



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101405254 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 15

(21) 申请号 200780009850. 6
(22) 申请日 2007. 03. 13
(30) 优先权数据
06111505. 1 2006. 03. 21 EP
(85) PCT申请进入国家阶段日
2008. 09. 19
(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2007/052332 2007. 03. 13
(87) PCT申请的公布数据
W02007/107477 DE 2007. 09. 27
(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 J·埃伯哈特 B·W·霍费尔
F·黑泽 J-P·梅尔德 B·施泰因
M·施汤 T·希尔 E·施瓦布
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.
C07C 209/26 (2006. 01)
C07D 295/02 (2006. 01)
(56) 对比文件
DE 2118283 A1, 1972. 11. 02, 全文.
DE 19734975 A1, 1999. 03. 11, 全文.
审查员 王大为

权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54) 发明名称
制备胺的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备胺的方法,其中使醛和/或酮与氢气和选自伯胺和仲胺中的氮化合物在多相催化剂存在下反应,其中所述催化剂是涂层催化剂,其含有在氧化物载体上的元素周期表 VIII 族的至少一种金属作为氢化金属以及另外的助催化剂,元素周期表 VIII 族金属的至少 80% 存在于位于催化剂表面和与从催化剂表面计算不超过催化剂半径的 80% 对应的穿透深度之间的层中。

1. 一种制备胺的方法,其中使醛和 / 或酮与氢气和选自伯胺和仲胺中的氮化合物在多相催化剂存在下反应,其中所述催化剂是涂层催化剂,其含有在氧化物载体上的元素周期表 VIII 族的至少一种金属作为氢化金属以及另外的助催化剂,元素周期表 VIII 族金属的至少 80% 存在于位于催化剂表面和与从催化剂表面计算不超过催化剂半径的 80% 对应的穿透深度之间的层中,并且助催化剂基本均匀地分布在催化剂的整个截面上,其中催化剂的氧化物载体是氧化铝,在所述催化剂中的元素周期表 VIII 族金属是钯,所述催化剂的助催化剂是元素周期表 IB 族的金属。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所用的催化剂具有 1.5-10mm 的直径,并且元素周期表 VIII 族金属的至少 80% 存在于位于催化剂表面和从催化剂表面计算不超过 1000 μ m 的穿透深度之间的层中。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所用催化剂的氧化物载体是 δ -、 θ - 和 α -氧化铝的混合物。

4. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中所述催化剂中的元素周期表 VIII 族金属的含量是 0.05-5 重量%,基于催化剂的总重量计。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中元素周期表 IB 族的金属是银。

6. 根据权利要求 1 或 5 的方法,其中元素周期表 VIII 族的金属与元素周期表 IB 族的金属之间的原子比是 0.1-10。

7. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中所述催化剂是通过用含有元素周期表 VIII 族和 IB 族金属的硝酸盐和亚硝酸盐的溶液浸渍氧化物载体、再进行干燥并煅烧而制备的,其中所述溶液已经被硝酸酸化。

8. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中所述催化剂作为固定床排布在反应器中。

9. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中所述反应连续地进行。

10. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中所述反应在液相中进行。

11. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中所述反应在液相中或在其中至少 50 重量%反应混合物处于液相中的液体 / 气体混合相中进行。

12. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中所述反应在 0.01-2.00kg(羰基化合物)/L(催化剂)/h 的催化剂时空速率下进行,催化剂时空速率是基于催化剂体积和时间计的醛或酮的质量。

13. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中所述反应在 50-280°C 的温度进行。

14. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中所述反应在 1-325 巴的绝对压力进行。

15. 根据上述权利要求中任一项的方法,其中氮化合物的用量是基于醛和 / 或酮的摩尔量计的 0.90-100 倍。

16. 根据权利要求 1-15 中任一项的方法,该方法用于通过铃兰醛和顺 -2,6- 二甲基吗啉反应制备顺 -4-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙基]-2,6-二甲基吗啉。

17. 根据权利要求 1-15 中任一项的方法,该方法用于通过环己酮与二甲胺反应制备 N, N- 二甲基环己胺。

18. 根据权利要求 1-15 中任一项的方法,该方法用于通过丙酮与二甲胺反应制备 N, N- 二甲基 -N- 异丙胺。

19. 根据权利要求 1-15 中任一项的方法,该方法用于通过乙醛与 N, N- 二异丙胺反应

制备 N-乙基-N,N-二异丙胺 (Hünig 碱)。

20. 根据权利要求 1-15 中任一项的方法,该方法用于通过环己酮与环己胺反应制备二环己胺。

21. 根据权利要求 1-15 中任一项的方法,该方法用于通过丁醛与乙胺反应制备丁基乙基胺。

22. 根据权利要求 1-15 中任一项的方法,该方法用于通过乙基己醛与二(2-乙基己基)胺反应制备三(2-乙基己基)胺。

23. 根据权利要求 1-15 中任一项的方法,该方法用于通过环十二酮与反-2,6-二甲基吗啉反应制备 N-(环十二烷基)-2,6-二甲基吗啉。

制备胺的方法

[0001] 本发明涉及一种制备胺的方法,其中使醛和 / 或酮与氢气和选自伯胺和仲胺中的氮化合物在多相催化剂存在下反应。

[0002] 工艺产物特别用作制备燃料添加剂中的中间体 (US-A-3, 275, 554、DE-A-21 25 039 和 DE-A-36 11 230)、表面活性剂、药物和农作物保护剂、用于环氧树脂的硬化剂、用于聚氨酯的催化剂、用于制备季铵化合物的中间体、增塑剂、防腐蚀剂、合成树脂、离子交换剂、织物助剂、染料、硫化促进剂和 / 或乳化剂。

[0003] 对于通过醛或酮与氢气和氮化合物反应制备胺,例如已经知道了高压法。在这里,加氢胺化反应是在固定催化剂床上进行的,例如使用负载在载体上的含 Ni、Pd、Pt、助催化剂的金属催化剂。

[0004] DE-A-211 82 83 (BASF AG) 涉及一种制备脂族或脂环族的仲胺或叔胺的方法,其中使用 Pd/Ag 催化剂,此催化剂不是涂层催化剂。载体材料特别是 SiO₂。

[0005] EP-A1-7093 (BASF AG) 涉及一种在 Pd/Ag 催化剂 (不是涂层催化剂) 上制备 N-芳烷基-2,6-二甲基吗啉的方法,例如丁苯吗啉 (fenpropimorph)。载体材料特别是 SiO₂。

[0006] WO-A1-2002074755 (= EP-A-1 373 232) (BASF AG) 涉及制备 2,6-二烷基吗啉,例如十二烷基吗啉,其中使用活性组分基本由铂族金属组成的催化剂。特别优选的载体是 ZrO₂。

