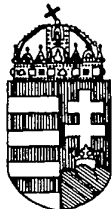


(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLmányi
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

208 301 B

(21) A bejelentés száma: 2993/91
(22) A bejelentés napja: 1991. 09. 17.
(30) Elsőbbségi adatok:
246 281/90 1990. 09. 18. JP

(51) Int. Cl.⁵

C 07 C 211/46
C 07 C 209/36
C 07 B 31/00

(40) A közzététel napja: 1993. 01. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1993. 09. 28. SZKV 93/09

(72) Feltalálók:

Nagata, Teruyuki, Omuta-shi, Fukuoka-ken (JP)
Watanabe, Katsuji, Omuta-shi, Fukuoka-ken (JP)
Kono, Yoshitsugo, Omuta-shi, Fukuoka-ken (JP)
Tamaki, Akihiro, Kurume-shi, Fukuoka-ken (JP)
Kobayashi, Takashi, Omuta-shi, Fukuoka-ken (JP)

(73) Szabadalmaz:

Mitsui Toatsu Chemicals Inc., Tokió (JP)

(74) Képviselő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54)

Eljárás anilin folyamatos előállítására

(57) KIVONAT

A találmány szerinti eljárás anilin folyamatos előállítására szolgál, nitro-benzol hidrogénnel történő hidrogénezése útján, amelynek során legalább 100 olajabszorpciós képességű lipofil szénre leválasztott palládium vagy palládium-platina katalizátort egy anilin oldószerben szuszpendálnak, a reakciót 150–250 °C hőmérsékleten alapvetően vízmentes körülmények kö-

zött végzik, a kapott anilint és vizet a reakciótermékből gőz alakban folyamatosan kidesztillálják, és a nitro-benzol koncentrációját a reakcióelegyben legfeljebb 0,01 tömeg% értéken tartják, és promotorként egy cink-vegyületet adagolnak a reakcióelegyhez, és a hidrogénhez 1–500 ppm szén-monoxidot adagolnak.

A találmány tárgya eljárás anilin folyamatos előállítására nitro-benzol hidrogénezése útján. Az anilin nagyon fontos vegyület mint alapvető nyersanyag uretánok, gumiipari vegyszerek, színezékek, gyógyszerek és hasonlóak számára.

A 2 292 879 számú USA-beli szabadalmi leírás eljárást tár fel, amelyben aromás nitro-vegyületet hidrogéneznek folyadék-fázisban megfelelő aromás amin előállítására. Ebben az eljárásban finomra őrölt hordozón lévő nikkel-, kobalt- vagy réz-katalizátort diszpergálnak egy aromás nitro-vegyület és egy aromás amin keverékében, amely utóbbi a nitro-vegyület hidrogénezési terméke. Ezután hidrogént vezetnek át a keveréken a reakció elvégzéséhez. A fenti szabadalmi leírás ismerteti, hogy a reakció lejártszódása közben a reakcióban képződő vizet az aminnal együtt folyamatosan kidesztillálják a reakcióelegyből, ezáltal a katalizátor aktivitása magas értéken tartható, és hogy a reakcióban az aromás amin használják oldószerként, így viszonylagosan megnövelik ezen amin koncentrációját.

Az 50-15 779 számú japán közrebocsátási irat feltárja, hogy a fenti, USA-beli szabadalmi leírásban ismertetethez hasonló folyadékfázisú reakcióban a kapott, oldószerként használt aromás amin koncentrációja a folyadékfázisban legalább 95 tömeg%, és a reakciót az atmoszferikus nyomáshoz a lehető legközelebb eső nyomáson és a forráspont hőmérsékletén vagy ahhoz közeli hőmérsékleten végzik, így a reakcióban keletkező víz könnyen eltávolítható a rendszerből, és a reaktorból ledesztillált aromás amin termék alkalmasan csekély mértékben tartalmaz nitro-vegyületet.

