

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

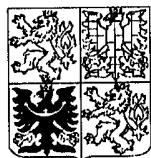
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

466-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14. 02. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.02.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/19605585**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 06. 98**
(Věstník č. 6/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 209/72
B 01 J 23/889

(71) Přihlášovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen, DE;

(72) Původce:

Darsow Gerhard Dr., Krefeld, DE;
Niemeier Wilfried Dr., Krefeld, DE;
Petruck Gerd Michael Dr., Erkrath, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby směsi cyklohexylaminu a
dicyklohexylaminu**

(57) Anotace:

Způsob výroby směsi cyklohexylaminu a di-
cyklohexylaminu katalytickou hydrogenací
anilinu při zvýšené teplotě a zvýšeném tlaku
vodíku, při kterém se použijí redukováné ka-
talyzátory bez nosné látky, které sestávají ze
slisovaných prášků oxidů /hydroxidů/ prvků
Co, Mn, kovů alkalických zemin a oxidů
/hydroxidů/ prvků V., VI. nebo obou
vedlejších skupin periodického systému
prvků.

CZ 466-97 A3

JUDr. MILAN VŠETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Malá Strana 2

71 466-47

č.j.	612355
DOŠLO	14. II. 97
URAD PRŮMYSLového VLASTNICTVÍ	
Příl.	

Způsob výroby směsi cyklohexylaminu a dicyklohexylaminu

Oblast techniky

Vynález se týká kontinuálního způsobu výroby směsi případně substituovaného cyklohexylaminu a případně substituovaného dicyklohexylaminu v proměnlivých poměrech katalytickou hydrogenací případně substituovaného anilinu vodíkem při zvýšené teplotě a zvýšeném tlaku za použití katalyzátorů v pevném loži získaných redukcí tvarových těles ze slisovaných prášků hydroxidů a oxidů kobaltu, manganu a kovů alkalických zemin a rovněž hydroxidů a oxidů V. nebo VI. nebo obou vedlejších skupin periodického systému prvků (Mendělejev). Případně substituované cyklohexylaminy a dicyklohexylaminy se používají k výrobě ochranných prostředků proti stárnutí kaučuku a plastických hmot, jako ochranný protikorozní prostředek ve vodném roztoku a jako výchozí produkt pro pomocné textilní prostředky a ochranné prostředky pro rostliny.

Dosavadní stav techniky

Je známa výroba cyklohexylaminu tlakovou hydrogenací anilinu. Pro tyto hydrogenace se používají hlavně nákladné katalyzátory ze vzácných kovů, příkladně podle US 3 636 108 Ru-katalyzátor moderovaný alkáliemi, přičemž se navíc používá ještě NH_3 a případně rozpouštědlo. Další způsob tlakové hydrogenace anilinu na cyklohexylamin popisuje DE-B 1 106 319, přičemž se rovněž používá Ru-katalyzátor. Při tomto způsobu se k výchozí látce opět přidává dicyklohexylamin, který současně vzniká. Způsobem se však v dů-

sledku současného vzniku cyklohexanu dosahuje jen střední výtěžek. Podle EP-B 53 818 jsou Pd-katalyzátory na nosiči výhodnější než Ru-katalyzátory; tam popsané katalyzátory obsahují přísady, které pocházejí buďto ze skupiny bázeických sloučenin alkalických kovů, kovů alkalických zemin a kovů vzácných zemin nebo ze skupiny, která zahrnuje kovy Fe, Ni, Co, Mn, Zn, Cd a Ag. Tyto katalyzátory umožňují redukci substituovaných anilinů na příslušné cyklohexylaminy; příslušné dicyklohexylaminy však zcela chybí. To platí ve stejné míře pro Co-katalyzátory, které obsahují bázeickou přísadu (GB 969 542) a pro Raney-Co (JP 68/03 180).

