



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 147067 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 3270/78

(22) Indleveringsdag: 21 jul 1978

(41) Alm. tilgængelig: 28 jan 1979

(44) Fremlagt: 02 apr 1984

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 25 jul 1977 CH 9196/77

(51) Int.Cl.³: C 07 C 85/12

C 07 C 87/02

C 07 C 93/04

(71) Ansøger: *HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; 6230 Frankfurt/Main 80, DE.

(72) Opfinder: Heinz *Mueller; DE, Adolf *Becker; DE.

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af sekundære
aliphatiske aminer

Sekundære aliphatiske aminer, især de såkaldte fedtaminer med lange carbonkæder, er indtil nu i stor teknisk målestok i det væsentlige blevet fremstillet ved to principielle fremgangsmåder i mangfoldige variationer, nemlig ved hydrogenering af tilsvarende nitriler eller ved den såkaldte aminolyse eller ammonolyse, dvs. omsætning af fedtalkoholer med ammoniak eller primære aminer i nærværelse af hydrogen.

Hydrogenering af langkædede aliphatiske nitriler til de tilsvarende sekundære aminer har været kendt i lang tid. Den gennemføres stor teknisk ved moderate til høje tryk på ca. 20 til ca. 300 bar og ved forhøjede temperaturer på ca. 130-260°C, idet der både

DK 147067 B

er udviklet totrins og ettrins fremgangsmåder. Som hydrogeneringskatalysatorer anvendes de meste forskellige katalysatorer og katalysatorsystemer på basis af nikkel, kobalt og kobberchromit, der eventuelt også kan være doteret med andre metaller og hyppigt anvendes i form af fastlagskatalysatorer. Sådanne fremgangsmåder til fremstilling af sekundære aminer ud fra nitriler er f.eks. kendt fra tysk patentskrift nr. 963.518, 1.280.243 og 1.941.290, USA-patentskrift nr. 2.781.399 og 2.784.232 og britisk patentskrift nr. 836.364.

Desuden har omsætningen af fedtalkoholer med ammoniak fået stigende betydning for tekniske processer. En sådan fremgangsmåde er især kendt fra tysk fremlæggelsesskrift nr. 2.255.701. Ifølge denne fremgangsmåde omdannes fedtalkoholer med ammoniak i nærværelse af hydrogen ved hydrogenerings-dehydrogeneringskatalysatorer ved atmosfæretryk og temperaturer på 120-150°C til de tilsvarende sekundære aminer.

Fra tysk fremlæggelsesskrift nr. 2.555.895 kendes en tilsvarende fremgangsmåde til fremstilling af sekundære etheraminer, hvorved etheralkoholer omsættes med ammoniak og hydrogen i nærværelse af hydrogenerings-dehydrogeneringskatalysatorer ved tryk fra atmosfæretryk til 1,5 bar og ved temperaturer på 150-250°C.

Endvidere kendes fra tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.219.493 en fremgangsmåde, ved hvilken tertiære aminer med 6-26 carbonatomer i hver aliphatiske gruppe fremstilles ud fra blandinger af de tilsvarende aliphatiske alkoholer med tilsvarende nitriler, hvorved der ved temperaturer mellem 160 og 280°C og ved et tryk mellem 7 og 14 bar i nærværelse af hydrogeneringskatalysatorer ledes hydrogen gennem de i flydende fase foreliggende udgangsstoffer. Vanddamp eller ammoniak, der er dannet under reaktionen, fjernes fra reaktionen ved hjælp af hydrogenet, der gennemledes i overskud. Primære og sekundære aminer kan under disse betingelser kun fås i i praksis ubetydelige mængder som biprodukter.

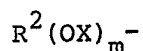
Endelig kendes fra tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.543.317 en fremgangsmåde, ved hvilken alkoholer og nitriler i nærværelse af vandfrit hydrogenfluorid omsættes til amider, og disse amider derpå hydrolyseres til blandinger af carboxylsyrer og aminer i nærværelse af hydrolyseringsmidler. Denne fremgangsmåde kommer alene på grund af den omstændelige isolering af den rene amin fra hydrolyseblandingen næppe i betragtning til en storteknisk fremstilling.

Sekundære aminer med lange carbonkæder har især med hensyn til deres videreforarbejdning til de tilsvarende kvaternære ammoniumsalte og disses anvendelse som blødgøringsmidler til tekstiler høj teknisk interesse. På den anden side støder deres fremstilling ved de forskellige fremgangsmåder til stadighed på særlige vanskeligheder, da det i reaktionskæden primær amin - sekundær amin - tertiær amin er relativt let at udvinde begyndelses- eller sluttrinnet, men er væsentlig mere vanskeligt at fremstille mellemtrinnet, nemlig den sekundære amin, i højt udbytte. Der har derfor bestået et behov for også at udnytte den teknisk interessante omsætning af fedtalkoholer med fedtnitriler til fremstillingen af sekundære fedtaminer.

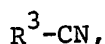
Det har nu vist sig, at dette lykkes ifølge opfindelsen med en fremgangsmåde til fremstilling af sekundære aliphatiske aminer ud fra aliphatiske nitriler og aliphatiske alkoholer i flydende fase under gennemledning af hydrogen i nærværelse af hydrogenerings-dehydrogeneringskatalysatorer ved forhøjet temperatur og under fjernelse af reaktionsvandet, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man ved temperaturer på 120-260°C under praktisk talt atmosfæretryk bringer aliphatiske alkoholer med formlen



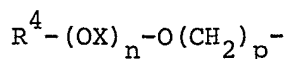
hvor R^1 betyder en ligekædet eller forgrenet, i α -stilling dog højst en gang forgrenet alkyl-, alkenyl- eller flere gange ethylenisk umættet carbonhydridgruppe med 8-26 carbonatomer eller en alkoxyalkylgruppe med formlen



med en molekylvægt på mindst 130, hvor R^2 betyder en ligekædet eller forgrenet alkyl-, alkenyl- eller flere gange ethylenisk umættet carbonhydridgruppe med 1-26 carbonatomer, X betyder en gruppe $-CH_2CH_2-$, $-CH(CH_3)-CH_2-$ eller $-CH_2-CH(CH_3)-$, og m betyder et helt eller brudt tal mellem 1 og 20, og der indenfor de af m bestemte grænser også kan foreligge kombinationer af grupper X, eller blandinger af sådanne alkoholer og aliphatiske nitriler med formlen



hvor R^3 betyder en ligekædet eller forgrenet alkyl-, alkenyl- eller flere gange ethylenisk umættet carbonhydridgruppe med 8-26 carbonatomer eller en rest af et ethernitril med formlen



med en molekylvægt på mindst 130, hvori R^4 betyder en ligekædet eller forgrenet alkyl-, alkenyl- eller flere gange ethylenisk umættet carbonhydridgruppe med 1-26 carbonatomer, X har den ovennævnte betydning, n er et helt eller brudent tal mellem 1 og 20 eller 0, og p betyder 1 eller 3, idet der indenfor de af n bestemte grænser også kan foreligge kombinationer af grupper X, eller blandinger af sådanne nitriler i et molforhold mellem alkohol og nitril på 90:10 til 10:90 i inderlig kontakt med mindst 2 mol hydrogen pr. mol nitril, idet der under hele reaktionstiden opretholdes en ammoniakkoncentration i reaktionsgassen på mellem 3 og 75 volumenprocent.

Ifølge de ovenfor omtalte, kendte fremgangsmåder fremstilles sekundære aminer enten ved hydrogenering af fedtsyrenitriler eller ved omsætning af aliphatiske alkoholer eller etheralkoholer med ammoniak. Den her omhandlede fremgangsmåde er imidlertid ikke blot en forening af disse to processer, idet der i stor udstrækning finder en omsætning sted mellem reaktionspartnerne alkohol og nitril. En lignende fremgangsmåde er, jf. det ovenfor omtalte DE-fremlæggeskrift nr. 1.219.493, kun kendt til fremstilling af tertiære aminer, og der skal da arbejdes under forhøjet tryk. Ved den kontrol af ammoniakkoncentrationen, der ifølge opfindelsen skal opretholdes ved den omhandlede omsætning, bliver det overraskende muligt at fremstille sekundære aminer som langt overvejende hovedbestanddel. Det bliver således ved den omhandlede fremgangsmåde muligt at fremstille usymmetriske sekundære aminer eller etheraminer på simpel måde ved anvendelse af alkohol- og nitril-udgangsforbindelser med forskellige grupper. Da fremgangsmåden ikke kun giver gode resultater med ækvimolære andele af disse udgangsforbindelser, er det også muligt at anvende den ene eller anden af udgangsforbindelserne i overskud, og fremgangsmåden kan derfor ved varierende priser på udgangsforbindelserne let varieres i mængdeforholdet mellem disse, hvorved den får stor økonomisk betydning.