Nemkívánatos szennyeződések melléktermékként keletkezésének meggátolására a fenti japán közrebocsátási irat javasolja továbbá egy szerves bázis, így alkohol-amin adagolását. Anilin nitro-benzol hidrogénezésével történő előállítása esetén például trietanol-amint adagolnak, azonban a kidesztillált kondenzált anilin még mindig 0,02% vagy annál kevesebb nitro-benzolt és 0,5% vagy annál kevesebb hidrogénezett gyűrűt tartalmazó szennyeződések tartalmaz. A fenti közlemény azt is leírja, hogy trietanol-amin alkalmazása nélkül a szennyezők mennyisége nagyobb, és nehéz a kondenzált anilin-termék anilinrétegének elválasztása a vizes rétegtől. A feltalálók által diatómaföld-nikkel katalizátorral, az 50-15 779 számú japán közrebocsátási irat 1. példájában leírt módszerrel összhangban elvégzett ellenőrző vizsgálat szerint a ledesztillált kondenzált anilinben ténylegesen legalább 0,05% reagálatlan nitro-benzol, és legalább 0,6% hidrogénezett gyűrűs vegyület volt jelen.

Ezen hátrányok kiküszöbölésére szolgáló módszerként két szabadalmi bejelentést tettünk nagy tisztaságú anilin előállítására vonatkozó eljárásokra. Az első eljárásban legalább 100 olajabszorpciós képességű lipofil szénre leválasztott palládium vagy palládium-platina katalizátort egy anilin oldószerben diszpergálunk, majd a reakciót 150-250 °C hőmérsékleten, lényegében vízmentes körülmények között végezzük, a nitro-benzol koncentrációját a reakcióelegyben legfeljebb 0,5 tö-

meg% értéken tartjuk, miközben a kapott anilint és vizet a reakciótermékből gőz alakban folyamatosan kidesztilláljuk (57-1 679 460 számú japán közrebocsátási irat). A nitro-benzol katalitikus hidrogénezése útján nagy tisztaságú anilin folyamatos előállítására szolgáló második eljárás szerint a reakciót alkálifém-hidroxidok, alkálifémkarbonátok, alkálifém-hidrogén-karbonátok, cink-acetát és/vagy cink-nitrát jelenlétében végzik, amelynek során a nitro-benzol koncentrációját az anilin reakcióelegyben legfeljebb 0,5 tömeg% értéken tartják (58-4750 számú japán közrebocsátási irat). Ezek az eljárások nagyobb tisztaságú anilint biztosítanak, mint a hagyományos eljárások, azonban kívánatos az eljárás további javítása.

A találmány feladata eljárás biztosítása nagy tisztaságú anilin előállítására, amellyel a korábban javasolt két módszernél kevesebb szennyezőt tartalmazó anilin állítható elő nagy termelékenységgel.

A kitűzött feladat megoldása olyan eljárás anilin folyamatos előállítására nitro-benzol hidrogénnel történő hidrogénezése útján, amelynek során legalább 100 olajabszorpciós képességű lipofil szénre leválasztott palládium vagy palládium-platina katalizátort egy anilin oldószerben szuszpendáltatunk, a reakciót 150-250 °C hőmérsékleten, alapvetően vízmentes körülmények között végezzük, a kapott anilint és vizet a reakciótermékből gőz alakban folyamatosan kidesztilláljuk. Az eljárás során a nitro-benzol koncentrációját a reakcióelegyben legfeljebb 0,01 tömeg% értéken tartjuk, és promotorként egy cink-vegyületet adagolunk a reakcióelegyhez, és a hidrogénhez 1-500 ppm szén-monoxidot adagolunk.

A találmány szerinti eljárásnak megfelelően hatóssabban gátolható meg hidrogénezett gyűrűt tartalmazó anyagok keletkezése, mint az általunk korábban javasolt két eljárás esetében, és lényegében reagálatlan nitro-benzolt nem tartalmazó anilint állíthatunk elő. Ily módon nagy tisztaságú anilint állíthatunk elő rendkívül nagy termelékenységgel. Ezen túl a találmány szerinti eljárással előállított anilin nyersanyagként alkalmazható például metilén-dianilin (MDA) előállítására további tisztítás nélkül. Magas minőségi követelményeket kielégítő MDA állítható elő anélkül, hogy az MDA előállítására szolgáló eljárás rendszerében reagálatlan nitro-benzol halmozódna fel.

