



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118475554 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 09

(21) 申请号 202280084687.4

(22) 申请日 2022.12.19

(30) 优先权数据

FR2114157 2021.12.21 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2022/052424 2022.12.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/118719 FR 2023.06.29

(71) 申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 C·鲁平

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 李玉钢

(51) Int.Cl.

C07C 209/26 (2006.01)

C07C 211/02 (2006.01)

B01J 23/88 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 23/889 (2006.01)

B01J 37/18 (2006.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

在掺杂锰的铜催化剂存在下制备仲胺和/或叔胺的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备仲胺和/或叔胺的方法,其包括胺化步骤,所述胺化步骤通过在气相中并且在催化剂存在下使伯醇或仲醇和/或酮与氨或伯胺或仲胺反应进行;所述催化剂包含铜并掺杂有锰,锰的量为相对于所述催化剂的总重量的1重量%至10重量%。

1. 仲胺和/或叔胺的制备方法,其包括胺化步骤,所述胺化步骤通过在催化剂和氢气存在下伯醇或仲醇和/或酮与氨或伯胺或仲胺的气相反应进行,

所述催化剂包含掺杂有锰的铜,并且

锰的量为相对于所述催化剂的总重量的1重量%至10重量%。

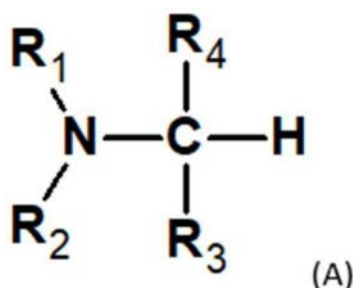
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中在所述催化剂中铜的量为相对于所述催化剂的总重量的20重量%至60重量%、更优选35重量%至50重量%。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的制备方法,其中锰的量为相对于所述催化剂的总重量的4重量%至10重量%、优选4重量%至8重量%。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的制备方法,其中所述催化剂包含选自以下的载体:氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛、氧化锆、及其两种或更多种的混合物,优选氧化铝和/或二氧化硅。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的制备方法,其中所形成的胺具有以下通式(A):

[化学]



其中:

R_1 表示包含1至10个碳原子、优选1至7个碳原子、更优选1至4个碳原子的线性、支化或环状烷基,其任选地被取代;

R_2 选自氢原子和包含1至10个碳原子、优选1至7个碳原子、更优选1至4个碳原子的线性、支化或环状烷基,其任选地被取代;

或者

R_1 和 R_2 一起以及与携带它们的氮原子形成任选地被取代并且可包含一个或多个选自氧和氮的杂原子的饱和的或者部分或不饱和的环状基团;环状部分可包含3至9个、优选5或6个环成员的多个环成员;

R_3 表示包含1至10个碳原子、优选1至7个碳原子、更优选1至4个碳原子的线性、支化或环状的芳香族或非芳香族烃链,其任选地被取代;

R_4 选自氢原子和包含1至10个碳原子、优选1至7个碳原子、更优选1至4个碳原子的线性、支化或环状的芳香族或非芳香族烃链,其任选地被取代;

或者

R_3 和 R_4 一起以及与携带它们的碳原子形成任选地被取代并且可包含一个或多个选自氧和氮的杂原子的饱和的或者部分不饱和的环状基团;所述环状部分包含3至9个、优选5或6个环成员的多个环成员。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的制备方法,其中所形成的胺选自:

二异丙胺(DIPA)、二正丙胺(DPA)、N-乙基甲胺(EMA)、N-异丙基甲胺、N-乙基丙胺、N-乙

基异丙胺、N-乙基丁胺、N-甲基环己胺、N-乙基环己胺、N-乙基苄胺、N,N-二甲基乙胺(DMEA)、N,N-二甲基异丙胺(DMIPA)、N,N-二甲基丙胺(DMPA)、N,N-二甲基丁胺、N,N-二乙基甲胺(DEMA)、三乙胺(TEA)和二仲丁胺(DB2A)。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的制备方法,其中所形成的胺选自DIPA、DMEA、DMIPA和EMA,更优选DIPA和EMA。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的制备方法,其中所述催化剂,优选在氢气(H_2)流中,在150°C至400°C的温度下预先通过还原活化。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的制备方法,其包括以下步骤:

i) 如权利要求1至8中任一项中所定义的胺化步骤,所述步骤产生包含仲胺和/或叔胺和水的离开物流G;

ii) 至少一个分离所述物流G的步骤,以得到:

- 包含水的物流,和

- 包含仲胺和/或叔胺的物流;

iii) 任选地,分离包含仲胺和叔胺两者的物流的步骤,以得到:

- 包含仲胺的物流;和

- 包含叔胺的物流;以及

iv) 任选地,将所述包含叔胺的物流再循环到步骤i)。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其包括以下步骤:

a) 如权利要求1至8中任一项中所定义的胺化步骤,所述步骤产生包含仲胺和/或叔胺、水和未反应的氢气的呈气态状态的离开物流G;

b) 冷凝并分离所述物流G,以得到:

- 包含仲胺和/或叔胺和水的液体物流G',和

- 气态氢气物流G'';

c) 任选地,将所述物流G''再循环到步骤a);

d) 分离所述物流G',以得到:

- 包含水的物流K,和

- 包含仲胺和/或叔胺的物流L;

e) 任选地,当所述物流L包含仲胺和叔胺两者时,分离所述物流L,以得到:

- 包含仲胺的物流M;和

- 包含叔胺的物流N;以及

f) 任选地,将物流N再循环到步骤a)。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中当反应物为氨时,所述物流G还包含伯胺作为副产物,所述伯胺随后存在于物流G'和L中,并在分离步骤e)结束时在物流P中分离,其中所述物流P可任选地再循环到步骤a)。

12. 包含掺杂有锰的铜的催化剂用于制备仲胺和/或叔胺的用途,所述锰以相对于所述催化剂的总重量的1重量%至10重量%的量存在。

在掺杂锰的铜催化剂存在下制备仲胺和/或叔胺的方法

[0001] 本发明涉及用于在包含掺杂有锰的作为催化活性金属的铜的催化剂存在下,通过伯醇或仲醇和/或酮与氨或伯胺或仲胺的气相反应来合成仲胺和/或叔胺的方法。

[0002] 本发明还涉及这种催化剂用于合成仲胺和/或叔胺的用途。

[0003] 胺,并且尤其是烷基胺,是具有非常多样化工业应用的有机化合物。这些化合物特别用作中和剂、腐蚀抑制剂、聚合和/或交联催化剂,并且尤其是用作药剂学、农业化学、电子和洗涤剂中的合成中间体。

[0004] 此类化合物的可能的实例包括:

