

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226 299 ✓

(11)(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 12 82
(21) FV 9570-82

(51, Int. Cl.³

C 07 C 87/36

(40) Zveřejněno 29 07 83
(45) Vydáno 15 04 85

(75)
Autor vynálezu

PAŠEK JOSEF doc. ing. CSc.,
DVOŘÁK BOHUMÍR ing. CSc., PRAHA

(54)

Způsob výroby cyklohexylaminu

Vynález se týká výroby cyklohexylaminu hydrogenací anilinu v plynné fázi. Cyklohexylamin se používá především k výrobě urychlovačů vulkanizace kaučuku.

Cyklohexylamin se vyrábí jednak hydrogenací anilinu, jednak aminací cyklohexanolu resp. cyklohexanonu. Hydrogenací anilinu je možno provádět buď v plynné nebo v kapalné fázi. Hydrogenace v kapalné fázi je u větších kapacit, již ve stovkách tun za rok, méně vhodná než hydrogenace v plynné fázi. Hydrogenace anilinu v plynné fázi se vede za různého tlaku, počínaje atmosférickým, až po tlak desítky MPa. Vzhledem k bodu varu anilinu, který je přibližně stejný jako teplota hydrogenace, vyžaduje hydrogenace za vysokého tlaku velký přebytek vodíku, který se projeví vysokou spotřebou kompresní práce a také rozměrnými výměníky a armaturami.

Při hydrogenaci anilinu vzniká vedle cyklohexylaminu vždy také dicyklohexylamin. V rovnováze obsahuje reakční směs jen 30 % hmot. primárního aminu a 70 % sekundárního aminu. Odbyt pro dicyklohexylamin je obvykle velmi omezený a proto je nutné snížit jeho vznik výběrem selektivního katalyzátoru. Zatímco při použití niklových katalyzátorů se získává směs blízká rovnovážnému složení, na kobaltových katalyzátorech vzniká převážně cyklohexylamin. Na poměr primárního a sekundárního aminu v reakční směsi má také vliv charakter nosiče kovové složky katalyzátoru; kyselý nosiče jako oxid hlinitý, alumosilikát apod. podporují vznik sekundárního aminu. Vhodným katalyzátorem pro selektivní hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin je také rhodium /Fr. pat. 1 241 633, Brit. pat. 881 512/. Podle čs. pat. 101 478 se získá cyklohexylamin ve vyšším než 95% výtěžku hydrogenací anilinu v plynné fázi za tlaku do 2 MPa při 130 až 250°C s použitím kobaltu na uhlíčitěnanu vápenatém s příměsí uhlíčitanu sodného. Ani s tímto kataly-

záturem nelze vznik dicyklohexylaminu úplně potlačit a v průměru ho odpadá kolem 5 % počítáno na primární amin.

Negativním důsledkem vzniku dicyklohexylaminu je současná tvorba amoniaku, který se akumuluje v recyklovaném vodíku a i při použití čistého vodíku /bez inertů/ je nutné část plynů ze systému vypouštět, aby se udržela jistá koncentrace amoniaku. Amoniak totiž snižuje rychlost hydrogenace anilinu. Zpracování odpadní směsi vodíku s amoniakem resp. likvidace tohoto plynného odpadu technologii komplikuje.

Vzhledem k tomu, že vznik sekundárního aminu je vratný, je možné si představit proces, při němž se do hydrogenace totálně recykluje jak dicyklohexylamin, tak amoniak. Měrný výkon reaktoru by však byl v takovém případě velmi nízký a značné by byly i náklady na recykláž velkých kvant dicyklohexylaminu. Jak již bylo uvedeno, chemická rovnováha preferuje vznik sekundárního aminu.

Problém odpadů, tj. dicyklohexylaminu a směsi vodíku s amoniakem řeší způsob výroby cyklohexylaminu hydrogenací anilinu v plynné fázi při 130 až 230°C, tlaku 0,1 až 1 MPa podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se pracuje ve dvou paralelních reakčních sekcích, přičemž v jedné sekci se hydrogenuje anilin a ve druhé sekci se konvertuje dicyklohexylamin na cyklohexylamin, cirkulující hydrogenační plyn se rozděluje mezi první a druhou sekci v poměru 5 : 1 až 20 : 1 a za reakčními sekcemi se oba proudy opět spojují a zpracují společně chlazením na surový cyklohexylamin a hydrogenační plyn, který se recykluje, surový cyklohexylamin se dělí na čistý cyklohexylamin a dicyklohexylamin, který se vrací do druhé reakční sekce.

