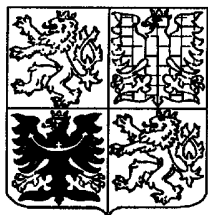


ČESKÁ  
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD  
PRŮMYSLVÉHO  
VLASTNICTVÍ

# ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 07.08.95

(32) 08.08.94

(31) 94/4428018

(33) DE

(40) 15.05.96

(21) 2018-95

(13) A3

6(51)

C 07 C 211/44

C 07 C 211/46

C 07 C 211/47

C 07 C 211/49

C 07 C 209/36

B 01 J 23/44

B 01 J 23/64

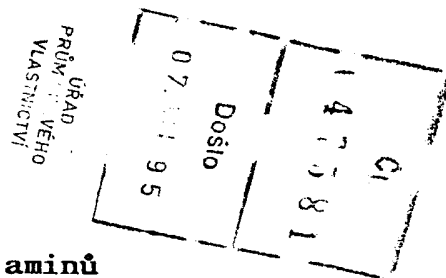
B 01 J 23/62

(71) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) Langer Reinhard dr., Krefeld, DE;  
Buysch Hans Josef dr., Krefeld, DE;  
Pentling Ursula dr., Kempen, DE;  
Wagner Paul dr., Düsseldorf, DE;

(54) Způsob výroby aromatických aminů

(57) Řešení se týká způsobu hydrogenace nitroaromátů na aromatické aminy v plynné fázi na pevném loži umístěném katalysátoru, při kterém se postup provádí adiabaticky. Katalysátory obsahují hydrogenačně aktivní kovy na nosiči, reakce se provádí za tlaku 0,1 až 3,0 MPa, při vstupní teplotě 200 až 400 °C a maximální teplotě katalysátoru 500 °C.



## Způsob výroby aromatických aminů

### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu hydrogenace nitroaromátů na aromatické aminy v plynné fázi na v pevném loži umístěném katalysátoru, při kterém se katalysátoru ani z vnějšku nepřivádí teplo, ani se z něj teplo neodebírá, to znamená, že se postup provádí adiabaticky.

### Dosavadní stav techniky

Aromatické aminy jsou důležité meziprodukty, které musí být k dispozici cenově výhodně ve velikých množstvích. Proto musí být například pro hydrogenaci nitrobenzenu budována zařízení s velmi vysokou kapacitou.

Hydrogenace nitroaromátů je silně exotermní reakce. Tak se například při hydrogenaci nitroxylenu na xylidin uvolňuje asi 488 kJ/mol (117 kcal/mol) a při hydrogenaci nitrobenzenu asi 544 kJ/mol (130 kcal/mol) .

Odvádění a využití reakčního tepla je proto důležitým bodem při provádění způsobu hydrogenace nitroaromátů.

Tak se při stávajících pracovních postupech provozuje katalysátor jako fluidisované, termostabilní lože (US 3 136 818) . Efektivní odvod tepla při tomto pracovním způsobu představuje problém vzhledem k nejednotnému rozlo-

žení doby prodlení (nitrobenzenový zlom) a oděru katalysátoru.

Úzké rozložení doby prodlení a nepatrný oděr katalysátoru jsou možné v reaktorech se stacionárními katalysátory, avšak v takovýchto reaktorech nastávají problémy s termostabilisací katalysátorového lože. Všeobecně se používají termostatisované svazkové trubkové reaktory, které obzvláště u velkých reaktorů mají velmi nákladný chladicí oběh (DE-OS 2 201 528 , DE-OS 3 414 714) . Takovéto reaktory jsou komplexní a vyžadují vysoké investiční náklady. S velikostí stavby rychle vzrůstající problémy ohledně mechanické pevnosti a rovnoměrné termostabilisace katalysátorového lože činí tyto velké agregáty takovéhoho typu nehospodárné.

Jednoduché reaktory, jaké se používají pro v následujícím popsany způsob podle předloženého vynálezu, obsahují pouze násyp katalysátoru a nemají žádný systém pro hospodaření s teplem v reaktoru. Jsou lehce v technickém měřítku přenosné a ve všech velikostech jsou cenově výhodné a robustní. Reakční enthalpie se odráží u tohoto typu reaktoru v teplotní diferenci mezi plynným proudem eduktu a produktem.

Pro silně exotermní hydrogenaci nitroaromátů není dosud popsané použití takovýchto reaktorů, ani nejsou uvedené vhodné katalysátory a vhodný způsob provozu.

GB 1 452 466 se zabývá způsobem hydrogenace nitrobenzenu, při kterém je za isotermický reaktor zařazen adiabatický reaktor. Při tom větší část nitrobenzenu zreaguje v termostatisovaném trubkovém svazkovém reaktoru, pouze hydrogenace zbytkového obsahu nitrobenzenu probíhá při

relativně nízkém přebytku vodíku (nižší než 1 : 30) v adiabatickém reaktoru.

Výhoda úplného vyřazení termostatisovaného reaktoru při čistě adiabatické reakci není uvažována.

DE-AS 1 809 711 se zabývá rovnoměrným vnášením kapalných nitrosloučenin do horkého plynného proudu rozstřikováním, výhodně na zúženém místě bezprostředně před reaktorem. O stavbě reaktoru se tato přihláška nezmiňuje. Z příkladu je však možno odvodit, že přes značný přebytek vodíku alespoň 34 % reakční enthalpie reaktor s produkčním plynem neopouští.

V DE-OS 36 36 984 je popsán způsob souběžné produkce nitroaromátů a dinitroaromátů z odpovídajících uhlovodíků nitrací a jejich následující hydrogenace. Hydrogenace se provádí v plynné fázi při teplotě v rozmezí 176 °C až 343,5 °C. Těžkost této DE-OS spočívá ve využití snížení teploty tání směsí mono-/di-nitrobenzenu a amino-/di-aminobenzenu. Tím je možno využívat jak produkt nitrace, tak také produkt hydrogenace bez krystalizačních problémů také v substanci, tedy bez rozpouštědla. Myšlenka adiabatického vedení reakce tedy není z této DE-OS odvoditelná.

Když by se měly dávat do provozu nová, zlepšená zařízení pro hydrogenaci nitrobenzenu na anilin, je možno vzít v úvahu časopis "Hydrocarbon Processing 59" (díl 59, 1979, sešit 11, str. 136). Z tohoto zveřejnění je možno odvodit, že získávání páry a reakce se při tom provádí v úzkém spojení.

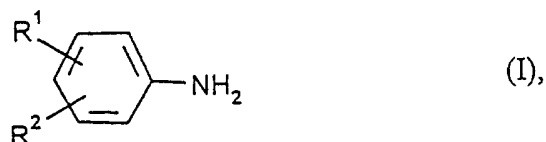
Ve všech výše uváděných zveřejněních se používají měděné katalysátory, které pracují výhradně s nízkým zatížením ( $< 0,1$  g/ml.h) a při nízké úrovni teploty. Z toho resultují nízké prostorové výtěžky za jednotku času.

Vedle uvažovaných měděných katalysátorů jsou popsány různé jiné kontakty pro hydrogenaci nitroaromátů v plynné fázi. Jsou popsány v mnoha publikacích a zahrnují jako hydrogenačně aktivní prvky a sloučeniny Pd, Pt, Ru, Fe, Co, Ni, Mn, Re, Cr, Mo, V, Pb, Ti, Sn, Dy, Zn, Cd, Ba, Cu, Ag a Au, zčásti jako oxidy, sirníky nebo selenidy a také ve formě Raneyových slitin, nebo na nosičích, jako je například oxid hlinitý, oxid hlinitý/oxid železitý, křemičitany, uhlí, oxid titaničitý, oxid chromitý a podobně.

