



Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

4(51) C 07 C 87/127  
C 07 C 85/12  
B 01 J 23/84

## DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 C / 330 571 6  
(31) 8609280

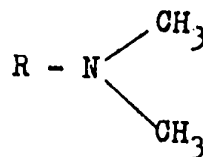
(22) 07. 07. 89  
(32) 08. 07. 88

(44) 31. 10. 90  
(33) FR

(71) siehe (73)  
(72) Forquy, Christian; Brouard, René, FR  
(73) CECA S.A., 92400 Courbevoie, FR  
(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

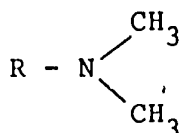
(54) **Verbessertes Verfahren zur Herstellung von N,N-Dimethylalkylaminen durch katalytische Hydrogenierung von N,N-Dimethylalkylamiden**

(55) N,N-Dimethylalkylamide; katalytische Hydrogenierung; N,N-Dimethylalkylamine; Katalysator Kupferchromit-Typ; verbessertes Verfahren; hohe Reinheit des Endprodukts  
(57) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von N,N-Dimethylalkylaminen, enthaltend wenigstens 1 % Alkanol, mit der allgemeinen Formel, worin R ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen ist, durch katalytische Hydrogenierung von N,N-Dimethylalkylamiden an Katalysatoren vom Kupferchromit-Typ in einem zirkulierenden Wasserstoffstrom, dessen molares Verhältnis zum N,N-Dimethylalkylamid zwischen 2 und 20 beträgt, wobei der Gesamtdruck zwischen 10 und 100 bar liegt und die Temperatur zwischen 220 und 280 °C beträgt. Erfindungsgemäß enthält der Katalysator außer Kupferoxid und Kupferchromit 2 bis 10 % Manganoxid. Das Verfahren ist insbesondere geeignet zur Herstellung von N,N-Dimethyl(Kopra)aminen (Fettsäurekette mit ungefähr 12–14 Kohlenstoffatomen). Formel



E r f i n d u n g s a n s p r u c h

1. Verfahren zur Herstellung von N,N-Dimethylalkyl-  
aminen~~en~~ enthaltend wenigstens 1 % Alkanol, mit der  
allgemeinen Formel:



worin R ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 12 bis  
24 Kohlenstoffatomen ist, durch katalytische Hy-  
drogenierung von N,N-Dimethylalkylamiden an Kata-  
lysatoren vom Kupferchromit-Typ in einem zirku-  
lierenden Wasserstoffstrom dessen molares Verhält-  
nis zum N,N-Dimethylalkylamid zwischen 2 und 20  
beträgt, wobei der Gesamtdruck zwischen 10 und  
100 bar liegt, die Temperatur zwischen 220 und  
280°C beträgt, gekennzeichnet dadurch, daß der  
Katalysator außer Kupferoxid und Kupferchromit  
Manganoxid enthält.

2. Verfahren zur Herstellung von N,N-Dimethylalkyl-  
amin nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch,  
daß der Alkylrest oder Alkenylrest vor allem  
Ketten mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen umfaßt,  
und daß das eingesetzte N,N-Dimethylalkylamid  
ein N,N-Dimethylamid von Kopra (Kokosfett)-  
Säuren ist.

3. Verfahren zur Herstellung von N,N-Dimethylalkyl-  
aminen nach den Ansprüchen 1 oder 2, gekennzeich-  
net dadurch, daß die Gewichtsverteilung an Oxi-  
den im Katalysator beträgt:

|                                |         |
|--------------------------------|---------|
| CuO                            | 10-75 % |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10-75 % |
| MnO <sub>2</sub>               | 2-20 %. |

- 5      4. Verfahren zur Herstellung von N,N-Dimethylalkyl-  
aminen nach den Ansprüchen 1 oder 2, gekennzeich-  
net dadurch, daß die Gewichtsverteilung an Oxiden  
im Katalysator beträgt:
- 10                      CuO              45-49 %  
                         Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>              45-49 %  
                         MnO<sub>2</sub>              2-10 %.
- 15      5. Verfahren zur Herstellung von N,N-Dimethylalkyl-  
aminen nach den Ansprüchen 1 bis 4, gekennzeich-  
net dadurch, daß der Katalysator in einem Ge-  
wichtsverhältnis von zwischen 2 und 10 % bezogen  
auf das N,N-Dimethylalkylamid eingesetzt wird.
- 20      6. Verfahren zur Herstellung von N,N-Dimethylalkyl-  
aminen nach den Ansprüchen 1 bis 5, gekennzeich-  
net dadurch, daß der zirkulierende Wasserstoff-  
strom ungefähr 1 Vol.% an Dimethylamin enthält.
- 25      7. Verfahren zur Herstellung von N,N-Dimethylalkyl-  
aminen nach Anspruch 6, gekennzeichnet dadurch,  
daß das Dimethylamin dem zirkulierenden Strom  
dann zugegeben wird, wenn die Alkalinität 75 %  
des zu erwartenden theoretischen Werts erreicht  
30      hat.

