



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.³: C 07 C 85/08
C 07 C 87/127



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

11

622 237

21 Gesuchsnummer: 9908/76

73 Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)

22 Anmeldungsdatum: 03.08.1976

72 Erfinder:
Julius Strauss, Altötting (DE)
Dr. Herbert Hübner, Burgkirchen/Alz (DE)
Dr. Heinz Müller, Burgkirchen/Alz (DE)
Engelbert Krempel, Burgkirchen/Alz (DE)

24 Patent erteilt: 31.03.1981

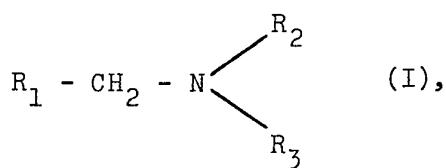
74 Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

45 Patentschrift
veröffentlicht: 31.03.1981

54 Verfahren zur Herstellung von tertiären aliphatischen Aminen.

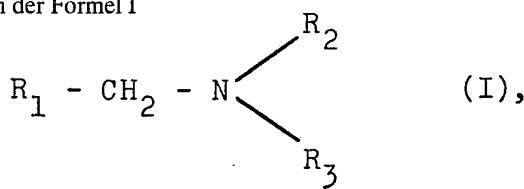
57 Tertiäre aliphatische Methylamine der Formel I, die 1 bis 2 langkettige Alkyl- oder Alkenyl-Reste mit 8 bis 24 C-Atomen besitzen, werden durch Reaktion der entsprechenden Alkohole und/oder Aldehyde mit primären oder sekundären Methylaminen in flüssiger Phase unter praktisch drucklosen Bedingungen hergestellt. Dabei wird ein Wasserstoff-Amin-Gemisch im Kreis geführt, dessen Aminanteil 1 bis 20 Vol.-% beträgt. Die Umsetzung erfolgt in Gegenwart eines Kobalt- oder Kupferchromit-Katalysators. Das Reaktionswasser wird aus dem Kreisgas entfernt.

Die erhaltenen Amine können als Zwischenprodukte verwendet werden.

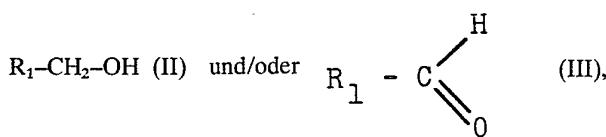


PATENTANSPRÜCHE

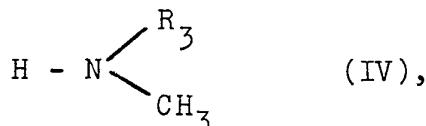
1. Verfahren zur Herstellung von tertiären aliphatischen Aminen der Formel I



worin R_1 ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Rest mit 7 bis 23 Kohlenstoffatomen, $R_2 = R_1-CH_2$ oder CH_3 und $R_3 = CH_3$ für $R_2 = R_1-CH_2$ oder $R_3 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ oder C_4H_9 , für $R_2 = CH_3$ ist, durch Umsetzung von aliphatischen Alkoholen und/oder Aldehyden der Formeln II und/oder III



worin R_1 die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, mit primären oder sekundären Aminen der Formel IV



worin R_3 Wasserstoff ist oder die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, in Gegenwart von Hydrier-Dehydrier-Katalysatoren bei Drücken bis 5 atü und Temperaturen von 160 bis 230°C, dadurch gekennzeichnet, dass man den flüssigen Alkohol und/oder Aldehyd der Formel II bzw. III in Gegenwart von Kobalt- und/oder Kupferchromoxid-Katalysatoren mit einem gasförmigen Gemisch, enthaltend Wasserstoff, und einem Amin der Formel IV umsetzt, wobei der Aminanteil des Gasgemisches 1 bis 20 Vol.-% beträgt, das bei der Reaktion gebildete Wasser aus dem Abgas entfernt und das Abgas kontinuierlich wieder in den flüssigen Alkohol und/oder Aldehyd zurückführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Atmosphärendruck durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein gasförmiges Gemisch einsetzt, dessen Aminanteil 3 bis 10 Vol.-% beträgt.

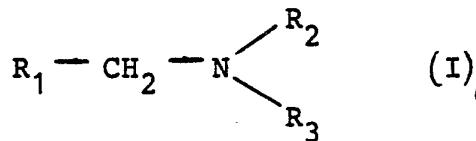
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Teil des Abgases vor der Rückführung in die flüssige Phase durch ein Gemisch aus Wasserstoff und einem Amin der Formel IV ersetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 30 bis 40 Vol.-% des Wasserstoffs durch Inertgas ersetzt.

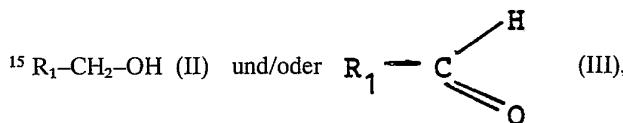
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung ganz oder teilweise kontinuierlich durchführt und dabei das Endprodukt der Reaktion vorlegt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Gemische aus Alkoholen und Aldehyden verwendet.

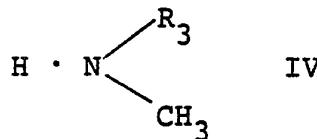
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von tertiären aliphatischen Aminen der Formel I



worin R_1 ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Rest mit 7 bis 23 Kohlenstoffatomen, $R_2 = R_1-CH_2$ oder CH_3 und $R_3 = CH_3$ für $R_2 = R_1-CH_2$ oder $R_3 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ oder C_4H_9 , für $R_2 = CH_3$ ist, durch Umsetzung von aliphatischen Alkoholen und/oder Aldehyden der Formeln II und/oder III



worin R_1 die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, mit primären oder sekundären Aminen der Formel IV



worin R_3 Wasserstoff ist oder die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat, in Gegenwart von Hydrier-Dehydrier-Katalysatoren bei Drücken bis 5 atü, vorzugsweise im Bereich des Atmosphärendruckes, und Temperaturen von 160 bis 230°C, dadurch gekennzeichnet, dass man den flüssigen Alkohol und/oder Aldehyd der Formel II bzw. III in Gegenwart von Kobalt- und/oder Kupferchromoxid-Katalysatoren mit einem gasförmigen Gemisch, enthaltend Wasserstoff, und einem Amin der Formel IV umsetzt, wobei der Aminanteil des Gasgemisches 1 bis 20 Vol.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Vol.-%, beträgt, das bei der Reaktion gebildete Wasser aus dem Abgas entfernt und das Abgas kontinuierlich wieder in den flüssigen Alkohol oder Aldehyd zurückführt.

