

# 熔铁催化法由脂肪醇合成伯胺、仲胺的研究

周紹箕 陈靜森

本文报导了在熔铁催化剂作用下由脂肪醇和氨常压和加压合成伯胺、仲胺的研究工作结果；介绍了常压、加压下的反应设备、流程、操作以及反应物和生成物的分析和分离方法，等等。

为了了解反应温度、醇氨分子比、醇流速、催化剂颗粒度、氨的空间速度、氢的空间速度、气流线速度等因素对脂肪醇胺化成伯胺反应的影响，以正辛醇为例，对常压合成伯胺进行了系统的条件试验。试验结果表明，反应温度、醇氨分子比对反应的影响较大，反应要在一定的温度和氨过量数倍的条件下进行。反应一定要有氢参加，否则醇转化为胺的转化率很低，这可能是由于反应中生成的水将催化剂氧化而使其活性降低之缘故。降低醇的流速使醇和氨的接触时间增长，从而使醇转化为胺的转化率提高。催化剂颗粒度对反应无明显影响。根据上述结果，对反应的统观动力学的某些问题和副反应问题等进行了探讨，并找到了较为合适的反应条件。

此外，还研究了压力对醇胺化成伯胺反应的影响，在加压下做了一些试验。试验结果表明，加压下醇转化为胺的转化率比常压下高。

选择了较合适的条件，由醇和伯胺合成了仲胺。

## 一、引言

近年来，在分析化学和水冶工艺中已广泛地采用有机溶剂萃取法来分离金属元素。有机萃取剂的种类很多，胺类是常用的种类之一。它可用于硫酸、盐酸、硝酸、磷酸等介质，能分离几十种金属元素<sup>[1]</sup>。

伯胺作为萃取剂主要用于从硫酸、磷酸介质中分离某些金属<sup>[1]</sup>，如在硫酸介质中萃取分离钍<sup>[2]</sup>、铁(III)<sup>[3]</sup>和钒(III)<sup>[3]</sup>；21F81, Primene JM-T 这二种伯胺可萃取分离铀<sup>[4]</sup>。仲胺和叔胺也可用来分离多种金属，它们对铀的萃取性能很好，已广泛用于工业上<sup>[5,6]</sup>。某些苯胺和环胺对铀也有较高的萃取分配系数<sup>[7]</sup>。

伯胺本身是一种萃取剂，又是合成仲胺、苯胺、环胺的中间体，因此，关于合成伯胺的研究是很有意义的。

合成伯胺的方法很多，基本方法有七八种，由脂肪醇和氨反应来合成是常用的方法之一。此类反应多是借助于催化剂及加压来实现的。有人<sup>[8,9]</sup>采用诸如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  等具有脱水性能的催化剂，在加压或常压下由醇合成胺。此外还有用钨、镍、钴、铜作催化剂，在加压下由醇合成胺的<sup>[10]</sup>。钨、钴、镍和铜这些催化剂的活性较高，但铜在胺化反应时可能与氨生成络合物，使其寿命不长，而钨、钴、镍的价格较贵，来源不甚广泛。

这几年来，熔铁催化剂已应用于醇的胺化反应<sup>[11]</sup>。熔铁催化剂的活性高，原料来源广泛，价廉易得。但其制备和使用都要在加压下进行，这是需要进一步解决的问题。

