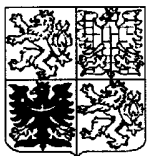


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

287 873

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1996 - 1740**

(22) Přihlášeno: **13.06.1996**

(30) Právo přednosti:
14.06.1995 DE 1995/19521587

(40) Zveřejněno: **15.01.1997**
(Věstník č. 1/1997)

(47) Uděleno: **28.12.2000**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **14.02.2001**
(Věstník č. 2/2001)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:
B 01 J 23/62
B 01 J 21/18
C 07 C 209/36

(73) Majitel patentu:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen,
DE;

(72) Původce vynálezu:

Langer Reinhard Dr., Krefeld, DE;
Buysch Hans Josef Dr., Krefeld, DE;
Pentling Ursula Dr., Duisburg, DE;

(74) Zástupce:

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

(54) Název vynálezu:

Způsob výroby aromatických aminů
hydrogenací v plynné fázi a katalyzátor pro
provádění tohoto způsobu

(57) Anotace:

Způsob spočívá v katalytické hydrogenaci nitroaromátů vodíkem na pevně uspořádaném katalyzátoru v plynné fázi, přičemž jako katalyzátor se použije palladium a olovo na grafitu nebo grafit obsahujícím koksu jako nosiči, který má povrch BET 0,2 až 10 m²/g, přičemž katalyzátor má obsah palladia, vztažený na celkovou hmotnost katalyzátoru, 0,001 až 7 % hmotnostních a obsah olova 0,1 až 50 % hmotnostních, vztaženo na obsah palladia, a pro jeden ekvivalent nitroskupin se na katalyzátor přivádí 30 až 6000 ekvivalentů vodíku.

CZ 287873 B6

Způsob výroby aromatických aminů hydrogenací v plynné fázi a katalyzátor pro provádění tohoto způsobu

5 Oblast techniky

Vynález se týká nového zlepšeného způsobu výroby aminů katalytickou hydrogenací nitroaromátů v plynné fázi, jakož i nového katalyzátoru, vhodného pro tuto výrobu.

10

Dosavadní stav techniky

Aniliny jsou pro odborníky známe jako cenné meziprodukty, například pro výrobu barviv, polyurethanů a produktů pro ochranu rostlin.

15

Pro hydrogenaci nitrobenzenu a jiných nitroaromátů jsou ze stavu techniky známe různé pracovní postupy, které se provádějí na základě velké volné reakční entalpie všechny v reaktorech s integrovaným systémem pro přenos tepla: například hydrogenace v kapalně fázi na suspendovaných katalyzátorech, například za pomoci Pd-katalyzátorů, jak je popsáno v EP 476 404, nebo na fluidizovaných pevných katalyzátorech, jak je například zveřejněno v US 3 136 818, nebo hydrogenací v plynné fázi na pevně uspořádaných katalyzátorech, například na Pd-katalyzátorech na nosiči, jak je popsáno v DE-A 22 44 401, 28 49 002 a 40 390 026.

20

V DE-A 22 44 401 a 28 490 002 jsou popsány palladiové katalyzátory na nosičích z oxidu hlinitého, které jsou provozovány jako stacionární sypané katalyzátory v trubkách tepelného výměníku za normálního tlaku při zatížení méně než 1 g nitrobenzenu (NBz)/ml (Kat) h s nepatrným poměrem vodík-nitrobenzen. Používá se mezi 6 a 11 mol vodíku na jeden mol nitrobenzenu. Katalyzátory se musí regenerovat po době asi 1000 hodin. Způsob se provozuje v oblasti GHSV v rozmezí 600 až 900 h⁻¹.

30

V DE-A 40 39 026 jsou popsány palladiové katalyzátory na grafitových nosičích, které jsou provozovány za podobných podmínek, jako palladiové katalyzátory na oxidu hlinitém. Katalyzátory vykazují při zatížení podstatně pod 1 g (NBz)/ml (Kat) h a při poměru vodík-nitrobenzen 14 až 26 mol ku 1 mol neúplnou konverzi. V kondenzátu se zjistí v rozmezí 1000 až 4000 ppm nitrobenzenu, vztaženo na vytvořený anilin. Dále kolísá selektivita se zřetelem na anilin mezi 99,1 až 99,6 %. Způsob je popsán pro oblast GHSV v rozmezí asi 2000 až 3150 h⁻¹.