40 Die Umsetzung von Alkoholen mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen zu den entsprechend substituierten primären, sekundären und tertiären Aminen in Gegenwart von Hydrier-Dehydrier-Katalysatoren und gegenüber ebenfalls Wasserstoff ist bekannt (siehe Houben-Weyl, Bd. 11/1, S. 126 ff.).

45 Je nach dem Aggregatzustand des Alkohols bzw. Amins kann drucklos bzw. unter Druck in der Gas- bzw. in der Flüssigphase gearbeitet werden.

In der US-PS 2 953 601 ist die drucklose Umsetzung von Alkoholen (z. B. Isooctanol) mit Ammoniak beschrieben. Die Aminolyse verläuft jedoch ungeordnet, d. h. sie führt zu einem Gemisch aus primären, sekundären und tertiären Aminen bei gleichzeitig hohem Anteil an artfremden Nebenprodukten.

Bevorzugt tertiäre Amine der beanspruchten Art erhält man gemäß der US-PS 3 223 734 durch Umsetzung von primären und sekundären Aminen mit Alkoholen in Gegenwart von Hydrier-Dehydrier-Katalysatoren bei Temperaturen von 150 bis 230°C. Das während der Reaktion entstehende Wasser wird aus dem Prozess entfernt. Der wesentliche Unterschied gegenüber der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass ohne Wasserstoff und mit Raney-Nickel als Katalysator gearbeitet wird. Hierdurch entstehen erhebliche Mengen unerwünschter Kondensations- und Nebenprodukte, wodurch die Ausbeute abfällt. In den Beispielen 17 und 18 der US-PS wird Dodecanol und hydrierter Talgalkohol in Gegenwart von Raney-Nickel mit grossen Überschüssen von Dimethylamin bzw. Methylamin zum tertiären Dimethyldodecylamin (69,5%) bzw. zum tertiären Di-(talgalyl)-methylamin (79,1%) umgesetzt.

Die Nacharbeitung der Beispiele der US-PS ergab jedoch, dass die beiden genannten tertiären Amine noch erhebliche Mengen anderer tertiärer Amine enthalten. Diese Tatsache beruht darauf, dass die eingesetzten Dimethyl- und Methylamine in Gegenwart von Raney-Nickel u. a. in Monomethyl- bzw. Dimethylamine disproportionieren. Hierdurch entstehen dann andere tertiäre Amine als erwartet, wodurch die Ausbeute der ausgewiesenen tertiären Amine jedoch überhöht erscheint.

Über den restlichen Anteil der Reaktionsprodukte der Beispiele 17 und 18 der US-PS wird keine Aussage getroffen. Aus der zitierten Nacharbeitung der Beispiele ging hervor, dass es sich außer um die bereits genannten abwegigen tertiären Amine auch noch um primäre und sekundäre Amine handelte sowie um hochkondensierte Nebenprodukte.

Für eine grosstechnische Herstellung von beispielsweise langkettigen tertiären Dimethylalkylaminen bzw. tertiären Methyldialkylaminen ist das Verfahren der US-PS 3 223 734, abgesehen von den geringen Ausbeuten, auch deshalb nicht geeignet, weil diese erzeugten tertiären Amine nicht die erforderlichen Reinheitsgrade aufweisen.

Die genannten Nachteile der US-PS 3 223 734 konnten durch Verwendung von Kobalt- und Kupferchromit-Katalysatoren sowie durch Einsatz grosser Mengen Wasserstoff ausgeschaltet werden. Die Kobalt- und Kupferchromoxid-Katalysatoren bewirken im Gegensatz zu Nickelkontakte keine nachteilige Disproportionierung und Zersetzung sowohl der eingesetzten primären und sekundären Amine als auch der erzeugten tertiären Amine.

Schliesslich wird in der DE-OS 1 493 781 gezeigt, dass längerkettige primäre Alkohole auch mit Dimethylamin weitgehend geordnet zu Dimethylalkylaminen reagieren (siehe Versuche 2 und 4 zu Tabelle III). Die dabei erzielten Umsätze sind jedoch im Hinblick auf ein grosstechnisches Verfahren absolut unbefriedigend.

Es ist deshalb auch versucht worden, anstelle der Alkohole die entsprechenden Alkylhalogenide mit Dimethylamin umzusetzen. Nur sind diese Ausgangssubstanzen im allgemeinen nicht so leicht zugänglich wie die entsprechenden Alkohole, demzufolge auch teurer. Als Nebenprodukte können bei der Aminolyse außerdem unerwünschte quaternäre Ammoniumverbindungen auftreten. Die während der Reaktion entstehenden Säuren (z. B. HCl) müssen wiedergewonnen bzw. neutralisiert werden, was – insbesondere mit Rücksicht auf Abwasserprobleme – zusätzliche Kosten verursacht.

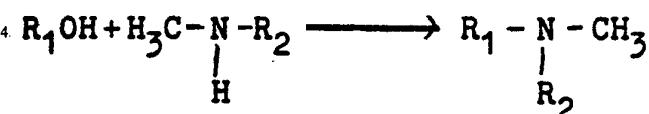
Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabenstellung zugrunde, mit Hilfe der an sich bekannten Aminolyse ein Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung tertiärer Amine zu entwickeln, das bei praktisch vollständigen Umsätzen hohe Ausbeuten an diesen Aminen liefert.

Die gestellte Aufgabe wurde dadurch gelöst, dass man den Alkohol und/oder den Aldehyd unter Zuhilfenahme von Kobalt- bzw. Kupferchromoxid-Katalysatoren bei Normaldruck bzw. leichtem Überdruck bis 5 atü und Temperaturen von 160 bis 230°C mit kurzketten primären und sekundären Aminen der Formel IV, die mindestens eine Methylgruppe enthalten, im Gemisch mit vorzugsweise grossen Mengen Wasserstoff in der Flüssigphase umsetzt, wobei der Aminanteil des Gasgemisches 1 bis 20 Vol. % beträgt, das bei der Reaktion gebildete Wasser mit dem Gasstrom austrägt und aus ihm entfernt und anschliessend das aus Amin und Wasserstoff bestehende Gasgemisch, gegebenenfalls nach Ersatz eines Teiles desselben durch Frischgas, kontinuierlich in den Prozess zurückführt.