本文介绍了熔铁催化剂在常压或加压下，由脂肪醇合成伯胺、仲胺的工作，对合成伯胺的反应条件进行了较系统的研究。

## 二、实验部分

### 1. 反应设备和流程

(1) 常压合成 常压胺化成伯胺的试验是在连续式反应设备中进行的。胺化反应管由

硬质玻璃管制成,内径为2.0厘米,长60厘米,用管式电炉加热。反应的流程如文献[12]所述。

(2) **加压合成** 加压下的胺化试验是在旋转式俯臥高压釜中进行的。高压釜容量为一升,其操作过程如下:将高压釜盖打开,向胴体内通入二氧化碳以置换出其内的空气。在二氧化碳气氛下,用量筒将10毫升催化剂放入高压釜胴体内,并将称好的20克醇迅速加入。然后盖上盖,将盖的螺栓拧紧,并把物料管和压力表安装好,这时停止通入二氧化碳。通入氩气,把胴体内的二氧化碳置换出,然后停止通入氩气。由液氨瓶直接通入氨气,直到压力为4公斤/厘米<sup>2</sup>为止。换用氩气瓶通入氩气,使压力增加到9公斤/厘米<sup>2</sup>,关闭阀门。放置二小时,观察有无漏气现象。在设备密封的情况下,把高压釜放在高压釜架上,开动马达,使其运转(转速为100转/分)。用调压变压器调节温度至 $250 \pm 2^\circ\text{C}$ ,一般升温时间为40—50分钟。温度到达 $250^\circ\text{C}$ 后,保温4小时,使反应完成。然后冷却至 $40^\circ\text{C}$ 以下。打开阀门,放出剩余气体,打开高压釜盖,把反应产物倒出。用乙醚清洗胴体的内壁和催化剂。将此乙醚与倒出的反应产物合并,用无水硫酸钠作干燥剂干燥12小时。在水浴中蒸去乙醚,并用氮气把剩余的乙醚吹净。

## 2. 试 剂

- (1) 熔铁催化剂:其制造方法如文献[13]所述。
- (2) 氩气:电解氩,北京生产。
- (3) 液氨:工业纯,北京实验化工厂出品。
- (4) 正辛醇:西德莫克(E. Merck)化工厂出品,二次蒸馏,取 $194-194.5^\circ\text{C}$ 馏份。
- (5) 月桂醇:B. D. H. 出品。

## 3. 分 析 方 法

(1) **氨基氮含量的分析** 胺化产品中伯胺、仲胺、叔胺的分析如文献[12]所述。

(2) **总氮量的分析** 胺化反应的产物中,除氨基化合物外,还有其他中性含氮化合物。我们采用改良的克达尔法<sup>[14]</sup>测定总氮量。

(3) **羟基的分析** 我们采用乙酰化法<sup>[15]</sup>测定试剂中的羟基含量。反应产物中的羟基按下式计算而得<sup>[12]</sup>:

$$C = \left( \frac{n}{56} - \frac{N_{\text{伯}} + N_{\text{仲}}}{1.4} \right) \times \frac{M_{\text{醇}}}{10}$$

式中:  $C$ ——醇含量,%(重量);  $n$ ——产品羧价;  $N_{\text{伯}}, N_{\text{仲}}$ ——分别为产品中伯胺、仲胺的氮含量,%(重量);  $M_{\text{醇}}$ ——醇的分子量。

## 三、结果与讨论

我们在常压连续式反应器中,对用熔铁催化剂由脂肪醇合成伯胺的反应进行了较系统的研究。为了找出适宜的合成条件,以正辛醇为例,研究了气流线速度、催化剂颗粒度、温度、醇氨氮的分子比、醇的流速以及气流空间速度等因素对合成伯胺时的胺化反应的影响,并对常压合成和加压合成进行了比较。

用合成的伯胺与醇合成了仲胺。

### 1. 正辛醇胺化合成伯胺

(1) **气流线速度对反应的影响** 为了研究气流线速度对反应的影响,在同一反应管内,用

改变催化剂装载体积、保持气流空间速度的办法来改变气流线速度。气流线速度对反应的影响的试验结果列于表 1。

表 1 气流线速度对正辛醇胺化合成伯胺反应的影响  
温度为 250℃, 氨的空间速度  $v_{\text{氨}} = 86$  小时<sup>-1</sup>, 醇的空间速度  $v_{\text{醇}} = 134$  小时<sup>-1</sup>

