



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104364243 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201380028829.6

(22)申请日 2013.05.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104364243 A

(43)申请公布日 2015.02.18

(30)优先权数据

12170580.0 2012.06.01 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.12.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/061092 2013.05.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/178693 DE 2013.12.05

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72)发明人 R·布切迪德 J·P·梅勒迪尔

U·艾贝尔 R·多斯塔莱克

B·施泰因

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51)Int.Cl.

C07D 295/088(2006.01)

(56)对比文件

CN 101489982 A, 2009.07.22,

CN 101541721 A, 2009.09.23,

CN 102432565 A, 2012.05.02,

审查员 王楠

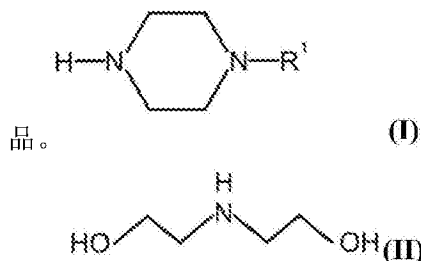
权利要求书3页 说明书10页

(54)发明名称

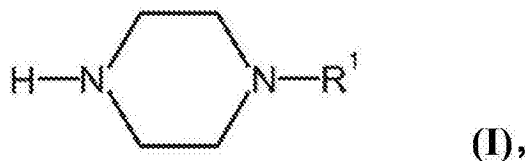
生产单-N-烷基哌嗪的方法

(57)摘要

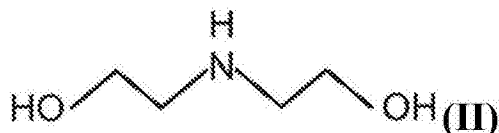
本发明涉及一种通过使式(II)的二乙醇胺(DEOA)与式 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^1$ (III)的伯胺在氢气和催化剂模制品存在下反应而生产式(I)的单-N-烷基哌嗪的方法,其中 R^1 为 C_1-C_5 烷基或2-(2-羟基乙氧基)乙基。该反应在液相中在150-250巴的绝对压力下进行且胺化借助催化剂模制品进行,所述模制品的前体可以根据如下一种方法制备:其中(i)提供包含铜氧化物、氧化铝和氧化镧的氧化物材料,(ii)将粉状金属铜和/或铜片和任选石墨加入该氧化物材料中,(iii)将由步骤(ii)得到的混合物成型而得到模制品。该氧化物材料可以通过同时或依次沉淀组分铜氧化物、氧化铝和氧化镧并随后干燥和煅烧而得到并且在步骤(iii)中的成型过程之后再次煅烧该催化剂模制



1. 一种通过使式II的二乙醇胺,即DEOA,与式III的伯胺在氢气和催化剂模制品存在下反应而制备式I的单-N-烷基哌嗪的方法:



其中R¹为C₁-C₅烷基或2-(2-羟基乙氧基)乙基,



H₂N-R¹ (III)

其中所述反应在液相中在150-250巴范围内的绝对压力下进行且胺化借助催化剂模制品进行,所述催化剂模制品的前体根据如下方法制备,其中

- (i)提供包含铜氧化物、氧化铝和氧化镧的氧化物材料,
- (ii)将粉状金属铜和/或铜片和任选石墨加入所述氧化物材料中,
- (iii)将由ii得到的混合物成型而得到模制品,

其中所述氧化物材料通过同时或依次沉淀组分铜氧化物、组分氧化铝和组分氧化镧并随后干燥和煅烧而得到,并且在根据步骤iii成型之后再次煅烧所述催化剂模制品。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述氧化物材料包含:

- (a)比例为 $50 \leq x \leq 80$ 重量%的铜氧化物,作为CuO计算,
- (b)比例为 $15 \leq y \leq 35$ 重量%的氧化铝,和
- (c)比例为 $2 \leq z \leq 20$ 重量%的氧化镧,

在每种情况下基于所述氧化物材料在煅烧之后的总重量,其中 $80 \leq x+y+z \leq 100$ 。

3. 根据权利要求2的方法,其中 $95 \leq x+y+z \leq 100$ 。

4. 根据权利要求1的方法,其中所述氧化物材料包含:

- (a)比例为 $55 \leq x \leq 75$ 重量%的铜氧化物,作为CuO计算,
- (b)比例为 $20 \leq y \leq 30$ 重量%的氧化铝,和
- (c)比例为 $3 \leq z \leq 15$ 重量%的氧化镧,

在每种情况下基于所述氧化物材料在煅烧之后的总重量,其中 $80 \leq x+y+z \leq 100$ 。

5. 根据权利要求4的方法,其中 $95 \leq x+y+z \leq 100$ 。

6. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中在步骤ii中基于所述氧化物材料在煅烧之后的总重量以0.5-5重量%的量加入石墨。

7. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中将合起来的粉状铜和/或铜片基于氧化物材料在煅烧之后的总重量以0.5-40重量%的量加入。

8. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中在步骤iii中的成型之前,基于由步骤ii得到的混合物的总重量将0.5-5重量%石墨加入由步骤ii得到的混合物中。

9. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中氧化物材料、金属铜粉和/或铜片以及任选石墨的总和为所述催化剂模制品的至少95重量%。

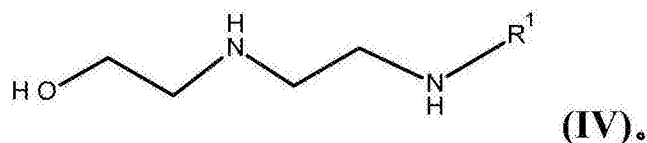
10. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述催化剂模制品不包含铈和/或钇。

11. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述催化剂模制品不包含铁和/或锌。
12. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述催化剂模制品不包含硅和/或锆和/或钛的含氧化合物。
13. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述反应在180-240℃的温度下进行。
14. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述反应在160-220巴的绝对压力下进行。
15. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述伯胺III基于所用DEOA以5-15倍摩尔量使用。
16. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述伯胺III为氨基二甘醇(ADG),其基于所用DEOA以0.2-2倍摩尔量使用。
17. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述伯胺III为单甲基胺(MMA),其基于所用DEOA以4-13倍摩尔量使用。
18. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述伯胺III为单乙基胺(MEA),其基于所用DEOA以2-10倍摩尔量使用。
19. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述催化剂模制品作为固定床设置。
20. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其连续进行。
21. 根据权利要求19的方法,其中所述反应首先在80-160℃的温度下进行,然后在180-240℃的温度下进行。
22. 根据权利要求19的方法,其中所述反应在管式反应器中进行。
23. 根据权利要求20的方法,其中所述反应在管式反应器中进行。
24. 根据权利要求21的方法,其中所述反应在管式反应器中进行。
25. 根据权利要求19的方法,其中所述反应以循环气体模式进行。
26. 根据权利要求20的方法,其中所述反应以循环气体模式进行。
27. 根据权利要求21的方法,其中所述反应以循环气体模式进行。
28. 根据权利要求22的方法,其中所述反应以循环气体模式进行。
29. 根据权利要求23的方法,其中所述反应以循环气体模式进行。
30. 根据权利要求24的方法,其中所述反应以循环气体模式进行。
31. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述DEOA作为水溶液使用。
32. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述伯胺III作为水溶液使用。
33. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述反应在0.3-0.7kg DEOA/(1_{催化剂}·h)的催化剂时空速率下进行。
34. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中所述反应在400-1400升(stp)氢气/(1_{催化剂}·h)的催化剂时空速率下进行。
35. 根据权利要求1-5中任一项的方法,用于通过使式II的二乙醇胺(DEOA)与式III的伯胺反应而制备式I的单-N-烷基哌嗪,其中R¹为甲基、乙基或2-(2-羟基乙氧基)乙基。
36. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中通过蒸馏由所述反应的反应产物:
 - (i)首先任选在顶部分离出未反应的伯胺III,
 - (ii)在顶部分离出水,
 - (iii)在顶部分离出任选存在的沸点低于单-N-烷基哌嗪I的副产物,
 - (iv)在顶部分离出单-N-烷基哌嗪I,任选存在的沸点高于单-N-烷基哌嗪I的副产物和

任选存在的未反应DEOA(II)保留在底部。

37. 根据权利要求36的方法, 其中通过蒸馏,

(v) 在顶部将任选存在的未反应DEOA(II)和/或任选作为副产物存在的具有式IV的烷基氨基乙基乙醇胺从步骤iv的塔底物中分离出来并返回所述反应中:



38. 根据权利要求36的方法, 其中将在步骤i中分离出来且纯度为90-99.9重量%的伯胺III返回所述反应中。

39. 根据权利要求36的方法, 其中将在步骤i中分离出来且纯度为90-99.9重量%的伯胺III返回所述反应中, 其中除去一些胺III。

40. 根据权利要求37的方法, 其中将在步骤i中分离出来且纯度为90-99.9重量%的伯胺III返回所述反应中。

41. 根据权利要求37的方法, 其中将在步骤i中分离出来且纯度为90-99.9重量%的伯胺III返回所述反应中, 其中除去一些胺III。

42. 根据权利要求1-5中任一项的方法, 用于制备式I的单-N-烷基哌嗪, 其中 $R^1 = 2-(2-羟基乙氧基)乙基$, 其中从所述反应的反应产物中, 通过蒸馏

(i) 首先在顶部分离出水,

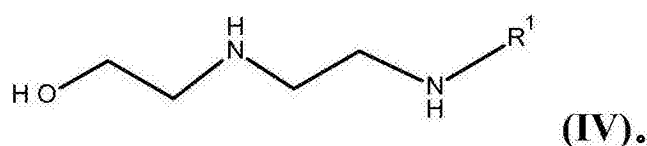
(ii) 任选在顶部分离出未反应的伯胺III, 即ADG,

(iii) 在顶部分离出任选存在的沸点低于单-N-烷基哌嗪I的副产物,

(iv) 在顶部分离出单-N-烷基哌嗪I, 任选存在的沸点高于单-N-烷基哌嗪I的副产物和任选存在的未反应DEOA(II)保留在底部。

43. 根据权利要求42的方法, 其中通过蒸馏

(v) 在顶部将任选存在的未反应DEOA(II)和/或任选作为副产物存在的具有式IV的烷基氨基乙基乙醇胺从步骤iv的塔底物中分离出来并返回所述反应中:



44. 根据权利要求42的方法, 其中将在步骤ii中分离出的纯度为90-99.9重量%的ADG返回所述反应中。

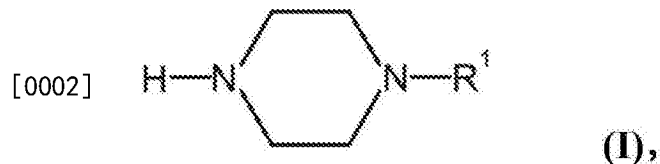
45. 根据权利要求42的方法, 其中将在步骤ii中分离出的纯度为90-99.9重量%的ADG返回所述反应中, 其中除去一些ADG。

46. 根据权利要求43的方法, 其中将在步骤ii中分离出的纯度为90-99.9重量%的ADG返回所述反应中。

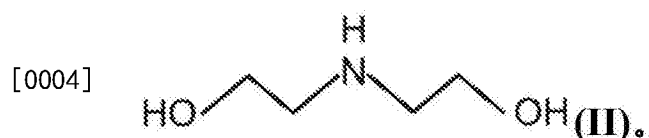
47. 根据权利要求43的方法, 其中将在步骤ii中分离出的纯度为90-99.9重量%的ADG返回所述反应中, 其中除去一些ADG。