Auf diese Weise gelingt es, tertiäre Amine bei über 99%igem Umsatz der eingesetzten Alkohole in Ausbeuten bis zu 95% und einem Reinheitsgrad von 98 bis 100% zu erhalten. Der gleichzeitige Anfall an artfremden Nebenprodukten

– entstanden durch Selbstkondensation der intermedial aufgetretenen (bzw. bewusst umgesetzten) Aldehyde – ist gering und kann bei optimalen Reaktionsbedingungen unter 5% gehalten werden. Sie bleiben bei der Destillation der Amine zurück und können demzufolge leicht entfernt werden.

Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens wird im allgemeinen der jeweilige Alkohol, der umgesetzt werden soll, in einem heizbaren Rührbehälter, der mit einer Vorrichtung zur Kreisföhrung des Amin-Wasserstoff-Gemisches sowie zur Auskreisung des Reaktionswassers versehen ist, im Gemisch mit 1 bis 10 Gew. %, vorzugsweise 3 bis 5 Gew. %, Katalysator vorgelegt. Unter intensivem Rühren und Durchleiten eines Amin-Wasserstoff-Gemisches, in welchem der Aminanteil 1 bis 20 Vol. %, vorzugsweise 3 bis 10 Vol. %, betragen soll, wird der Kesselinhalt möglichst rasch auf 160 bis 230°C, vorzugsweise 190 bis 210°C, aufgeheizt, um die besonders bei tieferen Temperaturen stattfindende Nebenproduktbildung zu unterdrücken und gebildetes Wasser von Anfang an möglichst quantitativ austreiben zu können. Dies geschieht in 20 an sich bekannter Weise durch Abstripfen über einen thermostatisierten Kühler; mitgerissenes Produkt, wie Alkohol oder bereits gebildetes tertiäres Amin, wird über einen Abscheider dem Reaktionsgefäß wieder zugeführt. Für eine gute Durchmischung der Reaktionskomponenten, die für das 25 Gelingen der Reaktion wesentlich ist, ist neben intensivem Rühren die Umwälzung des Reaktionsproduktes mit Hilfe einer extern installierten Umlaufpumpe von Vorteil. Die für ein Mol des jeweiligen Alkohols benötigte Gasmenge beträgt vorteilhaft 50 bis 150 l/h bzw. 150 bis 600 l/kg Alkohol. Noch grössere Gasmengen sind zwar zur Verkürzung der Reaktionszeit und zur Verringerung der Bildung von Nebenprodukten förderlich, aber nicht mehr wirtschaftlich. Solche grosse Gasmengen, wie sie für das erfindungsgemässen Verfahren notwendig sind, werden vorteilhaft durch Einbau eines Gebläses kontinuierlich im Kreis geführt. Da im Verlauf des Prozesses geringe Mengen an gasförmigen Nebenprodukten (Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid) gebildet und bis zu 1% des eingesetzten Amins zersetzt werden, ist es vorteilhaft, bei fortlaufendem Einsatz des Kreisgases einen Teil desselben durch Frischgas zu 40 ersetzen. Der Fortgang der Reaktion kann anhand des gebildeten Wassers bequem verfolgt werden. Wenn sich kein Wasser mehr abscheidet, ist die Reaktion beendet. Während aufgrund der Reaktionsgleichung



R_1 = langes Alkyl

R_2 = H oder kurzes Alkyl

zu erwarten war, dass die Reaktion um so rascher im gewünschten Sinne verlaufen würde, je höher die Konzentration an Amin im umlaufenden Gasgemisch ist, wurde überraschend festgestellt, dass die besten Ergebnisse dann erhalten werden, wenn die Aminkonzentration im Gasgemisch möglichst gering ist. Dabei ist die untere Grenze der Aminkonzentration dadurch gegeben, dass die Aminmenge im umlaufenden Gas für die Umsetzung gemäss der vorliegenden Erfahrung mindestens so bemessen ist, dass kein Amindefizit auftritt; ein solches würde die Bildung artfremder Nebenprodukte fördern und die Reaktionsdauer verlängern. Die Gefahr eines Amindefizits kann durch steigende Kreisgasmengen ausgeglichen werden, da damit in der Zeiteinheit mehr Amin angeboten wird. Mit stark zunehmender Aminkonzentration im Kreisgas nimmt die Nebenproduktbildung zu. Der Wasserstoffanteil im Kreisgas (80 bis 95 Vol. %) kann nur bis zu 30 bis 40 Vol. % durch Intertgase, wie z. B. Stickstoff oder Me-

than, ersetzt werden. Daraus folgt, dass der Wasserstoff für den Reaktionsmechanismus des erfundungsgemäßen Verfahrens von entscheidender Bedeutung ist, obgleich er in der zitierten Bruttogleichung nicht in Erscheinung tritt. Dieser Befund steht in direktem Gegensatz zu den Angaben in der US-PS 3 223 734, Spalte 4, Zeilen 30–45, wo ausdrücklich vermerkt ist, dass der Wasserstoff zum Austreiben des Reaktionswassers dient und durch Intertgase (wie z. B. Stickstoff) oder durch andere Techniken (wie z. B. azeotrope Destillation oder Anlegen von Vakuum – Spalte 4, 2. Absatz und Anspruch 11) ersetzt werden kann.

Ebenso steht der Befund im Gegensatz zu den Ausführungen der DE-OS 1 493 781, Seite 8, dritter Absatz, wo darauf hingewiesen wird, dass bei der Umsetzung von Alkoholen die Ausbeute an tertärem Amin in Gegenwart kleiner Mengen Wasserstoff erhöht werden kann; ausdrücklich wird aber betont, dass für 1 Mol des Alkohols $1\frac{1}{3}$ Mol Wasserstoff vollkommen ausreicht, während bei dem erfundungsgemäßen Verfahren mindestens die zwanzigfache Menge an Wasserstoff benötigt wird. Der hohe Wasserstoffbedarf ist für das beanspruchte Verfahren entscheidend und konnte weder aus der US-PS 3 223 734 noch aus der DE-OS 1 493 781 hergeleitet werden.

