

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

291 594

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1996 - 2001

(22) Přihlášeno: 04.07.1996

(30) Právo přednosti:
04.07.1995 DE 1995/19524240

(40) Zveřejněno: 12.03.1997

(Věstník č. 3/1997)

(47) Uděleno: 11.02.2003

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16.04.2003
(Věstník č. 4/2003)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 07 C 209/00

C 07 C 209/60

B 01 J 29/08

B 01 J 29/40

(73) Majitel patentu:

BASF AKTIENGESSELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce vynálezu:

Dingerdissen Uwe Dr., Seeheim-Jugenheim, DE;

Herrmann Jürgen, Mannheim, DE;

Eller Karsten Dr., Ludwigshafen, DE;

(74) Zástupce:

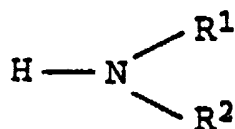
Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9, Praha 6, 16000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy aminů reakcí směsí řezu C₄,
získaných při štěpení ropných frakcí, s
amoniakem nebo primárními nebo sekundárními
aminy**

(57) Anotace:

Popsaný způsob přípravy aminů reakcí směsí řezu C₄,
získaných při štěpení ropných frakcí, s amoniakem nebo
primárními nebo sekundárními aminy obecného vzorce I, ve
kterém R¹ a R² znamenají atom vodíku, C₁- až C₈-alkyl, C₂- až
C₈-alkenyl, C₂H, propargyl, C₅- až C₈-cykloalkyl, C₅- až
C₁₀-alkylcykloalkyl, C₅- až C₁₀-cykloalkylalkyl, nebo společně
znamenají nasycený nebo nenasycený C₃- až C₈-alkylenový
řetězec, při teplotách od 200 do 350 °C a tlacích 100 až 300
bar za přítomnosti heterogenního katalyzátorů, kterým je
zeolit.



(I)

Způsob přípravy aminů reakcí směsí řezu C₄, získaných při štěpení ropných frakcí, s amoniakem nebo primárními nebo sekundárními aminy

5 Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu přípravy aminů reakcí směsí řezu C₄, získaných při štěpení ropných frakcí, s amoniakem nebo primárními nebo sekundárními aminy.

10

Dosavadní stav techniky

Přehled metod aminace olefinů je uveden v práci „Functionalisation of Alkenes: Catalytic Amination of Monoolefins“, J. J. Brunet a spol., J. Mol. Catal., 49, 235 až 259 (1989).

15

V podstatě existují dva mechanismy katalýzy. Olefin se koordinuje přes kovový komplex. Tyto aktivované druhy mohou být narušeny nukleofilním aminem a mohou tvořit výše aminovaný produkt. Amin může být chemisorbován na kyselých centrech nebo na kovových centrech (přes amid kovu) a takto aktivován reagovat s olefinem.

20

Vhodnými katalyzátory jsou zeolity. Vyznačují se vysokým počtem katalyticky aktivních center, což je spojeno s velkým povrchem. Popsané zeolity se liší typem a následným zpracováním (např. tepelné zpracování, dealuminace, zpracování kyselinou, výměna kovových iontů atd.). Příklady jsou uvedeny v US 4 375 002, US 4 536 602, EP-A 305 564, EP-A 101 921, DE-A 42 06 992.

25

Z EP-A 133 938, EP-A 431 451 a EP-A 132 736 jsou známy způsoby, ve kterých se používají pro výrobu aminů z olefinů bor-, galium-, alumino- a železosilikátové zeolity a je zde zmíněna možnost dotování těchto zeolitů alkalickými kovy, kovy alkalických zemin a přechodovými kovy.

30

Z CA-A 2 092 964 je znám způsob výroby aminů z olefinů, při kterém se používají beta-zeolity, které jsou definovány jako krystalické aluminosilikáty určitého složení s velikostí pórů větší než 5 Angstromů. Výhodně se používají kovem nebo halogenem modifikované beta-zeolity.

