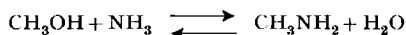


237. Katalytische Aminierung von Methanol

von W. Richarz, M. Lutz und A. Guyer

(27. VIII. 59)

Die Aminierung von Methanol gemäss der Reaktion



gelangte bis anhin hauptsächlich an oxydischen¹⁾²⁾ oder reinen Hydrierkontakten metallischer Art²⁾ zur Durchführung. Durch frühere Untersuchungen³⁾⁴⁾ war festgestellt worden, dass sich Phosphate sehr gut als Katalysatoren für Dehydratationen eignen. In Fortsetzung dieser Arbeiten wurden die katalytischen Eigenschaften, speziell von Borphosphat, für die Aminierung von Methanol mit Ammoniak unter Wasserabspaltung geprüft.

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte. — Um einen Überblick über die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte der bei der Aminierung von Methanol in Frage kommenden Haupt- und Nebenreaktionen zu erhalten, wurden diese berechnet und dazu die in Tab. I zusammengestellten Daten verwendet.

Tabelle 1. *Thermodynamische Daten der Reaktionsteilnehmer bei der Aminierung von Methanol*

Substanz	Standard- Enthalpie $H_f^{\circ}_{298}$ cal/Mol	Standard- Entropie S°_{298} Cl	Koeffizienten von c_p		
			a	b 10^3	c 10^6
CH ₃ OH	– 48080	56,80	3,93	24,60	– 6,01
NH ₃	– 11040	46,01	5,92	8,96	– 1,76
CH ₃ NH ₂	– 6700	57,73	4,02	30,72	– 8,70
(CH ₃) ₂ NH	– 6600	65,30	3,92	48,31	– 14,09
(CH ₃) ₃ N	– 7000	69,05	3,93	65,85	– 19,48
H ₂ O	– 57800	45,11	6,89	3,28	– 0,34
CH ₃ OCH ₃	– 44300	63,72	6,51	25,18	– 7,47

Aus Fig. 1 ist ersichtlich, dass für Temperaturen unterhalb 700° die Gleichgewichtskonstanten für alle Dehydratationen grösser als Eins sind und deshalb die Gleichgewichte ganz auf Seite der Amin- bzw. Ätherbildung liegen. Aus Lage und Steigung der Geraden geht hervor, dass sicher nicht mit bevorzugter Bildung eines bestimmtenamins gerechnet werden kann.

¹⁾ P. SABATIER, Die Katalyse, p. 223 (1927); P. SABATIER & A. MAILHE, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **146**, 1376 (1908); **147**, 16, 106 (1909); **148**, 898 (1909); **150**, 823 (1910); **153**, 160, 1204 (1912); E. BRINER & J. GANDILLON, Dissertation, Genf 1931; Helv. **14**, 1283 (1931).

²⁾ A. GUYOT & M. FOURNIER, Bull. Soc. chim. France (4) **47**, 203 (1930).

³⁾ H. NEUKOMM, Dissertation ETH, Zürich 1952.

⁴⁾ P. WALTHER, Dissertation ETH, Zürich 1955.

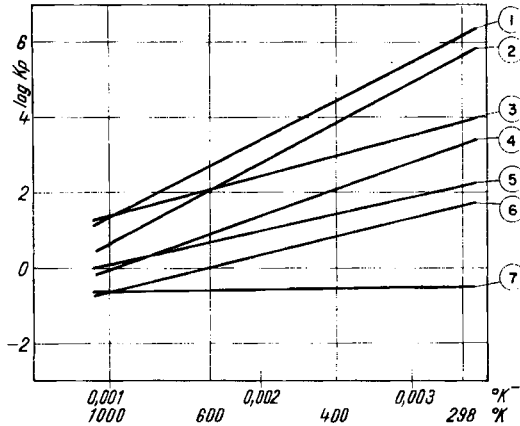


Fig. 1 Temperatur

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Haupt- und Nebenreaktionen bei der Aminierung von Methanol