Nach beendeter Reaktion wird der Katalysator über eine geeignete Filtrierzvorrichtung (Drehscheibenfilter, Dekanter) vom Produkt abgetrennt und die gebildeten tertären Amine zur Entfernung der Nebenprodukte abdestilliert, die danach in sehr reiner Form anfallen. Der Katalysator kann wiederholt verwendet werden, zwischenzeitliche Verluste – etwa 0,2 % pro Ansatz – werden ersetzt. Hieraus ergibt sich ein Katalysatorverbrauch von unter 0,3 %. Ein für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wesentlicher Vorteil besteht darin, dass der Amin-einsatz in etwa der Theorie entspricht; unvermeidliche Amin-verluste im Abgas oder durch Lösung im abgetrennten Reaktionswasser fallen bei der niedrigen Aminkonzentration im Kreisgas nicht ins Gewicht. Dadurch treten bei diesem Verfahren auch Abgas- bzw. Abwasserprobleme praktisch nicht auf.

Ähnlich wie die langketigen Alkohole reagieren die entsprechenden Aldehyde nach dem erfundungsgemäßen Verfahren und liefern gleich gute Ausbeuten. Bei ihrem Einsatz muss das Verfahren insofern abgeändert werden, als der jeweilige Aldehyd nicht in seiner ganzen Menge vorgelegt, sondern dem Reaktionsgefäß nur allmählich (kontinuierlich) zugeführt werden darf, wobei die Dosiergeschwindigkeit in etwa der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Aminolyse der Alkohole entspricht. Dazu ist es erforderlich, zu Beginn der Reaktion Endprodukt vorzulegen. Wird der Aldehyd auf einmal eingesetzt, so entstehen bis zu 60 % Nebenprodukte. Diese Variante des erfundungsgemäßen Verfahrens kann beim Einsatz leicht zugänglicher Aldehyde (z. B. solche aus der Oxosynthese) technisch durchaus von Bedeutung sein. Damit hat die bisherige Vermutung, dass die Aminolyse intermediär über die korrespondierenden Aldehyde im Zuge einer primären Dehydrierung läuft, in der Praxis eine Stütze gefunden.

Wie soeben bei der Aminolyse der Aldehyde gezeigt, kann auch die Aminolyse der Alkohole zu tertären Aminen kontinuierlich durchgeführt werden. Da die Kreisgasmenge und Gaszusammensetzung von Anfang bis Ende konstant gehalten wird, kann in der einfachsten Ausführungsform der bereits eingangs beschriebene Rührbehälter mit nachfolgenden zusätzlichen Einrichtungen Verwendung finden: eine Dosierpumpe zum Einbringen des Alkohols sowie kleiner Mengen Katalysator, eine Produktabnahme aus dem Rührbehälter über ein Filter oder einen Dekanter, um das Reaktionsvolumen konstant zu halten, sowie eine Vorrichtung zum Ausschleusen kleiner Mengen Katalysator. Natürlich sind auch andere Ausführungsformen der kontinuierlichen Fahrweise möglich, wie z. B. eine

solche, bei der mehrere Reaktionsgefässe hintereinander geschaltet werden (Kaskade).

Ausgangsmaterialien im Sinne der Erfindung sind geradkettige wie verzweigte, gesättigte wie ungesättigte aliphatische primäre Alkohole der Formel II, beispielsweise n-Octylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol sowie Gemische solcher Alkohole, ferner die nach dem Ziegler-Verfahren aus Äthylen erhaltenen Alkohole und deren Gemische, weiterhin Isooctylalkohol, Isotridecylalkohol (aus der Oxosynthese mit Hilfe von Triisobutylenglycidylether erhalten). Anstelle der Alkohole können auch die korrespondierenden Aldehyde Verwendung finden, wie z. B. Laurylaldehyd oder Aldehyde, wie sie nach dem Oxo-Prozess aus Olefinen anfallen. Ebenso können auch Gemische aus Alkoholen und Aldehyden eingesetzt werden.

Als Amine im Sinne der Erfindung kommen primäre und sekundäre Amine der Formel IV, wie beispielsweise Methylamin, Methyläthylamin, Methylbutylamin, vorzugsweise Dimethylamin, in Frage.

Als Katalysatoren finden Kobalt- und Kupferchromoxid-Katalysatoren für sich allein oder im Gemisch Verwendung. Insbesondere eignen sich Katalysatoren, die Kupferchromit und zusätzlich Kupferoxid im Überschuss enthalten. Durch Zusätze von Metalloxiden der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, wie z. B. Kalium, Magnesium oder Barium, wird die Lebensdauer der Katalysatoren erhöht. Sehr gut geeignet ist ein Kontakt zu 41 % Kupfer, 31 % Chrom und 0,3 % Barium (entsprechend 69 % Kupferchromit, 28 % Kupferoxid und 0,5 % Bariumoxid). Mit abnehmendem Gehalt an Kupferchromoxid wird die Wirksamkeit der Katalysatoren geringer. Wenn auch die Metalloxide in konzentrierter Form nach bekannten Verfahren auf inertnen Trägern, wie z. B. Aluminiumoxid oder Kieselgel, aufgebracht zur Anwendung kommen können, sind insbesondere trägerfreie Vollkontakte geeignet. Die genannten Katalysatoren sind bei höherer Temperatur (180 bis 220 °C) ausgezeichnete Dehydrierungskontakte mit verminderter Hydrieraktivität. Die erfundungsgemäss verwendeten primären und sekundären Amine mit mindestens einer Methylgruppe am Stickstoffatom werden durch diese Katalysatoren auch bei höheren Temperaturen kaum angegriffen – die Umsetzung zu tertären Aminen verläuft deshalb geordnet, mir nur geringem Anteil an Nebenprodukten. Nickelkatalysatoren sind für den erfundungsgemäßen Prozess nicht geeignet, da die Amine unter den gewählten Reaktionsbedingungen disproportionieren und zersetzt werden.