V případě popsaných postupů tlakové hydrogenace anilinu vzniká dicyklohexylamin vedle cyklohexylaminu pouze jako vedlejší produkt nebo vůbec ne. Aby se dicyklohexylamin získal ve větších množstvích, postupuje se zvláštním způsobem. Tak se může příkladně získat tlakovou hydrogenací difenylaminu za použití katalyzátoru Ru/Al₂O₃ (výše uvedená De-B 1 106 319), dále vzniká dicyklohexylamin při reakci cyklohexanonu s cyklohexylaminem v přítomnosti Pd na uhlí za tlaku vodíku 0,4 MPa (FR 1 530 477).

Zdlouhavým způsobem se může dicyklohexylamin získat z hydrogenačního produktu anilinu na Ni-katalyzátoru frakční kondenzací. Ze zbývajících směsí se odstraní část zároveň vznikajícího amoniaku a zbytek se opět uvede do reakce (DE-C 805 518).

Společný problém všech těchto postupů hydrogenace na jádru aromatických aminů spočívá ve zčásti nevýhodné tvorbě cyklohexanu jako vedlejšího produktu, který se dále nevyužije. Proto existuje nyní stejně jako dříve potřeba vyví-

nout nový, v technickém měřítku použitelný způsob, kterým by se mohl vyrábět jak cyklohexylamin, tak také dicyklohexylamin v požadovaném množstevním poměru, při kterém by byla ztráta v důsledku nežádoucího vzniku cyklohexanu potlačena a při kterém by se dále zlepšila životnost použitého katalyzátoru.

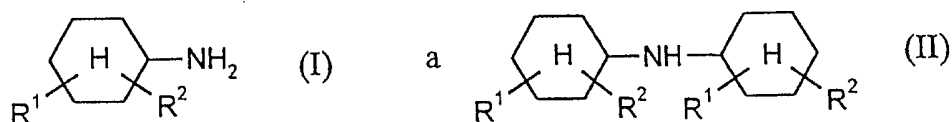
Z EP-A 501 265 je známý způsob výroby případně substituovaného cyklohexylaminu a případně substituovaného dicyklohexylaminu katalytickou hydrogenací případně substituovaného anilinu, přičemž se použije katalyzátor, který obsahuje Ru, Pd nebo směs obou kovů, které jsou nanесeny na nosiči z kyseliny niobové nebo kyseliny tantalové nebo na směsi obou. Z EP-A 503 347 je známý další způsob výroby případně substituovaného cyklohexylaminu a případně substituovaného dicyklohexylaminu hydrogenací případně substituovaného anilinu, přičemž se použije katalyzátor, při kterém se α - nebo γ - Al_2O_3 jako nosič nejprve zpracuje s nejméně jednou sloučeninou kovů vzácných zemin a s nejméně jednou sloučeninou manganu a potom se zpracuje s nejméně jednou sloučeninou Pd. Výroba katalyzátoru při těchto způsobech podle EP-A 501 265 a EP-A 503 347 je technicky náročná a její použití drahé, protože zpětné získávání vzácných kovů z komplexních směsí látek po vyčerpání katalyzátoru přináší značné problémy, které nebyly zpočátku známé. Kromě toho je v tomto procesu množstevní poměr vyrobených cyklických aminů až příliš posunut ve směru vyšších podílů dicyklohexylaminu. Konečně je doba životnosti katalyzátorů použitých v posledně jmenovaném způsobu v počtu 3 000 až 4 000 hodin příliš malá, takže nebyla splněna původní očekávání.

Překvapivě bylo nyní objeveno, že výše uvedené požadavky jsou splněny použitím levných oxidických katalyzá-

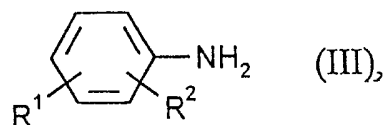
torů v pevném loži, které neobsahují inaktivní nosný materiál a proto se mohou jednoduše zpracovávat a zneškodňovat.

