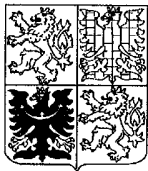


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 26.11.1998

(32) Datum podání prioritní přihlášky: 09.12.1997

(31) Číslo prioritní přihlášky: 1997/19754571

(33) Země priority: DE

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 13.09.2000
(Věstník č. 9/2000)

(86) PCT číslo: PCT/EP98/07629

(87) PCT číslo zveřejnění: WO99/29654

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 2130

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 C 209/72

C 07 C 211/35

(71) Přihlašovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) Původce:

Darsow Gerhard, Krefeld, DE;

Langer Reinhard, Krefeld, DE;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy různých směsí cyklohexylaminu
a dicyklohexylaminu**

(57) Anotace:

Řešení se týká nových způsobů výroby různých směsí substituovaného nebo nesubstituovaného cyklohexylaminu a substituovaného nebo nesubstituovaného dicyklohexylaminu v různých množstvích katalytickou hydrogenací substituovaného nebo nesubstituovaného anilínu při reakční teplotě od 100 do 350°C a tlaku od 1 do 40 MPa, při kterém se jako katalyzátory používají katalyzátory s pevným ložem, které obsahují jako aktivní složky celkem od 0,05 do 10 % hmotnostních Ru a Pd v poměru Ru : Pd = 1 : 30 až 30 : 1 a neobsahují žádné halogenové a sirmé sloučeniny.

CZ 2000 - 2130 A3

~~123 00 PRIMA 2, PÁKOVÁ P~~
~~123 00 PRIMA 2, PÁKOVÁ P~~
~~123 00 PRIMA 2, PÁKOVÁ P~~

Způsob přípravy různých směsí cyklohexylaminu a dicyklohexylaminu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy směsí substituovaného nebo nesubstituovaného cyklohexylaminu a substituovaného nebo nesubstituovaného dicyklohexylaminu v různých poměrech katalytickou hydrogenací substituovaného nebo nesubstituovaného anilínu pomocí vodíku při zvýšené teplotě a zvýšeném tlaku za použití katalyzátorů na nosiči, obsahujícím oxidy, hydroxidy a hydratované oxidy vzácných zemin (SE) a manganu, na které jsou nanесeny Ru a Pd, jejichž podstata spočívá v tom, že neobsahují žádné halogenové nebo sirné sloučeniny. Substituované nebo nesubstituované cyklohexylaminy a dicyklohexylaminy jsou používány k výrobě inhibitorů stárnutí kaučuků a plastů, jako inhibitory koroze ve vodném roztoku a jako meziprodukty pro textilní pomocné látky a činidla pro ochranu zemědělských plodin.

Dosavadní stav techniky

Je známo, že cyklohexylamin může být připraven tlakovou hydrogenací anilínu. Tato hydrogenace je prováděna za použití hlavně katalyzátorů na bázi vzácných kovů, například Ru katalyzátoru, upraveného alkalickým kovem, jak je popsáno v US 3 636 108, kde je dodatečně použit NH_3 a popřípadě rozpouštědlo. Další způsob tlakové hydrogenace anilínu pro získání cyklohexylaminu je popsán v DE-B 1 106 319, ve kterém je rovněž použit Ru katalyzátor. V tomto způsobu je

dicyklohexylamin, vytvořený jako vedlejší produkt, přidáván opět jako výchozí materiál. Avšak v důsledku současného vzniku cyklohexanu způsob dosahuje pouze průměrný výtěžek. Podle EP-A 53 818 jsou nosičové Pd katalyzátory lepší než Ru katalyzátory; zde popisované katalyzátory obsahují přísady, které pocházejí buďto ze skupiny zásaditých sloučenin alkalických kovů, kovů alkalických zemin a kovů vzácných zemin nebo ze skupiny kovů Fe, Ni, Co, Mn, Zn, Cd a Ag. Tyto katalyzátory dovolují redukci substituovaných anilínů k získání příslušných cyklohexylaminů; avšak příslušné dicyklohexylaminy jsou absolutně nepřítomny. Toto se vztahuje podobně na Co katalyzátory, obsahující zásaditou přísadu (GB 969 542) a na Raneyův Co (JP 68/03 180).

