

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. März 2012 (15.03.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/031672 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
C07C 209/26 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/004156
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
18. August 2011 (18.08.2011)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2010 045 142.8  
11. September 2010 (11.09.2010) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **OXEA GmbH** [DE/DE]; Otto-Roelen-Strasse 3, 46147 Oberhausen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHALAPSKI, Kurt** [DE/DE]; Vennstrasse 5a, 46147 Oberhausen (DE). **NO-WOTNY, Norman** [DE/DE]; Am Stadtgarten 9, 45276 Essen (DE). **EISENACHER, Matthias** [DE/DE]; In der Luft 2, 46485 Wesel (DE). **BERMANN, Dirk** [DE/DE]; Ursulastrasse 7, 45475 Mülheim (DE). **KREICKMANN, Thorsten** [DE/DE]; Egelsfruthstrasse 24, 46149 Oberhausen (DE). **HEYMANN, Peter** [DE/DE]; Cranachstrasse 4, 45147 Essen (DE). **STRUTZ, Heinz** [DE/DE]; Jockenstraße 18, 47445 Moers (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **OXEA GmbH**; Otto-Roelen-Strasse 3, 46147 Oberhausen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2012/031672 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PRIMARY ALIPHATIC AMINES FROM ALDEHYDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG PRIMÄRER ALIPHATISCHER AMINE AUS ALDEHYDEN

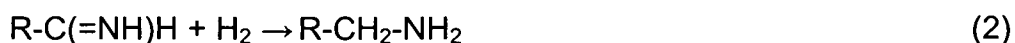
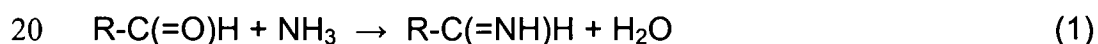
(57) Abstract: The invention relates to a continuous method for producing primary aliphatic amines having 9 to 18 carbon atoms in the molecule by the reductive amination of the corresponding aliphatic aldehydes. The reaction occurs without solvent in the liquid phase, wherein the feedstock aldehyde is reacted with hydrogen and ammonia in the presence of a hydrogenation catalyst at a temperature of 100 to 200°C and at a pressure of 6 to 11 MPa and at least 30 moles of ammonia are used per mole of feedstock aldehyde.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von primären aliphatischen Aminen mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül durch reduktive Aminierung der entsprechenden aliphatischen Aldehyde. Die Umsetzung erfolgt lösungsmittelfrei in der Flüssigphase, wobei der Einsatzaldehyd mit Wasserstoff und Ammoniak in Gegenwart eines Hydrierkatalysators bei einer Temperatur von 100 bis 200°C und bei einem Druck von 6 bis 11 MPa zur Reaktion gebracht wird und je Mol Einsatzaldehyd mindestens 30 Mol Ammoniak eingesetzt werden.

5 Verfahren zur Herstellung primärer aliphatischer Amine aus Aldehyden

Aliphatische Amine sind wichtige organische Zwischenprodukte, die in  
großem industriellem Maßstab hergestellt werden. Beispielsweise werden sie  
10 für die Herstellung von Agrochemikalien oder Farbstoffen weiterverarbeitet  
oder sie dienen als Zusatz in oberflächenaktiven Formulierungen, als Korro-  
sionsinhibitor in Schmiermitteln oder als Hilfsstoffe für die Papier, Textil und  
Kautschukindustrie.

15 Es ist bekannt, primäre aliphatische Amine aus Aldehyden und Ammoniak  
mit Wasserstoff an einem Katalysator herzustellen. Man bezeichnet diese  
Reaktion auch als reduktive Aminierung. Die Aminbildung kann durch  
folgende Reaktionsstufen beschrieben werden:



In der ersten Reaktionsstufe entsteht zunächst unter Wasserabspaltung ein  
25 Imin, das anschließend in einer zweiten Reaktionsstufe katalytisch hydriert  
wird.