[0007] 德国专利申请 No. 102005019540.7 (05 年 4 月 27 日) (BASF AG) 涉及一种制备胺的方法,其中使醛和 / 或酮与氢气和选自伯胺和仲胺中的氮化合物在多相催化剂的存在下反应,所述催化剂是催化剂包,可以通过将至少一种催化活性金属和 / 或至少一种这种金属的化合物施用到作为载体的织物、编织物或箔上而制备。

[0008] 对于通过加氢胺化反应制备胺,也已经知道低压法。例如,使用悬浮模式的贵金属催化剂,如 US-A-4, 521, 624 (Ethyl Corp.) 所述,其中特别在 Pd/C 上制备 N,N-二甲基环己胺 (DMCHA)。

[0009] EP-A1-611 137 (Sumitomo Chem. Comp.) 涉及将环酮进行还原胺化,其中在第一阶段制备相应的亚氨基化合物,然后氢化。

[0010] EP-A2-312 253 (Kao Corp.) 涉及在从醇或醛制备 N-取代胺的过程中使用特定的铜催化剂。

[0011] 为了克服现有技术中的一个或多个缺点,本发明的目的是发现一种制备胺的改进的经济可行的方法。具体而言,此方法应当包括具有高活性的催化剂,其在反应中显示特别高的选择性。

[0012] 因此,发现了一种制备胺的方法,其中使醛和 / 或酮与氢气和选自伯胺和仲胺中的氮化合物在多相催化剂存在下反应,其中所述催化剂是涂层催化剂,其含有在氧化物载体上的元素周期表 VIII 族的至少一种金属作为氢化金属以及另外的助催化剂,元素周期表 VIII 族金属的至少 80% 存在于位于催化剂表面和与从催化剂表面计算不超过催化剂半径的 80% 对应的穿透深度之间的层中。

[0013] 元素周期表 VIII 族的金属优选基本以均匀分布在所限定的壳中的形式存在。助催化剂优选以基本均匀分布在催化剂的整个截面上的形式存在。

[0014] 本发明方法的优点包括催化剂的优良化学活性、催化剂载体的高机械稳定性以及催化剂的非常优良的选择性。特别是,观察到原料(酮或醛)向相应醇的过度氢化反应仅仅达到很小的程度。在合成中,进而体现了原料成本的优势。本发明方法还能以特别有利的方式制备具有特定立体化学的活性成分,这是因为在高选择性的合成过程中保留了立体化学信息。在非对称取代的胺的合成中,也仅仅在很小程度(如果有的话)观察到副反应,例如取代基的非选择性转移。本发明所用催化剂的高活性还使得反应能在降低的温度和/或降低的压力下进行,这另外提高了反应的选择性。能在更低压力例如 90 巴而不是 140 巴的压力下以非常高的时空产率进行还原胺化反应,这使得工业生产的成本显著降低(更低的压力水平)。

[0015] 本发明方法中使用的催化剂的特征如下所述,并且其制备方法如下所述。制备方法也描述在现有技术 BASF 专利申请 PCT/EP2005/011026 中(2005 年 10 月 13 日)。

[0016] 在本发明所用的催化剂中,元素周期表 VIII 族金属的至少 80% 存在于位于催化剂表面和与不超过催化剂半径的 80% 对应的穿透深度(从催化剂的表面计算)之间的层中。

[0017] 在优选的实施方案中,所用的催化剂具有 1.5-10mm 的直径,其中元素周期表 VIII 族金属的至少 80% 存在于位于催化剂表面和不超过 1000 μm 的穿透深度(从催化剂的表面计算)之间的层中。

[0018] 元素周期表 VIII 族金属优选以基本均匀分布在所限定的壳中的形式存在。助催化剂优选以基本均匀分布在催化剂的整个截面上的形式存在。

[0019] 因此,本发明提供了一种催化剂,其中元素周期表 VIII 族的金属在催化剂中形成了涂层结构。

[0020] 元素周期表中各族的命名是按照 CAS(chemical abstracts service,即化学文摘社)命名法。

[0021] 本发明使用的催化剂具有 1.5-9mm 的直径。在特别优选的实施方案中,本发明使用的催化剂的直径是 2.0-5mm,尤其 2.5-3.5mm。

[0022] 在本发明所用的催化剂中,元素周期表 VIII 族金属的至少 80%、优选至少 90%、特别优选至少 95%、尤其至少 98%、特别 100% 存在于位于催化剂表面和不超过 1000 μm 的穿透深度(从催化剂表面计算)之间的层中。

[0023] 本发明使用的催化剂包含元素周期表 VIII 族的金属(Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt)。在本发明的优选实施方案中,金属是钌。

[0024] 本发明使用的催化剂进一步包含至少一种助催化剂。例如,所述助催化剂可以含有元素周期表的 VIII 族、IB 族和 IIB 族的其它金属(Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg)。在优选的实施方案中,除了元素周期表的 VIII 族金属之外,本发明的催化剂进一步包含元素周期表 IB 族的至少一种金属。在这种情况下特别优选的是银。

[0025] 在特别优选的实施方案中,本发明使用的催化剂包含钌和银。

[0026] 本发明使用的催化剂可以具有任何形状,例如挤出物、中空挤出物、粒料、环、球状颗粒或球体。本发明的催化剂优选是挤出物的形式。

[0027] 金属可以以纯金属的形式,或以化合物的形式,例如以金属氧化物的形式存在。在胺化反应过程的操作条件下,它们一般是以金属的形式存在。任何氧化物到金属的转化可

以在催化剂在加氢反应器内或在加氢反应器外部的加氢过程中使用之前按照本领域技术人员已知的方法来进行,例如通过预先还原和如果必要或对于预先还原催化剂的操纵而言有利的话通过后续的表面钝化进行。

[0028] 元素周期表 VIII 族金属在催化剂中的含量(尤其钯)优选是至少 0.01 重量%,特别优选至少 0.1 重量%,尤其至少 0.15 重量%。这一含量优选是不超过 5 重量%,特别优选不超过 1 重量%,尤其不超过 0.6 重量%。虽然更低和更高的含量是可能的,但是它们通常在经济上是不令人满意的,因为活性太低或原材料成本太高。在特别优选的实施方案中,使用仅仅一种加氢金属,尤其钯。

[0029] 元素周期表 VIII 族的加氢金属与添加剂或掺杂剂的量之比是需要各自情况下优化的参数。元素周期表的 VIII 族金属(特别优选钯)与助催化剂(特别优选银)的原子比优选是 0.1-10,特别优选 2-7,尤其 2.5-6。

