



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208481

(11) (B2)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 B 1/00

- (22) Přihlášeno 26 07 78  
(21) (PV 4962-78)  
(32) (31)(33) Právo přednosti od 27 07 77  
(26190 A/77) Itálie  
(40) Zveřejněno 31.12.80  
(45) Vydáno 15 04 84

- (72) Autor vynálezu DOZZI GIOVANNI, MILÁN, CUCINELLA SALVATORE, SAN DONATO MILANESE (ITÁLIE)  
(73) Majitel patentu ANIC S. p. A., PALERMO (ITÁLIE)

(54) Způsob hydrogenace benzenu nebo toluenu na cyklohexan nebo methylcyklohexan

1

Vynález se týká nového způsobu hydrogenace aromatických kruhů aromatických uhlovodíků, zejména hydrogenace benzenu nebo toluenu na cyklohexan nebo metylcyklohexan.

Z literatury je známo, že aromatické kruhy lze hydrogenovat za poměrně mírných podmínek, co se týče teploty a tlaku, buď v homogenní, nebo v heterogenní fázi, za použití katalytických systémů na bázi například platiny, palladia, rhutenia, iridia, rhodia. Tyto kovy jsou velmi drahé a katalyzátory, které je obsahují, se snadno stravují, čímž dochází k problémům s jejich regenerací.

Aby se dosáhlo uspokojivých stupňů konverze, je často nutné používat vysokého poměru množství katalyzátoru a substrátu (viz například Practical Catalytic Hydrogenation, Morris Freigelder, Wiley Interscience, 1971, a Catalytic Hydrogenation, R. Augustine, M. Dekker, Inc. New York, 1965).

Podobně je též známo, že lze hydrogenaci aromatických kruhů provádět za drastických teplot a tlaků za použití heterogenních katalytických systémů, jako Raneyova niklu nebo kobaltu (H. A. Smith, The Catalytic Hydrogenation of aromatic compounds, Catalysis V, 175 /1957/).

Tyto katalyzátory však mají značné nevýhody z těchto důvodů:

- Musí se jich používat ihned po připravení, poněvadž jejich aktivita s časem klesá;
- musí se jich používat poměrně ve vysokém množství s ohledem na množství hydrogenovaného substrátu;

c) jejich příprava je zdlouhavá a komplikovaná a zahrnuje rovněž stupně, při kterých se pracuje za vysokých teplot (B. W. Aller, J. Appl. Chem. 7, 130 /1957/, J. Appl. Chem. 8, 163 /1958/ a J. Appl. Chem. 8, 492 /1958/). Kromě toho při vysokých teplotách, při kterých se jich používá, může docházet k jejich deaktivaci nebo mohou katalyzovat štěpení C-C vazeb ("Catalytic behaviour of Cobalt-Cobalt, its chemistry, metallurgy and uses", M. F. L. Johnson, Am. Chem. Soc. Reinhold Publishing Corp., New York 1960).

Katalyzátory těchto druhů musí být jemně dispergovány na speciálních nosičích. Rovněž je třeba uvést, že použití určitých rozpouštědel, jako alkoholů ve spojení s katalyzátory na bázi vzácných kovů nebo Raneyova niklu nebo kobaltu, zvláště když jsou nanášeny na nosiči, je nebezpečné, poněvadž tyto katalyzátory jsou též oxidačními katalyzátory a může za jejich použití dojít ke vznícení par rozpouštědel.

Předmětem vynálezu je způsob hydrogenace benzenu nebo toluenu na cyklohexan nebo metylcyklohexan, vyznačený tím, že se benzen nebo toluen nechá reagovat v přítomnosti katalytického systému, který se skládá z

- a) hliníku nebo hořčíku,
- b) primárního nebo sekundárního aminu, obsahujícího jako organické zbytky  $C_1-C_4$  alkylskupiny nebo cyklohexylskupiny,
- c) halogenidu zvoleného ze skupiny zahrnující halogenidy kobaltu a niklu a
- d) aktivátoru zvoleného ze skupiny zahrnující sodík, natriumhydrid, natriumaluminiumhydrid, trietylhlinitík a dietylhořčík,

příčemž molární poměr b:a je 1 až 1,2, a:c 0,1 až 100, s výhodou 4 až 8 a horní hranice molárního poměru d:a je 0,05.

Molární poměr složek a) a b) je obvykle stechiometrický, může se však použít i mírného přebytku složky b), například do 20 %.

Množství aktivátoru /tj. složky d)/ je menší nebo rovné 5 % molárním, vztaženo na složku a). Molární poměr sloučeniny niklu nebo kobaltu k substrátu, který má být hydrogenován, může být rovný  $1:10^6$  nebo vyšší, přednostní rozmezí je  $1:10^3$  až  $1:10^4$ .

Teplota hydrogenace se může měnit v závislosti na hydrogenovaném produktu od teploty místnosti do teploty rozkladu produktu, přednostně se pracuje při teplotě od 100 do 200 °C.

