

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143333 B

- (21) Ansøgning nr. 6130/73 (51) Int.Cl.<sup>3</sup> C 07 C 85/06  
(22) Indleveringsdag 13. nov. 1973  
(24) Løbedag 13. nov. 1973  
(41) Alm. tilgængelig 15. maj 1974  
(44) Fremlagt 10. aug. 1981  
(86) International ansøgning nr. -  
(86) International indleveringsdag -  
(85) Videreførelsesdag -  
(62) Stamansøgning nr. -  
(30) Prioritet 14. nov. 1972, 2255701, DE

(71) Ansøger HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, 6230 Frankfurt (Main) 80, DE.

(72) Opfinder Heinz Mueller, DE: Engelbert Kreml, DE.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

- (54) Fremgangsmåde til fremstilling  
af sekundære aliphatiske amine  
ner ud fra primære alkoholer  
og ammoniak.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af sekundære aliphatiske aminer, hvis aliphatiske kæder indeholder 7 til 24 carbonatomer, og kan være mættede eller umættede, lige-kædede eller forgrenede, ved omsætning af de tilsvarende primære alkoholer i flydende fase med ammoniak i nærværelse af hydrogen og nikkel- eller cobalthydrogenerings-dehydrogeneringskatalysatorer, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at volumenforholdet mellem ammoniak og hydrogen i middel over den samlede reaktions-tid andrager fra 80:20 til 20:80, at der opretholdes en mindste hastighed af ammoniak og hydrogen tilsammen på 50 liter/time og /kg alkohol, især 150 til 300 liter/time og /kg alkohol, at om-

sætningen gennemføres ved en temperatur på 120 til 250°C, fortrinsvis 160 til 210°C, og et tryk på 0,5 til 6 ata, fortrinsvis 0,9 til 1,5 ata, og at det dannede vand fjernes med gasstrømmen.

Det er kendt at omdanne alkoholer til aminer ved aminolyse med ammoniak alene eller med ammoniak og hydrogen. Ifølge ældre kendte fremgangsmåder arbejdes kontinuerligt med dehydratiserings-kontaktkatalysatorer som aluminiumoxid i gasfasen og fortrinsvis ved atmosfæretryk. Ved nyere fremgangsmåder anvendes hydrogenerings-dehydrogeneringskatalysatorer som f.eks. nikkel- og cobaltkontakt-katalysatorer, og der arbejdes i flydende fase ved fra atmosfæretryk og op til 300 ato (se Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", 1957, bind 11/1, nitrogenforbindelser II, aminer, tabel 15, s. 118, og tabel 18, s. 130, endvidere tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.950.604).

Af de kendte offentliggørelser fremgår det, at den trykløse aminolyse af de højere alkoholer i almindelighed fører til blandinger af primære, sekundære og tertiære aminer. Processen kan også styres således, at der især dannes tertiære aminer. Aminolysen af de højere alkoholer med henblik på dannelsen af især sekundære aminer ved lavt tryk, henholdsvis atmosfæretryk eller let undertryk, er derimod ikke kendt.

Ifølge USA-patentskrift nr. 2.078.922, eksempel 3, giver octadecylalkohol ved omsætning med ammoniak på aluminiumoxid i gasfase ved atmosfæretryk og 360°C ved en omsætning på kun 45% en blanding af mono-, di-, og trioctadecylamin. Af eksempel 1 i USA-patentskrift nr. 2.953.601 fremgår det, at den trykløse aminolyse i gasfasen allerede ved isooctylalkohol ikke mere forløber ordnet. Omsætningen er nu kun 10%; ved siden af dannes carbonhydrider og aldehyder. Også i Ullmans "Enzyklopädie der technischen Chemie", 3. oplag, 1953, bind 3, s. 454, siges der med hensyn til ombytning af aliphatiske hydroxygrupper med aminogruupper:

"For højere alkoholer bliver gasfasefremgangsmåden! uøkonomisk på grund af sidereaktioner (alkendannelse, dehydrogeneringer, harpiksdannelser)."

Til fremstillingen i stor teknisk målestok af sekundære aliphatiske aminer er gasfasefremgangsmåden derfor gået ud. Den trykløse aminolyse af højere alkoholer med ammoniak i tilstedeværelse af hydrogenerings-dehydrogeneringskontaktkatalysatorer giver ifølge

USA-patentskrift nr. 3.223.734 med laurylalkohol på Raney-nikkel ved 165°C en blanding af 17% primære, 22% sekundære og 31% tertiære aminer. Omsætningen, beregnet på alkohol, andrager 70%. Heraf fremgår det, at der ved en sådan reaktionsmåde fortrinsvis opstår tertiære og ikke sekundære aminer.

Den trykløse aminolyse af de højere alkoholer har derfor indtil nu kun kunnet udnyttes på økonomisk måde for tertiære aminer. Således kan der ifølge tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.050.866 fremstilles tertiære aminer af primære alkoholer med 5 til 20-C-atomer i en tottrinsproces, hvor alkoholen i første trin amineres med ammoniak i nærværelse af hydrogenerings-dehydrogeneringskatalysatorer ved atmosfæretryk. Ved anvendelse af isononylalkohol fås f.eks. en blanding af 10% restalkohol, 19% di-isononylamin og 62% tri-isononylamin. I et andet eksempel fås 14% restalkohol, 0,5% primær, 25% sekundær og 59% tertiær isononylamin. Disse blandinger omdannes derefter i andet trin uden ammoniak til en blanding med højt indhold af tri-isononylamin ved gasning med hydrogen. Også denne fremgangsmåde viser, at tertiære og ikke sekundære aminer dominerer i begge tilfælde. Det samme resultat fremgår også af det allerede omtalte USA-patentskrift nr. 2.953.601.

Ifølge dette omsættes alkoholer med 5 til 13 C-atomer med ammoniak på en hydrogenerings-dehydrogeneringskatalysator i et trykområde fra atmosfæretryk indtil 7 ato. Foruden de foretrukne tertiære trialkylaminer fås ifølge USA-patentskrift nr. 2.953.601 blandt andet også tertiære hydroxyaminer som f.eks. dioctyl-hydroxyoctylaminer.

Til fremstilling af de højere sekundære aminer af de tilsvarende primære alkoholer kendes ingen økonomisk gennemførelse af aminolysen i trykområdet fra atmosfæretryk til 5 ato. Ganske vist eksisterer der for sekundære aminer nogle andre aminolyse-fremgangsmåder, der til dels er meget kostbare, giver utilfredsstillende udbytter eller en ufuldstændig omsætning. USA-patentskrift nr. 2.636.902 angår fremstillingen af aminer ud fra alkoholer med 2 til 12 C-atomer ved 140 til 230°C og 10 til 25 ato med ammoniak og hydrogen på en "forminate hydrogenating"-katalysator af metaller fra VIII. gruppe i det periodiske system. For højere aminer, som dem der beskrives i dette patentskrift, omsættes i et enkelt eksempel iso-