Die erfundungsgemäss hergestellten tertären Amine können als Zwischenprodukte für die verschiedensten Synthesen verwendet werden.

Besonders häufig werden sie herangezogen zur Quaternierung mit Methylchlorid und anderen Alkylierungsmitteln und ergeben dann quartäre Ammoniumsalze. Diese werden wiederum als Desinfektionsmittel und Algicide sowie als Retarder in der Textilfärberei eingesetzt. Ein grosses Einsatzgebiet der aus den tertären Aminen produzierten quartären Ammoniumsalze ist ihre Verwendung als Wäscheweichspülmittel.

Erwähnt werden soll auch die Überführung der tertären Amine mit Wasserstoffsuperoxid in Aminoxide, die besonders in Kombination mit anionaktiven Komponenten ein grosses Verwendungsgebiet für Haushaltsreinigungsmittel gefunden haben. Dafür hinaus können die beanspruchten tertären Amine auch direkt eingesetzt werden zur sogenannten Liquidextraktion bestimmter Metallionen aus wässrigen Lösungen.

65

Beispiel 1

Die Reaktion wurde in der in der Figur dargestellten Apparatur durchgeführt. Die Apparatur besteht aus einem 100-Liter-Rührkessel 1 mit aufgesetzter Füllkörperkolonne 2,

einem Kreisgasgebläse 3 und einer Kreisgasleitung 4 zur Umwälzung der gasförmigen Amine, Wasserstoff und gegebenenfalls Inertgasen, einem Kühler 5, einem Abscheider 6 für Wasser und leicht flüchtige organische Bestandteile, sowie Zuführungen für das Amin 7, H₂ 8 und gegebenenfalls N₂ 9 (als Spülmittel oder gegebenenfalls Intertgaszusatz) und aus einer Abgasleitung 10. Die Beheizung und Kühlung des Kessels erfolgt über den Mantel 11. Vom Abscheider 6 führt eine Leitung 12 zurück zum Kessel 1, über welche die von der abgeschiedenen wässrigen Phase 13 abgetrennte organische Phase 14 zurückgeführt werden kann.

In den beheizten, 1m³-Rührbehälter 1 wurden 500 kg (2,68 Kilomol) Dodecanol-1 und 20 kg Kupferchromit-Vollkontakt (41% Cu, 31% Cr, 0,3% Ba) eingebracht. Die Apparatur wurde über 9 mit Stickstoff gespült, unter Röhren aufgeheizt, der Stickstoff über 8 mit Wasserstoff verdrängt, durch Anstellen des Kreisgasgebläses 3 200 Nm³/h Wasserstoff im Kreis gefahren und bei 150°C mit der Zudosierung von Dimethylamin über 7 begonnen. Die Reaktion setzte bei 150°C ein und verlief optimal bei 200 bis 210°C, erkennbar an der Wasserabspaltung. Die Dimethylkonzentration im Kreisgas wurde durch Dosier- und Messvorrichtungen auf 5 bis 7 Vol.-% eingestellt. Da bei der Reaktion kleine Mengen an gasförmigen Nebenprodukten gebildet werden, wurden ständig 10% des freien Kreisgasvolumens (1 m³) kontinuierlich über 10 abgeföhrt und durch Frischgas ersetzt. Der Überdruck in der Apparatur betrug 0,2 bis 0,4 bar. In der auf den Reaktionsbehälter montierten Kolonne 2 mit Kühler 5 trat eine erste Auf trennung zwischen dem Amin-Alkohol-Gemisch einerseits und dem Reaktionswasser andererseits ein. In dem Abscheider 6 wurde die organische von der wässrigen Phase getrennt und die (oberen) organische Phase im Kreislauf wieder in die Kolonne aufgegeben.

Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet und es hatten sich 53 Liter an wässriger Phase abgeschieden. Nach Abkühlen auf 100°C und Spülen mit Stickstoff über ein Drehscheibenfilter vom Kontakt abfiltriert. Dabei fielen 553 kg Rohamin mit einer Aminzahl von 44,7 (Theorie: 46,8) an. Der Alkohol hatte sich zu 99,7% umgesetzt, primäre und sekundäre Amine waren zu weniger als 1,5% im Rohprodukt enthalten. Zur Umsetzung wurden nur 2,4% über die Theorie an Dimethylamin verbraucht. Um das erzeugte Dimethyldodecylamin von hochsiedenden Nebenprodukten abzutrennen, wurde es im Vakuum ohne Fraktionierung abdestilliert. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 9,25%, bezogen auf eingesetzten Alkohol, mit einem Reinheitsgrad von 98%.

Beispiel 2

500 kg Dodecanol-1 wurden in derselben Apparatur wie in Beispiel 1 unter den gleichen Bedingungen wie dort beschrieben, umgesetzt. Zusätzlich wurde aber das Reaktionsprodukt umgepumpt, indem man es am Boden des Reaktionskessels abzog und in die Gasphase des Behälters wieder aufgab. Die Leistung der Umwälzpumpe P₂ war so ausgelegt, dass der gesamte Kesselinhalt sechsmal in der Stunde umlief. Infolge besserer Durchmischung konnte die Reaktionszeit auf 5,2 Stunden verkürzt werden. Der Alkohol hatte sich zu 99,8% umgesetzt. Nach der Abdestillation wurde 98,5prozentiges Dimethyldodecylamin mit einer Gesamtausbeute von 93,5%, bezogen auf eingesetzten Alkohol, und 94,6%, bezogen auf eingesetztes Dimethylamin, erhalten.