[0005] -二异丙胺(DIPA),一种仲胺,其是N-乙基二异丙胺(Hünig碱)的主要合成前体,其在合成药物或农业化学活性成分(principles)时用作酸清除剂。DIPA也是二异丙基氨基硅烷(DIPAS)和其他挥发性氨基硅烷衍生物的接入点,所述二异丙基氨基硅烷和其他挥发性氨基硅烷衍生物是在半导体器件制造中用于受控沉积氧化硅或氮化硅膜的首选前体;

[0006] -N-乙基甲胺(EMA),其参与了旨在用于治疗神经系统退行性疾病的活性药物分子的制造并且参与了金属盐(例如四(乙基甲基氨基)铅或铅化合物)的合成,它们是用于通过CVD(化学气相沉积)或ALD(原子层沉积)在半导体制造中生产沉积金属膜的首选挥发性前体;以及

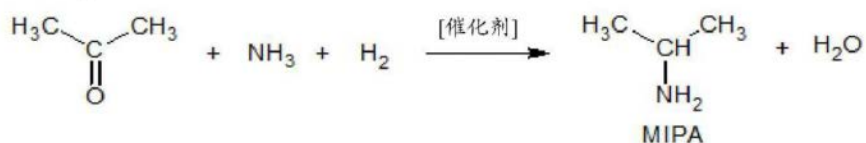
[0007] -N,N-二甲基乙胺(DMEA)和N,N-二甲基异丙胺(DMIPA),其是用作聚合催化剂的叔胺,用于通过“冷箱(cold box)”工艺制造铸造模具的聚氨酯树脂。

[0008] 在氢和氢化/脱氢催化剂存在下,通过醇和/或酮与氨或伯胺或仲胺的胺化反应制备仲胺和/或叔胺是众所周知的(Amines, Aliphatic, sections 3.1 and 3.2, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2015, Wiley Online Library)。根据起始材料的性质和/或催化剂的类型,在液相或气相中进行制备。

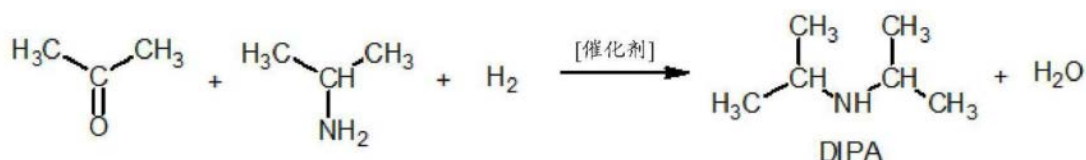
[0009] 一个可能的合成实例是二异丙胺(DIPA),其是在通过丙酮和/或异丙醇与氨的催化胺化制造单异丙胺(MIPA)的过程中作为副产物常规获得的。

[0010] 从丙酮开始,合成根据以下反应方案进行:

[化学 1]



[0011]



[0012] 从异丙醇开始,反应是类似的,在异丙醇先原位脱氢为丙酮之后:

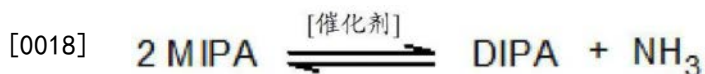
[0013] [化学2]



[0015] 这种合成通常是通过气相或液相过程连续进行的,其主要或甚至几乎完全产生MIPA,其在全球的主要应用仍然是草甘膦盐(glyphosate salt)。

[0016] 为了选择性地获得DIPA,后者可以直接从MIPA和丙酮作为起始反应物开始生产,或者通常使MIPA通过催化剂或沸石的固定床在高温下经受连续歧化,根据以下方案:

[0017] [化学3]



[0019] 因此,显而易见的是,DIPA和仲胺的最具选择性的合成通常涉及用伯胺(在DIPA的情况下为MIPA)进行丙酮(更通常为醛或酮)或异丙醇(更通常地为醇)的胺化,或者进行后一种化合物的歧化。因此,这两种技术需要先制造伯胺作为主要产物,然后转化为仲胺。

[0020] 因此,需要一种用于合成仲胺和/或叔胺作为主要产物(并且不再作为副产物)的方法,尤其是从酮和/或醇和氨开始来合成仲胺。

[0021] 需要一种易于实施并且在工业上可行的用于合成仲胺和/或叔胺的方法。

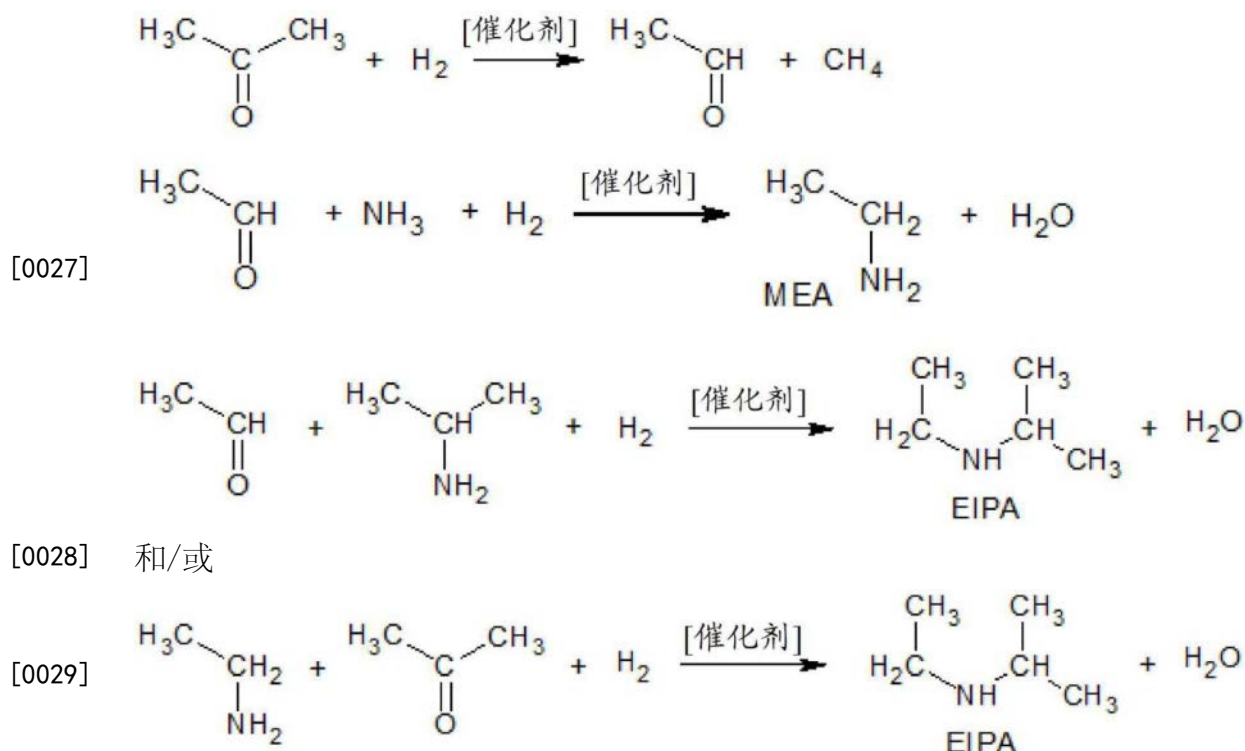
[0022] 此外,在酮(尤其是丙酮)比相应的醇(尤其是异丙醇)更便宜的情况下,酮是优选的起始材料。