Som udgangsstoffer til den her omhandlede fremgangsmåde skal der på den ene side nævnes aliphatiske alkoholer med formlen



hvor R^1 betyder en alkylgruppe eller en en eller flere gange ethylenisk umættet carbonhydridgruppe, der har ialt 8-26 carbonatomer.

Sådanne alkoholer kan i kæden indholde en eller flere kædeforgreninger i form af sekundære eller tertiære carbonatomer, men har i α -stillingen til hydroxylgruppen højst én forgrening, dvs. der er tale om primære eller sekundære alkoholer. Der kan f.eks. nævnes n-octylalkohol, 2-ethylhexanol, isooctylalkohol, isononylalkohol, laurylalkohol, isotridecylalkohol, oleylalkohol, cetylalkohol og stearylalkohol. Egnede er endvidere alkoholer eller blandinger af alkoholer, der dannes ved hydrogenering af naturlige fedtsyrer eller fedtsyreestere, f.eks. talgfedtalkohol eller palmekefnefedt-alkoholer. Hertil hører også de en til flere gange umættede alkoholer, der fremkommer ved hydrogenering af flere gange umættede fedtsyreestere fra tran- og rapsoliefedtsyrer. Der kan endvidere også nævnes de prisbillige, primære alkoholer med indtil 24 carbonatomer, der fremstilles ved ethylenopbygning ifølge Ziegler-processen. Også mere eller mindre forgrenede alkoholer, der fremkommer ved oxosynteser ud fra ligekædede eller forgrenede, mellem- eller endestillet umættede olefiner, eller isooctadecylalkohol, der kan fremstilles ud fra isononylaldehyd, kan anvendes som udgangssalkoholer. På tale som sekundære alkoholer kommer f.eks. sådanne, der kan fremstilles ved den kendte direkte oxidation af ligekædede og forgrenede paraffiner i nærværelse af borsyre. Udgangssalkoholerne kan foreligge i form af vilkårlige blandinger. Der foretrækkes ligekædede og forgrenede primære alkoholer, der kan være mættede eller umættede med 1-2 ethyleniske dobbeltbindinger og indeholder 14-22, især 16-18 carbonatomer.

Egnede som udgangssalkoholer til den her omhandlede fremgangsmåde er også etheralkoholer, der fremkommer ved oxetylering og/eller oxpropylering af primære og sekundære alkoholer. I disse etheralkoholer har gruppen R^1 betydningen $R^2(OX)_m$ -. Derved kan enhederne X udelukkende være afledt af ethylenoxid eller propylenoxid, eller der kan være tale om blandinger af sådanne enheder, nemlig i statistisk fordeling eller i form af blokke. m betyder den gennemsnitlige oxalkyleringsgrad. Derfor kan m både være et helt og et brudt tal, der for udgangssalkoholkomponenten til den her omhandlede fremgangsmåde ligger mellem 1 og 20, fortrinsvis mellem 1 og 8 og især mellem 1 og 3. R^2 kan betyde en ligekædet eller forgrenet alkyl-, alkenyl- eller flere gange ethylenisk umættet carbonhydridgruppe med 1-26, fortrinsvis 8-22 carbonatomer, under den forudsætning, at molekylvægten af den samlede gruppe $R^2(OX)_m$ - skal være mindst 130, da kun sådanne grupper under reaktionsbetingelserne ved den her omhandlede

fremgangsmåde bevirker et tilstrækkeligt lavt damptryk af alkoholen, der forhindrer, at udgangsalkoholen fjernes fra processen sammen med reaktionsvandet. De nævnte etheralkoholer kan også anvendes i blanding med de ovenfor nævnte ligekædede eller forgrenede, mættede eller umættede, primære eller sekundære alkoholer.

Den anden reaktionskomponent ved den her omhandlede fremgangsmåde er nitriler med formlen



hvor R^3 ligeledes kan betyde en alkylgruppe eller en en eller flere gange ethylenisk umættet carbonhydridgruppe, idet der dog her til forskel fra udgangsalkoholerne også kan være tale om et tertiært carbonatom i α -stilling. Iøvrigt gælder med hensyn til kædeforgreningerne i R^3 det samme, som er sagt for grupperne R^1 i udgangsalkoholerne. Disse grupper R^3 indeholder 8-26 carbonatomer. Der foretrækkes ligekædede og forgrenede, mættede nitriler eller sådanne med indtil 3 ethyleniske dobbeltbindinger, der indeholder 14-22 carbonatomer, især 16-18 carbonatomer. Også udgangsnitrielerne kan anvendes i form af vilkårlige blandinger indenfor de nævnte grænser.

Fremstillingen af de som udgangskomponenter ved den her omhandlede fremgangsmåde nødvendige nitriler foregår ifølge kendte fremgangsmåder ud fra ligekædede carboxylsyrer ved omsætning med ammoniak under dehydratiserende betingelser. Endvidere kan sådanne nitriler fremstilles ved den såkaldte ammonoxidation af carbonhydrider eller ved nitrilering af alkoholer med ammoniak, hvilket fortrinsvis gennemføres ved jernkatalysatorer.

Egnede som udgangsnitrieler er også ethernitriler, hvorved R^3 antager betydningen $R^4-(OX)_n-O(CH_2)_p$ - hvor R^4 betyder en ligekædet eller forgrenet alkyl-, alkenyl- eller flere gange ethylenisk umættet carbonhydridgruppe med 1-26 carbonatomer, fortrinsvis 8-22 carbonatomer. (OX) er også her enheder, der dannes ved oxalkylering med ethylenoxid og/eller propylenoxid, og som igen, når begge oxalkylgrupper er repræsenteret, er statistisk fordelt eller kan foreligge i form af blokcopolymere. Oxalkyleringsgraden n kan antage de samme værdier som m i udgangsetheralkoholerne, men kan ved ethernitrielerne også være 0. p kan endelig være 1 eller 3. Også for ethernitrielerne gælder den forudsætning, at den samlede gruppe $R^4-(OX)_n-O(CH_2)_p$ - mindst har en molekulvægt på 130. De nævnte ethernitriler kan fremstilles ved kendte fremgangsmåder. F.eks. kan de, hvor p er 1, fremstilles ved omsætning af chlormethylethere med kobbercyanid, idet de tilsvarende chlormethylethere kan fremstilles

ved omsætning af alkoholer eller oxalkylerede alkoholer med formaldehyd og HCl. Ethernitriler, hvori p betyder 3, kan fremstilles via de tilsvarende etheralkoholer, der igen kan fremstilles ved omsætning af alkoholer eller oxalkylerede alkoholer med oxethan (1,3-propylenoxid).

Også de indenfor de ovenfor nævnte grænser anvendelige nitriler og/eller ethernitriler kan foreligge i form af blandinger.

Udgangsalkoholerne og udgangsnitrilerne foreligger under omsætningen i flydende fase.

Omsætningen indenfor rammerne af den her omhandlede fremgangsmåde foregår praktisk talt under normaltryk. Ringe trykforøgelse til et overtryk på ca. 0,5-1 bar, der f.eks. fremkommer som følge af strømningsmodstand i ledninger eller ved overvinding af væskehøjden som følge af tilledning af gas, regnes her ligeledes til det praktisk talt trykløse område ligesom et ringe undertryk, der f.eks. kan skyldes en lille trykdifferens i gascirkulationspumpen på apparaturets sugeside.

Temperaturen under omsætningen ifølge den her omhandlede fremgangsmåde skal ligge mellem 120 og 260°C, og til opnåelse af økonomiske reaktionshastigheder arbejdes der fortrinsvis i et temperaturområde mellem ca. 180 og ca. 260°C. Imidlertid foregår der også ved de derunder liggende temperaturer fra 120°C, der eventuelt tilsigtet gennemløbes langsomt, allerede en mærkbar omsætning til den ønskede, sekundære amin.