Bei der Reaktionsführung treten jedoch unerwünschte Nebenreaktionen auf.  
Zum einen kann es durch die Direkthydrierung der Einsatzaldehyde zur  
30 Alkoholbildung kommen. Auch kann der Einsatzaldehyd in dem basischen  
Medium einer Aldolkondensation unterliegen und bereits gebildetes primäres  
Amin kann mit dem Einsatzaldehyd über die Azomethinzwischenstufe zu  
einem sekundären Amin abreagieren, das dann noch analog zu einem tertiä-

ren Amin weiterreagieren kann. Auch enthalten die Aldolkondensationsprodukte reaktive Gruppen, die mit den stickstoffhaltigen Verbindungen höher-siedende Kondensationsprodukte bilden können. Um die Selektivität in Richtung der primären aliphatischen Amine zu verbessern und um die  
5 Bildung von hochsiedenden Nebenprodukten zurückzudrängen, schlägt der Stand der Technik verschiedene Maßnahmen vor, beispielsweise die Verwendung eines Ammoniaküberschusses oder eines Lösungsmittels, wenn damit zu rechnen ist, dass das Reaktionsgemisch durch das gebildete Wasser inhomogen wird (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie,  
10 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd XI/1, Seite 602 ff.).

DE 936211 beschreibt einen Flüssigphasenprozess zur Herstellung primärer aliphatischer Amine, Dabei wird der umzusetzende Aldehyd zunächst mit Ammoniak bei Temperaturen unterhalb von 0°C vermischt. Gegebenenfalls  
15 werden die Aldehyde mit einem niedrig siedenden Alkohol, beispielsweise Methanol, verdünnt. Anschließend wird diese Mischung bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in der Sumpf- oder Rieselfahrweise katalytisch hydriert, beispielsweise an einem Kobalt- oder Nickelkontakt.

20 Nach DE 199 35 448 A1 wird eine Mischung aus Methanol und Ammoniak mit Raney-Nickel versetzt und nach Beaufschlagung mit Wasserstoff auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Anschließend wird der Aldehyd zudosiert. Nach Beendigung der Reaktion wird der Ansatz entspannt, wobei Methanol und Ammoniak verdampfen. Anschließend wird das zurückgebliebene pri-  
25 märe aliphatische Amin weiter umgesetzt.

EP 0 628 535 A1 offenbart, den Aldehyd zunächst mit einem Verdünnungsmittel, beispielsweise mit Methanol oder Wasser bei höchstens 5°C abzumischen, um die Hemiacetal- oder Hydratbildung zu unterdrücken. In einem  
30 separaten Reaktionsgefäß werden Ammoniak, Wasserstoff und Nickelkatalysator bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck vorgelegt, wobei im Reaktionsgefäß flüssiger Ammoniak vorliegt. Die gekühlte Mischung aus

Aldehyd und Verdünnungsmittel wird unter Rühren in das Reaktionsgefäß gegeben. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsgemisch über eine Fritte filtriert und das vom Katalysator befreite Rohgemisch aufgearbeitet. Das bekannte Verfahren lehrt die Verwendung eines hohen molaren Ammoniaküberschusses. Je Mol aliphatischen Aldehyd werden mindestens 5 15, vorzugsweise 20 bis 50 Mol, Ammoniak eingesetzt.

Nach dem Verfahren der US 2008/0227632 A1 erfolgt die reduktive Aminierung von Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen in Gegenwart eines 10 Katalysators, der neben Nickel, Kupfer und Chrom noch zusätzlich Zinn als aktives Metall enthält. Der Zusatz von Zinn erweist sich als vorteilhaft, um die Bildung von hydrierten Nebenprodukten zurückzudrängen. Das bekannte Verfahren eignet sich besonders zur Aminierung von einfach- oder mehrfach funktionellen Alkoholen, beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol oder 15 Triethylenglykol.

Neben diesen einstufigen Prozessen behandelt der Stand der Technik auch zweistufige Verfahren, bei denen aus dem aliphatischen Aldehyd und überschüssigem Ammoniak zunächst in Gegenwart eines Iminierungskatalysators 20 die Iminzwischenstufe gebildet wird, die anschließend mit Wasserstoff unter Verwendung eines Hydrierkatalysators in das primäre aliphatische Amin überführt wird. Gemäß EP 0 816 323 A2 wird bei dieser zweistufigen Arbeitsweise als Iminierungskatalysator ein Sulfonatgruppen enthaltendes Organopolysiloxan verwendet. Die dann folgende Hydrierung wird in Gegen- 25 wart von beispielsweise kobalt-, nickel- oder rutheniumhaltigen Katalysatoren durchgeführt.