Podstata vynálezu

Vynález se týká způsobu výroby směsi cyklohexylaminu a dicyklohexylaminu vzorce



katalytickou hydrogenací anilinu vzorce



příčemž ve vzorcích znamená

R^1 a R^2 nezávisle na sobě vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy,

při reakční teplotě 140 až 240 °C a tlaku vodíku 1 až 40 MPa, který se vyznačuje tím, že se jako katalyzátor použijí pevná tělesa bez nosné látky ze slisovaných prášků hydroxidů a oxidů kobaltu, manganu a kovů alkalických zemin a hydroxidů a oxidů nejméně jednoho prvku V. nebo VI. nebo

obou vedlejších skupin periodického systému prvků (Mendělejev).

V katalyzátorech používaných podle vynálezu činí Co-podíl (počítáno vždy jako kov) 40 až 65 % hmotnostních, Mn-podíl 10 až 20 % hmotnostních, podíl kovů alkalických zemin 0,2 až 5 % hmotnostních a podíl prvků V. a/nebo VI. vedlejší skupiny periodického systému prvků celkem 0,5 až 5 % hmotnostních. Zbytek do 100 % hmotnostních činí kyslík sloučenin vyskytujících se v oxidované formě. Může být obsažena Cu v množství 0 až 3 % hmotnostních.

Z prvků kovů alkalických zemin jsou vhodné především hořčík, vápník, stroncium a baryum, s výhodou stroncium a baryum. Z prvků V. vedlejší skupiny jsou vhodné s výhodou vanad, niob a tantal, z prvků VI. vedlejší skupiny s výhodou chrom, molybden a wolfram. Prvky z V. a VI. vedlejší skupiny působící jako promotory se mohou použít buďto jednotlivě nebo jako směs několika těchto prvků.

K výrobě katalyzátoru se používají práškové oxidy nebo hydroxidy jmenovaných prvků. Při výhodném způsobu se používají prášky oxidů jmenovaných prvků. Takové prášky se spolu mechanicky smísí v množství, které odpovídá výše uvedeným váhovým poměrům. Zbytek do 100 % hmotnostních je vždy podíl kyslíku a všechna hmotnostní procenta jsou vztažena na celkovou hmotnost oxidických tvarových těles bez nosné látky. Prášková směs se potom za vysokého tlaku slisuje na tabletovacích nebo peletovacích strojích, přičemž se ke zlepšení soudržnosti prášku může přidat grafit, lepidla nebo obojí v množství 0,5 - 1 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost lisovaného prášku. Příklady formy takových výlisků jsou tablety, kuličky nebo válcovitý granulát s rozměry

1 - 10 mm, výhodně 3 - 7 mm. Tabletovaná tvarová tělesa mohou být dále ke zvětšení vnějšího povrchu opatřena axiálním vývrtem. Taková lisovaná tvarová tělesa mají z makroskopického hlediska hladký povrch. Lisovaná tvarová tělesa mají na povrchu tvarového tělesa vysokou pevnost v tlaku. Tak mají tablety nebo válcovitý granulát na rovných lisovaných površích pevnost v tlaku 200 - 800 N/cm², s výhodou 250 - 600 N/cm² při použití plochého vtlačovacího nástroje a tablety, kuličky nebo válcovitý granulát mají pevnost v tlaku na vyklenutých lisovaných površích 50 - 200 N (měřeno jako síla), s výhodou 80 - 140 N, při použití tlakového nástroje ve tvaru nože. Vnitřní povrch používaných lisovaných tvarových těles činí 30 - 200 m²/g, s výhodou 80 - 160 m²/g. Pevnost v tlaku tvarových těles bez nosné látky se může stanovit podle DIN 50 106. Stanovení vnitřního povrchu se provádí podle F.M. Nelsen a F. T. Eggertsen, *Analyt. Chem.* 30 (1958), strany 1387-1390, případně podle S. J. Gregg a K.S. W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London 1982, kapitoly 2 a 6.

Použitím popsaných katalyzátorů vzniká způsobem podle vynálezu směs případně substituovaného cyklohexylaminu a případně substituovaného dicyklohexylaminu, přičemž se překvapivě v závislosti na teplotě hydrogenace může měnit množství poměr obou aminů tak, že se stoupající teplotou se tvoří více případně substituovaného dicyklohexylaminu a méně případně substituovaného cyklohexylaminu a s klesající teplotou se dosahuje opačného efektu.