*Hierzu 1 Seite Diagramm*

B e s c h r e i b u n g

Verbessertes Verfahren zur Herstellung von N,N-Dimethyl-  
alkylaminen durch katalytische Hydrogenierung von N,N-  
Dimethylalkylamiden

5

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes  
Verfahren zur Herstellung langkettiger N,N-Dimethyl-  
10 alkylamine durch katalytische Hydrogenierung der  
entsprechenden Dimethylamide.

Auf diese Weise werden N,N-Dimethylalkylamine er-  
halten, die frei von schweren Alkoholen sind und u.a.  
15 zur Herstellung von quaternären Ammoniumsalzen be-  
stimmt sind, die als Detergenzien oder als Bakteri-  
zide oder industrielle Desinfizierungsmittel verwen-  
det werden.

20

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, die N,N-Dimethylalkylamine durch  
Reaktion des Dimethylamins mit einem Alkylhalogenid,  
25 mit einem Fettalkohol oder einem alpha-Olefin her-  
zustellen. Dies sind die industriellen Herstellungs-  
verfahren, bei denen jedoch kostspielige Ausgangs-  
materialien erforderlich sind.

30

- Ein ökonomischerer Weg besteht darin, daß man Dimethylamin mit einer Fettsäure reagieren läßt, um das N,N-Dimethylalkylamid zu bilden und dann das Fettsäure-N,N-Dimethylalkylamid in das N,N-Dimethylalkylamin zu hydrogenieren. Hierbei sind verschiedene industriell anwendbare Verfahren bekannt, die mit einer katalytischen Hydrogenierung unter Wasserstoffdruck arbeiten.
- 10 Das in dem US-Patent 3 190 922, hinterlegt von der Société General Mills, beschriebene Verfahren arbeitet mit einem Kupferchromit-Katalysator, wobei es heißt, daß dieser mit Bariumoxid stabilisiert werden kann, in Gegenwart von Dimethylamin und mit einer Kreis-
- 15 laufströmung des Wasserstoffs. Jedoch zeigt sich, daß die eingesetzten Katalysatoren, selbst wenn sie mit Barium stabilisiert sind, einen zu großen Anteil ihrer Aktivität und ihrer Selektivität verlieren.
- 20 Das Verfahren gemäß dem US-Patent 3 444 204 ist ein kontinuierlicher Prozeß basierend auf der Verwendung von Katalysatoren des gleichen Typs in einem Festbett unter hohem Druck (250 bar). Es wird gesagt, daß die Rohprodukte Nebenprodukte enthalten, darunter
- 25 insbesondere schwere Alkohole. Es werden Hinweise zur Minimierung dieser Nebenprodukte gegeben, aber als Lösung für die Praxis bleibt nur die Abtrennung durch Destillation.
- 30 Das von L. Pashkova und M. Yakushkin in Journal of Applied Chem. of USSR, 53, 8, Seiten 1398-1401 (1980) beschriebene Verfahren unterscheidet sich von dem vorbeschriebenen im wesentlichen dadurch, daß man bei Atmosphärendruck arbeitet. Aber auch da sind in den Reaktionsprodukten Alkohole in beträchtlicher Menge anwesend.

In dem US-Patent Nr. 4 448 998 (Procter & Gamble) findet man schließlich einen Versuch, die Qualität der rohen Endprodukte zu verbessern, indem man dem Hydrogenierungskatalysator aus Kupferchromit einen Zeolithen in nicht katalytischem Verhältnis zugibt (18 % bezogen auf die Charge), um das bei der Hydrogenierung des Amids gebildete Wasser abzufangen und Nebenreaktionen, die dieses hervorruft zu minimieren. Das Verfahren erlaubt es jedoch nicht, die Bildung von Alkohol in dem erhofften Maße zu reduzieren.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren haben gemeinsam den Nachteil, daß sie nicht N,N-Dimethylalkylfettamine der gewünschten Qualität liefern und zwar aus wenigstens zwei Gründen:

- Die Reinheit des Endprodukts ist nicht ausreichend und insbesondere der Gehalt an Fettalkoholen ist zu hoch. Nun sind aber diese Alkohole schwierig durch Destillation abtrennbar, da sie sehr nahe bei den N,N-Dimethylalkylaminen siedend. Besonders dann, wenn es sich nicht darum handelt einen Fettalkohol von dem homologen N,N-Dimethylamin abzutrennen sondern eine Mehrzahl von Fettalkoholen von einer Mehrzahl von N,N-Dimethylalkylaminen, deren Verteilung der Ketten derjenigen der Fettsäuren der Ausgangsöle entspricht, nämlich Kokosöl, Palmöl etc. Man kann sich dies leicht vergegenwärtigen, wenn man die nachfolgende Tabelle mit den gegenübergestellten Siedepunkten bei 20 mm Quecksilberdruck (2,7 kPa) der N,N-Dimethylalkylamine und der N-Alkanole ansieht:

| Länge der Alkylkette   | 8C    | 10C   | 12C   | 14C   | 16C   | 18C   |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| N,N-Dimethyl-alkylamin | 71°C  | 112°C | 140°C | 169°C | 191°C | 215°C |
| Alkanol                | 101°C | 126°C | 150°C | 177°C | 198°C | 220°C |

