

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

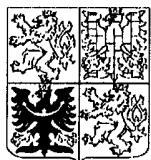
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2658-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20. 08. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.08.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/19633609**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 03. 98**
(Věstník č. 3/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 D 209/82

(71) Přihlašovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen, DE;

(72) Původce:

Buysch Hans-Josef Dr., Krefeld, DE;
Langer Reinhard Dr., Krefeld, DE;
Notheis Ulrich Dr., Dormagen, DE;
Klausener Alexander Dr., Köln, DE;

(74) Zástupce:

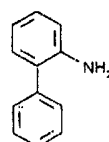
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

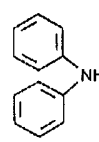
Způsob výroby karbazolu

(57) Anotace:

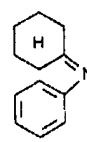
Řešení se týká způsobu výroby karbazolu dehydrogenací sloučenin vzorců IV, IVa, V, VI, VII, VIII, IX a X, za přítomnosti iridiových katalyzátorů nebo iridium obsahujících katalyzátorů na nosičích při teplotě v rozmezí 300°C až 600°C za přítomnosti vodíku.



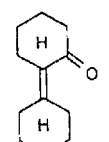
(I)



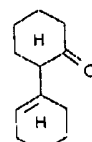
(II)



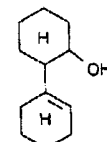
(III)



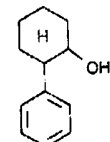
(IV)



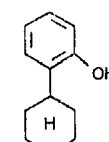
(IVa)



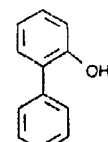
(V)



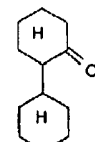
(VI)



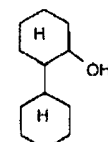
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

PRÍL.
PRŮMYSLU VLASTNICTVÍ
UŘAD
20. VII 97
DOŠLO
0 6 1 4 0 6
2. J.

Způsob výroby karbazolu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby karbazolu dehydrogenací, popřípadě aminační dehydrogenací, za přítomnosti iridi-
ových katalysátorů nebo iridium obsahujících katalysátorů na
nosičích.

Dosavadní stav techniky

Karbazol je výchozí produkt pro výrobu barviv,
polymerů a insekticidů (Ullman's Encykloppedia, 5. Ed.,
Vol. A5, str. 56-60).

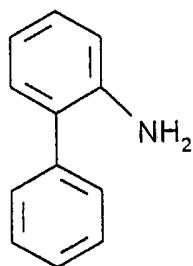
Je známo, že karbazol se může vyrobit dehydrogenací,
popřípadě aminační dehydrogenací, sloučenin dále uvedených
vzorců I až VIII, ve kterých jsou vytvořené již části
karbazolové struktury, za použití platinových katalysátorů.
Podle US 2 921 943 se zde používá platina na oxidu hlini-
tém nebo na oxidu křemičitém jako nosičích. Takovéto
katalysátory vedou při přijatelně vysokých konverších
k dobrým výtěžkům karbazolu, deaktivují se ale již po
krátkém provozu pouze několika desítek hodin také při tak
nizkém zatížení, jako je 0,1 g difenylaminu pro jeden ml
katalysátoru a hodinu (g/ml.h) nebo dokonce při nižším
zatížení. Tak je produktivita katalysátoru, totiž za hodinu
na jeden ml katalysátoru vytvořené množství karbazolu, také
při vysoké konverzi použitého difenylaminu, tak nepatrné, že

jsou pro technické účely potřebná vysoká množství katalysátoru a objemné reaktory. Delší doby prodlení mezi regeneracemi katalysátoru, tedy několik desítek hodin, se dosáhne tehdy, když se jako nosič pro platinový katalysátor zvolí oxid hořečnatý (US 3 041 349) . Ovšem doba životnosti tohoto katalysátoru je často málo delší než celkem asi 150 až 200 hodin (tab. II v US 3 041 349) , neboť po delší době prodlení, než ve výše uvedeném US 2 921 942 , totiž po asi 60, popřípadě 62 hodinách (počítáno podle údajů přiváděného difenylaminu (DPA) v US 3 041 349) mezi dvěma regeneracemi, klesá doba do další regenerace na asi 17 hodin, což nepochybně ukazuje na brzkou úplnou nepoužitelnost tohoto katalysátoru. Také zde činí zatížení katalysátoru pouze asi 0,1 g/ml.h. Katalysátory na basi oxidu chromového podle US 3 085 095 jsou rovněž rychle neupotřebitelné, i když snesou poněkud vyšší zatížení.

