



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 59 811 A1** 2005.07.21

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 59 811.1**  
(22) Anmeldetag: **19.12.2003**  
(43) Offenlegungstag: **21.07.2005**

(51) Int Cl.7: **C07C 209/26**  
**C07C 211/11, B01J 23/70**

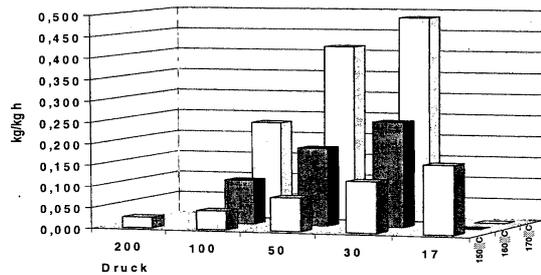
(71) Anmelder:  
**BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE**

(72) Erfinder:  
**Evers, Holger, Dr.rer.nat., 68159 Mannheim, DE;**  
**Melder, Johann-Peter, Dr., 67459 Böhl-Iggelheim,**  
**DE; Benisch, Christoph, Dr., 68165 Mannheim, DE;**  
**Frauenkron, Matthias, Dr., 67251 Freinsheim, DE;**  
**Gerlach, Till, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE; Alba**  
**Perez, Ana, Dr., 68159 Mannheim, DE; Nouwen,**  
**Jan, Dr., Brecht, BE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) in einem Verfahren zur Herstellung eines symmetrischen sekundären Amins**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) in einem Verfahren zur Herstellung eines symmetrischen sekundären Amins durch Umsetzung eines primären Amins in Gegenwart von Wasserstoff und eines Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 250°C und einem Absolutdruck im Bereich von 5 bis 350 bar, indem man unter Beibehaltung der Temperatur den Absolutdruck erniedrigt.



**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) in einem Verfahren zur Herstellung eines symmetrischen sekundären Amins (R-NH-R; symmetrisch' bringt zum Ausdruck, dass die beiden Reste R gleich sind) durch Umsetzung eines primären Amins (R-NH<sub>2</sub>).

**[0002]** Symmetrische sekundäre Amine können durch katalytische Aminierung von entsprechenden Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen mit entsprechenden primären Aminen unter Freisetzung von einem Moläquivalent Wasser hergestellt werden.

**[0003]** Bekannt sind auch Verfahren zur Herstellung von symmetrischen sekundären Aminen aus primären Aminen durch Dimerisierung des primären Amins in Gegenwart von H<sub>2</sub> unter NH<sub>3</sub>-Bildung nach:  $2 \text{ R-NH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{R-NH-R} + \text{NH}_3$ .

**[0004]** Die Dimerisierung primärer Amine, speziell von primären linearen Diaminen wie z.B. 1,2-Ethylendiamin (EDA), an Übergangsmetall-Katalysatoren zu entsprechenden symmetrischen sekundären Aminen, leidet unter einer Vielzahl von Folgeprodukten und Nebenreaktionen. Dies sind gerade im Bereich der Diamine unerwünschte zyklische Produkte wie Piperazin (PIP) und Piperazinderivate, aber auch höhere lineare Produkte. In der Regel wird sie an metallischen Aminierungskatalysatoren (z.B. Ni, Co, Cu) bei erhöhter Temperatur und unter Druck durchgeführt. Als Beispiele seien die Dimerisierung (Konvertierung) von Ethylenamin (EDA) zu Diethylentriamin (DETA) sowie die Dimerisierung von 3-(N,N-Dimethylamino)propylamin (DMAPA) zu Bis-[(3-Dimethylamino)propyl]amin (BisDMAPA) genannt.

**[0005]** EP-A1-1 270 543 (BASF AG) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von bestimmten sekundären Aminen aus primären Aminen in Gegenwart von Wasserstoff und eines Katalysators, der mindestens ein Element oder eine Verbindung eines Elementes aus den Gruppen VIII und IB des Periodensystems enthält.

**[0006]** Die Umsetzung von EDA an Übergangsmetallkatalysatoren mit sich selbst unter Wasserstoffatmosphäre ist z.B. an Ni-haltigen Katalysatoren bekannt und erfolgt z.B. bei 140–210°C [GB-A-1,508,460 (BASF AG); US 4,568,746 (UCC)]. Die Umsetzung wird in der Regel nur bis zu einem Teilumsatz (10–50%) durchgeführt, da das gebildete Diethylentriamin bei längerer Verweilzeit bevorzugt zum thermodynamisch bevorzugten Piperazin und Piperazinderivaten sowie offenkettigen höheren Verbindungen weiterreagiert. Die Darstellung gelingt dabei in einem weiten Temperatur- und Druckbereich (20–300 bar) an einer Vielzahl von übergangsmetallhaltigen Katalysatoren. Zur Steigerung der Gesamtausbeute des Prozesses wurde die Verwendung hoher Metallgehalte im Katalysator und die Verwendung selektivitäts- und aktivitätssteigernder Promotoren (z.B. Ru, Re, Pd, Pt) untersucht: US 3,714,259, US 4,568,746, WO-A-01/66247, WO-A-03/010125.