- Die Rückführung des Katalysators aus Kupferchromit, ein ökonomisch notwendiger Schritt, führt zu einer Verringerung seiner Aktivität und führt zu seiner Nichtspezifität und schließlich zu einer Erhöhung des Gehalts an Alkoholen in jedem Zyklus.

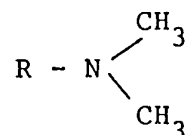
#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es einen Kupferchromit-Katalysator zu verwenden, der es ermöglicht die genannten Nachteile zu beseitigen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Dieses Ziel wird in nicht vorhersehbarer Weise dann erreicht, wenn der verwendete Kupferchromit-Katalysator Mangan enthält.

Die vorliegende Erfindung führt zu einem Verfahren zur Herstellung von N,N-Dimethylalkylaminen der allgemeinen Formel



in der R einen Alkylrest oder Alkenylrest darstellt mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von Aminen mit einer Alkylkette mit  $C_{12}-C_{14}$ , enthaltend wenigstens 1 % Fettalkohole, durch katalytische Hydrogenierung der entsprechenden N,N-Dimethylalkylamide mittels eines Katalysators vom Kupferchromit-Typ bei einem Kreisstrom von Wasserstoff und bei Drücken zwischen 10 und 100 bar und Temperaturen zwischen 220 und 280°C, wobei der Katalysator dadurch gekennzeichnet ist, daß er außer Kupferoxid und Kupferchromit Manganoxid enthält.

Man versteht unter dem modifizierten Kupferchromit-Katalysator Zusammensetzungen im wesentlichen auf Basis von Kupferoxiden und Chrom, die einige Prozent eines Oxids eines anderen Metalls wie Barium, Magnesium oder Calcium enthalten, deren Rolle darin besteht, den Katalysator zu stabilisieren, indem sie die Reduktion des Kupfers, wenn diese zur Hydrogenierung eingesetzt werden, verhindern, unter gleichzeitiger Verhinderung eines gewissen Aktivitätsverlusts und Selektivitätsverlust. Die mit Barium modifizierten Kupferchromit-Katalysatoren werden eingesetzt um die Hydrogenierung von Aldehyden in Alkohole zu katalysieren. Es war nicht bekannt, daß die mit Mangan modifizierten Kupferchromite bei der Hydrogenierung von Amiden zu Aminen, die praktisch frei von Alkoholen sind, vorteilhaft sind. Das überraschende Verhalten eines solchen Katalysators wird in der Erfindung zur Herstellung von N,N-Dimethylalkylaminen in gewünschter Qualität ausgenutzt.

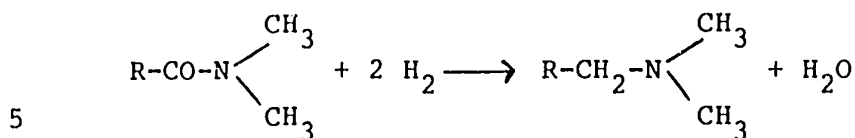
Zur Herstellung des erfindungsgemäß verwendbaren Katalysators kann man wie folgt arbeiten:

- Entweder unter gleichzeitiger Fällung der Oxide des Kupfers des Chroms und des Mangans mit einer Base aus einer Lösung aus deren Salzen;
- oder durch gleichzeitiges Füllen der Oxide des Kupfers und des Mangans mittels einer Base auf Chromoxid;
- oder durch thermische Zersetzung eines gemischten Salzes des Kupfers und des Chroms in Gegenwart eines Oxids oder eines Salzes des Mangans.

Das Produkt der thermischen Zersetzung oder das Copräzipitat wird nachdem es gewaschen und im Trocknen getrocknet ist, an der Luft bei einer Temperatur oberhalb von 350°C und unterhalb von 600°C calciniert, vorzugsweise bei einer Temperatur in der Größenordnung von 450°C und dann vorzugsweise mit Wasserstoff bei einer Temperatur zwischen 100 und 300°C reduziert.