Som katalysatorer ved den her omhandlede fremgangsmåde kræves sådanne, der samtidig har en hydrogenerings- og en dehydrogeneringsfunktion. Disse er fortrinsvis nikkelkatalysatorer, der både kan foreligge i form af de aktive Raney-nikkel-typer og i korn- eller pulverform med eller uden bæremateriale. Egnede er endvidere de tilsvarende kobaltkatalysatorer eller nikkel-kobalt- eller nikkel-kobalt-kobber-blandingskatalysatorer, endvidere også kobberbromit-katalysatorer, der eventuelt kan være forsynet med tilslag af kobberoxid, alkali- eller jordalkalimetaller, især barium. Særlig egnede til den her omhandlede proces er nikkel- og kobaltkatalysatorer af de mest forskellige typer med og uden tilslag af andre metaller samt med bærere og aktivatorer. Som tilslag og bærere kan der nævnes mangan, jernoxid, zinkoxid, aluminiumsilikater, aluminiumoxid samt siliciumdioxid i form af kiselgur eller som opblæret synteseprodukt. Især foretrækkes nikkelkatalysatorer.

Rene ædelmetalkatalysatorer på basis af palladium og platin er kun lidt egnede, men kan gøres anvendelige ved kombination med dehydrogeneringskatalysatorer, f.eks. Raney-kobber eller kobber-chrom-katalysatorer. Ved en sådan blanding er det principielt muligt at blande to forskellige i handelen gængse katalysatorer således, at der opnås de ønskede hydrogenerings-dehydrogeneringsegenskaber.

Det foretrukne temperaturområde ved den her omhandlede fremgangsmåde afhænger i vist omfang af katalysatorens art. Ved anvendelse af nikkelkatalysatorer har temperaturområdet på 180-200°C vist sig at være særlig gunstigt. Disse temperaturer kan især ved højt-kogende udgangsalkoholer og udgangsnitriler med over ca. 12 carbonatomer let indstilles. Ved reaktanter med kortere kæder kan den optimale temperatur fra ca. 180°C ikke indstilles straks. I dette tilfælde begyndes omsætningen ved 120°C, og der ledes først en relativt ringe mængde af reaktionsgassen ind i nitril-alkoholblandingen. Allerede ved denne temperatur begynder omsætningen til højt-kogende, sekundære aminer eller disses forprodukter. Efterhånden som reaktionen skrider frem, kan både temperaturen og gasmængden langsomt hæves.

Hvis der i stedet for nikkelkatalysatorer anvendes de noget mere træge kobber-chrom-katalysatorer, ligger den optimale reaktionstemperatur ved ca. 230-250°C. I dette tilfælde kan nitril-alkoholblandinger med over ca. 15-16 carbonatomer eller sådanne med ca. samme kogepunkter eller tilsvarende damptryk umiddelbart indstilles på reaktionstemperaturen, uden at der her skal gennemløbes en langsom opvarmningsperiode.

Mængden af katalysator ved den her omhandlede fremgangsmåde er udover af den anvendte katalysatortype bl.a. afhængig af den valgte reaktionstemperatur. Ved den her omhandlede fremgangsmåde bevæger mængden sig indenfor grænser mellem 1 og 6 vægt-%, beregnet på vægtmængden af reaktanterne og beregnet på aktivt metal eller metaloxid. Ved anvendelse af f.eks. tilnærmelsesvis ækvimolære blandinger af alkoholer med blandede C₁₆/C₁₈-nitriler er den nødvendige mængde Raney-nikkel under iøvrigt ens betingelser ved 180°C 5 vægt-%, ved 200°C 2 vægt-% og ved 210°C 1 vægt-%. Ved 210°C kan der iagttages sidereaktioner i ringe omfang. De nævnte tal gælder for en enkelt anvendelse af en frisk katalysator.

Under omsætningen skal der tilføres mindst 2 mol hydrogen pr. mol nitril til reaktionsblandingen. Et overskud af hydrogen,

der kan være vilkårlig stort, forstyrrer ikke. Der skal derved især også tages hensyn til den mængde hydrogen, der eventuelt er nødvendig til hydrogenering af ethylenisk umættede dobbeltbindinger i udgangsnitrilerne eller -alkoholerne. Hydrogenet skal tilføres til reaktionsblandingen fra begyndelsen, da der ellers optræder uønskede sidereaktioner.

Den i reaktionsgassen foreliggende hydrogenkoncentration beregnes ud fra den nedenfor nævnte ammoniakkoncentration som differens mod 100%. Ved reaktionsgas forstås her og i det følgende kun summen af andelene af ammoniak og hydrogen.

Afgørende for omsætningen af alkoholer og nitriler til sekundære aminer ved den her omhandlede fremgangsmåde er, at der under hele reaktionstiden foruden hydrogen også er ammoniak tilstede i reaktionsgassen. Det skal derfor påses, at ammoniakken ikke undviger ukontrolleret, da et ammoniakunderskud forringer udbyttet af sekundær amin afgørende. Alt efter det anvendte molforhold mellem reaktanterne kan ammoniakkoncentrationen i reaktionsgassen ligge mellem 3 og 75 volumenprocent. Den kan både holdes konstant indenfor dette område under hele reaktionstiden og varieres indenfor disse grænser. Det er derved muligt især at overskride de nævnte grænser i kort tid, eventuelt også i ringe grad gå under disse. Det er imidlertid afgørende, at ammoniakkoncentrationen kontrolleres således, at den i det væsentlige opretholdes indenfor disse grænser under reaktionens forløb. Hvis ammoniakkoncentrationen i reaktionsgassen falder under den nedre grænse, må der sørges for en forøgelse af denne, og hvis den øvre grænse overskrides, må der sørges for en sænkning af ammoniakkoncentrationen. Dette gælder både for ammoniakandele, der udefra tilføres eller fjernes, og de andele, der dannes af reaktionspartnerne selv.

Andelene af reaktionspartnerne alkohol og nitril kan ved den her omhandlede fremgangsmåde varieres indenfor vide grænser, indtil et molforhold mellem alkohol og nitril på mellem ca. 90:10 og ca. 10:90. Der foretrækkes et molforhold mellem alkohol og nitril mellem 70:30 og 30:70 og især en omsætning af ækvimolære andele af de to reaktionspartnere, idet der ved ækvimolære andele under hensyntagen til de tekniske omstændigheder (f.eks. renheden og ensartetheden af udgangsstofferne) her skal forstås et molforhold mellem alkohol og nitril på mellem 60:40 og 40:60. I det sidstnævnte tilfælde skal ammoniakkoncentrationen bevæge sig mellem ca. 3 og ca. 60 volumenprocent og fortrinsvis mellem 3 og 50 volumen-

procent. Det er fordelagtigt at holde ammoniakkoncentrationen i den nedre del af området ved et stort overskud af nitril og i den øvre del af området ved et stort overskud af alkohol. I det sidstnævnte tilfælde er der yderligere den betingelse, at der ialt pr. mol overskydende alkohol skal tilføres en mængde ammoniak på mindst $1/2$ mol.

Under betingelserne ved den her omhandlede fremgangsmåde og afhængigt af molforholdene mellem de anvendte udgangskomponenter nitril og alkohol skal gashastigheden, hvormed reaktionsgassen, der eventuelt indeholder indifferent gas, passerer den flydende fase og kommer i inderlig kontakt med denne, ligge mellem 200 og 600 liter gas pr. kg reaktantblanding og time. Disse grænser er ikke absolut kritiske, men ved lavere gashastigheder, ca. 50-100 liter pr. kg og time, forløber reaktionen langsommere. På den anden side medfører gasmængder over 600 liter pr. kg og time kun fordele, når der sørges for, at de større mængder også kan fordeles optimalt fint i den flydende fase. Over 1000 liter pr. kg og time er der sat grænser for gasmængden, overvejende i henseende til den tekniske gennemførlighed og processens økonomi. Den for reaktionen nødvendige, inderlige kontakt mellem væske, gas og katalysator tilvejebringes sædvanligvis ved, at gassen tilledes direkte eller cirkuleres under særdeles god omrøring eller cirkulation af den flydende fase med den suspenderede katalysator. Særlig fordelagtig for en sådan cirkulation er strålereaktionsbeholdere. Ved disse blandes det flydende reaktionsmateriale i en stråledyse særdeles grundigt med katalysatoren og de reaktionsdygtige gasser, hvorved der foregår en særlig hurtig reaktion. Stråledysen sørger samtidig for cirkulation af gasfasen og fraskillelse af reaktionsvandet udenfor reaktionsbeholderen. En så høj gasmængde som muligt er også af stor betydning for en hurtig og problemløs fjernelse af det dannede reaktionsvand. Til fremskyndelse af fjernelsen af reaktionsvandet og med henblik på en omkostningsbesparelse kan reaktionsgassen, dvs. blandingen af hydrogen og ammoniak, være fortyndet med andele af indifferente gasser, såsom nitrogen eller methan. I gasblandingen kan der ud over de reaktionsdygtige gasser hydrogen og ammoniak være indifferente gasser til stede i andele på 0-50 volumenprocent. Sådanne gasser reducerer ganske vist partialtrykkene af hydrogen og ammoniak, men fremmer på den anden side den vigtige fjernelse af reaktionsvandet.