生产单-N-烷基哌嗪的方法

[0001] 本发明涉及一种通过使式II的二乙醇胺(DEOA)与式 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^1$ (III)的伯胺在氢气和催化剂模制品存在下反应而制备式I的单-N-烷基哌嗪的方法:



[0003] 其中 R^1 为 C_1 - C_5 烷基或2-(2-羟基乙氧基)乙基,



[0005] 尤其将工艺产物在燃料添加剂(US 3,275,554A,DE 21 25 039 A和DE36 11 230 A)、表面活性剂、药物和作物保护剂,环氧树脂用硬化剂,聚氨酯用催化剂,生产季铵化合物用中间体,增塑剂,腐蚀抑制剂,合成树脂,离子交换剂,纺织助剂,染料,硫化促进剂和/或乳化剂的生产中用作中间体。

[0006] WO 2011/067199A1(BASF SE)涉及某些含氧化铝、铜、镍、钴和锡的催化剂及其在由伯或仲醇、醛和/或酮制备胺的方法中的用途。在第25页第20-21行一般性地提到由DEOA和单甲基胺制备N-甲基哌嗪。

[0007] WO 2011/157710A1(BASF SE)描述了某些环状叔甲基胺的制备,其中使选自1,4-氨基丁醇、1,5-氨基戊醇、氨基二甘醇(ADG)或氨基乙基乙醇胺的氨基醇与甲醇在升高的温度下在含铜非均相催化剂存在下在液相中反应。

[0008] WO 2012/049101 A1(BASF SE)涉及一种通过使选自1,4-氨基丁醇、1,5-氨基戊醇、氨基二甘醇(ADG)或氨基乙基乙醇胺的氨基醇与某些伯或仲醇在升高的温度下在含铜非均相催化剂存在下在液相中反应而制备某些环状叔胺的方法。

[0009] CN 102 101 847 A(Zhangjiagang Tianyou New Material Techn.Co.,Ltd.)描述了由氨基二甘醇(ADG)经由N-甲基哌嗪作为中间体两步合成N-甲基-N-(2-氯乙基)哌嗪。

[0010] CN 102 304 101 A(Shaoxing Xingxin Chem.Co.,Ltd.)涉及通过使N-羟基乙基-1,2-乙二胺与伯 C_1 - C_7 醇在金属催化剂存在下反应而同时制备哌嗪和N-烷基哌嗪。

[0011] EP 446 783 A2(BASF AG)尤其涉及通过胺化相应的N,N-二(2-羟基烷基)-N-芳基胺而制备N-芳基取代的哌嗪。

[0012] EP 235 651 A1(BASF AG)教导了一种在含金属的负载型催化剂,尤其是含Cu催化剂存在下由DEOA和甲胺制备N-甲基哌嗪的方法。

[0013] DE 198 59 776 A1(BASF AG)涉及使用包含钛和铜的含氧化合物以及金属铜的催化剂模制品的某些胺化方法。

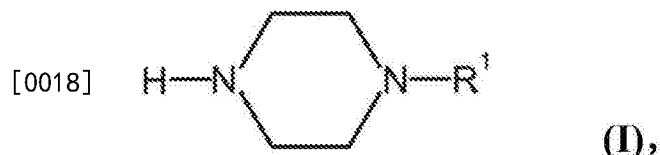
[0014] WO 04/085356 A1和WO 2010/115759 A2(均为BASF AG)描述了某些 Al_2O_3 /Cu/氧化镧催化剂在水合某些羰基化合物中的用途。

[0015] 本发明的目的是要改善迄今为止制备式I的单-N-烷基哌嗪的方法的经济可行性

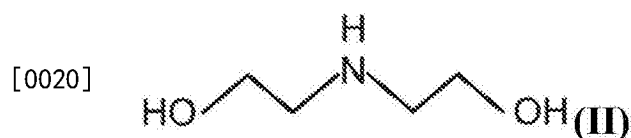
并克服现有技术的一个或多个缺点。目的是要找到可以以简单方式就工业而言确立并且使得可以以高转化率、高产率、时空产率(STY)、选择性以及同时以催化剂模制品的高机械稳定性和低“失控风险”实施该方法的条件。

[0016] [时空产率以“产物量/催化剂体积·时间”(kg/(l_{催化剂}·h))和/或“产物量/(反应器体积·时间)”(kg/(l_{反应器}·h)给出]。

[0017] 因此,发现了一种通过使式II的二乙醇胺(DEOA)与式H₂N-R¹(III)的伯胺在氢气和催化剂模制品存在下反应而制备式I的单-N-烷基哌嗪的方法:



[0019] 其中R¹为C₁-C₅烷基或2-(2-羟基乙氧基)乙基,



[0021] 其中该反应在液相中在150-250巴范围内的绝对压力下进行且胺化借助催化剂模制品进行,该催化剂模制品的前体可以根据如下方法制备,其中

[0022] (i)提供包含铜氧化物、氧化铝和氧化镧的氧化物材料,

[0023] (ii)将粉状金属铜和/或铜片和任选石墨加入该氧化物材料中,

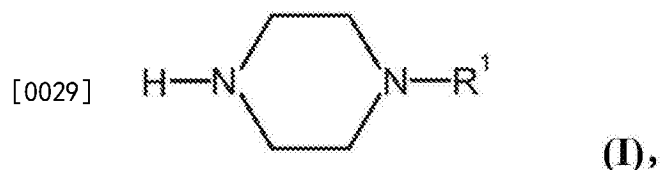
[0024] (iii)将由ii得到的混合物成型而得到模制品,

[0025] 其中该氧化物材料可以通过同时或依次沉淀组分铜氧化物、组分氧化铝和组分氧化镧并随后干燥和煅烧而得到,并且在根据步骤iii成型之后再次煅烧该催化剂模制品。