35

Nevýhodou dosud uvedených způsobů je použití olefinů v čisté formě nebo v předem předčištěných popřípadě jednoduchých směsích.

Předložený vynález má tedy za úkol odstranit tyto nevýhody.

40

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je způsob přípravy aminů reakcí směsí řezu C₄, získaných při štěpení ropných frakcí, s amoniakem nebo primárními nebo sekundárními aminy obecného vzorce I

45



ve kterém

R¹ a R² znamenají atom vodíku, C₁- až C₈-alkyl, C₂- až C₈-alkenyl, C₂H, propargyl, C₅ až C₈-cykloalkyl, C₅ až C₁₀-alkylcykloalkyl, C₅- až C₁₀-cykloalkylalkyl, nebo společně znamenají nasycený nebo nenasycený C₃ až C₈-alkylenový řetězec,

50

při teplotách od 200 do 350 °C a tlacích 100 až 300 bar za přítomnosti heterogenního katalyzátoru, jehož podstata spočívá v tom, že se jako heterogenního katalyzátoru použije zeolitu.

5 Způsob podle tohoto vynálezu může být proveden následovně:

Směsi, které byly získány při štěpení ropných frakcí, jako například C₄-řez, který se při průmyslovém zpracování získává při tepelném nebo katalytickém štěpení například nafty, a amoniak nebo primární nebo sekundární amin obecného vzorce I mohou reagovat při teplotách
10 od 200 do 350 °C, výhodně od 220 do 330 °C, zvláště výhodně od 230 do 320 °C, a tlacích 100 až 300 bar, výhodně 120 až 300 bar, zvláště výhodně 140 až 290 bar za přítomnosti zeolitů, alumosilikátů, hydrotermálně vyrobených fosfátů, oxidů s velkým povrchem, pilířových hlinek nebo kyselinou upravených vrstvených silikátů jako heterogenních katalyzátorů, např. v tlakovém reaktoru a výhodně se získané aminy oddělí a nezreagované výchozí látky se zavádějí zpět.

15 Zvláště zajímavé je také použití směsi C₄-uhlovodíků, z nichž byl odstraněn butadien extrakcí nebo selektivní hydrogenací. Takové směsi jsou např. dostupné jako rafinát I ve velkých množstvích. Za vhodných podmínek může v rafinátu I obsažený izobuten selektivně reagovat s amoniakem nebo aminy na terc.butylamin (TBA) popř. jiné aminy, aniž by další v rafinátu
20 I obsažené uhlovodíky vykazovaly uvedenou reakci. Tímto způsobem může až dosud pro výrobu TBA nutné oddělování izobutenu z rafinátu I odpadnout a toto poskytuje významné výhody ekonomického typu.

Předložený vynález se vyznačuje velmi dobrým výtěžkem při vysoké selektivitě a vysokým
25 časově prostorovým výtěžkem. Navíc je potlačena deaktivace katalyzátoru.

Způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že se již s nízkým přebytkem amoniaku popř. aminu dosáhne vysoké selektivity požadovaného reakčního produktu a je zabráněno dimerizaci a/nebo oligomerizaci použitého olefinu.

30 Jedna z forem provedení tohoto způsobu spočívá v tom, že se amoniak a/nebo amin vzorce I smísí s KW-směsmi v molárním poměru 1:1 až 5:1 a zavádějí se smísené do reaktoru s pevným ložem, a při tlaku 100 až 300 bar a teplotě 200 až 350 °C reagují v plynné fázi nebo v nadkritickém stavu.

35 Z konečné reakční směsi může být produkt získán pomocí známých metod, například destilací nebo extrakcí a v případě potřeby být uveden na požadovanou čistotu pomocí dalších dělicích operací. Nezreagované výchozí látky se obvykle výhodně zavádějí zpět do reaktoru, přičemž nereaktivní nasycené uhlovodíky na tomto místě mohou být bez problému odebrány.