Omsætningen kan både gennemføres ved en såkaldt åben proces og ved en såkaldt lukket proces. Den åbne proces består i, at man

under god omrøring ved den nødvendige reaktionstemperatur leder hydrogen gennem reaktionsbeholderen, der indeholder reaktionsblandingen af alkohol og nitril samt katalysatoren, idet den nødvendige andel af ammoniak til opretholdelse af ammoniakkoncentrationen i reaktionsblandingen om fornødent medføres. Apparaturets udgang står via en faldende køler, der fordelagtigt indeholder et forlag til optagelse af reaktionsvandet, i åben forbindelse med atmosfæren. De overskydende reaktionsgasser forlader apparaturet via en afgangsgasledning.

Den lukkede proces, der også kan betegnes som en kredsløbsgasproces, er den foretrukne udførelsesform for den her omhandlede fremgangsmåde. Den adskiller sig apparatmæssigt fra den såkaldt åbne proces ved, at hydrogen og ammoniak efter kondensation af reaktionsvandet ved hjælp af en godt virksom kondensator føres i kredsløb ved hjælp af en cirkulationspumpe. Det forbrugte hydrogen og ammoniak efterdoseres til apparaturet. Ved den lukkede proces opnås derfor de samme høje udbytter af sekundære aminer med væsentligt ringere mængder af de to gasser. Ammoniaktabet kan også holdes særlig lavt, når det udskilte reaktionsvand indstilles på en temperatur på ca. 90°C , og de afgående gasser kan kondenseres via en tilbagesvaler. Ved denne foranstaltning fremkommer der en 1-3 vægt-% ammoniakopløsning i stedet for en ca. 10 vægt-%'s ammoniakopløsning.

Ved kredsløbsgasprocessen kan det være gunstigt en eller flere gange, dvs. chargevist, under processen eller også kontinuerligt at fjerne en bestemt gasmængde fra kredsløbet og tilføre frisk gas som erstatning. Herved kan opkoncentreringen af uønskede gasser, der dannes i små mængder ved sidereaktioner, forhindres. Tilførslen og fjernelsen af gasser kan udnyttes til regulering af både koncentrationen af ammoniak, hydrogen og indifferent gas. Apparaturet til kredsløbsgasprocessen ifølge den her omhandlede fremgangsmåde har foruden kondensatoren også en indskydelig anordning, ved hvis hjælp overskydende ammoniak, der findes i kredsløbsgassen, kan fjernes helt eller delvis.

Anordningen til ammoniakregulering findes fordelagtigt i tilslutning til apparaturets gaskredsløb. Den træder i funktion, når den ønskede ammoniakkoncentration overskrides. Den nævnte anordning kan f.eks. være et vasketårn eller en rørebeholder, der er fyldt med flydende absorptionsmiddel, men også et adsorptionstårn, der er fyldt med fast adsorptionsmateriale.

Som adsorptionsmiddel til ammoniak i den nævnte anordning kan der f.eks. anvendes vand eller vandig svovlsyre. Der kan også anvendes koncentreret svovlsyre, der efter behov indsprøjtes doseret

et bestemt sted i gaskredsløbet. Overvågningen af ammoniakkoncentrationen i reaktionsgassen gennemføres f.eks. ved hjælp af et IR-analyseapparat, en proceschromatograf eller også ved hjælp af et andet kontinuerligt analyseapparat, der giver analyseværdier ved kemiske eller fysiske metoder. Det anvendte analyseapparat kan fordelagtigt regulere tilførslen og fjernelsen af ammoniak automatisk.

Efter sænkning af ammoniakkoncentrationen ved de nævnte foranstaltninger er det nødvendigt at erstatte den fjernede gasmængde i kredsløbet med hydrogen, eventuelt i blanding med indifferente gasser.

Som en særlig gunstig foranstaltning kan ammoniakkoncentrationen indstilles ved hjælp af et køleaggregat, der både kan fjerne ammoniak fra kredsløbet og afgive ammoniak til dette. Et sådant aggregat kan både være installeret i hovedkredsløbet og i et sidekredsløb.

Ved den såkaldt åbne proces er anordningen til ammoniakregulering overflødig, fordi gasserne her ledes direkte og i den rigtige sammensætning til apparaturet. Både ved den åbne proces og ved kredsløbsgasprocessen er det vigtigt, at det dannede vand hurtigt fjernes fra den flydende reaktionsfase, og den kondenserede mængde kan måles i et forlag. Den udskilte vandmængde og optagelsen af hydrogen er et mål for reaktionens forløb. Tilendebringelsen af omsætningen ved den her omhandlede fremgangsmåde kan fastslås ved hjælp af den titre-bare alkalitet af den ønskede sekundære amin.

Fremgangsmåden er blevet beskrevet med en chargevis proces som udgangspunkt, men det er ligeledes muligt at gennemføre den her omhandlede fremgangsmåde helt eller delvis kontinuerligt, f.eks. i et rørsystem, i flere efter hinanden opstillede reaktorer eller i kaskadeagtigt anordnede reaktionsbeholdere.

Ved den her omhandlede fremgangsmåde kan der også som allerede ovenfor nævnt anvendes umættede nitriler og alkoholer. De umættede alkylkæder kan både indeholde en og flere dobbeltbindinger. Der kan f.eks. nævnes oleylalkoholer med jodtal på 50-95, talgfedt-nitril med et iodtal på ca. 50 samt nitriler af tranolie- og rapsolie-fedtsyrer med iodtal større end 100, endvidere oleylnitril og sojaoilenitril. Derved kan fremgangsmåden styres således, at der fås både mættede og de tilsvarende umættede eller delvis umættede sekundære aminer. Kobber-chrom-katalysatorer er bedst egnede til bevaring af dobbeltbindingerne. Umættede eller delvis umættede sekundære aminer kan også fremstilles ud fra umættede nitriler og alkoholer ved nik-

kelkatalysatorer. I dette tilfælde er det særligt fordelagtigt at anvende en reaktionsgas, der foruden hydrogen indeholder ca. 10-60 volumenprocent, fortrinsvis 20-50 volumenprocent ammoniak.

Til fremstilling af mættede, sekundære aminer ud fra umættede udgangskomponenter er det mest fordelagtigt at anvende et ammoniakindhold i reaktionsgassen i det nedre område af de angivne grænser og efter tilendebringelsen af dannelsen af den sekundære amin at erstatte reaktionsgassen med rent hydrogen. Herved kan man eventuelt hæve temperaturen og forøge gasmængden.

Den her omhandlede fremgangsmåde til fremstilling af sekundær amin har sædvanligvis en varighed på 1,5-4 timer, fortrinsvis 2-3 timer. Til fuldstændig hydrogenering af tilstedeværende dobbeltbindinger er det i ekstreme tilfælde (ved høje iodtal) nødvendigt at efterhydrogenere i yderligere ca. det samme tidsrum. En forkortelse af efterhydrogeneringsfasen kan opnås ved at arbejde ved forhøjet tryk, f.eks. ved 4-10 bar.

Udbyttet af aminer, beregnet som vægt-%, ved den her omhandlede fremgangsmåde ligger omkring 90-99%, og det udgør i de fleste tilfælde mere end 95% og er altså næsten kvantitativt. Differencen består af ikke-aminiske bestanddele, især små mængder af nedbrydningsprodukter af udgangsalkoholerne og -nitrilerne samt forureninger ved udgangsmaterialer af teknisk kvalitet. Andelen af de ønskede sekundære aminer ligger ved 80-95 molprocent, i de fleste tilfælde over 90 molprocent, beregnet på det samlede udbytte af aminer, der sættes til 100 molprocent. Resten udgøres af primære og tertiære aminer, idet de primære aminer hyppigt slet ikke er til stede.

Farvekvaliteten af de fremstillede sekundære aminer er særdeles god. Der opnås med sikkerhed jodfarvetal på 0,5-2 enheder (iodfarvetal ifølge DIN 6162).