Die erfindungsgemäßen katalytischen Zusammensetzungen enthalten 10 bis 75 Gew.% Kupferoxid  $\text{CuO}$ , 10 bis 75 % Chromoxid  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 2 bis 20 % Manganoxid  $\text{MnO}_2$ . Bevorzugt sind Zusammensetzungen mit 45 bis 49 %  $\text{CuO}$ , 46 bis 59 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und 2 bis 10 %  $\text{MnO}_2$ . Der Katalysator liegt oft in Form eines schwarzen Pulvers vor, er kann in Tabletten oder extrudierten Granulaten vorliegen. Einige dieser Zusammensetzungen sind im Handel erhältlich. Bei der allgemeinen Durchführung des diskontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung von N,N-Dimethylalkylaminen gemäß der Erfindung verwendet man Reaktoren, die mit einer Turbine und Rührblättern ausgerüstet sind und so gebaut sind, daß sie bei einem Druck in der Größenordnung von 100 bar betrieben werden können, wobei man diese mit N,N-Dimethylalkylamid und 0,5 bis 20 Gew.% Katalysator beschickt wobei Mengen von etwa 5 % in der Praxis gewählt werden.

Es ist notwendig das durch die Reaktion



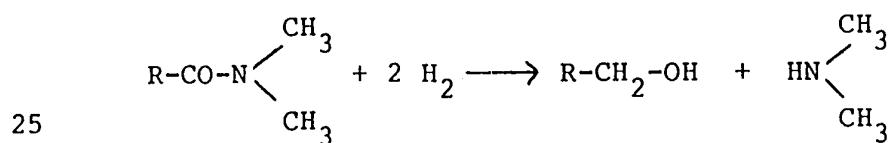
gebildete Wasser zu evakuieren, um den Fortgang der Reaktion zu gewährleisten und um das Blockieren des Katalysators zu verhindern. Man verwendet einen zirkulierenden Wasserstoffstrom bei einem Druck, der es ermöglicht das gebildete Wasser zu evakuieren. Das Wasser wird kondensiert und der Wasserstoff wird mit Hilfe eines Kompressors rückgeführt.

10

Man läßt die Reaktion bei Temperaturen ablaufen, die zwischen 180 und 300°C liegen, vorzugsweise zwischen 220 und 280°C und bei einem Gesamtdruck, der zwischen 10 und 100 bar liegt. Die Reaktion läuft bei erhöhtem Druck wesentlich schneller ab, jedoch auf Kosten der Selektivität, insbesondere, da der Anteil der Alkoholbildung nach der Reaktion

15

20



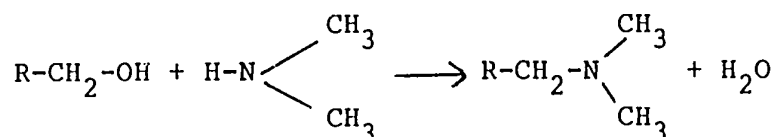
zunimmt. Aus diesem Grunde arbeitet man vorzugsweise bei zwischen 10 und 50 bar.

Der zirkulierende Wasserstoffstrom beträgt zwischen 0,2 l H<sub>2</sub>/g Amid/Stunde und 2 l H<sub>2</sub>/g Amid/Stunde. (Das heißt in etwa zwischen 0,2 Mol H<sub>2</sub>/Mol Amid/Stunde und 2 Mol H<sub>2</sub>/Mol Amid/Stunde). Die Wahl deutlich höherer

30

Durchsätze führt weder zu einer Verbesserung der Aktivität noch der Selektivität des Katalysators.

Obgleich die Wahl des mit Mangan modifizierten Katalysators und die angegebenen Verfahrensbedingungen zu einem geringen Anteil an Alkoholen in den Reaktionsprodukten führen, ist es notwendig, diejenigen Alkohole, die sich dennoch gebildet zu haben in Amine umzuwandeln, indem man Dimethylamin zugibt, gemäß der Reaktion



Der Anteil an Dimethylamin übersteigt im allgemeinen nicht 1 Mol-% (22,5 Massen-%) des zirkulierenden Wasserstoffs. Es besteht die Absicht, das Dimethylamin erst gegen Ende der Reaktion zuzugeben, wenn die Alkalinität ungefähr 75 % der theoretischen Alkalinität erreicht hat.

Aufgrund der diffusionsbedingten Beschränkungen der an der Reaktion beteiligten chemischen Spezies und insbesondere aufgrund der relativ geringen Diffusion von Wasserstoff in dem Amid bei Abwesenheit eines Lösungsmittels, muß in dem Milieu eine heftige Rührung aufrecht erhalten werden. Jedoch obwohl die Gesamtkinetik sehr von der Rührgeschwindigkeit abhängt, beobachtet man oberhalb einer gewissen Grenze keine wesentliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mehr. Diese Grenze ist offensichtlich eine Funktion der verwendeten Apparatur. Diese experimentelle Grenze erscheint in den nachfolgend wiedergegebenen Beispielen, die der Erläuterung dienen.