nonylalkohol (3,5,5-trimethylhexanol) med ammoniak ved et tryk på 17 ato og 200°C. Omsætningen beregnet på anvendt trimethylhexanol andrager 70%. Andelen af sekundær amin i den fremstillede aminblanding ligger ligeledes ved 70%, beregnet på isononylalkohol altså 49%. USA-patentskrift nr. 3.022.349 angår totrins-aminolysen af primære alkoholer med 2 til 10 carbonatomer i gasfase med ammoniak henholdsvis hydrogen. I det første reaktionstrin omdannes f.eks. 2-ethylhexanol på en reduceret kobberkontaktkatalysator med ammoniak ved 260°C i en mængde på ca. 31% til den tilsvarende sekundære amin og i en mængde på 44% til nitrilet. I en anden converter sker derefter ved 150 til 250°C hydrogeneringen med hydrogen på en nikkelkontaktkatalysator til en aminblanding, der ved siden af primær og tertiær amin indeholder 68% di-(2-ethylhexyl)amin og 6% restnitril. Ifølge USA-patentskrift nr. 3.080.424 fås primære aminer ved siden af de sekundære med 6 til 16 C-atomer, når aluminiumalkoxider af de tilsvarende alkoholer omsættes med mindst et mol ammoniak pr. mol alkohol ved 200 til 350°C i nærværelse af et opløsningsmiddel som f.eks. benzin. Ved samtidig tilstedeværelse af aluminiumchlorid øges det samlede udbytte, og der opstår overvejende sekundære aminer.

Tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.950.604 angår en fremgangsmåde til fremstilling af aminer ud fra alkoholer og ammoniak eller aminer i nærværelse af hydrogen og en cobaltholdig fixed bed-kontaktkatalysator. I patentkravet findes ganske vist ingen angivelser af reaktionsbetingelserne såsom tryk og temperatur; kun i beskrivelsen nævnes et tryk på 10 ato. I alle otte eksempler sker reaktionen dog ved 300 ato. I eksemplerne 6 og 7 er blandt andet beskrevet den hydrogenerende aminolyse af stearylalkohol ved 300 ato og en gennemstrømning på 150 g/liter/time og 215°C, der fører til en blanding af 69% primær amin, 3% mellemløb og 27% sekundær amin; tertiær amin nævnes ikke. Ifølge eksempel 7 hydrogeneres denne aminblanding endnu en gang under de samme betingelser aminerende i et andet højtrykstrin under tilsætning af en lige så stor mængde stearylalkohol. Volumen-tids-udbyttet falder herved til 75 g/liter/time. Den herved fremkomne vandfrie amin indeholder 19% stearylamin, 4% mellemløb og 76% distearylamin, tertiær amin nævnes igen ikke.

Tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.493.781 beskæftiger sig udførligt med aminolysen af sekundære alkoholer med ammoniak under atmosfæretryk på nikkel-cobalt- og kobberchromit-katalysatorer. Af sammenligningsforsøg med octanol-1 og octanol-2 sluttes på grund af den lave omsætningsgrad på kun 16% for octanol-1 og 72% for octanol-2, at "ammoniak under betingelserne i fremgangsmåden ifølge opfindelsen ikke reagerer med primære alkoholer på virksom måde". Den i det nævnte tyske offentliggørelsesskrift omhandlede aminolyse-fremgangsmåde angår derfor kun sekundære alkoholer.

Imod udsagnet i tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.950.604, ifølge hvilket det for at opnå højere andele af sekundær amin er nødvendigt at udføre aminolysen i en totrinsproces ved 300 ato, og imod konstateringerne i tysk offentliggørelsesskrift nr. 1. 493.781, at primære alkoholer ved atmosfæretryk på hydrogenerings-dehydrogeneringskatalysatorer kun kan omsættes til aminer i meget moderat grad, har det nu vist sig, at højere sekundære aminer kan fremstilles på yderst økonomisk måde i højt udbytte af de tilsvarende primære alkoholer ved en ettrinsfremgangsmåde som angivet i krav 1.

Som bekendt indledes aminolysen af alkoholer med ammoniak på hydrogenerings-dehydrogeneringskatalysatorer med en dehydrogenering, og det antages, at dehydrogeneringshydrogenet straks forbruges igen ved en påfølgende hydrogeneringsproces. Det har nu vist sig, at under betingelserne ifølge den foreliggende opfindelse udnyttes dehydrogeneringshydrogenet kun i et lukket system til omsætningen til sekundære aminer. I et åbent system går det i vidt omfang tabt.

De til gennemførelse af den her omhandlede fremgangsmåde nødvendige udgangsstoffer er ligekædede og/eller forgrenede, mættede og/eller umættede, primære alkoholer med 7 til 24 C-atomer som f.eks. octanol-1, 2-ethylhexanol, isooctylalkohol, isononylalkohol, laurylalkohol, isotridecylalkohol, oleylalkohol, stearylalkohol, endvidere blandinger af disse alkoholer, særlig dem, der fremkommer ved hydrogenering af naturligt forekommende fedtsyrer eller disses estere, f.eks. talgfedtalkohol og palmekernfedtalkoholer. Meget egnede er desuden de billige ethylen-opbygnings-alko-

holer fra Ziegler-processen, der giver mættede, primære alkoholer med indtil 24 carbonatomer. Også mere eller mindre forgrenede alkoholer som dem, der fremkommer af ligekædede og forgrenede alkener ved de forskellige oxoprocesser og den ud fra isononylaldehyd tilgængelige iso-octadecylalkohol er egnede udgangsprodukter til den her omhandlede fremstilling af sekundære aminer.

Nikkelkontaktkatalysatorer både i form af de aktive Raney-typer og foreliggende i korn- eller pulverform med eller uden bæremateriale kommer på tale som hydrogenerings-dehydrogeneringskatalysatorer. Egnede er endvidere de tilsvarende cobaltkontaktkatalysatorer og katalysatorer blandet af nikkel og cobalt eventuelt med kobber, såvel som meget komplekse kontaktkatalysatorer, f.eks. af kobber og chrom, med tilblanding af alkalier, barium og andre metaller. Særlig egnede til den her omhandlede proces er nikkel- og cobaltkontaktkatalysatorer af vidt forskellig art med eller uden tilblanding af andre metaller, bærere og aktivatorer.

En foretrukken udførelsesform for den her omhandlede fremgangsmåde består i, at ammoniak og hydrogen ved 180 til 200°C under god omrøring ledes igennem en kolbe med alkohol og katalysator, f.eks. stearylalkohol og Raney-nikkel. Denne udførelsesform betegnes som den såkaldte "åbne" reaktionsmåde. Ved en sådan gennemførelse af aminolysen er det på grund af det delvise tab af dehydrogenerings-hydrogen nødvendigt også at tilføre systemet hydrogen sammen med ammoniakken for at opnå et højt udbytte af sekundær amin. Her er det ikke så afgørende, at hydrogenet tilføres straks ved begyndende tilførsel af ammoniak. Det kan også tilføres i løbet af reaktionen, dog bør hydrogentilførslen påbegyndes, når ca. 1/4 af den samlede reaktionstid, der andrager ca. 3 til 4 timer, er forløbet. Efter ca. 2 timer er den egentlige aminering forbi, og det er da fordelagtigt at tilføre hydrogen alene for at fuldende hydrogeneringen. Den "åbne" reaktionsmåde for aminolysen kan enklest gennemføres, hvis man fra reaktionens start til slut arbejder med et konstant ammoniak-hydrogen-forhold. Det har vist sig, at et volumenforhold på 50:50 mellem ammoniak og hydrogen er gunstigt. Der kan også arbejdes med variable volumenforhold mellem  $\text{NH}_3$  og  $\text{H}_2$ . Som nævnt skal der anvendes forhold på fra 80:20 til 20:80 integreret over hele reaktionstiden, idet reaktionen også kan startes med ren ammoniak, og hydrogenet tilføres på et bestemt senere tidspunkt i en til disse forhold svarende mængde.