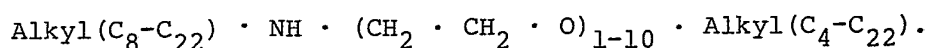
I almindelighed er det ved videreforarbejdningen ikke nødvendigt at underkaste de fremstillede sekundære aminer en særlig rensningsproces ved en destillations- eller absorptionsproces.

Det er kendt, at hydrogeneringen af nitriler til sekundære aminer kun kan gennemføres på tilfredsstillende måde under moderate til høje tryk. Det er derfor overraskende, at omsætningen af alkoholer og nitriler i vekslende molforhold kan gennemføres trykløst og alligevel giver høje udbytter af de ønskede sekundære aminer. Der kan dog ved den her omhandlede fremgangsmåde også anvendes ringe overtryk.

De sekundære aminer, der kan fremstilles ved den her omhandlede fremgangsmåde, er fremfor alt værdifulde mellemprodukter. De anvendes fortrinsvis til fremstilling af blødgørere til tekstiler, til komponenter til organofile ammoniumbentoniter samt til mikrobiocider, specielt til bakterie-, svampe- og algebekæmpelse. Endvidere anvendes de til fremstilling af antistatika, konditionerings- og præpareringshjælpemidler, til hårkosmetik og til syntesefibre. Sekundære aminer med et samlet antal carbonatomer på over 20 kan også anvendes til væskeekstraktion af metaller, f.eks. wolfram, i stærk sure opløsninger.

De sekundære aminer, der kan fremstilles ved den her omhandlede fremgangsmåde, kan med hensyn til de to til nitrogenatomet bundne grupper deles i symmetriske, sekundære aminer (begge grupper består af en ren carbonhydridgruppe eller af en carbonhydridgruppe, der indeholder ethoxy- og/eller propoxygrupper) og usymmetriske sekundære aminer (en gruppe er en ren carbonhydridgruppe, og den anden er en carbonhydridgruppe der indholder ethoxy- og/eller propoxygrupper).

Af særlig interesse er de usymmetriske sekundære aminer med formelen $R^1-NH-(XO)_Y-R^2$, hvori R^1 og R^2 (der kan være ens eller forskellige) betyder forgrenede eller fortrinsvis ligekædede alkylgrupper, og hvori R^1 især betyder en alkylgruppe med 8-22 carbonatomer, og R^2 især betyder en alkylgruppe med 4-22 carbonatomer, og X og Y har den ovennævnte betydning. Disse forbindelser har altså formelen



Disse forbindelser kan isoleres fra produkterne af den her omhandlede fremgangsmåde ved fraktioneret destillation eller, hvis der er tale om nærtliggende kogepunkter, ved ekstraktiv destillation.

De ved den her omhandlede fremgangsmåde fremstillede sekundære aminer anvendes fortrinsvis til fremstilling af de tilsvarende kvaternære ammoniumsalte, der har værdifulde egenskaber som tekstilhjælpemidler.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen belyses ved de følgende eksempler.

Eksempel 1

Apparaturet består af en reaktionskolbe, der er forsynet med en gastilledning, omrører, kontakttermometer og en Raschig-kolonne, der kan opvarmes til 90°C. På denne kolonne er der installeret en

vandudskiller, der efter behov ligeledes kan opvarmes til 90°C , når koncentrationen af opløst ammoniak i det udskilte reaktionsvand skal holdes så lav som muligt. På vandudskilleren findes en god intensiv køler. I tilslutning til denne findes en absorptionsbeholder med 1 N svovlsyre, hvori den udsluste ammoniak kan bestemmes titrimetisk. Reaktionsgassen i apparaturet føres i kredsløb ved hjælp af en cirkulationspumpe. Det til omsætningen nødvendige hydrogen indsluses i kredsløbet således, at der i apparaturet kan herske et overtryk på indtil 0,1 bar. Ved apparaturets udgang kan afgangsgas fjernes. Svovlsyre-absorptionsbeholderen kan kobles således, at kredsløbsgassen både fuldstændig og delvis kan føres igennem denne. Det er også muligt at foretage absorptionen af ammoniakken uden for kredsløbsgassen i udgangsgassen i en svovlsyre-absorptionsbeholder.

I det ovenfor beskrevne apparatur anbringes 280,0 g (1,00 mol) stearylnitril (nitrogenindhold: 5 vægt-% ifølge Kjeldahl) og 186,6 g (0,71 mol) stearylalkohol med et hydroxyltal på 214. Dette svarer til en andel på 58,5 molprocent nitril i reaktionsblandingen. Der tilsættes derefter 23,3 g (5 vægt-%, beregnet på blandingen af reaktanterne) af en nikkelkatalysator på en bærer med 55 vægt-% nikkel, og apparaturet skylles med nitrogen. Efter fortrængning af nitrogenet med hydrogen lukkes apparaturets udgang, og kredsløbspumpen igangsættes. Apparaturet drives med 300 liter kredsløbsgas pr. kg og time. Efter opvarmning til 200°C behandles reaktionsblandingen ved denne temperatur i 3 timer, og i dette tidsrum tilføres der 52,6 liter hydrogen. Ved fjernelse af 2 liter afgangsgas holdes ammoniakkoncentrationen i kredsløbsgassen i området mellem 3 og 25 volumenprocent. Efter omsætningens tilendebringelse lader man produktet i kredsløbsgasstrømmen afkøle til 100°C , og apparaturet skylles med nitrogen. I svovlsyre-forlaget i afgangsgasledningen opfanges ialt 0,131 mol ammoniak. Det dannede reaktionsvand (16,3 g) indeholder yderligere 0,023 mol ammoniak. Derefter suges kolbeindholdet ved ca. 80°C via et kiselgurfilter gennem en nutsch. Der fås et samlet udbytte på 96,3 vægt-% af amin med et amintal på 17,40. Aminen er sammensat af 92,1 molprocent sekundær amin, idet resten udgøres af tertiær amin. Primær amin findes ikke.

Eksempel 2

I det i eksempel 1 beskrevne kredsløbsapparatur anbringes 280,0 g (1,00 mol) stearylnitril med et nitrogenindhold på 5 vægt-%

Kjeldahl), 262,0 g (1,00 mol) stearylalkohol (hydroxyltal: 214) og 27,0 g (5 vægt-% beregnet på blandingen af reaktanterne) af en nikkelkatalysator på en bærer (nikkelindhold: 55 vægt-%). Efter skylning med nitrogen og fortrængning af nitrogenet med hydrogen drives apparaturet som beskrevet i eksempel 1 med 300 liter kredsløbsgas pr. kg og time. Der opvarmes til 200°C, og reaktionsblandingen behandles i 2,5 timer, idet der i dette tidsrum tilføres 50,6 liter hydrogen og fra en kuldefælde indføres 2,78 g (0,163 mol) ammoniak i kredsløbet, hvorved ammoniakkoncentrationen i hele reaktionstiden holdes i området 12-27 volumenprocent. Oparbejdningen gennemføres som i eksempel 1. Der fremkommer 20,1 g reaktionsvand, der indeholder 0,034 mol ammoniak. I absorptionsbeholderen i afgangsgasledningen opfanget yderligere 0,147 mol ammoniak. Der fås et samlet udbytte af amin på 97,3 vægt-% med et amintal på 17,73. Produktet er frit for primær amin og indeholder 96,6 molprocent sekundær amin og 7,4 molprocent tertiær amin.

Eksempel 3

I det i eksempel 1 beskrevne apparatur anbringes 148,3 g (0,969 mol) decannitril svarende til 74,8 molprocent nitril i blandingen, 51,7 g (0,327 mol) decylalkohol samt 10,0 g af en nikkelkatalysator på en bærer (55% nikkel, 5 vægt-% beregnet på blandingen). Efter skylning med nitrogen og fyldning af apparaturet med hydrogen indstilles der en kredsløbsgasmængde på 500 liter pr. kg og time, og apparaturet opvarmes til 180°C. Apparatet drives ved denne temperatur i 5,5 timer, idet der i dette tidsrum indsluses 58 liter hydrogen. Når reaktionstemperaturen på 180°C er opnået, indeholder kredsløbsgassen 6 volumenprocent ammoniak, efter 1/2 time 20 volumenprocent og efter 1 time 34 volumenprocent. Nu fjernes der afgangsgas via svovlsyre-absorptionsdelen i afgangsgasledningen, hvorved ammoniakniveauet holdes på 35 volumenprocent. Efter 2 og 3 timers reaktionstid måles 35 volumenprocent ammoniak, efter 4 og 5 timer 30,5 hhv. 25 volumenprocent. Ved omsætningens slutning, efter 5 1/2 time, indeholder kredsløbsgassen stadig 15 volumenprocent ammoniak. Indtil dette tidspunkt fjernes der kontinuerligt fra apparaturet 13,6 liter afgangsgas, der indeholder 0,181 mol ammoniak. Endvidere fremkommer der 6,9 g reaktionsvand, der indeholder yderligere 0,061 mol ammoniak. Endelig opfanges der ved skylning af apparaturet yderligere 0,029 mol ammoniak. Det samlede udbytte af amin er 95,3 vægt-% med et amintal på 31,85.