V popsáních způsobech tlakové hydrogenace anilínu, vzniká dicyklohexylamin pouze jako vedlejší produkt vedle cyklohexylaminu nebo není tvořen vůbec. Aby bylo možno získat dicyklohexylamin ve větších množstvích, je připravován dalšími způsoby. Tak může být například získán tlakovou hydrogenací difenylaminu použitím Ru/AL₂O₃ katalyzátoru (DE-B 1 106 319 výše). Dicyklohexylamin vzniká také při reakci cyklohexanonu s cyklohexylaminem v přítomnosti Pd na uhlí při tlaku vodíku 0,4 MPa (FR 1 530 477). V těžkopádném způsobu může být dicyklohexylamin izolován z hydrogenačního produktu anilínu na Ni katalyzátoru použitím frakční kondenzace. Ze zbytkové směsi je odstraněna část spoluvytvářené amoniaku a zbývající část je vrácena zpět do reakce (DE-C 805 518).

EP-A 501 265 popisuje způsob přípravy substituovaného nebo nesubstituovaného cyklohexylaminu a substituovaného nebo nesubstituovaného dicyklohexylaminu katalytickou hydrogenací substituovaného nebo nesubstituovaného anilínu

použitím katalyzátoru, obsahujícího Ru, Pd nebo směs obou kovů, který je nanesen na nosiči, obsahujícím kyselinu niobičnou nebo kyselinu tantaličnou nebo směs obou kyselin. EP-A 503 347 popisuje další způsob přípravy substituovaného nebo nesubstituovaného cyklohexylaminu a substituovaného nebo nesubstituovaného dicyklohexylaminu hydrogenací odpovídajícím způsobem substituovaného anilínu za použití katalyzátoru, vytvořeného nejprve úpravou α - nebo τ - Al_2O_3 jako nosiče nejméně jednou sloučeninou kovů vzácných zemin a nejméně jednou sloučeninou manganu a pak zpracováním tohoto katalyzátoru nejméně jednou Pd sloučeninou.

Všechny uvedené katalyzátory a způsoby mají však ještě nevýhody s ohledem na konverzi, selektivitu, životnost katalyzátoru, nezbytnost použití NH_3 a podobně.

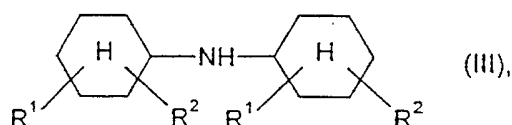
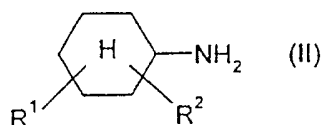
Problémy, které se stále doposud ještě vyskytují navzdory učiněnému pokroku, jsou ukázány v EP 560 127, přihlášeném v roce 1992; zde použité Ru-Pd katalyzátory na alkalických nosičích mohou sice hydrogenovat aromatické aminy při nízkém tlaku, ale je možné pouze malé prosazení od 0,03 do 0,05 g/ml katalyzátoru a hodinu, což vyžaduje velká množství katalyzátoru a velké reaktory; NH_3 musí být přidáván ve velkých množstvích a teploty jsou udržovány v blízkosti 160 °C. Proto se stále ještě dosahuje při dále neúplné konverzi vždy hydrogenolysa, což je patrné na tvorboě benzenu a cyklohexanu; selektivita zůstává za očekáváním a provozní životnost katalyzátorů je významně nižší než například provozní životnost katalyzátoru podle EP 324 983. Začínající desaktivace katalyzátoru je indikována pomalu klesající konverzí.

Podstata vynálezu

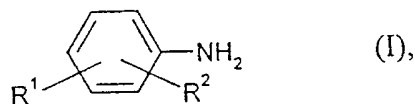
Úkolem předloženého vynálezu je poskytnutí katalyzátorů pro průmyslovou hydrogenaci aromatických aminů k získání cykloalifatických aminů, při kterém by katalyzátory poskytovaly úplnou konverzi při vysokém zatížení katalyzátoru, které by měly vysokou selektivitu s ohledem na tvorbu primárních a sekundárních cykloalifatických aminů, které by měly dlouhou životnost a především které by nevyvolávaly žádnou hydrogenolýzu a methanizaci substrátů.

Bylo zjištěno, že tyto požadavky mohou být splněny, když jsou používány katalyzátory, které obsahují Ru a Pd a jsou výhodně nanášeny na nosičích nebo na SE-Mn-napuštěných nosičích a zásadně neobsahují žádný halogen a síru. Vynález je překvapující tím, že vliv halogenových a sirných sloučenin na katalyticky aktivní Ru ve výše uvedeném smyslu nežádoucí přeaktivace, která způsobuje hydrogenolýzu a methanizaci, nebyl znám. Vynález je také překvapující tím, že zřejmě i malá zbytková množství halogenových a sirných sloučenin, která zůstávají v katalyzátoru po přípravě těchto katalyzátorů z výchozích materiálů, obsahující halogenové a sirné sloučeniny, způsobují tuto nežádoucí vlastnost.