[0030] 本发明所用催化剂的氧化物载体优选是氧化铝,特别优选是 δ -、 θ -和 α -氧化铝的混合物。除不可避免的杂质外,载体还包含一定量的其它添加剂。例如,也可以存在其它无机氧化物,如元素周期表 IIA、IIIB、IVB、IIIA 和 IVA 族的金属的氧化物,尤其二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氧化锌、氧化镁、氧化钠和 / 或氧化钙。除氧化铝以外的其它此类氧化物在载体中的最高含量取决于实际存在的氧化物,但是在各情况下借助于加氢催化剂的 X 射线衍射图来测定,因为在结构上的任何变化与在 X 射线衍射图中的显著变化有关。通常,除氧化铝以外的此类氧化物的含量是低于 50 重量%,优选低于 30 重量%,特别优选低于 10 重量%。氧化铝的纯度优选大于 99%。

[0031] 为了制备载体,合适的含铝原材料、优选勃姆石利用胶化剂如水、稀酸或稀碱来胶溶化。作为酸,例如使用无机酸如硝酸,或有机酸如甲酸。作为碱,优选使用无机碱如氨。该酸或碱一般溶于水。优选的是使用水或稀硝酸水溶液作为胶化剂。胶化剂中的非水组分的浓度一般是 0-10 重量%,优选 0-7 重量%,特别优选 0-5 重量%。在胶溶化之后,该载体进行成型、干燥和煅烧。

[0032] 勃姆石(γ -AlO(OH))是广泛使用的商品,但是也可以紧接着在载体的实际制备之前通过利用碱从铝盐(例如硝酸铝)的溶液中沉淀,分离,洗涤,干燥和煅烧已沉淀的固体,按照已知方法制备。勃姆石有利地以粉末的形式使用。合适的商购勃姆石粉末例如是从 UOP 获得的 VERSAL® 250。通过用胶化剂润湿勃姆石、然后强烈地混合(例如在捏合机、混合器或研磨盘中)来用胶化剂处理该勃姆石。胶溶化继续进行,直到物料容易成形为止。该物料随后利用普通方法来成形得到所需形状的载体,例如通过线料压制、挤出、压片或聚结。任何已知的方法适合于成型。如果必要或有利的,可以使用通常的添加剂。此类添加剂的例子是挤出或压片助剂,例如聚二醇或石墨。

[0033] 还有可能在成型之前将添加剂(它在作为烧尽材料按照已知方法煅烧之后影响到载体的孔隙结构)混合到原始载体组合物中,该添加剂例如是聚合物、纤维状材料、天然烧尽材料(例如花生壳)或其它通常的添加剂。优选的是使用一定粒度分布的勃姆石和添加烧尽材料,导致这样的成品载体孔隙半径分布:其中总孔隙容积的 50-90 体积%是具有在 0.01-0.1 μ m 范围内的平均直径的孔隙形式,且总孔隙容积的 10-50 体积%是具有在 0.1-1 μ m 范围内的平均直径的孔隙的形式。为此所需要的措施是本领域技术人员本身已知的。

[0034] 在成型之后,成形体按通常的方式一般在高于 60℃、优选高于 80℃、特别优选高于 100℃ 的温度下,尤其在 120-300℃ 范围内的温度下进行干燥。干燥继续进行,直到在成形体中存在的水已经基本上完全地从成形体中释出为止,这一般是在几个小时之后的情况。常见的干燥时间是在 1-30 小时范围内并且取决于所设定的干燥温度,较高的温度缩短干燥时间。干燥也可以进一步通过减压的应用来加速。

[0035] 在干燥之后,成形体通过煅烧被转化成成品载体。煅烧温度一般是在 900-1150℃ 范围内,优选在 1000-1120℃ 范围内,特别优选在 1050-1100℃ 范围内。煅烧时间一般是在 0.5-5 小时范围内,优选 1-4 小时范围内,特别优选 1.5-3 小时范围内。煅烧是在通常的炉中,例如在旋转管式炉中,在隧道窑中,在传送带煅烧炉或在槽式炉中进行。在煅烧之后还可以接着直接进行干燥,在这两个步骤之间没有将成形体冷却。

[0036] 以这种方法获得的本发明催化剂具有 20-250m²/g、优选 50-150m²/g、尤其 60-90m²/g 的比表面积 (BET, Brunauer-Emmet-Teller, 根据 DIN66131 由氮吸附法在 77K 测得)。表面积可以由已知方法来改变,尤其通过使用细分散的或粗糙的起始原料、煅烧时间和煅烧温度。与 BET 表面积相似,孔隙容积也可以按已知方式进行改变,并且根据汞孔隙率测定法,一般是在 0.3-1.0ml/g 范围内,优选在 0.4-0.9ml/g 范围内,特别优选 0.5-0.8ml/g 范围内。

[0037] 在煅烧之后,活性组合物和如果需要的话其它添加剂被沉积在以此方式制得的载体上。

[0038] 本发明催化剂的载体优选显示出下列 X 射线衍射图:

[0039]	晶格平面间隔	角度	相对强度
[0040]	埃[Å]	20[°]	[%]
[0041]	d = 4.552	19.483	5-15
[0042]	d = 2.857	31.278	35-50
[0043]	d = 2.730	32.775	65-80
[0044]	d = 2.449	36.671	45-55
[0045]	d = 2.317	38.842	35-45
[0046]	d = 2.260	39.861	35-45
[0047]	d = 2.022	44.790	45-65
[0048]	d = 1.910	47.570	30-40
[0049]	d = 1.798	50.720	10-25
[0050]	d = 1.543	59.915	25-35
[0051]	d = 1.511	61.307	0-35
[0052]	d = 1.489	62.289	20-30
[0053]	d = 1.455	63.926	25-35
[0054]	d = 1.387	67.446	100

[0055] X 射线衍射图按照在 EP0992284A2 的第 9 页 6-9 行所述来测定。

[0056] X 射线衍射图是所分析材料的特定结构所特有的。本发明催化剂的结构通过上述反射的出现而充分地确定。除了如上所述的特有的反射,对于晶格平面间隔 3.48 ; 2.55 ; 2.38 ; 2.09 ; 1.78 ; 1.74 ; 1.62 ; 1.60 ; 1.57 ; 1.42 ; 1.40 和 / 或 1.37 的一个或多个反射,全部

以单位 [埃] 表示,可以以任何强度在 X 射线衍射图中存在。

[0057] 此外,任何其它反射可以另外在本发明催化剂的 X 射线衍射图中存在。

[0058] 活性组合物和如果合适的话其它添加剂可以沉积在根据本发明的催化剂的所得载体上。

[0059] 要沉积在载体上的金属、添加剂和 / 或掺杂剂 (= 助催化剂) 可以由任何已知的方法施加于载体上,例如通过从气相涂覆 (化学或物理蒸汽沉积) 或在包含所要沉积的物质和 / 或化合物的溶液中进行载体材料的浸渍。