35

Jak zvýšení zatížení nitroaromáty, tak také zvýšení poměru vodík-nitroaromáty zvyšuje objemový proud přes lože katalyzátoru a snižuje tím dobu prodlení na kontaktu. Obě opatření by měla tedy vést ke zvýšení průniku nitroaromátů, to znamená k neúplné konverzi.

40

Všeobecnou mírou pro tento plynný proud přes katalyzátorové lože je takzvaná hodinová prostorová rychlost plynu (Gas Hourly Space Velocity) GHSV, udávaná v h⁻¹.

45

Již nepatrné množství nitroaromátů v anilinech vedou ale k podstatnému zabarvení jinak bezbarvých aromatických aminů a proto jsou nežádoucí. Destilační odstraňování nitroaromátů je jak přístrojově, tak také energeticky velmi nákladné.

Při všech uvedených variantách způsobu se musí veliké vznikající reakční teplo z technického reaktoru odvádět pomocí nákladného systému přenosu tepla.

50

Hydrogenační způsob v plynné fázi s jednoduchým adiabatickým ložem katalyzátoru je vzhledem k jednoduchému přístrojovému vybavení s reaktory bez integrovaného systému výměny tepla obzvláště hospodárný. Vysoká exotermie hydrogenace nitroskupin však klade

55

obzvláštní požadavky na katalyzátor, který musí selektivně hydrogenovat v široké teplotní oblasti. Dále se při adiabatickém postupu do směsi eduktů dodatečně přimísí nosič tepla, při hydrogenaci všeobecně vodík, což vede k velmi krátkým dobám prodlení, popřípadě vysokým GHSV. Proto musí být katalyzátor vedle své selektivity v širokém teplotním rozmezí také velmi aktivní, aby se dosáhlo úplné konverze nitrobenzenu také při malém zatížení nitrobenzenem.

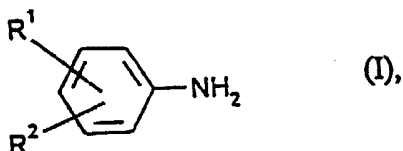
Podstata vynálezu

Úkolem předloženého vynálezu tedy je nalezení katalyzátoru, který je možno zatížit více než známé katalyzátory, to znamená takového, který dává při vysokém GHSV úplnou konverzi a který může pracovat v jednoduchých konstrukcích reaktorů.

Dále je požadováno, aby od najetí katalyzátoru až do jeho dezaktivace bylo dosahováno průběžně vysoké selektivity, čímž se může odstranit drahé a přístrojově nákladné destilační zpracování získaného anilinového kondenzátu.

Bylo zjištěno, že je možno provádět výrobu aromatických aminů katalytickou hydrogenací nitroaromátů v plynné fázi s neočekávaně dlouhými dobami prodlení a při tom s výbornou selektivitou, když se hydrogenace provádí na katalyzátorech na bázi palladia a olova na grafitu nebo grafitickém uhlíku jako nosiči, za přítomnosti velkého přebytku vodíku, přičemž se může upustit od odvádění tepla z katalyzátorového lože pomocí přídavného systému odvodu tepla. To znamená, že stačí jednoduchá adiabatická konstrukce reaktoru, která je známá ze stavu techniky pro velkovýrobní produkce, ale která dosud nemohla být použita pro hydrogenaci nitrobenzenu. Dále je možno na základě průběžně vysoké selektivity vypustit popřípadě nákladné destilační zpracování zkondenzovaného anilinu.