For at reaktionen kan gennemføres sikkert er det nødvendigt, at både ammoniak og hydrogen er til stede i tilstrækkelige mængder. Den lavere grænse herfor er 50 liter gas pr. time og kg alkohol. Oftere begrænses gasmængden overvejende af teknikken ved fremgangsmåden og af omkostningerne. Således er gashastigheder på mere end 1000 liter/time og kg alkohol, f.eks. 1200 liter/time og kg, helt igennem praktiserbare. Dog må hastigheden ikke være så stor, at partialtrykket af den tilstedeværende alkohol sænkes så meget, at den nødvendige temperatur for reaktionen ikke nås, og/eller at alkoholen i stort omfang rives med over i forlaget. I de fleste tilfælde har gasmængder på 150 til 300 liter/kg alkohol vist sig særlig fordelagtige såvel for lavere alkoholer med ca. 8 C-atomer som for højere alkoholer med f.eks. 24 C-atomer ved en reaktionstid på 2 til 4 timer.

Det er afgørende for aminolysen til sekundære aminer, at der ikke gås ned under mindstegasmængderne, da der derved er fare for, at den tertiære andel stiger over det tilladelige. Det er også ved et for stærkt fald i gasmængderne meget vanskeligt særlig hen imod slutningen af omsætningen at bestemme det endepunkt, hvor indholdet af sekundær amin er optimalt. I disse tilfælde vil den dannede, sekundære amin nemlig relativt hurtigt reagere med sig selv, nemlig til tertiære aminer og ikke-aminiske sideprodukter, f.eks. carbonhydrider, nitriler og andre spaltningsprodukter. Hvis der allerede ved reaktionens start er for lidt ammoniak henholdsvis ammoniak i blanding med hydrogen til stede, kan de allerede dannede, sekundære aminer også reagere med den tilstedeværende alkohol og de dannede primære aminer under dannelse af de uønskede tertiære aminer.

Tilfældet med en for ringe mængde ammoniak foreligger åbenbart, i det allerede omtalte USA-patentskrift nr. 2.953.601. Skønt det dér ligeledes er højere alkoholer nemlig iso-C<sub>8</sub>-alkohol og iso-C<sub>13</sub>-alkohol, der underkastes trykløs aminolyse med ammoniak og Raney-nikkel i flydende fase ved 165 til 190°C, fås fortrinsvis tertiære aminer. Dertil kommer endvidere den ulempe, at denne fremgangsmåde gennemføres uden ekstra hydrogen. Man er altså henvist til dehydrogeneringshydrogenet, der - som det allerede er anført ovenfor - i vidt omfang går tabt ved den der beskrevne "åbne" reaktionsmåde. Den her omhandlede foretrukne dannelse af sekundære aminer er derfor udelukket ifølge denne kendte fremgangsmåde.

Ved sammenligning af eksempel 3 i USA-patentskrift nr. 2.953.601 med eksempel 1 i den her omhandlede fremgangsmåde findes for isooctylamin følgende amin-sammensætning:

|                  | USA-patentskrift<br>nr. 2.953.601,<br>eksempel 3 | Det her omhandlede<br>eksempel 1 |
|------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------|
| isooctylamin     | ---                                              | 4%                               |
| di-isooctylamin  | 20%                                              | 85%                              |
| tri-isooctylamin | 65%                                              | 8%                               |
| biprodukter      | 15%                                              | 3%                               |

Foruden den ringe dannelse af sekundær amin kan hydrogen- og ammoniakunderskuddet ifølge USA-patentskrift nr. 2.953.601 også erkendes ved, at der ved siden af tri-isooctylamin ved kondensation af aldehyder også opstår tertiære aminer med hydroxylgrupper, der ligesom den oprindeligt anvendte alkohol undergår uordnet aminolyse. I modsætning hertil kan det ifølge nærværende opfindelse fastslås, at der ved rettidig og tilstrækkelig tilførsel af ammoniak og hydrogen ingen hydroxyaminer dannes.

Hydrogenets store betydning kan påvises ved to sammenligningsforsøg:

I det første forsøg underkastes stearylalkohol aminolyse med 200 liter ammoniak pr. time og kg alkohol ved 180 til 200°C i nærværelse af 2% Raney-nikkel. Derved opstår kun 12% sekundær stearylamin og 35% neutralbestanddele, der overvejende er nitriler. Hvis der i det andet forsøg arbejdes med ammoniak og hydrogen, optræder der ikke nitriler; ved siden af 3,5% andre neutralbestanddele andrager udbyttet af sekundær distearylamin 88%.

Disse forsøg viser, at processen ifølge USA-patentskrift nr. 2.953.601, der angår den trykløse aminolyse af alkoholer med 5 til 13 C-atomer, også er uegnet til fremstilling af sekundære aminer med mere end 13 C-atomer af de tilsvarende alkoholer.

Til fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der giver sekundære aminer i højt udbytte, kan anvendes både relativt kortkædede, f.eks. C<sub>7</sub>-alkoholer, og langkædede, f.eks. C<sub>24</sub>-alkoholer. Dog er det hensigtsmæssigt at omsætte de kortkædede alkoholer med 7 til 11 C-atomer på noget anderledes kontaktkatalysator og under andre reaktionsbetingelser end de langkædede, hvis der ønskes de samme høje indhold af sekundære aminer. De kortkædede alkoholer er mere reaktive end de langkædede.

tionsdygtige og behandles derfor hensigtsmæssigt med mere inaktive hydrogenerings-dehydrogeneringskatalysatorer end de træge langkædede alkoholer med 16 til 24 C-atomer. Som tommelfingerregel kan siges, at produktet af den tilstedeværende alkohols reaktivitet og aktiviteten af kontaktkatalysatoren bør være nogenlunde konstant. F.eks. egner en højaktiv Raney-nikkel-suspension sig til stearylalkohol og en mere inaktiv nikkelpulver-kontaktkatalysator til octanol. De vanddækkede Raney-nikkelkontaktkatalysatorer kan uden ulempe for reaktionsforløbet anvendes i den oprindelige fugtige tilstand.

Den nødvendige mængde kontaktkatalysator pr. enkeltansats andrager 2 til 3% beregnet på alkohol. For de relativt kortkædede  $C_7$ - til  $C_{11}$ -alkoholer, der fordelagtigt behandles med mere inaktive kontaktkatalysatorer, har det vist sig fordelagtigt at anvende ca. 5% kontaktkatalysator. Ved genanvendelse af 90 til 95%, af den forbrugte kontaktkatalysator og tilsætning af noget frisk katalysator til hver ny charge fås ved vedvarende drift et forbrug af kontaktkatalysator - afhængig af alkoholkvaliteten og katalysatoren - på 0,1 til 0,3% beregnet på vægten af alkoholen.

