	7.0	1.38	1.84	94.86	0.80
	298	1.86	4.64	0.387	0.083	3.5	8.0	1.31	1.71	95.04	0.83
	337	1.86	4.64	0.387	0.083	3.5	8.0	1.38	1.82	94.61	0.92

10

20

30

40

【0107】

触媒C2による、DMAに対するDMIPAについての選択率は、触媒C1によって得られるものよりも8~9%低い。これは、TMA及びMMAへの前記DMAのより大きな不均化のためである可能性があり、続いて、前記MMAはアセトンと反応して、メチルイソプロピルアミン(Me-IPA)及びメチルジイソプロピルアミン(Me-DIPA)を形成する。

【0108】

実施例3：DEMAを再利用する場合及び再利用しない場合における、エタノール及びMMAからのエチルメチルアミン(EMA-第二級アミン)及び/又はジエチルメチルア

50

ミン (D E M A - 第三級アミン) の合成

前もって還元された触媒 C 1 によって実施例 2 の装置と同じ装置において、これらの試験を実施した。

【 0 1 0 9 】

水素の存在下で、8 b a r の圧力下で、1 7 5 の温度で、D E M A の再利用によって適用可能な場合、前記 M M A に対してモル過剰のエタノールで前記合成を操作する。

【 0 1 1 0 】

以下の表は、E t O H / M M A モル比及び D E M A の所望による再利用に従って得られた結果を示す。

【 表 3 】

触媒	操作時間 (時間)	モル流量 (mol/時間)		MVH (kg/L _{cat} h)		RM EtOH/MMA	RM H ₂ /EtOH	選択率 _{MMA} (%)		EMA 生産性 (kg/L _{cat} h)
		EtOH	MMA	DEMA 再利用	[EtOH]			[MMA]	EMA	
Mnがドープされた触媒Cu (C1)	139	4.5	3.5	—	0.109	1.3	8.4	75.45	19.62	0.120
	480	4.5	3.0	—	0.093	1.5	14.2	79.12	16.68	0.108
	512	4.5	2.9	1.09	0.089	1.6	14.2	85.35	10.41	0.107
	760	4.5	3.0	1.65	0.093	1.5	14.2	92.73	3.57	0.097

10

20

30

40

50

【0111】

512時間及び760時間の操作の結果は、蒸留による反応の終了において回収され、反応器に再導入されたDEMAの再利用によって実施された試験に相当する。

【0112】

MM Aに対する第二級アミン(EMA)についての選択率は、再利用された第三級アミン(DEMA)の流量に応じて90%を超える可能性があることは明らかである。

【0113】

実施例4：エタノール及びMEAからの第二級アミンエチルプロピルアミン(EPA)の合成

前もって還元された触媒C1によって実施例2の装置と同じ装置において、これらの試験を実施した。 10

【0114】

170の温度で、 H_2 (RM $H_2 / EtOH = 4$) の存在下で、4 barの圧力の下で、6 mol / 時間のエタノール及び2 mol / 時間のモノエチルアミン(MEA)の連続供給物を供給する。反応器出口におけるMEAの転化率は81%であり、EPAは、転化されたMEAに対して92%の選択率で得られる。

【0115】

実施例5：n-PA (n-プロピルアミン) 及びTPA (トリプロピルアミン) の再利用によるn-プロパノール及びアンモニアからの第二級アミンジ-n-プロピルアミン(DPA)の合成 20

前もって還元された触媒C1によって実施例2の装置と同じ装置において、これらの試験を実施した。

【0116】

165の温度で、 H_2 (RM $H_2 / PrOH = 4$) の存在下で、4 barの圧力下における、8 mol / 時間のn-プロパノール(MVH = 0.48 kg / L · h) 及び24 mol / 時間のアンモニア(RM $PrOH / NH_3 = 0.33$) の連続供給物によって、並びに196 g / 時間のn-PA及び90 g / 時間のTPAの再利用によって、79.0%のn-プロパノールの転化率に対して92.5%の選択率でDPAを得る。

【0117】

実施例6：n-プロパノール及びDMAからの第三級アミンジメチルプロピルアミン(DMPA)の合成 30

8 barの絶対圧力下で、185又は190の反応温度 T_R で、前もって還元された触媒C1によって実施例2の装置と同じ装置において、これらの試験を実施した。

【0118】

以下の表は、触媒床の性質及び用いられる反応条件に従って得られた結果を示す。

【表 4】

触媒	PrOH流量 (mol/時間)	MVH [PrOH] (kg/L _{cata} h)	MVH [DMA] (kg/L _{cata} h)	RM PrOH/ DMA	RM H ₂ / PrOH	TR (°C)	DC _{DMA} (%)	選択率 _{/DMA} (%)		
								TMA	DMPA	Me-DPA
Mnがドーブされた触媒Cu (C1)	4.1	0.25	0.088	2.1	4.7	190	99.46	0.65	98.37	0.56
	6.0	0.36	0.108	2.5	5.1	185	99.39	0.40	98.24	0.54
	6.0	0.36	0.104	2.6	5.1	190	99.73	0.34	98.61	0.42
	6.0	0.36	0.082	3.3	5.4	185	99.89	0.27	98.68	0.35

10

20

30

40

【0119】

触媒C1によって、99%超のDMAの転化率の程度(DC)で、アミン不純物の非常に低いレベルで、98%超のDMPAに対する非常に高い選択率が得られる。

【0120】

実施例7：エタノール及びDMAからの第三級アミン ジメチルエチルアミン(DMEA)の合成 - 合成の交互

実施例1の装置と同じであるが、体積が3.2Lで、長さが2.8mである触媒C1の触媒床を有する装置において、以下の反応条件の下で、これらの試験を実施した。

- 4.3%の水を含むRENグレードのエタノールの平均モル流量：0.435kg

50

/ L_{catah}のエタノールの平均MVHに相当する28.8 mol / 時間、

- DMAの平均モル流量：0.135 kg / L_{catah}のDMAの平均MVH、及び3のEtOH / DMA平均モル比に相当する6.6 mol / 時間、