Také tyto katalysátory pracují pouze s nízkým zatížením v teplotní oblasti pod  $350^{\circ}\text{C}$ .

#### Podstata vynálezu

Předmětem předloženého vynálezu je způsob výroby aromatických aminů obecného vzorce I

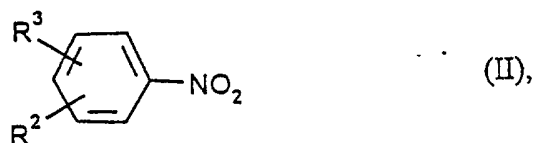


ve kterém

$R^1$  a  $R^2$  nezávisle na sobě značí vodíkový atom, methylovou

skupinu nebo ethylovou skupinu, přičemž  $R^1$  může  
dodatečně značit aminoskupinu,

hydrogenací nitroaromátů obecného vzorce II

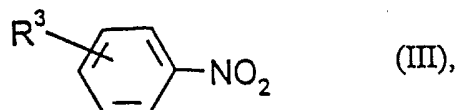


ve kterém

$R^2$  a  $R^3$  nezávisle na sobě značí vodíkový atom, methylovou  
skupinu nebo ethylovou skupinu, přičemž  $R^3$  může  
dodatečně značit nitroskupinu,

vodíkem na v pevném loži umístěném katalysátoru, jehož pod-  
stata spočívá v tom, že se pracuje za tlaku v rozmezí 0,1  
až 3,0 MPa, vstupní teplotě směsi nitroaromátu a vodíku  
v rozmezí 200 až 400 °C a při maximální teplotě katalysá-  
toru 500 °C za adiabatických podmínek.

Výhodné nitroaromáty pro způsob podle předloženého  
vynálezu jsou nitroaromáty obecného vzorce III



ve kterém má  $R^3$  výše uvedený význam.

Obzvláště výhodně se jako nitroaromát používá nitrobenzen.

Produkční zařízení podle předloženého vynálezu sestává z alespoň jednoho adiabatického reaktoru se stacionárním katalysátorem. Zařazuje se za sebe maximálně 10 , výhodně maximálně 5 , obzvláště výhodně maximálně 3 takovéto reaktory. Každý v řadě zařazený reaktor může být nahrazen více paralelně zařazenými. Paralelně se zařazuje maximálně 5 , výhodně maximálně 3 , obzvláště výhodně maximálně 2 reaktory náhradou za jeden reaktor. Způsob podle předloženého vynálezu může tedy zahrnovat maximálně 50 a minimálně jeden reaktor.

Více reaktorů s jedním katalysátorovým ložem může být nahrazeno méně reaktory s více katalysátorovými loži.

Reaktory sestávají z jednoduchých nádrží s izolovanými katalysátorovými loži, jak je například popsáno v Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry (páté kompletně revidované vydání, Vol. B4, str. 95 - 102, 210 - 216).

Katalysátorová lože jsou podle stavu techniky umístěna na pro plyn prostupných stěnách nebo mezi nimi. Obzvláště u tenkých loží se nad, pod nebo nad i pod lože umísťují technická zařízení pro rovnoměrné rozptýlení plynu. Toto mohou být děrované desky, zvonková dna, ventilová dna nebo jiné vestavby, které vytvořením nepatrné, ale rovnoměrné tlakové ztráty způsobují rovnoměrný vstup plynu do katalysátorového lože. Výhodně se používají kovové nebo keramické slinované rohože, které produkuje například firma Krebsöge.

Namísto katalysátorového lože se mohou použít také jako nosné materiály vhodné náplně. Toto jsou například voštinová tělesa nebo zvlněné vrstvy, jaké jsou nabízeny firmou Schulzer pod názvem Katapak. Tyto náplně se pro použití podle předloženého vynálezu před vnesením do předmětného reaktoru vždy aktivují nanesením vhodné kovové sloučeniny.

Před každým katalysátorovým ložem se dávkuje čerstvý nitroaromát do recyklovaného proudu plynu, který sestává převážně z recyklovaného a čerstvě přidávaného vodíku. To se může provádět například postupem, popsáním v DE 1 809 711, výhodně se však nitroaromát v čerstvém vodíku úplně odpaří a potom se v plynném stavu vnáší do recyklovaného plynného proudu. Výhoda tohoto pracovního postupu spočívá ve značně malé tvorbě usazenin v reaktoru a v přívodech. Odpaření může podle stavu techniky probíhat ve známých odparkách, jako jsou například odparky se stékajícím filmem, odparky se vzestupnou trubicí, vstřikovací odparky, odparky s tenkou vrstvou, oběhové odparky a odparky se šroubovicovou trubicí. Výhodně se odpařuje v odparkách se stékajícím filmem a vstřikovacích odparkách, obzvláště výhodně v odparkách se stékajícím filmem.

Dále je možné rozprašování kapalných nitroaromátů do proudu čerstvého vodíku nebo recyklovaného vodíku pomocí jednolátkové nebo dvoulátkové trysky, přičemž sjednocení plynného proudu eduktu může probíhat po přehřátí v tepelném výměníku. Za odpařování je možno zařadit v zásadě známé odlučování kapek.

Plynný proud eduktu se známým způsobem pomocí odpovídajícího přívodu a rozptýlení a nebo pomocí směšova-

cích zařízení, jako jsou například mísiče typu SUX nebo SMV firmy Sulzer nebo Kenics, vmísí do recyklovaného proudu.

Za každým katalysátorovým ložem se jej opouštějící produkční plyn ochlazuje za získávání páry. K tomu se vede přes jeden nebo více tepelných výměníků, jako jsou například tepelné výměníky se svazky trubek, deskové výměníky, výměníky s kruhovými drážkami, výměníky se spirálovým proudem nebo žebrové výměníky.

Po opuštění posledního tepelného výměníku pro výrobu páry se produkční plyn ochladí, aby se aromatický amin a reakční voda odstranily z reakční směsi. Potom se zbylý oběhový plyn, po oddělení nepatrného množství plynu pro udržení konstantního obsahu plynných komponent oběhového plynu, které se zčásti dostávají do oběhu s edukty, převážně čerstvý vodík a zčásti vznikají na kontaktu ( $N_2$ ,  $NH_3$ ), opět zavádí do prvního reaktoru. Předem se musí předežhřát na vstupní teplotu a musí přimísením získat čerstvý edukt.

Výhodně se uskutečňuje ochlazení produkčního plynu a zahřátí oběhového plynu - po odtahování kondensovatelných produktů a oddělení odtahovaného oběhového plynu - tak, že se plynné proudy vedou navzájem v protiproudu přes tepelný výměník.

Oběhový plyn se bezprostředně před prvním reaktorem zahřeje pomocí tepelného výměníku opět na vstupní teplotu. Předtím nebo potom, výhodně potom, se jak je výše popsáno nadávkuje nitroaromát a čerstvý vodík.

Vynášení produkčních komponent z ochlazeného proudu oběhového plynu se může provádět parciální a/nebo totální

kondensací nebo vymýváním studeným produktem nebo pomocí inertního rozpouštědla, výhodně se proud plynu nejprve vede přes pračku, ve které v protiproudu protéká kondensát dále zařazeného chlazeného kondensátoru. Pračka se provozuje tak, aby by kondensát, který ji opouští, jednofázový. K tomu musí mít ji opouštějící kondensát v závislosti na tlaku a na typu aromatického aminu určitou teplotu, aby nebyla v kondensátu žádná voda nebo jenom málo. Optimalisace tohoto problému je pro odborníka běžná.

Za kondensátor pro provoz pračky je při výhodné formě provedení zařazen druhý kondensátor, ve kterém se vysráží hlavní podíl vody a další část aromatického aminu. Tento kondensát se zavádí do zařízení pro oddělování kapalných fází (organické a vodné). Organická fáze se s kondensátem z pračky přivádí na destilativní zpracování, vodná fáze se rovněž podrobí zpracování z důvodu, aby se rozpuštěný aromatický amin oddělil a přivedl k destilativnímu zpracování.