Den optimale reaktionstemperatur for aminolysen afhænger af katalysatorens aktivitet og alkoholens reaktivitet, der igen afhænger af kædelængde og konstitution. Det har vist sig fordelagtigt at afstemme begge dele således i forhold til hinanden, at reaktionen forløber ved 190 til 200°C. For  $C_7$ - til  $C_{11}$ -alkoholerne kan denne temperatur ikke indstilles fra begyndelsen, fordi kogepunkterne af disse relativt lavt kogende alkoholer i nærværelse af den optimalt nødvendige mængde ammoniak og hydrogen falder til 140 til 150°C. Det er derfor passende i begyndelsen at anvende forholdsvis ringe gasmængder, f.eks. ved 120°C at begynde med 50 liter gas pr. time og kg  $C_7$ -alkohol og vente med forøgelsen, til kogepunktstemperaturen på grund af den løbende dannelselse af de sekundære aminer og deres forprodukter stiger. Der kan også straks begyndes med den optimale gasmængde ved temperaturer omkring 120°C, hvorefter temperaturen langsomt hæves. Ifølge denne reaktionsmåde nås for en  $C_7$ -alkohol den tilstræbte reaktionstemperatur på 190 til 200°C mellem 1/2 og 1 time senere end for højt-kogende alkoholer. Den over kogepunktet liggende reaktionstemperatur kan også indstilles ved, at der i begyndelsen arbejdes ved et noget øget tryk f.eks. 0,5 til 1 ato. For stearylalkohol kan den optimale temperatur på 190 til 200°C derimod indstilles straks og uden særlige foranstaltninger.

Et mål for, hvornår den egentlige amineringsreaktion er slut, er den udskilte vandmængde, der samles i et forlag som ammoniakvand. Særlig for de lavere alcoholer vedkommende udskilles der sammen med reaktionsvandet også letflygtige organiske bestanddele som endnu ikke omsat alkohol og primære aminer. Ved påsætning af en kolonne kan overførslen af de organiske produkter formindskes. Efter adskillelse fra vandet tilbageføres de kontinuerligt eller diskontinuerligt til reaktionsbeholderen. I den her omhandlede proces er den målte vandmængde praktisk talt identisk med den teoretisk mulige, for det første fordi alkoholen omsættes fuldstændig, for det andet fordi der på grund af den store ammoniak-hydrogen-tilførsel ikke sker sekundære kondensationer til hydroxyaminer, hvilket i forhold til teorien ville give et vandunderskud.

Den vidtgående fjernelse af det dannede reaktionsvand fra reaktionsmaterialet skal bemærkes. Det fjernes som vanddamp af de varme gasser ammoniak og hydrogen enten direkte eller via en nedadrettet køler. Gasblandingen af ammoniak og hydrogen kan delvis også indeholde inerte gasser som  $N_2$  og/eller  $CH_4$ , men også umættet vanddamp.

Efter at ca. 90% af reaktionsvandet er udskilt, er det passende at sænke temperaturen til 175 til 180°C. I løbet af denne fase sker, som det har kunnet fastslås, overvejende en hydrogenering af nitrogenholdige kondensationsprodukter som Schiff-baser til sekundære aminer. I omsætningens slutfase er det derfor fordelagtigt at øge hydrogenandelen eller anvende rent hydrogen.

Reaktionstiden for en fuldstændig omsætning er ca. 2 til 4 timer. For alkoholerne  $C_7$  til  $C_{11}$ , hvor reaktionen som ovenfor beskrevet hensigtsmæssigt bringes langsomt i gang for at nå den nødvendige reaktionstemperatur, er de længere reaktionstider nødvendige.

Ifølge den foreliggende opfindelse gennemføres aminolysen af de højere alkoholer normalt ved atmosfæretryk. Dette gælder både for den "åbne" reaktionsmåde og for den "lukkede" recirkulationsgasreaktionsmåde, der senere vil blive forklaret. Ved reaktionens begyndelse kan det dog være gunstigt at indstille et vist undertryk i apparaturet; det bør dog ikke være lavere end 0,5 ata (ca. 380 mm Hg), da partialtrykkene af ammoniak og hydrogen ellers falder til for lave værdier. En for kraftig tryksækning kan endvidere sænke kogepunktet af den anvendte alkohol under reaktionstemperatu-

ren. Fordelen ved en lille trykforhøjelse ved aminolysens begyndelse med henblik på en hævnning af reaktionstemperaturen er allerede nævnt ovenfor i forbindelse med de relativt lavtkogende  $C_7$ - til  $C_{11}$ -alkoholer. Ved slutningen af reaktionen, hvor der overvejende sker en katalytisk hydrogenering, medfører trykforhøjelsen fordele med hensyn til reaktionstidsforkortelse. Slutbehandlingen sker ved tryk op til 6 ata. Om der her anvendes  $H_2$  alene eller  $H_2 + NH_3$ , afhænger af omsætningsgraden af den allerede skete aminolyse, det vil sige erstatningen af den alkoholiske OH-gruppe med nitrogen. En trykforhøjelse henimod slutningen af omsætningen er indiceret, når der er anvendt umættede alkoholer som udgangsstoffer og ønskes mere mættede sekundære aminer.

En foretrukken udførelsesform for den her omhandlede fremgangsmåde er den såkaldte "recirkulationsgas"- eller "lukkede" reaktionsmåde, ved hvilken - i modsætning til den "åbne" reaktionsmåde - ammoniak og hydrogen recirkuleres og derved praktisk talt ikke går tabt. Der opnås derfor ved lige store udbytter af sekundære aminer et væsentlig mindre forbrug af de to gasser.

Derudover har det vist sig, at det ved recirkulationsgasfremgangsmåden endog ikke er nødvendigt at tilsætte hydrogen. I modsætning til den "åbne" fremgangsmåde er hydrogenet, der stammer fra dehydrogeneringen i reaktionsprocessen, tilstrækkeligt til den her omhandlede fremstilling af sekundære aminer. Denne kendsgerning, ikke at være henvist til anvendelse af udefra kommende hydrogen, er af stor økonomisk nytte.

Af den nu følgende sammenligning fremgår fordelene ved den "lukkede" arbejdsmåde i forhold til den "åbne". Begge forsøg er gennemført med stearylalkohol som forsøgsmateriale i nærværelse af 2% Raney-nikkel ved atmosfæretryk og  $200^{\circ}C$  og 200 liter gas pr. time og kg stearylalkohol og en reaktionstid på 4 timer med ren ammoniak, altså uden tildosering af hydrogen.

Tabel

|                           | "åben" reaktionsmåde<br>100% NH <sub>3</sub> | "lukket" reaktionsmåde<br>100% NH <sub>3</sub> |
|---------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------|
| % primære aminer          | 18%                                          | 6,3%                                           |
| % sekundære aminer        | 12%                                          | 84,5%                                          |
| % tertiære aminer         | 28%                                          | 3,2%                                           |
| % aminer ialt             | 58%                                          | 94%                                            |
| % ikke-aminer             | 35%                                          | 4%                                             |
| % restalkohol             | 6%                                           | 0,5%                                           |
| Carbonyltal <sup>1)</sup> | 1,5% CO                                      | 0,25% CO                                       |

<sup>1)</sup> Carbonyltallet er et mål for mængden af de endnu tilstedeværende Schiff-baser beregnet som % CO. 1,5% CO svarer til ca. 15% maskeret primær amin og 30% sekundær amin.