Produktet indeholder 3,1 molprocent primær amin, 92,2 molprocent sekundær amin og 4,7 molprocent tertiær amin.

Eksempel 4

I kredsløbsapparatet, der er beskrevet i eksempel 1, anbringes 110 g (0,719 mol) decannitril (svarende til 55,8 molprocent nitril i blandingen), 90,0 g (0,570 mol) decylalkohol samt 10,0 g af en katalysator af nikkel på en bærer (5 vægt-%, beregnet på blandingen, 55% nikkel). Kredsløbsgasmængden indstilles til 500 liter pr. kg og time, der opvarmes til 180°C, og reaktionsblandingens behandles ved denne temperatur i 4 1/2 time, idet der i dette tidsrum tilføres 36,4 liter hydrogen. Når reaktionstemperaturen opnås, indeholder kredsløbsgassen 5 volumenprocent ammoniak, efter 1 time indeholder den 20 volumenprocent og efter 3 timer 30 volumenprocent. Der fjernes ikke afgangsgas. Derefter falder ammoniakkoncentrationen ved 3 timer til 18 volumenprocent og ved 4 timer til 6 volumenprocent. Ved omsætningens afslutning efter 4 1/2 time måles der 3 volumenprocent ammoniak. Der dannes 11,3 g reaktionsvand, der indeholder 0,065 mol ammoniak. Der opfanges yderligere 0,011 mol ammoniak ved skylningen af apparatet. Det samlede udbytte af amin er 97,4 vægt-% med et amintal på 31,47. Deraf er 0,1 molprocent primær amin, 91,0 molprocent sekundær didecylamin og 8,9 molprocent tertiær tridecylamin.

Eksempel 5

I det i eksempel 1 beskrevne kredsløbsapparat anbringes 48,0 g (0,314 mol) decannitril, 152,0 g (0,962 mol) decylalkohol og 10,0 g af en nikkelkatalysator på en bærer (5 vægt-% beregnet på blandingen, 55% nikkel). Kredsløbsgasmængden er 500 liter pr. kg og time, reaktionstemperaturen 180°C og reaktionstiden 4 1/2 time. I løbet af dette tidsrum tilføres der kontinuerligt 15,4 liter hydrogen, og samtidig dermed tilføres der i løbet af 3 1/4 time 8,0 g (0,471 mol) ammoniak fra en kuldefælde, hvorved der over hele reaktionens forløb indstilles en ammoniakkoncentration mellem 30 og 50 volumenprocent. Der fjernes ikke afgangsgas. I vandudskilleren samles 19,5 g reaktionsvand, der indeholder 0,147 mol ammoniak. Der opfanges yderligere 0,048 mol ammoniak ved skylning af apparatet. Råproduktet, der fås efter fraskillelse af katalysatoren, indeholder ialt 99,4 vægt-% amin med et amintal på 32,05. Produktet består af 0,1 molprocent primær amin, 90,3 molprocent sekundær amin

og 9,6 molprocent tertiær amin.

Eksempel 6

I det i eksempel 1 beskrevne kredsløbsapparat anbringes 99,5 g (0,65 mol) decannitril (svarende til 50 molprocent nitril i blandingen), 119,6 g (0,65 mol) af en octylalkohol, der er oxetyleret med 1 mol ethylenoxid (kogepunkt ved 10 mm Hg 120-125°C) samt 10,0 g af en nikkelkatalysator på en bærer (5 vægt-% beregnet på blandingen, 55% nikkel). Kredsløbsgasmængden er 500 liter pr. kg og time, reaktionstemperaturen er 180°C, og reaktionstiden er 5 1/2 time. I løbet af dette tidsrum tilføres der kontinuerligt 32,9 liter hydrogen. Efter opvarmningen indeholder kredsløbsgassen til at begynde med 7 volumenprocent ammoniak, efter 1/2 time 25 volumenprocent, efter en time 33 volumenprocent og efter 2 timer 35 volumenprocent, uden yderligere tilførsel af ammoniak. Derefter falder ammoniakkoncentrationen i kredsløbsgassen igen og er ved omsætningens afslutning stadig 3 volumenprocent. Der fås 13,0 g reaktionsvand, der indeholder yderligere 0,034 mol ammoniak. Råproduktet, der fås efter fraskillelse af katalysatoren indeholder ialt 95,8 vægt-% amin med et amintal på 30,2. Produktet indeholder 84,0 molprocent sekundær amin, 16,0 molprocent tertiær amin og ingen primær amin. I den sekundære amin (kogepunkt 212-218°C ved 13 mm Hg) kan alle de tre mulige former påvises gaschromatografisk.

Eksempel 7

I det i eksempel 1 beskrevne kredsløbsapparat anbringes 107,0 g (0,476 mol) dodecyl-cyanmethylether (svarende til 52,4 molprocent nitril i blandingen), 93,0 g (0,433 mol) myristylalkohol samt 5,7 g vandfugtigt Raney-nikkel med et nikkelindhold på 70 vægt-%, svarende til 2 vægt-% nikkel beregnet på reaktionsblandingen. Det anvendte nitril og den anvendte alkohol har ifølge gaschromatografisk analyse en renhed på ca. 97%. Kredsløbsgasmængden er 500 liter pr. kg og time, reaktionstemperaturen er 190°C og reaktionstiden 6 1/2 time. Efter at apparaturet efter nitrogenskylningen er fyldt med hydrogen, opvarmes der først til 140°C og indsluses derefter gasformig ammoniak i en andel på 10% af kredsløbsgassens volumen. Under hele reaktionens forløb, altså efter opnåelse af en temperatur på 190°C, tilføres der ialt 24,1 liter hydrogen. I kredsløbet

foregår der en hurtig opkoncentrering af ammoniak. Umiddelbart efter at reaktionstemperaturen er nået, udgør ammoniakkoncentrationen 27 volumenprocent, efter 1/2 time 60 volumenprocent og efter en time 67 volumenprocent. Derefter falder ammoniakkoncentrationen i kredsløbsgassen igen, efter 1 1/2 time til 43 volumenprocent, efter 2 timer til 19 volumenprocent og ved omsætningens afslutning til 2,9 volumenprocent. Der udsluses ingen afgangsgas. I vandudskilleren, der er opvarmet til 90°C, opsamles 8,2 g reaktionsvand indeholdende 0,013 mol ammoniak. Der fås yderligere 0,012 mol ammoniak ved afsluttende skylning af apparaturet. Efter fjernelse af katalysatoren fås der et råprodukt, der ialt indeholder 94,5 vægt-% amin med et amintal på 21,08. Dette produkt består af 0,4 molprocent primær amin, 88,3 molprocent sekundær amin og 11,3 molprocent tertiær amin. I den sekundære amin kan alle tre mulige former påvises gaschromatografisk.