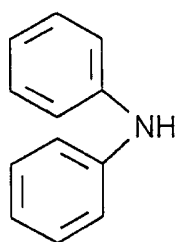
Podstata vynálezu

Úkolem předloženého vynálezu tedy je nalezení katalysátorů, které by při vysokém zatížení poskytovaly dobrou konversi a výtěžky karbazolu a které by měly dlouhé doby prodlení mezi dvěma regeneracemi a obzvláště dlouhou dobu životnosti. Tento úkol může být vyřešen, když se použijí iridiové katalysátory nebo iridium obsahující katalysátory, ve kterých jsou vedle iridia použity jiné kovy skupiny kovů platiny.

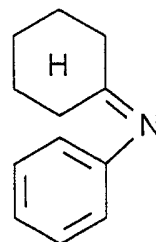
Předmětem předloženého vynálezu tedy je způsob výroby karbazolu dehydrogenací sloučenin vzorců I, II a III



(I)

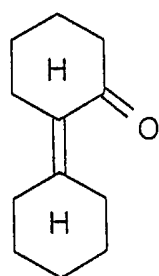


(II)

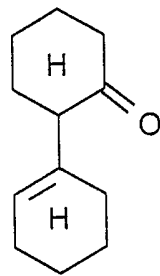


(III)

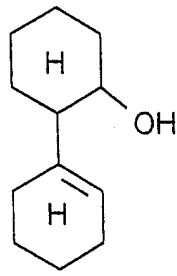
nebo aminační dehydrogenací sloučenin vzorců IV, IVa, V, VI, VII, VIII, IX a X



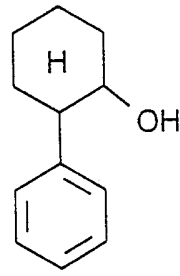
(IV)



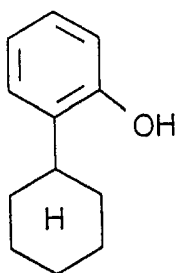
(IVa)



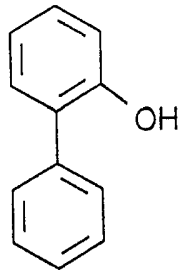
(V)



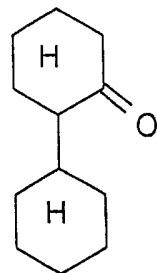
(VI)



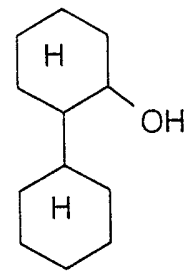
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

při zvýšené teplotě na katalysátoru na basi vzácných kovů, jehož podstata spočívá v tom, že se pracuje na iridiovém

katalysátoru nebo na iridium obsahujícím katalysátoru při teplotě v rozmezí 300 °C až 600 °C za přítomnosti vodíku.

Jako vhodné výchozí produkty pro způsob podle předloženého vynálezu je možno uvést o-fenylanilin (I), difenylamin (II), cyklohexylidenanilin (III; z anilinu a cyklohexanonu vytvořená Schiffova base = anil), o-cyklohexyliden-cyklohexanon (IV; dianon) a jeho tautomer (IVa), o-cyklohexyl-cyklohexanon (IX), o-cyklohexenyl-cyklohexanol (V), o-fenyl-cyklohexanol (VI), o-cyklohexylfenol (VII), o-fenyl-fenol (VIII) a o-cyklohexyl-cyklohexanol (X), výhodně difenylamin, anil, dianon, o-cyklohexylfenol a o-fenyl-fenol, obzvláště výhodně difenylamin.

Katalysátory podle předloženého vynálezu obsahují iridium na nosičích s obsahem iridia 0,01 až 10 % hmotnostních, výhodně 0,1 až 6 % hmotnostních, obzvláště výhodně 0,1 až 4 % hmotnostní a zcela obzvláště výhodně 0,1 až 2 % hmotnostní, vztaženo na celkovou hmotnost katalysátoru. Podle předloženého vynálezu se mohou použít iridium obsahující katalysátory na nosičích, které vedle iridia obsahují další kov ze skupiny kovů platiny, výhodně rhodium, palladium nebo platinu, obzvláště výhodně platinu, přičemž suma vzácných kovů činí 0,01 až 10 % hmotnostních, výhodně 0,1 až 6 % hmotnostních, obzvláště výhodně 0,1 až 4 % hmotnostní a zcela obzvláště výhodně 0,1 až 2 % hmotnostní, vztaženo na celkovou hmotnost katalysátoru. Hmotnostní poměr iridia k jinému kovu skupiny platiny činí 0,2 až 5 : 1, výhodně 0,5 až 2 : 1.