Resultaterne viser igen, at den "åbne" reaktionsmåde med ammoniak alene er uegnet til fremstilling af sekundære aminer. Da partialtrykket af dehydrogeneringshydrogenet ved "recirkulationsgas"-måden dog falder løbende med den fremadskridende omsætning, hvorved den fordelagtige hydrogenering i omsætningens slutfase gøres langsommere, har det i praksis vist sig gunstigt at tilføre en vis mængde hydrogen udefra. Herved forkortes reaktionstiden, udbyttet af sekundær amin øges, og dannelsen af neutralbestanddele reduceres. Varieres f.eks. den "lukkede" reaktionsmåde ifølge ovenstående forsøg i den retning, at hydrogenpartialtrykket efter 2 til 3 timers reaktionstid øges fra 25% til 80% ved tilførsel af hydrogen udefra, opnås i stedet for 84,5% 91,6% sekundær amin. Mængden af neutralbestanddele falder fra 6% til 2,4%. Den samlede omsætning til aminer stiger fra 94% til 97,6%. Carbonyltallet, der er et mål for mængden af ikke hydrogenerede Schiff-baser, falder praktisk talt til 0, idet det daler fra 0,25% - svarende til 5% sekundær distearylamin - til 0,01%.

Den tekniske gennemførelse af denne efterbehandling med hydrogen kan f.eks. ske ved at adskille ammoniakken mere eller mindre fuldstændigt fra NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-blanding, som er taget ud af kredsløbet, f.eks. ved udfrysning eller udvaskning, og erstatte den med hydrogen.

Tegningen anskueliggør den apparatmæssige gennemførelse af "recirkulationsgas"-reaktionsmåden. Apparatet består eksempelvis

af en 100 liters beholder med omrøring med en påsat fyldlegemekolonne 2, en recirkulationsgasblæser 3 og en recirkulationsledning 4 til rundpumpning af ammoniak, hydrogen og eventuelt inerte gasser, en køler 5, en udskiller 6 for vand og letflygtige organiske bestanddele og tilføringer for  $\text{NH}_3$  7,  $\text{H}_2$  8 og eventuelt  $\text{N}_2$  9 (som skyllemiddel eller eventuelt som inert gastilsætning) og en spildgasledning 10. Opvarmning og afkøling af kedelen sker ved hjælp af en kappe 11. Fra køleren 6 fører en ledning 12 tilbage til kedelen 1, via hvilken en fra en udskilt vandig fase 13 fraskilt organisk fase 14 kan tilbageføres.

Den her omhandlede fremgangsmåde er naturligvis ikke begrænset til den beskrevne anordning.

Tegningen viser også skemaet for den ovenfor omtalte "åbne" reaktionsmåde. I dette tilfælde omgås kun recirkulationsgasblæseren, og gasserne fjernes via spildgasledningen.

Recirkulationsgasapparaturets arbejdsmåde omtales med en langkædet alkohol som eksempel. 50 kg alkohol og katalysatoren opvarmes til ca.  $120^\circ\text{C}$ , og reaktionen startes med ren ammoniak ved en rundpumpningshastighed på 10 til  $15 \text{ m}^3/\text{time}$ . I løbet af 1 time nås den krævede temperatur på  $200^\circ\text{C}$ . Reaktionsvandet føres bort med recirkulationsgassen, kondenseres i køleren 5 og udskilles i forlaget 6. Organiske bestanddele, der eventuelt går med over, føres tilbage i processen til kedelen via forbindelsesledningen 12. Det nødvendige tryk i apparaturet reguleres ved efterfyldning med  $\text{NH}_3$ . Ved slutningen af den en time lange opvarmningsperiode er ammoniakindholdet i recirkulationsgassen stadigvæk kun 30%; 70% er hydrogen, der udelukkende stammer fra dehydrogeneringen af alkoholen. Efter yderligere en til to timer er hydrogenindholdet i recirkulationsgassen faldet til ca. 25% på grund af de skete hydrogeneringer. Reaktionstemperaturen sænkes derpå til  $180^\circ\text{C}$ , og i løbet af de sidste 30 til 60 minutter kan indholdet af hydrogen i recirkulationsgassen øges tilsvarende ved tilføring af ekstra hydrogen. Hydrogenet kan med samme resultat allerede tilsættes i begyndelsen eller under forløbet af reaktionen.

Efter aminolysens afslutning filtreres kontaktkatalysatoren fra 5 til 10% af den kasseres og erstattes med ny kontaktkatalysator. Den på denne måde regenererede kontaktkatalysator går tilbage i processen. Ved 25 "recirkulations"-portioner á 50 kg andrager middelforbruget af kontaktkatalysator 0,23%.

Foruden den åbne og lukkede reaktionsmåde findes der også for den her omhandlede aminolyse kombinationer af disse fremgangsmåder. Den blandede reaktionsform foreligger ved bestemte tilfælde

af recirkulationsfremgangsmåden, når f.eks. den i apparaturet rundpumpede gas henimod slutningen af omsætningen helt eller delvis fortrænges med hydrogen, og en tilsvarende gasmængde samtidig udsluses, det vil sige der arbejdes "åbent". Den blandede metode foreligger endvidere, hvis der under recirkulationsprocessen løbende borttages en konstant gasmængde og erstattes med friskgas.

Andringen i gassammensætningen i et lukket recirkulationsgasanlæg, der for eksempel er fyldt med  $\text{NH}_3$  og  $\text{H}_2$ , kan også ske ved, at trykket øges ved tildosering af  $\text{H}_2$ , eller ved at volumenet af den cirkulerende gas øges ved at koble en reservebeholder af tilsvarende størrelse fyldt med  $\text{H}_2$  ind i recirkulationsgassystemet.

Beskrivelsen af de åbne, lukkede og blandede fremgangsmåder er foretaget med udgangspunkt i chargevis gennemførelse. Det er naturligvis også muligt at gennemføre den her omhandlede proces helt eller delvis kontinuerligt, f.eks. i et rørsystem, i flere efter hinanden indskudte reaktorer eller i kaskadeagtigt anbragte kedler. Før de nødvendige gasser  $\text{NH}_3$  og  $\text{H}_2$  ved en kaskadeprocess eller ved en anden trinreaktionsmåde kommer ind i den næste reaktor, kan det dannede eller medrevne vand allerede her fraskilles. Analogt med slutfasen i chargeprocesserne kan den sidste reaktor drives under andre betingelser. I stedet for  $200^\circ\text{C}$  og en gasblanding af  $\text{NH}_3$  og  $\text{H}_2$  kan f.eks. temperaturen i det sidste reaktionsrum holdes på  $180^\circ\text{C}$ , og der kan tilføres rent hydrogen. Den kortere reaktionstid for slutfasen i sammenligning med hovedreaktionen opnås ved den kontinuerlige proces ved, at den sidste reaktor er tilsvarende mindre.

Foruden kontakthalysatorer, der kan suspenderes og pumpes, kan der også anvendes faste korn- eller trådkontaktkatalysatorer ved den kontinuerlige proces. Det er naturligvis også muligt at have tilsvarende delvis kontinuerlige processer.

De angivelser af gassammensætning, gasmængde, tryk-temperatur og andre faktorer, der er givet for de åbne, lukkede og blandede reaktionsmåder, gælder ifølge meningen hermed altid for alle 3 udførelsesformer, endvidere også for kontinuerlige og andre fremgangsmådevarianter ifølge opfindelsen.