Beispiel 3 (a–c)

Um den Einfluss der Dimethylamin-Konzentration im Kreisgas auf die Ausbeute an gewünschtem Produkt und damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu demonstrieren, wurden folgende Versuche unternommen:

a) In einem 100-Liter-VA-Rührkessel mit den gleichen Zusatzeinrichtungen wie an der Apparatur wie im Beispiel 1 wurden 50 kg (240 Mol) Synthesealkohol mit einer Kettenverteilung: 33% C₁₂, 64% C₁₄ und 3% C₁₀ und C₁₆ und 2 kg 10 Kupferchromit-Kontakt (wie in Beispiel 1) vorgelegt. Nach Spülen mit Stickstoff wurde der Kessel unter Röhren und Kreisgasfahren von Wasserstoff in einer halben Stunde auf 160°C aufgeheizt und dann mit der Zugabe von Dimethylamin begonnen. Die Kreisgasmenge betrug 12 m³/h und die 15 Dimethylamin-Konzentration im Kreisgas 5 bis 10 Vol.-%. 10 1 des Kreisgases wurden pro Stunde durch Frischgas ersetzt. Nach 7 Stunden und einer Reaktionstemperatur von 205 bis 210°C sowie Abspaltung von 4,7 l Wasser war die Reaktion beendet. Bei der anschliessenden Vakuumdestillation des 20 Rohamins verblieben 5,2% Rückstand. Das destillierte Dimethyl-C_{10–16}-alkylamin enthielt noch 0,4% Alkohol, 0,6% primäres und sekundäres Amin und 1,1% Nichtaminanteile. Die Gesamtausbeute betrug 91,3% auf Alkohol und 93,4% auf eingesetztes Dimethylamin.

b) Mengen und Arbeitsweise entsprachen dem Beispiel unter a), mit dem Unterschied, dass die Konzentration an Dimethylamin im Kreislauf 15 bis 20 Vol.-% betrug. Nach ca. 8 Stunden und Bildung von 5,4 l Wasser war die Reaktion beendet. Nach der Aufarbeitung verblieben im Kessel 12,4% 30 Rückstand. Die Ausbeute an 97,5%igem Dimethyl-C_{10–16}-alkylamin betrug 83,5% auf Alkohol und 80,7%, bezogen auf eingesetztes Dimethylamin.

c) Mengen und Arbeitsweise entsprachen dem Beispiel b), mit dem Unterschied, dass die Dimethylamin-Konzentration 35 im Kreisgas auf 35 bis 40 Vol.-% eingestellt war. Nach 7,5 Stunden war die Reaktion beendet, und es hatten sich 6,4 l Wasser abgeschieden. Die Gesamtausbeute an 98%igem Dimethyl-C_{10–16}-alkylamin lag bei nur 73,8%, bezogen auf Alkohol, und nur 68,5% auf eingesetztes Dimethylamin.

40 Die in den Beispielen 3a) bis c) sinkenden Ausbeuten sind auf Selbstkondensation des intermediately gebildeten Aldehyds zurückzuführen. Mit steigender Dimethylamin-Konzentration im Kreisgas nehmen die Dimethylamin-Verluste im Reaktionswasser zu.

Beispiel 4 (a–e)

Um den Einfluss des Wasserstoffs für den Mechanismus des Verfahrens zu testen, wurde folgende Versuchsserie durchgeführt: In einer Laborapparatur, bestehend aus einem 1-Liter-Rührkolben mit thermostatisiertem Kühler, ange schlossenem Kondensator und Abscheider zum Abtrennen des Reaktionswassers, wurden 1 Mol Dodecanol-1 und 4% Kupferchromit-Katalysator (wie in Beispiel 1) vorgelegt. Der Rührer wurde angestellt und das im Kolben befindliche Gemisch unter Durchleiten von Stickstoff auf 100°C aufgeheizt. 55 Aus Stahlflaschen wurden über Kapillaren und eine Trocken gasuhr verschiedene Gemische aus Wasserstoff, Dimethylamin und Stickstoff durch das Reaktionsprodukt über Kühler in den Abzug geleitet. Die Menge des Gasgemisches wurde mit 100 l konstant gehalten und im Kolben eine Reaktionstemperatur von 210°C eingestellt. Die Ergebnisse bei verschiedenen Gaszusammensetzungen können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden:

Versuch	Gaszusammensetzung H ₂ (1)	DMA* (1)	N ₂ (1)	Reaktions-zeit Stunden	Amin-zahl	prim. + sek. Amin (Gew. %)	Destillations-rückstand (%)
4a	105	5	—	6,5	44,1	1,5	5,1
4b	95	5	10	7,5	43,8	1,5	6,2
4c	75	5	30	7,7	43,4	1,5	7,3
4d	55	5	50	8	39,5	1,5	17,8
4e	85	5	50	7,5	43,1	1,5	7,6

* DMA = Dimethylamin

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass nur 30 bis 40% des Wasserstoffs durch Inertgase (z. B. Stickstoff) ersetzt werden können.

Beispiel 5

Um den Einfluss verschiedener Katalysatoren für das Verfahren zu testen, wurden folgende Versuchsreihen durchgeführt: In der in Beispiel 4 beschriebenen Laborapparatur wurden 300 g (1,43 Mole) Synthesealkohol mit der Kettenver-

teilung: 33 % C₁₂, 64 % C₁₄ und 3 % C₁₀ und C₁₆, sowie 15 g des jeweiligen Katalysators vorgelegt. Unter Rühren wurden bei 208 bis 210 °C stündlich 110 l eines Gasgemisches aus 90 bis 95 Vol.-% Wasserstoff und 5 bis 10 Vol.-% Dimethylamin durch das Gemisch geleitet und das gebildete Reaktionswasser auskondensiert. Die Ergebnisse mit verschiedenen Katalysatoren bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Katalysator Art	Reaktionszeit (Stunden)	tert.-Amin Äquiv. %	Alkohol Gew. %	Destillations- rückstand (Gew. %)	Aminzahl
Kupferchromit					
Nr. 1	6	99,8	0,5	4,8	41,0
Kupferchromit					
Nr. 2	6,5	99,7	0,5	5,6	40,4
Kupferchromit					
Nr. 3	8—	98,6	0,9	11,5	39,0
Kupferchromit					
Nr. 4	7—	99,3	0,5	5,3	40,8
Kupferchromit					
Nr. 5	7—	99,9	0,5	8,3	39,3
Raney-Nickel	5,5	76,6	0,5	41,7	28,5
45 Gew.-% Kobalt auf Kieselgur	6—	93,4	0,5	15,8	37,8

Spezifikation der Kupferchromit-Katalysatoren:

Katalysator	Kupfer (%)	Chrom (%)	Barium (%)
Nr. 1	40,5	31—	0,3
Nr. 2	31,6	33,4	9,4
Nr. 3	30,3	30,5	9,1
Nr. 4	35,2	30,0	8,2
Nr. 5	41—	30—	—

Während also mit verschiedenen Kupferchromit-Katalysatoren sehr ähnliche Ergebnisse erhalten werden, verhält sich Raney-Nickel völlig anders – es entstehen 40 bis 50 % Nebenprodukte und grösse Mengen an primären und sekundären Aminen. Kobaltkontakte ähneln den Kupferchromit-Katalysatoren, geben aber etwas schlechtere Ergebnisse bezüglich der Bildung von tertiären Aminen und der Destillationsausbeute.