Oldószerként anilint alkalmazó nitro-benzol hidrogénezése útján anilint előállító folyamatos eljárásban kívánatos a reakcióelegyben egy amin nagy koncentrációját fenntartani, mivel a reakció-rendszerből kidesztillált termékekben csökkenthető a reagálatlan nitro-vegyület tartalma. Ezenkívül nagy exoterm hővel járó reakciónál, mint ezen reakció esetében általánosan ajánlott nagy mennyiségű oldószer alkalmazása a reakció hőmérsékletének az oldószer látens hője útján történő szabályozása céljából.

A fenti okoknál fogva előnyösnek tűnik, ha az amin koncentrációját a reakcióelegyben a lehetséges módon 100%-hoz közelítjük, és csökkentjük a nitro-vegyület koncentrációját. Ha azonban a reakció-rendszerben a nitro-vegyület koncentrációjának csökkentése érdeké-

ben csökkentjük a nitro-vegyület egységnyi időre eső betáplálását a reakció kivitelezése közben, ennek megfelelően az egységnyi idő alatt termelt amin mennyisége is csökken, ami a termelés hatékonyságának romlását eredményezi. Egy még fontosabb szempont az, hogy ha egy amin oldószerben csökkentjük a nitro-vegyület koncentrációját, mellékreakcióként könnyen végbemegy egy aromás gyűrű hidrogénezése, ami ilyen szennyeződések, így ciklohexil-amin, ciklohexanon, ciklohexilidén-anilin és ciklohexil-anilin könnyű képződésével jár. Minél kisebb a nitro-vegyület koncentrációja a reakció-rendszerben, annál nagyobb ezen melléktermékek aránya. A nitro-vegyület reakció-rendszerben vett koncentrációjának túlságos csökkentése ezért megnövekedett mennyiségű, hidrogénezett gyűrűt tartalmazó vegyületeket tartalmazó anilin termeléséhez vezet, ami nemkívánatos. Annak érdekében, hogy a kereskedelmi termékekre vonatkozó szabványokat kielégítő, nagy tisztaságú anilint állítsanak elő, olyan komplex tisztítási lépések elvégzése szükséges, mint amelyeket a hagyományos anilin-előállítási eljárások tartalmaznak. Megállapították továbbá, hogy minél kisebb a nitro-vegyületek koncentrációja a reakció-rendszerben, annál gyorsabb a magas olvadáspontú és kátrányszerű anyagok felhalmozódása a reakció során a reakcióelegyben. Ezek a szennyeződések és kátrányszerű anyagok csökkentik a katalizátor aktivitását és élettartamát, ami megnehezíti hosszabb időszakon keresztül folyamatos és gazdaságos reakció elvégzését.

Ezeknek a nehézségeknek a megoldására és az 50–15 779 számú japán közrebocsátási iratban leírt eljárás javítására dolgoztuk ki a fentiekben ismertetett két eljárást.

További kutatásaink során azonban megállapítottuk, hogy a javasolt két eljárás nem elégséges azon célkitűzés elérésére, hogy a desztillált anilin minőségét olyan magas szinten tartsuk, mint amelyet legfeljebb 0,01 tömeg% nitro-vegyület koncentráció jellemez a reakció-rendszerben.

A találmány anilin-előállítási eljárásra irányul nitro-benzol hidrogénezése útján, közelebbről olyan eljárásra irányul, amely az általunk korábban javasolt két módszer további fejlesztésének eredménye.

A találmány lényege eljárás anilin folyamatos előállítására nitro-benzol hidrogénnel történő hidrogénezése útján, amelynek során legalább 100 olajabszorpciós képességű lipofil szénre leválasztott palládium vagy palládium-platina katalizátort egy anilin oldószerben szuszpendáltatunk, a reakciót 150–250 °C hőmérsékleten, alapvetően vízmentes körülmények között végezzük, a kapott anilint és vizet a reakciótermékből gőz alakban folyamatosan kidesztilláljuk, és a nitro-benzol koncentrációját a reakcióelegyben legfeljebb 0,01 tömeg% értéken tartjuk, az eljárás során promotorként egy cink-vegyületet adagolunk a reakcióelegyhez, és a hidrogénhez 1–500 ppm szén-monoxidot adagolunk. A találmány szerinti eljárásban alkalmazott katalizátor palládium vagy palládium-platina katalizátor, amely legalább 100 olajabszorpciós ké-