Teplotní rozsah pro způsob podle vynálezu činí 120 - 140 °C, s výhodou 160 - 230 °C. Pracuje se při tlaku vodíku 1 - 40 MPa, s výhodou 2 - 35 MPa, obzvláště výhodně 10 - 30

MPa.

Způsob podle vynálezu se může provádět kontinuálně s katalyzátorem umístěným v pevném loži v plynné fázi nebo zkrápěním, přičemž během průběhu procesu se vtlačí nejméně desetinásobné molární množství vodíku na mol výchozího materiálu. S výhodou se pracuje v kapalně fázi zkrápěním. Hydrogenační reaktory mohou být jednotlivé vysokotlaké trubky z oceli nebo ocelových slitin, které jsou zcela nebo částečně zaplněny tvarovými tělesy, přičemž v případě větších průřezů trubek může být užitečné také použití tvarových těles bez nosné látky na patrech, jako jsou drátěné koše nebo podobné vestavby. Dále se mohou také použít svazky vysokotlakých trubek v rámci společného pláště, přičemž mohou být jednotlivé trubky opět plněny zcela nebo částečně tvarovými tělesy katalyzátoru.

Lisované katalyzátory bez nosné látky se redukuje vodíkem a tím se aktivují. To je v zásadě možné simultánně při hydrogenaci použitého výchozího materiálu, přičemž je však potřebná delší nabíhací fáze, než katalyzátory dosáhnou své plné aktivity a tím dojde k nejvyššímu možnému využití času a prostoru. Proto je výhodné redukovat katalyzátor před dávkováním výchozího materiálu. Tato aktivační redukce se provádí vodíkem v rozmezí teplot 160 - 240 °C a v rozsahu tlaků 1 - 40 MPa. Přitom se nejprve inertním plynem jako dusík, argon, methan nebo ethan zcela odstraní zprvu přítomný vzdušný kyslík, přičemž se k inertnímu plynu přidá podíl 10 - 15 % objemových vodíku. Inertní plyn je z důvodů dobré dostupnosti s výhodou dusík. V průběhu stanoveného časového období, příkladně 24 hodin, se potom podíl inertního plynu trvale snižuje a nakonec se inertní plyn zcela odstraní, takže se aktivuje a redukuje čistým vodíkem. Redukce je

ukončena, jestliže již katalyzátor nespotřebovává žádný vodík a v důsledku toho se již netvoří žádná reakční voda.

Při způsobu práce zkrápěním činí zatížení katalyzátoru 0,1 - 3 kg, s výhodou 0,15 - 1,5 kg případně substituovaného anilinu na litr katalyzátoru a hodinu. Použitý, případně substituovaný anilin se může zředit vhodným rozpouštědlem, které je inertní v podmínkách reakce, příkladně cyklohexanem nebo cyklohexanolem v množství 10 - 100, s výhodou 10 - 40 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost případně substituovaného anilinu. Přídavkem cyklohexanolu v uvedeném množství, který se může také úplně nebo částečně nahradit cyklohexanonem nebo fenolem, je navíc možné zachytit amoniak uvolněný v procesu aminací a tvořit další případně substituovaný cyklohexylamin/dicyklohexylamin. Při kontinuálním způsobu práce zkrápěním může být příznivé případně substituovaný použitý anilin nehydrogenovat úplně, nýbrž upravit stupeň konverze na 80 - 97 %.

Katalyzátory použité podle vynálezu vykazují velmi dlouhou životnost; dosud se dosáhlo 12 000 až 15 000 hodin, při nichž byly pokusy přerušeny bez znatelného poklesu aktivity. Tato životnost je mnohokrát vyšší, než se popisuje ve výše uvedeném spise EP-A 501 265 a EP-A 503 347.