[0023] 然而,用氨或伯胺或仲胺还原胺化酮是一个比醇的还原胺化更放热的过程。当酮的胺化反应通过固定催化床连续进行时,所产生的这种高水平的热使催化剂颗粒内的温度显著升高,从而导致二次反应,并因此导致选择性损失,或者导致需要以较低的每单位催化剂体积的酮体积流量(flow rate,流速)(LHSV)进行操作,从而导致相对于从醇开始进行的相同过程的生产率损失。这种较高的温度也可能对催化剂的老化以及因此催化剂的寿命产生负面影响。

[0024] 因此,高温和/或大量过量的含氮反应物可能导致形成不期望的含氨基的杂质。所形成的杂质值得注意地包含源自转氨作用或歧化的二次反应的杂质,这导致不需要的胺的形成。

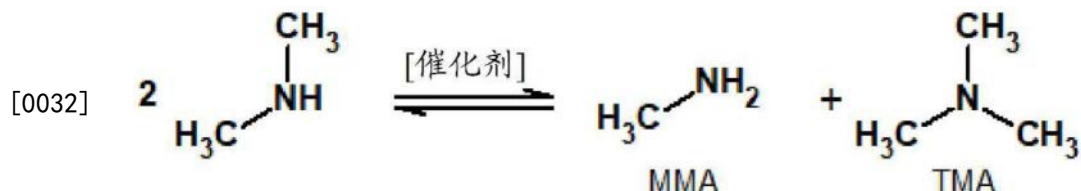
[0025] 例如但并非详尽地,在DIPA的情况下,根据以下方案,丙酮分解为乙醛特别导致单乙胺(MEA)和N-乙基异丙胺(EIPA)的形成:

[0026] [化学4]



[0030] 此外,丙酮的寄生自缩合导致甲基异丁基酮(MIBK)的形成,其通过与氨和单异丙胺的还原胺化分别导致1,3-二甲基丁胺(1,3-DMBA)和N-(1,3-二甲基丁基)异丙胺(DMBIPA)的二次形成。

[0031] 同样,在二甲胺(DMA)用于制造二甲基烷基胺类型的叔胺如DMEA、DMIPA或DMPA的情况下,根据以下反应,DMA可以部分地歧化为三甲胺(TMA)和单甲胺(MMA):



[0033] MMA也可与醇或酮反应以形成仲胺,这些仲胺难以与期望的胺分离。

[0034] 当MMA用于制造烷基甲胺类型的仲胺,如N-乙基甲胺(EMA)或N-异丙基甲胺时,根据以下反应,MMA可部分歧化为二甲胺(DMA)和氨:



[0036] 在从乙醇开始制造EMA中,副产物DMA可随后与乙醇反应以形成DMEA,其沸点与EMA的沸点非常接近(36.5°C相对于32.6°C),因此使得将EMA纯化到满足要求的规格非常复杂,尤其是对于电子应用。氨也可与乙醇反应导致单乙胺、二乙胺和/或三乙胺副产物。

[0037] 因此,显而易见的是,当前的胺化反应导致许多含氨基的杂质的形成。这些杂质使得特别难以获得令人满意的、更不用说高纯度的仲胺和/或叔胺。

[0038] 因此,还需要一种用于合成仲胺和/或叔胺的方法,该方法对期望的仲胺或叔胺是选择性的,并且特别地该方法限制或防止含氨基的杂质的形成。

[0039] 本发明的一个目的是提供一种简单且在工业上可行的用于合成仲胺和/或叔胺的方法。

[0040] 本发明的另一个目的是提供一种易于实施的用于合成仲胺和/或叔胺的气相方法。

[0041] 本发明的再一个目的是提供用于合成仲胺或叔胺,优选仲胺的选择性方法。

[0042] 本发明的一个目的是提供一种使得能够获得令人满意的或甚至高的仲胺或叔胺选择性的胺化催化剂。

[0043] 本发明的一个目的是提供一种这样的胺化催化剂,其限制或甚至防止胺转氨作用或歧化反应并因此防止含氨基的杂质的形成。

[0044] 本发明满足全部或部分以上目的。

[0045] 本发明人已经发现一种使用这样的催化剂制备胺的新方法,该催化剂使得能够获得令人满意或甚至高的或改善的仲胺和/或叔胺的转化率和/或选择性。新催化剂限制或甚至防止了含氨基的杂质的形成,尤其是那些由胺转氨作用或歧化形成的杂质。如此经催化的反应得到改善并且易于实施。根据本发明形成的仲胺和/或叔胺可以更容易地纯化。

[0046] 本发明人还惊奇地发现了一种用于合成仲胺的高选择性方法,尤其是当使用根据本发明的催化剂时以及当将共同产生的伯胺和/或叔胺再循环到胺化步骤时。这样的方法能够特别达到超过90%的仲胺选择性。

[0047] 特别地,根据本发明的方法使得能够直接从醇和/或酮和氨开始选择性地合成仲胺。

[0048] 因此,本发明涉及一种用于制备仲胺和/或叔胺的方法,其包括胺化步骤,所述胺化步骤通过在催化剂和氢气存在下伯醇或仲醇和/或酮与氨或伯胺或仲胺的气相反应进行,

[0049] 所述催化剂包含用锰掺杂(或促进)的铜,并且锰的量为相对于所述催化剂的总重量的1重量%至10重量%。

[0050] 本发明还涉及包含掺杂有锰的铜的催化剂用于制备仲胺和/或叔胺的用途,所述锰以相对于所述催化剂的总重量的1重量%至10重量%的量存在。

[0051] 定义

[0052] 根据本发明,“催化剂”是指包含活性金属和掺杂剂(特别是铜和锰,无论何种形式,氧化的或其他形式)以及还有载体和任何添加剂的催化组合物。下面所述的重量百分比对应于任何预活化或活化之前的催化剂。

