



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 023 529 A1** 2005.12.08

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 023 529.5**

(22) Anmeldetag: **13.05.2004**

(43) Offenlegungstag: **08.12.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 211/35**

C07C 209/26, C07C 211/08, C07C 217/42,

C07C 211/06, C07C 215/08

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Haese, Frank, 24855 Bollingstedt, DE; Böttcher, Arnd, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Stein, Bernd, Dr., 64665 Alsbach-Hähnlein, DE; Reif, Wolfgang, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Melder, Johann-Peter, Dr., 67459 Böhl-Iggelheim, DE; Roß, Karl-Heinz, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Rütter, Heinz, Dr., Kapellen, BE; Liang, Shelue, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE; Rittinger, Stefan, Dr., Kuantan, Pahang, MY

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Amins**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und einer Stickstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 300°C in Gegenwart eines kupferhaltigen Katalysators, wobei die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff

20 bis 85 Gew.-% Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Titandioxid (TiO_2) und/oder Siliziumdioxid (SiO_2),

1 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO ,

0 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Magnesiums, berechnet als MgO , sauerstoffhaltige Verbindungen des Chroms, berechnet als Cr_2O_3 , sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinks, berechnet als ZnO , sauerstoffhaltige Verbindungen des Bariums, berechnet als BaO , und/oder sauerstoffhaltige Verbindungen des Calciums, berechnet als CaO , und

weniger als 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO , bezogen auf die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO , enthält und die Umsetzung in der Gasphase isotherm in einem Rohrreaktor erfolgt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einesamins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und einer Stickstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 300°C in Gegenwart eines kupferhaltigen Katalysators.

Stand der Technik

[0002] Die Verfahrensprodukte finden u.a. Verwendung als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Kraftstoffadditiven (US-A-3,275,554; DE-A-21 25 039 und DE-A-36 11 230), Tensiden, Arznei- und Pflanzenschutzmitteln, Härtern für Epoxyharze, Katalysatoren für Polyurethane, Zwischenprodukte zur Herstellung quaternärer Ammoniumverbindungen, Weichmachern, Korrosionsinhibitoren, Kunstharzen, Ionenaustauschern, Textilhilfsmitteln, Farbstoffen, Vulkanisationsbeschleunigern und/oder Emulgatoren.

[0003] EP-A-257 443 (BASF AG) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trialkylaminen (z.B. Dimethylethylamin) durch Umsetzung von Ammoniak mit Alkoholen in Gegenwart von Alkalihydroxid in der Flüssigphase an einem im wesentlichen nur Kupfer enthaltenden Katalysator.

[0004] EP-A-542 039 (BASF AG) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von cyclischen Aminen, z.B. N,N-Dimethylcyclohexylamin, durch reduktive Aminierung von Ketonen an Zeolithen in der Gasphase in einem Rohrbündelreaktor unter isothermen Bedingungen.

[0005] EP-A-227 904 (BASF AG) lehrt die Herstellung von Dimethylethylamin oder N,N-Dimethylcyclohexylamin in der Flüssigphase durch Umsetzung von Dimethylamin mit Cyclohexanol in Gegenwart von Alkalihydroxid und eines Katalysators, der als aktives Metall im wesentlichen nur Kupfer enthält bzw ein reiner Kupferkatalysator ist.

[0006] US-A-4,910,304 (BASF AG) offenbart die Herstellung von N-Methylpiperidin und N-Methylmorpholin durch Reaktion von Pentandiol bzw. Diethylenglykol (DEG) mit Methylamin und 45 %iger wässriger KOH-Lösung an einem Cu/Al-Vollkontakt bei 245°C und 250 bar.

[0007] EP-A-137 478 (BASF AG) betrifft Verfahren zur Herstellung von N-Methylpiperidin oder N-Methylmorpholin durch katalytische Aminierung von Pentandiol mit Methylamin in der Gasphase zwischen 5 und 25 bar an einem kupferhaltigen Katalysator, der durch Temperung eines basischen Kupfer und Aluminium enthaltenden Carbonats erhalten wurde.

[0008] EP-A-816 350 (BASF AG) beschreibt Verfahren zur Herstellung von N-Methylpiperidin und N-Methylmorpholin durch Umsetzung von primärem Amin mit einem Diol an einem Kupferkatalysator, welcher durch Tränkung von SiO₂-Kugeln mit basischem Kupfercarbonat erhalten wurde, in der Flüssig- oder Gasphase.

[0009] US-A-4,739,051 (BASF AG) lehrt die Herstellung von Morpholin und Piperidin durch Reaktion von DEG oder Pentandiol mit Ammoniak unter Hydrierbedingungen in der Gasphase bei Normaldruck und 200°C an einem Cu/Ni/Al-Vollkatalysator mit Ausbeuten von 97 bzw. 95 %.

[0010] EP-A-167 872 (BASF AG) beschreibt die Herstellung von N,N-Dimethylalkanolen oder N,N,N',N'-Tetramethylalkylendiaminen an einem kupferhaltigen Katalysator, der durch Temperung eines basischen Kupfer und Aluminium enthaltenden Carbonats erhalten wurde.

[0011] DE-A-19 85 9776 (BASF AG) betrifft die Herstellung von Aminen (z.B. Dimethylethylamin, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether (Niax) und Isopropylamin) durch Umsetzung von Alkoholen oder Aldehyden bzw. Ketonen mit Aminen an einem Katalysator aus Kupfer und TiO₂, welchem vor der Verformung des Katalysatormaterials metallisches Kupfer zugesetzt wurde.

[0012] In JP-A-02 111 765 (Kawaken Finechemical) ist die Umsetzung von 2,6-Dimethylmorpholin oder 3,5-Dimethylmorpholin oder 3,6-Dimethylmorpholin mit Diethylenglykol in der Flüssigphase im Autoklaven beschrieben. Die Reaktionen werden diskontinuierlich durchgeführt an einem Raney-Cobalt-Katalysator. Nachteilig sind hier die langen Reaktionszeiten zwischen 15 und 76 h, um gute Ausbeuten zu erhalten. Eine Temperaturerhöhung führt zwar zu kürzeren Zeiten aber auch zu schlechteren Ausbeuten.

[0013] In HU-A-212713 wird die Synthese von Dimorpholinodiethylether in der Flüssigphase aus Morpholin und DEG an einem Heterogenkatalysator beansprucht. Bei geringen Belastungen von $0,02-0,1 \text{ h}^{-1}$ wurde in kontinuierlicher Fahrweise bei 50 bar an einem Cu,Cr-Katalysator bis zu über 80 % Ausbeute erzielt. Typischerweise entstanden dabei stets ca. 13 % Nebenverbindungen, welche nach der Abtrennung nicht weiter verwendet werden können.

[0014] In DE-A-100 53 386 (Air Products) ist die Wasserabspaltung aus N,N-Dimethylaminoethanol an basischen Zeolithen in der Gasphase unter Bildung von Bis(N,N-Dimethylaminoethyl)ether beschrieben. Bei Teilsatz entstehen erhebliche Mengen dreier Koppelprodukte, namentlich N,N'-Dimethylpiperazin, N-Methylmorpholin und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-ethandiamin, welche nicht rückführbar sind.

[0015] EP-A2-514 692 (BASF AG) offenbart Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Alkoholen in Gegenwart Kupfer und Nickel und Zirkonium- und/oder Aluminiumoxid enthaltender Katalysatoren.

[0016] EP-A-1 020 455 (BASF AG) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Dimorpholinodiethylether durch Umsetzung von Diethylenglykol (DEG) mit Ammoniak unter Druck und bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Wasserstoff und einem kupferhaltigen Hydrierkatalysator.

Aufgabenstellung

[0017] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung eines Amins aufzufinden. Insbesondere soll das Verfahren bessere Ausbeuten, Raum-Zeit-Ausbeuten (RZA) und Selektivitäten ermöglichen und mit einer höheren Sicherheit im Hinblick auf mögliche Durchgeaktionen verbunden sein.

[Raum-Zeit-Ausbeuten werden angegeben in, Produktmenge/(Katalysatorvolumen·Zeit)' ($\text{kg}/(l_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$) und/oder, Produktmenge/(Reaktorvolumen·Zeit)' ($\text{kg}/(l_{\text{Reaktor}} \cdot \text{h})$).

[0018] Demgemäß wurde ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und einer Stickstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 300°C in Gegenwart eines kupferhaltigen Katalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff 20 bis 85 Gew.-% Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Titandioxid (TiO_2) und/oder Siliziumdioxid (SiO_2),

1 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,

0 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Magnesiums, berechnet als MgO, sauerstoffhaltige Verbindungen des Chroms, berechnet als Cr_2O_3 , sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinks, berechnet als ZnO, sauerstoffhaltige Verbindungen des Bariums, berechnet als BaO, und/oder sauerstoffhaltige Verbindungen des Calciums, berechnet als CaO, und

weniger als 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, bezogen auf die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, enthält und die Umsetzung in der Gasphase isotherm in einem Rohrreaktor erfolgt.

[0019] Erfindungsgemäß wurde demnach u.a. die vorteilhafte Kombination des spezifischen Katalysators mit einer isothermen Fahrweise (Aminierung des/der genannten Edukte) in der Gasphase erkannt.

[0020] Die Umsetzung im Rohrreaktor gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt ganz besonders bevorzugt in einer Kreisgasfahrweise.

[0021] Das Kreisgas, das bevorzugt zum überwiegenden Teil aus Wasserstoff besteht, dient zum einen der Verdampfung der Edukte und zum anderen als Reaktionspartner für die Aminierungsreaktion.

[0022] In der Kreisgasfahrweise werden die Ausgangsstoffe (Alkohol, Aldehyd und/oder Keton, Wasserstoff und die Stickstoffverbindung) in einem Kreisgasstrom verdampft und gasförmig dem Reaktor zugeführt.

[0023] Die Edukte (Alkohol, Aldehyd und/oder Keton, die Stickstoffverbindung) können auch als wässrige Lösungen verdampft und mit dem Kreisgasstrom auf das Katalysatorbett geleitet werden.

[0024] Beispiele für geeignete Reaktoren mit Kreisgasstrom finden sich in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. B 4, Seiten 199-238, „Fixed-Bed Reactors“. Ganz besonders bevorzugt erfolgt die

Umsetzung in einem Rohrbündelreaktor oder in einer Monostranganlage.

[0025] Bei einer Monostranganlage besteht der Rohrreaktor, in dem die isotherme Umsetzung erfolgt, aus einer Hintereinanderschaltung mehrerer (z.B. zweier oder dreier) einzelner Rohrreaktoren.