Beispiel 6

In einem 100-Liter-Reaktionskessel wie in Beispiel 3 wurden 50 kg Isotridecylalkohol (ein Gemisch verzweigter C₁₃-Alkohole aus der Oxosynthese von C₁₂-Olefinen) mit der OH-Zahl 281 sowie 1,5 kg Kupferchromit-Katalysator wie in Beispiel 1 vorgelegt und unter Rühren und Durchleiten von Wasserstoff-Kreisgas rasch aufgeheizt. Die Kreisgasmenge betrug 18 Nm³/h und die Dimethylamin-Konzentration im

Kreisgas 5 bis 6 Vol.-%; 10 % des Kreisgas-Volumens wurden stündlich durch Frischgas ersetzt. 1 Stunde nach Beginn des Aufheizens war eine Reaktionstemperatur von 210 °C erreicht und 6 Stunden danach die Reaktion beendet. Es hatten sich 4,7 l aminhaltiges Wasser abgeschieden. Bei 99,5 %igem Umsatz betrug die Ausbeute an Dimethylisotridecylamin, bezogen auf Alkohol, 92,5 % bei einem Reinheitsgrad von 50 98,5 %.

Beispiel 7

Analog Beispiel 5 wurden 50 kg Isooctylalkohol (ein Gemisch verzweigter C₈-Alkohole, aus der Oxosynthese reiner Heptene über Co-Dimerisation von Buten und Propylen erhalten) in Gegenwart von Kupferchromit-Katalysator aus Beispiel 1 mit Dimethylamin umgesetzt. Wegen des niedrigen Siedepunktes von Isooctanol (180–185 °C) wurde unter leicht erhöhtem Druck (3 bis 4 bar) gearbeitet. Die Reaktionstemperatur betrug 195 bis 200 °C, die Kreisgas-Menge 20 Nm³/h und die Dimethylamin-Konzentration im Kreisgas 6 bis 8 Vol.-%. Produkt und Wasser wurden über einen Seitenzweig der Kolonne entnommen, in einem Abscheider getrennt und die organische Phase wieder in den Reaktionsbehälter aufgenommen. Nach 8 Stunden war die Reaktion, bei der sich 7,8 l 65 aminhaltiges Wasser abgeschieden hatten, beendet.

Das Dimethyl-isooctylamin fiel in einer Gesamtausbeute von 91,8 %, bezogen auf den Alkohol, an und war zu 98,5 Äquivalent % tertiäres Amin.

Beispiel 8

Analog Beispiel 5 wurden 50 kg Ocenol (Oleylalkohol der Jodzahl 92) mit 2 kg Katalysator aus Beispiel 1 mit Dimethylamin umgesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug 210°C, die Kreisgas-Menge 14 Nm³/h und die Aminkonzentration im Kreisgas 4 bis 6 Vol.-%; 10% des Kreisgas-Volumens wurden stündlich durch Frischgas ersetzt. Nach 5,5 Stunden war die Reaktion beendet; es hatten sich 3 l Wasser abgeschieden. Durch Destillation wurde das reine Dimethyloleylamin mit 93,4% Ausbeute erhalten. Die Analyse ergab

Oleylalkohol:	0,5 Gew. %
tert.-Amin:	99,- Äquivalent%
Nichtamin-Anteile:	0,1 Gew. %
Jodzahl	83

Beispiel 9

Aus Stenol (C_{18-24} -Alkohol der Zusammensetzung $C_{18} = 10\%$, $C_{20} = 55$ bis 60% , $C_{22} = 25$ bis 30% , $C_{24} = 0$ bis 5% mit der OH-Zahl 200) erhält man bei gleicher Arbeitsweise wie in Beispiel 8 in 4,5 Stunden Dimethyl- C_{18-24} -alkylamin mit 92,3%iger Ausbeute in 98%iger Reinheit.

Beispiel 10

In einer Laborapparatur, wie sie in Beispiel 4 beschrieben ist, wurden 500 g Methyldidecyldiamin und 15 g Katalysator wie in Beispiel 1 vorgelegt. In Ergänzung der in Beispiel 4 beschriebenen Apparatur war der Reaktionskolben über eine Produktleitung an eine Dosierpumpe angeschlossen, so dass die Möglichkeit bestand, während der Reaktion definierte Produktmenge in definierten Zeitabschnitten zuzugeben.

Der Kolben wurde mit Stickstoff gespült, der Inhalt unter Röhren auf 210°C aufgeheizt und ein Gemisch aus 100 l Wasserstoff und 5 l Monomethylamin/h durchgeleitet. Über die Dosierpumpe wurden stündlich 60 g Decanol-1 kontinuierlich zudosiert.

Die Analyse stündlich gezogener Proben ergab, dass das Gemisch in der Zusammensetzung unverändert blieb, und zwar waren darin 85 Äquivalent% Methyldidecyldiamin und ca. 15 Äquivalent% Methyldecyldiamin enthalten, während sich der Alkohol praktisch vollständig umgesetzt hatte. Nach 5 Stunden und weiterer Zugabe von 2 Mol Decanol-1 hatten sich 32,8 ml Wasser abgeschieden. Um das intermediär gebildete sekundäre Methyldecyldiamin vollständig umzusetzen, wurde die Methylamin-Zufuhr abgestellt und die berechnete Menge Decanol-1 unter reinem Wasserstoff zudosiert. Nach insgesamt 7 Stunden war die Reaktion beendet; es hatten sich insgesamt 35,5 ml Wasser abgeschieden. Das Rohamin wurde destilliert, wobei 6,1% Rückstand zurückblieben. Die Gesamtausbeute an Methyldidecyldiamin, bezogen auf eingesetzten Alkohol, betrug 92,4% bei einer Reinheit des Produktes von 98%.