Die Erfindung ist ohne Schwierigkeiten anwendbar bei der Herstellung von gesättigten N,N-Dimethylalkylaminen, die keine  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkylamine sind, insbesondere bei N,N-Dimethylalkylaminen mit Herkunft aus den tierischen oder pflanzlichen Fettsäuren, z. B. den Fettsäuren des Talgs (durchschnittlich  $C_{16}$ - $C_{18}$ ) des Soja (durchschnittlich  $C_{16}$ - $C_{18}$  ungesättigt) oder des Raps (durchschnittlich  $C_{18}$ - $C_{22}$ ), sowie auf die Herstellung von Homologen wie z. B. N,N-Diethylalkylamine, durch analoge Umwandlung der N,N-Diethylalkylamide. Die Anpassung an die kontinuierliche Herstellung von N,N-Dimethylalkylaminen liegt im Rahmen des fachmännischen Könnens.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

##### Herstellung eines Katalysators Cu - Cr - Mn

Man stellt eine Katalysator-Masse aus Cu - Cr - Mn her, indem man in 500 ml destilliertem Wasser 89 g  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ , 240 g  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$  und 10 g  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$  mischt. Man fällt die Hydroxide unter Rühren und Zugabe einer 2 M-Lösung  $Na_2CO_3$  (212 g auf 1 Liter Wasser) bis zu einem pH von 6,5. Man filtriert das Präzipitat, wäscht ausgiebig mit destilliertem Wasser und trocknet den erhaltenen Kuchen bei  $150^\circ C$  im Trockenofen für die Zeitdauer von 16 Stunden. Nach der Trocknung wird der Feststoff zu einem feinen Pulver (2 bis  $10 \mu m$ ) gemahlen und erneut an der Luft in einem Ofen bei einer Temperatur von  $450^\circ C$  calciniert. Das anfänglich grüne Pulver wird allmählich schwarz.

Auf diese Weise erhält man einen Katalysator dessen tatsächliche Zusammensetzung beträgt  $\text{CuO} = 46 \%$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 46 \%$ ,  $\text{MnO}_2 = 4 \%$ , wobei die Prozentangaben in Gewichtsprozent ausgedrückt sind. Dieses Produkt ist nur zum Teil kristallisiert. Es wurde im Verhältnis 1 : 1 dessen Röntgendiffraktogramm aufgezeichnet, an dem man die charakteristischen Peaks des Kupferchromit  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  sowie diejenigen des Kupferoxids  $\text{CuO}$  erkennen kann. Die Peaks des Manganoxids sind abwesend, was erkennen läßt, daß Manganoxid in der amorphen Phase vorliegt.

### Beispiel 2

Man setzt den Katalysator aus Beispiel 1 in der Hydrogenierung von N,N-Dimethylamiden mit einer Kohlenstoffkettenlänge von  $\text{C}_{12} - \text{C}_{14}$  (0,15 %  $\text{C}_8 - 0,2 \%$   $\text{C}_{10} - 66 \%$   $\text{C}_{12} - 33 \%$   $\text{C}_{14}$ ) ein.

Derartige N,N-Dimethylalkylamide werden industriell durch direkte Amidierung der entsprechenden Fettsäuren mit Dimethylamin erhalten, z.B. indem man die Fettsäure auf  $170 - 190^\circ\text{C}$  für 10 bis 16 Stunden erhitzt mit einem Kreislaufstrom an Dimethylamin von 0,2-2 bar und anschließender Eliminierung des Überschusses an in dem gebildeten N,N-Dimethylalkylamid enthaltenen Dimethylamin.

In dem vorliegenden Beispiel hat das eingesetzte Dimethylamid eine Amidalkalinität von 4,2 Mol/kg und enthält 0,44 % rückständige Fettsäure mit  $\text{C}_{12} - \text{C}_{14}$  und 0,02 % Wasser.

