



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218989 ✓

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 25 11 81

(21) {PV 1291-81}

(51) Int. Cl.³

C 07 C 85/24

C 07 C 87/36

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 06 85

(75)
Autor vynálezu

PAŠEK JOSEF doc. ing. CSc., DVOŘÁK BOHUMÍR ing. CSc., PRAHA,
PEXIDR VÁCLAV ing. CSc., MALÉ KYŠICE, MAREK JAROSLAV ing.,
OSTRAVA, BÍLEK OTAKAR ing., METYLOVICE

(54) Způsob výroby cyklohexylaminu

1

2

Vynález se týká způsobu výroby cyklohexylaminu a řeší otázku kvality cyklohexylaminu a ekonomie výroby. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se hydrogenace provádí s použitím katalyzátoru tvořeného chlazenou vrstvou a adiabatickou vrstvou, které jsou zapojeny za sebou. Rezervní část katalyzátoru je uložena v adiabatické vrstvě. Chlazená vrstva katalyzátoru se chladí přídavkem 3 až 10 molů studeného hydrogenačního plynu na jeden mol anilinu.

Vynález se týká způsobu výroby cyklohexylaminu spolu s menším množstvím dicyklohexylaminu hydrogenací anilinu v plynné fázi na kobaltovém katalyzátoru. Cyklohexylamin se používá především k přípravě velmi rozšířeného urychlovače vulkanizace kaučuku a k přípravě syntetického sladidla.

Cyklohexylamin se průmyslově vyrábí buď hydrogenací anilinu, nebo aminací cyklohexanolu, resp. cyklohexanonu. Vzhledem k tomu, že cena anilinu a cyklohexanolu je stejná, a ostatní náklady jsou při hydrogenaci anilinu nižší než při aminačním procesu, dává se většinou přednost prvnímu postupu.

Anilin je možno hydrogenovat v kapalně i plynné fázi s použitím niklových, kobaltových, rhodiových katalyzátorů. Většinou se anilin hydrogenuje v plynné fázi při teplotách 130 až 200 °C a tlacích 0,1 až 20 MPa. Hydrogenace za vysokého tlaku vyžaduje pro odpaření anilinu nejméně 100 molů vodíku na mol anilinu a spotřebuje mnoho energie nejen na kompresi stechiometrického vodíku, ale též na cirkulaci přebytečného hydrogenačního plynu.

Z hydrogenačních katalyzátorů je pro hydrogenaci anilinu zvláště výhodný kobalt, který poskytuje selektivně cyklohexylamin a jen málo dicyklohexylaminu, který má relativně malé použití. Selektivita katalyzátoru závisí také na nosiči aktivní složky, nosiče kyselé povahy podporují vznik dicyklohexylaminu, bazické nosiče dávají selektivnější katalyzátor. Výhodný katalyzátor pro hydrogenaci anilinu při 140 až 180 °C za tlaku 0,1 až 0,5 MPa se připraví směsením oxidu kobaltnatého-kobaltičitého, uhličitánu kobaltnatého, uhličitánu vápenatého a uhličitánu sodného (čs. pat. 101 478). Při hydrogenaci anilinu za tlaku kolem 0,2 MPa se s tímto katalyzátorem dosahuje nejvyšší reakční rychlost při 20 až 25 molech vodíku, resp. hydrogenačního plynu obsahujícího převážně vodík, na mol anilinu. Tento molární poměr nutně vyžaduje odvod reakčního tepla z reakčního prostoru, aby bylo možno udržet reakční teplotu v přípustných mezích, a proto se používají trubkové reaktory chlazené vroucí vodou nebo cirkulujícím organickým přenáščem tepla.