Vynález se týká způsobu přípravy směsí cyklohexylaminů obecného vzorce (II) a dicyklohexylaminů obecného vzorce (III)



v různých poměrech množství katalytickou hydrogenací aromatických aminů obecného vzorce (I)



příčemž ve vzorcích

R^1 a R^2 značí nezávisle na sobě vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými skupinami nebo alkoxy-skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy,

při reakční teplotě od 100 do 350 °C a tlaku od 1 do 40 MPa, jehož podstata spočívá v tom, že se jako katalyzátory použijí katalyzátory s pevným ložem, které obsahují jako aktivní složky celkem od 0,05 do 10 % hmotnostních Ru a Pd v poměru Ru : Pd = 1 : 30 až 30 : 1 a neobsahují žádné halogenové a sirné sloučeniny.

Pro účely vynálezu pojem bez halogenu znamená, že katalyzátor neobsahuje žádný halogen, tedy F, J, Br a obzvláště žádný Cl a proto jsou výhodně připraveny z výchozích materiálů, které neobsahují halogen. Pro účely vynálezu pojem bez sirných sloučenin znamená, že katalyzátory neobsahují žádnou síru a jsou proto výhodně připraveny z výchozích materiálů, které neobsahují sirné sloučeniny. Součet obsahu halogenu a síry všech výchozích materiálů pro přípravu katalyzátoru je proto < 0,8 % hmotnostních, výhodně < 0,3 % hmotnostní, obzvláště výhodně < 0,1 % hmotnostní, se zahrnutím předpokladu naprosté nepřítomnosti halogenu a síry, vztaženo na jejich celkové množství. To znamená, že katalyticky aktivní místa, obzvláště SE-Mn potažení a vzácné

kovy, neobsahují halogenové a sirné sloučeniny.

Výchozí materiály pro přípravu katalyzátorů podle vynálezu jsou proto Ru a Pd sloučeniny bez halogenů a síry a když jsou halogeny a síra přítomny, jsou to SE a Mn sloučeniny nebo sloučeniny s nízkým obsahem halogenů/síry v rozsahu výše uvedených specifikací. Příklady, které mohou být uvedeny, jsou dusičnany, octany nebo organické komplexy s acetylacetonem nebo aminokyselinami.

Nosiče pro katalyzátory podle předloženého vynálezu, jsou jílové zeminy, Al_2O_3 ve svých různých modifikacích (α , κ , n , gama), výhodně gama-modifikace, také nosiče, které jsou jinak obvyklé pro vzácné kovy, např. TiO_2 , křemelina, silikagel, BaCO_3 , CaCO_3 , ZnO , MgO , pemza, ZrO_2 a přirozeně také oxidy nebo hydratované oxidy Mn a Se, výhodně TiO_2 , BaCO_3 , MgO a Al_2O_3 , obzvláště výhodně Al_2O_3 v gama-modifikaci a také oxidy nebo hydratované oxidy Mn a SE. Ve výše uvedeném způsobu jsou však převážně používány Mn a REs pro napouštění jiných nosičů.

Pro účely předkládaného vynálezu se rozumí SE prvky III. vedlejší skupiny periodické tabulky (Mendělejev), například skandium, yttrium, lanthan a lanthanidy. Jako SE je možné použít buďto jeden z uvedených prvků nebo směs jednoho nebo více těchto prvků. Toto je obzvláště důležité proto, že je také možné používat surové směsi SE, které jsou průmyslově dostupné a jsou počátečně obohaceny pouze jedním nebo dvěma SE. Dává se přednost použití jednoho nebo více prvků, vybraných ze skupiny yttrium, lanthan, cer, praseodym, neodym a dysprosium. Obzvláště výhodné je použití ceru a/nebo lanthanu a zcela obzvláště výhodné je použití ceru, popřípadě ve směsi obohacené cerem. Pro aplikaci na nosič

jsou SE a mangan ve formě svých sloučenin, výhodně ve formě oxidů.

K přípravě katalyzátorů se může postupovat tak, že vzácné kovy ve formě vhodných solí, buďto společně nebo v oddělených krocích, nanesou na některý z výše uvedených nosičů ve formě protlačených materiálů, pelet, kuliček nebo granulí, které mají průměr od 1 do 10 mm a se sušením po každé aplikaci.