- 平均モル比H₂ / EtOH = 8、

- 8 barの絶対圧力下で行われる反応。

【0121】

異なる生成の行動後の前記触媒の安定性を評価するため、触媒床は、DMEAの生成とDMIPAの生成に対して交互に操作される。

【0122】

以下の表は、DMAに対する対応する選択率を示し、ちょうどDMEAの生成の行動についての選択率は、以下で算出される。 10

【表5】

	操作時間(時間)	TR	DC _{DMA}	選択率 _{DMA} (%)		
		(°C)	(%)	TMA	DMEA	DEMA
行動1	78	190	99.95	0.64	98.21	0.83
	260	180	99.97	0.75	98.00	0.84
	332	190	99.97	0.62	98.12	0.86
888時間のアセトン及びDMAからのDMIPAの合成のための触媒床の使用						
行動2	1260	190	99.96	0.78	97.67	1.00
	1314	185	99.97	0.64	98.08	0.81
	1361	175	99.96	0.69	97.97	0.76
	1403	165	97.79	0.87	97.60	0.78
	1490*	190	99.94	0.94	97.63	1.04
650時間のアセトン及びDMAからのDMIPAの合成のための触媒床の使用						
次いで: 空気による酸化操作とそれに続く水素による還元工程による触媒床の再生						
行動3	2185	180	99.97	0.84	97.73	1.07
	2259	180	99.95	0.83	97.89	0.94

*10.7%の水を含む再利用エタノールを使用

【0123】

これらの結果は、アセトンから開始するDMIPAのための中間体操作行動（更により発熱性の反応）にもかかわらず、経時的な触媒性能の安定性を示している。ゆえに、この触媒は、異なる種類のアミンが連続的行動によって製造され得る多目的生成ユニットで有利に用いられ得る。

【0124】

必要に応じて、前記触媒は、酸化後に水素による新たな還元を行う工程によって性能を失うことなく容易に再生され得ることも明らかである。 40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/FR2022/052424
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07C 209/26</i> (2006.01)i; <i>C07C 211/02</i> (2006.01)i; <i>B01J 23/88</i> (2006.01)i; <i>B01J 21/04</i> (2006.01)i; <i>B01J 23/889</i> (2006.01)i; <i>B01J 35/02</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/18</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C; B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5097071 A (IMMEL OTTO [DE] ET AL) 17 March 1992 (1992-03-17) see example 2; claim 1	1-12
A	EP 0312253 A2 (KAO CORP [JP]) 19 April 1989 (1989-04-19) see the examples; claim 1	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 17 April 2023		Date of mailing of the international search report 25 April 2023
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Menchaca, Roberto Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2022/052424

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	5097071	A	17 March 1992	DE	3840194	A1	31 May 1990
				EP	0371331	A1	06 June 1990
				JP	2925191	B2	28 July 1999
				JP	H02180640	A	13 July 1990
				US	5097071	A	17 March 1992
<hr/>							
EP	0312253	A2	19 April 1989	DE	3852959	T2	28 September 1995
				DE	3854003	T2	09 November 1995
				DE	3854004	T2	22 February 1996
				DE	3880954	T2	16 September 1993
				EP	0312253	A2	19 April 1989
				EP	0485371	A1	13 May 1992
				EP	0487514	A1	27 May 1992
				EP	0489722	A1	10 June 1992
				ES	2054819	T3	16 August 1994
				ES	2067290	T3	16 March 1995
				ES	2073235	T3	01 August 1995
				ES	2073236	T3	01 August 1995

10

20

30

40

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2022/052424

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV.	C07C209/26	C07C211/02
	B01J35/02	B01J37/18
	B01J23/88	B01J21/04
	B01J23/889	
ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)		
C07C B01J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 097 071 A (IMMEL OTTO [DE] ET AL) 17 mars 1992 (1992-03-17) Voir l'exemple 2; revendication 1 -----	1-12
A	EP 0 312 253 A2 (KAO CORP [JP]) 19 avril 1989 (1989-04-19) Voir les exemples; revendication 1 -----	1-12
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention	
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément	
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier	
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
17 avril 2023	25/04/2023	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Menchaca, Roberto	

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

10

20

30

40

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2022/052424

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
US 5097071	A	17-03-1992	DE 3840194 A1	31-05-1990
			EP 0371331 A1	06-06-1990
			JP 2925191 B2	28-07-1999
			JP H02180640 A	13-07-1990
			US 5097071 A	17-03-1992

EP 0312253	A2	19-04-1989	DE 3852959 T2	28-09-1995
			DE 3854003 T2	09-11-1995
			DE 3854004 T2	22-02-1996
			DE 3880954 T2	16-09-1993
			EP 0312253 A2	19-04-1989
			EP 0485371 A1	13-05-1992
			EP 0487514 A1	27-05-1992
			EP 0489722 A1	10-06-1992
			ES 2054819 T3	16-08-1994
			ES 2067290 T3	16-03-1995
			ES 2073235 T3	01-08-1995
			ES 2073236 T3	01-08-1995

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CV,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,I
T,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,
MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,
SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

F ターム (参考)

CB25 CB77 DA05 EA02Y FC08

4H006 AA02 AB84 AC52 BA05 BA16 BA55 BC13 BC32 BE14 BE20

4H039 CA10 CA71 CD10 CD40 CG10