**[0007]** Durch Verwendung hochprozentig Ni-haltiger Katalysatoren (bis 65%) kann die EDA Konvertierung bei mildereren Bedingungen durchgeführt werden und so die Bildung unerwünschter Neben- und Folgeprodukte erniedrigt werden (WO-A-03/010125).

**[0008]** Zur Kontrolle des DETA/PIP – Verhältnisses beschreibt US 5,410,086 (Burgess) die Steuerung durch Einstellung der Wasserstoffkonzentration in der flüssigen Phase. Es wird beschrieben, dass die Erhöhung der Wasserstoffkonzentration in der flüssigen Phase das Verhältnis von DETA zu Piperazin erhöht, so dass ein größerer Anteil des gewünschten linearen Produktes gebildet wird. Eine Erhöhung des Druckes (des H<sub>2</sub>-Partial-Druckes) soll demnach zu einer Erhöhung des H<sub>2</sub>-Anteiles in der flüssigen Phase und damit zu einer Verbesserung des DETA/PIP – Verhältnisses führen.

**[0009]** Die Dimerisierung von DMAPA zu BisDMAPA ist ebenfalls beschrieben an einer Reihe von Ni-haltigen Katalysatoren (z.B.: DE-A-101 29 908). Die Bildung von höheren linearen oder zyklischen Nebenprodukten ist in diesem Fall blockiert durch die tertiäre Amin-Funktion des Eduktes. Deshalb kann diese Umsetzung generell bei höheren Umsätzen zu BisDMAPA durchgeführt werden und das Nebenproduktspektrum ist deutlich weniger komplex als das der Umsetzung von Ethylenaminen.

**[0010]** Die deutsche Patentanmeldung Nr. 10261195.5 vom 20.12.02 (BASF AG) betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines symmetrischen sekundären Amins durch Umsetzung eines primären Amins in Gegenwart von Wasserstoff und eines Katalysators, wobei man einen Katalysator einsetzt, bei dessen Herstellung eine Fällung von katalytisch aktiven Komponenten auf monoklines, tetragonales oder kubisches Zirkoniumdioxid erfolgte.

**[0011]** Kontrolliert werden derartige Prozesse hinsichtlich Umsatz und Produktselektivität bisher über die Wahl der Reaktionstemperatur, die Katalysatorzusammensetzung und Katalysator-Belastung, den Wasserstoffanteil oder die Verweilzeit. Ferner sind einige verfahrenstechnische Besonderheiten publiziert, wie die Verwendung temperaturgestaffelter Reaktoren zur Vermeidung von Folgeprodukten (z.B.: EP-A-1 044 183, EP-A-197 611).

**[0012]** Für die bekannten Verfahren und Katalysatorsysteme zur Synthese von sekundären Aminen aus den entsprechenden primären Aminen (Dimerisierung) ist bekannt, dass in der Regel (i.d.R.) der Umsatz bei gegebener Belastung durch Erhöhung der Temperatur im Reaktor anzuheben ist, dass i.d.R. bei erhöhtem Umsatz (z. B. bei Temperaturerhöhung), der Anteil der unerwünschten Nebenkomponenten durch nachlassende Selektivität des Katalysators ansteigt, dass i.d.R. durch Anhebung der Belastung der Umsatz gesenkt werden kann und dass i.d.R. durch Senkung des Umsatzes die Selektivität des Katalysatorsystems ansteigt.

**[0013]** Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, den Nachteilen des Stands der Technik abzuweichen und ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von symmetrischen sekundären Aminen bereitzustellen. Das Verfahren soll eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute [Produktmenge/(Katalysatorvolumen·Zeit)] ( $\text{kg}/(\text{l}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$ ) und/oder Masse-Zeit-Ausbeute [Produktmenge/(Katalysatormasse·Zeit)] ( $\text{kg}/(\text{kg}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$ ) liefern, damit den Umsatz an Edukt erhöhen und die Katalysatorkosten durch kleinere Katalysatormengen reduzieren und damit im Vergleich die Verwendung kleinerer und einfacherer und auch kostengünstigerer Reaktoren erlauben.

**[0014]** Demgemäß wurde ein Verfahren zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) in einem Verfahren zur Herstellung eines symmetrischen sekundären Amins durch Umsetzung eines primären Amins in Gegenwart von Wasserstoff und eines Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 250°C und einem Absolutdruck im Bereich von 5 bis 350 bar gefunden, indem man unter Beibehaltung der Temperatur den Absolutdruck erniedrigt.

**[0015]** Erfindungsgemäß wurde erkannt, welche Abhängigkeit der Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) bzw. Masse-Zeit-Ausbeute (MZA) vom Druck im Reaktor bei jeweils konstanter Temperatur bei der Umsetzung eines primären Amins in Gegenwart von Wasserstoff und eines Katalysators unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung zum entsprechenden symmetrischen sekundären Amin (Dimerisierung) vorliegt.

**[0016]** Es wurde gefunden, dass bei Erniedrigung des Druckes bei konstanter Temperatur eine Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute bzw. Masse-Zeit-Ausbeute zu erzielen ist.