Sušení je prováděno známým způsobem, například při teplotě 30 °C až 200 °C při sníženém až normálním tlaku (10^{-4} až 0,1 MPa) například použitím vodní vakuové vývěvy. Při přípravě se dává přednost použití vodných roztoků. Je však ale také možné používat nebo spolupoužívat organická rozpouštědla, jako jsou nižší alkoholy, nižší karboxylové kyseliny, nižší nitrily, amidy a laktony s 1 až 6 uhlíkovými atomy, pokud jsou v nich výchozí materiály rozpustné. Vzácné kovy jsou používány v množstvích od 0,05 do 10 % hmotnostních, výhodně od 0,1 do 5 % hmotnostních, přičemž jsou tyto obsahy vztaženy na celkovou hmotnost katalyzátoru.

Ru a Pd jsou přítomny ve hmotnostním poměru od 1 : 30 do 30 : 1, výhodně od 1 : 10 do 10 : 1, obzvláště výhodně od 2 : 8 do 8 : 2. Až do 20 % hmotnostních může být množství Ru a Pd nahrazeno jinými vzácnými kovy, jako jsou Pt, Ir, Rh, Ag a Au.

Jestliže je nosič nejprve napuštěn SE a Mn, může toho být dosaženo například sycením nebo postříkáním nosiče roztoky vhodných solí těchto prvků. Zahřátím při teplotách okolo 200 až 450 °C jsou soli SE a Mn konvertovány na oxidové sloučeniny, které přilnavají a drží na nosiči. Aplikace

sloučenin SE a Mn však může být také provedena spolusrážením směsí SE a Mn hydroxidů na nasycném nosiči použitím sloučenin alkalických kovů, alkalických zemin nebo NH_3 a následujícím vymýváním rozpustných složek vodou. Nosič, který je předem upraven tímto způsobem, je sušen a pak výhodně zahříván po dobu od 1 do 120 hodin při teplotách od 200°C do 450°C , výhodně od 250°C do 430°C , přičemž je možné, aby byla teplota postupně zvyšována v uvedeném rozsahu. Jsou používány například octany nebo dusičnany SE a Mn.

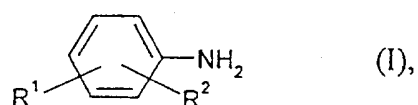
Nosič, který byl preparován tímto způsobem, je následovně napuštěn nebo postříkán roztoky vzácných kovů Ru a Pd. Pro tento účel jsou například používány octany nebo dusičnany. Tato aplikace vzácných kovů může být provedena v jednom kroku použitím rozpuštěných směsí solí nebo postupně použitím roztoků jednotlivých sloučenin. Po každém nanesení by měl být katalyzátor vysušen.

Před použitím jsou katalyzátory výhodně aktivovány vodíkem v reaktoru při teplotě od 80°C do 350°C .

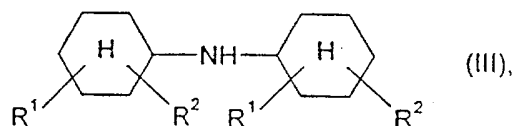
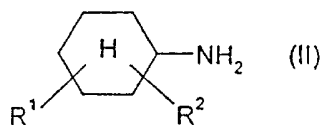
Způsob podle předloženého vynálezu je prováděn při tlacích od 1 do 40 MPa a teplotách od 100°C do 350°C . Způsob může být prováděn diskontinuálně v autoklávu, ale výhodně kontinuálně v plynné fázi nebo ve zkráplěné fázi. Zatížení katalyzátoru je výhodně od 0,1 do 3 g/ml.h, výhodněji od 0,2 do 2,5 g/ml.h, obzvláště výhodně od 0,3 do 2,0 g/ml.h. Přítomný vodík může představovat celkový tlak 1 až 40 MPa, ale je také možné použít směs vodík/inertní plyn (N_2 , CH_4 , Ne, Ar nebo kombinace těchto plynů). Ve všech případech je vodík přítomen v množství, které je dvojnásobkem až stonásobkem, výhodně desetinásobkem až čtyřicetinásobkem množství, které je potřebné pro hydrogenaci.

Jestliže by měla být ze zvláštních důvodů výhodná přítomnost určitého množství NH_3 v reakční směsi, může být bez obtíží zaveden.

Vhodné výchozí materiály jsou nesubstituovaný anilín nebo substituované anilíny obecného vzorce (I),



reakční produkty jsou cyklohexylaminy obecného vzorce (II) nebo dicyklohexylaminy obecného vzorce (III)



ve kterých

R^1 a R^2 značí nezávisle na sobě vodík, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy.

Poměr obou aminů může být měněn v závislosti na teplotě hydrogenace, tak, aby se tvořilo více popřípadě substituovaného cyklohexylaminu se zvyšující se teplotou a opačného efektu se dosahuje se snižující se teplotou.