40 Poloha rovnováhy a tím přeměna na požadovaný amin je velmi silně závislá na reakčním tlaku. Vyšší tlak zvýhodňuje adiční produkt a rozmezí tlaku až 300 bar představuje z technických a provozních důvodů optimum, Selektivita reakce je nehledě na množství jak přebytku amoniak/amin, tak katalyzátoru ve velkém rozsahu ovlivněna teplotou. Reakční rychlost adiční
45 reakce sice silně stoupá se zvyšující se teplotou, ale současně podporuje konkurenční krakovací a rekombinační reakce olefinu. Navíc není zvýšení teploty z termodynamického hlediska výhodné. Poloha teplotních optima vzhledem k reakci a selektivitě je závislá na konstituci olefinu, použitém aminu vzorce I a katalyzátoru a většinou leží v oblasti 200 až 350 °C.

50 Jako heterogenní katalyzátory jsou pro aminaci olefinů vhodné zeolity jako aluminium-, bor-, gallium- nebo titan-zeolity pentasil-, fuajazit-, ZSM-12-, EMT-, SSZ-37-, CIT-1-, SSZ-33-, SSZ-26-, chinoplitot- ofretit-, MCM-22, PSH-3 nebo BETA-typů, výhodně H-ZSM-5, H-ZSM-11, H-Y, H-Aluminium-beta, H-bor-ZSM-5, H-bor-ZSM-11, H-bor-beta, H-MCM-22, H-PSV-3 a USY nebo alumosilikáty nebo hydrotermálně vyrobené fosfáty se
55 zeolitovou strukturou jako SAPO nebo A1PO, výhodně SAPO-5, A1PO-5, SAPO-37. Dále jsou

vhodné mesoporezní oxidy s vysokým povrchem, zejména s BET-povrchy vyššími než $500 \text{ m}^2 \text{G}^{-1}$, pilířové (mezivrstvené) hlinky („pillared clays“ – PILC), amorfni oxidy, které byly vyrobeny způsobem sol-gel nebo kyselinou zpracované vrstvené silikáty jako např. tzv. bělicí hlinky.

5

Obvykle se katalyzátory podle vynálezu používají v H-formě a tvářejí se s pojivem v poměru 98:2 až 40:60 % hmotn. na válečky nebo tablety. Jako pojivo jsou vhodné různé oxidy hlinité, zejména boehmit, amorfni aluminosilikáty s poměrem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ od 25:75 do 95:5, oxid křemičitý, výhodně vysoce dispergovaný oxid křemičitý, směsi vysocedisperzního SiO_2 a vysocedisperzního Al_2O_3 a vysocedisperzní TiO_2 . Po tváření se extrudáty nebo výlisky výhodně suší při $110^\circ\text{C}/16 \text{ h}$ a kalcinují se při 200 až 500°C 16 h , přičemž se kalcinace může také provádět přímo v aminačním reaktoru.

10

Pro zvýšení selektivity, životnosti a počtu možných regenerací se mohou provádět různé modifikace zeolitových katalyzátorů podle vynálezu.

15

Jedna z modifikací katalyzátorů spočívá v tom, že se netvářené a tvářené katalyzátory podle vynálezu mohou iontově vyměnit nebo dotovat alkalickými kovy jako je Na a K, kovy alkalických zemin jako Ca, Mg, kovy jako Tl, přechodovými kovy jako je např. Ti, Mn, Fe, Mo, Cu, Zn, Cr, vzácnými kovy a/nebo kovy vzácných zemin jako např. La, Ce nebo Y.

20

Výhodná forma provedení spočívá v tom, že se tvářené katalyzátory podle vynálezu předloží do průtokové trubky a při 20 až 100°C se jimi v rozpustné formě vede např. halogenid, octan, oxalát, citrát nebo nitrát výše popsaných kovů. Taková iontová výměna může např. být provedena na katalyzátorech podle vynálezu ve vodíkové a amonné formě a ve formě s alkalickými kovy.