- Man gibt 400 g dieses N,N-Dimethyl( $C_{12}$ - $C_{14}$ )amids und 20 g des Cu-Cr-Mn-Katalysators in einen 1 Liter Autoklaven. Nach Reinigung des Reaktors mit Stickstoff erhöht man unter einer Rührblattrührung von 2000 U/min auf einen Wasserstoffdruck von 27 bar reinem Wasserstoff und stellt eine zirkulierende Strömung von 400 l Wasserstoff/h ein. Man erhöht die Temperatur bis auf 235°C mit einem Anstieg von 5°C/min und man ersetzt dann den reinen Wasserstoff durch ein Gemisch  $H_2$ -Dimethylamin mit 0,8 % Dimethylamin in 400 l/h an Wasserstoff. Man zieht Proben um die Kinetik der Reaktion durch Messung der Amid-Alkalinität oder durch chromatografische Analyse zu verfolgen. Man beendet die Reaktion indem man die Heizung und Rührung unterbricht und den Druck auf Atmosphärendruck zurückfährt eine halbe Stunde nachdem eine Amid-Alkalinität von Null erhalten wurde. Der Katalysator dekantiert dann in der Wärme in dem gebildeten N,N-Dimethyl( $C_{12}$ - $C_{14}$ )amin und man zieht dieses durch Absaugen ab, nachdem man den Autoklaven über eine im Kopf des Reaktors angeordnete Öffnung dekomprimiert hat. Der Katalysatorkuchen verbleibt am Boden des Reaktors.
- Für die nachfolgenden Schritte füllt man den Reaktor erneut mit 400 g Amid und 4 g Cu-Cr-Mn-Katalysator (um einerseits den leichten Aktivitätsverlust des Katalysators und zum anderen die auf die Probenahme zurückzuführenden Verluste zu kompensieren).
- Die in dem ersten Schritt mit neuem Katalysator erhaltenen Resultate und die in den nachfolgenden fünf Schritten mit wiederverwendetem Katalysator erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Man kann einerseits feststellen, daß die gesamte Reaktionszeit sich von einer Regenerierung zur nächsten wenig verändert, was die katalytische Stabilität belegt, und daß der Gehalt an Alkohol in den Endprodukten unterhalb von 0,5 % liegt. Das hauptsächlich gebildete Nebenprodukt der Reaktion ist das Dialkylmethylamin, das von dem Alkyldimethylamin leicht durch Destillation abtrennbar ist. Man erhält außerdem Ester mit Fettsäureketten in einem Anteil von weniger als 1 %. Die durchschnittliche Ausbeute an Alkyldimethylamin beträgt 87,3 %.

T a b e l l e 1

Hydrogenierung von Dimethylalkylamid C<sub>12</sub> C<sub>14</sub>

## Verfahrensbedingungen

Katalysator Cu/Cr/MN : 20 g  
Charge : 400 g

Druck: 27 bar  
Temperatur: 235°C  
Rührung: 2000 U/min

Gasdurchsatz des Gemischs H<sub>2</sub>-DMA 0,8 % : 400 l/h

| Anzahl der Durchläufe | Reaktionszeit | Umwandlung des Amids | Alkalinität Amin (Mol/kg) | Zusammensetzung in Gew. % |                     |                                                     |               |
|-----------------------|---------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|---------------|
|                       |               |                      |                           | R - OH                    | R - CH <sub>3</sub> | R <sup>-1</sup> -C-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | schwere Ester |
| neuer Katalysator     | 7 h 00        | 99,9 %               | 4,2                       | 0,3                       | 88,5                | 10,5                                                | 0,1           |
| 1.                    | 7 h 45        | 99,8 %               | 4,2                       | 0,5                       | 86,7                | 12,5                                                | 0,1           |
| 2.                    | 9 h 00        | 100,0 %              | 4,2                       | 0,0                       | 88                  | 11,9                                                | 0,1           |
| 3.                    | 9 h 00        | 99,4 %               | 4,2                       | 0,4                       | 87,7                | 10,4                                                | 0,9           |
| 4.                    | 9 h 00        | 99,8 %               | 4,3                       | 0,3                       | 89,3                | 9,8                                                 | 0,4           |
| 5.                    | 9 h 30        | 99,7 %               | 4,3                       | 0,2                       | 84,1                | 14,8                                                | 0,6           |

In der obigen Tabelle hat R die nachfolgende Bedeutung: Kohlenwasserstoffkette mit C<sub>12</sub> - C<sub>14</sub> mit einem Anteil von 0,15 % an C<sub>8</sub> - 0,2 % an C<sub>10</sub> - 66 % C<sub>12</sub> - 33 % C<sub>14</sub>.

R<sup>-1</sup>C- stellt Ketten mit der gleichen Kohlenstoffverteilung dar.

||

Beispiel 3

5 Zu Vergleichszwecken wendet man die gleichen Verfahrensbedingungen an wie in Beispiel 2, wobei man insbesondere die Rückführung in gleicher Weise durchführt, jedoch mit einem Cu-Cr-Ba-Katalysator, der 40 % CuO, 45,5 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 9,5 % BaO enthält, dessen spezifische Oberfläche 36 m<sup>2</sup>/g beträgt. Dieser Katalysator wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, jedoch  
10 mit dem Unterschied, daß Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O anstelle von Mn(NO<sub>3</sub>) · 4H<sub>2</sub>O verwendet wurde.

15 Die in dem ersten Zyklus mit dem neuen Katalysator erhaltenen Ergebnisse und die in den drei nachfolgenden Zyklen mit wiederverwendetem Katalysator erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

20 Man beobachtet hier einen Anstieg der für die Umwandlung des N,N-Dimethylamids erforderlichen Reaktionszeit, was auf Desaktivierung des Katalysators zurückzuführen ist. Weiterhin beobachtet man, daß der Gehalt an Alkohol nicht auf einem Gehalt unterhalb von 3 % gehalten werden kann, was ein erheblicher  
25 Mangel ist. Die Ausdehnung der Reaktion über die zur gesamten Umwandlung notwendige Reaktionszeit hinaus führt nicht zu einer Reduzierung des Gehalts an Alkohol.