| 试验<br>编号 | 催化剂<br>用量 G,<br>毫升 | 气流线速<br>度 $v_{\text{线}}$ , 厘<br>米/秒 | 醇的流<br>速 $V_{\text{醇}}$ ,<br>克/升·小时 | 醇:氨:氢<br>(分子比) | 醇的总转<br>化率, % | 醇转化为各种产物之<br>转化率**, % (分子) |      |      | 胺的组成, % (分子) |      |      | 备 注                         |
|----------|--------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------|---------------|----------------------------|------|------|--------------|------|------|-----------------------------|
|          |                    |                                     |                                     |                |               | 胺                          | 腓    | 副产物  | 伯            | 仲    | 叔    |                             |
| 1        | 30                 | 0.70                                | 246                                 | 1:2:3.2        | —             | 40.1                       | 19.8 | —    | 76.5         | 13.7 | 9.8  | 反应在直径为<br>2.0 厘米的反<br>应管中进行 |
| 2        | 60                 | 1.40                                | 243                                 | 1:2.1:3.2      | 68.5          | 40                         | 12.2 | 16.3 | 76.8         | 12.4 | 10.8 |                             |
| 3        | 100                | 2.32                                | 246                                 | 1:2:3.2        | 71.4          | 39                         | 13.6 | 18.8 | 75           | 14.7 | 10.3 |                             |
| 4        | 100                | 0.80                                | 250                                 | 1:2:3.1        | —             | 39.3                       | 8.7  | —    | 61.6         | 26.8 | 11.6 | 反应在直径为 3.4 厘<br>米的反应管中进行    |

$$* v_{\text{线}} = \frac{v_{\text{醇}} + v_{\text{氨}} + v_{\text{氢}}}{S} G \frac{1}{3600}$$

式中:  $S$ ——反应管截面积, 厘米<sup>2</sup>;  $v_{\text{醇}}$ ——醇的空间速度,  $v_{\text{醇}} = \frac{V_{\text{醇}}}{M_{\text{醇}}} \times 22.4$  升/升·小时。

\*\* 醇的总转化率和醇转化为各种产物的转化率的计算方法见文献[12]。

从表 1 可以看出, 气流线速度在 0.70—2.32 厘米/秒范围内, 醇转化为胺的转化率无明显变化: 气流线速度为 0.70, 1.40, 2.32 厘米/秒时, 相应的转化率为 40.1%, 40%, 39%。醇的总转化率和醇转为腓的转化率相近, 这说明气流线速度在 0.70—2.32 厘米/秒范围内, 气流的外扩散因素不阻碍反应的进行<sup>[16,17]</sup>。

(2) 催化剂颗粒度对反应的影响 为了进一步阐明扩散因素问题, 研究了催化剂颗粒度对反应的影响。一般说来, 催化剂颗粒度与反应管直径之比不应大于 0.15, 催化剂最大颗粒度与最小颗粒度之比不应大于 3<sup>[18]</sup>。我们在温度为 280℃, 醇的流速  $V_{\text{醇}} \approx 250$  克/升·小时、醇:氨:氢(分子比)  $\approx 1:2:3$  的条件下, 用颗粒度为 1—2 毫米和 2—3 毫米的催化剂做试验, 研究催化剂颗粒度对反应的影响, 试验结果列于表 2。

表 2 催化剂颗粒度对正辛醇胺化合成伯胺反应的影响

| 试验<br>编号 | 催化剂颗<br>粒度, 毫米 | 温 度,<br>℃ | 醇的流速,<br>克/升·小时 | 氨的空间速<br>度, 小时 <sup>-1</sup> | 醇:氨:氢<br>(分子比) | 醇的总转<br>化率,<br>% (分子) | 醇转化为各种产物<br>的转化率, % (分子) |      |      | 胺的组成, % (分子) |      |     |
|----------|----------------|-----------|-----------------|------------------------------|----------------|-----------------------|--------------------------|------|------|--------------|------|-----|
|          |                |           |                 |                              |                |                       | 胺                        | 腓    | 副产物  | 伯            | 仲    | 叔   |
| 5        | 1—2            | 280       | 245             | 86                           | 1:2:3          | —                     | 44.4                     | 28.5 | —    | 72.3         | 17.9 | 9.8 |
| 6        | 2—3            | 280       | 238             | 86                           | 1:2.1:3.1      | 83.4                  | 43.5                     | 26   | 13.9 | 69.8         | 22   | 8.2 |