Způsob podle vynálezu může být prováděn kontinuálně

v plynné fázi nebo zkrápěné fázi za použití katalyzátorů s pevným ložem s nejméně 2-násobným molárním množstvím vodíku na mol výchozího materiálu, procházejícího reaktorem během způsobu. Dává se přednost zpracování ve zkrápěné fázi. Hydrogenační reaktory mohou být jednoduché vysokotlaké trubky z oceli nebo ocelové slitiny, které jsou úplně nebo částečně naplněny tvarovanými tělesy katalyzátorů, přičemž v případě relativně velkých průřezů trubek může být užitečné použití tvarovaných těles na patrech, jako jsou drátěné koše nebo podobná vnitřní zařízení. Kromě toho je také možné použít svazek vysokotlakých trubek ve společném plášti, přičemž jednotlivé trubky jsou opět úplně nebo částečně naplněny tvarovanými tělesy katalyzátoru.

Katalyzátory jsou redukovány vodíkem a tím jsou aktivovány. Toto může být v zásadě prováděno současně s hydrogenací používaného výchozího materiálu, ale v tomto případě je nezbytné delší zdržení ve fázi před tím než katalyzátory dosáhnou svojí plné aktivity a je tím dosažen nejvyšší možný měrný výkon reaktoru. Tato aktivací redukce vodíkem je prováděna v rozsahu teplot 100 °C až 350 °C a v rozsahu tlaků 1 až 40 MPa. V tomto postupu je atmosférický kyslík, který je ze začátku přítomen, úplně odstraněn inertním plynem, jako je dusík, argon, methan nebo ethan před tím než je do inertního plynu přidán vodík v množství 10 až 15 % objemových. Z důvodů snadné využitelnosti je inertní plyn výhodně dusík. Během pevné časové periody, například 24 hodin, je pak podíl inertního plynu stejnoměrně redukován a nakonec je inertní plyn úplně odstraněn, takže aktivace a redukce je prováděna použitím čistého vodíku. Redukce je dokončena, když katalyzátor už dále nespotřebovává žádný vodík a v důsledku toho se již dále netvoří žádná reakční voda.

Používaný substituovaný nebo nesubstituovaný anilín může být zředěn vhodným pro reakci inertním rozpouštědlem, například cyklohexanem nebo cyklohexanolem, v množství 10 až 100 % hmotnostních, výhodně 10 až 40 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost substituovaného nebo nesubstituovaného anilínu. Přidání cyklohexanolu v uvedeném množství, který může být také úplně nebo částečně nahrazen cyklohexanonem nebo fenolem, také umožňuje zachytit amoniak, uvolněný ve způsobu aminace a vytvořit další substituovaný nebo nesubstituovaný cyklohexylamin/dicyklohexylamin. V kontinuálním postupu ve zkrápěné fázi může být užitečné úplně nehydrogenovat používaný substituovaný nebo nesubstituovaný anilín, ale pouze s cílem dosáhnout stupně konverze 80 až 97 %.

Katalyzátory, používané podle vynálezu, vykazují dlouhou provozní životnost: až dosud > 6000 hodin bylo pozorováno v experimentech, které byly zastaveny bez patrného snížení aktivity. Tyto provozní životnosti jsou několikrát vyšší než životnosti, popisované ve výše uvedených patentech EP-A 501 265 a EP-A 503 347.

Reakční směsi, získané po hydrogenaci, neobsahují žádný cyklohexan, pokud nebyl přidán jako rozpouštědlo, takže mohou být dosaženy obzvláště vysoké výtěžky substituovaného nebo nesubstituovaného cyklohexylaminu nebo substituovaného nebo nesubstituovaného dicyklohexylaminu. Hydrogenační směs může být zpracována jednoduchou destilací. Pro toto zpracování může být výhodné, aby nebyl substituovaný nebo nesubstituovaný anilín zreagován až do konce. Neúplně zreagovaný anilín může být vrácen do reakce. Nespotřebované množství vodíku, přidávaného ve 2-násobném až 100-násobném molárním přebytku, může být také vráceno do reakce, přičemž

v tomto případě je větší část nezreagovaného vodíku výhodně regenerována ve vysokotlakovém odlučovači, takže komprese vodíku nemusí být prováděna ještě jednou.

Substituovaný nebo nesubstituovaný cyklohexylamin a substituovaný nebo nesubstituovaný dicyklohexylamin, připravené podle vynálezu, jsou získány s čistotou nejméně 99,9 % hmotnostních po separaci destilací. V této čistotě jsou uvedené sloučeniny všeobecně využitelné pro všechny způsoby dalšího zpracování.