[0060] 优选的方法是用所要沉积的物质和 / 或化合物的溶液进行浸渍,这些物质和 / 或化合物在催化剂的进一步制备过程中被转化成所要沉积的物质。所要沉积的物质可以单独地沉积和 / 或以部分的量在多个工艺步骤中沉积,或一起和完全地在一个工艺步骤中沉积。优选的是在一个浸渍阶段中的联合沉积。在浸渍或各个浸渍阶段之后,担载的催化剂被干燥,然后通过煅烧和如果合适的话其它已知的后处理方法 (例如活化和后续表面钝化) 被转化成现成即可使用的催化剂。

[0061] 用于将活性组分、添加剂和 / 或掺杂剂沉积在载体上的浸渍方法是已知的。通常,该载体用所要沉积的组分的盐的溶液进行浸渍,其中溶液的体积进行选择以使得溶液基本上完全地被载体的孔隙容积吸收 (“ 初始润湿 ” 方法) 。盐在溶液中的浓度使得在担载催化剂浸渍和转化成成品催化剂之后,所要沉积的组分以所需浓度存在于催化剂上。对所述盐进行选择,使得它们在催化剂的制备中或在催化剂的后续使用中不留下干扰性的残留物。通常使用硝酸盐或铵盐。

[0062] 原则上,本领域技术人员已知的全部浸渍方法适合于制备根据本发明的催化剂。

[0063] 然而,本发明使用的催化剂优选通过使用需要由初始润湿方法沉积的金属硝酸盐的硝酸溶液对该载体进行单阶段浸渍的方法来制备。

[0064] 在特别优选的实施方案中,使用同时包含硝酸钡和亚硝酸钡的浸渍溶液。

[0065] 另外,元素周期表 IB 族的金属、优选硝酸银也存在于浸渍溶液中。

[0066] 通常,浸渍溶液的 pH 不大于 5, 优选不大于 2, 特别优选不大于 1, 尤其不大于 0.5。pH 的下限一般是 0.2, 优选 0.3, 特别优选 0.5。特别优选的 pH 范围是 0.2-2, 尤其是 0.3-0.5。

[0067] 在浸渍之后,浸渍过的载体按通常的方式一般在高于 60°C、优选高于 80°C、特别优选高于 100°C 的温度下、尤其在 120-300°C 范围内的温度下进行干燥。干燥继续进行,直到在浸渍催化剂中存在的水已经基本上完全地释出为止,这一般是在几个小时之后的情况。常见的干燥时间是在 1-30 小时范围内并且取决于所设定的干燥温度,较高的干燥温度缩短干燥时间。干燥也可以进一步通过施加减压来加速。

[0068] 在制备本发明方法催化剂的特别优选的实施方案中,浸渍的催化剂进行干燥,同时移动已浸渍的载体材料,例如在旋转管式炉中。

[0069] 在一个具体实施方案中,干燥所用的空气流以逆流方式被输送通过该旋转管。

[0070] 在干燥之后,该催化剂通过煅烧按照通常的方式制备的。所述煅烧主要用于转化已经施涂于所要沉积的组分或这些组分的前体上的浸渍盐并且在这方面不同于用于生产该载体材料和载体结构的上述煅烧。对于用金属硝酸盐的浸渍而言,煅烧将硝酸盐基本上分解成金属和 / 或金属氧化物 (它们保留在催化剂中) 和逸出的含氮气体。

[0071] 煅烧温度一般是 200–900℃, 优选 280–800℃, 特别优选 300–700℃。煅烧时间一般是 0.5–20 小时, 优选 0.5–10 小时, 特别优选 0.5–5 小时。煅烧是在通常的炉中进行, 例如在旋转管式炉中, 在传送带煅烧炉或在槽式炉中进行。在煅烧之后还可以接着直接进行干燥, 在这两个步骤之间没有将担载和干燥的催化剂冷却。

[0072] 在特别优选的实施方案中, 催化剂的干燥和煅烧是一起在旋转管式炉中进行的。

[0073] 为了经由挤出物截面测定 VIII 族金属 (例如钯) 和助催化剂 (例如银) 的浓度, 可以使用本领域技术人员公知的方法。这些方法之一是电子显微法, 例如扫描电子显微镜法 (SEM) 或电子探针微分析法 (EPMA)。另一种技术是切开催化剂挤出物, 用还原剂 (例如氢气) 处理, 从而使其发生颜色变化以检测金属的分布。

[0074] 在煅烧之后, 催化剂原则上是即可使用的。如果必要或希望的话, 催化剂按照已知方式通过预先还原来活化, 和如果合适的话, 在被安装到胺化加氢反应器中之前再次在其表面上钝化。

[0075] 然而, 催化剂一般未被还原, 直到处于胺化加氢反应器中。这通过首先利用氮气或另一种惰性气体建立惰性条件来按照本领域技术人员已知的方法来进行。还原是通过使用包含氢的气体作为纯气相或在有惰性气体的循环下进行。进行预先还原的温度一般是 5–200℃, 优选 20–150℃。

[0076] 根据本发明使用的催化剂的再生也可以在胺化加氢反应器之外或之内在 15℃–500℃ 的温度下进行。

[0077] 上述催化剂依照本发明用于通过醛和 / 或酮与氢气和选自伯胺和仲胺中的氮化合物在多相催化剂存在下反应制备胺的方法。

[0078] 使用本发明催化剂能够使这些醛和酮以高选择性和高收率转化为相应的仲胺和叔胺。

[0079] 羰基化合物优选在液相中胺化。

[0080] 在液相胺化中, 具有或不具有循环的一个绝热反应器是足够的。

[0081] 催化剂优选作为固定床排布在用于胺化氢化的反应器 (例如管式反应器) 中。

[0082] 在本发明的一种实施方式中, 反应在液相中或在其中至少 50 重量% 反应混合物处于液相中的液体 / 气体混合相中进行。

[0083] 在本发明的一种实施方式中, 胺化以滴流模式或液相模式进行。

[0084] 在液相模式中, 添加的氢化氢气可以以溶于液相的形式存在。

[0085] 在一种实施方式中, 胺化中反应混合物的进入温度为 -10 ~ 150℃, 优选 0 ~ 180℃, 特别是 50–150℃。

[0086] 为了确保形成液相, 必须在上述范围内选择合适的温度和压力参数, 选择的依据依赖于特殊情况下使用的物质混合物。

[0087] 氮化合物的用量优选是在每种情况下基于所用醛和 / 或酮的摩尔量计的 0.90–100 倍, 更优选为 1.0–10 倍。

[0088] 本发明方法优选在 0.01–2.00kg (羰基化合物) / L (催化剂) / h 的催化剂时空速率下进行, 催化剂时空速率是基于催化剂体积和时间计的醛或酮的质量, 催化剂时空速率优选是 0.10–1.5kg / L / h, 更优选 0.20–1.20kg / L / h, 特别优选 0.22–1.00kg / L / h。