25

Další možnost nanesení kovu na katalyzátory podle vynálezu spočívá v tom, že se materiál impregnuje např. s halogenidem, octanem, oxalátem, citrátem, nitrátem nebo oxidem výše popsaných kovů ve vodném nebo alkoholickém roztoku.

30

Jak na iontovou výměnu, tak také na impregnaci se může připojit sušení, podle potřeby kalcinace. při kovovém dotování katalyzátorů může být vhodné následující zpracování s vodíkem a/nebo vodní parou.

35

Další možnost modifikace spočívá v tom, že se katalyzátory podle vynálezu – tvářené nebo netvářené – podrobí zpracování s kyselinami jako je kyselina chlorovodíková (HCl), kyselina fluorovodíková (HF), kyselina sírová (H_2SO_4), kyselina fosforečná (H_3PO_4) nebo kyselina šťavelová ($\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$).

40

Zvláštní forma provedení spočívá v tom, že se katalyzátory podle vynálezu zpracovávají s jednou z uvedených kyselin $0,001 \text{ N}$ až 2 N , výhodně $0,05$ až $0,5 \text{ N}$ 1 až 100 hodin pod refluxem. Po odfiltrování a vymytí se obvykle suší při 100 až 160°C a kalcinují při 400 až 550°C . Další zvláště výhodná forma provedení spočívá ve zpracování heterogenních katalyzátorů podle vynálezu po jejich tváření pojivem, kyselinou. Přitom se zeolit podle vynálezu obvykle 1 až 3 hodiny při 60 až 80°C zpracovává s 3 až 25% , zejména 12 až 20% kyselinou, pak se promyje, suší při 100 až 160°C a kalcinuje se při 40 až 550°C .

45

Další možnost modifikace je dána výměnou s amonnými solemi, např. NH_4Cl nebo mono-, di- nebo polyaminy. Přitom se s pojivem tvářený heterogenní katalyzátor obvykle vyměňuje při 60 až 80°C s 10 až 25% , výhodně 20% NH_4Cl roztokem 2 h kontinuálně v roztoku heterogenní katalyzátor/chlorid amonný $1:15$ hmotnostně a pak se suší při 100 až 120°C .

50

Další modifikace, kterou je možno provádět na katalyzátorech podle vynálezu, je dealuminace, při které se část atomů hliníku nahradí křemíkem nebo se katalyzátory ochuzují například

55

hydrotermálním zpracováním o svůj obsah hliníku. Na hydrotermální dealuminaci výhodně navazuje extrakce kyselinami nebo komplexotvornými činidly pro odstranění nemřížkového hliníku. Náhrada hliníku křemíkem se může provést například za pomoci $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ nebo SiCl_4 . Například dealuminaci Y-zeolit lze nalézt v Corma a spol., Stud. Surf. Sci. Catal. 37, 495 až 503 (1987).

Katalyzátory mohou být použity pro aminaci uhlovodíkových směsí jako válečky o průměru například od 1 do 4 mm nebo jako tablety například o průměru od 3 do 8 mm.

- 10 Například z katalyzátorů tvarovaných do válečků se může mletím a prosetím získat náplň fluidního lože o velikosti 0,1 až 0,8 mm.