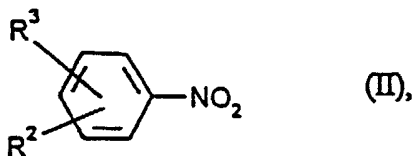
Předmětem předloženého vynálezu tedy je způsob výroby aromatických aminů obecného vzorce I



ve kterém

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

hydrogenací nitroaromátů obecného vzorce II



ve kterém

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

vodíkem na pevně uspořádaném katalyzátoru v plynné fázi, přičemž jako katalyzátor se použije palladium a olovo na grafitu nebo grafit obsahujícím koksu jako nosiči, který má povrch BET 0,2 až 10 m²/g, jehož podstata spočívá v tom, že katalyzátor má obsah palladia, vztažený na celkovou hmotnost katalyzátoru, 0,0001 až 7 % hmotnostních, výhodně 0,1 až 6 % hmotnostních, obzvláště výhodně 0,5 až 5 % hmotnostních a zcela obzvláště výhodně 1,5 až 4 % hmotnostních, a obsah olova 0,1 až 50 % hmotnostních, výhodně 0,2 až 30 % hmotnostních, vztaženo na obsah palladia a pro jeden ekvivalent nitroskupin se na katalyzátor přivádí 30 až 6000 ekvivalentů, výhodně 50 až 3000 ekvivalentů, obzvláště výhodně 80 až 1000 ekvivalentů a zcela obzvláště výhodně 100 až 300 ekvivalentů vodíku.

Předmětem předloženého vynálezu je dále katalyzátor s grafitem nebo grafit obsahujícím koksem jako nosičem, který má povrch BET 0,2 až 10 m²/g, s impregnací naneseným obsahem palladia v rozmezí 0,001 až 7 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru a s obsahem olova 0,1 až 50 % hmotnostních, výhodně 0,2 až 30 % hmotnostních, vztaženo na obsah palladia.

Jako materiál nosiče pro výrobu katalyzátoru se použijí grafit obsahující materiály. Toto jsou grafity samotné, například elektrografit, a koksy, jako je jehličkový koks a petrolkoks. Tyto nosiče mají povrch BET v rozmezí 0,2 až 10 m²/g.

Katalyzátor se vyrobí tak, že se palladium a olovo nanese odděleně nebo společně na nosič v jednom až 50, výhodně dvou až 30, obzvláště výhodně 4 až 10 syticích krocích, mezi kterými probíhá sušení nosiče katalyzátoru v horkém proudu plynu, výhodně proudu vzduchu nebo dusíku. Mezi sycením palladiem a olovem se může provádět redukce palladia, například vodíkem.

Pro výrobu katalyzátorů podle předloženého vynálezu se může postupovat tak, že se na uvedený nosič ve formě tablet, kuliček, protlačovaného granulátu, Raschigových kroužků, Palových kroužků, vozových koleček nebo dlažební struktury o rozměrech 1 až 30 mm, nanese palladium ve formě vhodné soli. K tomu je možno využít více syticích kroků, přičemž po každém sycení se provede sušení. Sušení se provádí v proudu vzduchu při teplotě v rozmezí 30 až 140 °C, výhodně 30 až 60 °C, výhodně za normálního tlaku. Pro sycení nosiče je možno použít vodná a organická rozpouštědla, jakož i jejich směsi. Jako rozpouštědla přicházejí v úvahu například voda, amoniak, jednoduché alkoholy, aminy, ketony, estery, cyklické ethery, halogenované uhlovodíky nebo nitrily. Jako organická rozpouštědla je možno například uvést methylalkohol, ethylalkohol, propylalkohol, izopropylalkohol, methylamin, ethylamin, izopropylamin, aceton, methyl-ethylketon, dioxan, methylenchlorid, acetonitril a srovnatelná rozpouštědla. Vhodné palladiové soli jsou například chlorid palladnatý, dusičnan palladnatý, acetylacetonát palladnatý nebo acetát palladnatý a jejich amin-komplexy. Výhodně se pracuje bez halogenů, toto se týká jak rozpouštědel, tak také použitých kovových solí.

Je možné použít organických a anorganických sloučenin olova. Vhodné organické sloučeniny olova jsou například tetraalkylolovo, výhodně tetraethylolovo. Vhodné soli olova jsou například chlorid olovnatý, dusičnan olovnatý a octan olovnatý. Výhodně se pracuje bez halogenů, toto se týká jak rozpouštědel, tak také použitých kovových solí. Po impregnaci a závěrečném sušení je katalyzátor podle předloženého vynálezu k dispozici.