[0089] 本发明方法优选在绝对压力 1–325 巴、优选 10–250 巴、更优选 100–200 巴、特别优

选 85-150 巴、例如 90-135 巴下进行。

[0090] 本发明的醛和 / 或酮的胺化方法优选在 50-280 °C、优选 80-250 °C、更优选 120-210 °C 下进行。

[0091] 优选以废气速率为 5-800 标准立方米 / 小时、特别是 20-300 标准立方米 / 小时运行。

[0092] 可以使用较高的温度、较高的总压和较高的载荷。反应器内由胺化剂、醛和 / 或酮组分的分压以及在特定温度下形成的产物的分压的总和所产生的压力通过将氢气注射到期望的反应压力而被适当提高。

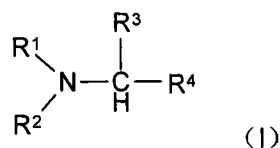
[0093] 反应过程中形成的反应水通常对转化程度、反应速率、选择性和催化剂寿命没有破坏作用,因此适当地不从中除去直到对反应产物进行后处理,例如通过蒸馏。

[0094] 一旦反应流出物已经适当地减压,从中除去过量的氢气和过量的胺化试剂,并且对获得的粗反应产物提纯,例如,通过分馏精馏。合适的后处理方法已经描述在例如 EP-A-1 312 600 和 EP-A-1 312 566 (两者均为 BASFAG) 中。

[0095] 未转化的反应物和出现的任何合适的副产物可以循环返回合成工艺。在不连续模式或连续模式中,可以在分离器中冷凝产物之后,使未转化的反应物在循环气流中再次通过催化剂床。

[0096] 依照本发明方法可以制备例如式 I 的胺,

[0097]



[0098] 其中:

[0099] R^1 、 R^2 各自为氢 (H), 烷基如 C_{1-20} - 烷基, 环烷基如 C_{3-12} - 环烷基, 烷氧基烷基如 C_{2-30} - 烷氧基烷基, 二烷基氨基烷基如 C_{3-30} - 二烷基氨基烷基, 芳基, 芳烷基如 C_{7-20} - 芳烷基, 以及烷芳基如 C_{7-20} - 烷基芳基, 或一起为 $-(\text{CH}_2)_j\text{-X-(CH}_2)_k-$,

[0100] R^3 、 R^4 各自为氢 (H), 烷基如 C_{1-20} - 烷基, 环烷基如 C_{3-12} - 环烷基, 羟烷基如 C_{1-20} - 羟烷基, 氨基烷基如 C_{1-20} - 氨基烷基, 羟烷基氨基烷基如 C_{2-20} - 羟烷基氨基烷基, 烷氧基烷基如 C_{2-30} - 烷氧基烷基, 二烷基氨基烷基如 C_{3-30} - 二烷基氨基烷基, 烷基氨基烷基如 C_{2-30} - 烷基氨基烷基, $\text{R}^5\text{-(OCR}^6\text{R}^7\text{CR}^8\text{R}^9)_n\text{-(OCR}^6\text{R}^7)$, 芳基, 杂芳基, 芳烷基如 C_{7-20} - 芳烷基, 杂芳基烷基如 C_{4-20} - 杂芳基烷基, 烷芳基如 C_{7-20} - 烷基芳基, 烷基杂芳基如 C_{4-20} - 烷基杂芳基, 以及 $\text{Y-(CH}_2)_m\text{-NR}^5\text{-(CH}_2)_q$, 或一起为 $-(\text{CH}_2)_l\text{-X-(CH}_2)_m-$ 或

[0101] R^2 和 R^4 一起为 $-(\text{CH}_2)_1\text{-X-(CH}_2)_m-$,

[0102] R^5 、 R^{10} 各自为氢 (H), 烷基如 C_{1-4} - 烷基, 烷基苯基如 C_{7-40} - 烷基苯基,

[0103] R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 各自为氢 (H)、甲基或乙基,

[0104] X 为 CH_2 、 CHR^5 、氧 (O)、硫 (S) 或 NR^5 ,

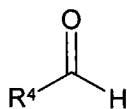
[0105] Y 为 $\text{N(R}^{10})_2$ 、羟基、 C_{2-20} - 烷基氨基烷基或 C_{3-20} - 二烷基氨基烷基,

[0106] n 为 1-30 的整数, 且

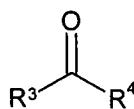
[0107] j、k、l、m、q 各自为 1-4 的整数。

[0108] 因此, 本发明方法优选用于通过式 VI 或 VII 的醛和 / 或酮

[0109]



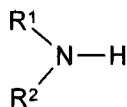
(VI)



(VII)

[0110] 与式 III 的氮化合物反应制备式 I 的胺,

[0111]



(III)

[0112] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自如上定义。[0113] 由 R^2 和 R^4 基团的定义显然可以看出,所述反应还可以在合适的氨基酮或氨基醛中以分子内方式进行。[0114] 完全从形式意义上讲,为了制备胺 I,氮化合物 III 的氢原子可相应地被 R^4 (R^3) CH -基团替代并同时释放一摩尔当量的水。[0115] 化合物 I、III、VI 和 VII 中的取代基 R^1 至 R^{10} 、变量 X、Y 和指数 j、k、l、m、n 和 q 各自定义如下:[0116] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} :[0117] - 氢 (H), (R^1 和 R^2 不同时为 H),[0118] R^3 、 R^4 :[0119] - 烷基,如 C_{1-20} -烷基,优选 C_{1-14} -烷基,例如甲基、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、正己基、异己基、仲己基、环戊基甲基、正庚基、异庚基、环己基甲基、正辛基、异辛基、2-乙基己基、正癸基、2-正丙基-正庚基、正十三烷基、2-正丁基-正壬基和 3-正丁基-正壬基,[0120] - 羟基烷基,如 C_{1-20} -羟基烷基,优选 C_{1-8} -羟基烷基,更优选 C_{1-4} -羟基烷基,例如羟基甲基、1-羟基乙基、2-羟基乙基、1-羟基-正丙基、2-羟基-正丙基、3-羟基-正丙基和 1-(羟基乙基)乙基,[0121] - 氨基烷基,如 C_{1-20} -氨基烷基,优选 C_{1-8} -氨基烷基,例如氨基甲基、2-氨基乙基、2-氨基-1,1-二甲基乙基、2-氨基-正丙基、3-氨基-正丙基、4-氨基-正丁基、5-氨基-正戊基、N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙基和 N-(2-氨基乙基)氨基甲基,[0122] - 羟基烷基氨基烷基,如 C_{2-20} -羟基烷基氨基烷基,优选 C_{3-8} -羟基烷基氨基烷基,如 (2-羟基乙基氨基)甲基、2-(2-羟基乙基-氨基)乙基和 3-(2-羟基乙基氨基)丙基,[0123] $-\text{R}^5-(\text{OCR}^6\text{R}^7\text{CR}^8\text{R}^9)_n-(\text{OCR}^6\text{R}^7)$, 优选 $\text{R}^5-(\text{OCHR}^7\text{CHR}^9)_n-(\text{OCR}^6\text{R}^7)$, 更优选 $\text{R}^5-(\text{OCH}_2\text{CHR}^9)_n-(\text{OCR}^6\text{R}^7)$,[0124] - 烷基氨基烷基,如 C_{2-30} -烷基氨基烷基,优选 C_{2-20} -烷基氨基烷基,更优选 C_{2-8} -烷基氨基烷基,例如甲氨基甲基、2-甲基氨基乙基、乙氨基甲基、2-乙基氨基乙基和 2-(异丙基氨基)乙基、 $(\text{R}^5)\text{HN}-(\text{CH}_2)_q$,[0125] $-\text{Y}-(\text{CH}_2)_m-\text{NR}^5-(\text{CH}_2)_q$,