pességű, pórusmentes, lipofil szénre van leválasztva. Ezen hordozó olajabszorpciós képessége a 32–9320 számú japán közrebocsátási irat definíciója szerint 2–4 savszámú nyers gyapotmagolaj azon tömegrészeinek számát jelenti 100 tömegrész szénre vonatkoztatva, amely gélesedni képes. A kereskedelmi forgalomban kapható, pórusos aktív szén vagy timföld hordozón lévő palládium és/vagy platina katalizátor általában nem szolgáltat jó eredményt a találmány szerinti eljárásban. A találmány szerinti eljáráshoz szükséges hordozó olyan lipofil szén, amelynek olajabszorpciós képessége legalább 100, előnyösen 150–300. Ezenkívül az alkalmas hordozó részecskeátmérője 20–60 µm, fajlagos felülete 50–100 m²/g.

A fent említett fő katalizátort előállíthatjuk a szokásos módon, amely egy palládium- és/vagy platina-vegyület kicsapását tartalmazza a lipofil szénhordozó vizet diszperziójában, amint azt a fenti japán szabadalmi közlemény ismerteti. A lipofil szénre leválasztott palládium vagy palládium és platina koncentrációja előnyösen 0,1–5 tömeg%, még előnyösebben 0,5–1,0 tömeg%. Alkalmazhatunk palládiumot egyedül, azonban ha palládiumot platínával együtt alkalmazunk, az aktivitás és szelektivitás szempontjából különösen nagy hatást érhetünk el. Ez esetben kívánatos, hogy az alkalmazott platina a palládium tömegének 5–20%-át tegye ki. Ezenkívül a fenti japán szabadalmi közleményben ismertetett módon a hordozó egy fém, így vas vagy nikkel oxidjának vagy hidroxidjának kis mennyiségét is tartalmazhatja. A katalizátor koncentrációja a reakcióelegyben általában 0,2–2,0 tömeg%.

A találmány szerinti eljárásban promotorként adagolandó cink-vegyületekre példák a cink-oxid, cink-acetát, cink-oxalát és cink-nitrát.

A reakció-rendszerhez olyan mennyiségű cink-vegyület adagolandó, hogy (a fémre számítva) általában 10–500 ppm, előnyösen 20–200 ppm koncentrációt érjünk el. Ha a cink-vegyületek koncentrációja kisebb a megadott tartománynál, nem észlelhetünk effektust, és ha nagyobb a megadott tartománynál, a nitro-benzolból anilint eredményező fő reakció kedvezőtlen befolyásolása a reagálatlan nitro-benzol mennyiségének növekedését eredményezi.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazhatunk más promotort, így egy alkálifém karbonátját vagy hidrogén-karbonátját. Alkálifémek karbonátjaira és hidrogén-karbonátjaira példa a lítium-karbonát, nátrium-karbonát, kálium-karbonát, rubídium-karbonát, nátrium-hidrogén-karbonát, kálium-hidrogén-karbonát és cézium-hidrogén-karbonát. Előnyös mindenekelőtt a nátrium-karbonát és nátrium-hidrogén-karbonát. Megfigyeltük, hogy ezen karbonátok és hidrogén-karbonátok hatása az, hogy gátolják a reakcióedényben nagy olvadáspontú melléktermék felhalmozódását, és kedvezőek a fő reakció reakciósebessége szempontjából.

A fent említett 50–15 779 számú japán közrebocsátási iratban leírt szerves bázisok a cink-vegyületekkel együtt használva nem fejtettek ki hatást.

A reakció-rendszerhez adagolandó alkálifém-karbonát vagy -hidrogén-karbonát mennyisége (a fémre

számítva) általában 10–500 ppm, előnyösen 20–200 ppm. Ha azok mennyisége nagyobb mint 500 ppm, a nitro-benzolból anilint eredményező fő reakciót kedvezőtlenül befolyásolja. Ezen kedvezőtlen hatástendenciája észrevehetőbb, mint cink-vegyületek esetében.