Oběhový plyn má po opuštění posledního kondensátoru v závislosti na absolutním tlaku teplotu v rozmezí 5 až 95 °C, výhodně v rozmezí 10 až 80 °C, obzvláště výhodně 15 až 70 °C, zcela obzvláště výhodně 20 až 60 °C.

Od tohoto plynu se oddělí nepatrné množství k vypuštění výše uvedených plynných součástí.

Potom se oběhový plyn přivede do kompresoru, projde v protiproudu přes tepelný výměník a popřípadě přehřívač, aby se zavedl do prvního reaktoru. Kompresor může být principiálně na každém místě oběhu plynu, výhodně je umístěn v místech, kde není třeba počítat s usazeninami, to znamená

za kondensací, před prvním reaktorem a na nízké teplotní úrovni.

Produkční zařízení podle předloženého vynálezu je příkladně uvedené na obr. 1 a 2 , přičemž dále jsou uvedeny příkladně množství v jednotlivých proudech, tlaky a teploty. Tyto údaje nejsou nijak omezující.

Způsob podle předloženého vynálezu se provádí za tlaku v rozmezí 0,1 až 3,0 MPa , výhodně 0,1 až 20 MPa , obzvláště výhodně 0,1 až 1,5 MPa .

Před každým reaktorem se do oběhového proudu dávkuje čerstvý vodík a nitroaromát. Pro ekvivalent nitroskupin přísluší po homogenisaci vznikající plynné směsi v rozmezí 60 až 800 , výhodně 80 až 400 , obzvláště výhodně 100 až 300 a zcela obzvláště výhodně 120 až 200 ekvivalentů vodíku.

Teplota homogenisované směsi eduktu a plynu na každém vstupu do reaktoru je v rozmezí 200 až 400 °C , výhodně 230 až 370 °C a obzvláště výhodně 250 až 350 °C .

Tloušťka katalysátorového lože může být v rozmezí 1 cm až 5 m , výhodně 5 cm až 2 m , obzvláště výhodně 10 cm až 1 m , zcela obzvláště výhodně 30 až 60 cm.

Jako katalysátory se mohou použít všechny katalysátory dosud popsané pro hydrogenaci nitrosloučenin v plynné fázi. Tyto obsahují výše popsané prvky, buď jako slitiny nebo jako směsné oxidy a popřípadě na inertním nosném materiálu. Jako nosné materiály přicházejí obzvláště v úvahu  $\alpha$ -oxid hlinitý , gama-oxid hlinitý, oxid křemičitý, oxid

titaničitý, červenozem a limonit, směsi oxidu železitého a oxidu hlinitého, směsi oxidu měďnatého a oxidu chromitého, vodní sklo, grafit, aktivní uhlí (BET 20-100 m<sup>2</sup>/g) a uhlíková vlákna. Mohou se ale principiálně použít také jiné nosiče.

Výhodně se používají katalysátory podle DE-OS 2 849 002 . Toto jsou nosičové katalysátory na inertních nosičích s povrchem BET menším než 20 m<sup>2</sup>/g , popřípadě  $\alpha$ -oxid hlinitý s povrchem BET menším než 10 m<sup>2</sup>/g . Předběžné zpracování pomocí base, popsané v DE-OS 2 849 002 , není nezbytně nutné.

Na nosném materiálu jsou vysráženy tři třídy aktivních látek :

- (a) 1 až 100 g/l katalysátoru jednoho nebo více prvků skupin VIIa , Ib a IIb periodického systému (Mendělejev),
- (b) 1 až 100 g/l jednoho nebo více přechodových prvků skupin IIb , IVa , Va a VIa periodického systému a
- (c) 1 až 100 g/l jednoho nebo více prvků hlavních skupin IVb a Vb periodického systému.

Prvky skupiny IIb mohou tedy působit jako aktivní látky (a) a (b) . Výhodné aktivní látky jsou palladium jako kov (a) , V , Nb , Ta , Cr , Mo , W a Ti jako přechodový kob (b) a olovo a vismut jako prvky hlavních skupin (c) .

Obzvláště výhodně se na nosič nanese

- (a) 20 až 60 g palladia ,
- (b) 20 až 60 g vanadu a
- (c) 10 až 40 g olova.

Aktivní látky se na nosič nanášejí ve formě svých rozpustných solí, popřípadě je potřebný větší počet zpracování (sycení) pro komponentu. Při výhodné formě provedení je aktivní látka nanesena pouze skořepinovitě, to znamená v blízkosti povrchu katalysátoru.

Tyto kontakty se provozují v teplotní oblasti, která leží mezi vstupní teplotou plynu a maximálně 500 °C , výhodně maximálně 480 °C , obzvláště výhodně maximálně 460 °C a zcela obzvláště výhodně maximálně 440 °C .

Další výhodné katalysátory jsou takové, které nesou palladium samotné nebo s rutheniem a/nebo iridiem a/nebo rhodiem na uhlíkovém nosiči s nepatrným povrchem BET . Takovéto nosné materiály jsou materiály, obsahující grafit, tedy grafit samotný a koksy, jako je jehlový koks nebo ropný koks. Tyto nosiče mají povrch BET 0,2 až 10 m<sup>2</sup>/g . Použití nacházejí podle předloženého vynálezu katalysátory, které na grafitu nebo grafit obsahujícím koksu jako nosiči obsahují 0,001 až 1,5 % hmotnostních palladia, vztaženo na celkovou hmotnost katalysátoru, přičemž palladium může být z 0 až 40 % rel. svého množství nahrazeno iridiem a/nebo rutheniem a/nebo rhodiem. Tyto katalysátory tedy obsahují vzácné kovy v následujícím uspořádání na nosiči : Pd samotné, Pd/Ir , Pd/Rh , Pd/Ru , Pd/Ir/Rh , Pd/Ir(Ru , Pd/Rh/Ru , Pd/Ir/Rh/Ru . V mnoha případech se používá jedna z uvedených dvojkombinací nebo palladium samotné. Při výhodné variantě se vyskytuje v katalysátorech na uhlíkatých

nosičích palladium v množství 0,005 až 1 % hmotnostní, výhodně 0,05 až 0,5 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost katalysátoru. Spodní hranice nula v relativních procentech jiných uvedených platinových kovů značí použití palladia samotného. Pokud se použijí jiné platinové kovy, činí jejich podíl celkem 10 až 40 % rel., navzájem činí jejich hmotnostní poměr 1 : 1 až 3 : 1 vždy mezi dvěma těmito kovy.

Dále se ukázalo jako výhodné dotovat uvedené katalysátory dodatečně síru obsahujícími nebo fosfor obsahujícími sloučeninami, výhodně fosfor obsahujícími sloučeninami. Takovýto dodatečný obsah dotačního činidla činí 0,1 až 2 % hmotnostní, výhodně 0,1 až 1 % hmotnostní síry nebo fosforu, výhodně fosforu, v chemicky vázané formě, vztaženo na celkovou hmotnost katalysátoru. Jako fosfor obsahující sloučeniny pro dotaci katalysátorů podle předloženého vynálezu je možno výhodně uvést kyslíkaté kyseliny fosforu, jako je  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  a  $\text{H}_3\text{PO}_2$  nebo jejich soli s alkalickými kovy, například dihydrogenfosforečnan sodný, fosforečnan sodný nebo draselný, nebo fosforitan sodný.