Proměnnost způsobu vynálezu je ukázána silným zvýšením podílu substituovaného nebo nesubstituovaného dicyklohexylaminu ve srovnání se substituovaným nebo nesubstituovaným cyklohexylaminem při zvýšení teploty za jinak stejných podmínek. Takže například podíl substituovaného nebo nesubstituovaného dicyklohexylaminu, získaného v rozsahu teplot od přibližně 240 do 260 °C, je více než 4-násobkem množství, získaného při teplotě 190 °C.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

(Příprava nosiče katalyzátoru)

5,0 l (4,01 kg) technického gama- Al_2O_3 s BET povrchem 310 m^2/g jako kuliček s průměrem od 2 do 5 mm (SPH 501 od firmy Rhone-Poulenc) bylo smícháno s 1,89 l vodného roztoku 248 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 365,5 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ až byl roztok úplně absorbován a pak byl sušen při teplotě 100 °C při sníženém tlaku. Na konci přípravy byl nosič katalyzátoru kalcinován

nejprve po dobu 3 hodin při teplotě 300 °C a následovně po dobu 4 hodin při teplotě 400 °C.

P ř í k l a d 2

4000 g nosiče katalyzátoru, připraveného tak, jak bylo popsáno v příkladu 1, bylo napuštěno 133,3 g $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (48 % hmotnostních Pd) v 1 383 g acetonitrilu, sušeno (3 hodiny, 40 °C, N_2) a redukováno vodíkem při teplotě 100 °C po dobu 3 hodin při tlaku 30 MPa. Potom byl roztok 49 g $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ (32,6 % hmotnostních Ru) v 1 383 g H_2O aplikován stejným způsobem a impregnovaný nosič byl sušen a redukován vodíkem po dobu 3 hodin při teplotě 100 °C při tlaku 30 MPa.

P ř í k l a d 3 (srovnávací)

100 g nosiče, zpracovaného Ce-Mn, z příkladu 1, se nasytí 10,67 g Na_2PdCl_4 (15 % hmotnostních Pd) ve 27 g vody, suší se po dobu 3 hodin při teplotě 100 °C a za tlaku 30 MPa se redukuje vodíkem. Stejným způsobem se potom nasytí 2,00 RuCl_3 (20 % hmotnostních Ru) ve 34 g vody, načež se suší a redukuje výše popsaným způsobem.

P ř í k l a d 4 (srovnávací)

180 g katalyzátorového nosiče, připraveného podle příkladu 1, se nasytí 11,04 g $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ (32,62 % hmotnostních Ru) v 11,7 g vody, suší se a redukuje se po dobu 3 hodin při teplotě 100 °C a tlaku 30,0 MPa jak je uvedeno výše.

P ř í k l a d 5

Stojatá, tepelně izolovaná vysokotlaká trubka z nerezové, vůči kyselinám odolné oceli, která má vnitřní průměr 45 mm a délku 1 m a byla před tím propláchnuta dusíkem bez obsahu kyslíku, byla naplněna 1,4 l katalyzátoru, který byl připraven tak, jak je popsáno v příkladu 2. Trubka byla potom propláchnuta vodíkem, dokud nebyl odstraněn dusík. Tlak vodíku pak byl zvýšen na 30 MPa, reakční teplota byla nastavena na požadovanou hodnotu a byl zahájen nástřik anilínu, který byl zahřát na teplotu 160 °C v elektricky vyhřívaném výměníku tepla, umístěném před vstupem do reakční trubky. 700 g/h anilínu společně s 10 Nm³/h vodíku bylo přečerpáváno přes reakční trubku sestupným způsobem od horní části ke spodní části. Reakční produkt, odcházející z reakční trubky, byl ochlazován na teplotu < 60 °C ve druhém výměníku tepla (vodní chladič) při tlaku vodíku 30 MPa a byl zbaven přebytku vodíku v odlučovači plynů. Po dalším ochlazení na teplotu < 30 °C a snížení tlaku na hodnotu atmosférického tlaku byl produkt analyzován plynovou chromatografií. V rovnovážném stavu reakčních podmínek bylo získáno následující složení produktu jako funkce reakční teploty (údaje v % plochy, ANI = anilín, BEN = benzen, CYH = cyklohexan, CHA = cyklohexylamin, DCHA = dicyklohexylamin, R = zbytek).

