



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

253798

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 85/24,
C 07 C 87/36

(22) Přihlášeno 24 01 86

(21) PV 516-86

(40) Zveřejněno 12 03 87

(45) Vydáno 15 06 88

(75)

Autor vynálezu

DVOŘÁK BOHUMÍR ing. CSc., PAŠEK JOSEF doc. ing. DrSc., PRAHA,
LUBOJACKÝ JAROMÍR ing., JISTEBNÍK, PAVLAS PAVEL ing., OSTRAVA,
CÍROVÁ ALENA ing., HAMR u Litvínova, ROSENTHAL JAKUB, LITVÍNŮV

(54) Způsob zvýšení selektivity procesu katalytické hydrogenace
anilinu na cyklohexylamin

Způsob zvýšení selektivity procesu katalytické hydrogenace anilinu na cyklohexylamin spočívá v tom, že probíhá v přítomnosti selektivního kobaltového katalyzátoru, jehož obsah niklu a mědi je menší než 0,05 % hmot. a zrno katalyzátoru má tvar kroužků o síle stěny 1,5 až 2,5 mm.

Vynález se týká způsobu zvýšení selektivity procesu katalytické hydrogenace anilinu na cyklohexylamin.

Cyklohexylamin se nejčastěji vyrábí katalytickou hydrogenací anilinu v plynné fázi za přítomnosti nosičových kovových katalyzátorů. V závislosti na reakčních podmínkách, typu použitého kovu a acidobazických vlastnostech zvoleného nosiče se mění složení reakční směsi a tím i selektivita procesu. Zatímco kobaltové katalyzátory poskytují reakční směsi s převládajícím obsahem cyklohexylaminu, niklové katalyzátory preferují vznik sekundárních aminů, to je fenylcyklohexylaminu a především dicyklohexylaminu. Kyselé nosiče jako $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , alumosilikáty a podobně, podporují následnou kondenzaci iminu s aminy a mění tak složení reakční směsi ve prospěch sekundárních aminů.

Jednou z možností zvýšení selektivity procesu je posouvání komplexní termodynamické rovnováhy reakcí, probíhajících při hydrogenaci anilinu, ve prospěch primárního aminu zvětšením koncentrace amoniaku v cirkulující plynné reakční směsi. Tento způsob ovlivnění selektivity je předmětem patentu sov. č. 112 394 (1956). Nevýhodou tohoto postupu je, že se zvyšováním parciálního tlaku amoniaku v reakční směsi klesá reakční rychlost hydrogenace a tím i výkon daného zařízení.

Pro výrobu cyklohexylaminu je selektivní katalyzátor, jehož složení a použití je popsáno v čs. patentech 101 477 a 101 478. Prekurzorem aktivní složky tohoto, ale i jiných kobaltových katalyzátorů, jsou oxidy $\text{-Co}_3\text{O}_4$ a CoO , dále hydroxid, uhličitán, nebo uhličitán dihydroxid kobaltnatý. Podrobným studiem vlastností kobaltových katalyzátorů jsme zjistili, že nečistoty obsažené v surovinách pro jejich výrobu mohou ovlivňovat selektivitu hydrogenace anilinu na cyklohexylamin a že kvalita a množství nežádoucích nečistot záleží na původu nebo technologickém postupu výroby výchozí kobaltové suroviny.

Uvedený nedostatek odstraňuje navrhovaný způsob zvýšení selektivity procesu hydrogenace anilinu na cyklohexylamin za přítomnosti kobaltového katalyzátoru, jehož podstata spočívá v tom, že katalytická hydrogenace probíhá v přítomnosti selektivního katalyzátoru, jehož obsah niklu a mědi je menší než 0,05 % hmot. a zrno katalyzátoru má tvar kroužků o síle stěny 1,5 až 2,5 mm. Průměr kroužku je výhodné volit v rozmezí 5 až 6 mm. Správnou volbou výchozí suroviny nebo samotného prekurzoru lze obsah nežádoucích příměsí, speciálně niklu a mědi, omezit a tím přispět ke zvýšení selektivity procesu. Dále jsme zjistili, že vedle cíleného výběru surovin na přípravu katalyzátoru lze selektivitu reakce zvýšit užitím katalyzátoru vhodného geometrického tvaru.