Výhodou postupu podle vynálezu je to, že na jednom zařízení umožňuje produkovat cyklohexylamin prakticky bez jakýchkoliv odpadů. Dicyklohexylamin a amoniak vznikající při hydrogenaci anilinu jsou konvertovány v paralelním reaktoru na cyklohexylamin. Kromě reaktorů a odpařovačů jsou všechny ostatní části aparatury jako cirkulační kompresor, výměník tepla, chladič, separátor plynu a kapaliny a systém rektifikace společné. Na rozdíl od hydrogenace

anilinu s recyklací amoniaku a dicyklohexylaminu na jediném reaktoru je podle vynálezu recyklované množství sekundárního aminu 5 až 10krát menší a koncentrace amoniaku v plynu 3 až 5krát nižší, což má velký vliv na výkon reaktoru.

Ze surové reakční směsi se rektifikací izoluje čistý cyklohexylamin, event. nezreagovaný anilin a dicyklohexylamin obsahující event. něco anilinu a fenylcyklohexylaminu se nastříkuje do druhé sekce. Z hlediska okruhu hydrogenačního plynu první reakční sekce obohacuje plyn o amoniak, druhá naopak koncentraci amoniaku snižuje. Za ustáleného stavu je koncentrace amoniaku v cirkulujícím hydrogenačním plynu konstantní. Hladinu amoniaku v hydrogenačním plynu je možno v jistých mezích řídit poměrem rozdělení hydrogenačního plynu mezi obě reakční sekce. Jestliže se do druhé sekce vede 20 až 30 % celkového objemu plynů, je koncentrace amoniaku v okruhu relativně nízká, při malém podílu plynů do druhé sekce /pod 10 %/ je koncentrace amoniaku vyšší. Konkrétní hladina koncentrace amoniaku a poměr rozdělení hydrogenačního plynu mezi sekce závisí především na selektivitě katalyzátoru v sekci hydrogenace anilinu.

Jako katalyzátoru pro sekci hydrogenace anilinu je výhodné použít kobaltu, dále niklu na vhodných nosičích, které omezují tvorbu sekundárního aminu. Vhodné vlastnosti má i rhodium. Vhodným selektivním katalyzátorem pro hydrogenaci anilinu je zejména kobalt na bazických nosičích. Katalyzátor ve druhé sekci může být principiálně stejný jako v sekci hydrogenace anilinu, výhodné však je, aby katalyzátor měl vysokou aktivitu pro konverzi dicyklohexylaminu na cyklohexylamin. Tomuto požadavku nejlépe vyhovuje nikl na oxidu hlinitém nebo oxidu chromitém.

Reakční teplota je v obou sekcích prakticky shodná a leží v rozmezí 130 až 230°C. Teplota se mění podél reaktoru v důsledku tepelného zabarvení reakcí a kromě toho je účelné kompenzovat postupnou dezaktivaci katalyzátoru zvyšováním teploty.

Hydrogenace anilinu je exotermní / $H = -210 \text{ kJ mol}^{-1}$ / a proto je vhodné, aby první reakční sekce byla chlazená. Adiabatický

režim první sekce je principiálně možný, vyžaduje však velký přebytek hydrogenačního plynu vůči anilinu /asi 100 mol/mol/, což je méně ekonomické s ohledem na rozměry zařízení a spotřebu kompresní práce na recyklaci hydrogenačního plynu. Konverze dicyklohexylaminu na cyklohexylamin je prakticky bez tepelného zabarvení a může být proto vedena v jednoduchém adiabatickém reaktoru, nebo v reaktoru s malou intenzitou odvodu tepla. Vzhledem k tomu, že konverzi dicyklohexylaminu je vhodné provádět při poměru NH_3 : dicyklohexylamin 5 : 1 až 20 : 1 a vzhledem k obsahu NH_3 v hydrogenačním plynu 5 až 20 %, je souhrnný přebytek plynů tak jako tak velký a proto ani v adiabatickém reaktoru nevadí určitý obsah anilinu nebo fenylcyklohexylaminu v dicyklohexylaminu, při obsahu do 20 % mol aromatických aminů nehrozí nebezpečí přehřátí reakční směsi.