**[0017]** Erfindungsgemäß erfolgt die Erhöhung der RZA unabhängig davon, ob die Umsetzung bei konstantem Umsatz erfolgt (durch Anpassung der weight-hourly-space-velocity (WHSV)) oder ohne Anpassung der WHSV bei variierendem Umsatz- und Selektivitätsverhältnissen gefahren wird.

**[0018]** Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass die Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute bei konstanter Temperatur durch Absenkung des Druckes möglich ist, da die Abnahme der Selektivität durch die Umsatzerhöhung kompensiert wird.

**[0019]** Im Allgemeinen wird gemäß erfindungsgemäßer Verfahrensweise unter Beibehaltung der Temperatur der Absolutdruck (z.B. gemessen in bar) um 10 bis 98%, insbesondere 20 bis 95%, besonders 40 bis 95%, ganz besonders 60 bis 95%, besonders bevorzugt 80 bis 95%, erniedrigt.

**[0020]** Unter „Beibehaltung der Temperatur“ ist zu verstehen, dass im Vergleich die mittlere Temperatur im Reaktor im Wesentlichen, d.h. +/- 0 bis 10%, insbesondere +/- 0 bis 5%, ganz besonders +/- 0 bis 2%, beibehalten wird.

**[0021]** Absolutdruck ist der absolut gemessene Druck im Reaktor, der sich aus der Summe der Partialdrücke der Reaktionskomponenten [ $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  (Produkt durch Abspaltung), Amine, ggf. Lösungsmittel] ergibt.

**[0022]** Erfindungsgemäß kann in dem Verfahren zur Herstellung eines symmetrischen sekundären Amins eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) um bis zu 5%, z.B. um 2-5%, insbesondere bis zu 10%, z.B. um 6-10%, ganz besonders bis zu 15%, z.B. um 11-15%, (jeweils bezogen auf das eingesetzte primäre Amin) erzielt werden.

**[0023]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt eingesetzt zur Herstellung eines symmetrischen sekundärenamins der Formel I



in der

R<sup>1</sup> Alkyl, wie C<sub>1-200</sub>-Alkyl, Cycloalkyl, wie C<sub>3-12</sub>-Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, wie C<sub>1-20</sub>-Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, wie C<sub>1-20</sub>-Aminoalkyl, Hydroxyalkylaminoalkyl, wie C<sub>2-20</sub>-Hydroxyalkylaminoalkyl, Alkoxyalkyl, wie C<sub>2-30</sub>-Alkoxyalkyl, Dialkylaminoalkyl, wie C<sub>3-30</sub>-Dialkylaminoalkyl, Alkylaminoalkyl, wie C<sub>2-30</sub>-Alkylaminoalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, wie C<sub>7-20</sub>-Aralkyl, Heteroarylalkyl, wie C<sub>2-40</sub>-Heteroarylalkyl, Alkylaryl, wie C<sub>7-20</sub>-Alkylaryl, Alkylheteroaryl, wie C<sub>4-20</sub>-Alkylheteroaryl, oder R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>N-A-, mit A = C<sub>1-6</sub>-Alkylen oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- (mit n = 0, 1 oder 2) und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = C<sub>1-4</sub>-Alkyl oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Piperidin- oder Morpholinring bildend,

bedeutet,

oder die beiden Reste R<sup>1</sup> gemeinsam -(CH<sub>2</sub>)<sub>l</sub>-CH<sub>2</sub>-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-, mit

X CH<sub>2</sub>, CHR<sup>5</sup>, Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder NR<sup>5</sup>,

R<sup>5</sup> Wasserstoff (H), Alkyl, wie C<sub>1-4</sub>-Alkyl, Alkylphenyl, wie C<sub>7-40</sub>-Alkylphenyl,

l, m eine ganze Zahl von 1 bis 4,

bedeuten, durch Umsetzung eines entsprechenden primärenamins der Formel II oder IIa



**[0024]** Die Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> bis R<sup>5</sup>, die Variable X und die Indizes l, m in den Verbindungen I, II und IIa haben unabhängig voneinander folgende Bedeutungen:

R<sup>1</sup>:

– Alkyl, wie C<sub>1-200</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>1-20</sub>-Alkyl, besonders bevorzugt C<sub>1-14</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, Cyclopentylmethyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, Cyclohexylmethyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl, 2-n-Propyl-n-heptyl, n-Tridecyl, 2-n-Butyl-n-nonyl und 3-n-Butyl-n-nonyl, insbesondere C<sub>1-4</sub>-Alkyl,

– Cycloalkyl, wie C<sub>3-12</sub>-Cycloalkyl, bevorzugt C<sub>3-8</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, besonders bevorzugt Cyclopentyl und Cyclohexyl,

– Hydroxyalkyl, wie C<sub>1-20</sub>-Hydroxyalkyl, bevorzugt C<sub>1-8</sub>-Hydroxyalkyl, besonders bevorzugt C<sub>1-4</sub>-Hydroxyalkyl, wie Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, 2-Hydroxyethyl, 1-Hydroxy-n-propyl, 2-Hydroxy-n-propyl, 3-Hydroxy-n-propyl und 1-(Hydroxymethyl)ethyl,