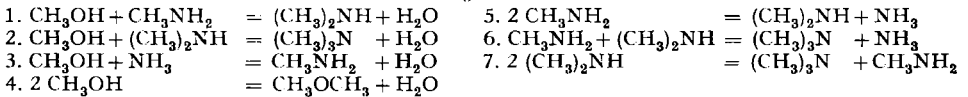


Tabelle 2. Vergleichende Versuche zur Aminierung von Methanol an Phosphaten

Katalysator	Temperatur °C	Umsatz		Verteilung der Amine			Ausbeute bezogen auf CH ₃ OH %
		NH ₃ %	CH ₃ OH %	Mono- Methylamin Mol.-%	Di- Methylamin Mol.-%	Tri- Methylamin Mol.-%	
Magnesium- metaphosphat	300	0,6	20,2	100,0	—	—	3
	350	0,6	14,2	100,0	—	—	4
	400	2,7	19,6	88,9	—	11,1	17
Cadmium- metaphosphat	300	4,2	22,9	100,0	—	—	19
	350	18,6	44,8	64,0	13,0	23,0	66
	400	40,5	92,0	53,3	15,6	31,1	79
Blei- metaphosphat	300	2,1	20,0	100,0	—	—	17
	350	1,8	16,2	100,0	—	—	14
	400	16,5	31,8	100,0	—	—	52
Nickel- metaphosphat	300	0,9	18,5	100,0	—	—	5
	350	1,8	18,5	100,0	—	—	10
	400	10,5	30,2	82,9	8,5	8,6	15
Eisen- metaphosphat	300	3,3	11,2	100,0	—	—	30
	350	66,9	90,8	80,3	17,1	2,6	90
	400	Katalysator zersetzt					
Borphosphat	280	4,5	24,8	92,8	—	7,2	23
	340	24,6	55,2	69,5	9,7	20,8	68
	400	56,7	94,8	55,0	16,8	28,2	100

Vergleichende Versuche an verschiedenen Phosphaten. — Auf Grund der früher³⁾ ermittelten Aktivitätsreihe für die Zersetzung von Ameisensäure wurden neben Borphosphat die Metaphosphate von Magnesium, Cadmium, Blei, Nickel und Eisen auf ihre Eignung für die Aminierung von Methanol geprüft (s. Tab. 2).

Die geprüften Katalysatoren lassen sich bezüglich Aktivität und Selektivität in drei Gruppen einteilen:

1. Cadmiummetaphosphat und Borphosphat zeigen mit steigender Temperatur zunehmenden Methanolumsatz, wobei Borphosphat durchwegs aktiver ist. Die Selektivität wird bei höherer Temperatur geringer, indem der Anteil an Trimethylamin zunimmt.

2. Nickel-, Blei- und Magnesiumphosphat weisen im untersuchten Temperaturbereich nur eine geringe Aktivität auf.

3. Eisenphosphat ist bei 350° schon ausserordentlich aktiv und selektiv bezüglich Monomethylamin, doch zeigt der Katalysator zu wenig Stabilität und verliert seine Aktivität rasch.

Versuche mit Borphosphat. — Da Borphosphat in den vergleichenden Vorversuchen die grösste Aktivität aufgewiesen hatte, wurde dieser Katalysator näher untersucht, um den Einfluss der Versuchsbedingungen und Herstellungsart des Katalysators auf Aktivität und Selektivität zu ermitteln. Die Betriebsbedingungen der Versuchsreihen und die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3. *Aminierung von Methanol an Borphosphat*

t = Kontaktzeit (sec)

x = Molverhältnis $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$






	Temperatur °C	Zusammensetzung der gasförmigen Produkte				Umsatz		Ausbeute bezogen auf CH_3OH %
		NH_3 Mol.- %	Mono- Di- Tri- methylamin			NH_3 %	CH_3OH %	
			Mol.-%					
t = 1,5 x = 1:1	280	85,0	11,4	1,2	2,4	15,0	32,6	65
	340	67,3	9,8	2,3	20,6	32,7	80,6	95
	400	55,7	10,9	5,9	27,5	44,3	97,7	100
t = 6 x = 1:1	280	62,9	24,3	4,5	8,3	37,1	66,5	85
	340	54,4	23,9	6,1	15,6	45,6	97,4	85
	400	46,5	21,9	8,2	23,4	53,5	97,8	100
t = 0,5 x = 3:1	320	92,6	4,6	2,2	0,6	22,2	34,5	95
	360	83,0	7,5	5,8	3,7	51,0	81,0	100
	400	80,7	8,2	6,6	4,5	57,9	93,7	100
t = 1,5 x = 3:1	280	90,2	7,2	1,6	1,0	29,4	43,8	90
	340	81,5	10,1	2,4	6,0	55,5	93,8	100
	400	81,2	10,7	2,9	5,2	56,4	99,0	100
t = 6 x = 3:1	280	78,6	17,3	1,9	2,2	47,1	63,9	95
	340	69,7	21,3	3,1	5,9	66,6	99,2	100
	400	68,8	23,9	4,8	2,5	70,9	99,4	100

Durch Steigern von Temperatur und Kontaktzeit sowie durch einen Ammoniaküberschuss wird der Methanolumsatz bis gegen 100% erhöht. Im Bereich kurzer Kontaktzeiten (0,5–2 sec) ist der Methanolumsatz stark von der Verweilzeit abhängig. Der Temperatureinfluss ist im ganzen untersuchten Bereich zwischen 280 und 400° gross und ungefähr gleichbleibend.