Ved den her omhandlede fremgangsmåde kan der opnås et udbytte af sekundære aminer på 80 til 95% afhængig af den anvendte alkohol, katalysatoren og fremgangsmådebetingelserne. Det analytiske påviselige rest-alkoholindhold ligger under 1%. Summen af neutralbestanddele er fra 1 til 5% afhængig af den anvendte alkohol og fremgangsmådebetingelserne. Farvekvantiteterne af de

fremstillede produkter er særdeles god. Der opnås iod-farvetal (bestemt ifølge iod-farveskalaen svarende til DIN 6162) på 0,5 til 1. De fremstillede sekundære aminer behøver i almindelighed ikke at blive underkastet en rensning ved adsorption eller destillation før videreførarbejdningen.

De af de primære alkoholer fremstillede sekundære aminer fra diheptylamin til di- $C_{24}$ -amin er alene eller i blanding blandt andet efterspurgt mellemprodukter for fremstillingen af kvaternære ammoniumforbindelser (med to langkædede og to kortkædede rester). Disse anvendes blandt andet som blødgøringsmidler for tekstiler (skyllemidler), som komponenter i organiske ammoniumbentoniter, som midler mod møl og som råstoffer til kosmetiske formål, især hårbehandling.

#### Eksempel 1

Forsøget udføres ved den såkaldte "åbne" reaktionsmåde i en 100 liters beholder med omrøring ifølge anordningen på tegningen. Recirkulationsgasblæseren omgås i det foreliggende tilfælde, og de overskydende gasser  $NH_3$  og  $H_2$  føres bort via spildgasledningen.

Beholderen med omrøring fyldes med 50 kg isooctylalkohol (en blanding af forgrenede  $C_8$ -alkoholer fra oxosyntesen, overvejende isomere dimethylhexanoler). Under skylning af reaktionsrummet med nitrogen tilsættes 2,5 kg Raney-nikkel-pulver ("B 213" fra firmaet DEGUSSA). Derefter lukkes beholderen. Under god omrøring og samtidig skylning med nitrogen foretages derpå opvarmningen. Ved  $120^{\circ}C$  startes tilføringen af 50 liter af en ammoniak-hydrogen-blanding med volumenforholdet 1:1 pr. time og kg alkohol. Indtil den maksimale reaktionstemperatur på ca.  $200^{\circ}C$  nås, øges gastilførslen efterhånden til 250 liter pr. time og kg. Denne tilstand nås efter 3 timer. Ved  $200^{\circ}C$  gennemledes derefter ammoniak/hydrogenblandingen i yderligere 1,5 timer. Vandudskillelsen er på dette tidspunkt praktisk talt forbi. Herefter behandles i endnu 1 time med 250 liter hydrogen pr. time og kg alkohol ved  $200^{\circ}C$ . De varme reaktionsgasser afkøles sammen med den opståede vanddamp, efter at de er kommet ud af beholderen til  $20$  til  $25^{\circ}C$  i køleren, idet vandet og de medførte organiske bestanddele kondenseres i den derefter indskudte udskiller. De i udskilleren udskilte organiske bestanddele føres kontinuerligt tilbage i beholderen. Ved reaktionens afslutning

er der udskilt 9,1 liter ammoniakvand. Efter afkøling af beholder-indholdet til 100°C filtreres kontaktkatalysatoren fra. Filtratet indeholder 42 kg amin. Analysen giver følgende værdier:

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| primær isooctylamin      | 4%    |
| sekundær di-isooctylamin | 85%   |
| tertiær tri-isooctylamin | 8%    |
| ikke-amin-bestanddele    | 3%    |
| heraf restalkohol        | <0,5% |

#### Eksempel 2

I det samme apparatur som i eksempel 1 underkastes en teknisk oleylalkohol med et iodtal på 71 aminolysen. Efter indvejning af 50 kg oleylalkohol og skylning af beholderen med nitrogen til-sættes 1,5 kg vand-fugtig Raney-nikkel-kontaktkatalysator ("B 113" fra firmaet DEGUSSA) med et nikkelindhold på ca. 70%. Herefter startes tilføringen af 240 liter ammoniak/hydrogen-blanding med et volumenforhold på 50:50 pr. time og kg alkohol. Efter 1 time nås reaktionstemperaturen på 200°C. I samme tidsrum er der kommet 1,5 liter ammoniakvand i udskilleren. Ved 200°C fortsættes aminolysen med 240 liter af samme gassammensætning som før i endnu 2,5 timer. Herunder dannes ialt 4,8 liter ammoniakvand. Umiddelbart herefter afkøles, og kontaktkatalysatoren filtreres fra ved 80 til 100°C. Udbyttet af amin er 46 kg. Analysen giver:

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| primær amin           | 3%    |
| sekundær amin         | 87%   |
| tertiær amin          | 7%    |
| ikke-amin-bestanddele | 3%    |
| heraf restalkohol     | <0,5% |

Iodtallet er 63.

#### Eksempel 3

Der gås frem som i eksempel 2, men for at spare hydrogen arbejdes der i modsætning til eksempel 2 i dette forsøg med en gasblanding af ammoniak, hydrogen og nitrogen i volumenforholdet 40:40:20 i stedet for med et ammoniak/hydrogenforhold på 50:50. Dermed ændres aminudbyttet ikke. Ved i øvrigt ens betingelser opnås følgende resultat:

|                       |      |
|-----------------------|------|
| primær amin           | 5,5% |
| sekundær amin         | 84%  |
| tertiær amin          | 6%   |
| ikke-amin-bestanddele | 4,5% |

Iodtallet er 67.

#### Eksempel 4

200 g decanol underkastes aminolysen ved den "åbne" reaktionsmåde i et glasapparat under tilsætning af 10 g stabiliseret nikkel-katalysator ("B 213" fra firmaet DEGUSSA). Apparatet består af en firehalset 500 ml kolbe med omrører, termometer, tilledningsrør for ammoniak og hydrogen og en udgangsstuds, der er direkte forbundet med et vandudskillelsesforlag. Dette er forsynet med en tilbagesvaler med et fraledningsrør.

Efter skylning med nitrogen opvarmes kolben, og ved 130°C startes tildoseringen af 20 liter ammoniak og 20 liter hydrogen pr. time under omrøring. Opvarmningen til ca. 170°C varer 100 minutter. Til opnåelse af reaktionstemperaturen på 200°C kræves endnu 1,5 timer. Ved denne temperatur fortsættes ammoniak- og hydrogentilførslen i yderligere 90 minutter. Herefter er vandudskillelsen forbi; og ammoniak-hydrogentilførslen standses, og i stedet behandles med 20 liter hydrogen i 1 time. Herefter afkøles til 80°C, og kontaktkatalysatoren filtreres fra. Udbyttet er 158 g. Det decanol, der delvis medudsluses sammen med reaktionsvandet under omsætningen, samler sig i den øverste del af udskilleren og løber kontinuerligt tilbage i reaktionskolben. Analysen giver:

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| primær monodecylamin  | 2,8%  |
| sekundær di-decylamin | 85,9% |
| tertiær tri-decylamin | 7,4%  |
| ikke-amin-bestanddele | 4,0%  |
| heraf restalkohol     | 60,5% |

#### Eksempel 5

Analogt med eksempel 4 omsættes 200 g iso-tridecylalkohol til sekundær di-(iso-C<sub>13</sub>)-amin. Som kontaktkatalysator anvendes 5,7 g vandfugtigt Raney-nikkel ("B 113" fra firmaet DEGUSSA) svarende til 4 g nikkel. Opvarmningen til 200°C under gennemledning af 20 liter ammoniak og 20 liter hydrogen pr. time sker under samme betingelser som i eksempel 4. Efter 1 time er reaktionstemperaturen på 200°C nået, ved hvilken der fortsættes i endnu 2 timer.