Před prvním provozním použitím se katalyzátor aktivuje tak, že se zpracuje proudem vodíku při tlaku 0,1 až 1,0 MPa při teplotě v rozmezí 250 až 450 °C, výhodně 300 až 400 °C, po dobu 1 až 50 hodin, výhodně 5 až 30 hodin.

Způsob hydrogenace podle předloženého vynálezu se provádí za tlaku 0,1 až 3,0 MPa, výhodně 0,1 až 1,5 MPa, obzvláště výhodně 0,1 až 0,7 MPa.

Směs eduktů, obsahující nitroaromát a vodík, má před katalyzátorovým ložem teplotu v rozmezí 200 až 400 °C, výhodně 230 až 370 °C a obzvláště výhodně 250 až 350 °C. Maximální teplota

katalyzátoru činí 600 °C, výhodně 550 °C, obzvláště výhodně 500 °C a zcela obzvláště výhodně 460 °C.

5 Katalyzátor podle předloženého vynálezu se může použít v reaktorech bez systému pro odvod tepla.

Obzvláště hodné zřetele jsou podle předloženého vynálezu nepatrné doby prodlení, popřípadě velké GHSV, což dovoluje zatížení katalyzátoru 0,05 až 20 kg, výhodně 0,1 až 10 kg nitroaromátu na litr katalyzátoru za hodinu.

10 Způsob podle předloženého vynálezu se vyznačuje obzvláště nepřítomností takzvané najížděcí fáze katalyzátoru a poskytuje od začátku selektivitu nad 99,7 %, která po krátké době dosáhne 99,9 % a více.

15 Další důležitou výhodou způsobu podle předloženého vynálezu je kvantitativní konverze nitroaromátů, které se překvapivě a neočekávaně dosáhne také při krátkých dobách prodlení, popřípadě vysoké GHSV.

20 Při způsobu podle předloženého vynálezu zreaguje nitroaromát z více než 99,95 %, výhodně z více než 99,99 %, obzvláště výhodně z více než 99,995 % a zcela obzvláště výhodně z více než 99,999 %, čemuž není třeba rozumět v omezujícím smyslu, neboť je možno nastavit libovolný stupeň konverze.

25 Uvedené katalyzátory je možno použít v libovolném reaktoru se stacionárním katalyzátorovým ložem.

Technické provedení způsobu podle předloženého vynálezu je možno popsat následujícím způsobem:

30 Katalyzátor se nachází stacionárně v adiabatickém reaktoru známého provedení (viz například Ullmanns, Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. vydání, díl 3, str. 468–649; Kirk–Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, díl 19 /1982/, str. 880–914), katalyzátorové lože může být ale také rozděleno na více reaktorů, které jsou řazené za sebou nebo paralelně.

35 Toto mohou být například reaktory, které jsou například stavem techniky pro oxidaci methylalkoholu na formaldehyd.

Násyp katalyzátoru je proveden podle stavu techniky na nebo mezi pro plyny prostupné stěny, přičemž je třeba mít na zřeteli dostatečné rozptýlení plynu.

40 Katalyzátor může být namísto v násypu preparován a použit také na náplni, vhodné jako materiál nosiče.

45 Před násypem katalyzátoru se čerstvý nitroaromát nadávkuje do oběhového plynu, který sestává hlavně z recyklovaného a čerstvě přidaného vodíku. Výhodně se však nitroaromát v čerstvém vodíku úplně odpaří a potom se v plynné formě dává do oběhového proudu. Po průchodu přes katalyzátorové lože se produkční plyn ochladí za získání páry, což se provádí pomocí pro odborníky známých tepelných výměníků. Potom se produkční plyn ochladí, aby se aromatický amin a reakční voda odstranily kondenzací z reakční směsi. Zbylý oběhový plyn se, po odpuštění 50 nepatrného množství plynu pro likvidaci plynných komponent v oběhovém plynu, recykluje. Před recyklací se musí oběhový plyn přehřát na vstupní teplotu a k němu se přimísí čerstvý edukt.