[0026] Die Kreisgasmenge liegt bevorzugt im Bereich von 40 bis 1500 m³ (bei Betriebsdruck)/[m³ Katalysator (Schüttvolumen)·h], insbesondere im Bereich von 100 bis 700 m³ (bei Betriebsdruck)/[m³ Katalysator (Schüttvolumen)·h].

[0027] Das Kreisgas enthält bevorzugt mindestens 10, besonders 50 bis 100, ganz besonders 80 bis 100, Vol.% H₂.

[0028] Die isotherme Umsetzung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt bevorzugt mit einer Temperaturabweichung von maximal +/- 8 °C, besonders maximal +/-5°C, insbesondere maximal +/- 4°C, ganz besonders maximal +/- 3°C, z.B. maximal +/- 0 bis 2°C oder maximal +/- 0 bis 1 °C.

[0029] Diese Temperaturabweichungen beziehen sich auf die jeweiligen Temperaturen im jeweiligen Katalysatorbett, und zwar beim Eintritt der Edukte in das Katalysatorbett und beim Austritt der Reaktionsmischung aus dem Katalysatorbett.

[0030] Dabei können mehrere Katalysatorbetten parallel oder in Reihe ge- oder verschaltet sein.

[0031] Sind mehrere Katalysatorbetten in Reihe geschaltet, beziehen sich die genannten Temperaturabweichungen bei der erfindungsgemäßen isothermen Fahrweise auf die jeweilige Temperatur im Katalysatorbett, und zwar beim Eintritt der Edukte in das erste Katalysatorbett und beim Austritt der Reaktionsmischung aus dem letzten Katalysatorbett.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Temperierung des Reaktorrohrs von außen mit einem Wärmeträgerstrom, wobei es sich bei dem Wärmeträger z.B. um ein Öl, eine Salzsäure, oder eine andere wärmeübertragende Flüssigkeit handeln kann.

[0033] Die erfindungsgemäße Reaktionsführung hat gegenüber einer Synthese in der flüssigen Phase und gegenüber einer nicht-isothermen Synthese in der Gasphase u.a. den Vorteil besserer Ausbeuten und einer höheren Sicherheit bezogen auf Durchgehraktionen, insbesondere bei hohen Reaktionstemperaturen (z.B. 200 bis 300°C).

[0034] Durch die isotherme Gasphasen-Fahrweise ist das Potential einer Durchgehraktion während der Synthese stark reduziert. Die vorhandene Masse im Reaktor, die für eine Durchgehraktion zur Verfügung stünde, ist nur ein Bruchteil der Masse eines Flüssigphasenverfahrens.

[0035] Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Katalysatoren bevorzugt in Form von Katalysatoren eingesetzt, die nur aus katalytisch aktiver Masse und gegebenenfalls einem Verformungshilfsmittel (wie z. B. Graphit oder Stearinsäure), falls der Katalysator als Formkörper eingesetzt wird, bestehen, also keine weiteren katalytisch aktiven Begleitstoffe enthalten.

[0036] In diesem Zusammenhang werden die oxidischen Trägermaterialien Titandioxid (TiO₂), Aluminiumoxid (Al₂O₃), Zirkoniumdioxid (ZrO₂) und Siliziumdioxid (SiO₂) als zur katalytisch aktiven Masse gehörig gewertet.

[0037] Die Katalysatoren werden dergestalt eingesetzt, dass man die katalytisch aktive, zu Pulver vermahlene Masse in das Reaktionsgefäß einbringt oder, dass man die katalytisch aktive Masse nach Mahlung, Vermischung mit Formhilfsmitteln, Formung und Temperung als Katalysatorformkörper – beispielsweise als Tabletten, Kugeln, Ringe, Extrudate (z. B. Stränge) – im Reaktor anordnet.

[0038] Die Konzentrationsangaben (in Gew.-%) der Komponenten des Katalysators beziehen sich jeweils – falls nicht anders angegeben – auf die katalytisch aktive Masse des fertigen Katalysators nach dessen letzter Wärmebehandlung und vor dessen Reduktion mit Wasserstoff.

[0039] Die katalytisch aktive Masse des Katalysators, nach dessen letzter Wärmebehandlung und vor dessen Reduktion mit Wasserstoff, ist als die Summe der Massen der katalytisch aktiven Bestandteile und der o. g. Katalysatorträgermaterialien definiert und enthält im wesentlichen die folgenden Bestandteile:

Titandioxid (TiO₂) und/oder Aluminiumoxid (Al₂O₃) und/oder Zirkoniumdioxid (ZrO₂) und/oder Siliziumdioxid (SiO₂) und sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers und optional sauerstoffhaltige Verbindungen des Magnesiums und/oder des Chroms und/oder des Zinks und/oder des Bariums und/oder des Calciums und optional sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, wobei die Menge dieser sauerstoffhaltigen Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, bezogen auf die Menge an sauerstoffhaltigen Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, weniger als 20 Gew.-% beträgt.

[0040] Die Summe der o. g. Bestandteile der katalytisch aktiven Masse, berechnet als Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, SiO₂, CuO, MgO, Cr₂O₃, ZnO, BaO, CaO und NiO, beträgt üblicherweise 70 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 100 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 100 Gew.-%.

[0041] Die katalytisch aktive Masse der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren kann weiterhin ein oder mehrere Elemente (Oxidationsstufe 0) oder deren anorganische oder organische Verbindungen, ausgewählt aus den Gruppen I A bis VI A und I B bis VII B und VIII des Periodensystems, enthalten.

[0042] Beispiele für solche Elemente bzw. deren Verbindungen sind: Übergangsmetalle, wie Co bzw. CoO, Re bzw. Rheniumoxide, Mn bzw. MnO₂, Mo bzw. Molybdänoxide, W bzw. Wolframoxide, Ta bzw. Tantaloxide, Nb bzw. Nioboxide oder Nioboxalat, V bzw. Vanadiumoxide bzw. Vanadylpyrophosphat; Lanthanide, wie Ce bzw. CeO₂ oder Pr bzw. Pr₂O₃; Alkalimetalloxide, wie Na₂O; Alkalimetallcarbonate; Erdalkalimetalloxide, wie SrO; Erdalkalimetallcarbonate, wie MgCO₃, CaCO₃ und Ba-CO₃; Boroxid (B₂O₃).

[0043] Die katalytisch aktive Masse der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren enthält nach deren letzter Wärmebehandlung und vor dessen Reduktion mit Wasserstoff 20 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 75 Gew.-%, Aluminiumoxid (Al₂O₃) und/oder Zirkoniumdioxid (ZrO₂) und/oder Titandioxid (TiO₂) und/oder Siliziumdioxid (SiO₂) und 1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Magnesiums, berechnet als MgO, und/oder sauerstoffhaltige Verbindungen des Chroms, berechnet als Cr₂O₃, und/oder sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinks, berechnet als ZnO, und/oder sauerstoffhaltige Verbindungen des Bariums, berechnet als BaO, und/oder sauerstoffhaltige Verbindungen des Calciums, berechnet als CaO, und weniger als 30 Gew.-%, z.B. 5-28 Gew.-%, bevorzugt weniger als 25 Gew.-%, z.B. weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-%, beispielsweise weniger als 5 Gew.-% oder 0-1 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, bezogen auf die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO.

[0044] Bevorzugte Katalysatoren enthalten in ihrer katalytischen Masse 20 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 75 Gew.-%, Aluminiumoxid (Al₂O₃) und/oder Siliziumdioxid (SiO₂) und keine sauerstoffhaltigen Verbindungen des Zirkoniums und Titans.

[0045] Bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen des Kupfers handelt es sich insbesondere um Kupfer-(I)-oxid und Kupfer-(II)-oxid, bevorzugt um Kupfer-(II)-oxid.

[0046] Zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren sind verschiedene Verfahren möglich. Sie sind beispielsweise durch Peptisieren pulvriger Mischungen der Hydroxide, Carbonate, Oxide und/oder anderer Salze der Komponenten Aluminium, Zirkonium, Titan, Silizium, Kupfer, Magnesium, Chrom, Zink, Barium und Calcium mit Wasser und nachfolgendes Extrudieren und Tempern der so erhaltenen Masse erhältlich.

[0047] Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren können auch durch Tränkung von Zirkoniumdioxid (ZrO₂), Titandioxid (TiO₂), Aluminiumoxid (Al₂O₃), Siliziumdioxid (SiO₂) oder Gemischen zweier oder mehrerer dieser anorganischen Oxide, die beispielsweise in Form von Pulver oder Formkörpern, wie Strängen, Tabletten, Kugeln oder Ringen, vorliegen, hergestellt werden.

[0048] Aluminiumoxid kann dabei in verschiedenen Modifikationen eingesetzt werden, bevorzugt sind α-, γ- (gamma) oder θ-Al₂O₃.

[0049] Zirkoniumdioxid wird beispielsweise in der monoklinen oder tetragonalen Form, bevorzugt in der mo-

noklinen Form, und Titandioxid vorzugsweise als Anatas oder Rutil eingesetzt.

[0050] Als Trägermaterial geeignetes Siliziumdioxid kann z. B. über eine Fällung aus Wasserglas oder über das Sol-Gel-Verfahren erhalten werden oder als mesoporöses SiO_2 oder Kieselgel (z. B. nach Ullmann, Enzykl. Techn. Chem., 4. Auflage, Band 21, S. 457-63, 1982) oder in Form von Silikaten, wie Bentonit, Montmorillonit, Kaolin, Hectorit oder Alumosilikaten (z. B. gemäß Nature, Band 359, S. 710-12, 1992 oder Alkali- bzw. Erdalkali-Alumosilikaten (Zeolithe), z. B. der allgemeinen Formel $\text{M}_{2/z}\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M ein ein- oder mehrwertiges Metall, H, $[\text{NH}_4]$, z die Wertigkeit, $x = 1,8$ bis ca. 12 und $y = 0$ bis ca. 8 bedeuten), Magnesiumsilikaten (z. B. Steatit), Zirkoniumsilikaten, Cersilikaten oder Calciumsilikaten eingesetzt werden.

[0051] Die Herstellung von Formkörpern der o.g. anorganischen Oxide kann nach den üblichen Verfahren erfolgen.