Teplota	ANI	BEN	CYH	CHA	DCHA	R	Ztráta BEN/CYH/R
°C	% plochy	% plochy	% plochy	% plochy	% plochy	% plochy	%
190	2.71	-	0.10	80.79	15.17	1.23	1.39
200	0.01	-	0.11	60.02	39.11	0.75	0.86
210	-	-	0.14	54.16	44.87	0.83	0.97
220	-	-	0.26	46.70	52.36	0.68	0.94
230	-	-	0.28	35.51	63.62	0.59	0.87
240	-	-	0.38	29.62	69.25	0.75	1.13
260	-	-	1.31	29.14	68.76	0.79	2.10
280	-	0.05	4.92	36.76	56.67	1.60	4.97
300	-	0.20	8.15	41.31	47.99	2.35	10.70

Různé poměry CHA a DCHA, uváděné ve výše uvedené tabulce, jsou vztaženy na použití čerstvého vodíku. Jestliže je přebytek vodíku a s ním také hlavní část vytvořeného NH_3 vrácena do hydrogenačního systému, je získáno následující, teplotně závislé složení:

Teplota	ANI	BEN	CYH	CHA	DCHA	R	Ztráta BEN/CYH/R
°C	% plochy	% plochy	% plochy	% plochy	% plochy	% plochy	%
190	9.72	-	0.19	63.13	26.19	0.77	0.96
200	4.83	-	0.15	59.25	34.87	0.90	1.05
210	-	-	0.20	53.87	45.22	0.71	0.91
220	-	-	0.19	47.49	51.96	0.36	0.45
230	-	-	0.37	45.01	54.29	0.33	0.70
240	-	-	0.57	42.97	55.95	0.51	1.08

V obou tabulkách jsou podíly benzenu a cyklohexanu a také zbývajících organických sloučenin podle potřeby nízké. Součet produktů, které nemohou být znovu použity (ztráta), je odpovídajícím způsobem také nízký. Analýzy odpadního plynu, obsahujícího H_2 a NH_3 , ukázaly, že nedochází k žádné hydrogenolýze na pentan, butan, propan, ethan a methan v rozsahu teplot až do $240\text{ }^{\circ}\text{C}$. Žádná z těchto látek nemohla být nalezena v odpadním plynu. Při vyšších reakčních teplotách zůstávají tyto látky v rozsahu ppm. Dlouhodobé studie, prováděné v časovém období 2 654 hodin, ukázaly, že aktivita katalyzátoru a selektivita katalyzátoru nepodléhaly žádným změnám.

P ř í k l a d 6 (srovnávací)

Tlaková trubka z nerezové oceli s délkou okolo 60 cm a vnitřním průměrem 1,8 cm byla naplněna 50 ml katalyzátoru, který byl připraven tak, jak je popsáno v příkladu 3, přičemž byl volný objem vyplněn kroužky drátěného pletiva z nerezové oceli a katalyzátor byl podroben úpravě po dobu 24 hodin při teplotě $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ při tlaku 30 MPa. Pomocí čerpadla pak byl anilín dávkován ve zkrápěné fázi v takovém množství, že prostorová rychlost nad katalyzátorem byla $0,5\text{ g anilínu/ml katalyzátoru.h}$. Hydrogenace byla prováděna při tlaku 30 MPa použitím $22\text{ l } H_2/\text{ml katalyzátoru.h}$. Teplota se měnila a byla udržována konstantní po dobu nejméně 24 hodin při každém nastavení. Reakční směs byla analyzována plynovou chromatografií, jako v příkladu 5 .

Teplota	ANI	BEN	CYH	CHA	DCHA	R	Ztráta BEN/CYH/R
°C	% plochy	% plochy	% plochy	% plochy	% plochy	% plochy	%
180	6.1	-	0.10	65.88	32.89	4.77	4.87
220	-	-	0.60	41.17	52.11	6.12	6.72
300	-	18.20	26.50	15.40	18.84	21.06	65.76

Experimentální výsledky ukazují, že v přítomnosti halogenových sloučenin se reakce hydrogenolýzy spouští už při teplotě 180 °C a zvyšuje se prudce při teplotě > 220 °C. Poměr vytvořených uhlovodíků činí :
methan = 5,0 / ethan = 2,4 / propan = 1,4 / butan = 1,2 / pentan = 1,0.

