



Doctoral Thesis

Ueber die katalytische Aminierung von n-Butylalkohol und l-Butylen

Author(s):

Manz, Ulrich

Publication Date:

1951

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000113882> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 2002

Ueber die katalytische Aminierung von n-Butylalkohol und l-Butylen

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung der Würde
eines Doktors der Technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Ulrich Manz

von Meilen (Kt. Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Privatdozent Dr. A. Bieler

WEINFELDEN 1951

BUCHDRUCKEREI W. SCHLAEPFER & SÖHNE

Temperaturen von 500 bis 700° C, während in der vorliegenden Arbeit 450° C als Höchsttemperatur vorkommt. Die Ausbeute an flüssigen Produkten bei 450° C ist kleiner als diejenige bei 350° C, während sich bei zirka 530° C das Butylen total zersetzt.

Zusammenfassung

A. Es wurden die Reaktionsbedingungen bei der Darstellung von Butylaminen aus normalem Butylalkohol und Ammoniak mit Hilfe reiner und gemischter Aluminiumoxyd-Katalysatoren untersucht. Die Versuche wurden durchwegs in der Gasphase zwischen 250 und 500° C ausgeführt.

1. Die Aminbildung erreicht ihr Maximum mit rund 45% zwischen 350 und 400° C. Oberhalb 400° C sinkt im Produkt der Anteil an Aminen beträchtlich, da durch höhere Temperaturen die Bildung von Olefinen und gasförmigen Zersetzungsprodukten bevorzugt wird. Eine Erhöhung der Temperatur begünstigt im allgemeinen die Bildung der primären auf Kosten der sekundären Amine. Die Bildung der tertiären Amine, deren Anteil im Amingemisch auf wenige Prozente beschränkt ist, erfährt bei steigender Temperatur ebenfalls eine gewisse Erhöhung.

2. Der Einfluß der Kontaktzeit der reagierenden Stoffe am Katalysator ist weniger stark ausgeprägt. Eine Verlängerung der Reaktionszeit bewirkt jedoch eine Steigerung der Totalaminausbeute und eine Erhöhung der Ausbeute an primären und tertiären Aminen, während die Bildung der sekundären Amine etwas herabgesetzt wird. Erwartungsgemäß wird die Dehydratation des Alkohols durch die längere Reaktionsdauer gefördert.

3. Bei der Anwendung von reinem Aluminiumoxyd als Katalysator sind die Gewichtsanteile an sekundären Aminen stets größer als diejenigen an primären Aminen. Bei den Versuchen mit Mischkatalysatoren nähern sich hingegen die betreffenden Anteile.

4. Bei der Anwendung von erhöhtem Druck treten die primären Amine als Hauptprodukt auf. Die Bildung der Olefine erreicht auch bei der Anwendung von Druck hohe Werte, wird aber, verglichen mit Normaldruckversuchen, bei gleicher Reaktionsdauer auf rund die Hälfte zurückgedrängt.

B. Es wurden die Reaktionsbedingungen bei der Darstellung von Butylaminen aus 1-Butylen und Ammoniak in der Gasphase mit Hilfe verschiedener Hydrierungskatalysatoren studiert.

1. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine erhöhte Umsetzung zu stickstoffhaltigen Produkten, bestehend aus Aminen und Nitrilen. Bei steigender Temperatur fallen die Anteile an Aminen und verschwinden je nach den vorliegenden Bedingungen zwischen 300 und 400° C, während die Bildung der Nitrile steigt.

2. Bei der Anwendung von erhöhtem Druck erhöht sich die Umsetzung zu Aminen und Nitrilen. Ebenso steigt der Anteil an Aminen, da die Zersetzung zu Nitrilen, die unter Volumenvergrößerung vor sich geht, zurückgedämmt werden kann.

3. Es wurden verschiedene Katalysatorträger, auf denen Nickel oder Kobalt niedergeschlagen wurde, untersucht. Dabei zeigt sich, daß nur die aktive Substanz für die Lenkung der Reaktion ausschlaggebend ist.

4. Bei der Variierung der Kontaktzeit ändern sich die Resultate nur in geringem Maße, doch wird die Bildung der Nitrile durch längere Reaktionszeiten begünstigt.

Zur Herstellung von Butylaminen aus Butylalkohol oder Butylen wird als Ausgangsstoff zweckmäßig der Alkohol verwendet. Die Reaktion von Alkohol mit Ammoniak ergibt bei Normal- und bei erhöhtem Druck größere Umsetzungen zu Aminen als diejenige von Olefinen mit Ammoniak. Auch ist die Trennung der Produkte im Reaktionsgemisch bei der Aminierung von Alkoholen einfacher und weniger zeitraubend.