30

283990

Tabelle 2

Hydrogenierung von C<sub>12</sub> C<sub>14</sub> Dimethylalkylamid

Verfahrensbedingungen

Katalysator Cu/Cr/Ba : 20 g  
 Charge : 400 g  
 Gasdurchsatz des Gemischs H<sub>2</sub>-DMA 0,8 % : 400 l/h

Druck: 27 bar  
 Temperatur: 235°C  
 Rührung: 2000 U/min

| Anzahl der Durchläufe | Reaktionszeit | Umwandlung des Amids | Alkalinität Amin (Mol/kg) | Zusammensetzung in Gew. % |                                                                                          |                                                                                       |                                                                                                                                |                           |
|-----------------------|---------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
|                       |               |                      |                           | R - OH                    | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{N}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{R} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}^{-1}-\text{C}-\text{N} \\    \quad   \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | andere Schwerbestandteile |
| neuer Katalysator     | 7 h 00        | 99,5 %               | 4,2                       | 3,5                       | 88,3                                                                                     | 7                                                                                     | 0,6                                                                                                                            | 0,6                       |
| 1.                    | 7 h 45        | 99,3 %               | 4,1                       | 7,1                       | 85,5                                                                                     | 5,7                                                                                   | 0,7                                                                                                                            | 1,0                       |
| 2.                    | 9 h 00        | 97,2 %               | 4,2                       | 5,0                       | 84,8                                                                                     | 7                                                                                     | 2,8                                                                                                                            | 0,4                       |
| 3.                    | 11 h 00       | 99,5 %               | 4,0                       | 4,1                       | 86,1                                                                                     | 8,5                                                                                   | 0,5                                                                                                                            | 0,8                       |
| 4.                    | 10 h 45       | 96,7 %               | 3,8                       | 8,6                       | 80,7                                                                                     | 6,4                                                                                   | 3,3                                                                                                                            | 1,0                       |

zur Bedeutung der Reste R und R<sup>-1</sup>-C<sub>||</sub>, siehe Tabelle 1

Beispiel 4

Man verwendet in diesem Vergleichsbeispiel einen Katalysator aus Kupferchromit, der nicht modifiziert ist, erhältlich durch Herstellung gemäß Beispiel 1 ohne  
5  $\text{Mn}(\text{NO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Die Ergebnisse der katalytischen Tests im Verlauf von zwei Wiederholungsläufen sind in Tabelle 3 wiedergegeben.  
10

Es läßt sich feststellen, daß der Katalysator beim ersten Einsatz sehr aktiv ist, daß jedoch der Gehalt an Alkohol in den Endprodukten sehr hoch ist ( $>10\%$ ),  
15 und daß die Reaktionszeit wesentlich bei den späteren Umläufen zunimmt, ohne daß der Gehalt an Alkohol gesenkt werden kann.

20

25

30

T a b e l l e 3  
Hydrogenierung von Dimethylalkylamid C<sub>12</sub> C<sub>14</sub>

Verfahrensbedingungen  
Katalysator Cu/Cr : 20 g  
Charge : 400 g Amid  
Gasdurchsatz des Gemischs H<sub>2</sub>-DMA 0,8 % : 400 l/g  
Druck: variabel  
Temperatur: variabel  
Rührung: 2000 U/min

| Anzahl der Durchläufe | Reaktionszeit | Amidumwandlung | Druck (bar) | Temp. (°C) | Alkalinität Amin (Mol/kg) | Zusammensetzung in Gew. % |                                                                                          |                                                                                                            |                                                                                                            |                             |
|-----------------------|---------------|----------------|-------------|------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
|                       |               |                |             |            |                           | R - OH                    | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{N}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{R}^{-1}-\text{C}-\text{N} \\    \quad   \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | andere schwere Verbindungen |
| neuer Katalysator     | 6 h 00        | 100,0%         | 50          | 235        | 3,8                       | 10,9                      | 80,7                                                                                     | 7,2                                                                                                        | 0,2                                                                                                        | 1,0                         |
| 1.                    | 9 h 15        | 99,6%          | 27          | 240        | 4,1                       | 4,9                       | 86,7                                                                                     | 7,0                                                                                                        | 0,5                                                                                                        | 0,9                         |
| 2.                    | 10 h 00       | 98,7           | 27          | 240        | 3,9                       | 6,7                       | 87,5                                                                                     | 3,9                                                                                                        | 1,0                                                                                                        | 0,9                         |