55 Provedení postupu jsou principiálního druhu a neměla by působit v omezujícím smyslu nebo zhodnocujícím způsobem.

Způsob podle předloženého vynálezu je vhodný obzvláště pro hydrogenaci nitrobenzenu nebo nitrotoluenu.

- 5 Způsob podle předloženého vynálezu dovoluje velká zatížení katalyzátoru, popřípadě GHSV, která leží nad zatíženími podle stavu techniky. Při tom se také na počátku reakce dosáhne s katalyzátory podle předloženého vynálezu selektivity vyšší než 99,7 % při úplné konverzi.

- 10 Katalyzátory vykazují vyšší, než jsou dosud popsané, selektivity při hydrogenaci nitroaromátů v plynné fázi a dovolují popřípadě vyloučit destilační zpracování kondenzovaného anilinu.

Příklady provedení vynálezu

- 15 GHSV (Gas Hourly Space Velocity) udává hodinovou prostorovou rychlost plynu za normálních podmínek, popřípadě za udaného tlaku, vztaženo na volný objem, který zaujímá násyp katalyzátoru.

Příprava katalyzátoru

- 20 Jako nosný materiál se použije grafitový granulát EG 17 firmy Ringsdorff, který má povrch BET asi 0,4 až 0,8 m²/g. Velikost zrn je v rozmezí 1 až 3 mm.

- 25 Příkladům by nemělo být v žádném případě rozuměno v omezujícím smyslu, podobných výsledků se dosáhne také s jinými grafitovými nebo grafit obsahujícími materiály s nepatrným povrchem BET.

Příprava katalyzátoru probíhá následujícím způsobem:

- 30 Grafitový granulát EG 17 firmy Ringsdorff (granulát 1–3 mm, konstantní hmotnost v setřeseném stavu 650 až 1000 g/l) s nasákavostí 7 ml acetonitrilu na 100 ml nosiče se předloží do otočné nádoby a za otáčení se smísí s roztokem octanu palladnatého v acetonitrilu. Směs se pohybuje až do úplného pojmutí roztoku nosičem. Potom následuje pětiminutové sušení pevné látky v silném proudu vzduchu o teplotě 40 °C. Postupy sycení a sušení se opakují tak často, až se nanese požadované množství palladia.

Potom následuje stejné sycení a sušení s vodnými roztoky trihydrátu octanu olovnatého, dokud se nenanese požadované množství olova.

- 40 Vysušený katalyzátor se potom aktivuje proudem horkého vodíku za normálního tlaku.

Příklad 1

- 45 Katalyzátor 1 (2 % Pd, 0,5 % Pb na EG 17)

2000 g nosiče

9 sycení vždy

9,25 g PdAc₂ ve 140 g acetonitrilu,

- 50 2 sycení vždy

18 g PbAc₂ x 3 H₂O ve 130 g vody

aktivace 20 hodin při 370 °C.

Příklad 2

Katalyzátor 2 (srovnávací bez olova, 2 % Pd na EG 17)

- 5 2000 g nosiče,
9 sycení vždy
9,25 g PdAc₂ ve 140 g acetonitrilu,
aktivace 20 hodin při 370 °C.

10

Příklad 3

- Ve velmi dobře izolovaném reaktoru se umístí 220 ml (219,0 g) katalyzátoru podle příkladu 1 se 2,0 % palladia a 0,5 % olova při výšce násypu 180 mm. Reaktor je na horním konci opatřen odpařovákem a přehřívačem. Pro kontinuální odvod produkčního plynu je na výstup reaktoru
15 připojena dobře izolovaná trubka, kterou je produkt odváděn za účelem kondenzace do systému chladiče se svazkem trubek a spirálového chladiče. Teplota před, a za násypem katalyzátorového lože se měří pomocí posunovatelného termočlásku. Katalyzátor se nejprve zpracuje za přívodu vodíku přes odpařovák a přehřívač za normálního tlaku v reaktoru po dobu
20 10 hodin při teplotě 200 °C. Potom se proud vodíku nastaví na 1620 l/h. Při startovací teplotě 202 °C se pomocí dávkovacího čerpadla přes odpařovák–přehřívač nadávkuje do proudu vodíku 110 g/h nitrobenzen, což odpovídá molárnímu poměru vodík–nitrobenzen 81 : 1. Toto by vedlo při kvantitativní konverzi za adiabatických podmínek k teplotní diferenci mezi plynnými proudy eduktů a produktu asi 200 °C. Po několika hodinách se nastaví teplotní profil v katalyzátorovém
25 loži, který odpovídá ztrátě tepla přes stěnu reaktoru asi 10 %. Zbytek reakčního tepla opouští katalyzátorové lože s produkční směsí. Podle analýzy kondenzátu plynovou chromatografií se získají údaje, uvedené v následující tabulce 1. Po 3000 hodinách provozu nevykazoval katalyzátor žádné známky dezaktivace.