Z uvedeného popisu je zřejmé, že vynález vyžaduje, aby vodík použitý pro hydrogenaci anilinu obsahoval co nejméně inertních plynů. K udržení přípustné hladiny inertů v okruhu hydrogenačního plynu je totiž nutné část plynů odpouštět, čímž se ze systému odnímá potřebný amoniak. Protože jisté množství amoniaku vzniká nevratnou hydrogenolýzou cyklohexylaminu



je možné malé ztráty amoniaku tolerovat avšak obsah inertních plynů N_2 , CH_4 ve vodíku nesmí převyšovat 2 %.

Způsob podle vynálezu je dále blíže ilustrován na dále uvedeném příkladu jeho provedení, pomocí připojeného schematického obrázku.

Příklad

Anilin je v odpařovači 1 odpařován do proudu předehřátého hydrogenačního plynu a směs vstupuje do trubkového reaktoru 2 chlazeného vroucí vodou. Trubkový reaktor byl naplněn kobaltovým katalyzátorem připraveným podle čs. patentu č. 101 478. Na 1 m³ katalyzátoru se nastříkuje 200 kg anilinu za hodinu, poměr hydrogenační plyn : anilin je 20 : 1, teplota v loži katalyzátoru je 150 až 200°C. Dicyklohexylamin izolovaný z reakční směsi obsahující

10 % aromatických aminů je nastříkovan do odpařovače 3, odkud odchází s hydrogenačním plynem do adiabatického reaktoru 4 naplněného katalyzátorem nikl na alumině s obsahem 40 % Ni. Zatížení katalyzátoru je 50 kg surového dicyklohexylaminu na hodinu na 1 m³ katalyzátoru, molární poměr hydrogenační plyn/aminy = 100. Teplota v reaktoru 4 je 160 až 180°C.

Reakční směs z obou reaktorů se spojuje a předává teplo recyklovaným plynům ve výměníku 5 a je dále chlazena vodou v chladiči 6. Kapalná směs aminů se oddělí od plynů 7 a nezreagované plyny jsou komprimovány kompresorem 8 z tlaku 200 kPa na tlak 260 kPa a vrací se do hydrogenace. Před výměníkem 5 se do hydrogenačních plynů přidává čerstvý vodík o koncentraci 99,5 % H₂. Předehřátý hydrogenační plyn /120°C/ se rozděluje mezi první a druhou sekci v poměru 7 : 1 a za těchto podmínek se v okruhu udržuje koncentrace amoniaku 10 % obj.

Z kapalné reakční směsi o složení 0,5 % cyklohexanu, 0,5 % anilinu, 0,2 % fenylcyklohexylaminu, 4,8 % dicyklohexylaminu a 94 % cyklohexylaminu se nejprve na první koloně 9 oddělí přední frakce, tj. především cyklohexan a na druhé koloně 10 se rektifikuje čistý cyklohexylamin. Destilační zbytek obsahující hlavně dicyklohexylamin je recyklován čerpadlem 11 do odpařovače 3. Z odpařovače 3 se občas odpustí malé množství výše vroucích kondenzačních produktů.

PŘEDMĚT VÝNÁLEZU

1. Způsob výroby cyklohexylaminu hydrogenací anilinu v plynné fázi při 130 až 230°C, tlaku 0,1 až 1 MPa s použitím nejméně 98% vodíku vyznačený tím, že se nejprve v první sekci hydrogenuje anilin a ve druhé sekci se konvertuje dicyklohexylamin na cyklohexylamin, cirkulující přebytečný hydrogenační plyn se rozděljuje mezi první a druhou sekci v poměru 5 : 1 až 20 : 1 a za reakčními sekcemi se oba proudy spojují a zpracují se společně chlazením na surový cyklohexylamin a hydrogenační plyn, který se recykluje, surový cyklohexylamin se dělí na čistý cyklohexylamin a dicyklohexylamin, který se vrací do druhé reakční sekce.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se hydrogenace anilinu provádí za použití kobaltového katalyzátoru a konverze dicyklohexylaminu na cyklohexylamin se provádí za použití niklového katalyzátoru.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že hydrogenace anilinu se provádí za současného odvádění reakčního tepla a konverze dicyklohexylaminu na cyklohexylamin se provádí za adiabatických podmínek.