Bei den bekannten einstufigen Verfahren arbeitet man entweder unter Verwendung eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder man hat die Einsatzkomponenten unter Kühlung vorzumischen. Das Arbeiten mit einem 30 Lösungs- oder Verdünnungsmittel erfordert die gezielte Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch sowie zusätzliche logistische Maßnahmen, wie Rückführung und Lagerhaltung. Ebenfalls wird wertvolles Reaktorvolumen belegt und

der Anlagendurchsatz geschmälert. Auch das Vormischen der Einsatzkomponenten unter Kühlung und das Einhalten niedriger Temperaturen in der Mischung vor dem Eintritt in den Reaktor bedeutet einen zusätzlichen apparativen Aufwand.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von primären aliphatischen Aminen bereitzustellen, das einen geringen technischen Aufwand benötigt und mit dem die gewünschten primären aliphatischen Amine mit hoher Selektivität erhalten werden.

10 Insbesondere soll die Bildung von hochsiedenden Nebenprodukten möglichst zurückgedrängt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von primären aliphatischen Aminen mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen durch Umsetzung von entsprechenden aliphatischen Aldehyden mit Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators in der Flüssigphase. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung lösungsmittelfrei bei einem molaren Verhältnis von aliphatischem Aldehyd zu Ammoniak von mindestens 1 zu 30, bei einer Temperatur von  
15  
20 100 bis 200°C und bei einem Druck von 6 bis 11 MPa durchgeführt wird.

Überraschender Weise kann bei der lösungsmittelfreien Verfahrensführung die Bildung von selektivitätsmindernden Hochsiedern auf unter 10 Gew.-% im Reaktionsprodukt gedrückt werden, wenn bei der kontinuierlichen Prozessführung die Reaktionsbedingungen gezielt eingestellt werden. Auch ein separates Vormischen der Einsatzprodukte Ammoniak und aliphatischer Aldehyd unter Kühlung ist nicht erforderlich. Die Einsatzprodukte werden ohne weitere apparative Maßnahmen direkt aus ihren Vorlagen getrennt aber gleichzeitig in den Aminierungsreaktor gegeben.  
25  
30

Unter dem Begriff lösungsmittelfrei im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man, auf den aktiven Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels

zu verzichten. Hingegen können geringe Mengen von Nebenbestandteilen in den Einsatzprodukten, beispielsweise herstellungsbedingte Alkoholreste in den Einsatzaldehyden, die Lösungsmittel- oder Verdünnungsmittelleigenschaften aufweisen, zugegen sein. Auch das während der Reaktion gebildete Wasser fällt nicht unter den Begriff Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel, obwohl es gegenüber Ammoniak als Lösungsmittel wirkt.

Je Mol aliphatischen Aldehyd werden mindestens 30 Mol Ammoniak, vorzugsweise mindestens 35 Mol und insbesondere von 37 bis 45 Mol Ammoniak eingesetzt. Obwohl der hohe Ammoniaküberschuss zu einem Verdünnungseffekt führt und so der Bildung von Hochsiedern entgegenwirkt, sollte dennoch aufgrund des hohen Anteils der basisch reagierenden Verbindung die Aldehydkondensation in erheblichem Maße ablaufen, zumal nach der erfindungsgemäßen Arbeitsweise kein zugesetztes Lösungs- oder Verdünnungsmittel zugegen ist. Für das Erreichen wirtschaftlich vertretbarer Ausbeuten an primären aliphatischen Aminen ist es wesentlich, je Mol aliphatischen Aldehyd mindestens 30 Mol Ammoniak einzusetzen. Schon bei geringfügigem Unterschreiten dieses kritischen Wertes beobachtet man eine signifikante Zunahme an hochsiedenden Nebenprodukten.

Ohne auf reaktionsmechanistische Überlegungen eingehen zu wollen, kann vermutet werden, dass bei dem hohen Ammoniaküberschuss unter den einzustellenden Temperatur- und Druckbedingungen der aliphatische Aldehyd mit Ammoniak gesättigt ist und als ammoniakgesättigter Flüssigkeitsstrom durch den Aminierungsreaktor getrieben wird. Die vorliegende Flüssigkeit bewirkt vermutlich einen Wascheffekt auf die Oberfläche des Hydrierkatalysators und auf diese Weise können oberflächige Ablagerungen vom Hydrierkatalysator entfernt werden. Die Leistung des Hydrierkatalysators bleibt so über die Betriebsdauer erhalten und das zunächst gebildete Imin wird unmittelbar zu dem primären aliphatischen Amin hydriert. Bei abnehmender Hydrierleistung kann sich die Iminkonzentration im Reaktor erhöhen und

durch Rückspaltung zu dem Aldehyd besteht dann die Gefahr der Bildung von hochsiedenden Aldehydkondensationsprodukten.