Rovněž tlak vodíku se může měnit v širokém rozmezí od atmosférického tlaku do 100 MPa, přičemž přednostní interval je od tlaku atmosférického do 15 MPa.

Jako příklady složky b) lze uvést metylamin, etylamin, n-butylamin, isopropylamin, sek.butylamin, terc.butylamin, cyklohexylamin, dimethylamin.

Jako příklady složky c) lze uvést chlorid kobalnatý, chlorid nikelnatý a jiné halogenidy a/nebo jejich komplexy s Lewisovými bázemi.

Katalyzátor podle vynálezu má heterogenní charakter a pokud se skládá v inertní atmosféře, udržuje si svou aktivitu během doby a může se ho proto používat v hydrogenacích běžích jdoucích po sobě.

Lze shrnout, že katalyzátor podle vynálezu má tyto výhody: nevyžaduje těžkopádnou přípravu, je velmi aktivní, i když není na nosiči, může se ho používat opakovaně, není pyroforický, nepůsobuje žádné vedlejší reakce krakovacího typu nebo reakce, při kterých se

štěpí C-C vazby, a není nutné za jeho použití používat při hydrogenaci rozpouštědel, poněvadž samotný hydrogenovaný substrát může působit jako reakční rozpouštědlo.

Do autoklávu se mohou spolu s hydrogenovaným substrátem přidat jednotlivé složky katalytického systému. Katalyticky účinný systém se tak připraví "in situ". Když se do autoklávu natlačí množství vodíku, které je rovné nebo mírně vyšší než množství vyžadované pro hydrogenaci aromatické sloučeniny, může se zdroj vodíku na celou dobu reakce odpojit.

Postup hydrogenace lze pak sledovat postupným poklesem tlaku indikovaným manometrem. Když hydrogenace zcela proběhne, není v autoklávu žádný tlak vodíku, což je v souladu s faktem, že hydrogenace nenasycených sloučenin a zejména aromatických kruhů probíhá za použití katalytického systému podle vynálezu i za tlaku, který se rovná tlaku okolí nebo který je i nižší.

Následující příklady slouží pro lepší objasnění vynálezu. Příklady mají pouze ilustrativní charakter a rozsah definice v žádném směru neomezuje.

#### P ř í k l a d 1

Do jednolitrového autoklávu z nerezové oceli (systém přivádění vodíku připojený k autoklávu způsobuje zvýšení celkového objemu autoklávu na 1,3 až 1,4 l), vybaveného elektrickým topným systémem, kotvovým magnetickým míchadlem, který byl předem zbaven vzduchu evakuací, se uvede suspenze práškovitého hliníku (200 mmolů), chloridu kobaltnatého (30 mmolů), natriumaluminiumhydridu (10 mmolů), isopropylaminu (230 mmolů) v celkovém objemu 600 ml benzenu.

Autokláv se natlakuje vodíkem asi na 14,2 MPa, pak se odpojí zdroj vodíku a obsah autoklávu se vyhřeje na 160 °C. Tím dojde nejprve k vzrůstu tlaku. Autokláv se míchá při teplotě 160 °C po dobu 8 hodin.

Vodík se úplně absorbuje. Po ochlazení se autokláv znovu natlakuje vodíkem a za stejných podmínek jako prve se provádí hydrogenace. Asi po 6 hodinách není již v autoklávu zjištělný žádný tlak vodíku. Do autoklávu se znovu po třetí natlačí vodík a za stejných podmínek se provádí hydrogenace. Po šesti hodinách není v autoklávu opět zjištělný žádný tlak vodíku.

Analýzou roztoku odtahového z autoklávu po dekantaci se zjistí, že došlo k 88% konverzi benzenové nášady na cyklohexan.

#### P ř í k l a d 2

Použije se stejného postupu jako v příkladu 1 a do autoklávu se předloží suspenze práškového hliníku (200 mmolů), chloridu nikelnatého (30 mmolů), natriumaluminiumhydridu (10 mmolů), isopropylaminu (230 mmolů) v celkovém objemu 250 ml toluenu.

Do autoklávu se natlačí 13,7 MPa vodíku, odpojí se hlavní vodíkové potrubí a autokláv se vyhřeje na 160 °C, přičemž dojde k počátečnímu zvýšení tlaku. Pak se autokláv 8 hodin míchá při této teplotě. Po ochlazení je výsledný tlak asi 2 MPa. Po vyrovnání tlaku v autoklávu s okolím se roztok dekantuje. Analýzou roztoku plynovou chromatografií se zjistí, že došlo k 87% konverzi toluenu na metylcyklohexan. Po odtahování metylcyklohexanu se do autoklávu uvede 300 ml toluenu a pracuje se za stejné teploty a tlaku a po stejné reakční dobu jako v prvním pokuse. Zjistí se, že došlo k 76% konverzi na metylcyklohexan.