[0053] 应理解,在根据本发明的催化剂中,铜是活性金属,并且锰是掺杂剂。“掺杂剂”(也称为“促进剂”)是指化学物质或化学物质的组合物,其可以修改并且特别是提高催化剂的催化活性。例如,“掺杂剂”是指这样的化学物质或化学物质的组合物,其用于相对于没有掺杂剂的催化剂提高所催化反应的转化率和/或选择性。

[0054] “含氮反应物”是指如根据本发明在胺化反应中用作反应物的氨和/或伯胺或仲胺。

[0055] “选择性”是 S_A 或相对于所转化的反应物产生的胺(A)的选择性,根据以下等式计算:

[0056] $S_A = 100 \times (Z_{\text{反应物}} / Z_{\text{胺}}) \times (\text{形成的目标胺的摩尔数} / \text{转化的反应物的摩尔数})$,

[0057] 其中 $Z_{\text{胺}}$ 是胺的化学计量系数,并且 $Z_{\text{反应物}}$ 是反应物的化学计量系数。用于以上计算的反应物优选为限制反应物。

[0058] 特别地,根据本发明的方法使得能够获得大于或等于50%,例如50%至90%,优选70%至90%的仲胺选择性。

[0059] 特别地,根据本发明的方法使得能够获得90%至100%,优选90%至99%的叔胺选择性。

[0060] “含氨基的杂质”特别值得注意地是指在转氨或歧化的寄生反应之后或在酮的自缩合之后获得的任何不想要的伯胺、仲胺或叔胺。特别的目标是限制或甚至防止这些杂质的形成。

[0061] 根据本发明的催化剂

[0062] 根据本发明的催化剂包掺杂有锰的铜,锰的量为相对于所述催化剂的总重量的1重量%至10重量%。

[0063] 催化剂中铜的量为相对于催化剂的总重量优选不超过60重量%。特别地,铜的量为相对于催化剂的总重量的15重量%至60重量%。铜的量特别地为相对于催化剂总重量的20重量%至60重量%、优选35重量%至50重量%、更优选40重量%至50重量%、例如44重量%至48重量%。铜可以以一种或多种铜氧化物的形式存在,优选以CuO的形式存在。

[0064] 锰的量为相对于所述催化剂的总重量的优选4重量%至10重量%、更优选4重量%至8重量%。锰可以以一种或多种氧化物的形式存在,优选以二氧化锰(MnO_2)或 Mn_3O_4 的形式存在。

[0065] 催化剂还可以包含选自以下的载体:氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛、氧化锆、及其两种或更多种的混合物,优选氧化铝和/或二氧化硅。

[0066] 特别地,催化剂包含:

[0067] -相对于催化剂的总重量的20重量%至60重量%、更优选35重量%至50重量%,例如40重量%至50重量%的铜;

[0068] -相对于催化剂的总重量的1重量%至10重量%、更优选4重量%至10重量%,例如4重量%至8重量%的锰;以及

[0069] -氧化铝。

[0070] 所述催化剂优选包含呈CuO形式的铜和呈 MnO_2 和/或 Mn_3O_4 形式的锰。在催化剂活化之前,铜和锰特别地以一种或多种氧化物的形式存在。所述催化剂优选基本上由以下组成或甚至由以下组成:呈氧化形式的铜、呈氧化形式的锰、诸如氧化铝或二氧化硅的载体以及任何添加剂。

[0071] 更特别地,催化剂包含:

[0072] -相对于催化剂的总重量的25重量%至75重量%、优选40重量%至65重量%的铜氧化物(表示为CuO);以及

[0073] -相对于催化剂总重量的1重量%至20重量%、优选5重量%至15重量%的锰氧化物(表示为 MnO_2)。

[0074] 该催化剂优选不包含除铜以外的活性金属(即无论是呈元素形式还是呈有机或无机化合物例如金属氧化物的形式)。该催化剂优选不包含除锰以外的掺杂剂(即无论是呈元素形式还是呈有机或无机化合物例如金属氧化物的形式)。特别地,所述催化剂不包括铬

和/或镍。

[0075] 优选地, 催化剂不包含稀土金属。稀土金属应理解为钪、钇以及镧系元素, 如镧、铈、镨、钕和镱。更特别地, 催化剂不包含铈。

[0076] 优选地, 催化剂不包含来自元素周期表第8、9和10族 (以前的第VIII族) 的元素。特别地, 催化剂不包含铂、钯、钌和铑。更特别地, 催化剂既不包含稀土金属也不包含元素周期表第8、9和10族的元素。

[0077] 根据另一个实施方案, 催化剂中可以包含其他金属化合物。这样的化合物的可能的非限制性实例包括钼、钨、铬、钒和镁。它们可以呈氧化形式, 例如呈 MoO_2 、 WO_2 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 和 MgO 的形式。

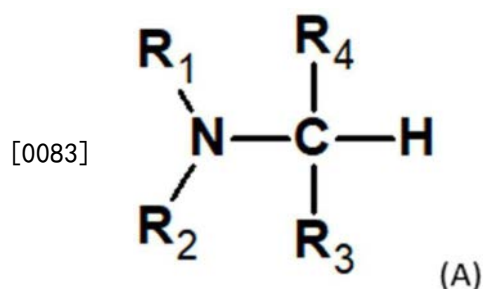
[0078] 催化剂还可以包含其他添加剂, 如稳定剂和/或成型助剂, 如石墨, 其在催化剂领域是常用的。相对于催化剂的总重量, 这些化合物通常以1重量%至15重量%的量包含在内。

[0079] 催化剂优选以直径为3mm至6mm且长度为3mm至6mm的粒料的形式使用。

[0080] 可以给出的一个实例是来自 **Clariant®** 的催化剂 **HySat® 200tab 4.8X4.8**。

[0081] 根据本发明的方法

[0082] 根据本发明的方法特别使得能够形成仲烷基胺和/或叔烷基胺。所形成的胺优选具有以下通式 (A) :



[0084] R_1 表示任选地被取代的 (优选通过芳基如苯基) 包含1至10个碳原子、优选1至7个碳原子、更优选1至4个碳原子的线性、支化或环状烷基;

[0085] R_2 选自氢原子和任选地被取代的 (优选通过芳基如苯基) 包含1至10个碳原子、优选1至7个碳原子、更优选1至4个碳原子的线性、支化或环状烷基;

[0086] 或者

[0087] R_1 和 R_2 一起以及与携带它们的氮原子形成任选地被取代并且能够包含一个或多个选自氧和氮的杂原子的饱和的或者部分或完全不饱和的环状基团; 所述环状部分可包含3至9个、优选5或6个环成员的多个环成员;

[0088] R_3 表示任选地被取代的 (优选通过芳基如苯基) 包含1至10个碳原子、优选1至7个碳原子、更优选1至4个碳原子的线性、支化或环状的芳香族或非芳香族烃链;