[0026] 基团R¹为2-(2-羟基乙氧基)乙基或C₁₋₅烷基,优选C₁₋₃烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基,特别优选甲基、乙基和2-(2-羟基乙氧基)乙基。

[0027] 伯胺III相应地特别优选为单甲基胺、单乙基胺或1-氨基-2-(2-羟基乙氧基)乙烷(氨基二甘醇,ADG)。

[0028] 优选可以用本发明方法制备的是式I的胺:



[0030] 其中R¹=甲基、乙基或2-(2-羟基乙氧基)乙基。

[0031] 尤其使用如下催化剂模制品,其中该氧化物材料包含:

[0032] (a)比例为50≤x≤80重量%,优选55≤x≤75重量%的铜氧化物,在每种情况下作为CuO计算,

[0033] (b)比例为15≤y≤35重量%,优选20≤y≤30重量%的氧化铝,以及

[0034] (c)比例为2≤z≤20重量%,优选3≤z≤15重量%,进一步优选3.5≤z≤10重量%的氧化镧,

[0035] 在每种情况下基于该氧化物材料在煅烧之后的总重量,其中 $80 \leq x+y+z \leq 100$,尤其是 $95 \leq x+y+z \leq 100$ 。

[0036] 该方法可以连续或不连续进行。优选连续程序。

[0037] 在循环气体程序中,原料(DEOA,伯胺III)在循环气体料流中蒸发并以气态形式送入反应器中。

[0038] 原料(DEOA,伯胺III)还可以作为水溶液蒸发并用循环气体料流送入催化剂床。

[0039] 优选的反应器是管式反应器。具有循环气体料流的合适反应器的实例可以在Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5版,第B4卷,第199-238页,“固定床反应器”中找到。

[0040] 或者,该反应有利地在管束反应器或单料流装置中进行。

[0041] 在单料流装置中,其中发生反应的管式反应器可以由多个(例如2或3个)顺序连接的单独管式反应器构成。任选地,在这里可以有利地中间引入进料(包含DEOA和/或伯胺III和/或 H_2)和/或循环气体和/或来自下游反应器的反应器排出物。

[0042] 循环气体量优选为 $40-1500 m^3$ (在大气压力下)/[m^3 催化剂(床体积)·h],尤其是 $400-1400 m^3$ (在大气压力下)/[m^3 催化剂(床体积)·h](大气压力=1绝对巴)。

[0043] 该循环气体优选包含至少10体积%,特别是50-100体积%,非常特别的是80-100体积%氢气(H_2)。

[0044] 在优选实施方案中,催化剂模制品作为未负载催化剂、浸渍催化剂、涂敷催化剂或沉淀催化剂用于本发明方法中。

[0045] 在本发明方法中用于胺化的催化剂的显著特征在于如下事实:组分铜氧化物、组分氧化铝和组分氧化镧优选用碳酸钠溶液同时或依次沉淀,然后干燥,煅烧,成型,例如压片,并再次煅烧。

[0046] 铜氧化物是指 CuO 、 Cu_2O 或这两种氧化物的混合物。对于定量数据,氧化铜(I)作为氧化铜(II)计算。

[0047] 氧化铝是指 Al_2O_3 且氧化镧是指 La_2O_3 。

[0048] 尤其使用下列沉淀方法:

[0049] A)同时或依次用碳酸钠溶液沉淀铜盐溶液、铝盐溶液和镧盐溶液或包含铜、铝和镧盐的溶液。

[0050] B)在预制氧化铝载体上沉淀铜盐溶液并且分开地沉淀镧盐溶液或者沉淀包含铜盐和镧盐的溶液。在一个特别优选实施方案中,这以在含水悬浮液中的粉末形式存在。然而,该载体材料例如还可以作为球、挤出物、裂片或片剂存在。

[0051] 在B)的一个特殊方案(B1)中,优选用碳酸钠溶液沉淀铜盐溶液和镧盐溶液或包含铜盐和镧盐的溶液。所用初始料为载体材料氧化铝的含水悬浮液。

[0052] 以常规方式分离出来自A)或B)的沉淀固体,例如过滤,并优选洗涤以从中除去碱,例如如DE 198 09 418 A1(BASF AG)所述。

[0053] 在沉淀各组分,特别是来自A)或B)的终产物之后,将这些在升高的温度下,特别是在 $50-150^\circ C$,优选 $110-130^\circ C$ 的温度下干燥(例如5-30小时,优选10-20小时),然后在通常为 $200-700^\circ C$,尤其是 $400-650^\circ C$ 下煅烧,优选例如煅烧0.5-6小时,特别是1-3小时。

[0054] A)和/或B)的起始物质原则上可以为所有可溶于沉淀所用溶剂(优选水)中的Cu

(I)和/或Cu(II)盐,如硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐、草酸盐或铵配合物,还有类似铵盐和铜盐。特别优选将硝酸铜(II)用作铜盐。所用铜盐优选为硝酸铜。所用铝盐优选为硝酸铝。

[0055] 该氧化物材料的组成优选应使得铜氧化物的比例为50-80重量%,特别是55-75重量%,在每种情况下作为CuO计算,氧化铜的比例为2-20重量%,特别是3-15重量%,并且氧化铝的比例为15-35重量%,特别是20-30重量%,对于所有组分在每种情况下基于上述氧化物成分的之和的总重量,其中这三种氧化物一起占该氧化物材料煅烧之后的至少80重量%,特别是至少95重量%,其中任选加入的粘合剂,例如粘土粘合剂(clay earth cement),并不包括在上述意义下的氧化物材料中。

[0056] 因此,在一个优选实施方案中,本发明提供了一种如上所述的方法,其中该氧化物材料包含:

[0057] (a)比例为 $50 \leq x \leq 80$ 重量%,优选 $55 \leq x \leq 75$ 重量%的铜氧化物,在每种情况下作为CuO计算,