Eksempel 8

I det i eksempel 1 beskrevne kredsløbsapparat anbringes 105,0 g (0,394 mol) talgfedtnitril (iodtal 57, nitrogenindhold 5,25% ifølge Kjeldahl), 95,0 g (0,362 mol) fuldstændig hydrogeneret talgfedtalkohol (hydroxyltal 214) samt 5,7 g vandfugtigt Raney-nikkel med et nikkelindhold på 70 vægt-%, svarende til 2 vægt-% nikkel beregnet på reaktionsblandingen. Kredsløbsgasmængden er 500 liter pr. kg og time. Efter fyldning af apparaturet med hydrogen opvarmes der under kraftig omrøring til 200°C. Ved en temperatur på 140°C tilføres der gasformig ammoniak i en andel på 10% af kredsløbsgassens volumen. Reaktionstiden er 2 1/2 time ved en temperatur på 200°C, idet der i løbet af dette tidsrum kontinuerligt føres 22,1 liter hydrogen til kredsløbet. Ammoniakkoncentrationen er ved omsætningens begyndelse 42 volumenprocent, falder efter 1/2 time til 33 volumenprocent, efter en time til 18 volumenprocent og ved reaktionens afslutning til 11 volumenprocent. I vandudskilleren, der er opvarmet til 90°C, samler der sig i løbet af dette tidsrum 7,2 g vand, der indeholder 0,005 mol ammoniak. Efter omsætningens tilendebringelse fås en råprodukt, der indeholder ialt 98 vægt-% amin med et iodtal på 20 og et amintal på 19,2. Aminen består af 4,3 molprocent primær amin, 93,1 molprocent sekundær amin og 2,6 molprocent tertiær amin. Dette produkt viderebehandles ved 200°C i 3 timer i en kredsløbsgas, der i for-

vejen er befriet for ammoniak ved gennemledning gennem fortyndet svovlsyre. I løbet af dette tidsrum tilføres yderligere 3,9 liter hydrogen. Efter en time falder iodtallet til 6, efter 2 timer til 2 og efter 3 timer til 1. Den nu fremkomne amin har et amintal på 19,09, den er fri for primær amin og indeholder 95,3 molprocent sekundær og 4,7 molprocent tertiær amin.

Eksempel 9

I det i eksempel 1 beskrevne kredsløbsapparat anbringes 100,0 g (0,382 mol) talgfedtnitril (iodtal 55, nitrogenindhold 5,35% ifølge Kjeldahl), 100,0 g (0,381 mol) hydrogeneret talgfedt-alkohol (hydroxyltal 214) og 5,7 g vandfugtigt Raney-nikkel med et nikkelindhold på 70% svarende til 2%, beregnet på reaktionsblandingen. Kredsløbsgasmængden er 500 liter pr. kg og time, reaktionstemperaturen 200°C og reaktionstiden 5 1/2 time. Under opvarmningen indsluses der igen ved 140°C gasformig ammoniak i kredsløbet i en mængde på ca. 10% af kredsløbsgassens volumen. Endvidere tilføres der kontinuerligt hydrogen. Ved omsætningens begyndelse indeholder kredsløbsgassen 40 volumenprocent, efter 1/2 time 24 volumenprocent, efter en time 11 volumenprocent og ved omsætningens slutning mindre end 4 volumenprocent ammoniak. På dette tidspunkt foreligger der en amin i et udbytte på 96,8 vægt-%, der har et iodtal på 15 og et amintal på 18,93. Den består af 3,2 molprocent primær amin, 92,3 molprocent sekundær amin og 4,5 molprocent tertiær amin. Kredsløbsgassen anvendes i yderligere 3 timer ved 200°C, uden at der fjernes ammoniak. Derved tilføres der yderligere hydrogen, således at den samlede mængde tilført hydrogen ialt udgør 24,7 liter. Ammoniakkoncentrationen stiger i løbet af dette tidsrum igen og ligger efter 3 timer ved 7,4 volumenprocent. Iodtallet falder og ligger efter 3 timer på 2. Efter en samlet reaktionstid på 5 1/2 time fremkommer der til slut en amin med et amintal på 18,93, der indeholder 1,0 molprocent primær amin, 92,7 molprocent sekundær amin og 6,3 molprocent tertiær amin.

Eksempel 10

I det i eksempel 1 beskrevne kredsløbsapparat anbringes der 150,0 g (0,573 mol) talgfedtnitril (iodtal 55, nitrogenindhold 5,35% ifølge Kjeldahl), 50,0 g (0,191 mol) hydrogeneret talgfedt-alkohol (hydroxyltal 214) og 11,7 g vandfugtigt Raney-nikkel med

et nikkelindhold på 70% svarende til 4 vægt-%, beregnet på reaktionsblandingen. Kredsløbsgasmængden er 500 liter pr. kg og time, og reaktionstiden ved 200°C 2 1/2 time. I løbet af dette tidsrum tilføres der 32,2 liter hydrogen til kredsløbet. I kredsløbet foregår der en hurtig opkoncentrering af ammoniak, og derfor føres en del af kredsløbsgassen i et sidekredsløb gennem fortyndet svovlsyre for at holde ammoniakkoncentrationen i kredsløbsgassen mellem 35 og 50 volumenprocent. I svovlsyren bestemmes 0,102 mol ammoniak, og i reaktionsvandet (6,5 g) findes yderligere 0,009 mol ammoniak. Efter denne reaktionstid fremkommer der en amin i et udbytte på 97,9 vægt-% med et aminantal på 19,64, der består af 7,2 molprocent primær amin, 90,9 molprocent sekundær amin og 1,9 molprocent tertiær amin (iodtal 26). Derefter føres kredsløbsgassen i yderligere en time over fortyndet svovlsyre, hvorved der fås yderligere 0,097 mol ammoniak, og endvidere indsluses der i løbet af dette tidsrum yderligere 4,2 liter hydrogen. Der dannes ikke yderligere reaktionsvand. Efter dette tidsrum fremkommer der en amin med et restiodtal på 4 og et aminantal på 18,31, der er fri for primær amin og indeholder 97,6 molprocent sekundær amin. Resten er tertiær amin.

Eksempel 11

I det i eksempel 1 beskrevne kredsløbsapparat anbringes 50,0 g (0,191 mol) talgfedtnitril (iodtal 55, nitrogenindhold 5,35% ifølge Kjeldahl), 150,0 g (0,572 mol) hydrogeneret talgfedtalkohol (hydroxyltal 214) og 5,7 g vandfugtigt Raney-nikkel med et nikkelindhold på 70 vægt-% svarende til en andel på 2 vægt-%, beregnet på reaktionsblandingen. Kredsløbsgasmængden er 500 liter pr. kg og time, og reaktionstemperaturen er 200°C. Under omsætningen tilføres der kontinuerligt 10,5 liter hydrogen til kredsløbet, og efter at der er nået en temperatur på 140°C, tilføres der yderligere fra en kuldefælde 4,25 g (0,241 mol) ammoniak til kredsløbet i løbet af 1 1/4 time. Under tilførslen af ammoniak ligger ammoniakkoncentrationen i kredsløbsgassen mellem 30 og 40 volumenprocent, og derefter falder den indtil omsætningens afslutning efter 2 1/2 time til 8 volumenprocent. Efter dette tidsrum er der fremkommet en amin i et udbytte på 97,1 vægt-% med en iodtal på 10 og et aminantal på 19,07. Denne amin indeholder 3,9 molprocent primær amin, 91,7 molprocent sekundær amin og 4,5 molprocent tertiær amin. Kredsløbsgassen cirkuleres derefter i yderligere en time ved 200°C og

føres derved gennem fortyndet svovlsyre til fjernelse af ammoniakken. I løbet af dette tidsrum tilføres der yderligere 1,4 liter hydrogen. Der fremkommer til slut en amin med et restiodtal på 3 og et amin-tal på 18,92, der indeholder 1,3 molprocent primær amin, 93,3 molprocent sekundær amin og 5,4 molprocent tertiær amin.

Eksempel 12

I kredsløbsapparatet, der er beskrevet i eksempel 1, anbringes 92,5 g (0,355 mol) stearylnitril (nitrogenindhold ifølge Kjeldahl 5,34%), 107,5 g (0,333 mol) behenylalkohol (hydroxyltal 174) og 5,7 g vandfugtigt Raney-nikkel med et nikkelindhold på 70% svarende til 2 vægt-% beregnet på reaktionsblandingen. Der indstilles en kredsløbsgasmængde på 500 liter pr. kg og time og opvarmes til 200°C, og reaktionstiden udgør 3,5 timer. Under opvarmningen indsluses der ved 140°C gasformig ammoniak i kredsløbet i en mængde på 10% af kredsløbsgassens volumen. Under reaktionstiden tilføres der 18 liter hydrogen til kredsløbet. Ammoniakkoncentrationen er, når reaktionstemperaturen på 200°C nås, 39 volumenprocent, efter 1/2 time 28 volumenprocent, efter en time 15 volumenprocent og ved omsætningens afslutning 3 volumenprocent. Der fremkommer en amin i et udbytte på 97,2 vægt-% med et amintal på 16,79, der består af 1 molprocent primær amin, 94,3 molprocent sekundær amin og 4,7 molprocent tertiær amin.