从表 2 看出, 催化剂颗粒度为 1—2 毫米和 2—3 毫米时, 醇转化为胺和腓的转化率变化很小。即催化剂颗粒度为 1—3 毫米时, 反应物和生成物并不阻碍反应的进行。考虑到在 250℃ 和 280℃ 下气流的扩散不会相差很大(见表 3), 因此可以认为, 温度为 250℃ 时气流的内扩散也不阻碍反应的进行。根据气流线速度、催化剂颗粒度等因素对反应的影响的试验结果, 可以认为, 在温度为 250℃、醇:氨:氢(分子比) = 1:2:3、醇的流速为 250 克/升·小时、气流线速度为 0.70—2.32 厘米/秒、催化剂颗粒度为 1—3 毫米时, 反应物和生成物的扩散不阻碍反应的进行, 这时反应是在动力学区域内进行的。

(3) 温度对反应的影响 试验结果列于表 3。

从表 3 看出, 当反应温度从 230℃ 增加到 290℃ 时, 醇的总转化率从 40% 增加到 94.8%, 醇转化为腓的转化率从 3.9% 增加到 57.5%。醇的总转化率和醇转化为腓的转化率随温度的

表3 温度对正辛醇胺化合成伯胺反应的影响  
氨和氢的空间速度分别为 86 小时<sup>-1</sup> 和 129 小时<sup>-1</sup>

| 试验<br>编号 | 温度,<br>°C | 醇流速,<br>克/升·小时 | 醇:氨:氢<br>(分子比) | 醇的总转化<br>率,%(分子) | 醇转化为各种产物的<br>转化率,%(分子) |      |      | 胺的组成,%(分子) |      |     |
|----------|-----------|----------------|----------------|------------------|------------------------|------|------|------------|------|-----|
|          |           |                |                |                  | 胺                      | 腈    | 副产物  | 伯          | 仲    | 叔   |
| 7        | 230       | 250            | 1:2:3          | 40               | 31.4                   | 3.9  | 4.7  | 84.5       | 11.3 | 4.2 |
| 8        | 240       | 246            | 1:2:3.1        | 54.3             | 38.4                   | 7.6  | 8.3  | 80.7       | 11.0 | 8.3 |
| 9        | 250       | 254            | 1:2:3          | 65.2             | 40.9                   | 11.5 | 12.8 | 72.8       | 18.9 | 8.3 |
| 10       | 260       | 243            | 1:2.1:3.1      | 66.4             | 41.4                   | 10.9 | 14.1 | 73.2       | 18.3 | 8.5 |
| 11       | 270       | 250            | 1:2:3          | 77.1             | 41.8                   | 19.2 | 16.1 | 77.4       | 15.4 | 7.2 |
| 12       | 280       | 238            | 1:2.1:3.2      | 83.4             | 43.5                   | 26   | 13.9 | 69.8       | 22   | 8.2 |
| 13       | 290       | 250            | 1:2:3          | 94.8             | 22                     | 57.5 | 15.3 | 77.7       | 18.1 | 4.2 |

升高而增高。醇转化为胺的转化率,在 230—290°C 范围内由 31.4% 经过 43.5% 降至 22%, 变化较大;但在 240—280°C 范围内由 38% 增加到 43.5%, 变化不大。胺的组成在 230—290°C 范围内无明显变化。醇转化为副产物的转化率,在 230—260°C 的范围内随温度的升高而升高,在 260—290°C 的范围内无明显变化。考虑到 250°C 时醇转化为胺的转化率比 240°C 时高,又 260°C 时醇转化为副产物的转化率比 250°C 时稍高,因此选用 250°C 作为反应温度。

