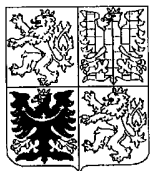


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **17.08.1998**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.08.1997**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/97114495**
(33) Země priority: **EP**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.06.2000**
(Věstník č. 6/2000)
(86) PCT číslo: **PCT/GB98/02453**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/10311**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 600

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 C 209/02

(71) Přihlašovatel:

HUNTSMAN ICI CHEMICALA LLC,
Newcastle, DE, US;

(72) Původce:

Axon Sean Alexander, Wezembeek-Oppem, BE;
Jackson Samuel David, Darlington, GB;
Claes Peter Rene Rik, Overpelt, BE;

(74) Zástupce:

Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7,
170 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby aromatických aminů

(57) Anotace:

Způsob výroby aromatických aminů reakcí aromatického uhlovodíku s amoniakem při teplotě nižší než 500 °C a za tlaku nižšího než 1 Mpa, v přítomnosti katalyzátoru, který obsahuje alespoň jeden kov vybraný ze skupiny sestávající z kovů přechodné skupiny, lanthanidů a aktinidů, s výhodou v přítomnosti oxidačního činidla.

CZ 2000 - 600 A3

Způsob výroby aromatických aminů

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu výroby aromatických aminů, především anilinu. Přesněji řečeno, týká se tento vynález amoxidace a/nebo oxydačně dehydrogenační vazné reakce.

Dosavadní stav techniky

Obvykle používané způsoby výroby aromatických aminů mají dva výrobní stupně: aromatický uhlovodík se nejdříve nitruje a potom se nitrovaný aromatický uhlovodík hydrogenuje za vzniku odpovídající aminosloučeniny. Takové způsoby jsou nevýhodné tím, že jsou náročné na energii a čas, vyžadují velká množství reakčních složek a výsledkem je vznik značného množství nežádoucích vedlejších produktů, které je nutno odstraňovat.

V dosavadním stavu techniky je popsáno několik přímých metod přípravy aromatických aminů z aromatických uhlovodíků.

Spis CA-A-553988 se týká jednostupňového způsobu výroby aromatických aminů. Při jednom způsobu se směs benzenu, amoniaku a kyslíku stýká v plynné fázi s platinovým katalyzátorem při teplotě asi 1000 °C. Při jiném provedení se směs benzenu s amoniakem stýká v plynné fázi s redukovatelným oxidem kovu při teplotě asi od 100 do 1000 °C.

Spis GB-A-1463997 popisuje způsob aminace aromatické sloučeniny, která je mísitelná s amoniakem; tento způsob spočívá v reakci zmíněné sloučeniny s amoniakem při zvýšené teplotě a za vyššího než atmosférického tlaku, v přítomnosti zvlášť upraveného katalytického systému nikl-oxid nikelnatý-zirkon.

Ve spise GB-A-1327494 je popsán způsob konverze aromatických sloučenin a amoniaku v aromatické aminy v přítomnosti předredukované a upravené kompozice katalyzátorů nikl-oxid nikelnatý, při teplotě v rozmezí od 150 do 500 °C a za tlaku v rozmezí od 1 do 10 MPa.

Spis US-A-2948755 se týká přípravy aromatických aminů reakcí aromatické sloučeniny, jako je benzen, s bezvodým amoniakem v přítomnosti sloučeniny kovu VI-B skupiny a promotoru sestávajícího ze snadno redukovatelného oxidu kovu, při teplotě v rozmezí asi od 200 do 600 °C.

Spis JP-A 06/293715 popisuje způsob aminace a/nebo kyanizace aromatické sloučeniny v přítomnosti amoniaku, s použitím katalyzátoru, který obsahuje prvek skupiny VIII. V jednom příkladu se používá katalyzátor železo-silika k aminaci benzenu při teplotě 400 °C. Stupeň konverze benzenu byl 0,85 % a stupeň selektivity 97,3 % u anilinu.

Ani jeden z citovaných dokumentů dosavadního stavu techniky neobsahuje znaky způsobu podle vynálezu, a tyto dokumenty rovněž nepředpokládají výhody způsobu podle tohoto vynálezu.

Je tedy stále potřebné mít k dispozici způsob výroby aromatických aminů přímo z aromatických uhlovodíků, který by poskytoval vysoký výtěžek a/nebo podstatnou konverzi.