Katalyzátor se postupně dezaktivuje, pokles aktivity se jen částečně kompenzuje zvyšováním teploty reaktoru. Zvýšení teploty je totiž omezeno hydrogenolýzou za vzniku cyklohexanu asi na 180 °C, přičemž počáteční teplota na čerstvém katalyzátoru je 140 až 150 °C. Zajištění stálého výkonu reaktoru i přes postupující dezaktivaci proto vyžaduje jisté rezervní množství katalyzátoru, které není na počátku, kdy je ještě katalyzátor velmi aktivní, využita. Hydrogenace anilinu má některé specifické rysy, které se připopsaném režimu projevují negativně. Za reakčních podmínek je termodynamicky preferován vznik sekundárního aminu a selektivita procesu na primární

amin má proto velký význam. Ve srovnání s jinými katalytickými procesy, při nichž se obvykle s postupující dezaktivací selektivita zvyšuje, při hydrogenaci anilinu se podíl sekundárního aminu postupně zvyšuje. Také růst teploty podporuje vznik dicyklohexylaminu. Při hydrogenaci anilinu na čerstvém ještě velmi aktivním katalyzátoru působí rezervní podíl katalyzátoru, který pro vlastní hydrogenaci není využit, tvorbu dicyklohexanu.

Jestliže rezerva katalyzátoru není dostatečná, pak po jistém stupni dezaktivace není aromatický amin již plně zhydrogenován a v reakční směsi je pak vedle anilinu přítomen také fenylcyklohexylamin, který se od dicyklohexylaminu špatně separuje a zhoršuje tak kvalitu tohoto vedlejšího produktu.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby cyklohexylaminu hydrogenací anilinu na kobaltovém katalyzátoru v plynné fázi při 130 až 200 °C za tlaku 0,1 až 0,5 MPa při molárním poměru hydrogenačního plynu/anilin 10 až 30 : 1 podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se hydrogenace provádí s použitím kombinace chlazené vrstvy katalyzátoru a adiabatické vrstvy katalyzátoru zapojených za sebou. Rezervní část katalyzátoru, která představuje 30 až 50 % celkového množství, je uložena v adiabatické vrstvě, která je v případě dostatečné aktivity katalyzátoru v chlazené vrstvě obtékána a je zapojena až když obsah anilinu v reakční směsi za chlazenou vrstvou dosáhne 0,2 až 1,5 % hmot.

Způsob výroby cyklohexylaminu podle vynálezu přináší ve srovnání s postupem používajícím pouze chlazený reaktor jisté výhody. Na počátku nasazení katalyzátoru, kdy je jeho aktivita vysoká, stačí anilin proreagovat v chlazené vrstvě a rezervní katalyzátor uložený v adiabatické vrstvě je vyřazen, a proto se nedeaktivuje působením reakční směsi, a proto také neztrácí svou selektivitu a také nepůsobí na tvorbu dicyklohexylaminu a cyklohexanu. Uložení rezervní části katalyzátoru v jednoduchém adiabatickém reaktoru je též investičně levnější, než zvětšování trubkového reaktoru, což má význam zejména při větších výrobních kapacitách, konstrukce velkých trubkových reaktorů je totiž velmi náročná.

Použití adiabatického reaktoru pro proces, který je relativně citlivý na zvýšení teploty, je umožněno specifickými rysy kinetiky hydrogenace anilinu. Ve srovnání s hydrogenací jiných látek (fenol, aldehydy, benzen), u nichž s klesajícím přebytkem vodíku roste reakčních rychlost, u hydrogenace anilinu za podmínek vynálezu se dosahuje maximální rychlosti reakce při 20 až 25 molech vodíku na mol anilinu. Adiabatické zvýšení teploty je tedy menší. Dalším specifickým rysem hydrogenace anilinu je vysoký zdánlivý řád reakce vzhledem k ani-