[0089] R_4 选自氢原子和任选地被取代的 (优选通过芳基如苯基) 包含1至10个碳原子、优选1至7个碳原子、更优选1至4个碳原子的线性、支化或环状的芳香族或非芳香族烃链;

[0090] 或者

[0091] R_3 和 R_4 一起以及与携带它们的碳原子形成任选地被取代并且可包含一个或多个选自氧和氮的杂原子的饱和的或者部分不饱和的环状基团; 所述环状部分包含3至9个、优选5

或6个环成员的多个环成员。

[0092] R_1 和/或 R_2 当由如上所定义的烷基表示时,可以被一个或多个含有6至10个碳原子的芳基,优选苯基取代。

[0093] R_3 和/或 R_4 当由如上所定义的烷基表示时,可以被一个或多个含有6至10个碳原子的芳基,优选苯基取代。

[0094] R_3 和 R_4 当一起以及与携带它们的碳原子形成饱和的或部分不饱和的环状基团时,可以被一个或多个包含1至10个碳原子的烷基,优选被一个或多个甲基取代。

[0095] 特别地, R_1 表示包含1至10个碳原子、优选1至7个碳原子、更优选1至4个碳原子的线性或支化烷基;

[0096] R_2 选自氢原子和包含1至10个碳原子、优选1至7个碳原子、更优选1至4个碳原子的线性或支化烷基;

[0097] R_3 表示包含1至10个碳原子、优选1至7个碳原子、更优选1至4个碳原子的线性或支化烷基;以及

[0098] R_4 选自氢原子和包含1至10个碳原子、优选1至7个碳原子、更优选1至4个碳原子的线性或支化烷基。

[0099] R_2 和/或 R_4 优选是氢原子。

[0100] 更特别地,所形成的胺选自:

[0101] 二异丙胺(DIPA)、二正丙胺(DPA)、N-乙基甲胺(EMA)、N-异丙基甲胺、N-乙基丙胺、N-乙基异丙胺、N-乙基丁胺、N-甲基环己胺、N-乙基环己胺、N-乙基苄胺、N,N-二甲基乙胺(DMEA)、N,N-二甲基异丙胺(DMIPA)、N,N-二甲基丙胺(DMPA)、N,N-二甲基丁胺、N,N-二乙基甲胺(DEMA)、三乙胺(TEA)和二仲丁胺(DB2A)。

[0102] 还更特别地,所形成的胺选自DIPA、DMEA、DMIPA和EMA,更优选DIPA和EMA。

[0103] 所述胺化步骤尤其可以对应于以下反应的一个或多个:

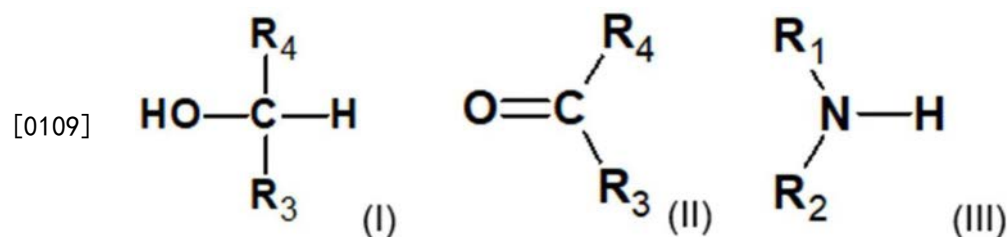
[0104] -氨与伯醇或仲醇和/或酮的反应以形成伯胺、仲胺和叔胺,优选主要是仲胺;

[0105] -伯胺与伯醇或仲醇和/或酮的反应以形成仲胺和叔胺,优选主要是仲胺;或

[0106] -仲胺与伯醇或仲醇和/或酮的反应以形成叔胺。

[0107] 特别地,在本发明的背景下,期望形成仲和/或叔胺,优选仲胺。

[0108] 特别使用式(I)的醇和/或式(II)的酮与氨或式(III)的胺:



[0110] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是如以上定义的;

[0111] 其中对于式(II)的酮, R_4 不同于氢原子。

[0112] 式(I)的醇包括以下:乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、2-丁醇、正戊醇、正己醇、甲基异丁基甲醇、正庚醇、2-乙基己醇、正辛醇、二异丁基甲醇、环己醇、苯甲醇、2-苯乙醇和3,3,5-三甲基环己醇。

[0113] 式(II)的酮包括以下:丙酮、甲基乙基酮(MEK)、甲基丙基酮、甲基异丙基酮、二乙

基酮、甲基异丁基酮 (MIBK)、二异丁基酮、环丁酮、环戊酮、环己酮、苯乙酮、异佛尔酮和3,3,5-三甲基环己酮。

[0114] 应理解的是,在胺化步骤的操作条件下,醇在与氢气和含氮反应物反应之前经历脱水以形成酮。

[0115] 除了氨之外,式 (III) 的优选的含氨基的反应物如下:甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、正丙胺、二正丙胺、异丙胺、二异丙胺、正丁胺、二正丁胺、异丁胺、2-丁胺、吡咯烷、哌啶、吗啉、环己胺、苄胺和2-苯基乙胺。

[0116] 因此可以优选根据本发明的方法制备的仲胺或叔胺的实例是:

[0117] -从丙酮和/或异丙醇和氨开始的二异丙胺 (DIPA),

[0118] -从丙醇和氨开始的二正丙胺 (DPA),

[0119] -从甲基乙基酮和/或2-丁醇与氨开始的二仲丁胺,

[0120] -从乙醇和单甲胺 (MMA) 开始的N-乙基甲胺 (EMA),

[0121] -从丙酮和/或异丙醇和MMA开始的N-异丙基甲胺,

[0122] -从正丙醇和单乙胺开始或者从乙醇和正丙胺开始的N-乙基丙胺,

[0123] -从乙醇和异丙胺开始或者从丙酮和/或异丙醇和单乙胺开始的N-乙基异丙胺,

[0124] -从正丁醇和单乙胺开始或者从乙醇和正丁胺开始的N-乙基丁胺,

[0125] -从环己醇和/或环己酮和MMA开始的N-甲基环己基胺,

[0126] -从环己醇和/或环己酮和单乙胺开始或者从乙醇和环己胺开始的N-乙基环己胺,

[0127] -从苄醇和单乙胺开始或者从乙醇和苄胺开始的N-乙基苄胺,

[0128] -从乙醇和二甲胺 (DMA) 开始的N,N-二甲基乙胺 (DMEA),

[0129] -从丙酮和/或异丙醇和DMA开始的N,N-二甲基异丙胺 (DMIPA),

[0130] -从正丙醇和DMA开始的N,N-二甲基丙胺 (DMPA),

[0131] -从正丁醇和DMA开始的N,N-二甲基丁胺,

[0132] -从乙醇和DMA开始的N,N-二乙基甲胺 (DEMA)。

[0133] 根据本发明的胺化步骤使得能够在气相中以及在氢气存在下形成仲胺和/或叔胺(和水)。所述过程可以间歇地或连续地,优选连续地进行。

[0134] “气相”或“气态相”特别意指在所述胺化步骤的温度和压力条件下,反应物(醇和/或酮以及含氮反应物)处于气态状态。可以通过使液体反应物预先通过蒸发器(例如通过蒸汽或通过任何其他已知方式加热的)来向反应器供应气态相。蒸发器温度被设定为确保反应物在所用压力条件下从液体转变为气态状态。然后所形成的气体可以例如随着氢气以及在适当情况下氨的物流被带向反应器的入口。