– Aminoalkyl, wie C<sub>1-20</sub>-Aminoalkyl, bevorzugt C<sub>1-8</sub>-Aminoalkyl, wie Aminomethyl, 2-Aminoethyl, 2-Amino-1,1-dimethylethyl, 2-Amino-n-propyl, 3-Amino-n-propyl, 4-Amino-n-butyl, 5-Amino-n-pentyl, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl und N-(2-Aminoethyl)aminomethyl,

– Hydroxyalkylaminoalkyl, wie C<sub>2-20</sub>-Hydroxyalkylaminoalkyl, bevorzugt C<sub>3-8</sub>-Hydroxyalkylaminoalkyl, wie (2-Hydroxyethylamino)methyl, 2-(2-Hydroxyethylamino)ethyl und 3-(2-Hydroxyethylamino)propyl,

– Alkoxyalkyl, wie C<sub>2-30</sub>-Alkoxyalkyl, bevorzugt C<sub>2-20</sub>-Alkoxyalkyl, besonders bevorzugt C<sub>2-8</sub>-Alkoxyalkyl, wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, iso-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, iso-Butoxymethyl, sec.-Butoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, 1-Methoxy-ethyl und 2-Methoxyethyl, besonders bevorzugt C<sub>2-4</sub>-Alkoxyalkyl,

– Dialkylaminoalkyl, wie C<sub>3-30</sub>-Dialkylaminoalkyl, bevorzugt C<sub>3-20</sub>-Dialkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C<sub>3-10</sub>-N,N-Dialkylaminoalkyl, wie (N,N-Dimethylamino)methyl, (N,N-Dibutylamino)methyl, 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl, 2-(N,N-Diethylamino)ethyl, 2-(N,N-Dibutylamino)ethyl, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethyl, 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethyl, (R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>, ganz besonders 3-(N,N-Dimethylamino)propyl

– Alkylaminoalkyl, wie C<sub>2-30</sub>-Alkylaminoalkyl, bevorzugt C<sub>2-20</sub>-Alkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C<sub>2-8</sub>-Alkylaminoalkyl, wie Methylaminomethyl, 2-(Methylamino)ethyl, Ethylaminomethyl, 2-(Ethylamino)ethyl und 2-(iso-Propylamino)ethyl, (R<sup>5</sup>)HN-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub> (q = 1 bis 6),

– Aryl, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl und 9-Anthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,

– Heteroaryl, wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, Pyrazinyl, Pyrrol-3-yl, Imidazol-2-yl, 2-Furanyl und 3-Furanyl,

– Aralkyl, wie C<sub>7-20</sub>-Aralkyl, bevorzugt C<sub>7-12</sub>-Phenylalkyl, wie Benzyl, p-Methoxybenzyl, 3,4-Dimethoxybenzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenyl-propyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phe-

nyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl, 1-Phenethyl und 2-Phenethyl, – Heteroarylalkyl, wie C<sub>4-20</sub>-Heteroarylalkyl, wie Pyrid-2-yl-methyl, Furan-2-yl-methyl, Pyrrol-3-yl-methyl und Imidazol-2-yl-methyl,  
 – Alkylaryl, wie C<sub>7-20</sub>-Alkylaryl, bevorzugt C<sub>7-12</sub>-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 2,3,5-Trimethylphenyl, 2,3,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-n-Propylphenyl, 3-n-Propylphenyl und 4-n-Propylphenyl,  
 – Alkylheteroaryl, wie C<sub>4-20</sub>-Alkylheteroaryl, wie 2-Methyl-3-pyridinyl, 4,5-Dimethyl-imidazol-2-yl, 3-Methyl-2-furanyl und 5-Methyl-2-pyrazinyl,  
 – R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>N-A-, mit A = C<sub>1-6</sub>-Alkylen (wie -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- (mit n = 0, 1 oder 2) und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = C<sub>1-4</sub>-Alkyl (wie oben für R<sup>1</sup> definiert) oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen Piperidin- oder Morpholinring bildend,  
 – oder beide Reste bedeuten gemeinsam eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> Gruppe, wie -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)-NR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)-CHR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CHR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NR<sup>5</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-,

R<sup>5</sup>:

– Wasserstoff (H),  
 – Alkyl, besonders C<sub>1-4</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, bevorzugt Methyl und Ethyl, besonders bevorzugt Methyl,  
 – Alkylphenyl, besonders C<sub>7-40</sub>-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-, 3-, 4-Nonylphenyl, 2-, 3-, 4-Decylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Dinonylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- und 3,5-Didecylphenyl,

X:

– CH<sub>2</sub>, CHR<sup>5</sup>, Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder NR<sup>5</sup>, bevorzugt CH<sub>2</sub>, NH und O,

l:

– eine ganze Zahl von 1 bis 4 (1, 2, 3 oder 4), bevorzugt 1 und 2,

m:

– eine ganze Zahl von 1 bis 4 (1, 2, 3 oder 4), bevorzugt 1 und 2,

**[0025]** Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren primären Amine können geradkettig (linear), verzweigt oder zyklisch sein. Hinsichtlich der Kohlenstoffzahl der primären Amine gibt es praktisch keine Beschränkungen. Die primären Amine können ferner Substituenten tragen oder funktionelle Gruppen enthalten, welche sich unter den Bedingungen der Dimerisierung zum symmetrischen sekundären Amin unter NH<sub>3</sub>-Bildung inert verhalten, beispielsweise Hydroxy-, Alkoxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen, oder gegebenenfalls auch unter den Bedingungen mithydrisiert werden, beispielsweise aliphatische (d.h. nicht-aromatische) CC-Doppelbindungen und CC-Dreifachbindungen.