Der Ammoniakumsatz wird durch die variierten Versuchsbedingungen analog beeinflusst, doch sind die Änderungen allgemein geringer. Stärker wirken sich die Versuchsbedingungen aber auf die Selektivität des Kontaktes, ausgedrückt in Ausbeute und Anteil der drei Amine, aus.

Fig. 2–5. Umsetzung von Methanol zu Aminen und Nebenprodukten als Funktion der Temperatur

Die nachfolgenden Figuren geben neben dem Umsatz auch die Verteilung der erhaltenen Amine an, wobei sich Fig. 2 und 3 bzw. Fig. 4 und 5 auf die gleiche Kontaktzeit bei verschiedenen Molverhältnissen von Ammoniak zu Methanol beziehen.

- | | | | |
|---|--|---|--|
|  | nicht umgesetztes Methanol |  | zu Monomethylamin umgesetztes Methanol |
|  | zu Dimethylamin umgesetztes Methanol |  | zu Trimethylamin umgesetztes Methanol |
|  | zu Nebenprodukten umgesetztes Methanol | | |

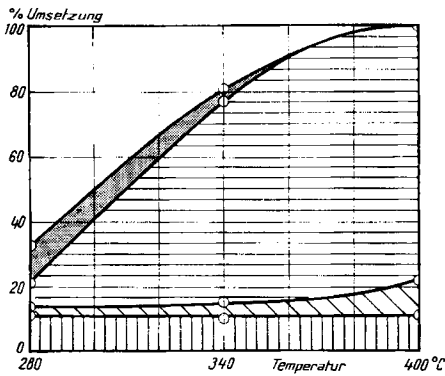


Fig. 2. Kontaktzeit = 1,5 sec
Molverhältnis $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 1:1$

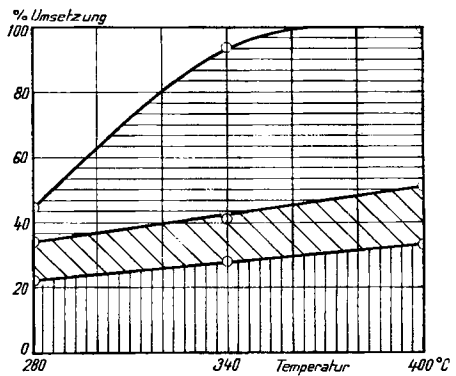


Fig. 3. Kontaktzeit = 1,5 sec
Molverhältnis $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 3:1$

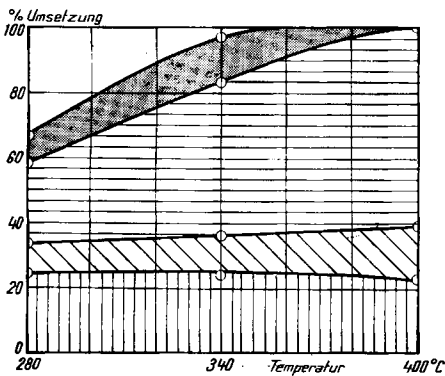


Fig. 4. Kontaktzeit = 6 sec
Molverhältnis $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 1:1$

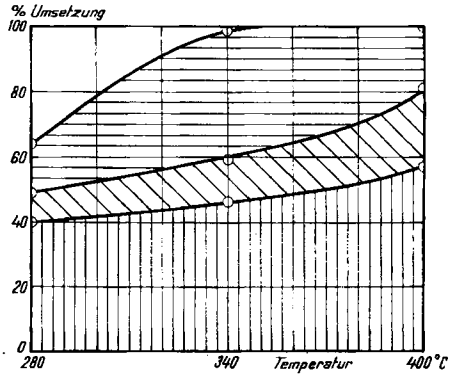


Fig. 5. Kontaktzeit = 6 sec
Molverhältnis $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 3:1$