[0052] Die Tränkung dieser anorganischen Oxide erfolgt ebenfalls nach den üblichen Verfahren, wie z. B. in EP-A-599 180, EP-A-673 918 oder A. B. Stiles, Catalyst Manufacture – Laboratory and Commercial Preparations, Marcel Dekker, New York (1983) beschrieben, durch Aufbringung einer jeweils entsprechenden Metallsalzlösung in einer oder mehreren Tränkstufen, wobei als Metallsalze z. B. entsprechende Nitrate, Acetate oder Chloride verwendet werden. Die Masse wird im Anschluss an die Tränkung getrocknet und ggf. kalzinert.

[0053] Die Tränkung kann nach der sogenannten "incipient wetness"-Methode erfolgen, bei der das anorganische Oxid, bzw. das Gemisch der anorganischen Oxide, entsprechend seiner Wasseraufnahmekapazität maximal bis zur Sättigung mit der Tränklösung befeuchtet wird. Die Tränkung kann aber auch in überstehender Lösung erfolgen.

[0054] Bei mehrstufigen Tränkverfahren ist es zweckmäßig, zwischen einzelnen Tränkschritten zu trocknen und ggf. zu kalzinieren. Die mehrstufige Tränkung ist vorteilhaft besonders dann anzuwenden, wenn das anorganische Oxid, bzw. das Gemisch der anorganischen Oxide, mit einer größeren Metallmenge beaufschlagt werden soll.

[0055] Zur Aufbringung mehrerer Metallkomponenten auf das anorganische Oxid, bzw. das Gemisch der anorganischen Oxide, kann die Tränkung gleichzeitig mit allen Metallsalzen oder in beliebiger Reihenfolge der einzelnen Metallsalze nacheinander erfolgen.

[0056] Bevorzugt werden zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren jedoch Fällungsmethoden angewandt. So können sie beispielsweise durch eine gemeinsame Fällung der Kupfer-, Magnesium-, Chrom-, Zink-, Barium und Calcium-Komponenten aus einer diese Elemente enthaltenden, wässrigen Salzlösung mittels Mineralbasen in Gegenwart einer Aufschlammung einer schwerlöslichen, sauerstoffhaltigen Aluminium-, Titan-, Silizium- und/oder Zirkonium-Verbindung und anschließendes Waschen, Trocknen und Calcinieren des erhaltenen Präzipitats erhalten werden. Als schwerlösliche, sauerstoffhaltige Aluminium-, Titan-, Silizium- und/oder Zirkonium-Verbindungen können beispielsweise Aluminiumoxid, Titandioxid, Siliziumdioxid, Zirkoniumdioxid und Zirkoniumoxidhydrat Verwendung finden. Die Aufschlammungen der schwerlöslichen Aluminium-, Titan-, Silizium- und/oder Zirkonium-Verbindungen können durch Suspendieren feinkörniger Pulver dieser Verbindungen in Wasser unter kräftigem Rühren hergestellt werden. Vorteilhaft werden diese Aufschlammungen durch Ausfällen der schwerlöslichen Aluminium-, Titan-, Silizium- und/oder Zirkonium-Verbindungen aus wässrigen Aluminium-, Titan-, Silizium- und/oder Zirkonium-Salzlösungen mittels Mineralbasen erhalten.

[0057] Bevorzugt werden die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren über eine gemeinsame Fällung (Mischfällung) aller ihrer Komponenten hergestellt. Dazu wird zweckmäßigerweise eine die Katalysatorkomponenten enthaltende, wässrige Salzlösung in der Wärme und unter Rühren so lange mit einer wässrigen Mineralbase, insbesondere einer Alkalimetallbase – beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydroxid – versetzt, bis die Fällung vollständig ist. Die Art der verwendeten Salze ist im allgemeinen nicht kritisch: Da es bei dieser Vorgehensweise vornehmlich auf die Wasserlöslichkeit der Salze ankommt, ist ein Kriterium ihre, zur Herstellung dieser verhältnismäßig stark konzentrierten Salzlösungen erforderliche, gute Wasserlöslichkeit. Es wird als selbstverständlich erachtet, dass bei der Auswahl der Salze der einzelnen Komponenten natürlich nur Salze mit solchen Anionen gewählt werden, die nicht zu Störungen führen, sei es, indem sie unerwünschte Fällungen verursachen oder indem sie durch Komplexbildung die Fällung erschweren oder verhindern.

[0058] Die bei diesen Fällungsreaktionen erhaltenen Niederschläge sind im allgemeinen chemisch uneinheit-

lich und bestehen u.a. aus Mischungen der Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carbonate und unlöslichen und basischen Salze der eingesetzten Metalle. Es kann sich für die Filtrierbarkeit der Niederschläge als günstig erweisen, wenn sie gealtert werden, d.h. wenn man sie noch einige Zeit nach der Fällung, gegebenenfalls in Wärme oder unter Durchleiten von Luft, sich selbst überlässt.

[0059] Die nach diesen Fällungsverfahren erhaltenen Niederschläge werden wie üblich zu den erfindungsgemäßen Katalysatoren weiterverarbeitet. Nach dem Waschen werden sie im bevorzugt bei 80 bis 200°C, vorzugsweise bei 100 bis 150°C, getrocknet und danach calciniert. Die Calciniertung wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen 300 und 800°C, vorzugsweise 400 bis 600°C, insbesondere 450 bis 550°C, ausgeführt.

[0060] Nach der Calciniertung wird der Katalysator zweckmäßigerweise konditioniert, sei es, dass man ihn durch Vermahlen auf eine bestimmte Korngröße einstellt oder dass man ihn nach seiner Vermahlung mit Formhilfsmitteln wie Graphit oder Stearinsäure vermischt, mittels einer Presse zu Formlingen, z. B. Tabletten, verpresst und tempert. Die Tempertemperaturen entsprechen dabei bevorzugt den Temperaturen bei der Calciniertung.

[0061] Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren enthalten die katalytisch aktiven Metalle in Form eines Gemisches ihrer sauerstoffhaltigen Verbindungen, d.h. insbesondere als Oxide und Mischoxide.

[0062] Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren werden als solche gelagert und ggf. gehandelt. Vor ihrem Einsatz als Katalysatoren werden sie üblicherweise vorreduziert. Sie können jedoch auch ohne Vorreduktion eingesetzt werden, wobei sie dann unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung durch den im Reaktor vorhandenen Wasserstoff reduziert werden.

[0063] Zur Vorreduktion werden die Katalysatoren zunächst bei bevorzugt 150 bis 200°C über einen Zeitraum von z.B. 12 bis 20 Stunden einer Stickstoff-Wasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt und anschließend noch bis zu ca. 24 Stunden bei bevorzugt 200 bis 400°C in einer Wasserstoffatmosphäre behandelt. Bei dieser Vorreduktion wird ein Teil der in den Katalysatoren vorliegenden sauerstoffhaltigen Metallverbindungen zu den entsprechenden Metallen reduziert, so dass diese gemeinsam mit den verschiedenartigen Sauerstoffverbindungen in der aktiven Form des Katalysators vorliegen.

[0064] Die in EP-A-284 919 offenbarten Katalysatoren der allgemeinen Formel $M_xMg_y(SiO_2)_n H_2O$, worin M ein zweiwertiges, reduzierbares Metallatom aus der Gruppe Cu, Fe, Co und Ni, x und y Zahlen sind, die zusammen den Wert 1,5 erreichen können, und n nach Trocknung ausgedrückt in Gew.-% zwischen 0 und 80 liegt, beispielsweise der in loc. cit im Beispiel beschriebene Katalysator enthaltend 35 % CuO, 9 % MgO und 38 SiO₂ und der in EP-A-863 140 auf Seite 3 beschriebene Katalysator enthaltend 45 bis 47 Gew.-% CuO, Magnesiumsilikat aus etwa 15 bis 17 Gew.-% MgO und 35 bis 36 Gew.-% SiO₂, etwa 0,9 Gew.-% Cr₂O₃, etwa 1 Gew.-% BaO und etwa 0,6 Gew.-% ZnO, und die in WO 95/32171 und EP-A-816 350 offenbarten Trägerkatalysatoren enthaltend 5 bis 50, bevorzugt 15 bis 40, Gew.-% Kupfer, berechnet als CuO, 50 bis 95, bevorzugt 60 bis 85, Gew.-% Silicium, berechnet als SiO₂, 0 bis 20 Gew.-% Magnesium, berechnet als MgO, 0 bis 5 Gew.-% Barium, berechnet als BaO, 0 bis 5 Gew.-% Zink, berechnet als ZnO, und 0 bis 5 Gew.-% Chrom, berechnet als Cr₂O₃, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des calcinierten Katalysators, beispielsweise der in EP-A-816 350, Seite 5, offenbarte Katalysator enthaltend 30 Gew.-% CuO und 70 Gew.-% SiO₂, sind im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einsetzbar.

[0065] Besonders bevorzugt sind im erfindungsgemäßen Verfahren die in DE-A-24 45 303 offenbarten Katalysatoren, die durch Temperung eines basischen Kupfer und Aluminium enthaltenen Carbonats der allgemeinen Zusammensetzung $Cu_mAl_6(CO_3)_{0,5m}O_3(OH)_{m+12}$, wobei m einen beliebigen, auch nicht ganzzahligen, Wert zwischen 2 und 6 bedeutet, bei einer Temperatur von 350 bis 700°C erhältlich sind, beispielsweise der in loc. cit., Beispiel 1, offenbarte kupferhaltige Fällkatalysator, der durch Behandlung einer Lösung von Kupfernitrat und Aluminiumnitrat mit Natriumbicarbonat und anschließendem Waschen, Trocknen und Tempern des Präzipitats hergestellt wird, und die in EP-A-514 692 offenbarten Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Reduktion mit Wasserstoff 5 bis 100 Gew.-% eines Oxides von Kupfer und Nickel im Atomverhältnis von 1:1 bis 10:1 und Zirkon- und/oder Aluminiumoxid enthält, insbesondere die in loc. cit. auf Seite 3, Zeilen 20 bis 30, offenbarten Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Reduktion mit Wasserstoff 20 bis 80, besonders 40 bis 70, Gew.-% Al₂O₃ und/oder ZrO₂, 1 bis 30 Gew.-% CuO, 1 bis 30 Gew.-% NiO und gegebenenfalls 1 bis 30 Gew.-% CoO enthält, beispielsweise der in loc. cit., Beispiel 1, beschriebene Katalysator bestehend (nach der Aktivierung) aus 55 Gew.-% Al₂O₃, 36 Gew.-% Cu und 7 Gew.-% Ni, einsetzbar.

[0066] Das erfindungsgemäße Verfahren wird kontinuierlich durchgeführt, wobei der Katalysator bevorzugt als Festbett im Reaktor angeordnet ist. Dabei ist sowohl eine Anströmung des Katalysatorfestbetts von oben als auch von unten möglich. Der Gasstrom wird dabei durch Temperatur, Druck und Menge so eingestellt, dass auch schwerer siedende (hoch siedende) Reaktionsprodukte in der Gasphase verbleiben.