[0135] 催化反应可以在氢气压力 (H_2) 下进行,优选过量。氢气与醇和/或酮的摩尔比优选为0.5至20mol/mol,更优选为1至15mol/mol,且最优选为2至10mol/mol。

[0136] 胺化反应优选通过一个或多个如本发明所述的催化剂固定床来进行。一个或多个固定床可以包括一层或多层根据本发明的催化剂。在使用包含多层催化剂的催化床的情况下,金属(例如铜和/或锰)的浓度可以从反应器的入口到出口增加,并且层数可以根据催化床的长度而变化。

[0137] 胺化反应可以在一个(或两个或更多个)管式或多管式反应器(串联或并联的)中进行。

[0138] 胺化反应可以在反应器中小于或等于30巴、优选1至20巴、并且更优选2至10巴的绝对压力下进行。

[0139] 胺化反应可以在120°C至220°C、优选140°C至200°C、并且更优选150°C至190°C的温度下进行。

[0140] 反应器的温度可以通过传热流体来维持,该传热流体可以通过蒸汽、电或通过任何其他已知方式加热,并且可以通过带有水和/或乙二醇或任何其他已知制冷流体的制冷回路来冷却。传热流体特别可以包含熔融硝酸盐(KNO_3 、 NaNO_3 、 LiNO_3)的混合物。

[0141] 胺化反应可以以0.1至20mol/mol、优选0.5至10mol/mol且更优选1至5mol/mol的醇和/或酮与含氮反应物的摩尔比进行。

[0142] 每单位催化床体积的醇和/或酮的质量流量(MVH)可以为0.05至1.0kg/L.h、更优选0.10至0.80kg/L.h,且最优选0.15至0.60kg/L.h。

[0143] 根据本发明的制备方法还可以包括以下步骤:

[0144] i) 如以上所定义的胺化步骤,所述步骤产生包含仲胺和/或叔胺和水的离开物流G;

[0145] ii) 至少一个分离所述物流G的步骤,以得到:

[0146] -包含水的物流,和

[0147] -包含仲胺和/或叔胺的物流;

[0148] iii) 任选地,分离包含仲胺和叔胺两者的物流的步骤,以得到:

[0149] -包含仲胺的物流;和

[0150] -包含叔胺的物流;以及

[0151] iv) 任选地,将所述包含叔胺的物流再循环到步骤i)。

[0152] 然后仲胺和/或叔胺可以被收取并且任选地进行纯化。

[0153] 更特别地,所述过程可以包括以下步骤:

[0154] a) 如以上所定义的胺化步骤,所述步骤产生包含仲胺和/或叔胺、水和未反应的氢气的呈气态状态的离开物流G;

[0155] b) 冷凝并分离所述物流G,以得到:

[0156] -包含仲胺和/或叔胺和水的液体物流G',和

[0157] -气态氢气物流G'';

[0158] c) 任选地,将所述物流G''再循环到步骤a);

[0159] d) 分离所述物流G',以得到:

[0160] -包含水的物流K,和

[0161] -包含仲胺和/或叔胺的物流L;

[0162] e) 任选地,当所述物流L包含仲胺和叔胺两者时,分离所述物流L,以得到:

[0163] -包含仲胺的物流M;和

[0164] -包含叔胺的物流N;以及

[0165] f) 任选地,将物流N再循环到步骤a)。

[0166] 步骤b)和d)可以同时进行或可以不同时进行。

[0167] 气态物流G''可以包含痕量的仲胺和/或叔胺,并且也可能是伯胺。

[0168] 当氨用作反应物且没有完全反应时,它可以在物流G''中并且也会以痕量形式在G'

中被发现。在那种情况下,可以对物流G'和/或G''进行辅助分离以收取氨并将其循环到步骤a)。

[0169] 此外,当氨用作反应物时,相应的伯胺也可能作为副产物形成。这种伯胺依次在物流G、G'和L(并且可能在G''中以痕量形式)中被发现。它可以在分离步骤e)结束时从物流L中分离,以得到包含它的物流P。所述物流P可以被再循环到胺化步骤a)。

[0170] 分离步骤b)、d)和e)可以通过任何已知手段(例如通过蒸馏或沉淀),并且优选通过蒸馏进行。

[0171] 如果需要的话,随后可以对所产生的仲胺和/或叔胺进行纯化。特别地使用通过一系列连续运行的蒸馏塔进行的分馏。

[0172] 更特别地,所述过程可以包括以下步骤:

[0173] a) 如以上所定义的胺化步骤,所述步骤产生呈气态状态的流出物流G,其包含仲胺和/或叔胺、水和可能未反应的反应物、以及由酮到醇的氢化反应产生的醇;

[0174] b) 冷凝并分离所述物流G,以得到:

[0175] -液体物流G',其包含仲胺和/或叔胺、水和可能未反应的反应物、以及由酮到醇的氢化反应产生的醇,以及

[0176] -气态氢气物流G'',其包含痕量仲胺和/或叔胺以及可能的痕量未反应反应物,以及还有由酮到醇的氢化反应产生的痕量醇;

[0177] c) 任选地,将所述物流G''再循环到步骤a);

[0178] d) 分离所述物流G',以得到:

[0179] -物流G',其包含水和可能未反应的反应物、以及由酮到醇的氢化反应产生的醇,以及

[0180] -包含仲胺和/或叔胺的物流L;

[0181] e) 任选地,当所述物流L包含仲胺和叔胺两者时,分离所述物流L,以得到:

[0182] -包含仲胺的物流M;和

[0183] -包含叔胺的物流N;以及

[0184] f) 任选地,将物流N再循环到步骤a)。

[0185] 物流K也可以被分离以得到包含水的物流O和包含醇的物流T。如此收取的醇可以被再循环到步骤a)。

[0186] 催化剂的任选的活化

[0187] 催化剂可以在步骤a)之前被活化。原因是催化剂通常以氧化或预还原的形式装入至反应器(意味着诸如铜和锰的金属全部或部分呈氧化物的形式)。在这种情况下,催化剂优选被预先活化。活化通过还原进行,优选在将要进行胺化步骤的反应器中(原位活化)。催化剂是通过本领域技术人员熟知的常规方法进行活化的。它通过相应氧化形式的还原提供对氢化或脱氢有活性的金属物质。因此铜通过以下反应从Cu^{II}状态(在CuO中)转变为Cu⁰状态: $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$