A találmány szerinti eljárásban a hidrogénhez kevert szén-monoxid mennyisége 1–500 ppm, előnyösen 5–200 ppm, különösen előnyösen 10–100 ppm. Ha ez a mennyiség kisebb, mint 1 ppm, nem észlelhető effektus, és ha a fenti mennyiség nagyobb, mint 500 ppm, ez kedvezőtlenül befolyásolja a hidrogénezési reakciót, és nő a reagálatlan nitro-benzol mennyisége. Az adagolandó szén-monoxid mennyiségét alkalmasan a fő katalizátor és a promotor mennyiségének figyelembevételével határozzuk meg.

Ha a találmány szerinti eljárással állítunk elő anilint, víz jelenléte a reakció-rendszerben csökkenti a katalizátor aktivitását és növeli a melléktermékek mennyiségét. A reakció során képződő vizet ezért folyamatosan el kell távolítani a reakció-rendszerből, és szükséges az, hogy a reakciót lényegében vízmentes körülmények között végezzük. Ennek megfelelően a találmány szerinti eljárásban a reakciót úgy vitelezzük ki, hogy egy adagolónyíláson keresztül kis mennyiségű nitro-benzolt adagolunk a reakcióedénybe, a bevezetett nitro-benzolt pillanatszerűen anilinné és vízzé alakítjuk, és a reakcióterméket gőz állapotban eltávolítjuk a rendszerből.

A reakciótermék ezen eltávolítását elérhetjük úgy, hogy a reakcióterméket majdnem teljes mértékben elpárologtatjuk, amelyhez felhasználjuk a 150–250 °C reakció-hőmérsékleten keletkezett reakcióhő egy részét, amit alkalmasan a hidrogénnyomástól függően választhatunk meg. Ezt követően a gőzt kondenzáltatjuk, és a vizet elválasztjuk az anilintól, majd elkülönítjük a rendszertől. Ennek során kívánatos, hogy az anilin kondenzátum egy részét vezessük vissza a reakcióedénybe, hogy így a reakcióedényben lévő oldat térfogata lényegében állandó legyen a reakció során.

A találmány szerinti eljárásban a hidrogénezést kivitelezhetjük akár atmoszferikus nyomásnál kisebb nyomáson. A hidrogénezés atmoszferikus nyomásnál kisebb nyomáson való kivitelezése azonban viszonylagosan megnöveli a szennyezők mennyiségét, ami kifejeződik a katalizátor rövidebb élettartamában. Ezért a hidrogénezést 0,15–1 MPa, előnyösen 0,3–0,7 MPa nyomáson végezzük.

A reakció-hőmérséklet a 150–250 °C tartományban van. Ha a hőmérséklet alacsonyabb, mint 150 °C, a reakció túl lassú, és az óránkénti termelés csekély. Ezenkívül a reakció során a keletkező víznek a rendszerből történő hatékony eltávolításához 150 °C-os vagy azt meghaladó hőmérséklet szükséges. Ha a hőmérséklet viszont nagyobb, mint 250 °C, megnövekszik a melléktermékek mennyisége.

A találmány szerinti eljárásban a reakciót úgy vitelezzük ki, hogy az anilin oldószert a nitro-benzol nyersanyaggal olyan mennyiségben tápláljuk be, ami lényegében megfelel az anilinné alakítandó nitro-ben-