[0067] Die Aminkomponente (Stickstoffverbindung) wird bevorzugt in der 0,90- bis 100-fachen molaren Menge, insbesondere in der 1,0- bis 10-fachen molaren Menge, jeweils bezogen auf den/das eingesetzte/n Alkohol, Aldehyd und/oder Keton eingesetzt.

[0068] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei einem Absolutdruck im Bereich von 1 bis 300 bar, bevorzugt 1 bis 50 bar, besonders bevorzugt 1 bis 30 bar, durchgeführt.

[0069] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Fall einer Alkoholaminierung bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 300°C, bevorzugt 150 bis 250°C, besonders bevorzugt 170 bis 230°C, durchgeführt.

[0070] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Fall einer Aldehyd- und/oder Ketonaminierung bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 200°C, bevorzugt 80 bis 170°C, besonders bevorzugt 100 bis 150°C, durchgeführt.

[0071] Bevorzugt wird eine Abgasmenge von 5 bis 800 Normkubikmeter/h, insbesondere 20 bis 300 Normkubikmeter/h, gefahren.

[0072] Die Katalysatorbelastung liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 2,0, bevorzugt 0,1 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,6, kg Alkohol, Aldehyd und/oder Keton pro Liter Katalysator (Schüttvolumen) und Stunde.

[0073] Die Anwendung höherer Temperaturen, höherer Gesamtdrücke und höherer Katalysatorbelastungen ist möglich. Der Druck im Reaktor, welcher sich aus der Summe der Partialdrücke des Aminierungsmittels, der Alkohol-, Aldehyd- und/oder Keton-Komponente und der gebildeten Reaktionsprodukte bei den angegebenen Temperaturen ergibt, wird zweckmäßigerweise durch Aufpressen von Wasserstoff auf den gewünschten Reaktionsdruck erhöht.

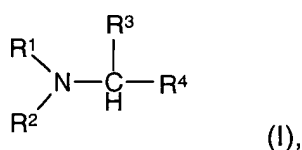
[0074] Das im Zuge der Umsetzung gebildete Reaktionswasser wirkt sich im allgemeinen auf den Umsetzungsgrad, die Reaktionsgeschwindigkeit, die Selektivität und die Katalysatorstandzeit nicht störend aus und wird deshalb zweckmäßigerweise erst bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes aus diesem entfernt, z. B. destillativ.

[0075] Aus dem Reaktionsaustrag werden, nachdem dieser zweckmäßigerweise entspannt worden ist, der überschüssige Wasserstoff und das gegebenenfalls vorhandene überschüssige Aminierungsmittel entfernt und das erhaltene Reaktionsrohprodukt gereinigt, z.B. durch eine fraktionierende Rektifikation. Geeignete Aufbereitungsverfahren sind z.B. in EP-A-1 312 600 und EP-A-1 312 599 (beide BASF AG) beschrieben.

[0076] Unumgesetzte Edukte und gegebenenfalls anfallende geeignete Nebenprodukte können wieder in die Synthese zurückgeführt werden. Nicht umgesetzte Edukte können in diskontinuierlicher oder kontinuierlicher Fahrweise nach Kondensation der Produkte im Abscheider in dem Kreisgasstrom erneut über das Katalysatorbett geströmt werden.

[0077] Als Aminierungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren neben Ammoniak geeignete primäre und sekundäre Amine sind Amine, die aufgrund ihrer Siedepunkte verfahrenstechnisch im Rahmen der Prozessparameter in der Gasphase gehalten werden können. Das Gleiche gilt für die Verfahrensproduktamine und die Verfahensedukte (Alkohol, Aldehyd, Keton).

[0078] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind z.B. Amine der Formel I

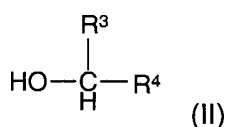


in der

R¹, R² Wasserstoff (H), Alkyl, wie C₁₋₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, wie C₃₋₁₂-Cycloalkyl, Alkoxyalkyl, wie C₂₋₃₀-Alkoxyalkyl,

Dialkylaminoalkyl, wie C₃₋₃₀-Dialkylaminoalkyl, Aryl, Aralkyl, wie C₇₋₂₀-Aralkyl, und Alkylaryl, wie C₇₋₂₀-Alkylaryl, oder gemeinsam -(CH₂)_l-X-(CH₂)_k-,
 R³, R⁴ Wasserstoff (H), Alkyl, wie C₁₋₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, wie C₃₋₁₂-Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, wie C₁₋₂₀-Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, wie C₁₋₂₀-Aminoalkyl, Hydroxyalkylaminoalkyl, wie C₂₋₂₀-Hydroxyalkylaminoalkyl, Alkoxyalkyl, wie C₂₋₃₀-Alkoxyalkyl, Dialkylaminoalkyl, wie C₃₋₃₀-Dialkylaminoalkyl, Alkylaminoalkyl, wie C₂₋₃₀-Alkylaminoalkyl, R⁵-(OCR⁶R⁷CR⁸R⁹)_n-(OCR⁶R⁷), Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, wie C₇₋₂₀-Aralkyl, Heteroarylalkyl, wie C₄₋₂₀-Heteroarylalkyl, Alkylaryl, wie C₇₋₂₀-Alkylaryl, Alkylheteroaryl, wie C₄₋₂₀-Alkylheteroaryl, und Y-(CH₂)_m-NR⁵-(CH₂)_q oder gemeinsam -(CH₂)_l-X-(CH₂)_m- oder
 R² und R⁴ gemeinsam -(CH₂)_l-X-(CH₂)_m-,
 R⁵, R¹⁰ Wasserstoff (H), Alkyl, wie C₁₋₄-Alkyl, Alkylphenyl, wie C₇₋₄₀-Alkylphenyl,
 R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ Wasserstoff (H), Methyl oder Ethyl,
 X CH₂, CHR⁵, Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder NR⁵,
 Y N(R¹⁰)₂, Hydroxy, C₂₋₂₀-Alkylaminoalkyl oder C₃₋₂₀-Dialkylaminoalkyl,
 n eine ganze Zahl von 1 bis 30 und
 j, k, l, m, q eine ganze Zahl von 1 bis 4,
 bedeuten.

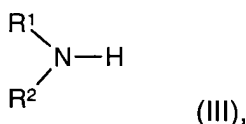
[0079] Das erfindungsgemäße Verfahren findet daher bevorzugt zur Herstellung eines Amins I Anwendung, indem man einen primären oder sekundären Alkohol der Formel II



und/oder Aldehyd und/oder Keton der Formel VI bzw. VII



mit einer Stickstoffverbindung der Formel III



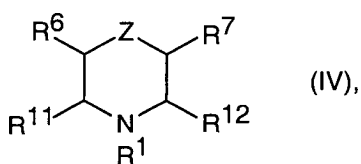
wobei R¹, R², R³ und R⁴ die oben genannten Bedeutungen haben, umsetzt.

[0080] Bei dem Eduktalkohol kann es sich auch um einen Aminoalkohol handeln, z.B. einem Aminoalkohol gemäß der Formel II.

[0081] Wie aus den Definitionen für die Reste R² und R⁴ hervorgeht, kann die Umsetzung auch intramolekular in einem entsprechenden Aminoalkohol, Aminoketon oder Aminoaldehyd erfolgen.

[0082] Zur Herstellung des Amins I wird demnach rein formal ein Wasserstoffatom der Stickstoffverbindung III durch den Rest R⁴(R³)CH- unter Freisetzung von einem Moläquivalent Wasser ersetzt.

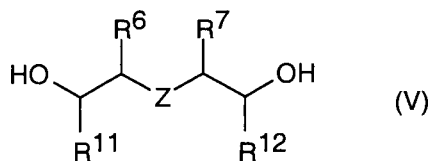
[0083] Das erfindungsgemäße Verfahren findet auch bevorzugt Anwendung bei der Herstellung eines zyklischen Amins der Formel IV



in der

R¹¹ und R¹² Wasserstoff (H), Alkyl, wie C₁- bis C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, wie C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, wie C₇- bis C₂₀-Aralkyl, und Alkylaryl, wie C₇- bis C₂₀-Alkylaryl,
 Z CH₂, CHR⁵, Sauerstoff (O), NR⁵ oder NCH₂CH₂OH bedeuten und

R¹, R⁶, R⁷ die oben genannten Bedeutungen haben,
durch Umsetzung eines Alkohols der Formel V



mit Ammoniak oder einem primären Amin der Formel VI



[0084] Die Substituenten R¹ bis R¹², die Variablen X, Y, Z und die Indizes j, k, l, m, n und q in den Verbindungen I, II, III, IV, V, VI und VII haben unabhängig voneinander folgende Bedeutungen:

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹²:

– Wasserstoff (H),

R³, R⁴:

- Alkyl, wie C₁₋₂₀-Alkyl, bevorzugt C₁₋₁₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Nexyl, sec.-Hexyl, Cyclopentylmethyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, Cyclohexylmethyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl, 2-n-Propyl-n-heptyl, n-Tridecyl, 2-n-Butyl-n-nonyl und 3-n-Butyl-n-nonyl,
- Hydroxyalkyl, wie C₁₋₂₀-Hydroxyalkyl, bevorzugt C₁₋₈-Hydroxyalkyl, besonders bevorzugt C₁₋₄-Hydroxyalkyl, wie Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, 2-Hydroxyethyl, 1-Hydroxy-n-propyl, 2-Hydroxy-n-propyl, 3-Hydroxy-n-propyl und 1-(Hydroxymethyl)ethyl,
- Aminoalkyl, wie C₁₋₂₀-Aminoalkyl, bevorzugt C₁₋₈-Aminoalkyl, wie Aminomethyl, 2-Aminoethyl, 2-Amino-1,1-dimethylethyl, 2-Amino-n-propyl, 3-Amino-n-propyl, 4-Amino-n-butyl, 5-Amino-n-pentyl, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl und N-(2-Aminoethyl)aminomethyl,
- Hydroxyalkylaminoalkyl, wie C₂₋₂₀-Hydroxyalkylaminoalkyl, bevorzugt C₃₋₈-Hydroxyalkylaminoalkyl, wie (2-Hydroxyethylamino)methyl, 2-(2-Hydroxyethylamino)ethyl und 3-(2-Hydroxyethylamino)propyl,
- R⁵-(OCR⁶R⁷CR⁸R⁹)_n-(OCR⁶R⁷), bevorzugt R⁵-(OCHR⁷CHR⁹)_n-(OCR⁶R⁷), besonders bevorzugt R⁵-(OCH₂CHR⁹)_n-(OCR⁶R⁷),
- Alkylaminoalkyl, wie C₂₋₃₀-Alkylaminoalkyl, bevorzugt C₂₋₂₀-Alkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C₂₋₈-Alkylaminoalkyl, wie Methylaminomethyl, 2-Methylaminoethyl, Ethylaminomethyl, 2-Ethylaminoethyl und 2-(iso-Propylamino)ethyl, (R⁵)HN-(CH₂)_q,
-