P ř í k l a d 7 (srovnávací)

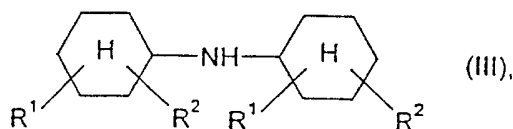
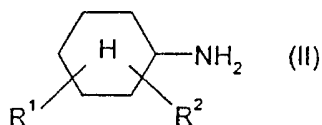
Tlaková trubka z nerezové oceli s délkou 60 cm a vnitřním průměrem 1,8 cm byla naplněna 50 ml katalyzátoru, který byl připraven tak, jak je popsáno v příkladu 4, přičemž byl volný objem vyplněn kroužky drátěného pletiva z nerezové oceli a katalyzátor byl podroben úpravě po dobu 24 hodin při teplotě 180 °C při tlaku 30 MPa. Pomocí čerpadla pak byl anilín dávkován ve zkrápěné fázi v takovém množství, že prostorová rychlost nad katalyzátorem byla 0,5 g anilínu/ml katalyzátoru.h. Hydrogenace byla prováděna při tlaku 30 MPa použitím 22 l H₂/ml katalyzátoru.h. Teplota se měnila a byla udržována konstantní po dobu nejméně 24 hodin při každém nastavení. Reakční směs byla analyzována plynovou chromatografií, jako v příkladu 5 .

Teplota	ANI	BEN	CYH	CHA	DCHA	R	Ztráta BEN/CYH/R
°C	% plochy	% plochy	% plochy	% plochy	% plochy	% plochy	%
180	-	-	0.20	55.16	43.84	0.80	1.00
220	-	-	0.80	35.18	62.12	1.90	2.70
300	-	-	2.20	32.32	16.28	49.20	51.40

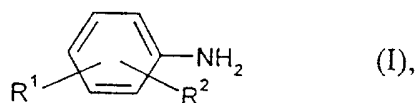
Když katalyzátor obsahuje pouze Ru a žádné ~~Pd~~ Pd, dochází k prudké hydrogenolýzní reakci při reakčních teplotách > 220 °C dokonce i za nepřítomnosti halogenových sloučenin. Z tohoto důvodu je spolupoužití Pd absolutně nezbytné.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy směsí cyklohexylaminů obecného vzorce (II) a dicyklohexylaminů obecného vzorce (III)



v různých poměrech množství katalytickou hydrogenací aromatických aminů obecného vzorce (I)



přičemž ve vzorcích

R^1 a R^2 značí nezávisle na sobě vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými skupinami nebo alkoxy-
skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy,

při reakční teplotě od 100 do 350 °C a tlaku od 1 do 40 MPa,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako katalyzátory použijí katalyzátory s pevným ložem, které obsahují jako aktivní složky celkem od 0,05 do 10 % hmotnostních Ru a Pd v poměru Ru : Pd = 1 : 30 až 30 : 1 a neobsahují žádné halogenové a sirné sloučeniny.

2. Způsob podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e jsou nosiče napuštěny sloučeninami kovů vzácných zemin a manganu, přičemž celkové množství kovů vzácných zemin a manganu, počítané jako kovy a vztažené na celkovou hmotnost katalyzátoru, je od 0,05 do 8 % hmotnostních, výhodně od 0,2 do 5 % hmotnostních a hmotnostní poměr kovů vzácných zemin k manganu je od 5 : 1 do 1 : 5, výhodně od 10 : 9 do 1 : 2 .

3. Způsob podle nároků 1 a 2,
v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e množství Ru a Pd je od 0,1 do 5 % hmotnostních.

4. Způsob podle nároků 1 až 3,
v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e se jako kovy vzácných zemin použijí jeden nebo více kovů ze skupiny yttrium, lanthan, cer, praseodym, neodým a dysprosium, výhodně ze skupiny cer a lanthan, obzvláště přednostně cer.

5. Způsob podle nároků 1 až 4,
v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e látka bez obsahu halogenových a sirných sloučenin znamená, že součet obsahu halogenu a síry výchozích materiálů pro přípravu katalyzátoru je od 0 do 0,8 % hmotnostních, výhodně od 0 do 0,3 % hmotnostních, obzvláště výhodně od 0 do méně než 0,1 % hmotnostních.

6. Způsob podle nároků 1 až 5,
v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e se provádí při tlaku H_2 od 5 do 35 MPa, výhodně při tlacích od 7 do 30 MPa a při teplotách od 150 °C do 300 °C.

7. Způsob podle nároků 1 až 6,
v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e množství H_2 je od
2-násobku do 100-násobku, výhodně od 10-násobku do 40-ná-
sobku množství, které je nezbytné pro hydrogenaci.

8. Způsob podle nároků 1 až 7,
v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e se provádí konti-
nuelně v plynné nebo kapalně fázi, výhodně ve zkrápěné fázi
na katalyzátoru s pevným ložem a že zatížení katalyzátoru je
od 0,1 do 3 g aromatického aminu na ml katalyzátoru za
hodinu, výhodně od 0,2 do 2,5 g/ml.h, obzvláště výhodně od
0,3 do 2 g/ml.h.

9. Způsob podle nároků 1 až 8,
v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e použitý aromatický
amin je anilín.