30

Tabulka 1

$$\text{GHSV} = 7460 \text{ h}^{-1}$$

doba provozu h	katalyzátor	nitrobenzen ppm	selektivita %	vstupní teplota °C	maximální teplota °C
6	1	0	99,88	202	385
129		0	99,90	202	385
983	0	99,94	202	386	
1804		0	99,93	202	383
2912		0	99,95	202	384

35

Průběžně vysoká selektivita přes 99,85 dovoluje to, že se může kondenzovaný anilin použít bez dalšího zpracování, popřípadě se může čistota dále zvýšit parciální kondenzací, čímž se může dále snížit obsah nízkovroucích a vysokovroucích součástí na hodnotu nižší než 0,12 %.

40

Tím je možno vypustit cenově náročné destilační zpracování.

Příklad 4

45

(srovnávací příklad s katalyzátorem bez olova)

Analogicky jako je popsáno v příkladě 3, se do toho samého reaktoru nadávkuje 220 ml (223 g) katalyzátoru se 2 % palladia podle příkladu 2. Po analogickém zpracování vodíkem se při

startovací teplotě 201 °C začne s dávkováním nitrobenzenu. Po 40 hodinách se při kvantitativní konverzi dosáhne selektivity anilinu 99,5 %. Po 170 hodinách se zvýší selektivita anilinu na více než 99,6 %. Po 1000 hodinách nevykazuje katalyzátor žádné známky počínající dezaktivace.

- 5 Výsledky pokusu jsou uvedené v následující tabulce 2.

Tabulka 2

$$\text{GHSV} = 7460 \text{ h}^{-1}$$

10

doba provozu h	katalyzátor	nitrobenzen ppm	selektivita %	vstupní teplota °C	maximální teplota °C
40	2	0	99,49	207	376
214		0	99,63	206	375
1004		0	99,73	207	377

Při pokusu bylo zjištěno, že se za jinak stejných podmínek vytvoří při použití tohoto katalyzátoru o více než 400 % více vedlejších produktů, než při použití katalyzátoru podle příkladu 3.

15

Příklad 5

(Srovnávací příklad podle DE 28 49 002)

- 20 Analogicky jako je popsáno v příkladě 3, se do toho samého reaktoru nadávkuje 220 ml katalyzátoru podle DE 28 49 002, příklad 1 o složení 9 g Pd, 9 g V a 3 g Pb na α -oxidu hlinitém (SPH 512 firmy Rhone-Poulenc). Po aktivaci a za stejných podmínek, jaké jsou popsány v příkladě 3, se získají výsledky, uvedené v následující tabulce 3.

25

Tabulka 3

$$\text{GHSV} = 7460 \text{ h}^{-1}$$

doba provozu h	nitrobenzen ppm	selektivita %	vstupní teplota °C	maximální teplota °C
3,5	0	98,8	199	383
90	0	99,1	195	372
160	100	99,6	200	375

30

Katalyzátor vykazuje v olejem termostatovaném trubkovém reaktoru při stejném zatížení nitrobenzenem a při poměru vodík-nitrobenzen 6 : 1 ($\text{GHSV} = 637 \text{ h}^{-1}$) dobu životnosti asi 1000 hodin a selektivitu asi 99,8 % v průměru přes celý reakční cyklus.

- 35 Pro postup s velkým přebytkem vodíku a velkým zatížením nitrobenzenem je tento katalyzátor nevhodný. Selektivita je podstatně nižší než při způsobu podle předloženého vynálezu.