Die Umsetzung des aliphatischen Aldehyds mit Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff an dem Hydrierkatalysator erfolgt bei Temperaturen von 100 bis 200°C, vorzugsweise von 100 bis 170°C und insbesondere von 120 bis 150°C. Ab einer Temperatur von 170°C und besonders von 200°C beobachtet man eine Zunahme der Hochsiederbildung und damit eine Selektivitätsabnahme, während bei Temperaturen unterhalb von 100°C die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt. Der Reaktionsdruck beträgt von 6 bis 11 MPa, vorzugsweise von 7 bis 9 MPa, und er setzt sich im Wesentlichen aus den Partialdrücken von Wasserstoff und Ammoniak zusammen. Da die überkritischen Bedingungen von Ammoniak nicht erreicht werden, liegt neben gasförmigem Ammoniak im Aminierungsreaktor auch eine flüssige Phase aus ammoniakgesättigtem Einsatzaldehyd vor. Gleichzeitig kann der durch den Aminierungsreaktor getriebene Flüssigkeitsstrom als Spülmittel für den Hydrierkatalysator wirken und die Katalysatoroberfläche reinigen.

Als Hydrierkatalysatoren dienen übliche, bei der reduktiven Aminierung von Carbonylverbindungen verwendete Katalysatoren, die mindestens ein Metall der Nebengruppe 8 bis 11 des Periodensystems der Elemente enthalten, wie Nickel, Kobalt, Platin, Palladium, Eisen, Rhodium oder Kupfer. Besonders bevorzugt sind Nickel- oder Kobaltkatalysatoren. Neben trägerfreien Katalysatoren, wie Raney-Nickel oder Raney-Kobalt, können auch geträgerte Katalysatoren eingesetzt werden. Bei geträgerten Katalysatoren liegt im Allgemeinen das katalytisch aktive Metall in einer Menge von etwa 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 65 Gew.-% und insbesondere etwa 20 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrierkatalysators vor. Als Katalysatorträger eignen sich alle herkömmlichen Trägermaterialien, zum Beispiel Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrate in ihren verschiedenen Erscheinungsformen, Siliciumdioxid, Polykieselsäuren

(Kieselgele) einschließlich Kieselgur, Kieselxerogele, Magnesiumoxid, Zinkoxid, Zirconiumoxid und Aktivkohle. Neben den Hauptkomponenten katalytisch aktives Metall und Trägermaterial können die Hydrierkatalysatoren noch Zusatzstoffe in untergeordneten Mengen enthalten, die zum

5 Beispiel der Verbesserung ihrer Hydrieraktivität und/oder ihrer Standzeit und/oder ihrer Selektivität dienen. Derartige Zusatzstoffe sind bekannt, zu ihnen gehören zum Beispiel die Oxide des Calciums, Bariums, Zinks, Aluminiums, Zirconiums und Chroms. Sie werden dem Hydrierkatalysator im Allgemeinen in einem Anteil von insgesamt 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf

10 das Gesamtgewicht des Hydrierkatalysators, zugesetzt. Als bevorzugtes katalytisch aktives Metall hat sich Nickel erwiesen. Insbesondere sind Nickelkatalysatoren auf Kieselgur als Trägermaterial mit Chrom als Zusatzstoff für das erfindungsgemäße Aminierungsverfahren geeignet. Ganz besonders geeignet sind Nickelkatalysatoren, die 20 bis 60 Gew.-% Nickel,

15 von 20 bis 70 Gew.-% Kieselgur und von 10 bis 20 Gew.-% Chrom enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrierkatalysators und gegebenenfalls Füllstoffe mit Rest auf 100 Gew.-%.

Die aminierende Hydrierung wird in der Flüssigphase durchgeführt, beispielsweise an fest angeordneten Katalysatoren nach der Rieselfahrweise oder Sumpffahrweise sowie unter Rühren nach der Suspensionshydrierung. Neben Wasserstoff werden aliphatischer Aldehyd und Ammoniak dem Aminierungsreaktor getrennt aber gleichzeitig aus ihren Vorlagen zugeführt.