Wird das zu den verschiedenen Produkten umgesetzte Methanol als Funktion der Temperatur für die angewandten Kontaktzeiten und Molverhältnisse im Edukt aufgetragen (Fig. 2–5), so lassen sich daraus folgende Gesetzmässigkeiten ableiten:

Methanol wird praktisch quantitativ zu Aminen umgesetzt, sofern ein Ammoniaküberschuss verwendet wird. Arbeitet man mit äquimolaren Mengen von Ammoniak und Methanol, so wird ein Teil des letzteren in Nebenprodukte übergeführt, wobei der Anteil dieser Produkte mit steigender Kontaktzeit zunimmt.

Bei kleinen Umsätzen ist der Anteil an primärem Amin am grössten. Mit steigendem Umsatz tritt zunächst eine starke Erhöhung des Anteils an tertiärem auf Kosten des primären Amins ein. Wird die Temperatur bis auf 400° gesteigert, so nimmt vor allem bei hohen Werten der Kontaktzeit die Bildung von Trimethylamin wieder ab und es entstehen mehr primäres und sekundäres Amin.

Die Kontaktzeit hat einen bedeutenden Einfluss auf die Zusammensetzung des Produktes. Mit zunehmender Kontaktzeit steigt der Anteil an Monomethylamin an; Dimethylamin nimmt zuerst stark ab und bleibt dann konstant; Trimethylamin durchläuft ein Maximum.

Eine Erhöhung des Ammoniaküberschusses bewirkt eine starke Erhöhung des Anteils an Monomethylamin. Interessanterweise ist der Einfluss auf die Bildung von Dimethylamin sehr klein, so dass nur das Verhältnis von primärem zu tertiärem Amin verändert wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Temperatur in erster Linie den Umsatz beeinflusst, währenddem Ammoniaküberschuss und Kontaktzeit für die Produktzusammensetzung massgebend sind; dabei kann durch Veränderung der Kontaktzeit vor allem die Bildung von Dimethylamin und mit dem Ammoniaküberschuss das Verhältnis von Mono- zu Trimethylamin geregelt werden.

Experimentelles

I. Herstellung der Katalysatoren. — Alle Metaphosphatkatalysatoren wurden nach derselben Methode hergestellt. Die Carbonate (evtl. Hydroxyde) der Metalle wurden in konz. Phosphorsäure, welche pro Mol Säure 50 ml Wasser enthielt, im Verhältnis von 1 Gramm-Äqu. Metall/Mol Säure eingetragen. Diese Mischung wurde bei max. 200° getrocknet, anschliessend 8 Std. bei 350° calciniert, gebrochen und die Fraktion mit einem Korndurchmesser von 1–2 mm ausgesiebt.

Magnesiummetaphosphat: Umsetzung von 120 g (0,61 Mol) basischem Magnesiumcarbonat mit 2,44 Mol konz. Phosphorsäure, verdünnt mit 100 ml Wasser.

Cadmiummetaphosphat: Umsetzung von 106 g (0,34 Mol) Cadmiumnitrat mit Ammoniumcarbonat zur Fällung des Carbonats. Der Niederschlag wurde gewaschen und in 0,68 Mol konz. Phosphorsäure, verdünnt mit 35 ml Wasser, eingetragen.

Bleimetaphosphat: Umsetzung von 112 g (0,42 Mol) Bleicarbonat mit 0,84 Mol konz. Phosphorsäure, verdünnt mit 50 ml Wasser.

Nickelmetaphosphat: Umsetzung von 196 g (1,38 Mol) Nickelcarbonat mit 2,76 Mol konz. Phosphorsäure, verdünnt mit 100 ml Wasser.

Eisenmetaphosphat: Eisentrichlorid wurde in heissem Wasser gelöst und bei 80° so lange mit gasförmigem Ammoniak behandelt, bis alles Eisenhydroxyd ausgefällt war. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit heissem Wasser gewaschen, bis eine Prüfung des Filtrates auf Chlorionen mit Silbernitrat negativ verlief. Sodann wurden drei Proben des Hydroxyds eingewogen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und darauf der Eisengehalt jodometrisch bestimmt. Das Hydroxyd wurde nun in die dem Eisengehalt entsprechende Menge Phosphorsäure eingetragen.