Pro výrobu katalysátorů na uhlíkových nosičích se může postupovat tak, že se na uvedený nosič ve formě pilulek, kuliček, granulátu nebo zlomkových částic o rozměrech asi 1 až 10 mm nanese uvedené vzácné kovy ve formě vhodných solí, jakož i síru nebo fosfor obsahující sloučeniny v oddělených pracovních krocích, přičemž po každém nanesení se usuší. Sušení se provádí známým způsobem, například při teplotě 100 až 140 °C a za sníženého až normálního tlaku, například 100 Pa až 0,1 MPa. Jako snížený tlak přichází například v úvahu vakuum vodní vývěvy. Pro sycení nosiče se mohou použít vodné roztoky. Toto se výhodně provádí u síru

nebo fosfor obsahujících sloučenin, z nichž jsou výhodné ve vodě rozpustné sloučeniny. Soli vzácných kovů se však výhodně rozpouštějí a nanášejí v organických rozpouštědlech, jako jsou například jednoduché alkoholy, ketony, cyklické ethery nebo nitrily. Jako příklady takovýchto organických rozpouštědel je možno uvést ethylalkohol, methylalkohol, propylalkohol, isopropylalkohol, aceton, methylethylketon, dioxan, acetonitril a podobná rozpouštědla. U solí s organickými anionty se může také použít methylenchlorid a podobná rozpouštědla. Vhodné soli vzácných kovů jsou například jejich chloridy, dusičnany nebo acetáty.

Po impregnaci a závěrečném sušení je katalysátor k dispozici. Při výhodném provedení se v reaktoru před počátkem hydrogenace nitrobenzenu aktivuje zpracováním vodíkem při zvýšené teplotě. Takováto zvýšená teplota je například v rozmezí 200 až 400 °C, výhodně v rozmezí 200 až 380 °C.

Uvedené katalysátory jsou výborným způsobem použitelné k hydrogenaci nitrobenzenu na anilin.

Při poklesu aktivity použitého katalysátoru se tento může lehce in situ, to znamená v hydrogenačním reaktoru, regenerovat. K tomu se katalysátor při teplotě 350 až 400 °C postupně zpracuje vodní parou, směsí dusíku a vzduchu nebo atmosférickým vzduchem a nakonec dusíkem. Zpracování vodní parou může probíhat 1 až 3 hodiny, zpracování vzduchem, popřípadě směsí dusíku a vzduchu může probíhat 1 až 4 hodiny. Takovouto regeneraci není možno provádět u katalysátorů na bázi vzácných kovů na jiných než popsanych uhlíkových nosičích, například s aktivním uhlím jako nosičem, neboť aktivní uhlí při takovéto regeneraci začíná

hořet. Pro novou aktivaci katalysátoru může navazovat zpracování vodíkem při teplotě 200 až 400 °C .

Tyto katalysátory se provozují v teplotní oblasti pod 480 °C , výhodně pod 460 °C a zcela obzvláště výhodně pod 440 °C .

Katalysátory, uváděné jako obzvláště výhodné, umožňují obzvláště dlouhou dobu provozu mezi regeneracemi.

Principiálně mohou mít katalysátory jakoukoliv libovolnou formu, jako jsou například kuličky, tyčinky, Raschigovy kroužky, granulát nebo tablety. Výhodně se používají tvarová tělesa, jejichž násyp vykazuje nízký odpor proudění při dobrém kontaktu plynu s povrchem, jako jsou například Raschigovy kroužky, sedlová tělesa, vozová kola a spirály.

Způsob podle předloženého vynálezu dovoluje obzvláště výhodné provádění hydrogenace v plynné fázi, která vede ke konstantně vysoké selektivitě na aromatický amin a dlouhé době životnosti katalysátoru mezi regeneracemi .

Jedna varianta postupu spočívá v tom, že se pracuje při konstantním tlaku a že se využívá katalysátor s obzvláště vysokým zatížením. Zatížení se potom v důsledku deaktivace katalysátoru během doby provozu mezi dvěma regeneracemi tak sníží, že nezreaguje žádný nitroaromát.

Jiná srovnatelná metoda spočívá v tom, že se zatížení katalysátoru udržuje konstantní a začíná se s nižším tlakem v systému ; krátce před tím, než začne reagovat nitroaromát, se tlak v systému pomalu zvyšuje.

Může se však také volit postup mezi uvedenými dvěma extrémy, totiž konstantním tlakem a konstantním zatížením. Výhodně se začíná s nízkým tlakem a nízkým zatížením a potom se v průběhu deaktivace katalysátoru obě veličiny zvyšují.

Zatížení katalysátoru může být při způsobu podle předloženého vynálezu velmi vysoké a může činit 0,1 až 20 g nitroaromátu pro 1 ml katalysátoru, výhodně až 15 g/ml.h, obzvláště výhodně až 10 g/ml.h a zcela obzvláště výhodně až 5 g/ml.h .

Způsob podle předloženého vynálezu se vyznačuje tedy vysokými výtěžky na jednotku prostoru za jednotku času, což je spojeno se snížením velikostí aparatur. Způsob podle předloženého vynálezu dovoluje dále použití jednoduchých standardních aparatur a umožňuje vysoké kapacity zařízení s nepatrnými investičními náklady. Způsob je obzvláště vhodný pro výrobu anilinu z nitrobenzenu.

#### Vysvětlení obrázků na výkresech

Produkční zařízení podle předloženého vynálezu je příkladně uvedené na obr. 1 a 2 .

Obr. 1 představuje příklad tří za sebou zařazených reaktorů a obr. 2 příklad tří paralelně uspořádaných reaktorů. Jako aparáty jsou zde znázorněny : I = odparka; II , III , IV = tři reaktory ; V , VI , VII = tři výronny páry (na obr. 2 pouze jedna) ; VIII = destilační kolona; IX = kondensátor ; X = dělicí nádoba s udržováním dvou

úrovni . Jako hmotové proudy jsou znázorněny : 1 = vodík; 2 = nitrobenzen jako příklad jednoho z nitroaromátů ; 3 , 4 , 5 = zásobování pro plynnou směs vodíku a nitrobenzenu do reaktorů ; 6 , 7 , 8 = hydrogenovaná reakční směs z reaktorů, která se podle obr. 1 vede po ochlazení pro výrobu užitečné páry do vždy následujícího reaktoru za zásobování čerstvou plynnou směsí vodíku a nitrobenzenu a podle obr. 2 se shromažďuje a společně se přivádí na výrobu páry ; 9 = zásobovací voda pro kotel ; 10 = užitečná pára ; 11 = anilin obsahující vodu z pátý destilační kolony VIII ; 12 = plynná směs vody a anilinu ; 13 = zpětný tok na destilační kolonu VIII a přívod k dělicí nádobě X ; 14 = anilin obsahující vodu z dělicí nádoby X ; 15 = sběrné vedení pro vodu obsahující anilin pro další zpracování ; 16 = voda, obsahující anilin z dělicí nádoby X pro další zpracování; 17 = odpadní plyn, který se kvůli svému obsahu vodíku z větší části zavádí zpět do procesu (neznázorněno) a z menší části se zneškodňuje (například spalováním).

#### Příklady provedení vynálezu

##### P ř í k l a d 1

4000 g grafitového granulátu EG 17 firmy Ringsdorf, (granulát 1 až 3 mm, hmotnost po setřesení 650 až 1000 g/l, povrch BET = 0,3 až 0,4 m<sup>2</sup>/g) se schopností nasákavosti 7 ml acetonitrilu pro 100 g nosiče se předloží do otočné nádoby a smísí se s roztokem 16,6 g octanu palladnatého ve 260 g acetonitrilu. Směs se otáčením nádoby přivede až k úplnému pojmání roztoku nosným materiálem. Potom se provádí pětiminutové sušení pevné látky v silném vzestupném proudu vzduchu o teplotě 40 °C . Usušený katalysátor se

potom ještě redukuje po dobu 3 hodin v proudu vodíku o teplotě 100 °C.