25 Vorzugsweise wird die kontinuierliche aminierende Hydrierung in flüssiger Phase in einem Rohrreaktor an fest angeordneten Hydrierkatalysatoren durchgeführt. Unter einem Rohrreaktor ist auch ein Bündel von mehreren eng parallel geschalteten Rohren zu verstehen. Die eingesetzten Rohrreaktoren können ebenfalls Füllkörper oder Einbauten enthalten, beispielsweise,

30 Raschigringe, Sättel, Prallringe, Filterplatten oder Kolonnenböden, sowie gegebenenfalls Rührvorrichtungen. In einer besonders bevorzugten Ausge-

staltung erfolgt die aminierende Hydrierung in einem Rohrreaktor jedoch ohne Einbauten mit geschüttetem Hydrierkatalysator.

5 Weniger bevorzugt ist das Arbeiten nach der Suspensionshydrierung, da der Betrieb von Rührvorrichtungen in dem unter Reaktionsdruck stehenden Aminierungsreaktor besondere Sicherheitsmaßnahmen erfordert. Auch ist die Abtrennung des in der Reaktionslösung suspendierten Hydrierkatalysators, beispielsweise über Filtriereinrichtungen, mit zusätzlichen Arbeitsschritten verbunden.

10

Bei der kontinuierlichen Fahrweise hat sich eine Katalysatorbelastung  $V/Vh$  mit aliphatischem Aldehyd, ausgedrückt in Durchsatzvolumen an aliphatischem Aldehyd pro Katalysatorvolumen und Zeit, von  $0,02 - 0,50 \text{ h}^{-1}$ , vorzugsweise  $0,05 - 0,30 \text{ h}^{-1}$ , als zweckmäßig erwiesen. Eine höhere Belastung  
15 des Hydrierkatalysators mit aliphatischem Aldehyd ist zu vermeiden, weil dann die aminierende Hydrierung nicht mehr vollständig erfolgt und aufgrund des hohen Aldehydrestgehaltes eine verstärkte Bildung von hochsiedenden Nebenprodukten beobachtet wird.

20 Bei zu geringen Durchsätzen pro Zeiteinheit wird die Anlagenkapazität nicht optimal ausgenutzt.

Die reduktive Aminierung erfolgt neben Ammoniak als Ausgangsverbindung vorzugsweise mit reinem Wasserstoff. Neben reinem Wasserstoff können  
25 jedoch auch Gemische verwendet werden, die freien Wasserstoff und daneben unter den Bedingungen der aminierenden Hydrierung inerte Bestandteile enthalten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren umzusetzenden aliphatischen  
30 Aldehyde enthalten 9 bis 18 Kohlenstoffatome im Molekül, vorzugsweise 9 bis 15 und ganz bevorzugt 13 bis 15. Die Herkunft der aliphatischen Aldehyde ist nicht auf bestimmte Herstellungsverfahren beschränkt.

Aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit werden durch Oxo-Synthese oder Hydroformylierung, d.h. durch Reaktion von C<sub>8</sub> - bis C<sub>17</sub>-Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff gewonnene Aldehyde bevorzugt, wobei sowohl geradkettige als auch verzweigte Olefine, beispielsweise

5 Olefinoligomere wie Tripropylen oder Tetrapropylen, als Ausgangsmaterialien für die Hydroformylierungsreaktion verwendet werden können. Als aliphatische Aldehyde eignen sich sowohl geradkettige n- als auch verzweigt-kettige iso-Aldehyde entweder in reiner Form oder als Gemisch mit isomeren Aldehyden der gleichen Kohlenstoffzahl. Auch Gemische von

10 aliphatischen Aldehyden mit unterschiedlicher Kohlenstoffzahl können verwendet werden. Besonders lassen sich nach der erfindungsgemäßen Arbeitsweise aliphatische Aldehyde mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen in die entsprechenden primären aliphatischen Amine überführen, beispielsweise Nonanal, Decanal, Undecanal, Dodecanal, Tridecanal, Tetradecanal oder

15 Pentadecanal oder Mischungen davon. Die entsprechenden Aldehyde können dabei als geradkettige Verbindungen, als verzweigte Strukturisomere oder im Gemisch aus geradkettigen und verzweigten Strukturisomeren, auch mit unterschiedlicher Kohlenstoffzahl, eingesetzt werden. Das Gemisch aus geradkettigen n- und verzweigt-kettigen iso-Aldehyden, die 13 und 15 Kohlen-

20 stoffatome im Molekül enthalten, ist für das erfindungsgemäße Aminierungsverfahren ganz besonders geeignet.