Vzácné kovy se nanášejí na nosič o sobě známým způsobem, například nastříkáním jejich rozpustných sloučenin na nosič a zde fixováním pomocí srážení, kalcinace a redukce ve

forě kovů. Pro to vhodné metody jsou pro odborníky známé a jsou například popsány v publikaci P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation over Platin Metals*, Academic Press 1967, str. 25 až 29, nebo P. N. Nylander, *Hydrogenation Methods*, Academic Press, 1985.

Jako rozpustné sloučeniny iridia a jiných kovů skupiny platiny přicházejí v úvahu jednoduché nebo komplexní soli, například halogenidy, dusičnany, octany, acetylacetonáty, karbonylové komplexy, fosfinové nebo fosfitové komplexy, jakož i komplexy s amoniakem a aminy. Pro nanesení na nosič je možno použít mnohá organická rozpouštědla nebo vodu, jakož i jejich směsi. Jako příklady organických rozpouštědel je možno použít nižší alkoholy, nitrily, ketony, chlorované uhlovodíky, estery a amidy. Z uvedených skupin rozpouštědel se používají převážně nižší zástupci svých homologních řad, například s 1 až 4 uhlíkovými atomy. Kvůli bezproblémovému zpracování se upřednostňuje voda před organickými rozpouštědly.

Nosiče se mohou zpracovávat před nebo po nanesení roztoků sloučenin vzácných kovů alkalickými sloučeninami; stejně tak přichází v úvahu zpracování alkalickými sloučeninami jak před redukcí kovové soli, tak také po ní. Pro to vhodné alkalické sloučeniny jsou hydroxidy alkalických kovů nebo kovů alkylických zemin, jako je hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid vápenatý nebo hydroxid barnatý ve vodných roztocích, nebo uhličitany alkalických kovů, jako je uhličitán sodný nebo uhličitán draselný, rovněž ve vodných roztocích. Při tomto zpracování se vzácné kovy vysrážejí známým způsobem jako hydroxidy nebo oxidy a tak se fixují na nosiči. Fixované oxidy, popřípadě hydroxidy, se potom redukují na elementární kov vodíkem. Toto zpracování

vodíkem se může provádět v zásadě v najížděcí fázi způsobu podle předloženého vynálezu; výhodně se ale provádí zvláštní aktivační fáze pro katalysátor, v průběhu které se zpracováním vodíkem převede daný katalysátor do aktivní kovové formy.

Vhodné nosiče pro katalysátory na basi vzácných kovů, používané podle předloženého vynálezu, jsou oxidy a oxid-hydráty prvků ze II. až VIII. skupiny periodické soustavy prvků (Mendělejev). Jako takovéto prvky je možno například uvést hořčík, vápník, baryum, zinek, hliník, galium, lanthan, křemík, cín, titan, zirkon, niob, tantal, cer, železo, kobalt a nikl, výhodně hořčík, vápník, zinek, hliník, křemík, cín, titan, zirkon, niob a cer a obzvláště výhodně hořčík, zinek, hliník, křemík, titan a zirkon. Další použitelné nosiče pro katalysátory, použitelné podle předloženého vynálezu, jsou silikáty, jako je bentonit a montmorillonit, nebo směsné oxidy výše uvedených prvků, jako jsou například oxidy Al(Si, Ti/Zr, Nb/Ta, Mg/Ca, Ca/Si, Mg/Si, Zn/Ti a Al/Ti, které je možno mimo jiné vyrobit mechanickým smísením, společným srážením solí nebo přes kogely ze solí nebo alkoxidů, což je pro odborníky známé (D. A. Ward a kol., Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995), 421 až 433; W. F. Maier a kol., v J. F. Harold a R. M. Laine, Applications of Organometallic Chemistry in the Preparation and Processing of Advanced Materials, Kluwer Academic Publishers 1995, str. 27 až 46).