Derefter er vandudskillelsen forbi. Herefter efterhydrogeneres i endnu 1 time ved  $190^{\circ}\text{C}$  med 20 liter hydrogen. Efter frafiltrering af kontaktkatalysatoren fås 171 g iso-tridecylamin.

Analysen giver:

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| primær iso- $\text{C}_{13}$ -amin   | 7,4%  |
| sekundær iso- $\text{C}_{13}$ -amin | 85,6% |
| tertiær iso- $\text{C}_{13}$ -amin  | 1,9%  |
| ikke-amin-bestanddele               | 5,1%  |
| heraf restalkohol                   | <0,5% |

#### Eksempel 6

Aminolysen gennemføres i et lille recirkulationsgas-apparat af glas analogt med skemaet i figuren. I stedet for recirkulationsgasblæseren i det tekniske anlæg anvendes en slangepumpe.

Efter fyldning af reaktionskolben med 400 g stearylalkohol og 10,8 g vandfugtigt Raney-nikkel (8,0 g rent nikkel) skylles apparaturet med nitrogen og opvarmes. Ved  $100^{\circ}\text{C}$  fortrænges det tilstedeværende nitrogen med ammoniak, og omrører og recirkulationspumpe startes. Under tilførsel af ammoniak med 25 mm Hg/fortryk og bortledning af en vis mængde gas fra apparaturet nås reaktionstemperaturen på  $200^{\circ}\text{C}$  i løbet af 1/4 time. Bortledningen standses, og apparaturet forbliver i forbindelse med ammoniakforsyningsledningen. Ammoniakoptagelsen måles løbende. Recirkulationsgasmængden er 100 liter/time. Efter 3 timer er vandudskillelsen og ammoniakoptagelsen forbi. Herefter arbejdes videre i yderligere 1 time ved  $200^{\circ}\text{C}$ , idet recirkulationsgasmængden øges til 120 liter. Volumenforholdet mellem ammoniak og hydrogen i gaskredsløbet er efter 1,25 timers reaktionstid 46:54 og efter 3 timer 74:26. Efter 4 timer afkøles, og kontaktkatalysatoren filtreres fra. Udbyttet er 372 g. Analysen viser 94% omsætning til amin.

|                        |       |
|------------------------|-------|
| primær stearylamin     | 6,3%  |
| sekundær distearylamin | 84,5% |
| tertiær tristearylamin | 3,2%  |
| ikke-amin-bestanddele  | 6,0%  |

Det samme forsøg gentages i noget ændret form, idet der i den sidste fase af den 4 timer lange omsætning tilføres hydrogen udefra. Derfor udskiftes apparaturets gasindhold efter 3 timers

reaktionstid med en gasblanding af 80 vol.% hydrogen og 20 vol.-% ammoniak. Der arbejdes med denne gasblanding i 1 time under i øvrigt samme betingelser som i det foregående forsøg, nemlig ved 200°C og med 120 liter recirkulationsgas. Ved hjælp af denne forholdsregel øges omsætningen til amin til 97,6%, og udbyttet af sekundær amin øges. Aminfordelingen er følgende:

|                        |       |
|------------------------|-------|
| primær stearylamin     | 3,2%  |
| sekundær distearylamin | 91,6% |
| tertiær tristearylamin | 2,8%  |
| ikke-amin-bestanddele  | 2,4%  |

#### Eksempel 7

I en 100 liters beholder med omrøring fra recirkulationsgas-apparatet på tegningen fyldes 50 kg smeltet myristylalkohol (tetradecanol). Der skyles med nitrogen under indkobling af recirkulationsgasblæseren. Indvejningen af kontaktkatalysatoren og opvarmningen foregår som i eksempel 1. Som kontaktkatalysator anvendes en nikkelpulver-kontaktkatalysator på en bærer ("RCH Nickel-kontakt 55/5" fra Ruhrchemie), hvoraf der anvendes 1,2 kg. Efter fortrængning af nitrogenet med ammoniak indstilles recirkulationsgasblæseren ved 120°C på 12 m<sup>3</sup>/time. Efter 1 time er den krævede reaktionstemperatur på 200°C nået; trykket i apparaturet holdes omkring atmosfæretryk ved tildosering af NH<sub>3</sub> via en ventil, der kan holde konstant tryk. Ved 12 m<sup>3</sup> recirkulationsgas pr. time og 200°C fortsættes omsætningen, indtil ca. 90% (= 4,2 liter) af reaktionsvandet foreligger i udskilleren i form af koncentreret ammoniakvand. Dette nås efter 2 timer. På dette tidspunkt erstattes recirkulationsgassen med en blanding af H<sub>2</sub> og NH<sub>3</sub> i volumenforholdet 5:2. Samtidig sænkes temperaturen til 180 til 190°C, og der arbejdes videre i yderligere 1 time med 12 m<sup>3</sup> recirkulationsgas. Herefter er vandudskillelsen og omsætningen forbi. Nu afkøles der, og kontaktkatalysatoren frafiltreres. Udbytte 44,5 kg, omsætning til amin 95%. Analyseresultater:

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| Primær amin           | 4%  |
| sekundær amin         | 86% |
| tertiær amin          | 5%  |
| ikke-amin-bestanddele | 5%  |
| heraf restalkohol     | 1%  |

### Eksempel 8

Reaktionen gennemføres analogt med eksempel 7 og ligeledes med myristylalkohol, men trykforholdene varierer: I stedet for ved atmosfæretryk foregår den 1 time lange opvarmnings- og startperiode ved 0,8 ata og den 2 timer lange hovedreaktionsperiode ved 0,9 ata. Vandudskillelsen er efter dette tidsrum i modsætning til eksempel 7 allerede forbi og andrager 4,3 liter  $\text{NH}_3$ -vand. Slutreaktionen med et  $\text{H}_2/\text{NH}_3$ -volumenforhold på 5:2 gennemføres ved 1,5 ata. Omsætningen til amin er 97% og andelen af sekundær amin 88%.

### Eksempel 9

Dette forsøg gennemføres analogt med eksempel 7 med 50 kg laurylalkohol og 2,5 kg Raney-cobalt. Omsætningen til amin er 98%. Der opnås 89% sekundær laurylamin.

### Eksempel 10

50 kg talgfedtalkohol underkastes aminolysen som i eksempel 7 i recirkulationsgasapparatet. Talgfedtalkohol er en blanding af mættede alkoholer, der fremstilles ved perhydrogenering af talgfedtsyremethylester. Kædefordelingen er i gennemsnit 5%  $\text{C}_{14}$ , 30%  $\text{C}_{16}$  og 65%  $\text{C}_{18}$ .