Das dem Aminierungsreaktor entnommene Reaktionsgemisch wird in einen Hochdruckabscheider geführt, wobei es zur Bildung einer gasförmigen und

25 flüssigen Phase kommt. Die gasförmige Phase enthält im Wesentlichen Ammoniak und Wasserstoff sowie geringe Mengen an Reaktionswasser und wird abgeführt. Die erhaltene flüssige Phase wird über eine Standregelung auf Normaldruck entspannt und fließt in einen Vorlagebehälter. Bei dem Entspannungsvorgang entgast in der Flüssigphase gelöstes Ammoniak und

30 gelöster Wasserstoff, die als Entspannungsabgas aus dem Vorlagebehälter abgeführt werden. Aus dem abgeführten Abgas des Hochdruckabscheiders

und aus dem Entspannungsabgas kann Ammoniak zurückgewonnen und wieder in den reduktiven Aminierungsprozess zurückgefahren werden.

5 Aus der im Vorlagebehälter angesammelten flüssigen Phase werden anschließend Restmengen an Ammoniak und das Reaktionswasser entfernt. Das erhaltene primäre aliphatische Amin wird anschließend nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise durch Destillation, zu spezifikationsgerechter Ware aufgereinigt.

10 Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich aliphatische Aldehyde bei hohem Umsatz mit hoher Selektivität in die entsprechenden primären aliphatischen Amine überführen. Der Gehalt an hochsiedenden Nebenprodukten, gaschromatographisch ermittelt, in dem nach Abtrennung von Ammoniak und gebildetem Reaktionswasser erhaltenen Rohprodukt liegt  
15 dabei unter 10%.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Folgenden anhand des Prinzipschemas gemäß Figur 1 näher erläutert. Das erfindungsgemäße Verfahren ist aber nicht auf die in der Zeichnung dargestellte Ausführungsform be-  
20 schränkt.

Über die Leitung (1) wird Ammoniak, über die Leitung (2) wird Wasserstoff und über die Leitung (3) aliphatischer Aldehyd in den mit dem Hydrierkatalysator gefüllten Aminierungsreaktor (4) kontinuierlich eingeleitet. Der Reak-  
25 toraustrag wird über die Leitung (5) abgezogen und in einen Hochdruckabscheider (6) geführt, in dem es zur Bildung einer gasförmigen und flüssigen Phase kommt. Die Gasphase aus dem Hochdruckabscheider (6) wird über die Leitung (7) abgeführt. Aus der abgeführten Gasphase, die im Wesentlichen aus Ammoniak und Wasserstoff besteht und Reaktionswasser in ge-  
30 ringen Mengen enthält, wird Ammoniak zurückgewonnen und wieder über Leitung (1) in den Prozess zurückgeführt (nicht in Figur 1 gezeigt). Die im Hochdruckabscheider (6) erhaltene Flüssigphase wird über die Leitung (8)

abgeführt, über eine Standregelung (9) auf Normaldruck entspannt und über Leitung (10) drucklos in den Vorlagebehälter (11) geführt. Die beim Entspannungsvorgang gebildeten gasförmigen Anteile, im Wesentlichen Restmengen aus gelöstem Ammoniak und Wasserstoff werden über die  
5 Leitung (12) ausgeschleust. Gegebenenfalls kann Ammoniak aus dem abgeführten Strom zurückgewonnen und zusammen mit frischem Ammoniak über Leitung (1) dem Aminierungsreaktor (4) wieder zugeführt werden (nicht in Figur 1 gezeigt). Über Leitung (13) wird die entgaste flüssige Phase abgeführt und anschließend nach an sich bekannten Verfahren destillativ  
10 aufgearbeitet (nicht in Figur 1 gezeigt).

Im Folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand einiger Beispiele näher erläutert, es ist jedoch nicht auf die beschriebene Ausführungsform beschränkt.

15

#### Versuchsaufbau

Die reduktive Aminierung erfolgte an einem kommerziellen, kieselgurgetragten Nickelkatalysator mit Chrom als Zusatzstoff in einem Rohrreaktor in der Sumpffahrweise. Das Katalysatorvolumen betrug 1,95 Liter. Als aliphatische Aldehyd kam ein Gemisch aus geradkettigen n- und verzweigt-kettigen iso-C<sub>13</sub>- und C<sub>15</sub>-Aldehyden zum Einsatz. Dieses Einsatzgemisch, Ammoniak und Wasserstoff wurden getrennt aber gleichzeitig am Sumpf des Rohrreaktors kontinuierlich zugeführt. Über den Kopf des Rohrreaktors entnahm man  
20 das Reaktionsprodukt und leitete es in einen Hochdruckabscheider. Die anfallende Flüssigkeit wurde über eine Standregelung auf Normaldruck entspannt und in eine drucklose Vorlage geführt. Das erhaltene organische Rohprodukt wurde anschließend gaschromatographisch analysiert.