[0126] - 杂芳基烷基, 如 C_{4-20} - 杂芳基烷基, 如吡啶-2-基甲基, 呋喃-2-基甲基, 吡咯-3-基甲基和咪唑-2-基甲基,

[0127] - 烷基杂芳基, 如 C_{4-20} - 烷基杂芳基, 例如 2-甲基-3-吡啶基、4,5-二甲基咪唑-2-基、3-甲基-2-呋喃基和 5-甲基-2-吡嗪基,

[0128] - 杂芳基, 如 2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、吡嗪基、吡咯-3-基、咪唑-2-基、2-呋喃基和 3-呋喃基,

[0129] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 :

[0130] - 环烷基, 如 C_{3-12} 环烷基, 优选 C_{3-8} - 环烷基, 例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基, 更优选环戊基和环己基,

[0131] - 烷氧基烷基, 如 C_{2-30} - 烷氧基烷基, 优选 C_{2-20} - 烷氧基烷基, 更优选 C_{2-8} - 烷氧基烷基, 如甲氧基甲基、乙氧基甲基、正丙氧基甲基、异丙氧基甲基、正丁氧基甲基、异丁氧基甲基、仲丁氧基甲基、叔丁氧基甲基、1-甲氧基乙基和 2-甲氧基乙基, 更优选 C_{2-4} - 烷氧基烷基,

[0132] - 二烷基氨基烷基, 如 C_{3-30} - 二烷基氨基烷基, 优选 C_{3-20} - 二烷基氨基烷基, 更优选 C_{3-10} - 二烷基氨基烷基, 例如 N,N-二甲胺基甲基、(N,N-二丁氨基)甲基、2-(N,N-二甲氨基)乙基、2-(N,N-二乙氨基)乙基、2-(N,N-二丁氨基)乙基、2-(N,N-二正丙基氨基)乙基和 2-(N,N-二异丙基氨基)乙基、3-(N,N-二甲氨基)丙基、 $(R^5)_2N-(CH_2)_q$,

[0133] - 芳基, 例如苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒎基、2-蒎基和 9-蒎基, 优选苯基、1-萘基和 2-萘基, 更优选苯基,

[0134] - 烷基芳基, 如 C_{7-20} - 烷基芳基, 优选 C_{7-12} - 烷基苯基, 例如 2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2,3,4-三甲基苯基、2,3,5-三甲基苯基、2,3,6-三甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2-乙基苯基、3-乙基苯基、4-乙基苯基、2-正丙基苯基、3-正丙基苯基和 4-正丙基苯基,

[0135] - 芳烷基, 如 C_{7-20} - 芳烷基, 优选 C_{7-12} - 苯基烷基, 例如苄基、对甲氧基苄基、3,4-二甲氧基苄基、1-苯乙基、2-苯乙基、1-苯丙基、2-苯丙基、3-苯丙基、1-苯丁基、2-苯丁基、3-苯丁基和 4-苯丁基, 更优选苄基、1-苯乙基和 2-苯乙基,

[0136] - R^3 和 R^4 一起或 R^2 与 R^4 一起是 $-(CH_2)_j-X-(CH_2)_m-$ 基团, 例如 $-(CH_2)_3-$ 、 $(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)-O-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)-NR^5-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)-CHR^5-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-NR^5-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-CHR^5-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2-O-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2-NR^5-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2-CHR^5-(CH_2)_3-$,

[0137] R^1 、 R^2 :

[0138] - 烷基, 如 C_{1-20} - 烷基, 优选 C_{1-8} - 烷基, 例如甲基、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、正己基、异己基、仲己基、正庚基、异庚基、正辛基、异辛基、2-乙基己基, 更优选 C_{1-4} - 烷基, 或

[0139] - R^1 与 R^2 一起为 $-(CH_2)_j-X-(CH_2)_k-$ 基团, 例如 $-(CH_2)_3-$ 、 $(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)-O-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)-NR^5-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)-CHR^5-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-NR^5-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-CHR^5-(CH_2)_2-$ 、 $-CH_2-O-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2-NR^5-(CH_2)_3-$ 、 $-CH_2-CHR^5-(CH_2)_3-$,

[0140] R^5 、 R^{10} :

[0141] -烷基, 优选 C_{1-4} -烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基, 优选甲基和乙基, 更优选甲基,

[0142] -烷基苯基, 优选 C_{7-40} -烷基苯基, 例如 2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2-,3-,4-壬基苯基, 2-,3-,4-癸基苯基, 2,3-,2,4-,2,5-,3,4-,3,5-二壬基苯基, 2,3-,2,4-,2,5-,3,4-和 3,5-二癸基苯基, 特别是 C_{7-20} -烷基苯基,

[0143] R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 :

[0144] 甲基或乙基, 优选甲基,

[0145] X :

[0146] $-CH_2$ 、 CHR^5 、氧 (O)、硫 (S) 或 NR^5 , 优选 CH_2 和 O,

[0147] Y :

[0148] $-N(R^{10})_2$, 优选 NH_2 和 $N(CH_3)_2$,

[0149] -羟基 (OH),

[0150] $-C_{2-20}$ -烷基氨基烷基, 优选 C_{2-16} -烷基氨基烷基, 例如甲氨基甲基、2-甲氨基乙基、乙氨基甲基、2-乙氨基乙基和 2-(异丙基氨基)乙基,