Y-(CH₂)_m-NR⁵-(CH₂)_q,

- Heteroarylalkyl, wie C₄₋₂₀-Heteroarylalkyl, wie Pyrid-2-yl-methyl, Furan-2-yl-methyl, Pyrrol-3-yl-methyl und Imidazol-2-yl-methyl,
- Alkylheteroaryl, wie C₄₋₂₀-Alkylheteroaryl, wie 2-Methyl-3-pyridinyl, 4,5-Dimethyl-imidazol-2-yl, 3-Methyl-2-furanyl und 5-Methyl-2-pyrazinyl,
- Heteroaryl, wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, Pyrazinyl, Pyrrol-3-yl, Imidazol-2-yl, 2-Furanyl und 3-Furanyl,

R¹, R², R³, R⁴:

- Cycloalkyl, wie C₃₋₁₂-Cycloalkyl, bevorzugt C₃₋₈-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, besonders bevorzugt Cyclopentyl und Cyclohexyl,
- Alkoxyalkyl, wie C₂₋₃₀-Alkoxyalkyl, bevorzugt C₂₋₂₀-Alkoxyalkyl, besonders bevorzugt C₂₋₈-Alkoxyalkyl, wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, iso-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, iso-Butoxymethyl, sec.-Butoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, 1-Methoxy-ethyl und 2-Methoxyethyl, besonders bevorzugt C₂₋₄-Alkoxyalkyl,
- Dialkylaminoalkyl, wie C₃₋₃₀-Dialkylaminoalkyl, bevorzugt C₃₋₂₀-Dialkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C₃₋₁₀-Dialkylaminoalkyl, wie N,N-Dimethylaminomethyl, (N,N-Dibutylamino)methyl, 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl, 2-(N,N-Diethylamino)ethyl, 2-(N,N-Dibutylamino)ethyl, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethyl und 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethyl, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl, (R⁵)₂N-(CH₂)_q,
- Aryl, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl und 9-Anthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
- Alkylaryl, wie C₇₋₂₀-Alkylaryl, bevorzugt C₇₋₁₂-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methyl-

- phenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 2,3,5-Trimethylphenyl, 2,3,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-n-Propylphenyl, 3-n-Propylphenyl und 4-n-Propylphenyl,
- Aralkyl, wie C₇₋₂₀-Aralkyl, bevorzugt C₇₋₁₂-Phenylalkyl, wie Benzyl, p-Methoxybenzyl, 3,4-Dimethoxybenzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenylpropyl, 1-Phenylbutyl, 2-Phenylbutyl, 3-Phenylbutyl und 4-Phenylbutyl, besonders bevorzugt Benzyl, 1-Phenethyl und 2-Phenethyl,
 - R³ und R⁴ oder R² und R⁴ gemeinsam eine -(CH₂)_l-X-(CH₂)_m- Gruppe, wie -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-NR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-CHR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-NR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-CHR⁵-(CH₂)₂-, -CH₂-O-(CH₂)₃-, -CH₂-NR⁵-(CH₂)₃-, -CH₂-CHR⁵-(CH₂)₃-, R¹, R²:
 - Alkyl, wie C₁₋₂₀-Alkyl, bevorzugt C₁₋₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, besonders bevorzugt C₁₋₄-Alkyl, oder
 - R¹ und R² gemeinsam eine -(CH₂)_j-X-(CH₂)_k- Gruppe, wie -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-NR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-CHR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-NR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-CHR⁵-(CH₂)₂-, -CH₂-O-(CH₂)₃-, -CH₂-NR⁵-(CH₂)₃-, -CH₂-CHR⁵-(CH₂)₃-, R⁵, R¹⁰:
 - Alkyl, bevorzugt C₁₋₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, bevorzugt Methyl und Ethyl, besonders bevorzugt Methyl,
 - Alkylphenyl, bevorzugt C₇₋₄₀-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-, 3-, 4-Nonylphenyl, 2-, 3-, 4-Decylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Dinonylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- und 3,5-Didecylphenyl, insbesondere C₇₋₂₀-Alkylphenyl, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹:
 - Methyl oder Ethyl, bevorzugt Methyl,

R¹¹, R¹²:

- Alkyl, wie C₁- bis C₂₀-Alkyl, Cycloalkyl, wie C₃- bis C₁₂-Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, wie C₇- bis C₂₀-Aralkyl, und Alkylaryl, wie C₇- bis C₂₀-Alkylaryl, jeweils wie oben definiert,

X:

- CH₂, CHR⁵, Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder NR⁵, bevorzugt CH₂ und O,

Y:

- N(R¹⁰)₂, bevorzugt NH₂ und N(CH₃)₂,
- Hydroxy (OH),
- C₂₋₂₀-Alkylaminoalkyl, bevorzugt C₂₋₁₆-Alkylaminoalkyl, wie Methylaminomethyl, 2-Methylaminoethyl, Ethylaminomethyl, 2-Ethylaminoethyl und 2-(iso-Propylamino)ethyl,
- C₃₋₂₀-Dialkylaminoalkyl, bevorzugt C₃₋₁₆-Dialkylaminoalkyl, wie Dimethylaminomethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Diethylaminoethyl, 2-(Di-n-propylamino)ethyl und 2-(Di-iso-propylamino)ethyl,

Z:

- CH₂, CHR⁵, O, NR⁵ oder NCH₂CH₂OH,

j, l:

- eine ganze Zahl von 1 bis 4 (1, 2, 3 oder 4), bevorzugt 2 und 3, besonders bevorzugt 2,

k, m, q:

- eine ganze Zahl von 1 bis 4 (1, 2, 3 oder 4), bevorzugt 2, 3 und 4, besonders bevorzugt 2 und 3,

n:

- eine ganze Zahl von 1 bis 30, bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 8 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8), besonders bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 6.

[0085] Als Alkohole eignen sich unter den o.g. Voraussetzungen praktisch alle primären und sekundären Alkohole mit aliphatischer OH-Funktion. Die Alkohole können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein. Sekundäre Alkohole werden ebenso aminiert wie primäre Alkohole. Die Alkohole können ferner Substituenten tragen oder funktionelle Gruppen enthalten, welche sich unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung inert verhalten, beispielsweise Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen, oder auch gegebenenfalls unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung hydriert werden, beispielsweise CC-Doppel- oder Dreifachbindungen. Sollen mehrwertige Alkohole aminiert werden, so hat man es über die Steuerung der Re-

aktionsbedingungen in der Hand, bevorzugt Aminoalkohole, zyklische Amine oder mehrfach aminierte Produkte zu erhalten.

[0086] Die Aminierung von 1,4-Diolen führt je nach Wahl der Reaktionsbedingungen zu 1-Amino-4-hydroxy-, 1,4-Diamino-Verbindungen oder zu fünfgliedrigen Ringen mit einem Stickstoffatom (Pyrrolidinen).

[0087] Die Aminierung von 1,6-Diolen führt je nach Wahl der Reaktionsbedingungen zu 1-Amino-6-hydroxy-, 1,6-Diamino-Verbindungen oder zu siebengliedrigen Ringen mit einem Stickstoffatom (Hexamethyleniminen).

[0088] Die Aminierung von 1,5-Diolen führt je nach Wahl der Reaktionsbedingungen zu 1-Amino-5-hydroxy-, 1,5-Diamino-Verbindungen oder zu sechsgliedrigen Ringen mit einem Stickstoffatom (Piperidinen). Aus Diglykol kann demnach durch Aminierung mit NH_3 Monoaminodiglykol (= ADG = $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$), Diaminodiglykol oder besonders bevorzugt Morpholin erhalten werden. Aus Diethanolamin wird entsprechend besonders bevorzugt Piperazin erhalten. Aus Triethanolamin kann N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin erhalten werden.

[0089] Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden Alkohole aminierte:

Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, 2-Ethylhexanol, Tridecanol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol, Cyclobutanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, 2-Phenyl-ethanol, 2-(p-Methoxyphenyl)ethanol, 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethanol, 1-Phenyl-3-butanol, Ethanolamin, n-Propanolamin, Isopropanolamin, 2-Amino-1-propanol, 1-Methoxy-2-propanol, 3-Amino-2,2-dimethyl-1-propanol, n-Pentanolamin (1-Amino-5-pentanol), n-Hexanolamin (1-Amino-6-hexanol), Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Alkyldiethanolamine, Diisopropanolamin, 3-(2-Hydroxyethylamino)propan-1-ol, 2-(N,N-Dimethylamino)ethanol, 2-(N,N-Diethylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-n-butylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-iso-butylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-sec.-butylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-tert.-butylamino)ethanol, 3-(N,N-Dimethylamino)propanol, 3-(N,N-Diethylamino)propanol, 3-(N,N-Di-n-propylamino)propanol, 3-(N,N-Di-iso-propylamino)propanol, 3-(N,N-Di-n-butylamino)propanol, 3-(N,N-Di-iso-butylamino)propanol, 3-(N,N-Di-sec.-butylamino)propanol, 3-(N,N-Di-tert.-butylamino)propanol, 1-Dimethylamino-pentanol-4, 1-Diethylamino-pentanol-4, Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Diglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Bis[4-hydroxycyclohexyl]propan, Methoxyethanol, Propoxyethanol, Butoxyethanol, Polyisobutylalkohole, Polypropylalkohole, Polyethylenglykolether, Polypropylenglykolether und Polybutylenglykolether. Die letztgenannten Polyalkylenglykolether werden bei der erfindungsgemäßen Umsetzung durch Umwandlung ihrer freien Hydroxylgruppen zu den entsprechenden Aminen umgewandelt.

[0090] Besonders bevorzugte Alkohole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, sek.-Butanol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol, Fettalkohole, Ethylenglykol, Diethylenglykol (DEG), Triethylenglykol (TEG), 2-(2-Dimethylamino-ethoxy)ethanol, N-Methyldiethanolamin und 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol.