Jako vstupní materiál ke způsobu podle vynálezu přicházejí v úvahu rovněž substituované aniliny výše uvedeného vzorce (III). Alkyly C_1-4 a alkoxylové skupiny C_1-4 jako případně vyskytující se substituenty jsou příkladně methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy a isobutoxy. Z těchto zbytků jsou jako případně vyskytující se substituenty výhodné methyl, ethyl, methoxy a ethoxy. Při zvlášť

výhodném způsobu znamenají substituenty methyl nebo methoxy. Při dalším výhodném způsobu je R^2 vodík, zatímco R^1 může přijímat výše uvedený význam. Při zcela výhodném způsobu se hydrogenuje nesubstituovaný anilin na nesubstituovaný cyklohexalamin a nesubstituovaný dicyklohexylamin.

Reakční směsi získané po hydrogenaci neobsahují žádný cyklohexylamin, pokud se tento nepřidal jako rozpouštědlo, takže je možné dosáhnout obzvláště vysokých obsahů případně substituovaného cyklohexylaminu a případně substituovaného dicyklohexylaminu. Hydrogenované směsi se mohou zpracovat jednoduchou destilací. K takovému zpracování může být výhodné nenechat případně substituovaný anilin případně doreagovat. Neúplně zreagovaný anilin se může uvést zpět do reakce. Také nespotřebovaný podíl vodíku přidaného v 10 - 80-ti násobném molárním přebytku se může uvádět zpět do reakce, přičemž při výhodném způsobu se větší část tohoto nezreagovaného vodíku získává zpět ve vysokotlakém odlučovači, takže není třeba znovu vykonávat kompresní práci pro tento vodík.

Případně substituovaný cyklohexylamin a případně substituovaný dicyklohexylamin vyrobený podle vynálezu se po provedeném destilačním dělení získá v čistotě nejméně 99,9% hmotnostních. V této čistotě jsou uvedené sloučeniny zpravidla vhodné ke všem dalším zpracovatelským procesům.

Variabilita způsobu podle vynálezu se ukazuje v silném nárůstu podílu případně substituovaného dicyklohexylaminu oproti případně substituovanému cyklohexylaminu při stoupající teplotě a jinak stejných podmínkách. Tak se příkladně dosáhne vzestupu podílu případně substituovaného dicyklohexylaminu v oblasti teplot asi 180 - 230 °C na 2 - 10-ti

násobek podílu v oblasti teplot 170 - 175 °C.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

Kolmo stojící, tepelně izolovaná vysokotlaká trubka z nerezavějící, kyselinovzdorné oceli o vnitřním průměru 90 mm a délce 1,8 m, která byla předem promyta dusíkem k odstranění kyslíku, se naplní hydrogenačním katalyzátorem vyrobeným tabletováním prášků oxidů CO, Mn, Ba a Mo. Obsah Co v tabletách činí 53 % hmotnostních, obsah Mn 14 % hmotnostních, obsah Ba 1,1 % hmotnostních a obsah Mo 1,2 % hmotnostních (zbytek do 100 kyslík). Tablety mají při výšce válce 5 mm a průměru 5 mm pevnost v tlaku 420 N/cm^2 na příčné ploše a 125 N, měřeno jako síla, na válcovité ploše pláště a vnitřní povrch $168 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tablety se nejprve suší 6 hodin v proudu dusíku (teplota maximálně 200 °C, množství $5 \text{ Nm}^3 \text{ N}_2/\text{hodina}$). Aktivace se potom provádí za tlaku dusíku 20 MPa při teplotě mezi 180 a 240 °C, přičemž k dusíku se postupně přidává vodík, jehož podíl činí na počátku přimíchávání 10 až 15 % objemových. V průběhu 24 hodin se podíl dusíku ve směsi plynu víc a víc snižuje, až nakonec reaktorem proudí čistý vodík. Aktivace se ukončí, jakmile se již v připojeném odlučovači neshromažďuje žádná reakční voda. Po aktivaci katalyzátoru se tlak vodíku v reaktorovém systému zvýší na 30 MPa. Následně se vysokotlakou trubkou čerpá hodinově formou zkrápění 2 280 g anilinu spolu se 70 Nm^3 vodíku za tlaku 30 MPa, přičemž hydrogenovaný anilin se před vstupem do první vysokotlaké trubky zahřeje v předřazeném elektricky vytápěném