Den til forsøget anvendte talgfedtalkohol har OH-tallet 215 og molekylvægten 260. Som katalysator anvendes Raney-nikkel ("B 113" fra firmaet DEGUSSA), hvoraf der beregnet som nikkel anvendes 1 kg. Fyldning med produkt, katalysator og  $\text{NH}_3$  og opvarmning til  $200^\circ\text{C}$  sker som i eksempel 7. Fyldlegemekolonne og overgang til køleren tempereres på  $90^\circ$ . Recirkulationsgasmængden andrager  $13 \text{ m}^3/\text{time}$ . Efter 2 timers reaktionstid ved  $200^\circ\text{C}$  er der fremkommet 4,6 liter ammoniakvand. På dette tidspunkt øges andelen af hydrogen i recirkulationsgassen fra 25 til 70% ved tilføring af  $\text{H}_2$  og  $\text{NH}_3$  i volumenforholdet 5:2, og reaktionstemperaturen sænkes samtidig til  $180^\circ\text{C}$ . Efter 30 minutter er vandandelen steget til 4,95 liter og aminolysen færdig. Herefter afkøles under fortsat gasrecirkulation i  $\text{H}_2/\text{NH}_3$ -atmosfæren til  $160^\circ\text{C}$  og skylles så med nitrogen. Ved  $100^\circ\text{C}$  filtreres kontaktkatalysatoren fra. Udbytte 46,8 kg. Mængden af den under aminolysen medførte olie er 200 g, og den føres ikke tilbage i processen. Omsætningen til amin er 99% og dermed praktisk talt fuldstændig. Restalkoholindholdet ligger med  $<0,5\%$  under påvisningsgrænsen.

## Analyseresultater:

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| primær amin           | 3,9%  |
| sekundær amin         | 89,8% |
| tertiær amin          | 5,3%  |
| ikke-amin-bestanddele | 1,0%  |

Udbyttet på 46,8 kg amin kan ved udvaskning af kontaktkatalysatorremanensen med isopropanol og afdestillering øges med 800 g. Denne forholdsregel er kun af betydning ved enkeltcharger. Normalt suppleres kontaktkatalysatoren op ved tilsætning af 10 til 20% frisk kontaktkatalysator og anvendes igen. Efter at der er nået en samlet mængde kontaktkatalysator beregnet på anvendt alkohol på 5 til 6%, holdes dette niveau konstant ved udslusning af tilsvarende mængder brugt kontaktkatalysator og tilførsel af frisk kontaktkatalysator ved de følgende forsøg.

Eksempel 11

Ifølge arbejdsgangen i eksempel 10 underkastes 50 kg C<sub>22</sub>-alkohol (behenylalkohol) med OH-tallet 175 aminolysen i recirkulationsgas-apparaturet. Som kontaktkatalysator anvendes 1 kg nikkelkatalysator ("RCH-Katalysator 55/10" fra Ruhrchemie). Til forskel fra eksempel 10 andrager recirkulationsgasmængden under opvarmningsperioden og den 2 timer lange hovedreaktionsperiode 20 m<sup>3</sup>/time. I stedet for skylningen og den trykløse efterbehandling med hydrogen udefra og NH<sub>3</sub> skylles her med rent hydrogen, og herefter efterhydrogeneres med H<sub>2</sub> under et tryk på 6 ata ved 180 til 200°C. Så tages trykket af, der afkøles til 120°C og filtreres. Udbytte 47 kg. Omsætning til amin 95%. Der er et indhold af sekundær amin på 83%. En prøveudtagning før efterhydrogeneringen viser et samlet indhold af amin på 89% og et indhold af sekundær dibehenylamin på 73%.

Eksempel 12

Reaktionen gennemføres analogt med eksempel 10. Som råstof anvendes 50 kg alkohol med en kædefordeling fra C<sub>16</sub> til C<sub>20</sub> og et OH-tal på 218 fremstillet ifølge Ziegler-fremgangsmåden af ethylen

("Alfol 16/20" fra firmaet Condea). I stedet for den vandige Raney-nikkel-suspension ("B 113" fra firmaet DEGUSSA) anvendes 875 g af en nikkelpulverkatalysator ("NP" fra firmaet Unichema). Omsætningen til amin andrager 97,8%. Indholdet af sekundær amin er 83,2%.

### Eksempel 13

I et apparatur bestående af en firehalset kolbe med omrører, termometer, tilledningsrør for  $\text{NH}_3$  og  $\text{H}_2$  og en udgangsstuds, der er forsynet med til  $80^\circ\text{C}$  opvarmet tilbagesvaler, hvortil der er sluttet en af ledningsvand gennemstrømmet nedadrettet køler med et forlag til reaktionsvand, fyldes 200 g talgfedtalkohol og 2 vægtprocent Raney-nikkel, beregnet på alkohol, og opvarmes under nitrogenskylning. Efter at  $100^\circ\text{C}$  er nået, skylles med  $\text{NH}_3$ . Efter at  $150^\circ\text{C}$  er nået, tilføres en blanding af 125 liter  $\text{NH}_3$  og 100 liter  $\text{H}_2$  pr. time, og reaktionsblandingen varmes op til  $200^\circ\text{C}$ . Den angivne gasmængde svarer til 1125 liter/time og kg alkohol. Efter 2,5 timers  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ -tilførsel ved  $200^\circ\text{C}$  er vandudskillelsen forbi, ammoniaktilførslen standses, og der behandles i 30 minutter med 100 liter hydrogen pr. time. Omsætningen til amin andrager 97,2%. Efter frafiltrering af kontaktkatalysatoren giver analysen:

|                                          |       |
|------------------------------------------|-------|
| primær amin                              | 2,4%  |
| sekundær amin                            | 88,4% |
| tertiær amin                             | 6,4%  |
| Neutralbestanddele inklusive restalkohol | 2,8%  |

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af sekundære aliphatiske aminer, hvis aliphatiske kæder indeholder 7 til 24 carbonatomer og kan være mættede eller umættede, ligekædede eller forgrenede, ved omsætning af de tilsvarende primære alkoholer i flydende fase med ammoniak ved forhøjet temperatur og i nærværelse af hydrogen og nikkel- eller cobalthydrogenerings-dehydrogeneringskatalysatorer, k e n d e t e g n e t ved, at volumenforholdet mellem ammoniak og hydrogen i middel over den samlede reaktionstid andrager fra 80:20 til 20:80, at der opretholdes en mindste hastighed af ammoniak og hydrogen tilsammen på 50 liter/time og /kg alkohol, at omsætningen gennemføres ved en temperatur på 120 til 250°C og et tryk på 0,5 til 6 ata, og at det dannede vand fjernes med gasstrømmen.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at blandinger af alkoholer omsættes.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at hastigheden af ammoniak og hydrogen tilsammen andrager 150 til 300 liter/time og /kg alkohol.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til 3, k e n d e t e g n e t ved, at temperaturen andrager 160 til 210°C.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til 4, k e n d e t e g n e t ved, at trykket andrager 0,9 til 1,5 ata.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til 5, k e n d e t e g n e t ved, at omsætningen gennemføres under tilstedeværelse af en inert gas.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til 6, k e n d e t e g n e t ved, at gasfasen recirkuleres, efter udskillelse af det dannede vand.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at reaktionen gennemføres uden tilsætning af hydrogen udefra.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til 7, k e n d e t e g n e t ved, at andelen af hydrogen i reaktionsgassen øges henimod slutningen af reaktionen.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til 7 og 9, k e n d e t e g n e t ved, at der henimod slutningen af reaktionen tilføres praktisk talt rent hydrogen som gasfase.

Fremdragne publikationer:  

---