[0058] (b)比例为 $15 \leq y \leq 35$ 重量%,优选 $20 \leq y \leq 30$ 重量%的氧化铝,以及

[0059] (c)比例为 $2 \leq z \leq 20$ 重量%,优选 $3 \leq z \leq 15$ 重量%,进一步优选 $3.5 \leq z \leq 10$ 重量%的氧化铜,

[0060] 在每种情况下基于该氧化物材料在煅烧之后的总重量,其中 $80 \leq x+y+z \leq 100$,尤其是 $95 \leq x+y+z \leq 100$ 。

[0061] 本发明方法所用催化剂的显著特征还在于如下事实:在沉淀过程中加入铜盐导致用作催化剂的最终所得模制品具有高稳定性。

[0062] 然后(步骤ii)将粉状铜和/或铜片以及任选石墨加入该氧化物材料中。优选加入粉状铜和石墨。石墨的加入也可以在加入铜之前进行,此时随后优选首先进行预压实。石墨例如以0-5重量%,优选0.5-4重量%,特别优选0.8-2重量%的量加入,在每种情况下基于该氧化物材料在煅烧之后的总重量。

[0063] 所用粉状铜优选为具有的粒径为1-700 μm ,优选5-500 μm 的那些。特别优选使用其中筛分析产生 $>500\mu\text{m}$ 颗粒的比例 $\leq 6\%$,特别是 $>350\mu\text{m}$ 颗粒的比例 $\leq 5\%$ 的粉状铜。颗粒形态优选为球形。

[0064] 所用铜片优选为具有的D50值为5-40 μm ,特别是10-35 μm (“D50值”是指50%的颗粒小于所述值)。优选筛分析产生 $>45\mu\text{m}$ 颗粒的比例 $\leq 6\%$,特别是 $\leq 2\%$ 。铜片优选具有层片状结构。

[0065] 将合起来的粉状铜和/或铜片在每种情况下基于该氧化物材料在煅烧之后的总重量优选以0.5-40重量%,优选2-20重量%,特别优选3-10重量%的量加入。

[0066] 在特定实施方案中,该氧化物材料可以基于该氧化物材料在煅烧之后的总重量以至多10重量%,优选至多5重量%的比例具有至少一种选自元素Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd和Pt的氧化物的其他组分。

[0067] 优选该催化剂模制品不包含铈、不包含钕、不包含铁和/或不包含锌,在每种情况下既不呈金属形式(氧化态=0)也不呈离子形式(氧化态 $\neq 0$),尤其是氧化形式。

[0068] 优选该催化剂模制品不包含银和/或钼,在每种情况下既不呈金属形式(氧化态=0)也不呈离子形式(氧化态 $\neq 0$),尤其是氧化形式。

[0069] 优选该催化剂模制品不包含硅、锆和/或铬的含氧化合物。

[0070] 优选该催化剂模制品不包含钛的含氧化合物。

[0071] 在步骤iii中,将由步骤ii得到的混合物成型而得到模制品并随后煅烧。优选在成型以得到模制品之前将石墨加入该混合物中。优选石墨的加入量应使得可以更好地进行成型以得到模制品。在优选实施方案中,加入基于由步骤ii得到的混合物总重量为0.5-5重量%,特别是1-3重量%的石墨。

[0072] 氧化物材料、金属铜粉和/或铜片以及任选石墨的比例之和优选为该催化剂模制品的至少95重量%,特别是至少98重量%。

[0073] 在步骤iii中的成型优选得到片剂、环、环形片剂、挤出物、蜂窝结构或类似模制品。适合该目的的是所有由现有技术已知的方法。

[0074] 在成型之后,随后将所得模制品再次煅烧至少一次。该煅烧在每种情况下优选在通常为0.5-10小时(h),特别是0.5-2.5小时内进行。在该至少一个煅烧步骤过程中(以及还有在任选的重复煅烧步骤过程中)的温度通常为200-600℃,优选250-500℃,特别优选270-400℃。

[0075] 在另一实施方案中,还可以将所得模制品在用于胺化之前用沸水和/或水蒸气处理。

[0076] 在以氧化物形式作为催化剂使用的情况下,在加入原料之前将模制品用还原性气体,例如氢气,优选氢气/惰性气体混合物,尤其是氢气/氮气混合物在升高的温度下,例如在100-500℃,优选150-350℃,尤其是180-200℃下预还原。这里优选使用氢气比例为1-100体积%,特别优选1-50体积%的气体混合物。

[0077] 在优选实施方案中,在用作催化剂之前将该模制品以本身已知的方式通过用还原性介质处理而活化。活化事先在还原炉中进行或者在插入反应器中之后进行。若反应器已经事先在还原炉中活化,则将它引入反应器中并直接在氢气压力下加入原料。

[0078] 本发明方法优选连续进行,其中催化剂优选在反应器中设置成固定床。就此而言,从上流过催化剂固定床以及从下流过催化剂固定床是可能的。

[0079] 伯胺III优选以0.5-20倍摩尔量,进一步优选2-17倍摩尔量,特别是5-15倍摩尔量,尤其是6-14倍摩尔量,更特别是7-13倍摩尔量,非常特别是8-12倍摩尔量,进一步非常特别是8-10倍摩尔量使用,在每种情况下基于所用DEOA。

[0080] 特别优选在氨基二甘醇(ADG)作为伯胺III的情况下,伯胺以0.5-2倍摩尔量,尤其是0.6-1.2倍摩尔量使用,在每种情况下基于所用DEOA。

[0081] 特别优选在单甲基胺(MMA)作为伯胺III的情况下,伯胺以4-13倍摩尔量,尤其是5-12倍摩尔量使用,在每种情况下基于所用DEOA。

[0082] 特别优选在单乙基胺(MEA)作为伯胺III的情况下,伯胺以2-10倍摩尔量,尤其是3-9倍摩尔量使用,在每种情况下基于所用DEOA。

[0083] 伯胺III可以作为水溶液,特别是作为浓度为30-95重量%的水溶液,例如还有浓度为65-90重量%的水溶液使用。单甲基胺和单乙基胺优选也在没有其他溶剂(压缩气体,纯度特别为95-100重量%浓度)下使用。