**[0026]** Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise die folgenden primären Amine eingesetzt:

1,2-Ethylendiamin (EDA) (Umsetzung zu Diethylentriamin (DETA),  
 3-(Dimethylamino)propylamin (DMAPA) (Umsetzung zu Bis-[(3-Dimethylamino)-propyl]amin (Bis-DMAPA),  
 1,3-Propandiamin (Umsetzung zu entsprechendem Oligomer oder Polymer).

**[0027]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Temperaturen von 50 bis 250°C, vorzugsweise bei 90 bis 200°C, besonders bevorzugt bei 140 bis 170°C, und Absolutdrücken von 5 bis 350 bar, vorzugsweise 5 bis 200 bar, besonders bevorzugt 10 bis 100 bar, insbesondere 20 bis 60 bar, diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in Druckapparaturen wie Autoklaven oder bevorzugt Rohrreaktoren durchgeführt. Der Druck wird dabei vorzugsweise über die Wasserstoffmenge im Reaktor eingestellt. Bei Verwendung eines Rohrreaktors kann der verwendete Katalysator auch als Festbettkatalysator vorliegen.

**[0028]** Die Umsetzung kann in der Gasphase oder in der Gas-/Flüssigphase erfolgen.

**[0029]** Die Katalysatorbelastung, bezogen auf das eingesetzte primäre Amin, beträgt vorzugsweise 0,1 bis 2 kg I<sub>Kat.</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, insbesondere 0,8 bis 1,2 kg I<sub>Kat.</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>. (I<sub>Kat.</sub> = Katalysatorschüttvolumen in Liter).

**[0030]** Es kann ein Teil des flüssigen oder gasförmigen Reaktionsaustrags in die Umsetzung zurückgeführt werden.

**[0031]** Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich lösungsmittelfrei oder in Lösungsmitteln wie z.B. Wasser, Methanol, Ethanol, Tetrahydrofuran (THF), Methyl-tert.-butylether (MTBE) oder N-Methylpyrrolidon (NMP) durchführen. Im Lösungsmittel kann dabei das eingesetzte primäre Amin gelöst sein. Das Lösungsmittel kann auch getrennt dem Reaktor an beliebiger Stelle zugeführt werden. Vorzugsweise wird lösungsmittelfrei gearbeitet.

**[0032]** Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene gewünschte symmetrische sekundäre Amin lässt sich in an sich bekannter Weise, beispielsweise destillativ, vom Reaktionsgemisch abtrennen und reinigen.

**[0033]** Beispielsweise ist es bei der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts möglich, durch Rektifikation einen Strom mit reinem sekundärem Amin und einen Strom mit primärem Amin zu erhalten, wobei der Strom mit dem primären Amin vorteilhafterweise in die Synthese zurückgeführt wird.

**[0034]** Im Allgemeinen fallen im Reaktionsrohprodukt die (unumgesetzten) primären Amine und die symmetrischen sekundären Amine in einem Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 2 : 3-4, an.

**[0035]** Bei der Umsetzung von DMAPA zu Bis-DMAPA fallen diese beiden Amine im Reaktionsprodukt im Allgemeinen im Gewichtsverhältnis DMAPA : Bis-DMAPA = 0,5-1,5 : 1, z.B. 1 : 1, an.

**[0036]** Bei der Umsetzung von EDA zu DETA fallen diese beiden Amine im Reaktionsprodukt im Allgemeinen im Gewichtsverhältnis EDA : DETA = 50-90 : 20, z.B. 70 : 20, an. Hier wird z.B. bei einem EDA-Umsatz von 30% eine DETA-Selektivität von ca. 75% erzielt.

**[0037]** Im Allgemeinen enthalten die Reaktionsrohprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens nur geringe Mengen an tertiären Aminen als Reaktionsnebenprodukte (in der Regel in Mengen < 10 Gew.-%, insbesondere < 5 Gew.-%, ganz besonders 0 bis 3 Gew.-%).

**[0038]** Im erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Katalysatoren eingesetzt, die ein Übergangsmetall, ausgewählt aus Ni, Co, Cu, Ru, Re, Rh, Pd und Pt, oder eine Mischung der genannten Elemente auf oxidischen Trägern [z.B. alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, delta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, theta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, amorphes oder kristallines ZrO<sub>2</sub> (z.B. monoklin, tetragonal, kubisch), SiO<sub>2</sub>] bzw. auf Mischungen der genannten Trägermaterialien enthalten.

**[0039]** Die katalytisch aktive Masse der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren kann weiterhin ein oder mehrere Elemente (Oxidationsstufe 0) oder deren anorganische oder organische Verbindungen, ausgewählt aus den Gruppen IA bis VI A und IB bis VIIB und VIII des Periodensystems, enthalten.