## P ř í k l a d 2

5000 ml  $\alpha$ -oxidu hlinitého firmy Condea ( $\alpha$ -jíl, hustota 1,02 g/ml , kuličky o průměru 1 mm, povrch BET = 4 m<sup>2</sup>/g) s nasákavostí 33,4 ml vody pro 100 g nosiče se předloží do otočné nádoby a smísí se s roztokem 553 g di-natrium-tetra-chloropalladátu v 1200 g vody. Směs se tak dlouho otáčením nádoby mísí, až je veškerý roztok pojmut nosným materiálem. Potom se provede desetiminutové sušení pevné látky v silném vzestupném proudu vzduchu o teplotě 40 °C . Usušený katalysátor se redukuje po dobu 3 hodin při teplotě 350 °C pomocí vodíku, redukovaná a usušená pevná látka se potom při teplotě místnosti smísí s roztokem 500 g dihydrátu kyseliny šťavelové a 178,6 g oxidu vanadičného v 1030 g vody a tak dlouho se otáčením nádoby mísí, až je veškerý roztok pojmut nosným materiálem. Potom se provede desetiminutové sušení pevné látky v silném vzestupném proudu vzduchu o teplotě 40 °C , načež následuje nové sycení stejným množstvím roztoku šťavelanu vanadičného s následujícím sušením v proudu horkého vzduchu. Usušený katalysátor se temperuje po dobu 4 hodin při teplotě 300 °C a potom se ochladí na teplotu místnosti. Následuje sycení pevné látky způsobem výše popsáním za použití roztoku 128,2 g trihydrátu octanu olovnatého ve 1200 g vody. Potom se pevná látka opět suší v silném vzestupném proudu vzduchu o teplotě 40 °C po dobu 10 minut, usušený katalysátor se redukuje po dobu 3 hodin vodíkem při teplotě 350 °C a potom se při teplotě místnosti promývá tak dlouho destilovanou vodou, dokud nemá vymývaná voda pH 7 . Takto získaný katalysátor se podrobí desetiminutovému sušení v silném vzestup-

ném proudu vzduchu o teplotě 40 °C .

#### P ř í k l a d 3

4000 g jehlového koksu firmy Grafogran GmbH (granulát 1 až 4 mm, povrch BET = 1,0 až 1,1 m<sup>2</sup>/g) s nasákavostí 35 ml vody pro 100 g nosiče se předloží do otočné nádoby a smísí se s roztokem 16,6 g octanu palladnatého ve 260 g acetonitrilu. Směs se otáčením nádoby přivede až k úplnému pojmутí roztoku nosným materiálem. Potom se provádí pětminutové sušení pevné látky v silném vzestupném proudu vzduchu o teplotě 40 °C . Usušený katalysátor se potom ještě redukuje po dobu 3 hodin v proudu vodíku o teplotě 100 °C.

#### P ř í k l a d 4

5000 ml α-oxidu hlinitého firmy Condea (α-jíl, hustota 1,02 g/ml , kuličky o průměru 1 mm, povrch BET = 4 m<sup>2</sup>/g) s nasákavostí 33,4 ml vody pro 100 g nosiče se předloží do otočné nádoby a smísí se s roztokem 415 g dinatrium-tetra-chloropalladátu v 1200 g vody. Směs se tak dlouho otáčením nádoby mísí, až je veškerý roztok pojmут nosným materiálem. Potom se provede desetiminutové sušení pevné látky v silném vzestupném proudu vzduchu o teplotě 40 °C , načež se celý proces sycení a sušení opakuje . Usušený katalysátor se redukuje po dobu 3 hodin při teplotě 350 °C pomocí vodíku, redukovaná a usušená pevná látka se potom při teplotě místnosti smísí s roztokem 500 g dihydrátu kyseliny šťavelové a 178,6 g oxidu vanadičného v 1030 g vody a tak dlouho se otáčením nádoby mísí, až je veškerý roztok pojmут nosným materiálem. Potom se provede desetiminutové sušení pevné látky v silném vzestupném proudu

vzduchu o teplotě  $40^{\circ}\text{C}$ , načež následují dvě nová sycení stejným množstvím roztoku šťavelanu vanadičného s následujícím sušením v proudu horkého vzduchu. Usušený katalysátor se temperuje po dobu 4 hodin při teplotě  $300^{\circ}\text{C}$  a potom se ochladí na teplotu místnosti. Následuje sycení pevné látky způsobem výše popsáním za použití roztoku  $192,4\text{ g}$  trihydrátu octanu olovnatého ve  $1200\text{ g}$  vody. Potom se pevná látka opět suší v silném vzestupném proudu vzduchu o teplotě  $40^{\circ}\text{C}$  po dobu 10 minut, usušený katalysátor se redukuje po dobu 3 hodin vodíkem při teplotě  $350^{\circ}\text{C}$  a potom se při teplotě místnosti promývá tak dlouho destilovanou vodou, dokud nemá vymývaná voda  $\text{pH } 7$ . Takto získaný katalysátor se podrobí desetiminutovému sušení v silném vzestupném proudu vzduchu o teplotě  $40^{\circ}\text{C}$ .

#### P ř í k l a d 5

$300\text{ ml}$  ( $2860\text{ g}$ ) katalysátoru, vyrobeného podle příkladu 1, se ve výšce sypání  $155\text{ mm}$  vnese do středu jeden metr dlouhé tlakotěsné ocelové trubky (DIN 2463,  $\varnothing_a = 168,3\text{ mm}$ ,  $\varnothing_i = 158,3\text{ mm}$ ). V ose trubky se nachází ocelová trubička, do které je v axiálním směru vsunut termoelement. Pod a nad katalysátorovým ložem se nachází násyp ze skleněných kuliček. Tlakotěsná ocelová roura se pásem tkaniny dobře izoluje a umístí se v šamotem vyložené trubkové peci, opatřené na horním konci tlakotěsnou odparkou-přehříváčem a na spodním konci kondensátorem s jímadlem a kontinuální výpustí produktu. Přes odpařovač-přehříváč se reaktor s katalysátorem a kondensátorem s kontinuálním odtahem produktu upravuje za normálního tlaku proudem vodíku a katalysátor se aktivuje po dobu 3 hodin při teplotě  $100^{\circ}\text{C}$ . Potom se tlak v zařízení upraví na  $0,2\text{ MPa}$  a pomocí dávkovacího čerpadla se do odpařovače-přehříváče dávkuje nitro-

benzen.

Pokus se provádí za následujících rámcových podmínek: Pro dávkovaný jeden mol nitrobenzenu se přivádí 81 mol vodíku do odpařovače-přehříváče, vyhřívání přehříváče a suroviny se reguluje tak, aby teplota katalysátoru na žádném místě nepřekročila 400 °C a zatížení katalysátoru činilo 1 g nitrobenzenu pro jeden ml násypu za hodinu. Analýsa kondensátu plynovou chromatografií po 24 hodinách ukazuje, že nitrobenzen zreaguje z 99,9 % a anilin se tvoří se selektivitou více než 99,8 % .

Potom se během příštích 500 hodin zvýší po krocích tlak a zatížení na 0,4 MPa a 3 g/ml.h , přičemž také teplota katalysátoru smí stoupnout nad 0,3 MPa na 440 °C . Analýsa kondensátu pomocí plynové chromatografie vykazuje 100% konversi při selektivitě anilinu lepší než 99,5 % . Při zatížení 3 g/ml.h , poměru nitrobenzen-vodík 1 : 81 , maximální teplotě katalysátoru 440 °C a celkovém tlaku 0,4 MPa se pokus provádí dalších 500 hodin bez příznaků začínající deaktivace katalysátoru a potom se ukončí.