[0084] 原料DEOA优选作为水溶液,特别是作为浓度为75-95重量%的水溶液,例如浓度为80-85重量%的水溶液使用。

[0085] 优选加工5-800立方米(stp)/(立方米催化剂·小时),尤其是20-300立方米

(stp)/(m³催化剂·h)的废气量。[立方米(stp)=转化成标准温度和压力条件(20℃,1绝对巴)的体积]。催化剂体积数据总是涉及总体积。

[0086] 原料DEOA的伯醇基团的胺化在液相中进行。优选该固定床方法呈液相。

[0087] 在液相中的连续固定床方法情况下,特别优选尤其对催化剂性能具有特别有利效果的下列工艺构造。使包括氢气的原料(DEOA,伯胺III)首先在80-160℃,优选100-140℃,特别优选110-130℃的温度下在该催化剂上通过,并且然后,例如在1-240分钟,优选5-120分钟,特别优选10-90分钟,进一步特别优选20-60分钟之后将温度升至180-240℃,特别是180-235℃,优选185-230℃,尤其是190-225℃。因此,在上游连接在更低温度下的试运转程序。可以将来自该试运转程序的反应产物丢弃或者返回反应中。

[0088] 当在液相中操作时,使包括氢气的原料(DEOA,伯胺III),优选同时,在液相中在15.0-25.0MPa(150-250巴),优选15.5-23.0MPa,进一步优选16.0-22.0MPa,进一步优选16.5-21.5MPa,特别优选17.0-21.0MPa的压力下以及通常为180-240℃,特别是180-235℃,优选185-230℃,尤其是190-225℃的温度下在催化剂上通过,该催化剂通常位于优选从外部加热的固定床反应中。在这里喷淋模式以及还有液相模式均是可能的。催化剂时空速率通常为0.2-0.8,优选0.3-0.7,特别优选0.4-0.6,进一步优选0.4-0.5kgDEOA/升催化剂(床体积)/小时(DEOA以100%浓度计算)。原料任选可以用合适溶剂,如水、四氢呋喃、二噁烷、N-甲基吡咯烷酮或乙二醇二甲基醚稀释。有利的是甚至在将反应物引入反应容器之前将它们加热,优选加热至反应温度。

[0089] 该反应优选在100-1500升(stp)氢气/(l_{催化剂}·h),特别是400-1400升氢气(stp)/(l_{催化剂}·h)的催化剂时空速率下进行。

[0090] [升(stp)=转化成标准温度和压力条件(20℃,1绝对巴)的1(stp)体积]

[0091] 有利地通过注入氢气将由伯胺III、DEOA和所形成反应产物以及还有任选共同使用的溶剂在所述温度下的分压总和得到的反应容器中的压力提高到所需反应压力。

[0092] 在液相中连续操作的情况下,可以将过量伯胺III与氢气一起循环。

[0093] 若该催化剂作为固定床设置,则对该反应的选择性有利的是在反应器中将催化剂模制品与惰性填料混合,以如同“稀释”它们。填料在该催化剂制剂中的比例可以为20-80体积份,特别是30-60体积份,尤其是40-50体积份。

[0094] 在反应过程中形成的反应水(在每种情况下1摩尔/摩尔反应的醇基)通常不对转化程度、反应速率、选择性和催化剂使用寿命具有干扰效果且因此有利地仅在后处理反应产物时除去,例如通过蒸馏除去。

[0095] 在反应排出物有利地减压之后,从中除去过量氢气和任选存在的过量胺化剂并将所得粗反应产物提纯,例如借助分级精馏提纯。合适的后处理方法例如描述于EP 1 312 600 A和EP 1 312 599 A(均为BASF AG)中。有利的是将过量伯胺和氢气再次返回反应区中。这同样适用于任何不完全反应的DEOA。

[0096] 反应产物的后处理优选如下:

[0097] 从该反应的反应产物中,借助蒸馏

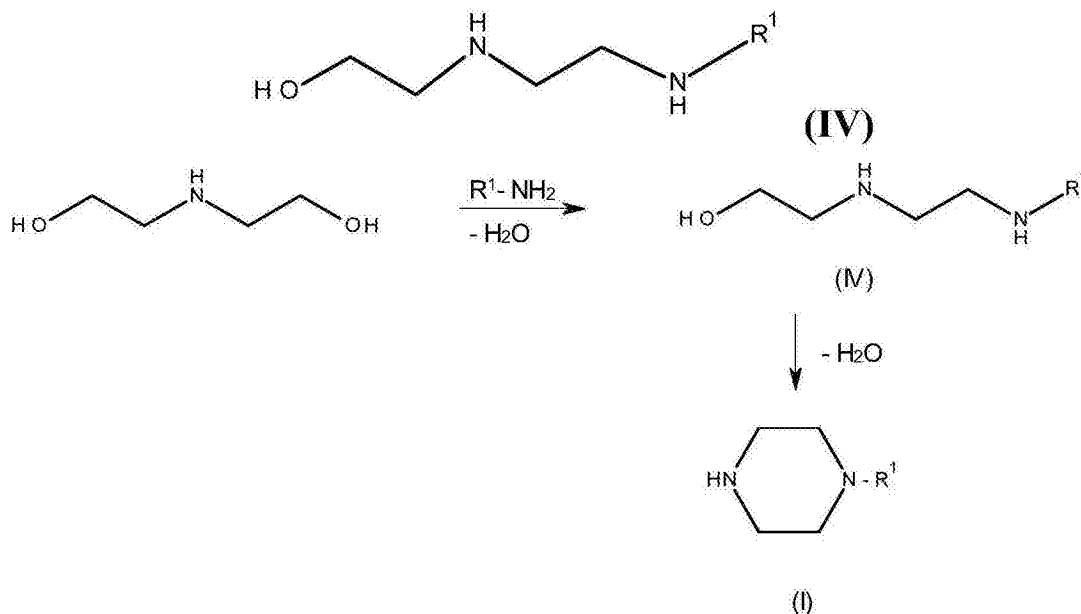
[0098] (i)首先任选在顶部分离出未反应的伯胺III,R¹优选为C₁-C₅烷基,