**[0040]** Beispiele für solche Elemente bzw. deren Verbindungen sind: Übergangsmetalle, wie Mn bzw. Manganoxide, Re bzw. Rheniumoxide, Cr bzw. Chromoxide, Mo bzw. Molybdänoxide, W bzw. Wolframoxide, Ta bzw. Tantaloxide, Nb bzw. Nioboxide oder Nioboxalat, V bzw. Vanadiumoxide bzw. Vanadylpyrophosphat, Zink bzw. Zinkoxide, Silber bzw. Silberoxide, Zinn bzw. Zinnoxide, Lanthanide, wie Ce bzw. CeO<sub>2</sub> oder Pr bzw. Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Alkalimetalloxide, wie Na<sub>2</sub>O, Alkalimetallcarbonate, wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Erdalkalimetalloxide, wie SrO, Erdalkalimetallcarbonate, wie MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, Phosphorsäureanhydride und Boroxid (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**[0041]** Die Katalysatoren können nach bekannten Verfahren, z.B. durch Fällung, Auffällung, Imprägnierung, hergestellt werden.

**[0042]** Besonders bevorzugte Katalysatoren enthalten in ihrer katalytisch aktiven Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff

20 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 22 bis 40 Gew.-%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> und/oder SiO<sub>2</sub>,

1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, und

14 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 21 bis 45 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, wobei bevorzugt das Molverhältnis von Nickel zu Kupfer größer 1,

insbesondere größer 1,2, ganz besonders 1,8 bis 8,5, ist,

**[0043]** In einer weiteren Variante enthalten diese besonders bevorzugten Katalysatoren enthalten zusätzlich in ihrer katalytisch aktiven Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 21 bis 45 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO.

**[0044]** Die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Kupfers, Nickels und gegebenenfalls Kobalts, jeweils berechnet als CuO, NiO und CoO, der bevorzugten Katalysatoren sind im allgemeinen insgesamt in Mengen von 15 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 78 Gew.-%, in der katalytisch aktiven Masse (vor der Behandlung mit Wasserstoff) enthalten, wobei besonders bevorzugt das Molverhältnis von Nickel zu Kupfer größer 1 ist.

**[0045]** Weitere bevorzugte Katalysatoren im erfindungsgemäßen Verfahren sind in DE-A-19 53 263 (BASF AG) offenbarte Katalysatoren enthaltend Kobalt, Nickel und Kupfer und Aluminiumoxid und/oder Siliciumdioxid mit einem Metallgehalt von 5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei die Katalysatoren, berechnet auf den Metallgehalt, 70 bis 95 Gew.-% einer Mischung aus Kobalt und Nickel und 5 bis 30 Gew.-% Kupfer enthalten und wobei das Gewichtsverhältnis von Kobalt zu Nickel 4 : 1 bis 1 : 4, insbesondere 2 : 1 bis 1 : 2, beträgt, beispielsweise der in den dortigen Beispielen verwendete Katalysator mit der Zusammensetzung 10 Gew.-% CoO, 10 Gew.-% NiO und 4 Gew.-% CuO auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in EP-A-382 049 (BASF AG) offenbarte Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff 20 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-%, ZrO<sub>2</sub>, 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, CuO, und jeweils 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, CoO und NiO enthält, beispielsweise die in loc. cit. auf Seite 6 beschriebenen Katalysatoren mit der Zusammensetzung 76 Gew.-% Zr, berechnet als ZrO<sub>2</sub>, 4 Gew.-% Cu, berechnet als CuO, 10 Gew.-% Co, berechnet als CoO, und 10 Gew.-% Ni, berechnet als NiO, in EP-A-963 975 (BASF AG) offenbarte Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff 22 bis 40 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>, 1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, 15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, wobei das molare Ni : Cu-Verhältnis größer 1 ist, 15 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, 0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. MnO<sub>2</sub>, und keine sauerstoffhaltigen Verbindungen des Molybdäns enthält, beispielsweise der in loc. cit., Seite 17, offenbarte Katalysator A mit der Zusammensetzung 33 Gew.-% Zr, berechnet als ZrO<sub>2</sub>, 28 Gew.-% Ni, berechnet als NiO, 11 Gew.-% Cu, berechnet als CuO und 28 Gew.-% Co, berechnet als CoO, in EP-A-696 572 (BASF AG) offenbarte Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor der Reduktion mit Wasserstoff 20 bis 85 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>, 1 bis 30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, 30 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, 0,1 bis 5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Molybdäns, berechnet als MoO<sub>3</sub>, und 0 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Aluminiums und/oder Mangans, berechnet als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. MnO<sub>2</sub>, enthält, beispielsweise der in loc. cit., Seite 8, offenbarte Katalysator mit der Zusammensetzung 31,5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>, 50 Gew.-% NiO, 17 Gew.-% CuO und 1,5 Gew.-% MoO<sub>3</sub>, in EP A1-1 270 543 (BASF AG) beschriebene Katalysatoren, enthaltend mindestens ein Element oder eine Verbindung eines Elementes aus den Gruppen VIII und IB des Periodensystems, und in der deutsche Patentanmeldung Nr. 10261195.5 vom 20.12.02 (BASF AG) beschriebene Katalysatoren, bei deren Herstellung eine Fällung von katalytisch aktiven Komponenten auf monoklines, tetragonales oder kubisches Zirkoniumdioxid erfolgte.