Následující příklady 6 a 7 jsou prováděné s asi 2 litry katalyzátoru 1 v olejem termostatovaných teplovýměnných trubkách z V2A o délce 300 cm, obvyklé pro technické reaktory, a s vnitřním průměrem asi 3 cm, za normálního tlaku.

40

Zatížení činí 0,65 g/ml.h, teplota nosiče tepla je nastavena na 250 °C.

Příklad 6

GHSV = 9707 h⁻¹H₂/NBz = 81/1

5 doba životnosti > 500 h (žádný prostup nitrobenzenu).

Příklad 7

10 (srovnávací příklad s nepatrným přebytkem vodíku)

GHSV = 2131 h⁻¹H₂/NBz = 17/1

15 doba životnosti 108 h (prostup nitrobenzenu > 100 ppm).

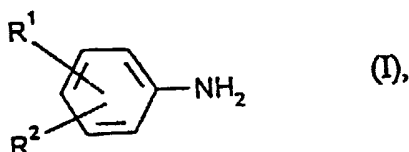
15 Přes podstatně nižší zatížení plynem, popřípadě GHSV, je dezaktivace při tomto pokusu výrazně rychlejší. Pod kritickým poměrem vodíku a nitrobenzenu nastává podstatně vyšší dezaktivace katalyzátoru.

20

PATENTOVÉ NÁROKY

25

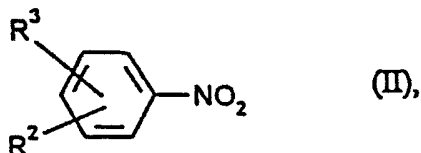
1. Způsob výroby aromatických aminů obecného vzorce I



30 ve kterém

R¹ a R² značí nezávisle na sobě vodíkový atom, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu, přičemž R¹ může dodatečně značit aminoskupinu,

35 hydrogenací nitroaromátů obecného vzorce II



ve kterém

40

R² a R³ značí nezávisle na sobě vodíkový atom, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu, přičemž R³ může dodatečně značit nitroskupinu,

45 vodíkem na pevně uspořádaném katalyzátoru v plynné fázi, přičemž jako katalyzátor se použije palladium a olovo na grafitu nebo grafit obsahujícím koksu jako nosiči, který má povrch BET 0,2 až 10 m²/g, vyznačující se tím, že katalyzátor má obsah palladia, vztažený na celkovou hmotnost katalyzátoru, 0,001 až 7 % hmotnostních a obsah olova 0,1 až 50 %

hmotnostních, vztaženo na obsah palladia a pro jeden ekvivalent nitroskupin se na katalyzátor přivádí 30 až 6000 ekvivalentů vodíku.

- 5 2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se pracuje za tlaku 0,1 až 3,0 MPa.
- 10 3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že plynná směs eduktů, obsahující nitroaromát a vodík, má před katalyzátorem teplotu v rozmezí 200 až 400 °C a maximální teplota katalyzátoru činí 600 °C.
- 15 4. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zatížení katalyzátoru je nařízeno na 0,05 až 20 kg nitroaromátu na jeden litr katalyzátoru za hodinu.
5. 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 reaktorech bez systému pro odvod reakčního tepla.
- 20 6. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se hydrogenuje nitrobenzen nebo nitrotoluen.
7. Katalyzátor, obzvláště pro hydrogenaci nitroaromátů, tvořený grafitem nebo grafit obsahujícím koksem jako nosičem, který má povrch BET 0,2 až 10 m²/g s obsahem palladia, naneseného impregnací, 0,001 až 7 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru, a s obsahem olova 0,1 až 50 % hmotnostních, vztaženo na obsah palladia.
- 25 8. Katalyzátor podle nároku 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že palladium je naneseno na nosič v 1 až 50 sytících krocích, mezi kterými se provádí sušení nosiče katalyzátoru proudem horkého plynu.
- 30 9. Katalyzátor podle nároků 7 a 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že katalyzátor je po sycení a před nasazením aktivován proudem vodíku za tlaku 0,1 až 1,0 MPa a při teplotě 250 až 450 °C.

35

Konec dokumentu