[0099] (ii)在顶部分离出水,

[0100] (iii)在顶部分离出任选存在的沸点低于工艺产物I的副产物(低沸物),

[0101] (iv)在顶部分离出工艺产物单-N-烷基哌嗪I,任选存在的沸点高于工艺产物I的副产物(高沸物)和任选存在的未反应DEOA(II)保留在底部。

[0102] 在本发明方法的反应过程中,可以作为副产物形成式IV的烷基氨基乙基乙醇胺:



[0103]

[0104] 因此,尤其借助蒸馏,

[0105] (v)在顶部将任选存在的未反应DEOA(II)和/或任选作为副产物存在的具有式IV的烷基氨基乙基乙醇胺从步骤iv的塔底物中分离出来并返回该反应中。

[0106] 在步骤i中分离出来并且纯度为90-99.9重量%,特别是95-99.9重量%的伯胺III优选返回该反应中,其中进一步优选除去一些分离出的胺III,特别是1-30重量%分离出的胺III,进一步特别是2-25重量%分离出的胺III。

[0107] 氨基二甘醇(ADG),即 $\text{R}^1 = 2-(2\text{-羟基乙氧基})\text{乙基}$,与DEOA反应的产物的后处理优选如下:

[0108] 从该反应的反应产物中,借助蒸馏

[0109] (i)首先在顶部分离出水,

[0110] (ii)任选在顶部分离出未反应的ADG,

[0111] (iii)在顶部分离出任选存在的沸点低于工艺产物I的副产物(低沸物),

[0112] (iv)在顶部分离出工艺产物单-N-烷基哌嗪I,任选存在的沸点高于工艺产物I的副产物(高沸物)和任选存在的未反应DEOA(II)保留在底部。尤其借助蒸馏,

[0113] (v)在顶部将任选存在的未反应DEOA(II)和/或任选作为副产物存在的具有式IV的烷基氨基乙基乙醇胺从步骤iv的塔底物中分离出来并返回该反应中。

[0114] 在步骤ii中分离出来且纯度为90-99.9重量%,特别是95-99.9重量%的ADG优选返回该反应中,其中进一步优选除去一些分离出的ADG,特别是1-30重量%分离出的ADG,进一步特别是5-25重量%分离出的ADG。

[0115] 所有压力数据涉及绝对压力。

[0116] 所有ppm数据涉及质量。

实施例

[0117] 1. 制备催化剂A

[0118] 将13.39kg浓度为19.34%的硝酸铜(II)溶液和14.78kg浓度为8.12%的硝酸铝溶液的混合物以及0.56kg浓度为37.58%的硝酸镧溶液(进料:硝酸镧(III)·6H₂O)溶于1.5升水中(溶液1)。溶液2是60kg浓度为20%的碳酸钠溶液(进料:无水Na₂CO₃)。将溶液1和溶液2经由分开的管线送入提供有搅拌器且包含10升加热至60℃的水的沉淀容器中。这里借助溶液1和溶液2的进料速率的适当调节而使pH达到6.0。

[0119] 在保持pH恒定为6.0且温度恒定为60℃的同时使整个溶液1与碳酸钠溶液反应。然后将以此方式形成的悬浮液加热至80℃,通过加入稀碳酸钠溶液(溶液2)将pH提高至8.0,并将该混合物在该pH和80℃下后搅拌15分钟。将悬浮液过滤并用蒸馏水洗涤,直到洗涤水的硝酸根含量<10ppm。

[0120] 将滤饼在120℃下干燥16小时,然后在600℃下煅烧2小时。将以此方式得到的催化剂粉末用1重量%石墨预压实。将所得压实材料与5重量%D50值为5-40μm的Cu片(例如购自Schlenk Metallpulver GmbH&Co.KG, D-91154Roth-Barnsdorf)混合,然后与2重量%石墨混合并压实而得到直径为3mm且高度为3mm的片剂。最后将片剂在350℃下煅烧2小时。

[0121] 以此方式制备的催化剂具有的化学组成为61.5重量%CuO/28.5重量%Al₂O₃/5.0重量%La₂O₃/5重量%Cu(石墨部分从煅烧中排除)。

[0122] 2. DEOA与单甲基胺(MMA)在连续操作管式反应器中反应

[0123] 对内径为14mm、中央安装有热电偶且总体积为1000ml的受热管式反应器在下段装填玻璃珠(250ml)的床,在其顶部装填500ml催化剂A并最后对其余部分再次装填玻璃珠。在反应之前,将该催化剂在大气压力下于最大200℃和氢气(25l(stp)/h)(1(stp)=在标准温度和压力下的升数=转化成标准温度和压力条件(20℃,1绝对巴)的体积)下活化24小时。使300g/hDEOA(85%浓度水溶液)、600g/h伯胺和200l(stp)/h氢气从底到顶计量通过反应器。将反应器保持在约185-220℃的温度和200巴的总压下。选择反应温度以使得达到>90%的DEOA转化率。将离开反应器的混合物冷却并减压至大气压力。在各种时间由反应混合物取样并借助气相色谱法分析。为此,使用长度为30m的“RTX-5Amine”GC柱,温度程序:70℃/5min,以5℃/min的速率加热至280℃,280℃/10分钟。试验结果可以在下表I中找到。

[0124] 表I

[0125]

Cat.	压 力 巴	H ₂ l(stp)/(l·h)	MR MMA:DEOA mol/mol	Temp. ℃	DEOA 进料*)	计算时空速率 浓度为100% 的DEOA kg/(l·h)	DEOA 转化率 mol%	SelNMePIP 基于DEOA mol%
A	120	400	8	195	85%浓度	0.5	98	73
A	200	400	8	195	85%浓度	0.5	97	88
A	200	400	12	195	85%浓度	0.5	97	89
A	200	400	5	195	85%浓度	0.5	98	68

[0126] Cat.: 催化剂

[0127] Temp.: 反应器中温度

[0128] 时空速率: 催化剂时空速率[kg DEOA/(升催化剂·h)]

[0129] MR: 进料中摩尔比

- [0130] Sel.: 选择性
 [0131] NMePIP: 单甲基哌嗪(N-甲基-PIP)
 [0132] *): 水溶液,重量%

[0133] 3.DEOA与单乙基胺(MEA)在连续操作管式反应器中反应

[0134] 对内径为14mm、中央安装有热电偶且总体积为1000ml的受热管式反应器在下段装填玻璃珠(250ml)的床,在其顶部装填500ml催化剂A并最后对其余部分再次装填玻璃珠。在反应之前,将该催化剂在大气压力下于最大200℃和氢气(25l(stp)/h)(1(stp)=在标准温度和压力下的升数=转化成标准温度和压力条件(20℃,1绝对巴)的体积)下活化24小时。使180g/h DEOA(85%浓度水溶液)、460g/h伯胺和200l(stp)/h氢气从底到顶计量通过反应器。将反应器保持在约185-220℃的温度和200巴的总压下。选择反应温度以使得达到>90%的DEOA转化率。将离开反应器的混合物冷却并减压至大气压力。在各种时间由反应混合物取样并借助气相色谱法分析。为此,使用长度为30m的“RTX-5Amine”GC柱,温度程序:70℃/5min,以5℃/min的速率加热至280℃,280℃/10分钟。

[0135] 试验结果可以在下表II中找到。

[0136] 表II

[0137]

Cat.	压力 巴	H ₂ l(stp)/ (l · h)	MR MEA:DEOA mol/mol	Temp. ℃	DEOA 进料*)	计算时空速率 浓度为100% 的DEOA kg/(l · h)	DEOA 转化率 mol%	Sel. NEtPIP 基于 DEOA mol%
A	200	400	5	217	85%浓度	0.4	85	33
A	200	200	5	214	85%浓度	0.4	93	39
A	200	200	3	202	85%浓度	0.4	79	31
A	200	100	5	200	85%浓度	0.2	95	44
A	200	100	9	211	85%浓度	0.2	89	40
A	200	400	5	193	85%浓度	0.3	82	35

[0138] Cat.: 催化剂

[0139] Temp.: 反应器中温度

[0140] 时空速率: 催化剂时空速率[kg DEOA/(升_{催化剂} · h)]

[0141] MR: 进料中摩尔比

[0142] Sel.: 选择性

[0143] NEtPIP: 单乙基哌嗪(N-乙基-PIP)

[0144] *): 水溶液,重量%

[0145] 4.DEOA与氨基二甘醇(ADG,1-氨基-2-(2-羟基乙氧基)乙烷)在分批反应器中反应

[0146] 对具有搅拌器、热电偶且总体积为300ml的分批反应器装填7.5g活化催化剂。为此将该催化剂在大气压力下于最大200℃和氢气(25l(stp)/h)(1(stp)=在标准温度和压力下的升数=转化成标准温度和压力条件(20℃,1绝对巴)的体积)下活化24小时。首先引入DEOA和ADG的原料混合物并将反应器加热至180℃。然后用对全部反应混合物供应200巴氢气。在各种时间由反应混合物取样并借助气相色谱法分析。为此,使用长度为30m的“RTX-5Amine”GC柱,温度程序:70℃/5min,以5℃/min的速率加热至280℃,280℃/10分钟。

[0147] 试验结果可以在下表III中找到。

[0148] 表III

[0149]

Cat.	压力 巴	Temp. °C	时间 (h)	DEOA (g)	MR ADG:DEOA mol/mol	DEOA 转化率	ADG 转化 率	Sel. HEOEtPIP 基于DEOA (mol%)	Sel. HEOEtPIP 基于ADG (mol%)
A	200	180	5	77	1	43	43	7	8
A	200	180	10	77	1	68	71	16	19
A	200	180	15	77	1	84	86	22	27
A	200	180	20	77	1	93	93	24	31
A	200	180	10	90	0.67	74	89	13	25
A	200	180	15	90	0.67	89	97	17	29

[0150] Cat.: 催化剂

[0151] Temp.: 反应器中温度

[0152] MR: 进料中摩尔比

[0153] Sel.: 选择性(mol%)

[0154] 转化率: mol%

[0155] HEOEtPIP: 2-(2-羟基乙氧基)乙基哌嗪

[0156] 5. 后处理

[0157] 后处理优选可以借助下列5个步骤进行(这里使用DEOA与单甲基胺或单乙基胺的反应实施例):

[0158] 1) 分离出未反应伯胺(单甲基胺或单乙基胺)并将其返回反应器中任选从塔顶除去一些单甲基胺或单乙基胺。

[0159] 2) 分离出水

[0160] 3) 分离出低沸点次级组分

[0161] 4) 在顶部纯蒸馏N-烷基哌嗪I, 同时经由底部分离出高沸点次级组分。

[0162] 5) 任选将一些高沸点次级组分, 尤其是二乙醇胺、N-(N'-甲基-2-氨基乙基)乙醇胺、N-甲基-N-(2-氨基乙基)乙醇胺(或N-(N'-乙基-2-氨基乙基)乙醇胺、N-乙基-N-(2-氨基乙基)乙醇胺)返回该反应中。