[0151] $-C_{3-20}$ -二烷基氨基烷基, 优选 C_{3-16} -二烷基氨基烷基, 例如二甲氨基甲基、2-二甲氨基乙基、2-二乙氨基乙基、2-(二正丙氨基)乙基和 2-(二异丙氨基)乙基,

[0152] j、l :

[0153] -1-4 的整数 (1、2、3 或 4), 优选 2 和 3, 更优选 2,

[0154] k、m、q :

[0155] -1-4 的整数 (1、2、3 或 4), 优选 2、3 和 4, 更优选 2 和 3,

[0156] n :

[0157] -1-30 的整数, 优选 1-8 的整数 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 或 8), 更优选 1-6 的整数。

[0158] 可依照本发明使用的适当的酮是在上述先决条件下几乎所有的脂族和芳族酮。脂族酮可以是直链、支链或环状的; 酮可以含有杂原子。所述酮可进一步携带取代基或包含在加氢胺化条件下表现惰性的官能团, 例如烷氧基、烯氧基、烷基氨基或二烷基氨基, 或如果合适的话在加氢胺化条件下氢化的官能团, 例如 C-C 双键或三键。在多官能酮要被胺化时, 可以通过控制反应条件获得氨基酮、氨基醇、环状胺或多胺化的产物。

[0159] 优选, 例如胺化氢化下述酮:

[0160] 丙酮、乙基甲基酮、甲基乙烯基酮、异丁基甲基酮、丁酮、3-甲基丁基-2-酮、二乙酮、四氢萘酮、苯乙酮、苯基乙基酮、对甲基苯乙酮、对甲氧基苯乙酮、间甲氧基苯乙酮、1-乙酰基萘、2-乙酰基萘、1-苯基-3-丁酮、环丁酮、环戊酮、环戊烯酮、环己酮、环己烯酮、2,6-二甲基环己酮、环庚酮、环十二酮、乙酰丙酮、丙酮醛和苯甲酮。

[0161] 可依照本发明使用的适当的醛是在上述先决条件下几乎所有的脂族和芳族醛。脂族醛可以是直链、支链或环状的; 醛可以含有杂原子。所述醛可进一步携带取代基或包含在加氢胺化条件下表现惰性的官能团, 例如烷氧基、烯氧基、烷基氨基或二烷基氨基, 或如果合适的话在加氢胺化条件下氢化的官能团, 例如 C-C 双键或三键。在多官能醛或酮基醛要被胺化时, 可以通过控制反应条件获得氨基醇、环状胺或多胺化的产物。

[0162] 优选,例如胺化氢化下述醛:

[0163] 甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、异丁醛、新戊醛、正戊醛、正己醛、2-乙基己醛、2-甲基戊醛、3-甲基戊醛、4-甲基戊醛、乙二醛、苯甲醛、对甲氧基苯甲醛、对甲基苯甲醛、苯基乙醛、(对甲氧基苯基)乙醛、(3,4-二甲氧基苯基)乙醛、4-甲酰基四氢吡喃、3-甲酰基四氢呋喃、5-甲酰基戊腈、香茅醛、铃兰醛、丙烯醛、甲基丙烯醛、乙基丙烯醛、柠檬醛、巴豆醛、3-甲氧基丙醛、3-氨基丙醛、羟基新戊醛、二羟甲基丙醛、二羟甲基丁醛、糠醛、乙二醛、戊二醛以及加氢甲酰化的低聚物和聚合物,例如加氢甲酰化的聚异丁烯(聚异丁烯醛)或通过1-戊烯和环戊烯的易位反应获得的加氢甲酰化低聚物。

[0164] 用于在氢气存在下加氢胺化醛和/或酮的胺化试剂可以是脂族或环脂族或芳族的伯或仲胺。

[0165] 由二醛或低聚醛或二酮或低聚的酮或酮基醛,可通过分子内加氢胺化制备环状胺,例如吡咯烷、哌啶、六亚甲基亚胺、哌嗪和吗啉。

[0166] 优选使用伯或仲胺作为胺化剂以制备不对称取代的二-或三烷基胺,例如乙基二异丙基胺和乙基二环己基胺。

[0167] 优选使用下述一-或二烷基胺作为胺化剂:甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、正丙胺、二-正丙胺、异丙胺、二异丙基胺、二甲基吗啉、异丙基乙基胺、正丁胺、二正丁胺、仲丁胺、二-仲丁基胺、异丁基胺、正戊胺、仲戊胺、异戊胺、正己基胺、仲己基胺、异己基胺、环己胺、苯胺、甲苯胺、哌啶、吗啉和吡咯烷。

[0168] 特别优选通过本发明方法制备的胺是例如N,N-二(C₁₋₄烷基)环己胺(由环己酮和二(C₁₋₄烷基)胺制备),正丙基胺(例如二甲基丙基胺)(由丙醛和DMA制备),N,N-二甲基-N-异丙基胺(由丙酮和DMA制备),N,N-二甲基-N-丁基胺(由丁醛、异丁醛或丁酮和DMA制备),N-乙基-N,N-二异丙基胺(由乙醛和N,N-二异丙基胺制备),顺-4-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙基]-2,6-二甲基吗啉(由铃兰醛和顺-2,6-二甲基吗啉制备),以及三(2-乙基己基)胺(由2-乙基己醛和二(2-乙基己基)胺制备)。

[0169] 实施例

[0170] 制备本发明的催化剂

[0171] 将表面积为60-90m²/g的Al₂O₃挤出物(直径2.8mm)用含有硝酸钯、亚硝酸钯和硝酸银的浸渍溶液处理,其中所述浸渍溶液已经被浓硝酸(69%)酸化到0.2-2的pH。在最终浸渍溶液中添加的硝酸的含量是1.8重量%。将湿挤出物在200℃干燥,并在600℃煅烧。所得的催化剂含有0.3重量%的钯和0.1重量%的银,钯对银的重量比是3。通过电子探针微分析(EPMA)检测,这些元素在挤出物截面上分布如下:

[0172] 至少80%的钯(Pd)存在于位于催化剂表面和与从催化剂表面计算不超过催化剂半径的80%对应的穿透深度之间的层中,并且助催化剂(Ag)存在于催化剂的整个截面上。

[0173] 在电加热的1L管式反应器中在连续反应中进行以下实验。反应流出物用气相色谱分析。所用的分析程序是:a)DB1塔,长度:60m;内径:0.32mm;氮载气;温度程序:80℃,然后以8℃/分钟升温到280℃,最后在280℃恒温15分钟;和b)Rtx-5-胺塔,长度:30m;内径:0.32mm;氮载气;温度程序:在70℃保持5分钟,然后以5℃/分钟升温到280℃,最后在280℃恒温10分钟。产物组成用粗流出物的GC面积百分比表示,在不存在水和不存在过量胺进料组分的情况下计算。