Hinsichtlich der Bedeutung von R und R<sup>-1</sup>-C, siehe Tabelle 1

Beispiel 5

In einen halb-industriellen Reaktor gibt man 100 kg N,N-Dimethylalkylamid, das aus einer industriellen Fettsäure mit C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> und einer Verteilung der Fettsäureketten wie nachfolgend wiedergegeben erhalten wurde:

|    |                            |      |
|----|----------------------------|------|
|    | Säuren mit C <sub>12</sub> | 70 % |
| 10 | Säuren mit C <sub>14</sub> | 30 % |

sowie 5 kg Katalysator gemäß der Erfindung, dessen Zusammensetzung beträgt 47 % CuO, 49 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 4 % MnO<sub>2</sub>. Nach Reinigung des Reaktors mit Stickstoff leitet man reinen Wasserstoff ein, um den Gesamtdruck auf etwa 30 bar zu erhöhen und man stellt einen Kreislaufstrom an Wasserstoff von 100 m<sup>3</sup> P.T.N./h ein. Die Temperatur wird allmählich auf 235°C erhöht und man behält diese Bedingungen 5 Stunden lang bei. Wenn die Probenahme eine Alkalinität von gleich oder größer 3,3 Milliäquivalenten/g ergibt, gibt man in den zirkulierenden Strom Dimethylamin in einer Menge von 1 Mol-% pro Mol Wasserstoff und man setzt die Reaktion noch für die Dauer von zwei Stunden fort. Nach Ende der Zirkulierung und Dekomprimierung leert man den Reaktor, läßt den Katalysator dekantieren und entnimmt die überstehende Flüssigkeit.

Man erhält auf diese Weise ein rohes Amin, das 93 % Dimethylamin C<sub>12</sub> C<sub>14</sub> enthält.

Die nachfolgenden Verfahrensschritte erfolgen nach dem gleichen Schema, nach erneuter Füllung mit 100 kg N,N-Dimethylalkylamid, die mit dem aus dem vorhergehenden Verfahrensschritt gewonnenen Katalysatorkuchen vermischt werden sowie Zugabe von 0,5 kg neuem Katalysator. Der 10. Durchgang liefert 87 kg rohes Amin dessen Zusammensetzung sich wie folgt darstellt:

|    |                                                       |       |
|----|-------------------------------------------------------|-------|
| 10 | N,N-Dimethyl(C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> )amin   | 92 %  |
|    | N-Methyl,NN-Di(C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> )amin | 7 %   |
|    | Alkohol (C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> )           | 0,2 % |
|    | sonstige                                              | 0,8 % |

Es sei angemerkt, daß die Ausbeute an rohem Amin von 92 % nicht der tatsächlichen Ausbeute entspricht. Tatsächlich wird eine nicht vernachlässigbare Menge an Fettsäureprodukten (im wesentlichen Amine mit wenig Amiden) von dem zirkulierenden Wasserstoffstrom mitgerissen gleichzeitig mit der Entfernung des Wassers aus der Reaktion. In einem industriellen Verfahren werden diese mitgerissenen Fettsäureprodukte abgetrennt und in einem nachfolgenden Schritt wieder eingesetzt. In dem vorliegenden Beispiel liegen die Mengen an mitgerissenen rückführbaren Fettsäureprodukten bei 5 kg.

#### Beispiel 6

Man verfährt wie im Beispiel 5, jedoch mit dem Unterschied, daß man eine Fettsäure aus Kopra (Kokosfett) verwendet mit der Zusammensetzung:

|   |                            |        |
|---|----------------------------|--------|
|   | Säuren mit C <sub>8</sub>  | 5,5 %  |
|   | Säuren mit C <sub>10</sub> | 6,3 %  |
|   | Säuren mit C <sub>12</sub> | 50,9 % |
|   | Säuren mit C <sub>14</sub> | 18,3 % |
| 5 | Säuren mit C <sub>16</sub> | 8,6 %  |
|   | Säuren mit C <sub>18</sub> | 9,7 %  |

Der 10. Durchgang liefert 84 kg rohe Amine und 8 kg mitgerissene rückführbare Fettsäureprodukte.

10

#### Beispiel 7

Man verfährt wie in Beispiel 5, jedoch mit dem Unterschied, daß das Dimethylamin bereits zugegeben wird, wenn die Reaktionstemperatur (235°C) erreicht ist, zu einem Zeitpunkt, an dem die ausgebildete Alkalinität noch sehr gering ist. Das erhaltene rohe Amin enthält im ersten Zyklus nicht mehr als 90 % tertiäre Amine vom Typ Dimethyl(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)amin, was das erfindungsgemäße praktische Bedürfnis unterstreicht, das Dimethylamin erst zuzugeben, wenn die Alkalinität sich auf ungefähr 75 % des theoretischen Werts eingestellt hat.

25

30

Röntgendiffraktoqramm des Katalysators

gemäß Beispiel 1