#### P ř í k l a d 6

2800 ml (3560 g) katalysátoru, vyrobeného podle příkladu 5 se vnese do aparatury podle příkladu 5 jako násyp o výšce 160 mm . Katalysátor se potom podrobí 48 hodinové kondicionaci při teplotě 480 °C a tlaku 0,5 MPa v proudu vodíku. Potom se tlak redukuje na normální tlak a do odpařovače-přehříváče se zavádí nitrobenzen a vodík v molárním poměru 1 : 81 . Zatížení s ohledem na nitrobenzen se nastaví na 1,5 g/ml.h a teplota přehříváče a surovin se volí tak, aby katalysátor nebyl v žádném místě teplejší než

445 °C . Po 12 hodinách se tlak zvýší na 0,2 MPa . Po dalších 12 hodinách se zatížení zvýší na 3 g/ml.h a celkový tlak na 0,4 MPa . Pomocí plynové chromatografie se u odtahovaného kondensátu zjistí v tomto časovém okamžiku vždy 100% konverse při selektivitě anilinu lepší než 95 % .

Po 100 hodinách provozu se celkový tlak zvýší na 0,8 MPa , po 200 hodinách se celkový tlak zvýší na 1,2 MPa a po 400 hodinách se celkový tlak zvýší na 1,6 MPa a zatížení na 5 g/ml.h . Po 600 hodinách se celkový tlak zvýší na 2,0 MPa a po 800 hodinách se pokus při 100% konverzi a selektivitě anilinu 99,7 % ukončí bez příznaků deaktivace katalysátoru. Běhe pokusu se pohybovala místa v katalysátoru, kde se dosahovalo teploty 445 °C , od počátku katalysátorového lože až do 100 mm ve směru katalysátorového lože.

#### P ř í k l a d 7

Do velmi dobře izolovaného skleněného trubkového reaktoru se vnese 220 ml (145,7 g) katalysátoru, popsaného v příkladě 3 , při výšce násypu 180 mm . Reaktor je opatřen šesti měřicími místy teploty : první měřicí místo  $T_E$  se nachází přímo nad katalysátorovým ložem, měřicí místa  $T_{K1} - T_{K4}$  se nacházejí v násypu katalysátoru v rozestupu vždy 4 cm, počínající ve 2 cm násypu a šesté měřicí místo  $T_A$  se nachází přímo pod katalysátorovým ložem. Skleněný trubkový reaktor je na horním konci opatřen odpařovačem-přehříváčem. Pro kontinuální odvádění produkčního plynu je východ reaktoru opatřen dobře izolovanou skleněnou trubkou, která vede produkt za účelem kondensace do systému svazků trubek a hadového chladiče.

Katalysátor se nejprve aktivuje přívodem vodíku do reaktoru přes odpařovač-přehříváč při normálním tlaku a při teplotě 200 °C po dobu 10 hodin. Potom se proud vodíku nastaví na 1620 l/h . Při startovacích teplotách  $T_E = 201\text{ °C}$  ,  $T_{K1} = 198\text{ °C}$  ,  $T_{K2} = 198\text{ °C}$  ,  $T_{K3} = 198\text{ °C}$  ,  $T_{K4} = 197\text{ °C}$  a  $T_A = 197\text{ °C}$  se pomocí dávkovacího čerpadla dávkuje přes odpařovač-přehříváč do proudu vodíku 110 g/h nitrobenzenu, což odpovídá 2600% molárnímu přebytku vodíku, vztaženo na nitrobenzen. Po několika hodinách se nastaví následující teploty :

$T_E = 207\text{ °C}$  ,  $T_{K1} = 329\text{ °C}$  ,  $T_{K2} = 370\text{ °C}$  ,  $T_{K3} = 376\text{ °C}$  ,  $T_{K4} = 366\text{ °C}$  a  $T_A = 365\text{ °C}$  . Pomocí analýsy plynovou chromatografií kondensátu se zjistí, že se dosáhne konverze 99,98 % a selektivity 99,5 % . Po 170 hodinách se zvýší selektivita anilinu na více než 99,6 % . Po 1700 hodinách se pokus bez příznaků počínající deaktivace katalysátoru ukončí.

#### P ř í k l a d 8

Analogicky jako je popsáno v příkladě 7 se stejný reaktor naplní 220 ml (298,9 g) katalysátoru z příkladu 4 . Podle příkladu 7 se analogickou redukcí dosáhnou při startovacích teplotách

$T_E = 208\text{ °C}$  ,  $T_{K1} = 212\text{ °C}$  ,  $T_{K2} = 210\text{ °C}$  ,  $T_{K3} = 208\text{ °C}$  ,  $T_{K4} = 206\text{ °C}$  a  $T_A = 203\text{ °C}$  při dávkování nitrobenzenu za jinak stejných podmínek následujících teplot :

$T_E = 218\text{ °C}$  ,  $T_{K1} = 300\text{ °C}$  ,  $T_{K2} = 385\text{ °C}$  ,  $T_{K3} = 380\text{ °C}$  ,  $T_{K4} = 375\text{ °C}$  a  $T_A = 376\text{ °C}$  . Po 8 hodinách se při kvantitativní konverzi dosáhne selektivity anilinu 98,5 % . Další analýza pomocí chromatografie po 251 hodinách dává selektivitu anilinu vyšší než 99,95 % . Po 1100 hodinách

poukazují nepatrná množství nitrobenzenu na počínající deaktivaci katalysátoru.

#### P ř í k l a d 9

Provádění probíhá v technickém zařízení, znázorněném na obr. 1 a popsaném výše. K látkovým proudům na obr. 1 náleží následující údaje o množství (hmotnostní díly pro hodinu = D) a teploty :

1 : 420,5 D H<sub>2</sub> + 7,0 D N<sub>2</sub> , 20 °C ; 2 : 8108,2 D nitrobenzen , 20 °C ; 3 : 2383 D nitrobenzen + 3441 D H<sub>2</sub> + 181,5 D anilin + 1237,3 D H<sub>2</sub>O + 943,3 D N<sub>2</sub> (za zahrnutí zpětně vedeného odplynu) , 220 °C ; 4 : 2690 D nitrobenzen + 3560,4 D H<sub>2</sub> + 1989,4 D anilin + 1971 D H<sub>2</sub>O + 973 D N<sub>2</sub> (za hrnut podíl odplynu) , 220 °C ; 5 : 3036 D nitrobenzen + 3695 D H<sub>2</sub> + 4030 D anilin + 2799 D H<sub>2</sub>O + 1006 D N<sub>2</sub> (s podílem odplynu) , 220 °C ; 6 : 3324 D H<sub>2</sub> + 1984 D anilin + 1934 D H<sub>2</sub>O + 943,3 D N<sub>2</sub> , 400 °C ; 7 : 3428,3 D H<sub>2</sub> + 4024 D anilinu + 2758 D H<sub>2</sub>O + 973 D N<sub>2</sub> , 400 °C ; 8 : 3546 D H<sub>2</sub> + 6326 D anilin + 3687 D H<sub>2</sub>O + 1006 D N<sub>2</sub> , 400 °C ; 15 : 6019 D anilin + 97 D H<sub>2</sub>O , 110 °C ; 16 : 113,4 D anilin + 2267,5 D H<sub>2</sub>O , 60 °C ; 17 : 3546 D H<sub>2</sub> (z toho se do procesu vrací zpět 3523,8 D , vypouští se k likvidaci 22,2 D) + 194 D anilinu (192,8 D ; 1,2 D) + 1323 D H<sub>2</sub>O (1314,7 D ; 8,3 D) + 1006 D N<sub>2</sub> (999 D ; 7 D) , 60 °C .

Tlak je v rozmezí 0,5 až 0,55 MPa . Ochlazení za posledním výrobníkem páry na 180 °C .