výměníku tepla na teplotu 160 °C. Reakční produkt opouštějící reakční trubku se ochladí ve druhém tepelném výměníku (vodní chladič) za tlaku vodíku 30 MPa na teplotu < 60 °C a v odlučovači plynu se oddělí od přebytečného vodíku, který se může uvádět zpět do hydrogenačního systému. Po dalším ochlazení na teplotu < 30 °C a snížení tlaku na normální tlak se reakční produkt zkoumá plynovou chromatografií. Při stacionárních reakčních podmínkách bylo zjištěno následující složení produktu v závislosti na reakční teplotě (údaje v plochách - (F) %, CHA = cyklohexylamin, DCHA = dicyklohexylamin, zbytek do 100 % je anilin a vedlejší produkty; jednotlivé doby reakce při daných teplotách) :

Doba reakce (hodin)	Teplota (°C)	CHA (F-%)	DCHA (F-%)
500	175	86,8	3,7
452	180	89,3	7,5
404	185	86,5	12,7
116	190	77,3	21,8
212	200	71,6	27,0
236	210	62,9	34,1
308	220	54,8	38,5
380	230	46,9	40,3

P ř í k l a d 2

Vysokotlaká trubka jako v příkladu 1, která se předem

promyje dusíkem k odstranění dusíku, se naplní 11,4 l hydrogenačního katalyzátoru vyrobeného tabletováním prášků oxidů Co, Mn, Cu, Ba a V. Obsah Co v tabletách činí 52 % hmotnostních, obsah Mn 16 % hmotnostních, obsah Cu 0,18 % hmotnostních, obsah Ba 0,91 % hmotnostních a obsah V 1,1 % hmotnostních (zbytek do 100 % hmotnostních je kyslík). Tablety mají při výšce válce 7 mm a průměru 7 mm pevnost v tlaku 420 N/cm^2 na příčné ploše a 160 N na válcovité ploše pláště a vnitřní povrch $180 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tablety se suší a aktivují stejně jako v příkladu 1. Po aktivaci katalyzátoru se tlak vodíku v reaktorovém systému zvýší na 30 MPa. Následně se vysokotlakou trubkou čerpá hodinově formou zkrápění 2280 g anilinu spolu se 70 Nm^3 vodíku za tlaku 30 MPa, přičemž hydrogenovaný anilin se před vstupem do první vysokotlaké trubky zahřeje v předřazeném elektricky vytápěném výměníku tepla na teplotu 160°C . Reakční produkt opouštějící reakční trubku se ochladí ve druhém tepelném výměníku (vodní chladič) za tlaku vodíku 30 MPa na teplotu $< 60^\circ\text{C}$ a v odlučovači plynu se oddělí od přebytečného vodíku, který se může uvádět zpět do hydrogenačního systému. Po dalším ochlazení na teplotu $< 30^\circ\text{C}$ a snížení tlaku na normální tlak se reakční produkt zkoumá plynovou chromatografií. Při stacionárních reakčních podmínkách bylo zjištěno následující složení produktu v závislosti na reakční teplotě (údaje jako v příkladu 1; jednotlivé doby reakce při daných teplotách :

Doba reakce (hodin)	Teplota (°C)	CHA (F-%)	DCHA (F-%)
525	190	92,8	5,00
94	200	89,2	10,20
142	210	80,5	17,95
166	220	78,8	18,00
223	230	69,1	24,30
240	240	55,8	28,40