Eksempel 13

I det i eksempel 1 beskrevne kredsløbsapparat, anbringes 105,0 g (0,401 mol) talgfedtnitril (iodtal 55, nitrogenindhold 5,35% ifølge Kjeldahl), 95,0 g (0,362 mol) hydrogeneret talgfedt-alkohol (hydroxyltal 212) og 17,2 g vandfugtigt Raney-cobalt med et cobaltindhold på ca. 70 vægt-% svarende til 6 vægt-% cobalt beregnet på reaktionsblandingen. Efter fyldning af apparaturet med hydrogen indstilles der en kredsløbsgascirkulation på 500 liter pr. kg og time, og under kraftig omrøring opvarmes der til 180°C. Ved en temperatur på 140°C indsluses der gasformig ammoniak i kredsløbet i en mængde på 10% af kredsløbsgassens volumen. Reaktionstiden er 8 timer, og i løbet af dette tidsrum tilføres der 22,3 liter hydrogen. Umiddelbart efter at reaktionstemperaturen er nået, er ammoniakkoncentrationen i kredsløbsgassen 13 volumenprocent, efter 2,5 timer 35 volumenprocent, efter 5 timer 21 volumenprocent

og ved omsætningens slutning 5 volumenprocent. Der fås en amin i et udbytte på 94,0% med et iodtal på 20 og et amintal på 17,97, der består af 11,9 molprocent primær amin, 86,4 molprocent sekundær amin og 1,8 molprocent tertiær amin.

Eksempel 14

I det i eksempel 1 beskrevne kredsløbsapparat anbringes 105,0 g (0,401 mol) talgfedtnitril (iodtal 55, nitrogenindhold 5,35% ifølge Kjeldahl), 95,0 g (0,362 mol) hydrogeneret talgfedtalkohol (hydroxyltal 214) og 4 g af en kobberchromitkatalysator svarende til 2 vægt-% beregnet på reaktionsblandingen. Kredsløbsmængden er 500 liter pr. kg og time, reaktionstemperaturen 250°C og reaktionstiden 7 timer. Ved 140°C tilføres der ammoniak i en mængde på 10% af kredsløbsgassens volumen. Endvidere tilføres der under reaktionen 20,9 liter hydrogen. Ammoniakkoncentrationen stiger langsomt og udgør efter 4,5 timer 25 volumenprocent, hvorefter den langsomt falder til 13 volumenprocent ved omsætningens afslutning. Der fås en amin i et udbytte på 88,5 vægtprocent med en iodtal på 27 og et amintal på 16,38, der består af 10 molprocent primær amin, 82,3 molprocent sekundær amin og 7,7 molprocent tertiær amin.

Eksempel 15

På den i eksempel 6 beskrevne måde omsættes octannitril og tetraethylenglycolmono-n-butylether i kredsløbsapparatet i 8 timer ved 200°C. Kredsløbsgasmængden er 500 liter pr. kg og time. Ammoniakkoncentrationen i kredsløbsgassen er ved omsætningens begyndelse 46 volumenprocent og falder til 5 volumenprocent ved omsætningens slutning. Der fås 93,3 vægt-% amin med et amintal på 24,85. Den består af 3,7 molprocent primær amin, 80,5 molprocent sekundær amin og 15,8 molprocent tertiær amin.

147,4 g af denne amin underkastes en fraktioneret destillation ved et tryk på 9 mm Hg, hvorved der fås følgende fraktioner:

Toptemperatur (°C)	Vægt (g)
70 - 162	16,7
162 - 165	14,1
165 - 232	17,6
232 - 236	38,5
236 - 275	19,9
275 - 281	28,5
Remanens	6,0
Kuldefælde	1,8
	143,1 g

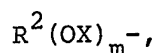
Fraktionen, der går over ved en toptemperatur på 232-236°C indeholder ifølge gaschromatografisk analyse 95,0 vægt-% af forbindelsen $C_8H_{17}-NH-(CH_2CH_2O)_4-n-C_4H_9$. Den gaschromatografiske analyse gennemføres i en 1,5 m høj søjle med en diameter på 2 mm, der er forsynet med en fyldning af 5 vægt-% "Silicon Fluid QF₁" på "Chromosorb G-AW-DMCS" (Merck AG, Darmstadt). Bæregasstrøm: 20 ml nitrogen pr. minut. Temperaturprogresion: 80-250°C med 2°C pr. minut. Prøvevolumen: 0,2 µl.

P a t e n t k r a v .

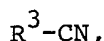
1. Fremgangsmåde til fremstilling af sekundære aliphatiske aminer ud fra aliphatiske nitriler og aliphatiske alkoholer i flydende fase under gennemledning af hydrogen i nærværelse af hydrogenerings-dehydrogeneringskatalysatorer ved forhøjet temperatur og under fjernelse af reaktionsvandet, k e n d e t e g n e t ved, at man ved temperaturer på 120-260°C under praktisk talt atmosfæretryk bringer aliphatiske alkoholer med formlen



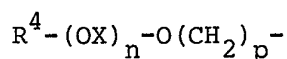
hvor R^1 betyder en ligekædet eller forgrenet, i α -stilling dog højst enkelt forgrenet alkyl-, alkenyl- eller flere gange ethylenisk umættet carbonhydridgruppe med 8-26 carbonatomer eller en alkoxyalkylgruppe med formlen



med en molekylvægt på mindst 130, hvor R^2 betyder en ligekædet eller forgrenet alkyl-, alkenyl- eller flere gange ethylenisk umættet carbonhydridgruppe med 1-26 carbonatomer, X betyder en gruppe $-CH_2CH_2-$, $-CH(CH_3)-CH_2-$ eller $-CH_2-CH(CH_3)-$, og m er et helt eller brudent tal mellem 1 og 20, og der indenfor de af m bestemte grænser også kan foreligge kombinationer af grupper X, eller blandinger af sådanne alkoholer og aliphatiske nitriler med formlen



hvor R^3 betyder en ligekædet eller forgrenet alkyl-, alkenyl- eller flere gange ethylenisk umættet carbonhydridgruppe med 8-26 carbonatomer eller en rest af et ethernitril med formlen



med en molekylvægt på mindst 130, hvor R^4 betyder en ligekædet eller forgrenet alkyl-, alkenyl- eller flere gange ethylenisk umættet carbonhydridgruppe med 1-26 carbonatomer, X har den ovenfor nævnte betydning, n er et helt eller brudent tal mellem 1 og 20 eller 0, og p betyder 1 eller 3, idet der indenfor de af n bestemte grænser også kan foreligge kombinationer af grupper X, eller blandinger af sådanne nitriler i et molforhold mellem alkohol og nitril på 90:10 til 10:90 i inderlig kontakt med mindst 2 mol hydrogen pr. mol nitril, idet der under hele reaktionstiden opretholdes en

ammoniakkoncentration i reaktionsgassen på mellem 3 og 75 volumenprocent.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendet ved, at der under hele reaktionstiden opretholdes en ammoniakkoncentration i reaktionsgassen mellem 3 og 60 volumenprocent.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendet ved, at der under hele reaktionstiden opretholdes en ammoniakkoncentration i reaktionsgassen mellem 3 og 50 volumenprocent.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 2, kendet ved, at molforholdet mellem alkohol og nitril er 70:30 til 30:70.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 2 og 3, kendet ved, at molforholdet mellem alkohol og nitril er 60:40 til 40:60.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1-5, kendet ved, at den af hydrogen og ammoniak bestående reaktionsgas, der eventuelt yderligere kan indeholde 0-50 volumenprocent indifferent gas, føres i kredsløb, og reaktionsvandet fjernes fra kredsløbet.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, kendet ved, at en del af kredsløbsgassen under reaktionens forløb chargevis eller kontinuerligt fjernes fra kredsløbet og erstattes med frisk reaktionsgas, eventuelt under tilsætning af indifferent gas.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 1-7, kendet ved, at den til opretholdelse af ammoniakkoncentrationen nødvendige ammoniak i det mindste delvis tilføres udefra.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 1-8, kendet ved, at der anvendes en eller flere gange umættede alkoholer og nitriler, og at rent hydrogen efter tilendebringelsen af dannelsen af den sekundære amin bringes i inderlig kontakt med den flydende fase, eventuelt under en trykforøgelse til ca. 4-10 bar.

Fremdragne publikationer:

DE fremlæggeskrifter nr. 1941290, 2255701, 2555895
DE patenter nr. 963518, 1280243
US patenter nr. 2781399, 2784232.