Borphosphat: Zu 434 g (7,0 Mol) fein gemahlener Borsäure (H_3BO_3) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 30μ wurden unter ständigem Rühren 800 g (7,0 Mol) konz. Phosphorsäure (86%) zugegeben. Es entstand eine weisse, zähflüssige Masse, die 24 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen wurde. Anschliessend wurde das Borphosphat bei 140° getrocknet, nachher bei 360° calciniert, zerkleinert und die Fraktion mit einem Korndurchmesser von 1–2 mm ausgesiebt.

II. Apparatur und Versuchsmethode. – Für die Versuche wurde die in Fig. 6 dargestellte Apparatur verwendet. Das Ammoniak wurde einer Stahlflasche (1) entnommen und mit einem Kugelbettströmungsmesser (2) dosiert. Die Dosierung des Methanols erfolgte durch ein

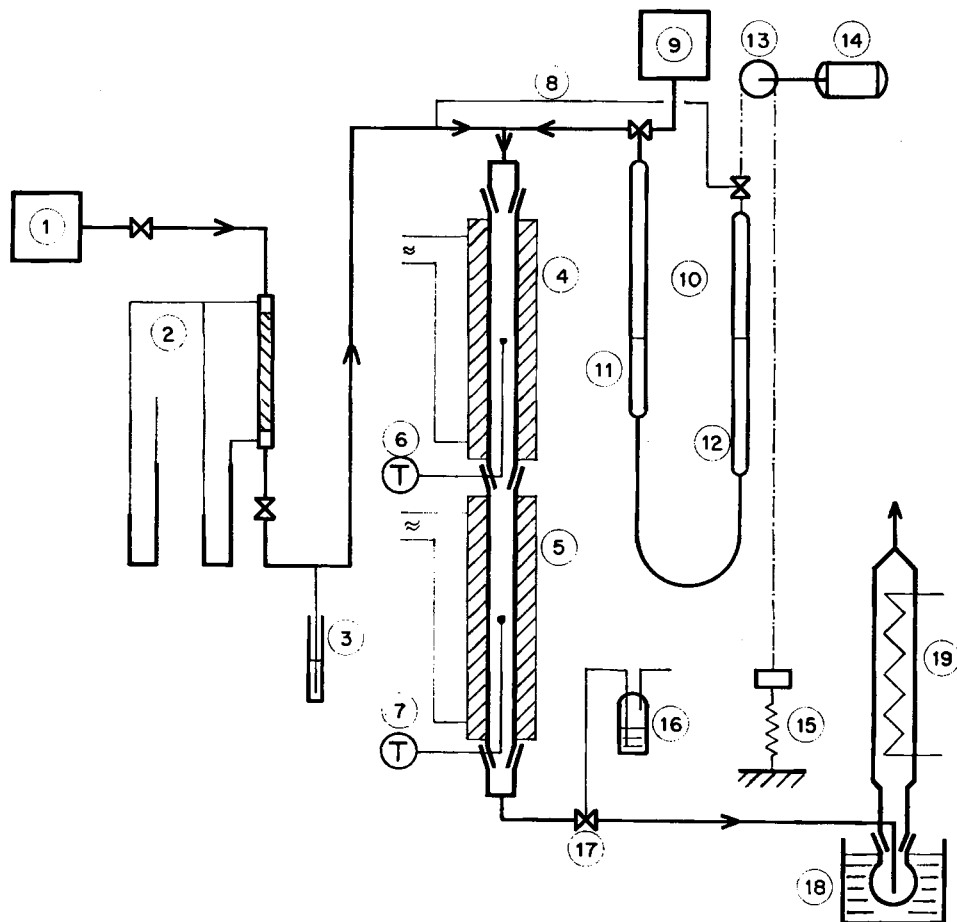


Fig. 6. Apparatur für die Synthese von Methylaminen bei Normaldruck

- | | |
|---|------------------------------------|
| 1 Ammoniak-Vorrat | 10 Methanol-Dosierung |
| 2 Kugelbettströmungsmesser | 11 Bürette |
| 3 Sicherheitsventil | 12 Niveaufäss |
| 4 Verdampfer | 13 Getriebe |
| 5 Reaktor | 14 Synchronmotor |
| 6 Kontakt-Millivoltmeter für Verdampfer | 15 Gegengewicht |
| 7 Kontakt-Millivoltmeter für Reaktor | 16 Absorptionsgefäss für Gasproben |
| 8 Druckausgleich | 17 Dreiweghahn |
| 9 Methanolvorrat | 18 Kondensat (eisgekühlt) |
| | 19 Kühler |