P ř í k l a d 3

Kolmo stojící, tepelně izolovaná vysokotlaká trubka z nerezavějící, kyselinovzdorné oceli o vnitřním průměru 45 mm a délce 1 m, která byla předem promyta dusíkem ke zbavení kyselíku, se naplní tvarovými tělesy vyrobenými tabletováním prášků oxidů Co, Mn, Cu, Sr a W. Obsah Co v tabletách činí 53 % hmotnostních, obsah Mn 14 % hmotnostních, obsah Cu 0,2 % hmotnostních a obsah Sr 0,9 % hmotnostních a obsah W 1,1 % hmotnostních (zbytek do 100 je kyslík). Tablety mají při výšce válce 5 mm a průměru 5 mm pevnost v tlaku 533 N/cm^2 na příčné ploše a 162 N na válcovité ploše pláště a vnitřní povrch $168 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tablety se suší a aktivují stejně jako v příkladu 1. Po aktivaci hydrogenačního katalyzátoru se tlak vodíku v reaktorovém systému zvýší na 30 MPa. Následně se vysokotlakou trubicou čerpá hodinově 560 g anilinu spolu se 10 Nm^3 vodíku za tlaku 30 MPa ve směru ze shora dolů, přičemž anilin se před vstupem do první vysokotlaké trubky zahřeje v předřazeném elektricky vytápěném výměníku tepla na teplotu

160 °C. Reakční produkt opouštějící reakční trubku se ochladí ve druhém tepelném výměníku (vodní chladič) za tlaku vodíku 30 MPa na teplotu < 60 °C a v odlučovači plynu se oddělí od přebytečného vodíku, který se může uvádět zpět do hydrogenačního systému. Po dalším ochlazení na teplotu < 30 °C a snížení tlaku na normální tlak se reakční produkt zkoumá plynovou chromatografií. Při stacionárních reakčních podmínkách bylo zjištěno následující složení produktu v závislosti na reakční teplotě (údaje jako v příkladu 1; kumulované doby reakce :

Doba reakce (hodin)	Teplota (°C)	CHA (F-%)	DCHA (F-%)
64	180	84,2	8,5
118	190	78,6	19,7
542	200	74,1	29,4
812	121	68,6	31,1
1112	220	64,1	35,2
1422	230	54,1	43,8

P ř í k l a d 4

Vysokotlaká trubka jako v příkladu 1 se naplní 11,4 l hydrogenačního katalyzátoru vyrobeného tabletováním prášků oxidů Co, Mn, Cu, Ba a Mo. Obsah Co v tabletách činí 53 % hmotnostních, obsah Mn 14 % hmotnostních, obsah Cu 0,2 % hmotnostních, obsah Ba 0,9 % hmotnostních a obsah V 1,1 %

hmotnostních. Tablety mají při výšce válce 6 mm a průměru 6 mm pevnost v tlaku 425 N/cm^2 na příčné ploše a 160 N na válcovité ploše pláště a vnitřní povrch $180 \text{ m}^2/\text{g}$. Po vysušení a aktivaci oxidického hydrogenačního katalyzátoru jako v příkladu 1 se zvýší tlak vodíku na 30 MPa. Následně se vysokotlakou trubicou čerpá hodinově formou zkrápění 2280 g anilinu spolu se 70 Nm^3 vodíku za tlaku 30 MPa, přičemž hydrogenovaný anilin se před vstupem do první vysokotlaké trubky zahřeje v předřazeném elektricky vytápěném výměníku tepla na teplotu 200°C . Reakční produkt opouštějící reakč-trubku se ochladí ve druhém tepelném výměníku (vodní chla-č) za tlaku vodíku 30 MPa na teplotu $< 60^\circ\text{C}$ a v odlučovači plynu se oddělí od přebytečného vodíku, který se může uvádět zpět do hydrogenačního systému. Po dalším ochlazení na teplotu $< 30^\circ\text{C}$ a snížení tlaku na normální tlak se reakční produkt zkoumá plynovou chromatografií. Při stacionárních reakčních podmínkách bylo zjištěno následující složení produktu v závislosti na reakční teplotě (údaje jako v pří-adu 1; kumulované doby reakce) :