Podstata vynálezu

Úkolem tohoto vynálezu je tedy zajištění způsobu efektivní výroby aromatických aminů, především anilinu, s vysokou selektivitou. Způsob s dostatečně vysokou selektivitou zvyšuje pracovní účinnost celého procesu snižováním množství vznikajících nežádoucích vedlejších produktů a umožněním realizace v průmyslovém měřítku.

Způsob podle tohoto vynálezu je výhodný svou jednoduchostí, provedením, nízkými finančními a provozními náklady. Způsob může probíhat s relativně nízkou konverzí výchozího uhlovodíku v žádaný produkt díky dosažené selektivitě. Selektivita je množství žádaného produktu dělené množstvím všech /žádaných i vedlejších / produktů. Lze kladně hodnotit, že způsob, který probíhá se zvýšenou selektivitou, je velice výhodný, i když konverze může být nízká.

Selektivita dosažená při tomto způsobu dovoluje vést tento proces s poměrně nízkou konverzí, tj. změna proti obvyklému cíli dosáhnout nejvyšší možné konverze. Podstatný ekonomický prospěch se v průmyslovém měřítku realizuje stejným zvyšováním selektivity, kterého lze dosáhnout tímto vynálezem, i když v procesu zůstává a recykluje se poměrně vysoké procento nezreagovaného aromatického uhlovodíku a amoniaku.

Množství nezreagovaného aromatického uhlovodíku závisí na procentu konverze při průchodu reagujícího aromatického uhlovodíku, který vstupuje do amoxidačního reaktoru, kde se konvertuje v produkty. Odborník ocení, že faktory, jako je specifická volba katalyzátoru, specifická provozní teplota apod., mohou být nastaveny tak, aby reaktor pracoval se žádanou konverzí reagujícího aromatického uhlovodíku.

Při nižší provozní konverzi se zvyšuje množství nezreagovaného aromatického uhlovodíku a nezreagovaného amoniaku, který v procesu cirkuluje.

Při provedení tohoto vynálezu je k dispozici způsob výroby aromatických aminů reakcí aromatického uhlovodíku s amoniakem při teplotě nižší než 500 °C a za tlaku nižší než 1 MPa, v přítomnosti katalyzátoru, který obsahuje alespoň jeden kov vybraný ze skupiny sestávající z kovů přechodné skupiny, lanthanidů a aktinidů. Při jiném provedení umožňuje způsob podle tohoto vynálezu recyklaci velkého množství nezreagovaného aromatického uhlovodíku a amoniaku /viz obr. 1/. Při výhodném provedení tohoto vynálezu reaguje aromatický uhlovodík s amoniakem v přítomnosti plynu, který obsahuje kyslík.

Aromatické uhlovodíky, které jsou vhodné k použití při tomto vynálezu, zahrnují například benzen, toluen, ethylbenzen, n-propylbenzen, isopropylbenzen, n-butylbenzen, xyleny, diethylbenzeny, trimethylbenzeny, ethyltoluen, naftalen, anthracen, chrysen, fenantren a pyren.

Výhodným aromatickým uhlovodíkem je benzen, který poskytuje při způsobu podle vynálezu anilin.

I když se dává přednost amoniaku, lze předpokládat, že se mohou používat i jiné aminy, například methyamin, jako zdroje aminoskupiny, která je substituentem na aromatickém uhlovodíku.

Reakce se s výhodou provádí při teplotě v rozmezí od 300 do 450 °C a výhodněji v rozmezí od 350 do 400 °C.

Je výhodné používat tlaky v rozmezí od 0,1 do 0,7 kPa, výhodněji v rozmezí od 0,2 do 0,5 MPa. Charakteristické je používání více amoniaku než je stechiometrické množství. Obvyklý molární poměr amoniaku k uhlovodíku je od 1 : 1 do 10 : 1, s výhodou od 1 : 1 do 3 : 1.

Reakční doba značně závisí na reakčních podmínkách, jako je tlak a teplota a na typu použitého katalyzátoru.

Kov použitý v katalyzátoru může být přechodný prvek, lanthanid nebo aktinid nebo jejich směs. Obvykle se používají kovy skupiny I-B, IV-B, V-B, VI-B nebo VIII.