#### P ř í k l a d 10

Provádění probíhá v zařízení, znázorněném na obr. 2

a popsaném výše. K látkovým proudům na obr. 2 náleží následující údaje o množství a teploty :

1 : 747,4 D  $H_2$  + 7,0 D  $N_2$  , 20 °C ; 2 : 8108,3 D nitrobenzen , 20 °C ; 3 , 4 a 5 společně a rozděleno na 3 stejné proudy : 8108,3 D nitrobenzen + 11208,5 D  $H_2$  + 589 D anilin + 3942,4 D  $H_2O$  + 1007 D  $N_2$  (s podílem odplynu) , 210 °C ; 6 , 7 a 8 společně : 10810,5 D  $H_2$  + 6722,6 D anilin + 6315,4 D  $H_2O$  + 1007 D  $N_2$  , 400 °C ; 15 : 6022 D anilin + 200,6 D  $H_2O$  , 84 °C ; 16 : 107,4 D anilin + 2144 D  $H_2O$  , 60 °C ; 17 : 10810,5 D  $H_2$  (z toho se do procesu vrací zpět 10734 D , vypouští se k likvidaci 76,6 D) + 593,2 D anilinu (589 D ; 4,2 D) + 3970,5 D  $H_2O$  (3942,5 D ; 28 D) + 1007 D  $N_2$  (1000 D ; 7 D) , 60 °C .

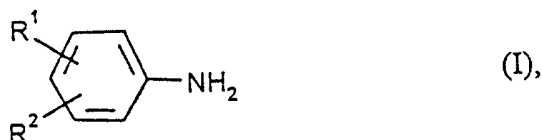
Tlak je v rozmezí 0,5 až 0,55 MPa . Ochlazení za výrobníkem páry na 140 °C .

7V 2018-95

VLASTNÍK  
PRŮMYŠLOVÉHO  
ÚŘADU

# P A T E N T O V É   N Á R O K Y

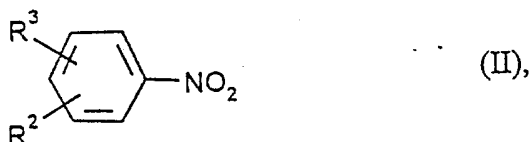
1. Způsob výroby aromatických aminů obecného vzorce I



ve kterém

$R^1$  a  $R^2$  nezávisle na sobě značí vodíkový atom, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu, přičemž  $R^1$  může dodatečně značit aminoskupinu,

hydrogenací nitroaromátů obecného vzorce II



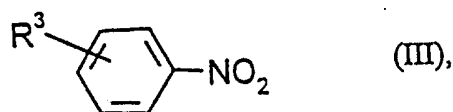
ve kterém

$R^2$  a  $R^3$  nezávisle na sobě značí vodíkový atom, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu, přičemž  $R^3$  může dodatečně značit nitroskupinu,

vodíkem na v pevném loži umístěném katalysátoru,  
v y z n a č u j í c í   s e   t í m , že se pracuje za tlaku  
v rozmezí 0,1 až 3,0 MPa, výhodně 0,1 až 2,0 MPa, obzvláš-

tě výhodně 0,1 až 1,5 MPa, vstupní teplotě směsi nitroaromátu a vodíku v rozmezí 200 až 400 °C , výhodně 230 až 370 °C , obzvláště výhodně 250 až 350 °C a při maximální teplotě katalysátoru 500 °C , za adiabatických podmínek.

2. Způsob podle nároku 1 ,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použijí nitroaromáty <sup>obecného</sup> vzorce



ve kterém

R<sup>3</sup> značí vodíkový atom, methylovou skupinu, ethylovou skupinu nebo nitroskupinu,

výhodně nitrobenzen.

3. Způsob podle nároku 1 ,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí v 1 až 10 , výhodně 1 až 5 , obzvláště 1 až 3 za sebou zařazených reaktorech, z nichž každý reaktor může být nahrazen maximálně 5 , výhodně maximálně 3 , obzvláště výhodně maximálně 2 paralelně zařazenými reaktory.

4. Způsob podle nároku 3 ,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se adiabaticky nahromaděné reakční teplo za každým reaktorem používá pro získání páry.

5. Způsob podle nároku 3 ,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se před každým  
reaktorem znovu přidává do reakční směsi nitroaromát.
6. Způsob podle nároku 1 ,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , že průniková hloubka  
katalysátorového lože činí 1 cm až 5 m , výhodně 5 cm až  
2 m , obzvláště výhodně 10 cm až 1 m , zcela obzvláště  
výhodně 30 až 60 cm .
7. Způsob podle nároku 1 ,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije katalysátor,  
obsahující palladium nam  $\alpha$ -oxidu hlinitém, který  
obsahuje
- (a) 1 až 100 g/l , výhodně 20 až 60 g/l katalysátoru  
jednoho nebo více prvků skupin VIIIa , Ib a IIb  
Mendělejevova periodického systému prvků, výhodně  
palladium,
  - (b) 1 až 100 g/l , výhodně 20 až 60 g/l jednoho nebo  
více přechodových prvků skupin IIb , IVa , Va a VIa  
periodického systému , výhodně Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo  
a W a
  - (c) 1 až 100 g/l , výhodně 10 až 40 g/l jednoho nebo  
více prvků hlavních skupin IVb a Vb periodického  
systému, výhodně Pb a Bi,
- výhodně na nosiči s povrchem BET menším než  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  ,  
přičemž (a) , (b) a (c) jsou výhodně na nosiči nanесeny  
skořepinovitě a katalysátor se provozuje při maximální  
teplotě  $500^\circ\text{C}$  , výhodně  $480^\circ\text{C}$  , obzvláště výhodně  $460^\circ\text{C}$

$^{\circ}\text{C}$  a zcela obzvláště výhodně  $440^{\circ}\text{C}$  .

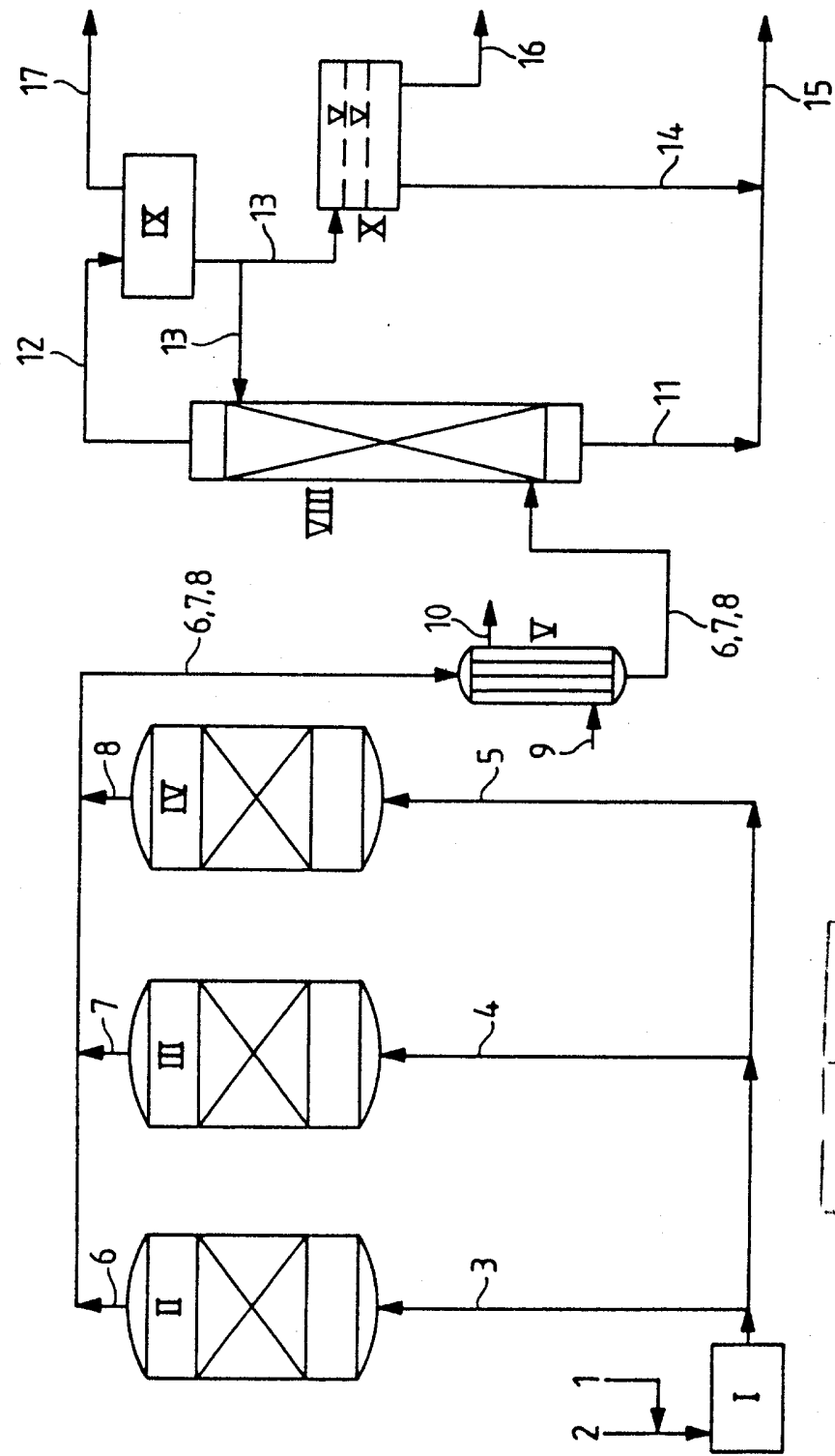
8. Způsob podle nároku 7 ,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije katalysátor, který obsahuje