#### (4) 醇氨分子比对反应的影响 试验结果列于表 4。

表4 醇氨分子比对正辛醇胺化合成伯胺反应的影响  
温度为 250°C, 氢的空间速度为 129 小时<sup>-1</sup>

| 试验<br>编号 | 醇:氨:氢<br>(分子比) | 醇流速,<br>克/升·小时 | 氨空间速<br>度,小时 <sup>-1</sup> | 醇的总转化<br>率,%(分子) | 醇转化为各种产物的<br>转化率,%(分子) |      |      | 胺的组成,%(分子) |      |      |
|----------|----------------|----------------|----------------------------|------------------|------------------------|------|------|------------|------|------|
|          |                |                |                            |                  | 胺                      | 腈    | 副产物  | 伯          | 仲    | 叔    |
| 14       | 1:1:3          | 250            | 43                         | 51.6             | 38.3                   | 6.1  | 7.2  | 63.2       | 22.2 | 14.6 |
| 15       | 1:2:3          | 254            | 86                         | 65.2             | 40.9                   | 11.5 | 12.8 | 72.8       | 18.9 | 8.3  |
| 16       | 1:4:3          | 250            | 172                        | 64.8             | 41.1                   | 11.1 | 12.6 | 89         | 8.5  | 2.5  |
| 17       | 1:6.8:3        | 246            | 258                        | 67.5             | 36.4                   | 21.8 | 9.3  | 87.1       | 10.0 | 2.9  |

从表 4 看出,醇氨分子比对醇转化为腈的转化率和胺化产物中胺的组成有很大影响。当醇氨分子比由 1 减少至 1/6.8 时,产物中胺的伯胺组份从 63.2% 增至 87.1%,醇转化为腈的转化率从 6.1% 增加到 21.8%。醇转化为胺的转化率,在醇氨分子比从 1 减到 1/4 时,从 38.3% 增至 41.1%,变化不大;但当醇氨分子比从 1/4 减至 1/6.8 时它从 41.1% 降至 36.4%,变化较大,故醇氨分子比为 1/2 和 1/4 较为适宜。

(5) 醇氨氢分子比对反应的影响 在温度为 250°C、醇:氨(分子比) = 1:2、醇流速约为 250 克/升·小时的条件下,改变氢的空间速度来研究醇氨氢分子比对反应的影响,试验结果列于表 5。

从表 5 看出,醇:氨:氢(分子比)从 1:2:0 变化至 1:2:4 时,醇的总转化率从 38.6% 增加到 58.5%,醇转化为胺的转化率从 17.9% 增加到 41.1%,醇转化为腈和副产物的转化率均无显著变化。醇转化为胺的转化率随着氢浓度的增加而增加,这可能是由于氢气浓度的增加抑制了催化剂的氧化,从而提高了催化剂的活性。醇:氨:氢(分子比) = 1:2:3 和 1:2:4 时,醇转化为胺的转化率相同,故认为醇:氨:氢 = 1:2:3 较为合适。

(6) 醇流速对反应的影响 为了阐明醇流速对反应的影响,我们做了二组试验。一组是

表 5 醇氨氢分子比对正辛醇胺化合成伯胺反应的影响  
温度为 250℃, 氢的空间速度为 86 小时<sup>-1</sup>

| 试验<br>编号 | 醇:氨:氢<br>(分子比) | 醇的流速,<br>克/升·小时 | 氢的空间速<br>度, 小时 <sup>-1</sup> | 醇的总转化<br>率, %(分子) | 醇转化为各种产物的<br>转化率, %(分子) |      |      | 胺的组成, %(分子) |      |     |
|----------|----------------|-----------------|------------------------------|-------------------|-------------------------|------|------|-------------|------|-----|
|          |                |                 |                              |                   | 胺                       | 脘    | 副产物  | 伯           | 仲    | 叔   |
| 18       | 1:2:4          | 250             | 172                          | 58.5              | 41.1                    | 8.6  | 8.8  | 77.2        | 15.5 | 7.3 |
| 19       | 1:2:3          | 254             | 129                          | 65.2              | 40.9                    | —    | 12.8 | 72.8        | 18.9 | 8.3 |
| 20       | 1:2:2          | 250             | 86                           | 50.0              | 32.6                    | 9.3  | 8.1  | 80.6        | 14.1 | 5.3 |
| 21       | 1:2:1          | 250             | 43                           | 45.4              | 25.2                    | 9.8  | 10.4 | 87.7        | 9.3  | 3.0 |
| 22       | 1:2:0          | 250             | 0                            | 38.6              | 17.9                    | 12.6 | 8.1  | 72.4        | 4.1  | 3.5 |