[0188] 因此,催化剂可以在150°C至400°C,例如200°C至400°C,优选250°C至350°C的温度下在氢气(H₂)物流中进行活化。

[0189] 根据本发明的用途

[0190] 本发明还涉及如以上所定义的催化剂用于制备如以上所定义的仲胺和/或叔胺的

方法(并且特别是用于如上所述的胺化步骤)中的用途。

实施例

[0191] 缩写和定义:

[0192] ACE:丙酮

[0193] ISO:异丙醇

[0194] EtOH:乙醇

[0195] MIPA:单异丙胺

[0196] DIPA:二异丙胺

[0197] EMA:N-乙基甲胺

[0198] DEMA:N,N-二乙基甲胺

[0199] DMEA:N,N-二甲基乙胺

[0200] DMIPA:N,N-二甲基异丙胺

[0201] RM:摩尔比

[0202] MVH:每单位催化剂体积的进料质量小时流量(单位:kg/L.h)

[0203] S_A =产生的胺(A)相对于转化的反应物的选择性

[0204] 选择性是基于离开反应区的粗混合物的质量组成来计算的,这些组成通过气相色谱分析来测定。

[0205] DC_{DMA} =使用的DMA的转化程度=DMA的转化率

[0206] NL:标准升,对应于在标准压力(1.013巴)和温度(273K)条件下1L的体积。

[0207] 实施例1:二异丙胺(DIPA)-仲胺的合成

[0208] 测试在垂直管式反应器中进行,该反应器容纳有体积为7L并且长度为2.8m的催化床。该反应器沉浸在熔融硝酸盐浴(KNO_3 、 $NaNO_3$ 、 $LiNO_3$)中,该盐浴通过电加热并通过水在散热片(cooling pin,冷却销)中的循环来冷却。插入并能够在穿过整个催化床的护套内滑动的温度探头允许测量反应温度。

[0209] 镍催化剂(对比):

[0210] 三层催化床包括呈圆柱形粒料($4.8 \times 4.8mm$)形式的基于镍的催化剂,其在活化前按重量计的组成如下:

[0211] -底层(反应器入口) $\approx 0.33L$:

[0212] 在 Al_2O_3 上的5.3%Ni(以Ni和NiO形式)和2.5-5%的石墨,

[0213] -中间层 $\approx 0.33L$:

[0214] 在 Al_2O_3 上的20%Ni(以Ni和NiO形式)和2.5-5%的石墨,

[0215] -顶层(反应器出口) $\approx 0.33L$:在 Al_2O_3 上的43%Ni(以Ni和NiO形式)和10%的石墨。

[0216] 铜催化剂C1(本发明的):

[0217] 单层催化床包括在氧化铝载体(Al_2O_3)上的掺杂锰的基于铜的催化剂的圆柱形粒料($4.8 \times 4.8mm$),在活化前铜和锰处于氧化形式。

[0218] 催化剂的铜的按重量计浓度为46%(相当于以CuO表示的57.6%),并且锰的按重量计浓度在活化前为6%(相当于以 MnO_2 表示的9.5%)。

[0219] 镍催化剂和催化剂C1的活化:

[0220] 向预热到240℃且在大气压下的管式反应器装入氢气和氮气的物流,其中每单位催化剂体积的体积流量(HSV)分别是H₂为50NL/L.h以及N₂为500NL/L.h。一旦通过多点温度探头监测到的最大产热区域已经穿过整个催化床(约8h后),就停止氮气的引入,并继续注入氢气12h,其中在铜催化剂的情况下将反应器的温度升高至280℃,而在镍催化剂的情况下升高至350℃,且其中H₂的HSV为100NL/L.h。

[0221] 胺化步骤:

[0222] 然后用新鲜丙酮、再循环的异丙醇、氨和氢气的混合物从底部到顶部向反应器进料,该混合物已通过蒸汽换热器预先蒸发和预热。将反应器的压力保持在4巴绝对值,并且温度保持在150℃。

[0223] 下表显示了根据催化床的性质、再循环的异丙醇的比例、NH₃和H₂的MVH和RM获得的结果:

[0224] [表1]

催化剂	操作时间(h)	摩尔流量(mol/h)		MVH [ACE+ISO] (kg/L催化床.h)	RM [ACE+ISO]/NH ₃	RM H ₂ /ACE+ISO	选择性(%)			DIPA生产率 (kg/L催化床.h)
		ACE “新鲜的”	ISO “再循环的”				MIPA	DIPA	EIPA	
催化剂i (不是本发明的)	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
催化剂Cu(C1) 掺杂有Mn	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

[0225] 催化剂C1对二异丙胺的选择性比镍催化剂高得多,并且在没有EIPA二次形成的情况下做到这一点,而EIPA难以通过蒸馏与DIPA分离。在不使MIPA再循环的情况下,可以直接获得接近90%的对DIPA的选择性。

[0227] 实施例2:二甲基异丙胺(DMIPA)-叔胺的合成

[0228] 这些测试在热调节的垂直管式反应器中进行,该反应器容纳体积为1L并且长度为80cm的包含催化剂C1或催化剂C2的催化床。

[0229] 铜催化剂C1(本发明的):如实施例1中所述

[0230] 铜催化剂C2(对比):

[0231] 催化床由圆柱形粒料(6x 5mm)制成,其在活化前按重量计的组成如下:在二氧化硅(SiO₂)上76% CuO、3% MgO、1.5% Cr₂O₃。

[0232] 胺化步骤:

[0233] 在250-350℃下通过H₂还原预先活化催化剂后,用新鲜丙酮和/或新鲜和/或再循环的异丙醇、DMA和氢气的混合物从底部到顶部向反应器进料,该混合物已通过电加热换热器预先蒸发和预热。在8巴的压力和185℃的温度下,用相对于DMA大摩尔过量的丙酮和/或异丙醇运行合成。

[0234] 下表显示了根据催化床的性质以及ACE+ISO和DMA各自的摩尔流量获得的结果,给出了在每种情况下DMA的转化率大于99%的事实:

[0235] [表2]

[0236]