Verdrängungssystem (10). Ein Niveaugefäß (12) mit Quecksilber wurde durch einen Synchronmotor (14) über ein Getriebe (13) mit konstanter Geschwindigkeit gehoben, wodurch das Quecksilber in die Bürette (11) gedrückt wurde und dort das Methanol verdrängte. Um den Motor zu entlasten, wurde das Gewicht des Niveaugefäßes durch ein variables Gegengewicht in Form einer Feder (15) mit geeigneter Federkonstante kompensiert. Ammoniak und Methanol gelangten in den Verdampfer (4) und von dort in den Reaktor (5). Die Temperaturen von Verdampfer und Reaktor wurden über zwei Kontaktmillivoltmeter (6) und (7) geregelt. Um Druckschwankungen auszugleichen, wurde als Druckausgleich eine Verbindungsleitung (8) zwischen Niveaugefäß und Verdampfer angebracht.

Die Produkte gelangten über einen Dreiweghahn (17) in einen Kühler (19), wobei die kondensierbaren Produkte im eisgekühlten Kolben (18) abgeschieden wurden. Zur Probenahme für die Analyse wurde der Dreiweghahn (17) umgestellt und der Gasstrom im Absorptionsgefäß (16) durch absoluten Alkohol geleitet, bis eine für die gaschromatographische Bestimmung günstige Konzentration von Ammoniak und Aminen erreicht war (0,7–1 Millimol basische Verbindungen pro ml).

Die Lösung der Gase in Äthylalkohol konnte direkt für die Analyse im Gaschromatographen verwendet werden, während die kondensierten Produkte nach der im folgenden Abschnitt beschriebenen Methode zur Methanolbestimmung aufgearbeitet wurden.

III. Analyse. – *Methanolbestimmung:* Die im Kolben (18) abgeschiedenen Produkte (Methanol und Wasser, gesättigt an Aminen und Ammoniak) wurden angesäuert und das Methanol nach Abdestillieren mit Kaliumdichromat nach LAUNER & TOMIMATSU⁵⁾ bestimmt.

Amin- und Ammoniakbestimmung: Um die zeitraubende Aminbestimmung nach VAN SLYKE zu umgehen, wurde die Bestimmung der Amine neben Ammoniak gaschromatographisch durchgeführt. Ein von JAMES & MARTIN⁶⁾ vorgeschlagenes Säulenmaterial zur gaschromatographischen Amintrennung, nämlich Hendecanol (5-Äthylnonan-2-ol) mit Paraffinöl auf Kieselgur (Celite), bewährte sich nicht, da einerseits infolge des hohen Dampfdruckes die flüssige Phase ausgetragen, andererseits die basischen Amine am sauren Träger zu stark adsorbiert wurden und unsaubere Chromatogramme resultierten. Die beste Trennwirkung ergaben Säulen mit Triäthanolamin auf dem basischen Träger Magnesiumoxyd:

Magnesiumoxyd wurde mit Wasser angeteigt, bei 200° getrocknet und dann sorgfältig zerkleinert. Auf die Fraktion mit einem Korndurchmesser von 0,10–0,15 mm wurden 0,6 g Triäthanolamin pro Gramm Magnesiumoxyd unter Verwendung von Aceton als Lösungsmittel aufgebracht und damit Glaskolonnen von 1 m Länge und 4 mm Innendurchmesser gefüllt. Die mit Hilfe des «PERKIN-ELMER-Vapor-Fractometer», Typ 154, bei 100° mit Helium als Trägergas durchgeführten Analysen ergaben gute Resultate.

Zusammenfassung

Es wurden die Gleichgewichtskonstanten für die wichtigsten bei der katalytischen Aminierung von Methanol in Frage kommenden Reaktionen berechnet.

In orientierenden Vorversuchen wurden verschiedene Metaphosphate sowie Borphosphat auf ihre Eignung als Katalysatoren für die Aminierung von Methanol geprüft. Cadmiummetaphosphat und Borphosphat wiesen dabei in bezug auf die angestrebte Reaktion die grösste Aktivität auf.

Mit Borphosphat als Katalysator wurde eine systematische Untersuchung der Aminierung von Methanol durchgeführt und der Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes studiert.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

⁵⁾ H. F. LAUNER & Y. TOMIMATSU, *Analyt. Chemistry* **25**, 1767 (1953).

⁶⁾ A. T. JAMES & A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.* **52**, 238 (1952).