保持氨和氢的空间速度不变, 改变醇的流速(醇氨分子比也随着改变了); 另一组是保持醇氨氢分子比不变, 改变气流空间速度。后一组试验在下节讨论。

在温度为 250℃、氨和氢的空间速度分别为 86 小时<sup>-1</sup> 和 129 小时<sup>-1</sup> 的条件下, 研究了醇流速对反应的影响, 试验结果列于表 6。

表 6 醇流速对正辛醇胺化合成伯胺反应的影响  
温度为 250℃, 氨和氢的空间速度分别为 86 小时<sup>-1</sup> 和 129 小时<sup>-1</sup>

| 试验<br>编号 | 醇流速,<br>克/升·小时 | 醇:氨:氢<br>(分子比) | 醇的总转<br>化率,<br>%(分子) | 醇转化为各种产物的转化<br>率, %(分子) |      |      | 胺的组成, %(分子) |      |     |
|----------|----------------|----------------|----------------------|-------------------------|------|------|-------------|------|-----|
|          |                |                |                      | 胺                       | 脘    | 副产物  | 伯           | 仲    | 叔   |
| 23       | 350            | 1:1.4:2.1      | —                    | 23.2                    | 10.4 | —    | 76.0        | 16.7 | 7.3 |
| 24       | 300            | 1:1.7:2.5      | 53                   | 31.0                    | 8.0  | 14.0 | 78.5        | 14.2 | 7.3 |
| 25       | 250            | 1:2:3          | 65.2                 | 42.9                    | 11.5 | 12.8 | 72.8        | 18.9 | 8.3 |
| 26       | 200            | 1:2.5:3.8      | —                    | 40.5                    | 8.0  | —    | 77.4        | 16.1 | 6.5 |
| 27       | 150            | 1:3.3:5        | 82.7                 | 48.7                    | 13.8 | 20.8 | 73.3        | 20.6 | 6.1 |
| 28       | 100            | 1:5:7.5        | —                    | 60.6                    | 15.9 | —    | 74.1        | 20.7 | 5.2 |
| 29*      | 102            | 1:5:7.5        | —                    | 56.7                    | —    | —    | 68.7        | 27.0 | 4.3 |
| 30       | 50             | 1:10:15        | 90.1                 | 62.4                    | 7.9  | 19.8 | 78.3        | 18.3 | 3.4 |

\* 反应是在直径为 2.6 厘米、内装 60 毫升催化剂的反应管中进行。

从表 6 看出, 醇流速从 350 克/升·小时减到 50 克/升·小时, 醇的总转化率和转化为胺的转化率都有所增加, 后者从 23.2% 增加到 62.4%。醇转化为副产物的转化率也有增加的趋势。在这组试验中, 醇氨分子比和醇流速都发生变化, 它们对醇的转化率的变化都起了作用。醇流速从 250 克/升·小时减到 102 克/升·小时, 醇转化为胺的转化率从 40.5% 增加到 56.7%, 提高不到 0.5 倍。我们从提高生产效率这方面考虑, 认为醇流速为 250 克/升·小时较为合适。但降低醇流速对提高醇的转化率起了很大作用。

(7) 气流空间速度对反应的影响 在温度为 250℃、醇:氨:氢(分子比) = 1:2:4 的条件下, 研究了气流空间速度对反应的影响。试验结果列于表 7。

从表 7 看出, 醇转化为胺和脘的转化率, 在醇流速由 300 克/升·小时减小至 250 克/升·小时(这时氨和氢的空间速度以同样的比例改变)有所增加, 在从 250 克/升·小时减小到 150 克/升·小时时无明显变化。因此认为醇流速为 250 克/升·小时较合适。我们认为, 在此条件下醇的转化率不随空间速度的变化而变化, 这可能是由于此时的反应已达到平衡或此时的空间速度和线速度都改变了。这样使醇的转化率不发生明显的变化。这些看法还有待进一步研究证实。

表7 气流空间速度对正辛醇胺化成伯胺反应的影响  
温度为250℃,醇:氨:氢(分子比)=1:2:4

| 试验<br>编号 | 醇流速,<br>克/升·小时 | 氨的空间速<br>度,小时 <sup>-1</sup> | 氢的空间速<br>度,小时 <sup>-1</sup> | 醇的总转化<br>率,%(分子) | 醇转化为各种产物的<br>转化率,%(分子) |     |      | 胺的组成,%(分子) |      |     |
|----------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|------------------------|-----|------|------------|------|-----|
|          |                |                             |                             |                  | 胺                      | 腈   | 副产物  | 伯          | 仲    | 叔   |
| 31       | 150            | 51.6                        | 102                         | 56.3             | 41.9                   | 8.4 | 6.0  | 77         | 14.1 | 8.9 |
| 32       | 200            | 68.8                        | 137                         | 58.7             | 38.7                   | 9.6 | 10.4 | 76.1       | 16.1 | 7.8 |
| 33       | 250            | 86                          | 172                         | 58.5             | 41.1                   | 8.6 | 8.8  | 77.2       | 15.5 | 7.3 |
| 34       | 300            | 103                         | 206                         | 56.0             | 36.6                   | 2.9 | 16.5 | 75.8       | 15.5 | 8.7 |

## 2. 在加压下月桂醇的胺化反应

为了阐明压力的影响问题,进行了如下试验:在250℃左右和约20大气压下,研究催化剂用量和反应时间对月桂醇胺化反应的影响,试验结果列于表8。

表8 催化剂用量和反应时间对加压下月桂醇胺化反应的影响

| 试验<br>编号 | 醇:催化剂<br>(体积比) | 反应时间,<br>小时 | 压力,<br>大气压 | 温度,<br>℃ | 醇:氨:氢<br>(分子比) | 醇转为胺的<br>转化率,<br>%(分子) | 胺的组成,%(分子) |      |      |
|----------|----------------|-------------|------------|----------|----------------|------------------------|------------|------|------|
|          |                |             |            |          |                |                        | 伯          | 仲    | 叔    |
| 35       | 24:7.5         | 3           | 18         | 253      | 1:1.2:2.9      | 71.8                   | 44.3       | 23.6 | 32.1 |
| 36       | 24:10          | 3           | 19         | 250      | 1:1.2:2.9      | 79.9                   | 44.2       | 26.1 | 29.7 |
| 37       | 24:20          | 3           | 20         | 252      | 1:1.2:2.9      | 76.8                   | 59.2       | 17.6 | 23.2 |
| 38       | 24:10          | 2.5         | 19         | 252      | 1:1.2:2.9      | 78.0                   | 55.4       | 12.5 | 32.1 |
| 39       | 24:10          | 3           | 19         | 250      | 1:1.2:2.9      | 79.9                   | 44.2       | 26.1 | 29.7 |
| 40       | 24:10          | 5           | 19         | 250      | 1:1.2:2.9      | 79.8                   | 50.0       | 20.6 | 29.4 |

从表8看出,催化剂用量在醇:催化剂(体积比)=24:10时,醇转化为胺的转化率最高;反应时间从3小时增加到5小时,转化率没有增加。所以,醇:催化剂(体积比)=24:10,反应时间为3小时时最为适宜。

在压力为20大气压、温度为250℃、醇:氨:氢=1:1.2:2.9、醇:催化剂(体积比)=24:10、反应时间为3小时时,月桂醇转化为胺的转化率为79.9%,比常压下的转化率高些(常压下最高只达62%)。但考虑到加压实验的设备和操作较复杂,另外,常压连续法还可以进一步加以改进,提高其转化率。故我们选用常压连续法作为合成伯胺的方法。

## 3. 二辛胺的合成

为了探索常压熔铁催化法合成仲胺的条件,我们用第一次胺化的产物(醇转化为胺的转化率为41.3%,胺中伯胺占86.9%,仲胺占9.7%,叔胺占3.4%)为原料,在温度为250℃、一次胺化产物流速为250克/升·小时、氢的空间速度为129小时<sup>-1</sup>、醇:伯胺(分子比)=1:2的条件下进行了试验。结果醇转化为胺的转化率从41.3%增加到59.1%,仲胺在胺中的含量从9.7%增加到43.9%,伯胺和叔胺在胺中的含量分别为38.1%和18%,仲胺已成为胺的主要成份。因此,我们认为选择适当的条件,如温度、醇与伯胺的分子比等,可以用常压熔铁催化法合成仲胺。

## 四、结 论

1. 在熔铁催化剂的作用下,于常压连续式反应器中,使正辛醇和氨反应可得到以伯胺为主

的胺类化合物。较适宜的反应条件是：温度为 250℃、醇流速为 250 克/升·小时、醇：氮：氢（分子比）= 1:2:3。在此条件下醇转化为胺的转化率为 40.9%，胺中伯胺的含量为 72.8%（分子）。

2. 反应温度对反应的方向有很大的影响，在 240—280℃ 范围内，正辛醇主要转化为胺，在 290℃ 时主要转化为腈。

3. 氮在反应物中的浓度对醇转化为胺的转化率有较大的影响，其转化率随氮浓度的降低而降低。

4. 在温度为 250℃、醇流速为 250 克/升·小时、醇：氮：氢 = 1:2:3、气流速度为 0.72—2.32 厘米/秒、催化剂粒度为 1—3 毫米时，反应物和生成物的扩散对反应不起阻碍作用，反应是在动力学区域内进行的。

5. 在 250℃、20 大气压、醇：氮：氢（分子比）= 1:1.2:2.9 的条件下，月桂醇转化为胺的转化率为 79.9%。

6. 伯胺与醇进一步反应可得到以仲胺为主的胺类化合物。只要选择适当的条件，可用常压熔铁催化法合成仲胺。

### 参 考 文 献

- [1] C. F. Coleman et al., *Talanta*, **9**, 297 (1962).
- [2] В. М. Вдовенко и др., *Радиохимия*, **3**, 3(1961).
- [3] C. F. Baes Jr., USAEC Report ORNL-1930 (1955); *NSA*, **10**, 721 (1956).
- [4] C. F. Coleman et al., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1756 (1958).
- [5] A. I. Bellingham, *Australian Inst. Min. Met. Proceeding*, No. 198, 85 (1961).
- [6] R. Tremblay, P. Bramwell, *Canad. Min. and Met. Bull.*, **52**, No. 53, 140 (1959).
- [7] W. D. Arnold, D. J. Crouse, USAEC Report ORNL-3030 (1961).
- [8] Ф. Бельчев, Н. К. Шуйкин, *ЖОХ*, **26**, 2218(1956).
- [9] U. S. patents 2,609,394; *C. A.*, **47**, 6439 (1953).
- [10] British patents 384714, (1933).
- [11] Чжод Чжо-ди (周绍箕), Синтез высших алифатических аминов, Диссертация МИТХТ, Москва, 1960.
- [12] 周绍箕、陈静森, 常压熔铁催化法由脂肪醇直接合成叔胺型萃取剂的研究, 未发表 (1963).
- [13] 周绍箕、王纯藩、陈静森, 未发表 (1962).
- [14] *Anal. Abr.*, **5**, 3767 (1958).
- [15] S. 席吉雅, 有机官能团定量分析, 化学工业出版社, 1960.
- [16] Л. У. Захаровский, Л. У. Вастник, *Физ. и хим.*, **4**, Вып. 1, 66(1960).
- [17] В. А. Ройтер, *Хим. наук. и пром.*, **2**, Вып. 2, 210(1957).
- [18] В. И. Комаревский и др., *Каталитический, фотохимический и электролитическая реакции*, Москва, 1960.

(编辑部收稿日期 1965 年 4 月 12 日)