**[0046]** Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen symmetrischen sekundären Amine, wie z.B. Bis-DMAPA, können eingesetzt werden als Härter für Epoxyharze, Katalysatoren für Polyurethane, Zwischenprodukte zur Herstellung quaternärer Ammoniumverbindungen, Weichmacher, Korrosionsinhibitoren, Textilhilfsmittel, Farbstoffe und/oder Emulgatoren.

**[0047]** Die symmetrischen sekundären Amine können außerdem zur Herstellung von Kunstharzen, Ionenaustauschern, Pharmazeutika, Pflanzenschutz- und/oder Schädlingsbekämpfungsmitteln dienen.

Beispiele

Beispiel 1

EDA-Dimerisierung (Konvertierung) zu DETA

[0048] Für die Konvertierung von EDA zu DETA wurde die Raum-Zeit-Ausbeute in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ermittelt und zwar so, dass durch Regelung der WHSV der Umsatz und die Selektivität in einem konstanten Verhältnis gehalten wurden.

[0049] Die Umsetzung von EDA wurde in einem Festbettreaktor durchgeführt, der bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen betrieben werden konnte.

[0050] Die Umsetzung von EDA wurde bei unterschiedlichen Drücken zwischen 17 und 200 bar durchgeführt.

[0051] Die Umsetzung von EDA wurde in Anwesenheit von Wasserstoff, und zwar zwischen 5 und 0,05 Gew.-%  $H_2$  (bezogen auf EDA), durchgeführt.

[0052] Als Katalysator wurde der in DE-A-19 53 263 (BASF AG) offenbarte Katalysator mit der Zusammensetzung 10 Gew.-%  $CoO$ , 10 Gew.-%  $NiO$  und 4 Gew.-%  $CuO$  auf  $Al_2O_3$  eingesetzt.

[0053] Zur Ermittlung der Raum-Zeit-Ausbeute sekundärer Amine wurde der Reaktor bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck betrieben und über die Variation der WHSV ein EDA-Umsatz im Bereich 28 bis 32% eingeregelt.

Temperatur – Variation:

[0054] Zur Ermittlung der Raum-Zeit-Ausbeute wurde bei gegebenem Druck die Temperatur stufenweise von 150 auf 170°C erhöht und jeweils über die Variation der WHSV ein Umsatz im Bereich 28 bis 32% eingeregelt. So konnte eine Abhängigkeit von der Temperatur im Reaktor bei konstantem Druck ermittelt werden. Es zeigt sich, dass bei Erhöhung der Temperatur bei konstantem Druck eine Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute zu erzielen ist.

[0055] Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturerhöhung ist im Allgemeinen bekannt.

[0056] Mit der Zunahme des Umsatzes sinkt zwar die Selektivität des eingesetzten Katalysators, trotzdem resultiert eine Zunahme der RZA des Produktes DETA.

Druck-Variation:

[0057] Zur Ermittlung der Raum-Zeit-Ausbeute wurde bei einer gegebenen Temperatur der Druck stufenweise von 200 auf 17 bar (also um 91,5%) gesenkt und jeweils über die Variation der WHSV ein Umsatz im Bereich 28 bis 32% eingeregelt.

[0058] Es zeigte sich, dass bei Druckminderung der Reaktor unter Erhöhung der WHSV gefahren werden konnte, um den Umsatz in dem gewünschten Bereich einzuregeln. Die bei diesen Umsetzungen erhaltenen Selektivitätswerte blieben unter Druckminderung und Umsatzerhöhung in einem Bereich von 73 bis 76% stabil.

[0059] Aus der Erhöhung der WHSV bei gleichzeitig annähernder Konstanz von Umsatz und Selektivität resultiert eine Anhebung der Raum-Zeit-Ausbeute des Produktes.

[0060] Eine grafische Darstellung der Ergebnisse findet sich in den anliegenden Grafiken 1 und 2.

Beispiel 2

Umsetzung (Dimerisierung) von DMAPA zu BisDMAPA

[0061] Die Umsetzung von DMAPA zu BisDMAPA wurde bei verschiedenen Temperaturen zwischen 150 und 170°C durchgeführt.

[0062] Die Umsetzung wurde bei unterschiedlichen Drücken zwischen 10 und 80 bar durchgeführt.

[0063] Die Umsetzung wurde in Anwesenheit von Wasserstoff, und zwar zwischen 0,45 und 0,9 Gew.-% H<sub>2</sub> (bezogen auf EDA), durchgeführt.

[0064] Zum Einsatz kam ein Katalysator gemäß DE-A-19 53 263 mit der Zusammensetzung 10 Gew.-% CoO, 10 Gew.-% NiO und 4 Gew.-% CuO auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

[0065] Zur Ermittlung der Raum-Zeit-Ausbeute wurde bei konstanter WHSV und Temperatur der Druck stufenweise von 80 auf 10 bar gesenkt (also um 87,5%) und Umsatz- und Selektivitätswerte der Umsetzung bestimmt.