[0091] Als im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Ketone eignen sich unter den o.g. Voraussetzungen praktisch alle aliphatischen und aromatischen Ketone. Die aliphatischen Ketone können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein, die Ketone können Heteroatome enthalten. Die Ketone können ferner Substituenten tragen oder funktionelle Gruppen enthalten, welche sich unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung inert verhalten, beispielsweise Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen, oder auch gegebenenfalls unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung hydriert werden, beispielsweise CC-Doppel- oder Dreifachbindungen. Sollen mehrwertige Ketone aminierte werden, so hat man es über die Steuerung der Reaktionsbedingungen in der Hand, Aminoketone, Aminoalkohole, cyclische Amine oder mehrfach aminierte Produkte zu erhalten.

[0092] Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden Ketone aminierend hydriert:

Aceton, Ethylmethylketon, Methylvinylketon, Isobutylmethylketon, Butanon, 3-Methylbutan-2-on, Diethylketon, Tetralon, Acetophenon, p-Methyl-acetophenon, p-Methoxy-acetophenon, m-Methoxy-acetophenon, 1-Acetyl-naphthalin, 2-Acetylnaphthalin, 1-Phenyl-3-butanon, Cyclobutanon, Cyclopentanon, Cyclopentenon, Cyclohexanon, Cyclohexanon, 2,6-Dimethylcyclohexanon, Cycloheptanon, Cyclododecanon, Acetylaceton, Methylglyoxal und Benzophenon.

[0093] Als im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Aldehyde eignen sich unter den o.g. Voraussetzungen praktisch alle aliphatischen und aromatischen Aldehyde. Die aliphatischen Aldehyde können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein, die Aldehyde können Heteroatome enthalten. Die Aldehyde können ferner Sub-

stituenten tragen oder funktionelle Gruppen enthalten, welche sich unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung inert verhalten, beispielsweise Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen, oder auch gegebenenfalls unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung hydriert werden, beispielsweise CC-Doppel- oder Dreifachbindungen. Sollen mehrwertige Aldehyde oder Ketoaldehyde aminiert werden, so hat man es über die Steuerung der Reaktionsbedingungen in der Hand, Aminoalkohole, cyclische Amine oder mehrfach aminierte Produkte zu erhalten.

[0094] Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden Aldehyde aminierend hydriert:

Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Pivalinaldehyd, n-Pentanal, n-Hexanal, 2-Ethylhexanal, 2-Methylpentanal, 3-Methylpentanal, 4-Methylpentanal, Glyoxal, Benzaldehyd, p-Methoxybenzaldehyd, p-Methylbenzaldehyd, Phenylacetaldehyd, (p-Methoxy-phenyl)acetaldehyd, (3,4-Dimethoxyphenyl)acetaldehyd, 4-Formyltetrahydropyran, 3-Formyltetrahydrofuran, 5-Formylvaleronitril, Citronellal, Acrolein, Methacrolein, Ethylacrolein, Citral, Crotonaldehyd, 3-Methoxypropionaldehyd, 3-Aminopropionaldehyd, Hydroxypivalinaldehyd, Dimethylolpropionaldehyd, Dimethylolbutyraldehyd, Furfural, Glyoxal, Glutaraldehyd sowie hydroformylierte Oligomere und Polymere, wie z. B. hydroformyliertes Polyisobuten (Polyisobutenaldehyd) oder durch Metathese von 1-Penten und Cyclopenten erhaltenes und hydroformyliertes Oligomer.

[0095] Als Aminierungsmittel bei der hydrierenden Aminierung von Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen in Gegenwart von Wasserstoff können sowohl Ammoniak als auch primäre oder sekundäre, aliphatische oder cycloaliphatische oder aromatische Amine eingesetzt werden.

[0096] Bei Verwendung von Ammoniak als Aminierungsmittel wird die alkoholische Hydroxylgruppe bzw. die Aldehydgruppe bzw. die Ketogruppe zunächst in die primäre Aminogruppen (-NH₂) umgewandelt. Das so gebildete primäre Amin können mit weiterem Alkohol bzw. Aldehyd bzw. Keton zu dem entsprechenden sekundären Amin und diese wiederum mit weiterem Alkohol bzw. Aldehyd bzw. Keton zu dem entsprechenden, vorzugsweise symmetrischen, tertiären Amin reagieren. Je nach Zusammensetzung des Reaktionsansatzes oder des Eduktstroms (bei kontinuierlicher Fahrweise) und je nach den angewandten Reaktionsbedingungen – Druck, Temperatur, Reaktionszeit (Katalysatorbelastung) – lassen sich auf diese Weise je nach Wunsch bevorzugt primäre, sekundäre oder tertiäre Amine darstellen.

[0097] Aus mehrwertigen Alkoholen bzw. Di- oder Oligoaldehyden bzw. Di- oder Oligoketonen bzw. Ketoaldehyden lassen sich auf diese Weise durch intramolekulare hydrierende Aminierung cyclische Amine wie z.B. Pyrrolidine, Piperidine, Hexamethylenimine, Piperazine und Morpholine herstellen.

[0098] Ebenso wie Ammoniak lassen sich primäre oder sekundäre Amine als Aminierungsmittel verwenden.

[0099] Bevorzugt werden diese Aminierungsmittel zur Herstellung unsymmetrisch substituierter Di- oder Trialkylamine, wie Ethyldiisopropylamin und Ethyldicyclohexylamin verwendet. Beispielsweise werden die folgenden Mono- und Dialkylamine als Aminierungsmittel verwendet: Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, n-Propylamin, Di-n-propylamin, iso-Propylamin, Di-isopropylamin, Isopropylethylamin, n-Butylamin, Di-n-Butylamin, s-Butylamin, Di-s-Butylamin, iso-Butylamin, n-Pentylamin, s-Pentylamin, iso-Pentylamin, n-Hexylamin, s-Hexylamin, iso-Hexylamin, Cyclohexylamin, Aryllin, Toluidin, Piperidin, Morpholin und Pyrrolidin.

[0100] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt hergestellte Amine sind zum Beispiel Morpholin (aus Aminodiglykol), Morpholin und/oder 2,2'-Dimorpholinodiethylether (DMDEE) (aus DEG und Ammoniak), 6-Dimethylaminohexanol-1 (aus Hexandiol und Dimethylamin (DMA)), Triethylamin (aus Ethanol und Diethylamin (DEA)), Dimethylethylamin (aus Ethanol und DMA), N-(C₁₋₄-alkyl)morpholin (aus DEG und Mono(C₁₋₄-alkyl)amin), N-(C₁₋₄-alkyl)piperidin (aus 1,5-Pentandiol und Mono(C₁₋₄-alkyl)amin), Piperazin (aus Aminoethylethanolamin (AEEA) und Ammoniak), N-Methylpiperazin (aus Diethanolamin und MMA), N,N'-Dimethylpiperazin (aus N-Methyl-diethanolamin und MMA), Ethylendiamin (EDA) und/oder Diethylentriamin (DETA) und/oder PIP (aus Monoethanolamin (MEOA) und Ammoniak), 2-Ethylhexylamin und Bis(2-Ethylhexyl)amin (aus 2-Ethylhexanol und NH₃), Tridecylamin und Bis(Tridecyl)amin (aus Tridecanol und NH₃), n-Octylamin (aus n-Octanol und NH₃), 1,2-Propylendiamin (aus 2-Hydroxy-propylamin und NH₃), 1-Diethylamino-4-aminopentan (aus 1-Diethylamino-4-hydroxypentan und NH₃), N,N-Di(C₁₋₄-alkyl)cyclohexylamin (aus Cyclohexanon und/oder Cyclohexanol und Di(C₁₋₄-alkyl)amin), Polyisobutenamin (aus Pib-Oxo und NH₃), n-Propylamine (wie Mono-/Dipropylamin, Dimethylpropylamin) (aus Propionaldehyd und/oder n-Propanol und NH₃ bzw. DMA), N,N-Dimethyl-N-isopropylamin (aus i-Propanol und/oder Aceton und DMA), N,N-Dimethyl-N-butylamine (1-, 2- oder iso-Butanol und/oder Butanal, i-Butanal oder Butanon und DMA), 2-(2-Di(C₁₋₄-alkyl)amino-

ethoxy)ethanol und/oder Bis(2-di(C₁₋₄-alkyl)aminoethyl)ether (aus DEG und Di(C₁₋₄-alkyl)amin), 1,2-Ethylendi-amin (EDA), Diethylentriamin (DETA) und/oder Piperazin (PIP) (aus Monoethylenglykol (MEG) und Ammoniak), 1,8-Diamino-3,6-dioxaoctan und/oder 1-Amino-8-hydroxy-3,6-dioxa-octan (aus Triethylenglykol (TEG) und Ammoniak), 1-Methoxy-2-propylamin (1-Methoxy-isopropylamin, MOIPA) (aus 1-Methoxy-2-propanol und Ammoniak).

Ausführungsbeispiel

[0101] Für die folgenden Beispiele 1 bis 8 wurde ein Kupfer-Fällkatalysator der Zusammensetzung 55 Gew.-% CuO und 45 Gew.-% gamma-Al₂O₃ (nach dessen letzter Wärmebehandlung und vor dessen Reduktion mit Wasserstoff) verwendet.

[0102] Die Herstellung des Katalysators erfolgte analog Beispiel 1 der DE-A-24 45 303 und vor Beginn der Umsetzung wurde der Katalysator im Wasserstoffstrom bei ca. 200°C reduziert.

1. Herstellung von N,N-Dimethylcyclohexylamin

[0103] Es wurde drucklos (1 bar absolut) die Frischgas-Menge mit 100 NI/h (NI = Normliter = auf Normalbedingungen umgerechnetes Volumen) Wasserstoff konstant eingestellt. Es wurden Dimethylamin und Cyclohexanon getrennt verdampft und nach dem Vermischen dem heißen Frischgasstrom zugeführt. Der beladene Gasstrom wurde im Rohrreaktor isotherm bei 150°C (+/- 2°C) und 1 bar absolut am Katalysator umgesetzt. Die Synthese erfolgte mit einer Katalysatorbelastung von 0,10 I_{Alkohol}/I_{Kat.}·h, einem Molverhältnis Dimethylamin/Cyclohexanon von 3:1, einer Kreisgasmenge von 8,4 Nm³/h (Nm³ = Normkubikmeter = auf Normalbedingungen umgerechnetes Volumen) und einer Frischgas-H₂-Menge von 100 Normlitern/I_{Kat.}·h. Das Cyclohexanon wurde bei der Reaktion vollständig umgesetzt und 88 % Selektivität bezüglich des eingesetzten Cyclohexanons erreicht. Das Produkt wurde am Wasserkühler kondensiert und für eine destillative Reinigung gesammelt.