Při způsobu podle předloženého vynálezu se k výchozí látce vzorce I až X přidá alespoň nepatrné množství vodíku, ačkoliv se podle předloženého vynálezu jedná o dehydrogenaci, popřípadě o aminační dehydrogenaci, při kterých v zásadě vodík vzniká. Toto přidávané množství vodíku činí

0,01 až 300 mol H_2 , výhodně 0,1 až 200 mol H_2 , obzvláště 0,2 až 150 mol H_2 , pro jeden mol dehydrogenované, popřípadě aminačně dehydrogenované sloučeniny.

Zatímco je při tvorbě karbazolu v dehydrogenované sloučenině vzorců I až III dusíková funkce v eduktu již přítomna, musí se v eduktech vzorců IV až X teprve vyrobít výměnou kyslíkové funkce pomocí amoniaku. K tomu potřebná současná vsázka amoniaku činí 1 až 50 mol NH_3 , výhodně 1,5 až 40 mol NH_3 , obzvláště výhodně 2 až 30 mol NH_3 pro mol aminačně dehydrogenované sloučeniny vzorce IV až X .

Dále bylo zjištěno, že při způsobu podle předloženého vynálezu je přítomnost vodíku přípustná, ačkoliv voda není také pro provádění reakce podle předloženého vynálezu potřebná. Množství vody činí proto všeobecně 0 až 10 mol H_2O pro jeden mol dehydrogenované nebo aminačně dehydrogenované sloučeniny vzorce I až X , přičemž spodní hranice nula znamená nepřítomnost vody. Pro případ přítomnosti vody může být tento rozsah 0,05 až 10 mol H_2O , výhodně 0,1 až 8 mol H_2O , obzvláště 0,15 až 5 mol H_2O pro jeden mol sloučeniny I až X .

Způsob podle předloženého vynálezu se provádí při teplotě v rozmezí 300 °C až 600 °C , výhodně 350 °C až 580 °C, obzvláště výhodně 380 °C až 570 °C a za tlaku 0,05 až 1,0 MPa, výhodně 0,07 až 0,8 MPa a obzvláště výhodně 0,08 až 0,5 MPa .

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1 (výroba katalysátoru)

2 l γ - Al_2O_3 (typ SPH 501 firmy Rhone-Poulenc; kuličky o průměru 3 až 4 mm) se nasytí 665 ml vodného roztoku, obsahujícího 8 g Pt a 8 g Ir (32 g H_2PtCl_6 jako 25% roztok a 15,4 g IrCl_4) a usuší se v sušárně po dobu 24 hodin při teplotě 150 °C. Potom se nasytí 665 g vodného roztoku hydroxidu draselného, obsahujícího 34 g KOH a opět se usuší. Katalysátor obsahuje 0,4 % hmotnostních iridia a 0,4 % hmotnostních platiny.

P ř í k l a d 2 (výroba katalysátoru)

Analogicky jako je popsáno v příkladě 1 se vyrobí katalysátor, který neobsahuje žádnou platinu, ale 1,2 % hmotnostních iridia.

P ř í k l a d 3 (srovnávací)

Analogicky jako je popsáno v příkladě 1 se vyrobí katalysátor, který obsahuje 1,2 % hmotnostních platiny.

P ř í k l a d 4

12 ml katalysátoru podle příkladu 1 se naplní do křemenné trubky o průměru 1,6 mm, při teplotě 250 °C se redukuje vodíkem a potom se za normálního tlaku zatíží 0,5 g/ml.h DPA a 100 mol H_2 /mol DPA. Po dlouhou dobu se dosahuje stabilní reakce DPA na karbazol 35 až 45 % při selektivitě mezi 80 a 90 %. Po 1000 hodinách a kontinuálním zvyšování teploty od 350 °C činí konverse DPA při

450 °C bez meziregenerace ještě 38 % při selektivitě 87 %.
Příznaky počínající desaktivace nejsou pozorovány.

P ř í k l a d 5

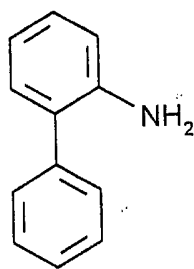
Katalysátor podle příkladu 2 dává za podmínek pří-
kladu 4 konversi DPA 53 % a selektivitu 59 % .