zolnak, amelynek során a nitro-benzol koncentrációja a reakcióelegyben legfeljebb 0,01 tömeg%, előnyösen legfeljebb 0,005 tömeg% értéken tartható legyen. Ha a reakciót úgy vitelezzük ki, hogy a nitro-benzol koncentrációja a reakcióelegyben nagyobb, mint 0,01 tömeg% (de kisebb, mint 0,5 tömeg%), a desztillált anilin mintegy 50 ppm nitro-benzolt tartalmaz, és színtelen vagy világossárga színű. Ha ezt az anilin-terméket közvetlenül nyersanyagként használjuk metiléndianilin (MDA) előállítására, a kapott MDA enyhén sárgás színezetű, és ha az MDA gyártásából származó anilin felesleget visszanyerjük, és visszavezetjük a folyamatba, akkor a nitro-benzol felhalmozódásra hajlamos ebben a körfolyamatban tartott anilinben. Ezért ha a hidrogénezési reakciót úgy végezhetjük, hogy a termék minősége magas követelményeket kielégítsen, és a nitro-benzol koncentrációja a reakcióelegyben legfeljebb 0,01 tömeg% legyen, az anilin termelékenységét javíthatjuk, az így kapott anilin rendkívül magas minőségi követelményeket kielégítő MDA előállítását biztosítja, és az MDA gyártása során a nitro-benzol felhalmozódása is megakadályozható a körfolyamatban tartott anilinben. Megalapozott az a kijelentés, hogy a fent említett koncepció ipari szempontból előnyös.

A találmányt a következőkben példákkal szemléltetjük.

1. példa

500 g anilint, 0,25 g, 260 olajabszorpciós képességű szénporra 0,8 tömeg% palládium, 0,1 tömeg% platina és 0,8 tömeg% vas leválasztásával kapott hidrogénező katalizátort és 0,05 g cink-acetátot adagolunk be egy egyliteres rozsdamentes acél autoklávba, amely nitro-benzol, katalizátor és hidrogéngáz folyamatos betáplálására alkalmas adagolónyílással, a reagálatlan hidrogéngáz és a termék reakció-rendszerből történő eltávolítására alkalmas ürítőnyílással, hűtővel, keverővel és hőmérővel van ellátva. A belső hőmérsékletet és össznyomást 190–200 °C, illetve 0,5 MPa értéken tartva nitro-benzolt, katalizátort, cink-acetátot és 50 ppm szén-monoxidot tartalmazó hidrogéngázt adagolunk rendre 130 g/óra, 0,033 g/óra, 0,005 g/óra és 90–110 l/óra mennyiségben, és a kapott vizet és anilint a reagálatlan hidrogéngázzal együtt gőzállapotban folyamatosan eltávolítjuk a reakció-rendszerből. Ezt a gőzt ezután az autoklávhoz kapcsolt hűtőbe vezetjük, lehűtjük, amelynek során víz és anilin kondenzál le. Ezen művelet során a hidrogéngáz áramlási sebességét úgy szabályozzuk, hogy a ledesztillált anilin mennyisége megfeleljen az adagolt nitro-benzolból keletkező anilin mennyiségének, azaz állandóan mintegy 500 g értéken tartjuk az autoklávban lévő, főleg anilint tartalmazó folyadékfázis tömegét. Másrészt különböző időpontokban az autoklávból leürítjük (az adagolt nitro-benzol tömegének mintegy 10%-át kitevő) betáplált katalizátor és cink-acetát mennyiségének megfelelő oldatot, hogy a katalizátor és cink-acetát koncentrációját állandó értéken tartsuk. A leürített oldatot szűrjük, és elemezzük a nitro-benzol koncentrációjának és hidrogénezett gyűrűt tartalmazó anyagok, így N-ciklohe-

xil-anilin és hasonló, valamint más melléktermékek mennyiségének meghatározása céljából. A kapott kondenzátumokat két rétegre választva egy szintelen, transzparens anilin-réteget kapunk. Ez az anilin-réteg 4,5% vizet tartalmaz. Gázkromatográfiás és polarográfiás analízis eredményeinek megfelelően szennyezők, így ciklohexanol, ciklohexanon, ciklohexilidén-anilin és nitro-benzol rendre 10 ppm, 20 ppm, 20 ppm és 5 ppm mennyiségben vannak jelen, és az anilin tisztasága legalább 99,99%. A reakcióidő alatt az autoklávban lévő reakcióelegyet adott időpontokban elemezve megállapítható, hogy a nitro-benzol koncentrációja legfeljebb 0,01%. Ezért nincs szükség a nitro-benzol betáplálásának csökkentésére vagy a katalizátor betáplálásának növelésére. Ebben a folyadékfázisban N-ciklohexil-anilin kimutatható, azonban a reakció kezdetétől eltelt 9 óra múlva koncentrációja csupán 0,05%.