Katalyzátor může obsahovat kovy v čisté formě nebo ve formě oxidů. Směsi kovů s jejich oxidy nebo s oxidy jiných kovů jsou pro účely tohoto vynálezu výhodné. Podle tohoto vynálezu bylo zjištěno, že vybrané katalyzátory, především vanad, jsou-li přítomny jako oxidy, zvyšují selektivitu.

Kovy mohou být používány bez nosiče, například ve formě slitin nebo mohou být nanášeny na nosiči.

Vhodné nosiče pro nanášení kovu nebo oxidu kovu jsou například alumina, silika, křemičitany hlinité, uhlík a jiné nosiče, které se běžně používají v systémech heterogenních katalyzátorů na nosičích.

Katalyzátory bez nosiče mohou mít například podobu drátu, houby, partikulí, kuliček, s výhodou však mají podobu drátěné sítě.

Katalyzátor může mít jakoukoliv vhodnou fyzikální formu, včetně pelet a výtlačků. Katalyzátor lze připravit jakoukoliv metodou, která je odborníkovi známa.

Výhodné kovy jsou například platina, palládium, rhodium, vanad, kobalt, měď, nikl, chrom, zirkon, stříbro či zlato nebo jejich směsi.

Výhodnější kovy jsou měď, platina, vanad, rhodium a palládium. Platina a vanad jsou nejvýhodnější pro účely tohoto vynálezu.

Množství použitého katalyzátoru závisí obvykle na typu katalyzátoru a na množství reagujících složek v reakčním systému.

Způsob podle vynálezu je proces buď v kapalně nebo v plynné fázi a může být veden semikontinuálně nebo kontinuálně. Obě reakční složky, tj. aromatický uhlovodík a amoniak, mohou být do reaktoru dávkovány jako plyn nebo kapalina. Výhodný je způsob v plynné fázi.

Kontinuální proces se realizuje například jako operace s pevným ložem či s pohyblivým ložem, kdy reakční lože a reakční složky se setkávají souběžně nebo protiběžně, jako operace typu sprchového lože nebo suspenze, kdy se katalyzátor do reaktoru uvádí jako suspenze v aromatickém uhlovodíku.

Katalyzátor se může regenerovat přerušovaně nebo kontinuálně, aby se udržela žádaná výše katalytické aktivity.

Při jiném provedení tohoto vynálezu bylo zjištěno, že selektivita a/nebo konverze při tomto způsobu může být zvyšována přítomností oxidačního činidla, zejména plynu obsahujícího kyslík. Plynem obsahujícím kyslík, používaným při tomto vynálezu, může být vzduch, vzduch obohacený kyslíkem, jiné směsi kyslíku s inertním plynem

nebo v podstatě čistý kyslík. Kyslíkem obohacený vzduch je míněn vzduch, který obsahuje více kyslíku než je jeho přirozené množství. Směsi kyslíku s inertním plynem zahrnují směsi kyslíku s dusíkem, směsi kyslíku s argonem apod. Dalšími vhodnými oxidačními látkami jsou oxidy dusíku nebo peroxidy, včetně peroxidu vodíku.

Molární poměr kyslíku v plynu obsahujícím kyslík k uhlovodíku je vhodný v rozmezí od 0,01 : 1 do 0,5 : 1, s výhodou od 0,02 : 1 do 0,1 : 1, nejvýhodněji od 0,05 : 1 do 0,1 : 1.

Příklad provedení vynálezu je popsán s odkazem na připojený výkres, což je diagram proudového schématu procesu podle tohoto vynálezu /obr. 1, tab. 1/.

S odkazem na výkres se 100 kmol/h benzenu a 300 kmol/h amoniaku uvádí do reaktoru 5 společně se 2,5 kmol/h kyslíku ve vzduchu. Reakce s touto vsádkou produkuje 5 kmol/h anilinu a 5 kmol/h vody. Všechn kyslík uváděný do reaktoru se při reakci spotřebuje.

Vedením 6 odcházejí z reaktoru produkty a nezreagované suroviny /benzen a amoniak/ z reakce. Tento proud vstupuje do dělicí sekce, odkud dusík a nezreagovaný amoniak odcházejí vedením 8, voda odchází vedením 9, nezreagovaný benzen a anilin jako produkt odcházejí vedením 7.