[0174] 实施例 1 : 丁苯吗啉

[0175] 丁苯吗啉 (cis-FPM) 是通过从工业级铃兰醛 (1ya1) 和顺 -2,6- 二甲基吗啉 (DMM) 在氢气和本发明固定床催化剂的存在下进行还原胺化反应制备的。该反应在液相中进行 (液相或滴流模式)。

[0176] 将工业级铃兰醛 (约 95% 纯度) 和二甲基吗啉 (大于 97% 纯度) 反应物分别计量加入反应器中, 总压力是 50-140 巴, 在 200-240 °C 按照带液体循环的直路反应。合成是在 0.25-0.50 kg(1ya1)/(L(催化剂).h) 的催化剂时空速率进行的, DMM/1ya1 的摩尔比是 2.5。铃兰醛和二甲基吗啉进料被基本上定量地转化。反应以高选择性进行, 所以在反应流出物中仅仅存在少量的次级组分。该反应的次级组分是由铃兰醛的非选择性氢化产生的铃兰醇 (铃兰醇另外以 2% 的含量存在于原料中), 以及由铃兰醛和 DMM 形成的烯胺 (在合成 cis-FPM 中的中间体)。实验结果列在表 1 中。

[0177] 表 1 : 丁苯吗啉的合成 (液相和滴流模式)

[0178]

操作时间 [h]	温度 [°C]	压力 [巴]	催化剂 时空速率 [kg/L/h]	cis-FPM [%]	铃兰醇 [%]	铃兰醛 [%]	烯胺 [%]
0-200	200	90	0.31	97	2	0.1	0.5
200-350	220	90	0.31	97	2	0.1	0.5
350-500	220	140	0.31	97	2	0.1	0.5
500-700	200	140	0.31	97	2	0.1	1
700-800	200	50	0.31	97	2	0.2	1
800-1000	220	50	0.31	97	2	0.1	0.5
1000-1200 *	200	90	0.31	91	2	1	6
1200-1300 *	220	90	0.31	94	2	0.5	3
1300-1400 *	220	140	0.31	93	3	0.5	3
1400-1500 *	220	50	0.31	93	2	0.5	4
2200-2300	240	90	0.5	96	3	0.1	1
2300-2400	240	140	0.5	96	3	0.1	1
2400-2500	240	50	0.5	97	2	0.1	1
2500-2600	220	140	0.25	96	3	0.1	1
2800-2900	240	90	0.25	96	3	0.1	0.5
2900-3000	240	50	0.25	96	3	0.1	0.5
3000-3100	220	90	0.25	96	3	0.1	1

[0179] *) 滴流模式, 其余的是液相模式

[0180] 对比例 1 : 丁苯吗啉

[0181] 丁苯吗啉是通过从工业级铃兰醛和顺 -2,6- 二甲基吗啉在与实施例 1 所述相同的反应器中制备的。所用的催化剂是含银和钯的固定床催化剂, 其具有作为载体的二氧化硅, 并且不具有催化活性金属的涂层结构。这些实验在相当的其它反应条件下进行。由于催化剂活性较低, 所以通常检测到反应流出物中的烯胺含量增加。反应以较低的选择性进行; 作为次级组分形成的铃兰醇的含量增加。实验结果列在表 2 中。

[0182] 表 2 : 丁苯吗啉的合成 (液相模式)

[0183]

操作时间 [h]	温度 [°C]	压力 [巴]	催化剂 时空速率 [kg/L/h]	cis-FPM [%]	铃兰醇 [%]	铃兰醛 [%]	烯胺 [%]
150-250	190	50	0.31	89	3	1	7
250-350	170	50	0.31	82	3	2	13
500-580	170	140	0.31	87	4	1	8
580-620	190	140	0.31	91	4	1	4
620-660	240	140	0.31	95	4	0.1	0.5

[0184] 实施例 2 :二甲基环己胺

[0185] N,N-二甲基环己胺 (DMCHA) 是通过从环己酮 (anon) 和二甲胺 (DMA) 在氢气和本发明固定床催化剂的存在下进行还原胺化反应制备的。该反应按照液相或滴流模式在液相中进行。

[0186] 将环己酮 (99.5%纯度) 和二甲胺 (大于 99%纯度) 反应物计量加入反应器中, 总压力是 90-130 巴。各进料在反应器上游混合。反应在 160-220°C 按照无液体循环的直路反应。合成是在 0.15-0.80kg (anon)/(L (催化剂). h) 的催化剂时空速率进行的, DMA/anon 的摩尔比是 2.3-3.0。环己酮和二甲胺进料被基本上定量地转化。反应以高选择性进行, 所以在反应流出物中仅仅存在少量的醇 (环己醇)。另一个副反应是“混乱”的, 通过在 DMCHA 和 DMA 中的甲基迁移形成了单甲基环己胺。实验结果列在表 3 中。

[0187] 表 3 :DMCHA 的合成 (液相模式)

[0188]

操作时间 [h]	温度 [°C]	压力 [巴]	胺的摩尔比 [酮]	催化剂时 空速率 [kg/L/h]	DMCHA [%]	MMCHA [%]	环己醇 [%]	环己酮 [%]
100-250	160	130	2.3	0.15	97	0,1	1	2
250-350	190	130	2.3	0.3	98	0,5	1	0.5
350-400	220	130	2.3	0.45	96	3	1	0.1
400-700	195	90	2.3	0.45	98	1	0.5	0.5
700-800	220	130	2.3	0.8	96	3	0.5	0.5
800-1000	205	130	3.0	0.6	97	2	0.5	0.1

[0189] 对比例 2 :二甲基环己胺

[0190] N,N-二甲基环己胺是通过从环己酮和二甲胺在与实施例 2 所述相同的反应器中制备的。所用的催化剂是含银和钯的固定床催化剂, 其具有作为载体的二氧化硅, 并且不具有催化活性金属的涂层结构。这些实验在相当的其它反应条件下进行。由于催化剂活性较低, 所以由于环己酮的氢化反应而形成的作为次级组分的环己醇的含量增加。实验结果列在表 4 中。

[0191] 表 4 :DMCHA 的合成 (液相模式)

[0192]

操作时间 [h]	温度 [°C]	压力 [巴]	胺的摩尔比 [酮]	催化剂时 空速率 [kg/L/h]	DMCHA [%]	MMCHA [%]	环己醇 [%]	环己酮 [%]
0-100	160	130	2.2	0.2	94	0.2	5	0.5
100-150	160	130	2.2	0.3	96	0.1	3	1
150-250	160	100	2.2	0.3	97	0.1	2	1

250-300	160	85	2.2	0.3	96	0.1	2	1.5
300-350	170	85	2.2	0.3	96	0.1	2	1.5
350-400	180	85	2.2	0.3	96	0.5	2	1