30 Die Reaktionsbedingungen und die kontinuierliche Zufuhr der Einsatzstoffe wurden gemäß den Bedingungen der nachfolgenden Tabelle 1 eingestellt.

In Tabelle 1 ist ebenfalls die gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung des organischen Produkts, ammoniak- und wasserfrei, angegeben (in %).

- 5 Das für die Versuche verwendete aliphatische Aldehydgemisch wies folgende typische Zusammensetzung auf (gaschromatographisch ermittelt, Angaben in Prozent):

C <sub>12</sub> und C <sub>14</sub> -KW	1,9
n-/i-C <sub>13</sub> -Aldehyd	63,3
n-/i-C <sub>15</sub> -Aldehyd	34,3
Nachlauf C26-C30	0,5

- 10 Tabelle 1: Reduktive Aminierung eines n-/iso-C<sub>13</sub>/C<sub>15</sub>-Aldehydgemischs und gaschromatographische Analysen des erhaltenen rohen primären aliphatischenamins in % (ammoniak- und wasserfrei)

Katalysatormenge ml/g	Beispiel 1 1950 ml/1095 g	Beispiel 2 1950 ml/1905 g	Beispiel 3 1950 ml/1905 g
Druck MPa	8	8	8
Katalysatortemperatur °C	140	120	120
Einsatz Wasserstoff l/h	200	200	211
Einsatz Aldehyd g/h	414	103	300
Einsatz Ammoniak g/h	1500	1505	1500
V/Vh bezogen auf Aldehyd 1/h	0,22	0,05	0,16
Produktanalyse			
C <sub>12</sub> und C <sub>14</sub> -KW	1,7	1,7	1,8
n-/i-C <sub>13</sub> -Amin	61,0	60,4	61,9
n-/i-C <sub>15</sub> -Amin	32,3	33,8	33,5
Nachlauf C26-C30	5,0	4,1	2,8

Wie die erfindungsgemäßen Beispiele belegen, kann der Gehalt an

- 15 hochsiedenden Nebenprodukten in dem rohen primären aliphatischen Amin

auf deutlich unter 10% gesenkt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet die Gewinnung von primären aliphatischen Aminen mit hoher Selektivität bei geringem technischem Aufwand.