Substituenty R^1 a R^2 ve sloučeninách obecného vzorce I následující významy:

- 15 – vodík,
- C_1 – až C_8 -alkyl, jako je methyl, ethyl, n-propyl, izopropyl, n-butyl, izobutyl, sek.butyl, terc.butyl, n-pentyl, izopentyl, n-hexyl, izohexyl, n-heptyl, izoheptyl, n-oktyl a izooktyl,
- 20 – C_2 – až C_8 -alkenyl, jako je vinyl a allyl,
- C_2H a propargyl,
- C_5 – až C_8 -cykloalkyl, jako cyklopentyl, cyklohexyl, cykloheptyl a cyklooktyl,
- 25 – C_5 – až C_{10} -alkylcykloalkyl,
- C_7 – až C_{10} -cykloalkylalkyl,
- 30 – společně znamenají nasycený C_3 – až C_8 -alkylenový řetězec, výhodně $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_6-$ a $-(\text{CH}_2)_7-$, zvláště $-(\text{CH}_2)_3-$ a $-(\text{CH}_2)_4-$, a
- společně znamenají nenasycený C_3 – až C_8 -alkylenový řetězec, výhodně $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$.
- 35

Příklady provedení vynálezu

40 Příklady

Syntéza katalyzátorů

Katalyzátor A

45

60 g beta-zeolitu (fa Uetikon) se smísí se 40 g boehmitu a 2 g kyseliny mravenčí, směs se zhutní v hnětači a po přidavku vody (maximálně 65 ml) se hněte. Doba hnětení činí 60 min. Ve vytlačovacím stroji se vyrobí 2mm válečky při tlaku 80 bar, suší se 16 hodin při 100 °C a pak se kalcinují 16 h při 500 °C.

50

Katalyzátor B

60 g ZSM-zeolitu (fa Uetikon, PZ-2/60) se smísí se 40 g boehmitu a 2 g kyseliny mravenčí. Směs se zhutní v hnětači a po přidavku vody (64 ml) se hněte. Doba hnětení činí 60 min. Ve

vytlačovacím stroji se vyrobí 2mm válečky při tlaku 55 bar, suší se 16 hodin při 100 °C a pak se kalcinují 16 h při 450 °C.

Aminace

5

Příklady 1 až 10

10 Pro kontinuální výrobu byl použit vysokotlaký reaktor o délce 2 m a vnitřním průměru 24 mm, který byl zahříván pomocí alulbolku a byl vybaven trojnásobným měřením vnitřní teploty jakož i tlakováním. Vloží se vždy 60 ml katalyzátoru a horní část reaktorové trubky se naplní porcelánovými kroužky. Přívod směsi z C₄-řezů, obsahující olefin a amoniaku se provádí shora.

15 Analýza reakčního výstupu byla prováděna plynovou chromatografií a podle potřeby provázena navíc destilací.

20 Do trubkového reaktoru (6 mm vnitřní průměr) za izotermických podmínek při 270 °C a za tlaku 280 bar reaguje směs amoniaku a rafinátu I /složení v % mol.: 12 % butan, 4,4 % izobutan, 43,6 % izobuten, 26 % buten-1, 8,1 % trans-2-buten a 5,9 % cis-2-butan/ a v molárním poměru 0,7 : 1 až 1,3 : 1 NH₃ k rafinátu I. Reakční produkty byly analyzovány v plynovém chromatografu.

25 Výsledky získané s různými katalyzátory jsou shrnuty v tabulce 1. Ukazují, že se podařila selektivní reakce izobutenu ve směsi C₄-uhlovodíků s amoniakem na terc.butylamin. Za zvolených podmínek reagují další aminy jen ve velmi malém rozsahu na sek.butylamin (2-aminobutan). Změnou tlaku a teploty je však možno nelézt podmínky, za kterých probíhají také tyto reakce.