linu; pro zreagování posledních zbytků anilinu je potřeba velký objem katalyzátoru. Obě jmenované vlastnosti hydrogenace anilinu jsou příznivé pro sériové zapojení adiabatického reaktoru, naprosto však neumožňují použití samotného adiabatického reaktoru. V adiabatické vrstvě vzroste teplota na každé procento zreagovaného anilinu přibližně o 2,5 K a může zde proto zreagovat nejvýše 15 % anilinu. Tento relativně malý podíl konverze však vyžaduje kolem poloviny celkového množství katalyzátoru. Výhodné je, aby podíl konverze anilinu v adiabatické vrstvě byl 0,5 až 10 %. Je-li výstupní teplota reakční směsi z chlazené vrstvy (trubkového reaktoru) příliš vysoká 160 až 170 °C a obsah anilinu stoupne na 3 až 5 %, je výhodné směs ochladit o 5 až 20 K přidáním studeného cirkulujícího hydrogenačního plynu v množství 3 až 10 molů, s výhodu 4 až 7 molů, na 1 mol anilinu. V tom případě se v trubkovém reaktoru pracuje s poněkud menším, než optimálním poměrem, v adiabatické části s poněkud vyšším. Vzhledem k tomu, že extrém reakční rychlosti je plochý, nemá to znatelný vliv na výkon reaktoru.

Ekonomické výhody postupu podle vynálezu spočívají ve vyšším výtěžku primárního aminu na anilin, v jisté úspoře katalyzátoru, v lepší kvalitě dicyklohexylaminu a při větších výrobních kapacitách i v úspoře investic.

Způsob podle vynálezu je blíže objasněn pomocí příkladu.

Příklad

Trubkový reaktor o objemu 2,7 m³ je naplněn kobaltovým katalyzátorem připraveným podle čs. pat. 101 478, v sérii zapojený adiabatický reaktor obsahuje 2 m³ téhož katalyzátoru. Do trubkového reaktoru se nastříkuje 1000 kg anilinu za hodinu ve formě plynné směsi s 5000 Nm³ plynu obsahujícího 80 % vodíku, zbytek je inertní plyn a amoniak. Trubkový reaktor je chlazen vodou vroucí pod tlakem při teplotě 140 °C (s čerstvým katalyzátorem) až 170 °C (s deaktivovaným katalyzátorem). Tlak na vstupu do trubkového reaktoru je 0,25 MPa. Po dobu 3000 hodin je adiabatický reaktor reakční směsí obtékán a teprve po průniku nezreagovaného anilinu trubkovým reaktorem se reakční směs propouští také adiabatickým reaktorem. Náplň trubkového reaktoru se vyměňuje jednou za rok, náplň adiabatického reaktoru jednou za dva roky.

Reakční produkt, surový cyklohexylamin obsahuje v průměru o 2 % méně dicyklohexylaminu a o 0,5 % méně cyklohexanu, než produkt při použití samotného trubkového reaktoru. Cena trubkového a adiabatického reaktoru dohromady je jen 70 % ceny trubkového reaktoru se stejným objemem katalyzátoru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby cyklohexylaminu hydrogenací anilinu na kobaltovém katalyzátoru v plynné fázi při 130 až 200 °C za tlaku 0,1 až 0,5 MPa, při molárním poměru hydrogenační plyn/anilin 10 až 30 : 1, vyznačený tím, že se hydrogenace provádí s použitím kombinace chlazené vrstvy katalyzátoru a adiabatické vrstvy katalyzátoru, které jsou zapojeny za sebou, přičemž adiabatická vrstva, která představuje 30 až 50 % celkového množství katalyzátoru, je rezervní a

zapojí se, až když obsah anilinu v reakční směsi za chlazenou vrstvou dosáhne 0,2 až 1,5 % hmot., a když obsah anilinu v reakční směsi za chlazenou vrstvou dosáhne 3 až 5 % hmot., přidává se k reakční směsi před vstupem do adiabatické vrstvy část studeného hydrogenačního plynu v množství 3 až 10 molů na jeden mol původně nastříkovaného anilinu, přičemž do chlazené vrstvy se nastříkuje směs hydrogenačního plynu v molovém poměru s anilinem 15 až 25 : 1.