Předností popsaného způsobu zlepšení selektivity hydrogenace anilinu je, že ho lze dosáhnout pouze výběrem prekurzoru aktivní složky potřebné kvality a formováním katalyzátorové hmoty do navrženého geometrického tvaru, to je bezezměny složení katalyzátoru užívaného v uvažovaném procesu.

Vliv obsahu niklu v použitém prekurzoru aktivní složky a vliv geometrického tvaru zrna na selektivitu cyklohexylaminového procesu dokládají dále uvedené příklady.

P ř í k l a d 1

Průmyslově používaným katalyzátorem pro selektivní hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin je mechanická směs látek obsahující po aktivaci 45 % hmot. kobaltu, 3 až 4 % hmot. uhličitanu sodného a 51 až 52 % hmot. uhličitanu vápenatého. Prekurzorem aktivní složky je směs oxidu kobaltnato-kobaltitého a uhličitanu dihydroxydikobaltnatého. Vliv proměnného obsahu niklu ve vzorcích uvedeného typu katalyzátoru, stejného složení, sypné hustoty a velikosti zrna na selektivitu procesu dokumentují výsledky shrnuté v tabulce I. Selektivita je charakterizována obsahem dicyklohexylaminu ve vzorcích reakční směsi o vzájemně srovnatelné konverzi. Změna niklu ve vzorcích katalyzátoru byla realizována použitím oxidu kobaltnato-kobaltitého od různých výrobců, s různým stupněm znečištění niklem.

Tabulka I

Vliv NiO na rychlost tvorby dicyklohexylaminu při hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin

Označení katalyzátoru	Konverze (%)	Obsah DCA (hmot. %)	Obsah NiO v katalyzátoru (hmot. %)
K-1	99,58	0,23	0,040
K-2	99,41	0,38	0,076
K-3	99,53	0,59	0,120
K-4	99,48	1,28	0,296

Údaje pro hodnocení selektivity byly získány studiem průběhu reakce v integrálním reaktoru při teplotě chladicí lázně 180 °C, molárním poměru vodík:anilin = 20 a zatížení katalyzátoru 815 g_A l⁻¹ kat h⁻¹. Použitý katalyzátor byl ve formě granulátu o velikosti zrna 1,4 až 1,6 mm.

P ř í k l a d 2

Katalyzátorová hmota stejného složení jako v příkladu 1 byla tvarována do technicky využitelné formy lisováním do tvaru tablet o průměru 5 mm a výšce 5 mm. Z části katalyzátorové hmoty byly lisováním připraveny kroužky o rozměrech 5x1x5 mm. Ze srovnatelných reakčních podmínek, to je při teplotě chladicí lázně 160 °C, molárním poměru vodík:anilin = 20 a konverzi 90 % bylo provedeno porovnání selektivity procesu a získané výsledky jsou shrnuty v tab. II.

Tabulka II

Vliv geometrie zrna kobaltového katalyzátoru na selektivitu procesu hydrogenace anilinu

Katalyzátor forma	vel. zrna (mm)	Konverze (%)	Obsah DCA (hmot. %)	Zatížení katalyzátoru (g _A l ⁻¹ kat h ⁻¹)
tablety	5x5	90	0,32	425
kroužky	5x1x5	90	0,12	880

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob zvýšení selektivity procesu katalytické hydrogenace anilinu na cyklohexylamin v plynné fázi na kobaltovém nosičovém katalyzátoru vyznačující se tím, že katalytická hydrogenace probíhá v přítomnosti selektivního katalyzátoru, jehož obsah niklu a mědi je menší než 0,05 % hmot. a zrno katalyzátoru má tvar kroužků o síle stěny 1,5 až 2,5 mm.