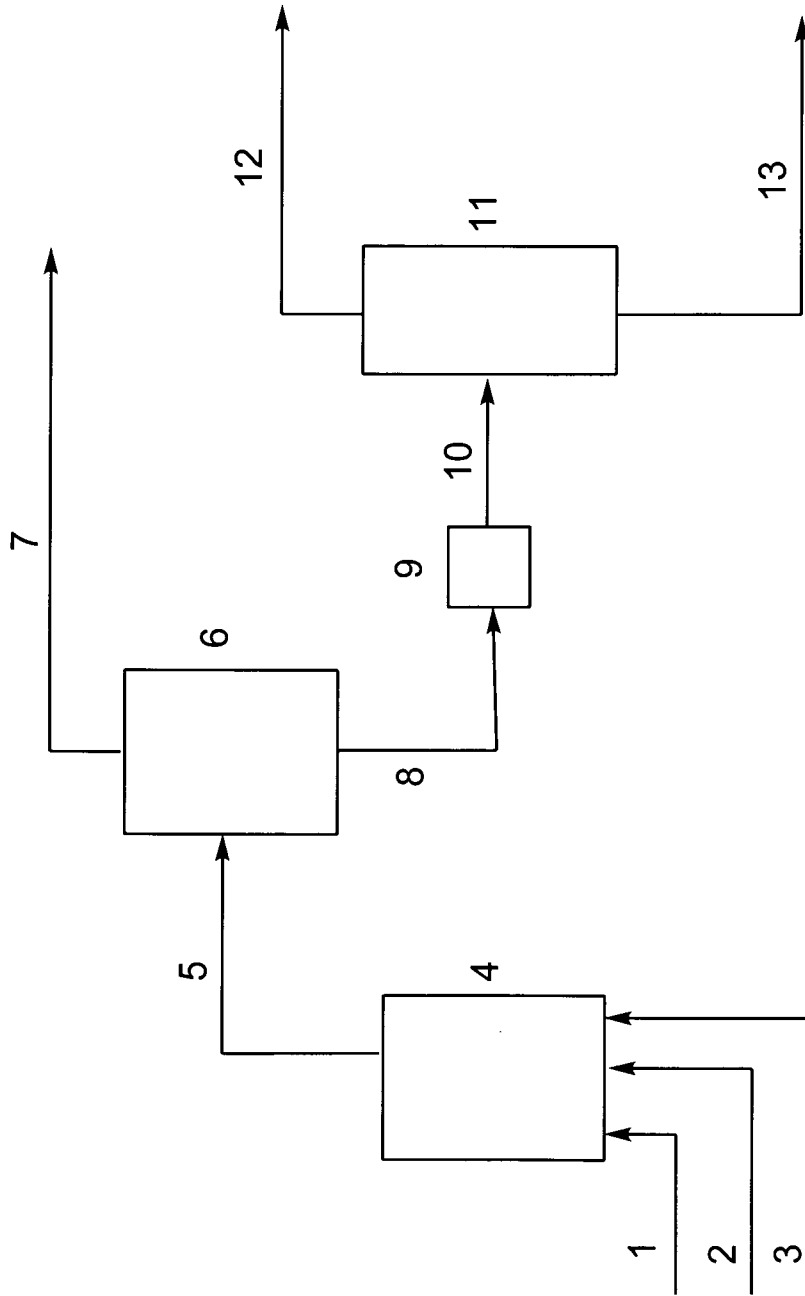
2010/W003

Patentansprüche

5

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von primären aliphatischen Aminen mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen durch Umsetzung von entsprechenden aliphatischen Aldehyden mit Ammoniak und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators in der Flüssigphase, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung lösungsmittelfrei bei einem molaren Verhältnis von aliphatischem Aldehyd zu Ammoniak von mindestens 1 zu 30, bei einer Temperatur von 100 bis 200°C und bei einem Druck von 6 bis 11 MPa durchgeführt wird.  
10
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von aliphatischem Aldehyd zu Ammoniak von mindestens 1 zu 35, insbesondere von 37 bis 45, beträgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 100 bis 170°C erfolgt.  
20
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 120 bis 150°C erfolgt.
- 25 5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einem Druck von 7 bis 9 MPa erfolgt.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,  
30 dadurch gekennzeichnet, dass die umzusetzenden aliphatischen Aldehyde 9 bis 15, vorzugsweise 13 bis 15, Kohlenstoffatome im Molekül enthalten.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierkatalysator mindestens Nickel, Kobalt, Platin, Palladium, Eisen, Rhodium oder Kupfer enthält.
- 5
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierkatalysator ein Trägermaterial enthält.
- 10
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierkatalysator als Zusatzstoffe Oxide des Calciums, Bariums, Zinks, Aluminiums, Zirconiums, Chroms oder Mischungen davon enthält.
- 15
10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Hydrierkatalysator einen Nickelkatalysator verwendet, der 20 bis 60 Gew.-% Nickel, von 20 bis 70 Gew.-% Kieselgur und von 10 bis 20 Gew.-% Chrom enthält, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydrierkatalysators und gegebenenfalls Füllstoffe mit Rest auf 100 Gew.-%.
- 20
11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die umzusetzenden aliphatischen Aldehyde als Gemisch von aliphatischen Aldehyden mit unterschiedlicher Kohlenstoffzahl verwendet werden.
- 25
12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemisch aus geradkettigen n- und verzweigt-kettigen iso-Aldehyden, die 13 und 15 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, verwendet werden.
- 30



Figur 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2011/004156
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C07C209/26 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 35 448 A1 (DHW DEUTSCHE HYDRIERWERKE GMBH [DE]) 1 February 2001 (2001-02-01) cited in the application the whole document -----	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
10 October 2011	17/10/2011	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Tabanella, Stefania	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2011/004156

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19935448	A1	01-02-2001	NONE
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/004156

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

INV. C07C209/26

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 35 448 A1 (DHW DEUTSCHE HYDRIERWERKE GMBH [DE]) 1. Februar 2001 (2001-02-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Oktober 2011

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/10/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tabanella, Stefania

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/004156

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19935448	A1	01-02-2001	KEINE