- (a) 20 až 60 g palladia ,
- (b) 20 až 60 g titanu, vanadu, niobu, tantalu, chromu, molybdenu a/nebo wolframu a
- (c) 10 až 40 g olova a/nebo vismutu

pro litr katalysátoru na  $\alpha$ -oxidu hlinitém s povrchem BET méně než  $20\text{ m}^2/\text{g}$  , výhodně méně než  $10\text{ m}^2/\text{g}$  .

9. Způsob podle nároku 1 ,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije katalysátor, obsahující palladium na uhlíkovém nosiči, jehož povrch BET je  $0,2$  až  $10\text{ m}^2/\text{g}$  , jehož obsah palladia je  $0,001$  až  $1,5\%$  hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost katalysátoru, přičemž palladium může být z  $0$  až  $40\%$  rel. svého množství nahrazeno iridiem a/nebo rutheniem a/nebo rhodiem, přičemž může dodatečně obsahovat  $0,1$  až  $2\%$  hmotnostní, výhodně  $0,1$  až  $1\%$  hmotnostní, výhodně  $0,1$  až  $2\%$  hmotnostní síru nebo fosfor obsahující sloučeniny, výhodně fosfor obsahující sloučeniny, počítáno jako fosfor a síra, přičemž všechna hmotnostní procenta se vztahují na celkovou hmotnost katalysátoru, a provozuje se při teplotě maximálně  $480^{\circ}\text{C}$  , výhodně  $460^{\circ}\text{C}$  a obzvláště výhodně  $440^{\circ}\text{C}$  .

OBR. 2

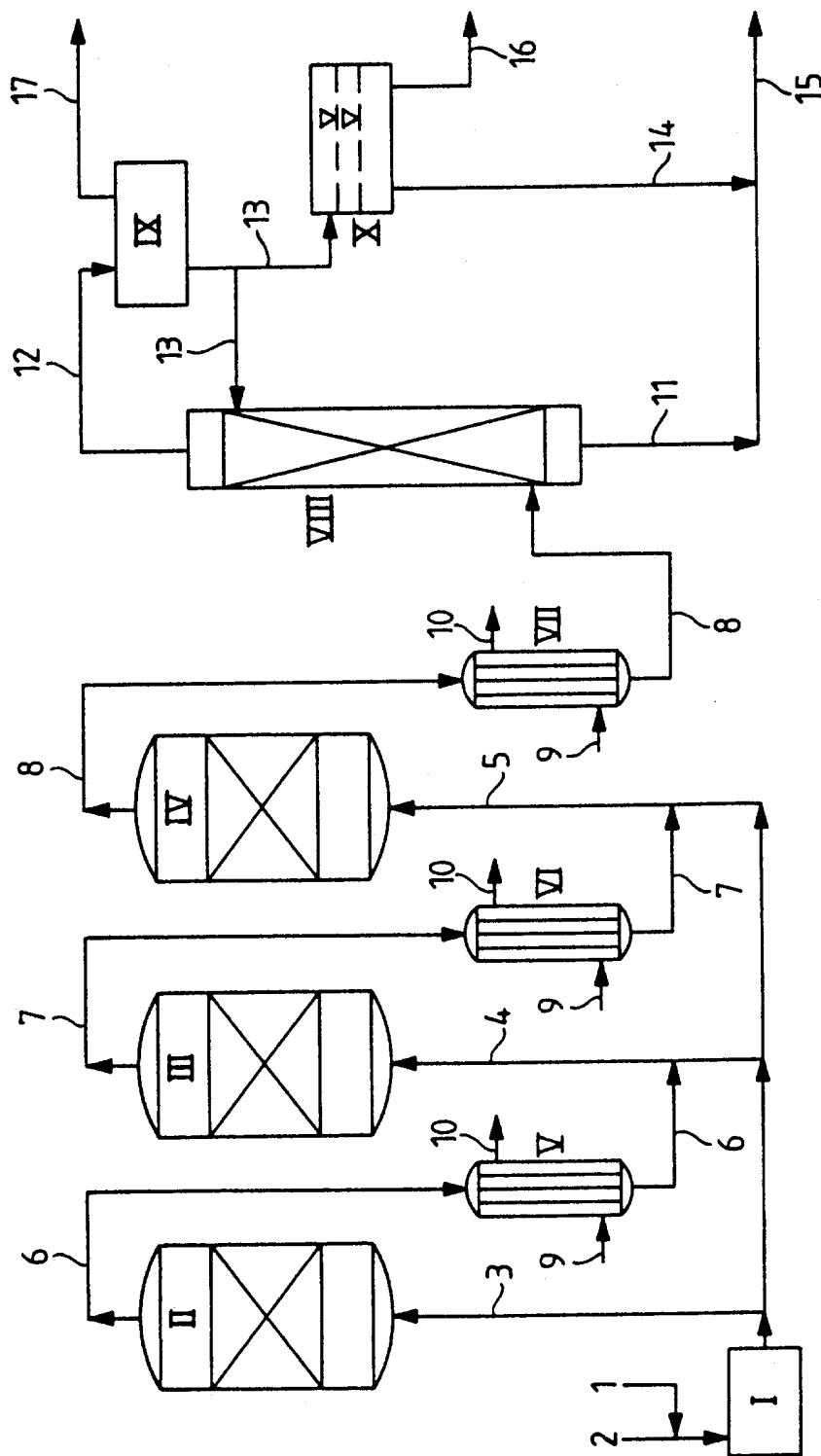


|        |        |
|--------|--------|
| 047581 | 071195 |
| Cl.    | Dosio  |

URAD  
PRUM  
VHO  
VLASTIV

7V 2018-95

OBR. 1



|       |              |
|-------|--------------|
| Cl.   | 11 4 7 5 8 1 |
| Došio | 0 7 11 9 5   |

ÚRAD  
PRŮMYŠLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