P ř í k l a d 6 (srovnávací)

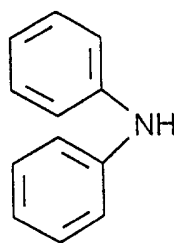
Katalysátor podle příkladu 3 dává za podmínek pří-
kladu 4 konversi DPA 49 % a selektivitu 38 % .

PATENTOVÉ NÁROKY

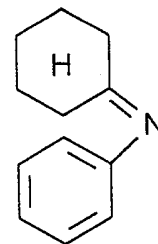
1. Způsob výroby karbazolu dehydrogenací sloučenin vzorců I až III



(I)

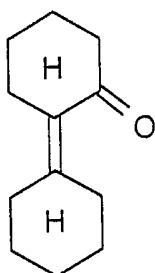


(II)

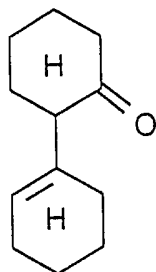


(III)

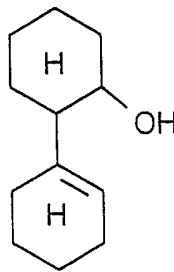
nebo aminační dehydrogenací sloučenin vzorců IV až X



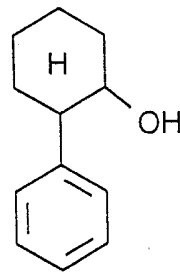
(IV)



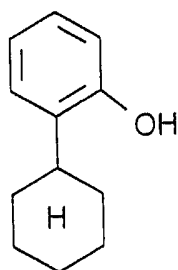
(IVa)



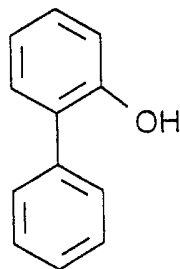
(V)



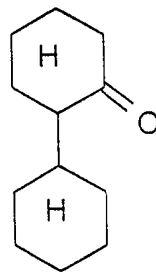
(VI)



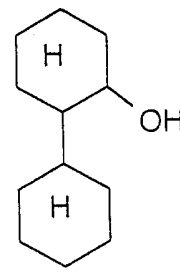
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

při zvýšené teplotě za použití katalysátorů na basi vzácných kovů,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se pracuje s iridiovým katalysátorem nebo iridium obsahujícím katalysátorem při teplotě v rozmezí 300 °C až 600 °C za přítomnosti vodíku.

2. Způsob podle nároku 1 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalysátor obsahuje iridium v množství 0,01 až 10 % hmotnostních, výhodně 0,1 až 6 % hmotnostních, obzvláště 0,1 až 4 % hmotnostní a zcela obzvláště výhodně 0,1 až 2 % hmotnostní, vztaženo na celkovou hmotnost katalysátoru.

3. Způsob podle nároku 1 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalysátorem je iridium obsahující katalysátor, přičemž vedle iridia obsahuje další kov ze skupiny kovů platiny, výhodně rhodium, palladium nebo platinu, obzvláště výhodně platinu, suma vzácných kovů činí 0,01 až 10 % hmotnostních, výhodně 0,1 až 6 % hmotnostních, obzvláště 0,1 až 4 % hmotnostní a obzvláště výhodně 0,1 až 2 % hmotnostní, vztaženo na celkovou hmotnost katalysátoru a hmotnostní poměr iridia k ostatním kovům skupiny platiny činí 0,2 až 5 : 1 , výhodně 0,5 až 2 : 1 .

4. Způsob podle nároku 1 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako dehydrogenovaná nebo aminačně dehydrogenovaná sloučenina použije sloučenina vzorce II, III, IV, VII nebo VIII , výhodně vzorce II .

5. Způsob podle nároku 1 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije 0,01 až 300 mol vodíku, výhodně 0,1 až 200 mol vodíku a obzvláště výhodně 0,2 až 150 mol vodíku pro jeden mol dehydrogenované, popřípadě aminačně dehydrogenované sloučeniny.

6. Způsob podle nároku 1 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se pro případ aminační dehydrogenace použije 1 až 50 mol NH_3 , výhodně 1,5 až 40 mol NH_3 a obzvláště výhodně 2 až 30 mol NH_3 pro jeden mol aminačně dehydrogenované sloučeniny.

7. 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 v rozmezí 350 °C až 580 °C , výhodně 380 °C až 570 °C .

8. 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 v rozmezí 0,05 až 1,0 MPa , výhodně 0,07 až 0,8 MPa a obzvláště výhodně 0,08 až 0,5 MPa .