Doba reakce (hodin)	Teplota ($^\circ\text{C}$)	CHA (F-%)	DCHA (F-%)
182	199	71,6	27,0
2978	198	32,9	28,4
5412	205	66,8	32,8
8216	208	62,6	35,8
14458	210	62,8	36,2

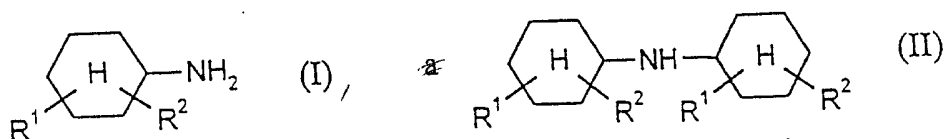
JUDr. Miloš VŠETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Našova 2

711466-47

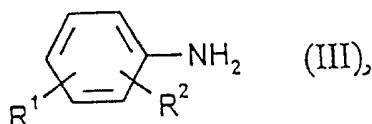
č.j.	0 1 2 3 5 5
DOŠLO	1 4. 11. 97
URAD PRŮMYSLového VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby směsi cyklohexylaminu a dicyklohexylaminu ^{absentních} vzorců I a II



katalytickou hydrogenací anilinu ^{absentních} vzorce III



přičemž ve vzorcích znamená

R^1 a R^2 nezávisle na sobě vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy,

při reakční teplotě 140 až 240 °C a tlaku vodíku 1 až 40 MPa, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako katalyzátor použijí tvarová tělesa bez nosné látky, která se připraví redukcí tvarových těles ze slisovaných prášků hydroxidů a oxidů kobaltu, manganu a kovů alkalických zemin a hydroxidů a oxidů prvků V. nebo VI. nebo obou vedlejších skupin periodického systému prvků. ~~(Mendělejev)~~

Mendělejevova

2. Způsob podle nároku 1, kde tvarová tělesa ze slisovaných prášků oxidů kovů používaná k redukci obsahují 40 až 65 % hmotnostních kobaltu, 10 až 20 % hmotnostních manganu, 0,2 až 5 % hmotnostních kovů alkalických zemin, 0,2 až 5 % hmotnostních prvků V. a/nebo VI. vedlejší skupiny periodického systému prvků, (počítáno vždy jako kovy), přičemž se procentní údaje vztahují na celkové množství směsi prášků oxidů kovů a zbytek do 100 % hmotnostních je kyslík.

3. Způsob podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalyzátory
vykazují pevnost v tlaku $200 - 800 \text{ N/cm}^2$, s výhodou $250 - 600 \text{ N/cm}^2$ na rovných površích výlisků, pevnost v tlaku, měřeno jako síla, na vyklenutých lisovaných površích $50 - 200 \text{ N}$, s výhodou $80 - 140 \text{ N}$ a vnitřní povrch $30 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$, s výhodou $80 - 160 \text{ m}^2/\text{g}$.

4. Způsob podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se pracuje
kontinuálně zkrápěním na pevně zakotvených katalyzátorech
a zatížení katalyzátoru se nastaví na $0,1 - 3 \text{ kg}$, s výhodou $0,15 - 1,5 \text{ kg}$ anilinu na litr katalyzátoru a hodinu.

5. Způsob podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se pracuje při tlaku
vodíku $2 - 35 \text{ MPa}$, s výhodou $10 \text{ až } 30 \text{ MPa}$.

6. Způsob podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se pracuje při
teplotě $160 - 230 \text{ }^\circ\text{C}$.

7. Způsob podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se katalyzátory před

jejich použitím redukuje zpracováním s vodíkem při teplotě 160 - 240 °C a tlaku 1 - 40 MPa, přičemž se vodík zpočátku reakce použije jako směs vodík/inertní plyn a podíl inertního plynu se v průběhu reakce snižuje až do úplného odstranění.

8. Způsob podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že případně substituovaný anilin se zředí rozpouštědlem, které je inertní v podmínkách reakce, v množství 10 - 100, s výhodou 10 - 40 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost případně substituovaného anilinu.