Beispiel 11

Auf analoge Weise wie in Beispiel 10 wurde Stearylalkohol mit Monomethylamin zu Methyldistearylamin umgesetzt. Zusätzlich wurde das Reaktionsgas, bestehend aus 100 l Wasserstoff und 5 l Monomethylamin, über eine Gaspumpe im Kreis geführt und während der Reaktion verbrauchtes Amin über eine Quecksilbertauchung kontinuierlich nachdosiert. Der Druck in der Apparatur wurde konstant gehalten. Nach kontinuierlicher Zugabe von 2 Mol Stearylalkohole (90 g/h) innerhalb von 6 Stunden wurde die Aminzugabe abgebrochen. Es hatten sich 33,8 ml Wasser abgeschieden. Die Umsetzung wurde durch Zugabe der berechneten Menge Stearylalkohol zu Ende geführt. Nach der Destillation des Rohproduktes blieben 4,1% höherkondensierte Nebenprodukte zurück. Die Ausbeute an Methyldistearylamin betrug 92,4% mit einem Reinheitsgrad des Produktes von 98,5%.

Beispiel 12

In einer Laborapparatur wie in Beispiel 10 beschrieben, wurden 400 g Dimethyldodecylamin und 15 g des Katalysators aus Beispiel 1 vorgelegt. Die Apparatur wurde mit Stickstoff gespült, der Inhalt unter Röhren aufgeheizt, ein Gemisch aus 10 l Dimethylamin und 180 l Wasserstoff pro Stunde durchgeleitet und bei 210°C mit der Zudosierung von 50 g/h Laurylaldehyd (96%ig) über eine Mikrodosierpumpe begonnen. Der kontinuierlichen Aldehyd-Zugabe entsprach eine stetige Wassерabspaltung von 4,7 ml/h. Die Analyse stündlich gezogener Proben ergab, dass auch die Aminzahl mit 44 bis 44,5 unverändert blieb. Nach Zudosierung von 369 g (2 Mol) Laurylaldehyd in ca. 7 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen. Das gelb gefärbte Reaktionsprodukt mit einer Aminzahl von 44,4 hatte nach Analyse folgende Zusammensetzung:

tert.-Amin	99 Gew. %
Laurylaldehyd	0,1 Gew. %
Dodecanol-1	0,5 Gew. %

Daneben waren 8,3 Gew.-% höherkondensierte Nebenprodukte entstanden. Nach der Destillation wurde ein 99%iges Dimethyldodecylamin der Aminzahl 46,1 (Th. 46,9) in 88,5%iger Ausbeute erhalten.

Ein paralleler Ansatz mit Dodecanol-1 anstelle des Aldehyds verlief analog. Hier betrug die Ausbeute an Dimethyldodecylamin 92%.

Beispiel 13

(Vergleich zu Beispiel 12)

Die Umsetzung von Laurylaldehyd mit Dimethylamin wurde in derselben Apparatur wie in Beispiel 10 vorgenommen, mit dem Unterschied, dass der Aldehyd nicht allmählich zudosiert, sondern auf einmal eingesetzt wurde. Nach Spülen der Apparatur mit Stickstoff wurde unter Röhren und Einleiten von 180 l/h Wasserstoff auf 210°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur mit der Zudosierung von 10 l/h Dimethylamin begonnen. Nach 6 Stunden Laufzeit bei gleichzeitiger Abspaltung von 35 ml Wasser war die Reaktion beendet. Das Dunkelbraun gefärbte Reaktionsprodukt mit einer Aminzahl von 33,2 ergab bei der Destillation 59% Rückstand. Die Ausbeute an Dimethyldodecylamin betrug nur 37%.

Beispiel 14

In einer Laborapparatur der in Beispiel 4 beschriebenen Art wurden 300 g (1,6 Mol) Dodecanol und 12 g eines Kobalt-Katalysators (45% Kobalt auf Kieselgur) vorgelegt. Das im Kolben befindliche Gemisch wurde unter Röhren und Durchleiten von Stickstoff auf 100°C aufgeheizt, der Stickstoff durch Wasserstoff verdrängt und bei 195°C Innentemperatur mit der Zugabe von Dimethylamin begonnen. Die stündlich durch das Reaktionsprodukt geleitete Gasmenge betrug 100 l Wasserstoff und 5 l Dimethylamin, die Reaktionstemperatur 195 bis 196°C. Nach 8 Stunden Reaktionszeit und Abscheidung von 17,5 ml Wasser wurde die Reaktion abgebrochen und vom Katalysator abfiltriert. Nach der Destillation wurde Dimethyldodecylamin mit einer Reinheit von 94,7% erhalten; der Gehalt an Restalkohol lag unter 0,1%.

Beispiel 15

In einer Laborapparatur wie in Beispiel 10 beschrieben, wurden im 2-Liter-Glaskolben 400 g Methyl-n-butyl-n-decylamin der Aminzahl 44,8 sowie 15 g Katalysator der in Beispiel 1 beschriebenen Art vorgelegt. Nach Spülen der Apparatur mit Stickstoff und Aufheizen auf 210°C unter Röhren wurde ein Gasgemisch aus stündlich 100 l Wasserstoff (aus einer Bombe) und 10 l Methyl-n-butylamin (über einen Verdampfer) durch das Produkt und dann über einen thermostati-

sierten Kühler (60°C) in den Abzug geleitet; gleichzeitig wurde mit der kontinuierlichen Zugabe von 60 g/h Decanol über eine Dosierpumpe begonnen. Der Zugabe entsprach eine stetige Wasserabspaltung von 5,6 ml/h. Die Analyse stündlich gezogener Proben ergab, dass die Aminzahl (42,6) nahezu unverändert blieb. Nach ca. 6 Stunden wurde die Alkoholzu-

gabe abgebrochen, das Gasgemisch durch Stickstoff ersetzt und auf 100°C abgekühlt; insgesamt hatten sich 34,5 ml Wasser abgeschieden. Das Rohamin wurde vom Katalysator abfiltriert und destilliert, wobei 5,2 Gew. % an Rückstand zurückblieben. Die Gesamtausbeute an Methyl-n-butyl-n-decylamin betrug 93,1 % bei einer Reinheit von 97,5 %.