2. példa

A reakciót az 1. példában leírt berendezés és eljárás használatával végezzük, azzal a különbséggel, hogy a szén-monoxid koncentrációja a hidrogénben 100 ppm. Ebben az esetben a desztillált anilin-réteg legfeljebb 10 ppm ciklohexanol, legfeljebb 50 ppm ciklohexanon, legfeljebb 20 ppm ciklohexilidén-anilin szennyezőt és legfeljebb 5 ppm nitro-benzolt tartalmaz, és az anilin

tisztasága legalább 99,99%. Továbbá a reakció során az autoklávban lévő folyadékfázisban a nitro-benzol koncentrációja legfeljebb 0,01%, és a reakció kezdete után eltelt 9 óra múlva a N-ciklohexil-anilin koncentrációja csak 0,06%. Ezért nem szükséges a nitro-benzol adagolásának csökkentése és/vagy a katalizátor adagolásának növelése.

1. összehasonlító példa

Az 1. példában leírt berendezés és eljárás alkalmazásával végezzük a reakciót azzal a különbséggel, hogy nem alkalmazunk cink-acetátot. Ebben az esetben a desztillált anilin-réteg 200–400 ppm ciklohexanol, 1300–2200 ppm ciklohexanon, 80–150 ppm ciklohexilidén-anilin és 20 ppm nitro-benzol szennyezőket tartalmaz, és az anilin tisztasága csak 99,58–99,80%. Ezenkívül az autoklávban lévő folyadékfázisban gyorsan képződik N-ciklohexil-anilin, amelynek koncentrációja a reakció kezdetétől eltelt 9 óra múlva 1,7%, bár ebben a folyadékfázisban a nitro-benzol koncentrációja legfeljebb 0,01%.

3–6. példák, 2. és 3. összehasonlító példák

Az 1. példában leírt módon járunk el azzal az eltéréssel, hogy a promotor típusát és mennyiségét, valamint a hidrogénben lévő szén-monoxid-tartalmat változtatjuk. Az eredmények az 1. táblázatban láthatók.

1. táblázat

	A hidrogén CO-tartal- ma (ppm)	Promotor				A reaktor nyomása kg/cm ²	A desztillált anilin szennyezői (ppm)			
		Cink-vegyület		Alkáli fém-hidrogén-kar- bonát			ciklohexa- nol	ciklohexa- non	ciklohexili- dén-anilin	nitro-ben- zol
		fajtája	mennyisége (g)	fajtája	mennyisé- ge (g)					
3. példa	50	cink-ace- tát	0,06	–	–	5	<10	<30	<20	<5
4. példa	50	cink-nitrát	0,05	NaHCO ₃	0,1	5	<10	<50	<20	<5
5. példa	100	cink-oxid	0,07	–	–	6	<10	<20	<20	<10
6. példa	180	cink-acetát	0,10	–	–	6	<10	<20	<20	<10
2. össze- hasonlító példa	0	cink-acetát	0,08	–	–	5	<200	<1000	<100	<20
3. össze- hasonlító példa	500	cink-acetát	0,06	–	–	6	<10	<20	<20	<100

SZABADALMI IGÉNYPONT

Eljárás anilin folyamatos előállítására nitro-benzol hidrogénnel történő hidrogénezése útján, amelynek során legalább 100 olajabszorpciós képességű lipofil szénre leválasztott palládium vagy palládium-platina katalizátort egy anilin oldószerben szuszpendáltunk, a reakciót 150–250 °C hőmérsékleten, vízmentes kö-

rülmények között végezzük, a kapott anilint és vizet a reakciótermékből gőz alakban folyamatosan kidesztilláljuk, és a nitro-benzol koncentrációját a reakcióelegyben legfeljebb 0,01 tömeg% értéken tartjuk, azzal jellemezve, hogy promotorként egy cink-vegyületet adagolunk a reakcióelegyhez, és a hidrogénhez 1–500 ppm szén-monoxidot adagolunk.