2. Herstellung von Piperidin

[0104] Der Druck wurde bei 20 bar (21 bar absolut), die Frischgas-Menge mit 300 NI/h Wasserstoff und das Kreisgas mit ca. 400 Drucklitern/(I_{Kat.}·h) konstant eingestellt. Es wurden Ammoniak und 1,5-Pentandiol getrennt verdampft und zunächst wird vorehitzter Alkohol dem heißen Kreisgasstrom zugeführt, anschließend wurde heißes Ammoniak über eine Druckgaspumpe in den Reaktor eingespeist. Der beladene Kreisgasstrom wurde im Rohrreaktor isotherm bei 220°C (+/- 2°C) und 20 bar am Katalysator umgesetzt. Die Synthese erfolgte mit einer Katalysatorbelastung von 0,20 I_{Alkohol}/I_{Kat.}·h, einem Molverhältnis Ammoniak/Pentandiol von 6:1 und einer Frischgas-H₂-Menge von 300 Normlitern/I_{Kat.}·h. Das Pentandiol wurde bei der Reaktion vollständig umgesetzt und 88-90 % Selektivität bezüglich des eingesetzten Pentandiols erreicht. Das Produkt wurde am Druckgasabscheider kondensiert und für eine destillative Reinigung gesammelt.

3. Herstellung von N-Methylmorpholin

[0105] Der Druck wurde bei 20 bar (21 bar absolut), die Frischgas-Menge mit 300 NI/h Wasserstoff und das Kreisgas mit ca. 400 Drucklitern/(I_{Kat.}·h) konstant eingestellt. Es wurden Monomethylamin und Diethylenglykol getrennt verdampft und zunächst wurde vorehitzter Alkohol dem heißen Kreisgasstrom zugeführt, anschließend wurde heißes Monomethylamin über eine Druckgaspumpe in den Reaktor eingespeist. Der beladene Kreisgasstrom wurde im Rohrreaktor isotherm bei 215°C (+/- 1 °C) und 20 bar am Katalysator umgesetzt. Die Synthese erfolgte mit einer Katalysatorbelastung von 0,2-0,35 I_{Alkohol}/I_{Kat.}·h, einem Molverhältnis Alkohol/Amin von 1:1,2-1,8 und einer Frischgas-H₂-Menge von 300 Normlitern/I_{Kat.}·h. Das Diethylenglykol wurde bei der Reaktion vollständig umgesetzt und 90 % Selektivität bezüglich des eingesetzten Diethylenglykols erreicht. Das Produkt wurde am Druckgasabscheider kondensiert und für eine destillative Reinigung gesammelt.

4. Herstellung von N-Methylpiperidin

[0106] Der Druck wurde bei 20 bar (21 bar absolut), die Frischgas-Menge mit 300 NI/h Wasserstoff und das Kreisgas mit ca. 400 Drucklitern/I_{Kat.}·h konstant eingestellt. Es wurden Monomethylamin und 1,5-Pentandiol getrennt verdampft und zunächst wurde vorehitzter Alkohol dem heißen Kreisgasstrom zugeführt, anschließend wurde heißes Monomethylamin über eine Druckgaspumpe in den Reaktor eingespeist. Der beladene Kreisgasstrom wurde im Rohrreaktor isotherm bei 205°C (+/- 2°C) und 20 bar am Katalysator umgesetzt. Die Synthese erfolgte mit einer Katalysatorbelastung von 0,2-0,5 I_{Alkohol}/I_{Kat.}·h, einem Molverhältnis Monomethyla-

min/Pentandiol von 1,2-2,5:1 und einer Frischgas-H₂-Menge von 300 Normlitern/l_{Kat.}·h. Das Pentandiol wurde bei der Reaktion vollständig umgesetzt und 91-96 % Selektivität bezüglich des eingesetzten Pentandiols erreicht. Das Produkt wurde am Druckgasabscheider kondensiert und für eine destillative Reinigung gesammelt.

5. Herstellung von N,N-Dimethylethylamin

[0107] Der Druck wurde bei 20 bar (21 bar absolut), die Frischgas-Menge mit 300 NI/h Wasserstoff und das Kreisgas mit ca. 200 Drucklitern/l_{Kat.}·h konstant eingestellt. Es wurden Dimethylamin und Ethanol getrennt verdampft und zunächst wurde vorerhitzter Alkohol dem heißen Kreisgasstrom zugeführt, anschließend wurde heißes Dimethylamin über eine Druckgaspumpe in den Reaktor eingespeist. Der beladene Kreisgasstrom wurde im Rohrreaktor isotherm bei 190°C (+/- 1 °C) und 20 bar am Katalysator umgesetzt. Die Synthese erfolgte mit einer Katalysatorbelastung von 0,41 I_{Alkohol}/l_{Kat.}·h, einem Molverhältnis Ethanol/Dimethylamin von 1,7:1 und einer Frischgas-H₂-Menge von 300 Normlitern/l_{Kat.}·h. Das Dimethylamin wurde bei der Reaktion vollständig umgesetzt und 94-97 % Selektivität bezüglich des eingesetzten Ethanols erreicht. Das Produkt wurde am Druckgasabscheider kondensiert und für eine destillative Reinigung gesammelt.

6. Herstellung von Ethylpropylamin

[0108] Der Druck wurde bei 20 bar (21 bar absolut), die Frischgas-Menge mit 500 NI/h Wasserstoff und das Kreisgas mit ca. 400 Drucklitern/l_{Kat.}·h konstant eingestellt. Es wurden Ethylamin und Propanal getrennt verdampft und zunächst wurde vorerhitztes Ethylamin dem heißen Kreisgasstrom zugeführt, anschließend wurde kurz vor dem Reaktor kaltes Propanal über einen statischen Mischer in den Reaktor eingespeist. Der beladene Kreisgasstrom wurde im Rohrreaktor isotherm bei 120°C (+/- 3°C) und 20 bar am Katalysator umgesetzt. Die Synthese erfolgte mit einer Katalysatorbelastung von 0,15 I_{Propanal}/l_{Kat.}·h, einem Molverhältnis Propanal/Ethylamin von 1:2,0 und einer Frischgas-H₂-Menge von 500 Normlitern/l_{Kat.}·h. Das Propanal wurde bei der Reaktion vollständig umgesetzt und > 97 % Selektivität bezüglich des eingesetzten Propanals erreicht. Das Produkt wurde am Druckgasabscheider kondensiert und für eine destillative Reinigung gesammelt.

7. Herstellung von 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol und Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether

[0109] Der Druck wurde bei 20 bar (21 bar absolut), die Frischgas-Menge mit 300 NI/h Wasserstoff und das Kreisgas mit ca. 400 Drucklitern/l_{Kat.}·h konstant eingestellt. Es wurden Dimethylamin und Diethylenglykol getrennt verdampft und zunächst wurde vorerhitztes Diethylenglykol dem heißen Kreisgasstrom zugeführt, anschließend wurde heißes Dimethylamin über eine Druckgaspumpe in den Reaktor eingespeist. Der beladene Kreisgasstrom wurde im Rohrreaktor isotherm bei 190°C (+/- 1 °C) und 20 bar am Katalysator umgesetzt. Die Synthese erfolgte mit einer Katalysatorbelastung von 0,2 I_{Alkohol}/l_{Kat.}·h, einem Molverhältnis Diethylenglykol/Dimethylamin von 1:1,1 und einer Frischgas-H₂-Menge von 300 Normlitern/l_{Kat.}·h. Das Diethylenglykol wurde bei der Reaktion zu 90 % umgesetzt und 84 % Selektivität für 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol und Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether bezüglich des eingesetzten Diethylenglykol erreicht. Das Produkt wurde am Druckgasabscheider kondensiert und für eine destillative Reinigung gesammelt.

8. Herstellung von 2,2'-Dimorpholinodiethylether (= Dimorpholinodiglykol)

[0110] Der Druck wurde bei 16 bar absolut, die Frischgas-Menge mit 300 NI/h Wasserstoff und das Kreisgas mit ca. 300 Druckliter/(l_{Kat.}·h) konstant eingestellt. Es wurden Ammoniak und Diethylenglykol getrennt verdampft und zunächst wurde vorerhitztes Diethylenglykol dem heißen Kreisgasstrom zugeführt, anschließend wurde heißes Ammoniak über eine Druckgaspumpe in den Reaktor eingespeist. Der beladene Kreisgasstrom wurde im Rohrreaktor isotherm bei 210°C (+/- 2°C) und 16 bar am Katalysator umgesetzt. Die Synthese erfolgte mit einer Katalysatorbelastung von 0,30 I_{Alkohol}/l_{Kat.}·h, einem Molverhältnis Ammoniak/Alkohol von 3:1 und einer Frischgas-H₂-Menge von 300 Normlitern/l_{Kat.}·h. Der Alkohol wurde bei der Reaktion zu 90 % umgesetzt und 50 % Selektivität bezüglich des eingesetzten Diols erreicht. Das Produkt wurde am Druckgasabscheider kondensiert und für eine destillative Reinigung gesammelt.

[0111] Für die folgenden Beispiele 9 bis 12 wurde ein Kupfer-Katalysator der Zusammensetzung 45 Gew.-% CuO, 45 Gew.-% gamma-Al₂O₃ und 10 Gew.-% NiO (nach dessen letzter Wärmebehandlung und vor dessen Reduktion mit Wasserstoff) verwendet. Die Herstellung des Katalysators erfolgte analog Beispiel 1 der EP-A-514 692 und vor Beginn der Umsetzung wurde der Katalysator im Wasserstoffstrom bei ca. 200°C reduziert.

9. Herstellung von Monoisopropylamin

[0112] Es wurde drucklos (1 bar absolut) die Frischgas-Menge mit 500 NI/h (NI = Normliter = auf Normalbedingungen umgerechnetes Volumen) Wasserstoff konstant eingestellt. Es wurden Ammoniak und Aceton getrennt verdampft und nach dem Vermischen dem heißen Frischgasstrom zugeführt. Der beladene Gasstrom wurde im Rohrreaktor isotherm bei 120°C (+/- 4°C) und 20 bar absolut am Katalysator umgesetzt. Die Synthese erfolgte mit einer Katalysatorbelastung von $0,40 I_{\text{Alkohol}}/I_{\text{Kat.}} \cdot \text{h}$, einem Molverhältnis Ammoniak/Aceton von 3:1, einer Kreisgasmenge von 4,2 Nm³/h und einer Frischgas-H₂-Menge von 500 Normlitern/ $I_{\text{Kat.}} \cdot \text{h}$. Das Aceton wurde bei der Reaktion vollständig umgesetzt und 90 % Selektivität bezüglich des eingesetzten Cyclohexanons erreicht. Das Produkt wurde am Wasserkühler kondensiert und für eine destillative Reinigung gesammelt.