## P ř í k l a d 3

Do autoklávu se natlačí suspenze tvořená práškovým hliníkem (130 mmol), chloridem kobaltnatým (30 mmol), trietylhliníkem (7 mmol), isopropylaminem (120 mmol) v celkovém objemu 300 ml toluenu.

Autokláv se natlakuje vodíkem na tlak 12,7 MPa a pak vyhřeje na 170 °C, přičemž dojde k počátečnímu vzrůstu tlaku. Autokláv se míchá 8 hodin při této teplotě a pak se ochladí. Zbytkový tlak je 5,9 MPa. Tlak se uvolní a analýzou dekantovaného roztoku plynovou chromatografií se zjistí, že stupeň konverze toluenu na metylcyklohexan je 36 %.

## P ř í k l a d 4

Pracuje se za stejných podmínek jako v příkladu 3, ale za použití práškového hořčíku (150 mmol), chloridu kobaltnatého (30 mmol), natriumaluminiumhydridu (8 mmol) a isopropylaminu (150 mmol). Stupeň konverze toluenu na metylcyklohexan je 35 %.

## P ř í k l a d 5

Do autoklávu používaného v předcházejících příkladech se předloží suspenze tvořená práškovým hliníkem (200 mmol), chloridem kobaltnatým (30 mmol), natriumaluminiumhydridem (10 mmol) a isopropylaminem (230 mmol) v celkovém objemu 250 ml toluenu. Tlak vodíku se upraví na 14,2 MPa a obsah autoklávu se vyhřeje na 170 °C, přičemž dojde k počátečnímu zvýšení tlaku. Autokláv se ponechá za těchto podmínek za míchání po dobu asi 8 hodin. Po ochlazení na teplotu místnosti se zjistí, že došlo k úplné absorpci zavedeného množství vodíku, takže směs v autoklávu již není pod tlakem. Suspenze se vypustí z autoklávu, oddělí se z ní dekantací roztok a tento roztok se analyzuje plynovou chromatografií. Zjistí se, že došlo k úplné hydrogenaci toluenu na metylcyklohexan.

50 ml suspenze, uložené po dobu 20 dnů pod dusíkovou atmosférou, se přidá k 300 ml toluenu a směs se zavěde do autoklávu, který pracuje za stejných podmínek teploty, tlaku a reakční doby, jako jsou podmínky shora uvedené. Dojde ke 40% konverzi toluenu na metylcyklohexan.

## P ř í k l a d 6

Suspenze tvořená práškovitým hliníkem (200 mmol), chloridem nikelnatým (30 mmol), natriumaluminiumhydridem (10 mmol) a isopropylaminem (230 mmol) v celkovém objemu 300 ml benzenu se uvede do autoklávu popsaného v předcházejících příkladech. Tlak vodíku v autoklávu se nastaví na 14,2 MPa a pak se teplota zvýší na 170 °C, přičemž dojde k počátečnímu vzrůstu tlaku. Autokláv se nechá 8 hodin míchat při této teplotě a pak se jeho obsah ochladí na teplotu místnosti. Tlak se uvolní a roztok dekantací se analyzuje plynovou chromatografií. Zjistí se, že došlo k 87% konverzi benzenu na cyklohexan.

K oddělené katalytické směsi se přidá 300 ml benzenu a pracuje se za stejných podmínek tlaku, teploty a po stejnou reakční dobu. Zjistí se, že došlo k 79% konverzi benzenu na cyklohexan.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob hydrogenace benzenu nebo toluenu na cyklohexan nebo metylcyklohexan, vyznačený tím, že se benzen nebo toluen nechá reagovat v přítomnosti katalytického systému, který se skládá z

- a) hliníku nebo hořčíku,
- b) primárního nebo sekundárního aminu, obsahujícího jako organické zbytky  $C_1-C_4$  alkylskupiny nebo cyklohexylskupiny,
- c) halogenidu zvoleného ze skupiny zahrnující halogenidy kobaltu a niklu a
- d) aktivátoru zvoleného ze skupiny zahrnující sodík, natriumhydrid, natriumaluminiumhydrid, trietylhlinitík a dietylhořčík,

přičemž molární poměr b:a je 1 až 1,2, a:c 0,1 až 100, s výhodou 4 až 8, a horní hranice molárního poměru d:a je 0,05.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije katalyzátoru, ve kterém je aminem, tvořícím složku b) katalyzátoru, isopropylamin.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije katalyzátoru, ve kterém je halogenidem kobaltu nebo niklu, tvořícím složku c) katalyzátoru, chlorid kobaltnatý nebo chlorid nikelnatý.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že molární poměr složky c) katalytického systému k hydrogenovanému substrátu je vyšší než  $1:10^6$  a přednostně leží v rozmezí  $1:10^3$  až  $1:10^4$ .