催化剂	操作时间 (h)	摩尔流量 (mol/h)		MVH [ACE+ISO] (kg/L _{催化剂} ·h)	MVH [DMA] (kg/L _{催化剂} ·h)	RM (ACE+ISO)/DMA	RM H ₂ /(ACE+ISO)	选择性 _{DMA} (%)			
		ACE	ISO					TMA	Me-IPA	DMIPA	Me-DIPA
催化剂Cu (C2) (不是本发明的)	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
催化剂Cu (C1) 掺杂有Mn	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

[0237] 使用催化剂C2, DMIPA相对于DMA的选择性比使用催化剂C1获得的选择性低8%至9%。这可能是因为DMA更大程度地歧化为TMA和MMA; MMA随后与丙酮反应以形成甲基异丙胺(Me-IPA)和甲基二异丙胺(Me-DIPA)。

[0238] 实施例3: 在有或没有DEMA的再循环的情况下, 由乙醇和MMA合成乙基甲胺(EMA-仲胺)和/或二乙基甲胺(DEMA-叔胺)

[0239] 这些测试在与实施例2相同的装置中用先前还原的催化剂C1进行。

[0240] 在氢气存在下, 在8巴的压力和175°C的温度下, 用相对于MMA摩尔过量的乙醇运行合成, 并在适当的情况下使DEMA再循环。

[0241] 下表显示了根据EtOH/MMA摩尔比和DEMA的任选再循环获得的结果:

[0242] [表3]

催化剂	操作时间 (h)	摩尔流量 (mol/h)			MVH [EtOH] (kg/L _{催化剂} ·h)	MVH [MMA] (kg/L _{催化剂} ·h)	RM EtOH/MMA	RM H ₂ /EtOH	选择性 _{MMA} (%)		EMA 生产率 (kg/L _{催化剂} ·h)
		EtOH	MMA	DEMA 再循环的					EMA	DEMA	
催化剂Cu (C1) 掺杂有Mn	139	4.5	3.5	-	0.207	0.109	1.3	8.4	75.45	19.62	0.120
	480	4.5	3.0	-	0.207	0.093	1.5	14.2	79.12	16.68	0.108
	512	4.5	2.9	1.09	0.207	0.089	1.6	14.2	85.35	10.41	0.107
	760	4.5	3.0	1.65	0.207	0.093	1.5	14.2	92.73	3.57	0.097

[0244] 操作512h和760h的结果对应于使在反应结束时通过蒸馏收取并重新引入到反应器中的DEMA再循环所进行的测试。

[0245] 很明显, 取决于再循环的叔胺(DEMA)的流量, 仲胺(EMA)相对于MMA的选择性可以变得大于90%。

[0246] 实施例4: 由乙醇和MEA合成仲胺乙基丙胺(EPA)

[0247] 这些测试在与实施例2相同的装置中用先前还原的催化剂C1进行。

[0248] 在170°C的温度下、在H₂ (RM H₂/EtOH=4) 的存在下、在4巴的压力下, 供应6mol/h的乙醇和2mol/h的单乙胺(MEA)的连续进料。

[0249] 在反应器出口处MEA的转化率为81%, 并且相对于转化的MEA以92%的选择性获得EPA。

[0250] 实施例5: 在n-PA (正丙胺) 和TPA (三丙胺) 的再循环的情况下, 由正丙醇和氨合成仲胺二正丙胺(DPA)

[0251] 这些测试在与实施例2相同的装置中用先前还原的催化剂C1进行。

[0252] 在165°C的温度下、在H₂ (RM H₂/PrOH=4) 的存在下、在4巴的压力下、以及在196g/h的n-PA和90g/h的TPA的再循环的情况下, 通过8mol/h的正丙醇(MVH=0.48kg/L·h) 和24mol/h的氨(RM PrOH/NH₃=0.33) 的连续进料, 对于79.0%的正丙醇转化率, 以92.5%的选择性获得DPA。

[0253] 实施例6:由正丙醇和DMA合成叔胺二甲基丙胺(DMPA)

[0254] 这些测试在与实施例2相同的装置中、用先前还原的催化剂C1、在8巴的绝对压力下、以及在185或190°C的反应温度 T_R 下进行。

[0255] 下表显示了根据催化床的性质和所采用的反应条件获得的结果:

[0256] [表4]

[0257]

催化剂	PrOH流量 (mol/h)	MVH [PrOH] (kg/L _{催化剂} .h)	MVH [DMA] (kg/L _{催化剂} .h)	RM		Tr (°C)	DC _{DMA} (%)	选择性/DMA (%)		
				PrOH/DMA	H ₂ /PrOH			TMA	DMPA	Me-DPA
催化剂Cu (C1) 掺杂有Mn	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

[0258] 使用催化剂C1,获得了超过98%的对DMPA的非常高的选择性,其中DMA的转化程度超过99% (DC),其中含氨基的杂质水平非常低。

[0259] 实施例7:由乙醇和DMA合成叔胺二甲基乙胺(DMEA)——合成方法的交替

[0260] 这些测试在与实施例1相同的装置中进行,但使用体积为3.2L并且长度为2.8m的催化剂C1的催化床,并在以下反应条件下进行:

[0261] -含4.3%水的REN级乙醇的平均摩尔流量:28.8mol/h,对应于0.435kg/L_{催化剂}.h的乙醇的平均MVH

[0262] -DMA的平均摩尔流量:6.6mol/h,对应于0.135kg/L_{催化剂}.h的DMA的平均MVH和为3的EtOH/DMA平均摩尔比

[0263] -平均摩尔比H₂/EtOH=8

[0264] -在8巴的绝对压力下进行的反应

[0265] 催化床交替地操作用于DMEA的生产和DMIPA的生产,以评估在不同生产活动(campaigns)后催化剂的稳定性。

[0266] 下表指示了相对于DMA的相应选择性;下面仅计算对于DMEA生产活动的选择性。

[0267] [表5]

[0268]

	操作 时间 (h)	TR	DC _{DMA}	选择性 /DMA (%)		
		(°C)	(%)	TMA	DMEA	DEMA
活动 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
	使用催化床从丙酮和DMA合成DMIPA持续888h					
活动 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
	使用催化床从丙酮和DMA合成DMIPA持续650h					
	然后：通过空气氧化操作和随后的氢气还原步骤使催化床再生					
活动 3	2185	180	99.97	0.84	97.73	1.07
	2259	180	99.95	0.83	97.89	0.94
	* 使用含10.7%水的再循环的乙醇					

[0269] 这些结果证明了催化剂性能随时间的稳定性,尽管有从丙酮开始产生DMIPA的中间操作活动(更剧烈放热的反应)。因此,这种催化剂可以有利地用于多目的生产装置中,在该装置中可以通过依次活动制造不同种类的胺。

[0270] 同样显而易见的是,如果需要,催化剂可以通过氧化步骤然后用氢气重新还原而容易地再生,而不损失性能。