10. Herstellung von Piperidin

[0113] Der Druck wurde bei 20 bar (21 bar absolut), die Frischgas-Menge mit 300 NI/h Wasserstoff und das Kreisgas mit ca. 8,4 Nm³/h konstant eingestellt. Es wurden Ammoniak und 1,5-Pentandiol getrennt verdampft und zunächst wird vorerhitzter Alkohol dem heißen Kreisgasstrom zugeführt, anschließend wurde heißes Ammoniak über eine Druckgaspumpe in den Reaktor eingespeist. Der beladene Kreisgasstrom wurde im Rohrreaktor isotherm bei 210°C (+/- 2°C) und 20 bar am Katalysator umgesetzt. Die Synthese erfolgte mit einer Katalysatorbelastung von $0,40 I_{\text{Alkohol}}/I_{\text{Kat.}} \cdot \text{h}$, einem Molverhältnis Ammoniak/Pentandiol von 8:1 und einer Frischgas-H₂-Menge von 300 Normlitern/ $I_{\text{Kat.}} \cdot \text{h}$. Das Pentandiol wurde bei der Reaktion vollständig umgesetzt und 95 Selektivität bezüglich des eingesetzten Pentandiols erreicht. Das Produkt wurde am Druckgasabscheider kondensiert und für eine destillative Reinigung gesammelt.

11. Herstellung von R-/S-MOIPA (Racemat) (= 1-Methoxy-2-aminopropan)

[0114] Der Druck wurde bei 16 bar absolut, die Frischgas-Menge mit 300 NI/h Wasserstoff und das Kreisgas mit ca. 400 Druckliter/($I_{\text{Kat.}} \cdot \text{h}$) konstant eingestellt. Es wurden Ammoniak und 1-Methoxy-2-propanol getrennt verdampft und zunächst wird vorerhitzter Alkohol dem heißen Kreisgasstrom zugeführt, anschließend wurde heißes Ammoniak über eine Druckgaspumpe in den Reaktor eingespeist. Der beladene Kreisgasstrom wurde im Rohrreaktor isotherm bei 195°C (+/- 1°C) und 16 bar am Katalysator umgesetzt. Die Synthese erfolgte mit einer Katalysatorbelastung von $0,25 I_{\text{Alkohol}}/I_{\text{Kat.}} \cdot \text{h}$, einem Molverhältnis Ammoniak/Alkohol von 10:1 und einer Frischgas-H₂-Menge von 300 Normlitern/ $I_{\text{Kat.}} \cdot \text{h}$. Der Alkohol wurde bei der Reaktion zu 99,5 %, also fast vollständig umgesetzt und 94 % Selektivität bezüglich des eingesetzten Alkohols erreicht. Das Produkt wurde am Druckgasabscheider kondensiert und für eine destillative Reinigung gesammelt.

12. Herstellung von Morpholin

[0115] Der Druck wurde bei 11 bar absolut, die Frischgas-Menge mit 200 NI/h Wasserstoff und das Kreisgas mit ca. 400 Druckliter/($I_{\text{Kat.}} \cdot \text{h}$) konstant eingestellt. Es wurden Ammoniak und Diethylenglykol getrennt verdampft und zunächst wird vorerhitztes Diethylenglykol dem heißen Kreisgasstrom zugeführt, anschließend wurde heißes Ammoniak über eine Druckgaspumpe in den Reaktor eingespeist. Der beladene Kreisgasstrom wurde im Rohrreaktor isotherm bei 210°C (+/- 2°C) und 11 bar am Katalysator umgesetzt. Die Synthese erfolgte mit einer Katalysatorbelastung von $0,30 I_{\text{Alkohol}}/I_{\text{Kat.}} \cdot \text{h}$, einem Molverhältnis Ammoniak/Alkohol von 10:1 und einer Frischgas-H₂-Menge von 200 Normlitern/ $I_{\text{Kat.}} \cdot \text{h}$. Der Alkohol wurde bei der Reaktion zu größer 97 % umgesetzt und größer 97 % Selektivität bezüglich des eingesetzten Diols erreicht. Das Produkt wurde am Druckgasabscheider kondensiert und für eine destillative Reinigung gesammelt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und einer Stickstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 300°C in Gegenwart eines kupferhaltigen Katalysators, **dadurch gekennzeichnet**, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff 20 bis 85 Gew.-% Aluminiumoxid (Al₂O₃), Zirkoniumdioxid (ZrO₂), Titandioxid (TiO₂) und/oder Siliziumdioxid (SiO₂), 1 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, 0 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Magnesiums, berechnet als MgO, sauerstoffhaltige Verbindungen des Chroms, berechnet als Cr₂O₃, sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinks, berechnet als ZnO, sauerstoffhaltige Verbindungen des Bariums, berechnet als BaO, und/oder sauerstoffhaltige Verbindungen des Calciums, berechnet als CaO, und

weniger als 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, bezogen auf die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, enthält und die Umsetzung in der Gasphase isotherm in einem Rohrreaktor erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung isotherm, mit einer Temperaturabweichung von maximal $\pm 8^{\circ}\text{C}$ erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung isotherm, mit einer Temperaturabweichung von maximal $\pm 5^{\circ}\text{C}$ erfolgt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung im Rohrreaktor bei einer Kreisgasfahrweise erfolgt.

5. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Kreisgasmenge im Bereich von 40 bis 1500 m^3 (bei Betriebsdruck)/[m^3 Katalysator (Schüttvolumen)·h] liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kreisgasmenge im Bereich von 100 bis 700 m^3 (bei Betriebsdruck)/[m^3 Katalysator (Schüttvolumen)·h] liegt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem Rohrbündelreaktor oder in einer Monostranganlage erfolgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einem Absolutdruck im Bereich von 1 bis 300 bar durchführt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperierung des Reaktorrohrs von außen mit einem Ölstrom oder einer Salzschnmelze erfolgt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Kreisgas mindestens 10 Vol.-% Wasserstoff (H_2) enthält.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff weniger als 25 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, bezogen auf die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, enthält.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff weniger als 20 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, bezogen auf die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, enthält.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff 30 bis 75 Gew.-% Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zirkoniumdioxid (ZrO_2), Titandioxid (TiO_2) und/oder Siliziumdioxid (SiO_2), 5 bis 60 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, und 0 bis 20 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Magnesiums, berechnet als MgO, sauerstoffhaltige Verbindungen des Chroms, berechnet als Cr_2O_3 , sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinks, berechnet als ZnO, sauerstoffhaltige Verbindungen des Bariums, berechnet als BaO, und/oder sauerstoffhaltige Verbindungen des Calciums, berechnet als CaO, enthält.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Morpholin und/oder 2,2'-Dimorpholinodiethylether durch Umsetzung von Diethylenglykol (DEG) mit Ammoniak.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von N,N-Di(C_{1-4} -alkyl)cyclohexylamin durch Umsetzung von Cyclohexanon und/oder Cyclohexanol mit Di(C_{1-4} -alkyl)amin.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Piperidin durch Umsetzung von 1,5-Pentandiol mit Ammoniak.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Pyrrolidin durch Umsetzung von 1,4-Butandiol mit Ammoniak.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Hexamethylenimin durch Umsetzung von 1,6-Hexandiol mit Ammoniak.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von N-(C₁₋₄-alkyl)morpholin durch Umsetzung von Diethylenglykol mit Mono(C₁₋₄-alkyl)amin.
20. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch zur Herstellung von N-Ethylmorpholin.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von N-(C₁₋₄-alkyl)piperidin durch Umsetzung von 1,5-Pentandiol mit Mono(C₁₋₄-alkyl)amin.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von N,N-Dimethylethylamin durch Umsetzung von Ethanol mit Dimethylamin.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von N,N-Dimethyl-N-propylamin durch Umsetzung von n-Propanol und/oder Propanal mit Dimethylamin (DMA).
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von N,N-Dimethyl-N-isopropylamin durch Umsetzung von i-Propanol und/oder Aceton mit DMA.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von N,N-Dimethyl-N-(n-butyl)amin durch Umsetzung von 1-Butanol und/oder Butanal mit DMA.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von N,N-Dimethyl-N-(iso-butyl)amin durch Umsetzung von i-Butanol und/oder i-Butanal mit DMA.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von N,N-Dimethyl-N-(2-butyl)amin durch Umsetzung von 2-Butanol und/oder Butanon mit DMA.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Ethylpropylamin durch Umsetzung von n-Propanol und/oder Propanal mit Monoethylamin.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von 2-(2-Di(C₁₋₄-alkyl)aminoethoxy)ethanol und/oder Bis(2-di(C₁₋₄-alkyl)aminoethyl)ether durch Umsetzung von Diethylenglykol mit Di(C₁₋₄-alkyl)amin.
30. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von Piperazin durch Umsetzung von Aminoethylethanolamin (AEEA) mit Ammoniak.
31. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von 1,2-Ethylendiamin (EDA), Diethylentriamin (DETA) und/oder Piperazin (PIP) durch Umsetzung von Monoethylenglykol (MEG) mit Ammoniak.
32. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von 1,8-Diamino-3,6-dioxa-octan und/oder 1-Amino-8-hydroxy-3,6-dioxa-octan durch Umsetzung von Triethylenglykol (TEG) mit Ammoniak.
33. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung von 1-Methoxy-2-propylamin (1-Methoxy-isopropylamin, MOIPA) durch Umsetzung von 1-Methoxy-2-propanol mit Ammoniak.
34. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminkomponente (Stickstoffverbindung) in der 0,90- bis 100-fachen molaren Menge bezogen auf den/das eingesetzte/n Alkohol, Aldehyd und/oder Keton eingesetzt wird.
35. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminkomponente (Stickstoffverbindung) in der 1,0- bis 10-fachen molaren Menge bezogen auf den/das eingesetzte/n Alkohol, Aldehyd und/oder Keton eingesetzt wird.
36. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Reaktor als Festbett angeordnet ist.

37. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den Alkohol, Aldehyd und/oder das Keton als wässrige Lösung einsetzt.

38. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den Ammoniak, das primäre oder sekundäre Amin als wässrige Lösung einsetzt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen