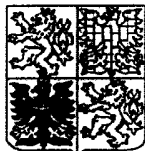


# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

**288 096**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1995 - 2016**

(22) Přihlášeno: **07.08.1995**

(30) Právo přednosti:  
**08.08.1994 DE 1994/4428017**

(40) Zveřejněno: **15.05.1996**  
**(Věstník č. 5/1996)**

(47) Uděleno: **19.02.2001**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **11.04.2001**  
**(Věstník č. 4/2001)**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:

**C 07 C 209/36**

**C 07 C 211/44**

**C 07 C 211/46**

**C 07 C 211/47**

**C 07 C 211/49**

**B 01 J 23/44**

**B 01 J 23/64**

(73) Majitel patentu:

**BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen,  
DE;**

(72) Původce vynálezu:

**Langer Reinhard dr., Krefeld, DE;  
Buysch Hans Josef dr., Krefeld, DE;  
Wagner Paul dr., Düsseldorf, DE;  
Pentling Ursula dr., Kempen, DE;**

(74) Zástupce:

**Všetečka Miloš dr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;**

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby aromatických aminů**

(57) Anotace:

Způsob hydrogenace nitroaromátů na aromatické aminy v plynné fázi na katalyzátoru umístěném v pevném loži, při kterém se postup provádí adiabaticky. Katalyzátory obsahují hydrogenačně aktivní kovy na nosiči, reakce se provádí za tlaku 0,2 až 5,0 MPa, při teplotě v rozmezí 200 až 500 °C. Katalyzátorem proudí oběhový plyn, který pro jeden mol nitroskupin obsahuje 3 až 150 mol vodíku, 2 až 100 mol vytvářených aromatických aminoskupin a pro jeden mol aromatických aminoskupin obsahuje 2 až 6 mol vody. Z oběhového plynu se oddělí vytvořený amin a voda, jakož i čistící proud. Oběhový proud se recykluje a obohacuje se odpařeným nitroaromátem a čerstvým vodíkem.

**CZ 288096 B6**

## Způsob výroby aromatických aminů

### Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu hydrogenace nitroaromátů na aromatické aminy v plynné fázi na katalyzátoru umístěném v pevném loži, při kterém se katalyzátoru ani z vnějšku nepřivádí teplo, ani se z něj teplo neodebírání, to znamená, že se postup provádí adiabaticky, a kde se reagující nitroaromát vede za tlaku přes katalyzátor s mnohonásobkem z něj vznikajícího aromatického aminu, jakož i mnohonásobkem vody a dusíku.

10

### Dosavadní stav techniky

15 Aromatické aminy jsou důležité meziprodukty, které musí být k dispozici cenově výhodně ve velkých množstvích. Proto musí být například pro hydrogenaci nitrobenzenu budována zařízení s velmi vysokou kapacitou.

20 Hydrogenace nitroaromátů je silně exotermní reakce. Tak se například při hydrogenaci nitroxylenu na xylidin uvolňuje asi 488 kJ/mol (117 kcal/mol) a při hydrogenaci nitrobenzenu asi 544 kJ/mol (130 kcal/mol).

Odvádění a využití reakčního tepla je proto důležitým bodem při provádění způsobu hydrogenace nitroaromátů.

25

Tak se při stávajících pracovních postupech provozuje katalyzátor jako fluidizované, termostabilizované lože (US 3 136 818). Efektivní odvod tepla při tomto pracovním způsobu představuje problém vzhledem k nejednotnému rozložení doby prodloužení (nitrobenzenový zlom) a oděru katalyzátoru.

30

Úzké rozložení doby prodloužení a nepatrný oděr katalyzátoru jsou možné v reaktorech se stacionárními katalyzátory, avšak v takovýchto reaktorech nastávají problémy s termostabilizací katalyzátorového lože. Všeobecně se používají termostabilizované svazkové trubkové reaktory, které obzvláště u velkých reaktorů mají velmi nákladný chladicí oběh (DE-OS 2 201 528, DE-OS 3 414 714). Takovéto reaktory jsou komplexní a vyžadují vysoké investiční náklady. S velikostí stavby rychle vzrůstající problémy ohledně mechanické pevnosti a rovnoměrné termostabilizace katalyzátorového lože činí tyto velké agregáty takovéhoho typu nevhodné.

35

Jednoduché reaktory, jaké se používají pro dále popsany způsob podle předloženého vynálezu, obsahují pouze násyp katalyzátoru a nemají žádný systém pro hospodaření s teplem v reaktoru. Jsou lehce a technickém měřítku přenosné a ve všech velikostech jsou cenově výhodné a robustní. Reakční entalpie se odráží u tohoto typu reaktoru v teplotní diferenci mezi plynným proudem eduktu a produktu.

40

45 Pro silně exotermní hydrogenaci nitroaromátů není dosud popsán použití takovýchto reaktorů, ani nejsou uvedené vhodné katalyzátory a vhodný způsob provozu.

GB 1 452 466 se zabývá způsobem hydrogenace nitrobenzenu, při kterém je za izotermický reaktor zařazen adiabatický reaktor. Při tom větší část nitrobenzenu zreaguje v termostabilizovaném trubkovém svazkovém reaktoru, pouze hydrogenace zbytkového obsahu nitrobenzenu probíhá při relativně nízkém přebytku vodíku (nižší než 1 : 30) v adiabatickém reaktoru.

50

Výhoda úplného vyřazení termostabilizovaného reaktoru při čistě adiabatické reakci není uvažována.

55

DE-AS 1 809 711 se zabývá rovnoměrným vnášením kapalných nitrosloučenin do horkého plynného proudu rozstříkáváním, výhodně na zúženém místě bezprostředně před reaktorem. O stavbě reaktoru se tato přihláška nezmiňuje. V příkladu je však možno odvodit, že přes značný  
 5 přebytek vodíku alespoň 34 % reakční etalpie reaktor s produkčním plynem neopouští.

V DE-OS 36 36 984 je popsán způsob souběžné produkce nitroaromátů a dinitroaromátů z odpovídajících uhlovodíků nitrací a jejich následující hydrogenace. Hydrogenace se provádí  
 10 v plynné fázi při teplotě v rozmezí 176 °C až 343,5 °C. Z příkladu je možno odvodit, že proud vodíku slouží také k odvodu reakčního tepla z reaktorů. Je zde popsána aparatura pro hydrogenaci v plynné fázi, která sestává v podstatě ze dvou za sebou zařazených reaktorů s mezichlazením a mezizásobováním edduktem, na jejich velikost a stavbu není brán ohled. Z teplotního profilu reaktorů však lze odvodit, že ne nepodstatný podíl reakčního tepla neopouští reaktor s proudem produkčního plynu. Tak má reaktor č. 1, vstupní teplotu 181,7 °C, nejteplejší místo 315,6 °C a  
 15 teplotu na výstupu 227,2 °C, reaktor č. 2 má vstupní teplotu 203,9 °C, nejteplejší místo má teplotu 300 °C a teplota na výstupu je 297,7 °C. Zde je zapotřebí u reaktorů ve velkoprovozním technickém měřítku potřebné chladicí zařízení nebo ne, není v této DE-OS 36 36 984 řečeno.

Jak DE-OS 36 36 984, tak DE-OS 18 09 711 se explicitně odvodem tepla při hydrogenaci  
 20 v plynné fázi nezabývají.

Když by se měla dávat do provozu nová, zlepšená zařízení pro hydrogenaci nitrobenzenu na anilin, je možno vzít v úvahu časopis „Hydrocarbon Processing 59“ (díl 59, 1979, sešit 11, str. 136). Z tohoto zveřejnění je možno odvodit, že získávání páry a reakce se při tom provádí  
 25 v úzkém spojení.

Ve všech výše uváděných zveřejněních se používají měděné katalyzátory, které pracují výhradně s nízkým zatížením ( $< 0,1 \text{ g/ml.h}$ ) a při nízké úrovni teploty. Z toho resultují nízké prostorové výtežky za jednotku času.

30 Vedle uvažovaných měděných katalyzátorů jsou popsány různé jiné kontakty pro hydrogenaci nitroaromátů v plynné fázi. Jsou popsány v mnoha publikacích a zahrnují jako hydrogenačně aktivní prvky a sloučeniny Pd, Pt, Ru, Fe, Co, Ni, Mn, Re, Cr, Mo, V, Pb, Ti, Sn, Dy, Zn, Cd, Ba, Cu, Ag a Au, zčásti jako oxidy, siřičky nebo seleniny, a také ve formě Raneyových slitin, nebo  
 35 na nosičích, jako je například oxid hlinitý, oxid hlinitý/oxid železitý, křemičitany, uhlí, oxid titaničitý, oxid chromitý a podobně.

Také tyto katalyzátory pracují pouze s nízkým zatížením v teplotní oblasti pod 350 °C.

40 V žádném z dosavadních zveřejnění není popsáno, že by bylo výhodné zavádět přes katalyzátor větší množství aromatického aminu a vody s aromatickou nitrosloučeninou.

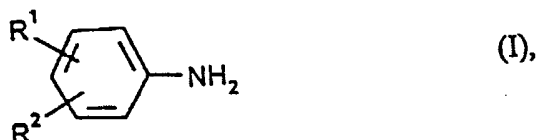
Většinou se naopak vede přes katalyzátor čistý vodík s čistou nitrosloučeninou. V DE 1 809 711 a DE 3 636 984 jsou v adduktu pro reaktor relativně k dodávanému množství nitrosloučenin rovněž relativně nepatrná množství aromatického aminu. V DE 1 809 711 se vede do reaktoru  
 45 pro 1000 g nitrobenzenu asi 1502 g vodíku, ale pouze 692 g vody a dokonce pouze 92,9 g anilinu; toto odráží pouze skutečnost, že se voda a anilin za daného uspořádání a nákladů může z oběhového plynu pouze neúplně odstranit.

50 Je možno říci, že podle dosavadního stavu techniky se při hydrogenaci nitroaromátů v plynné fázi postupuje vždy podle následujícího principu:  
 Odpaření nitroaromátů, vedení nitroaromátů s přebytkem vodíku přes katalyzátor, pokud možno úplné oddělení vzniklého aromatického aminu a vody od přebytku vodíku a recyklování přebytku vodíku.

Podstata vynálezu

5 Překvapivě bylo zjištěno, že se dospěje k obzvláště vhodnému typu postupu hydrogenace nitroaromátů v plynné fázi, která dovoluje vyrábět aromatické aminy s jednoduchými aparaturami, s vysokými výtěžky energie a vysokou selektivitou produktu, když se s recyklovaným vodíkem recyklují velká množství aromatického aminu a vody a hlavně se z tohoto plynného oběhu odděluje pouze vytvořený aromatický amin a reakční voda.

10 Předmětem předloženého vynálezu je způsob výroby aromatických aminů obecného vzorce I

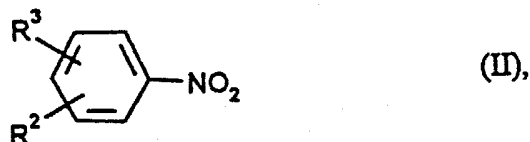


ve kterém

15  $R^1$  a  $R^2$  nezávisle na sobě značí vodíkový atom, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu, přičemž  $R^1$  může dodatečně značit aminoskupinu,

hydrogenací nitroaromátů obecného vzorce II

20



ve kterém

25  $R^2$  a  $R^3$  nezávisle na sobě značí vodíkový atom, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu, přičemž  $R^3$  může dodatečně značit nitroskupinu,

30 vodíkem na v pevném loži umístěném katalyzátoru, jehož podstata spočívá v tom, že se pracuje za tlaku v rozmezí 0,2 až 5,0 MPa, výhodně 0,3 až 5,0 MPa, obzvláště výhodně 0,4 až 1,0 MPa a teplotě v rozmezí 200 až 500 °C, výhodně 290 až 470 °C, obzvláště výhodně 320 až 440 °C a zcela obzvláště výhodně 340 až 410 °C, za adiabatických podmínek, přičemž na katalyzátor se přivádí oběhový plyn, který pro jeden mol nitroskupin obsahuje 3 až 150 mol vodíku a 2 až 100 mol aromatických aminoskupin a pro jeden mol aromatických aminoskupin obsahuje 2 až 6 mol, výhodně 2,1 až 4 mol, zcela obzvláště výhodně 2,2 až 3 mol vody, množství aminu a 35 vody, vytvořené za časovou jednotku, se z kondenzuje a zbylý oběhový plyn, popřípadě po oddělení čistícího proudu, se recykluje a obohacuje se odpařeným nitroaromátem a čerstvým vodíkem.

40 Nitroskupiny se nacházejí výhradně v molekulách eduktu, aromatické aminoskupiny výhradně v molekulách produktu.

Výhodné nitroaromáty pro způsob podle předloženého vynálezu jsou nitroaromáty obecného vzorce II, ve kterém  $R^2$  znamená vodíkový atom a  $R^3$  má výše uvedený význam.

45 Obzvláště výhodně se jako nitroaromát používá nitrobenzen.

Produkční zařízení podle předloženého vynálezu sestává alespoň z jednoho adiabatického reaktoru se stacionárním katalyzátorem. Zařazuje se za sebe maximálně 10, výhodně maximálně

5, obzvláště výhodně maximálně 3 takovéto reaktory. Každý v řadě zařazený reaktor může být nahrazen více paralelně zařazenými. Paralelně se zařazuje maximálně 5, výhodně maximálně 3, obzvláště výhodně maximálně 2 reaktory náhradou za jeden reaktor. Způsob podle předloženého vynálezu může tedy zahrnovat maximálně 50 a minimálně jeden reaktor.

5

Více reaktorů s jedním katalyzátorovým ložem může být nahrazeno méně reaktory s více katalyzátorovými loži.

10

Reaktory sestávají z jednoduchých nádrží s izolovanými katalyzátorovými loži, jak je například popsáno v Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry (páté kompletně revidované vydání, Vol. B4, str. 95 – 102, 210 – 216).

15

Katalyzátorová lože jsou podle stavu techniky umístěna na stěnách prostupných pro plyn, nebo mezi nimi. Obzvláště u tenkých loží se nad, pod nebo nad i pod lože umísťují technická zařízení pro rovnoměrné rozptýlení plynu. Toto mohou být děrované desky, zvonková dna, ventilová dna nebo jiné vestavby, které vytvořením nepatrné, ale rovnoměrné tlakové ztráty způsobují rovnoměrný vstup plynu do katalyzátorového lože. Výhodně se používají kovové nebo keramické slinované rohože, které produkuje například firma Krebsöge.

20

Namísto katalyzátorového lože se mohou použít také jako nosné materiály vhodné náplně. Toto jsou například voštinová tělesa nebo zvlněné vrstvy, jaké jsou nabízeny firmou Schulzer pod názvem Katapak. Tyto náplně se pro použití podle předloženého vynálezu před vnesením do předmětného reaktoru vždy aktivují nanesením vhodné kovové sloučeniny.

25

30

Před každým katalyzátorovým ložem se dává čerstvý nitroaromát do recyklovaného proudu plynu, který sestává převážně z recyklovaného a čerstvě přidávaného vodíku, jakož i z recyklovaného aromatického aminu a vody. Toto se může provádět například postupem, popsaným v DE 1 809 711, výhodně se však nitroaromát v čerstvém vodíku úplně odpaří, a potom se v plynném stavu vnáší do recyklovaného plynného proudu. Výhoda tohoto pracovního postupu spočívá ve značně malé tvorbě usazenin v reaktoru a v přívodech. Odpaření může podle stavu techniky probíhat ve známých odpařovačích, jako jsou například odparky se stékajícím filmem, odparky se vzestupnou trubkou, vstřikovací odparky, odparky s tenkou vrstvou, oběhové odparky a odparky se šroubovicovou trubkou. Výhodně se odpařuje v odparkách se stékajícím filmem a vstřikovacích odparkách, obzvláště výhodně v odparkách se stékajícím filmem.

35

Dále je možné rozprašování kapalných nitroaromátů do proudu čerstvého vodíku nebo recyklovaného vodíku pomocí jednolátkové nebo dvoulátkové trysky, přičemž sjednocení plynného proudu eduktu může probíhat po přehřátí v tepelném výměníku. Za odpařování je možno zařadit v zásadě známé odlučování kapek.

40

Plynný proud eduktu se známým způsobem pomocí odpovídajícího přívodu a rozptýlení a nebo pomocí směšovacího zařízení, jako jsou například míšiče typu SUX nebo SMV filmy Sulzer nebo Kenics, vmísí do recyklovaného proudu.

45

Za každým katalyzátorovým ložem se je opouštějící produkční plyn ochlazuje za získávání páry. K tomu se vede přes jeden nebo více tepelných výměníků, jako jsou například tepelné výměníky se svazky trubek, deskové výměníky, výměníky s kruhovými drážkami, výměníky se spirálovým proudem nebo žebrové výměníky.

50

Po opuštění posledního tepelného výměníku pro přeměnu reakčního tepla na páru se může oddělit dílčí proud oběhového plynu a dále ochladit, aby se vytvořený aromatický amin a reakční voda odstranily z reakční směsi. Při obzvláště výhodném a hospodárném provedení se toto provádí po opuštění posledního tepelného výměníku.

Oběhový plyn proudí odtud do kompresoru, aby se vyrovnal odpor proudění reaktorů a tepelných výměníků a aby se řídil hmotový proud oběhového plynu.

5 Kompresory mohou být jednoduché známé přístroje (například dmýchadla), neboť tlaková ztráta může být vlivem stavby reaktorů zachována malá, výhodně se využívají suchoběžné radiální nebo axiální kompresory.

10 Odbočený oběhový vodík se může principálně opět zavést do oběhového proudu na každém libovolném místě a tím recyklovat, stejně tak se může aromatický amin a reakční voda oddělit z oběhového proudu společně s vodíkem na každém libovolném místě před zásobováním nitroaromátem a za reaktorem, výhodně však jak je uvedeno výše.

15 Ve speciální formě provedení se původně v oběhu odbočený proud vodíku, zbavený prakticky aromatického aminu a reakční vody, zavádí opět do oběhu (recykluje) před prvním reaktorem.

20 Plynný proud před každým násypem katalyzátoru je pokud možno homogenní a obsahuje pro jeden mol nitroskupin 2 až 100 mol aromatických aminoskupin, výhodně 2,5 až 50 mol aromatických aminoskupin, obzvláště výhodně 3 až 20 mol aromatických aminoskupin, zcela obzvláště výhodně 3,5 až 10 mol aromatických aminoskupin.

25 Pro jeden mol aminoskupin obsahuje proud oběhového plynu 2 až 6 mol vody, výhodně 2,1 až 4 mol vody, obzvláště výhodně 2,2 až 3 mol vody.

Pro jeden mol nitroskupin obsahuje plynný proud před každým násypem katalyzátoru 3 až 150 ml vodíku, výhodně 6 až 125 mol vodíku, obzvláště výhodně 12 až 100 mol vodíku a zcela obzvláště výhodně 25 až 75 mol vodíku.

30 Oběhový plyn se vyskytuje pod tlakem. Absolutní tlak oběhového plynu je v rozmezí 0,2 až 5,0 MPa, výhodně 0,3 až 2,0 MPa, obzvláště výhodně 0,4 až 1,0 MPa.

Teplota oběhového plynu je v rozmezí 250 až 500 °C, výhodně 290 až 480 °C, obzvláště výhodně 320 až 440 °C, a zcela obzvláště výhodně 340 až 410 °C. V důsledku adiabatického vedení procesu stoupne teplota při průchodu reaktorem.

35 Z oběhu odbočený plynný proud se pro oddělení vytvořeného aromatického aminu a reakční vody ochladí na teplotu v rozmezí 80 až 20 °C, výhodně 60 až 25 °C, obzvláště výhodně 40 až 30 °C.

40 Kondenzát se vede do technického zařízení pro dělení kapalných fází a vodná a organická fáze se potom zpracuje odděleně.

Aromatický amin, získaný z vodné fáze, se přivádí ke zpracování organické fáze. Zpracování se provádí známým způsobem destilací, popřípadě stripováním vodní párou.

45 Od odděleného oběhového vodíku se oddělí určité množství pro odvádění plynných nečistot ze systému. Zbytek se opět zahřeje, komprimuje a zavádí se opět zpět do proudu oběhového plynu. Od tohoto recyklování se může popřípadě upustit.

50 Tloušťka katalyzátorového lože může být v rozmezí 1 cm až 5 m, výhodně 5 cm až 2 m, obzvláště výhodně 10 cm až 1 m, zcela obzvláště výhodně 30 až 60 cm.

55 Jako katalyzátory se mohou použít všechny katalyzátory, dokud popsané pro hydrogenaci nitrosloučenin v plynné fázi. Tyto obsahují prvky takzvaných vedlejších skupin periodické soustavy prvků, buď jako kovy nebo slitiny nebo jako směsné oxidy a popřípadě nanesené na inertním nosném materiálu.

Jako nosné materiály přicházejí obzvláště v úvahu  $\alpha$ -oxid hlinitý, gama-oxid hlinitý, oxid křemičitý, oxid titaničitý, červenozem a limonit, směsi oxidu železitého a oxidu hlinitého, směsi oxidu měďnatého a oxidu chromitého, vodní sklo, grafit, aktivní uhlí (BET 20–100 m<sup>2</sup>/g) a uhlíková vlákna. Mohou se ale principiálně použít také jiné nosiče.

Výhodně se používají katalyzátory podle DE-OS 2 849 002. Toto jsou nosičové katalyzátory na inertních nosičích s povrchem BET menší než 20 m<sup>2</sup>/g, popřípadě  $\alpha$ -oxid hlinitý s povrchem BET menší než 10 m<sup>2</sup>/g. Předběžné zpracování pomocí báze, popsané v DE-OS 2 849 002, není nezbytně nutné.

Na nosném materiálu jsou vysráženy tři třídy aktivních látek:

- (a) 1 až 100 g/l katalyzátoru jednoho nebo více prvků skupiny VIIIa, Ib a IIb periodického systému (Mendělejev),
- (b) 1 až 100 g/l jednoho nebo více přechodových prvků skupin IIb, IVa, Va a VIa periodického systému a
- (c) 1 až 100 g/l jednoho nebo více prvků hlavních skupin IVb a Vb periodického systému.

Prvky skupiny IIb mohou tedy působit jako aktivní látky (a) a (b). Výhodné aktivní látky jsou palladium jako kov (a), V, Nb, Ta, Cr, Mo, W a Ti jako přechodový kov (b) a olovo a bizmut jako prvky hlavních skupin (c).

Obzvláště výhodně se na nosič nanese

- (a) 20 až 60 g palladia,
- (b) 20 až 60 g vanadu a
- (c) 10 až 40 g olova.

Aktivní látky se na nosič nanášejí ve formě svých rozpustných solí, popřípadě je potřebný větší počet zpracování (sycení) pro komponentu. Při výhodné formě provedení je aktivní látka nanesena pouze skořepinovitě, to znamená v blízkosti povrchu katalyzátoru.

Tyto katalyzátory se provozují v teplotní oblasti, která leží mezi vstupní teplotou plynného eduktu a maximálně 500 °C, výhodně maximálně 480 °C, obzvláště výhodně maximálně 460 °C a zcela obzvláště výhodně maximálně 440 °C.

Obsah kovu těchto katalyzátorů může být při způsobu podle předloženého vynálezu podstatně vyšší, než je popsáno v DE 2 849 002, při tom vykazují katalyzátory s vysokým obsahem vzácných kovů překvapivě obzvláště vysokou selektivitu. Obsah palladia je u těchto katalyzátorů minimálně 1 g a maximálně 100 g, výhodně 60 g, obzvláště výhodně 40 g a zcela obzvláště výhodně 20 g kovu pro 1 kg nosného materiálu. Vanad a olovo mohou být naneseny pro zesílení ve stejné míře.

Další výhodné katalyzátory jsou takové, které nesou palladium samotné nebo s rutheniem a/nebo iridiem a/nebo rhodiem na uhlíkovém nosič s nepatrným povrchem BET. Takovéto nosné materiály jsou materiály, obsahující grafit, tedy grafit samotný a koksy, jako je jehlový koks nebo ropný koks. Tyto nosiče mají povrch BET 0,2 až 10 m<sup>2</sup>/g. Použití nacházejí podle předloženého vynálezu katalyzátory, které na grafitu nebo grafitu obsahujícím koksu jako nosiči obsahují 0,001 až 1,5 % hmotnostních palladia, vztaheno na celkovou hmotnost katalyzátoru, přičemž palladium může být z 0 až 40 % rel. svého množství nahrazeno iridiem a/nebo rutheniem a/nebo rhodiem. Tyto katalyzátory tedy obsahují vzácné kovy v následujícím uspořádání na nosiči: Pd samotné, Pd/Ir, Pd/Rh, Pd/Ru, Pd/Ir/Rh, Pd/Ir/Rh, Pd/Ir/Rh/Ru. V mnoha případech se používá

jedna z uvedených dvojkombinací nebo palladium samotné. Při výhodné variantě se vyskytuje v katalyzátorech na uhlíkatých nosičích palladium v množství 0,005 až 1 % hmotnostní, výhodně 0,05 až 0,5 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru. Spodní hranice nula v relativních procentech jiných uvedených platinových kovů značí použití palladia samotného.

5 Pokud se použijí jiné platinové kovy, činí jejich podíl celkem 10 až 40 % rel., navzájem činí jejich hmotnostní poměr 1 : 1 až 3 : 1 vždy mezi dvěma těmito kovy.

Dále se ukázalo jako výhodné dotovat uvedené katalyzátory dodatečně síru obsahujícími nebo fosfor obsahujícími sloučeninami, výhodně fosfor obsahujícími sloučeninami. Takovýto

10 dodatečný obsah dotačního činidla činí 0,1 až 2 % hmotnostní, výhodně 0,1 až 1 % hmotnostní síry nebo fosforu, výhodně fosforu, v chemicky vázané formě, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru. Jako fosfor obsahující sloučeniny pro dotaci katalyzátorů podle předloženého vynálezu je možno výhodně uvést kyslíkaté kyseliny fosforu, jako je  $H_3PO_4$ ,  $H_3PO_3$  a  $H_3PO_2$  nebo jejich soli s alkalickými kovy, například dihydrogenfosforečnan sodný, fosforečnan sodný nebo

15 draselný, nebo fosforitan sodný.

Pro výrobu katalyzátorů na uhlíkových nosičích se může postupovat tak, že se na uvedený nosič ve formě pilulek, kuliček, granulátu nebo zlomkových částic o rozměrech asi 1 až 10 mm nanese uvedený vzácný kov ve formě vhodných solí, jakož i síru nebo fosfor obsahující

20 sloučeniny v oddělených pracovních krocích, přičemž po každém nanesení se usuší. Sušení se provádí známým způsobem, například při teplotě 100 až 140 °C a za sníženého až normálního tlaku, například 100 Pa až 0,1 MPa. Jako snížený tlak přichází například v úvahu vakuum vodní vývěvy. Pro sycení nosiče se mohou použít vodné roztoky. Toto se výhodně provádí u síru nebo fosfor obsahujících sloučenin, z nichž jsou výhodné ve vodě rozpustné sloučeniny. Soli vzácných

25 kovů se však výhodně rozpouštějí a nanášejí v organických rozpouštědlech, jako jsou například jednoduché alkoholy, ketony, cyklické ethery nebo nitrily. Jako příklady takovýchto organických rozpouštědel je možno uvést ethylalkohol, methylalkohol, propylalkohol, izopropylalkohol, aceton, methylethylketon, dioxan, acetonitril a podobná rozpouštědla. U solí s organickými anionty se může také použít methylenchlorid a podobná rozpouštědla. Vhodné soli vzácných

30 kovů jsou například jejich chloridy, dusičnany nebo acetáty.

Po impregnaci a závěrečném sušení je katalyzátor k dispozici. Při výhodném provedení se v reaktoru před počátkem hydrogenace nitrobenzenu aktivuje zpracováním vodíkem při zvýšené teplotě. Takováto zvýšená teplota je například v rozmezí 200 až 400 °C, výhodně v rozmezí 200

35 až 370 °C.

Uvedené katalyzátory jsou výborným způsobem použitelné k hydrogenaci nitrobenzenu na anilin.

Při poklesu aktivity použitého katalyzátoru se tento může lehce in situ, to znamená

40 v hydrogenačním reaktoru, regenerovat. K tomu se katalyzátor při teplotě 350 až 400 °C postupně zpracuje vodní párou, směsí dusíku a vzduchu nebo atmosférickým vzduchem a nakonec dusíkem. Zpracování vodní párou může probíhat 1 až 3 hodiny, zpracování vzduchem, popřípadě směsí dusíku a vzduchu může probíhat 1 až 4 hodiny. Takovouto regeneraci není možno provádět u katalyzátorů na bázi vzácných kovů a jiných než popsanych uhlíkových

45 nosičích, například s aktivním uhlím jako nosičem, neboť aktivní uhlí při takovéto regeneraci začíná hořet. Pro novou aktivaci katalyzátoru může navazovat zpracování vodíkem při teplotě 200 až 400 °C.

Tyto katalyzátory se provozují v teplotní oblasti pod 480 °C, výhodně pod 460 °C a zcela

50 obzvláště výhodně pod 440 °C.

Katalyzátory, uváděné jako obzvláště výhodné, umožňují obzvláště dlouhou dobu provozu mezi regeneraci.



Principiálně mohou mít katalyzátory jakoukoliv libovolnou formu, jako jsou například kuličky, tyčinky, Raschigovy kroužky, granulát nebo tablety. Výhodně se používají tvarová tělesa, jejichž násyp vykazuje nízký odpor proudění při dobrém kontaktu plynu s povrchem, jako jsou například Raschigovy kroužky, sedlová tělesa, vozová kola a spirály.

5

Způsob podle předloženého vynálezu dovoluje obzvláště výhodné provádění hydrogenace v plynné fázi, která vede ke konstantně vysoké selektivitě na aromatický amin a dlouhé době životnosti katalyzátoru mezi regeneracemi.

10

Jedna varianta postupu spočívá v tom, že se pracuje při konstantním tlaku a že se využívá katalyzátor s obzvláště vysokým zatížením. Zatížení se potom v důsledku deaktivace katalyzátoru během doby provozu mezi dvěma regeneracemi tak sníží, že nezreaguje žádný nitroaromát.

15

Jiná srovnatelná metoda spočívá v tom, že se zatížení katalyzátoru udržuje konstantní a začíná se s nižším tlakem v systému; krátce před tím, než začne reagovat nitroaromát, se tlak v systému pomalu zvyšuje.

20

Může se však také volit postup mezi uvedenými dvěma extrémy, totiž konstantním tlakem a konstantním zatížením. Výhodně se začíná s nízkým tlakem a nízkým zatížením a potom se v průběhu deaktivace katalyzátoru obě veličiny zvyšují.

25

Zatížení katalyzátoru může být při způsobu podle předloženého vynálezu velmi vysoké a může činit 0,1 až 20 g nitroaromátu pro 1 ml katalyzátoru, výhodně až 15 g/ml.h, obzvláště výhodně až 10 g/ml.h a zcela obzvláště výhodně až 5 g/ml.h.

30

Způsob podle předloženého vynálezu se vyznačuje tedy vysokými výtěžky na jednotku prostoru za jednotku času, což je spojeno se snížením velikostí aparatur. Způsob podle předloženého vynálezu dovoluje dále použití jednoduchých standardních aparatur a umožňuje vysoké kapacity zařízení s nepatrnými investičními náklady.

35

Oběh plynu pro odvod reakčního tepla od katalyzátoru do výrobniku páry neprobíhá žádnými částmi zařízení pro oddělení reakčních produktů a nemusí být proto tak dalece ochlazen, aby reakční produkt zkondenzoval. Tím jsou potřebné pouze malé plochy tepelného výměníku. Stavební části a trubková vedení, která by měla zajistit veliký proud oběhového plynu, se redukuje na reaktory, vysokoteplotní tepelný výměník a kompresor.

40

Zařízení se může provozovat s nepatrnou tlakovou ztrátou a tím se vysokým oběhem plynu a tedy s nepatrným zvýšením teploty v katalyzátorovém loži.

45

Toto vede k tomu, že může získávat reakční teplo s vysokou teplotní úrovní, což umožňuje lukrativní získávání vysokotlaké páry pro výrobu proudu.

Toto vede také k citelnému zlepšení hospodárnosti daného způsobu.

50

Vysoké teploty vedou společně se zředěním aromatických nitrosloúčenin aromatickými aminy, vodou a vodíkem a vedením postupu s tlakovým gradientem, popřípadě vedením postupu za vysokého gradientu zatížením, popřípadě vedením postupu za gradientu tlaku a vysokého zatížení, k pozoruhodně vysoké selektivitě po celý produkční cyklus mezi dvěma regeneracemi katalyzátoru.

55

Způsob podle předloženého vynálezu je obzvláště výhodný pro reakci nitrobenzenu na anilin. Při tom se anilin tvoří průběžně s vysokou selektivitou; toto spočívá zřejmě v tom, že v žádném objemu katalyzátoru není poměr nitroskupin k aromatickým aminoskupinám větší než 0,5.

Příklady provedení vynálezu

## Příklad 1

5

400 g grafitového granulátu EG 17 firmy Ringsdorf, (granulát 1 až 3 mm, hmotnost po setření 650 až 1000 g/l, povrch BET = 0,3 až 0,4 m<sup>2</sup>/g) se schopností nasákavosti 7 ml acetonitrilu pro 100 g nosiče se předloží do otočné nádoby a smísí se s roztokem 1,66 g octanu palladnatého ve 26 g acetonitrilu. Směs se otáčením nádoby přivede až k úplnému pojmnutí roztoku nosným

10

materiálem. Potom se provádí pětiminutové sušení pevné látky v silném vzestupném proudu vzduchu o teplotě 40 °C. Sycení octanem palladnatým v acetonitrilu s následujícím sušením se ještě dvakrát opakuje. Usušený katalyzátor se potom ještě redukuje po dobu 3 hodin v proudu vodíku o teplotě 100 °C.

15

## Příklad 2

5000 ml  $\alpha$ -oxidu hlinitého firmy Condea ( $\alpha$ -jíl, hustota 1,02 g/ml, kuličky o průměru 1 mm, povrch BET = 4 m<sup>2</sup>/g) s nasákavostí 33,4 ml vody pro 100 g nosiče se předloží do otočné nádoby a smísí se s roztokem 553 g ditetrachloropalladnatanu sodného v 1200 g vody. Směs se tak dlouho otáčením nádoby mísí, až je veškerý roztok pojmnut nosným materiálem. Potom se provede desetiminutové sušení pevné látky v silném vzestupném proudu vzduchu o teplotě 40 °C. Usušený katalyzátor se redukuje po dobu 3 hodin při teplotě 350 °C pomocí vodíku, redukovaná a usušená pevná látka se potom při teplotě místnosti smísí s roztokem 500 g dihydrátu kyseliny

20

šřavelové a 178,6 g oxidu vanadičného v 1030 g vody a tak dlouho se otáčením nádoby mísí, až je veškerý roztok pojmnut nosným materiálem. Potom se provede desetiminutové sušení pevné látky v silném vzestupném proudu vzduchu o teplotě 40 °C, načež následuje nové sycení stejným množstvím roztoku šřavelanu vanadičného s následujícím sušením v proudu horkého vzduchu. Usušený katalyzátor se temperuje po dobu 4 hodin při teplotě 300 °C a potom se ochladí na

25

teplotu místnosti. Následuje sycení pevné látky způsobem výše popsáním za použití roztoku 128,2 g trihydrátu octanu olovnatého ve 1200 g vody. Potom se pevná látka opět suší v silném vzestupném proudu vzduchu o teplotě 40 °C po dobu 10 minut, usušený katalyzátor se redukuje po dobu 3 hodin vodíkem při teplotě 350 °C a potom se při teplotě místnosti promývá tak dlouho destilovanou vodou, dokud nemá vymývaná voda pH 7. Takto získaný katalyzátor se podrobí desetiminutovému sušení v silném vzestupném proudu vzduchu o teplotě 40 °C.

30

35

## Příklad 3

30 ml (31 g) katalyzátoru, vyrobeného podle příkladu 1 se naplní do tlakové aparatury, sestávající ze tří olejem vyhřívaných odpařovačů–přehříváčů, izolované elektricky vyhřívané reakční trubky, kondenzátoru, zachytne nádrže pro kapalný produkt s automaticky regulovaným odvodem a kapkovým odlučovačem.

40

Vnitřní průměr reakční trubky činí 14,9 mm, tloušťka stěny je 3,2 mm. Reakční trubka je opatřena shora dolů ve směru proudění v délce 300 mm měděným jádrem ( $\varnothing_i$  = 24 mm,  $\varnothing_a$  = 44 mm) s dobrým přestupem tepla k elektrickému pomocnému topení a pod ním v oblasti katalyzátoru v délce 500 mm vrstvou izolační pásky o tloušťce 10 mm se špatným přestupem tepla k elektrickému pomocnému topení.

45

50

Násyp katalyzátoru je 180 mm dlouhý a je podél osy trubky opatřen dutou kovovou trubičkou ( $\varnothing$  = 4 mm) pro vedení termočlánku. Na a pod násypem katalyzátoru se nachází násyp drátěných kroužků pro fixaci katalyzátorového lože.

Aparatura se přes tři odpařovače—přehřívače zpracuje rovnoměrně konstantním proudem vodíku při definovaném tlaku. Do odpařovače se přes dávkovací čerpadlo odděleně čerpá voda, anilin a nitrobenzen.

- 5 Po úplném odpaření v proudě vodíku se eddukt spojí do „proudu oběhového plynu“ a vede se přes katalyzátor.

10 Náběh zařízení probíhá tak, že se za tlaku 0,4 MPa zavádí 460 Nl vodíku, olejem termostatizované odpařovače přehřívače se zahřeje na teplotu 300 °C a reakční trubka s katalyzátorem na teplotu 320 °C.

Po dosažení požadovaných teplot se nastaví dávkování anilinu na 182 g (2 mol) a dávkování vody na 36 g (2 mol) za hodinu.

- 15 Potom se začne ve třetím odpařovači dávkovat 32,6 g (0,27 mol) nitrobenzenu za hodinu.

Teplota katalyzátoru, která je původně podél osy trubky jednotná a činí 320 °C, stoupá s počátkem dávkování nitrobenzenu rychle až na asi 439 °C.

- 20 Kapalná směs produktu sestává z vodné fáze a organické fáze. Organická fáze obsahuje 98,5 % anilinu, znečištěného 0,6 % cyklohexylanilinu a 0,6 % difenylaminu a zavádí se zpět jako „anilin“ v množství 182 g za hodinu do odpařovače anilinu.

Vodná fáze sestává prakticky výhradně z vody a vypouští se.

- 25 Po 3 hodinách produkuje zařízení již 99,5 % anilin a po 23 hodinách je získávaný anilin již 99,8%.

S touto čistotou se anilin získává po dobu dalších 1000 hodin bez náznaků počínající dezaktivace, přičemž pokud se v této době ukončí.

- 30 Hranice důkazu při použití analytice pomocí plynové chromatografie činí asi 5 ppm.

Vedlejší produkty zahrnují asi 16 sloučenin a toto společně činí 0,2 % množství produktu.

- 35 **Příklad 4**

Do aparatury, popsané v příkladě 3, se naplní 30 ml katalyzátoru, popsaného v příklad 2 a zařízení se provozuje stejně, jako je popsáno v příkladě 3.

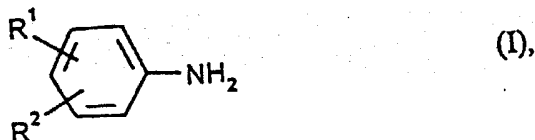
- 40 Katalyzátor poskytuje v podstatě stejný hydrogenační produkt, jako katalyzátor na uhlíkovém nosiči.

- 45 Dosáhne po 24 hodinách poněkud lepší čistoty anilinu ve srovnání s příkladem 3, po 1000 hodinách provozu však vykazuje asi 2 ppm nitrobenzenu v produktu, což je známka počínající dezaktivace.

## PATENTOVÉ NÁROKY

5

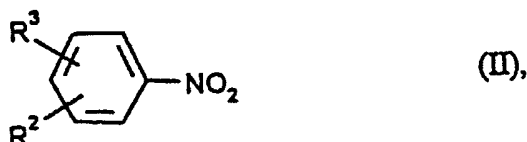
1. Způsob výroby aromatických aminů obecného vzorce I



10 ve kterém

$R^1$  a  $R^2$  nezávisle na sobě značí vodíkový atom, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu, přičemž  $R^1$  může dodatečně značit aminoskupinu,

15 hydrogenací nitroaromátů obecného vzorce II



ve kterém

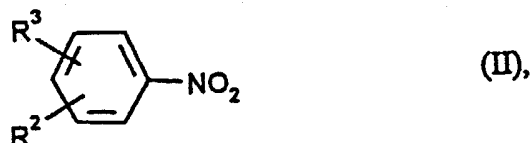
20

$R^2$  a  $R^3$  nezávisle na sobě značí vodíkový atom, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu, přičemž  $R^3$  může dodatečně značit nitroskupinu,

25 vodíkem na katalyzátoru, umístěném v pevném loži, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se pracuje za tlaku v rozmezí 0,2 až 5,0 MPa a teplotě v rozmezí 200 až 500 °C, za adiabatických podmínek, přičemž na katalyzátor se přivádí oběhový plyn, který pro jeden mol nitroskupin obsahuje 3 až 150 mol vodíku a 2 až 100 mol aromatických aminoskupin a pro jeden mol aromatických aminoskupin obsahuje 2 až 6 mol vody, množství aminu a vody, vytvořené za časovou jednotku, se zkondenzuje a zbylý oběhový plyn, popřípadě po oddělení čistícího proudu, se recykluje a  
30 obohacuje se čerstvým plynným nitroaromátem a čerstvým vodíkem.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se použijí nitroaromáty obecného vzorce II

35



ve kterém

40

$R^2$  značí vodíkový atom a

$R^3$  značí vodíkový atom, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,

výhodně nitrobenzen.

3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se reakce provádí v 1 až 10, výhodně v 1 až 5, obzvláště výhodně v 1 až 3 za sebou zařazených reaktorech, z nichž každý v řadě zařazený reaktor může být nahrazen maximálně 5, výhodně maximálně 3, obzvláště výhodně maximálně 2 paralelně zařazenými reaktory.
4. Způsob podle nároku 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se za každým reaktorem adiabaticky získané teplo používá k získání páry.
5. Způsob podle nároku 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se před každým reaktorem znovu přidává do reakční směsi nitroaromát a nezávisle na tom se před přidávkem nitroaromátu může opustit část oběhového proudu, aby se nechal zkondenzovat vytvořený amin a voda.
6. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že průniková hloubka katalyzátorového lože činí 1 cm až 5 m, výhodně 5 cm až 2 m, obzvláště výhodně 10 cm až 1 m, zcela obzvláště výhodně 30 až 60 cm.
7. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že oběhový plyn, proudící přes katalyzátor, obsahuje pro ekvivalent nitroskupiny 2,5 až 50 mol, výhodně 3 až 20 mol, obzvláště výhodně 3,5 až 10 mol vytvářených aminoskupin a nezávisle na tom 6 až 125 mol, výhodně 12 až 100 mol a obzvláště výhodně 25 až 75 mol vodíku.
8. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použije katalyzátor, obsahující palladium na  $\alpha$ -oxidu hlinitém, který obsahuje 1 až 100 g, výhodně 20 až 60 g, obzvláště výhodně 1 až 40 g a zcela obzvláště výhodně 1 až 20 g palladia na 1 litr  $\alpha$ -oxidu hlinitého, které je výhodně vysráženo skořepinovitě, přičemž katalyzátor může dodatečně obsahovat vanad a olovo a provozuje se při maximální teplotě 500 °C, výhodně 480 °C, obzvláště výhodně 460 °C a zcela obzvláště výhodně 440 °C.
9. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použije katalyzátoru, obsahujícího palladium na uhlíkovém nosiči, jehož povrch BET je 0,2 až 10 m<sup>2</sup>/g, jehož obsah palladia je 0,001 až 1,5 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru, přičemž palladium může být až ze 40 % svého relativního množství nahrazeno iridiem a/nebo rutheniem a/nebo rhodiem, přičemž může dodatečně obsahovat 0,1 až 2 % hmotnostní, výhodně 0,1 až 2 % hmotnostní, výhodně 0,1 až 1 % hmotnostní síru nebo fosfor obsahující sloučeniny, výhodně fosfor obsahující sloučeniny, vztaženo na obsah fosforu a síry, přičemž všechna hmotnostní procenta se vztahují na celkovou hmotnost katalyzátoru, a provozuje se při teplotě maximálně 480 °C, výhodně 460 °C a obzvláště výhodně 440 °C.
10. Způsob podle nároků 1 až 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že probíhá při zatížení katalyzátoru 0,1 až 20 g nitroaromátu pro 1 ml katalyzátoru za hodinu, výhodně 0,2 až 15 g/ml.h, obzvláště výhodně 0,5 až 10 g/ml.h a zcela obzvláště výhodně 1 až 5 g/ml.h.

---

Konec dokumentu

---