[0066] Die Umsätze wurden nicht auf einen bestimmten Wert geregelt.

[0067] Es zeigte sich, dass die Raum-Zeit-Ausbeute des Produktes bei Minderung des Druckes zu steigern ist. Primär steigt der Umsatz der Reaktion bei Senkung des Druckes unter Abnahme der Selektivität; die RZA als Produkt von WHSV, Umsatz und Selektivität steigt bei Druckminderung.

DMAPA [g/l/h]	H <sub>2</sub> [NI/h]	Druck [bar]	Temp. [°C]	BisDMAPA [Gew.-%]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	RZA
							BisDMAPA [g/l/h]
200	20	10	140	58,97	73,81	79,89	117,94
200	20	30	140	53,18	59,14	89,93	106,36
200	20	50	140	43,56	48,25	90,28	87,12
200	20	80	140	31,27	34,50	90,65	62,55
400	20	10	140	37,61	41,05	91,63	150,45
400	20	30	140	26,36	28,29	93,18	105,46

WHSV [kg/l/h]	H <sub>2</sub> [NI/h]	Druck [bar]	Temp. [°C]	DETA [Gew.-%]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	RZA
							DETA [kg/l/h]
0,103	10	200	150	6,58	31,55	76,38	0,02
1,008	10	100	170	17,95	32,57	70,21	0,23
0,463	10	100	160	15,31	29,65	76,20	0,10
0,175	10	100	150	12,00	34,21	73,87	0,04
2,082	10	50	170	16,63	27,96	71,11	0,41
0,801	10	50	160	17,40	31,60	72,60	0,18
0,324	10	50	150	15,74	33,05	74,05	0,08
2,366	10	30	170	17,29	29,75	68,87	0,48
1,095	10	30	160	17,89	31,63	71,64	0,25
0,534	10	30	150	15,74	29,98	75,59	0,12
0,761	10	17	150	15,82	28,19	75,78	0,16

NI = Normliter = auf Normalbedingungen umgerechnetes Volumen

**Patentansprüche**

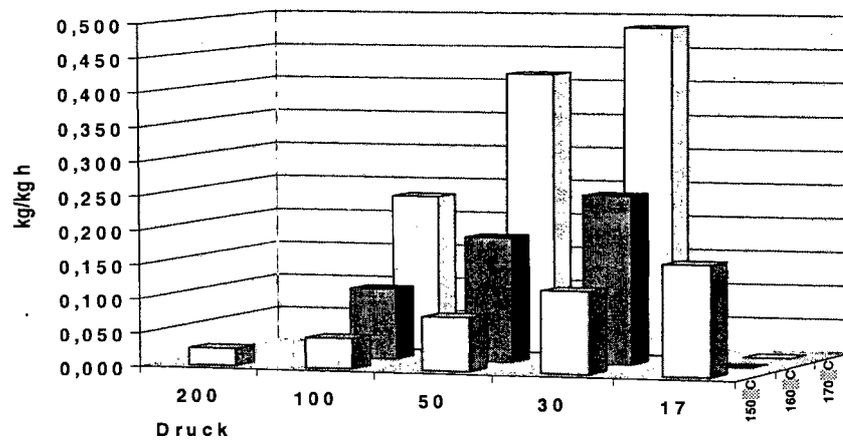
1. Verfahren zur Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) in einem Verfahren zur Herstellung eines symmetrischen sekundären Amins durch Umsetzung eines primären Amins in Gegenwart von Wasserstoff und eines Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 250°C und einem Absolutdruck im Bereich von 5 bis 350 bar, indem man unter Beibehaltung der Temperatur den Absolutdruck erniedrigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Erhöhung der RZA um bis zu 15%.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2 zur Herstellung von Bis-[(3-Dimethylamino)propyl]amin (BisDMA) durch Umsetzung von 3-(N,N-Dimethylamino)propylamin (DMA).  
(BisDMA) durch Umsetzung von 3-(N,N-Dimethylamino)propylamin (DMA).
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2 zur Herstellung von Diethylentriamin (DETA) durch Umsetzung von Ethylenamin (EDA).
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 90 bis 200°C durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 170°C durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man unter Beibehaltung der Temperatur den Absolutdruck um 10 bis 98% erniedrigt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei man unter Beibehaltung der Temperatur den Absolutdruck um 20 bis 95% erniedrigt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die mittlere Temperatur im Reaktor +/- 0 bis 10% beibehalten wird:
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, der in seiner katalytisch aktiven Masse vor der Behandlung mit Wasserstoff 20 bis 85 Gew.-%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> und/oder SiO<sub>2</sub>, 1 bis 30 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO, und 14 bis 70 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, enthält.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Graphik 1

DETA-Raum-Zeit-Ausbeute (in  $\text{kg}_{\text{DETA}} / (\text{kg}_{\text{Katalysator}} \cdot \text{h})$ ) bei Variation von Druck und Temperatur



Graphik 2

maximaler Umsatz bei 75 % Selektivität