30 Tabulka 1

Př. č.	katalyzátor	NH ₃ / rafin. I	tep. °C	tlak bar	WHSV g/g.h	butan butan	izo- buten+	izobuten buten-1 *)
1	A	1,3:1	270	280	0,5	10,1	3,7	57,7
2	A	1,3:1	270	280	1	11,6	4,2	59,6
3	A	1,3:1	270	280	1,7	11,8	4,2	60,8
4	B	1,3:1	270	280	0,5	11,8	4,2	58,6
5	B	0,7:1	280	280	0,5	11,8	4,3	61,1
6	B	0,7:1	280	280	1	11,8	4,1	61,7
7	B	1,3:1	280	280	1	11,9	4,2	60,2
8	B	1,3:1	270	280	1	11,7	4,1	61,5
9	B	1,3:1	300	250	1	12	4,3	63
10	B	1,3:1	270	280	2	11,9	4,2	61,4

Tabulka 1 (pokračování)

Transbuten	cisbuten	terc.butylamin (TBA)	sek.butylamin	selektivita (TBA)	reakce rafinátu I
8,2	5,9	13,7	0	96,1	14,3
8,3	5,8	10,2	0,1	97,5	10,5
8,2	6	8,7	0	97,7	8,9
8,2	6	10,8	0,1	97	11,1
8,1	5,9	8	0,3	91,8	8,7
8,2	6	7,1	0,2	86,7	8,2
8,2	6	9,1	0,2	96,1	9,5
8,3	6,1	8,1	0,1	96,6	8,4
8,3	6	5,9	0,5	90,2	6,4
8,3	6	8,1	0	98	8,2

5 *) na použitých GC-kolonách neděleno

10

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy amimů reakcí směsí řezu C₄, získaných při štěpení ropných frakcí, s amoniakem nebo primárními nebo sekundárními aminy obecného vzorce I



15

ve kterém

R¹ a R² znamenají atom vodíku, C₁- až C₈-alkyl, C₂- až C₈-alkenyl, C₂H, propargyl, C₅- až C₈-cykloalkyl, C₅- až C₁₀-alkylcykloalkyl, C₅- až C₁₀-cykloalkylalkyl, nebo společně
20 znamenají nasycený nebo nenasycený C₃ až C₈-alkylenový řetězec,

při teplotách od 200 do 350 °C a tlacích 100 až 300 bar za přítomnosti heterogenního katalyzátoru, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako heterogenního katalyzátoru použije zeolitu.

25 2. Způsob přípravy aminů obecného vzorce I podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako zeolit použije aluminium-, bor-, gallium- nebo titanzeolit pentasil-, faujasit-, EMT- nebo BETA-typu.

30 3. Způsob přípravy aminů obecného vzorce I podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že směsi, které se získají štěpením ropných frakcí, obsahují izobuten, cis-2-buten, trans-2-buten, 1-buten, izobutan a n-butan.

4. Způsob výroby aminů obecného vzorce I podle nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použije zeolit v H-formě.

35

5. Způsob výroby aminů obecného vzorce I podle nároků 1 až 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použijí heterogenní katalyzátory, které jsou zpracovány s kyselinou ze skupiny, zahrnující

kyselinu chlorovodíkovou, kyselinu fluorovodíkovou, kyselinu fosforečnou, kyselinu sírovou, kyselinu šťavelovou nebo jejich směsi.

- 5 6. Způsob výroby aminů obecného vzorce I podle nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že se použijí heterogenní katalyzátory, které jsou dotovány jedním nebo více přechodovými kovy.
- 10 7. Způsob výroby aminů obecného vzorce I podle nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že se použijí heterogenní katalyzátory, které jsou dotovány jedním nebo více prvky vzácných zemin nebo jedním nebo více přechodovými kovy.
- 15 8. Způsob výroby aminů obecného vzorce I podle nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že se použijí heterogenní katalyzátory, které jsou dotovány jedním nebo více prvky ze skupin alkalických kovů, kovů alkalických zemin nebo vzácných kovů.
- 20 9. Způsob výroby aminů obecného vzorce I podle nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že se použijí heterogenní katalyzátory v amonné formě.
- 10 10. Způsob výroby aminů obecného vzorce I podle nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že se použijí heterogenní katalyzátory, které jsou formovány s pojivem a jsou kalcinovány při teplotách 300 až 600 °C.

25

Konec dokumentu