Proud amoniak-dusík se vedením 8 odvádí k další separaci, kde dusík odchází výpustí 10 a nezreagovaný amoniak se recykluje do reaktoru vedením 11.

Směs benzenu s anilinem se rovněž odvádí k další separaci a vyrobený anilin odchází vedením 13, zatímco nezreagovaný benzen se recykluje do reaktoru vedením 12. Recyklovaný amoniak a benzen se spojí se vstupním proudem 4 a vytvoří vstupní proud 5 násadu do reaktoru. Proud ve vedení 4 obsahuje čerstvou násadu benzenu /5 kmol/h, vstup 1/, amoniaku /5 kmol/h, vstup 2/ a 2,5 kmol/h kyslíku v podobě vzduchu, vstup 3.

Selektivita u anilinu je 100 %; konverze benzenu činí 5 %, výtěžek je tudíž 5 %. Všechn anilin se považuje za produkt a všechny nekonvertované suroviny se recyklují v podobě kombinované násady. Všechn kyslík se v reaktoru spotřebuje. Stechiometrické molární poměry použité při vstupu do reaktoru jsou: amoniak : benzen : kyslík = 3 : 1 : 0,025. Rychlosti toku jednotlivých proudů jsou uvedeny v příložené tabulce.

Následující příklady provedení jsou určeny pouze k ilustraci vynálezu. Není však zamýšleno omezit rozsah tohoto vynálezu na provedení, která jsou v něm popsána.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

2,93 g sítky z platiny ^{a rhodia} /BaselokTM/ se umístí do reaktoru s pevným ložem. Reaktor se potom zahřeje na teplotu asi 400 °C a naplní netečným plynem na tlak asi 0,7 MPa. Benzen, amoniak a kyslík se potom kontinuálně vedou katalyzátorovým ložem, přičemž se tlak mění v rozmezí od 0,4 do 1 MPa a teplota v rozsahu od 375 °C do 500 °C. Molární poměr amoniaku k uhlovodíku a k oxidačnímu činidlu je 3 : 1 : 0,5. Po průchodu reaktorem se reakční produkty ochladí na teplotu pod 10 °C, aby se mohla jímat organická fáze. Maximální selektivita, vztaženo na anilin, je asi 57 % hmot./hmot.

Příklad 2

Platinový katalyzátor na podložce se připraví impregnací alumínové podložky /AL 3992-ETM/, s použitím kyseliny chloroplatické; 2,37 g platiny nanesené na alumínové podložce se umístí do trubkového reaktoru s pevným ložem. Tento katalyzátor se aktivuje s použitím směsi vodíku s dusíkem po dobu 4 h při teplotě 300 °C. Po aktivaci se reaktor profoukne heliem, zahřeje se na teplotu 400 °C a tlak se zvýší na 0,95 MPa. Při žádané teplotě se do reaktoru kontinuálně uvádí směs amoniaku s benzenem /v poměru asi 3 : 1/. Po stabilizaci uvedených proudů se uvádí kyslík. Molární

poměr amoniaku k uhlovodíku a oxidačnímu činidlu je 3 : 1 : 0,5. Tlak se udržuje v průběhu pokusu kontinuálním odebíráním reakčních produktů ze systému. Takto získané reakční produkty se ochlazují pod teplotu 10 °C a jímají jako kapalné vzorky, které se analyzují, aby se stanovila selektivita testovaného katalyzátoru. Po 20 h operace se teplota zvýší na 500 °C a získají se další vzorky. Maximální selektivita, vztaženo na anilin, je 84 % hmot./hmot.

Příklad 3

Platinový katalyzátor na nosiči se připraví impregnací nosiče na bázi siliky /oxidu křemičitého/, který má plochu povrchu 150 až 200 m²/g, kyselinou chloroplatičitou. 1,17 g tohoto silikového katalyzátoru s nanesenou platinou se umístí do reaktoru s pevným ložem a 1 % hmot./hmot. platiny na silice /150 až 200 m²/g/. Tento katalyzátor se připraví impregnační technikou s použitím kyseliny chloroplatičité. Lože katalyzátoru se potom aktivuje prováděním vodíku při teplotě 200 °C. Potom se reaktor zahřeje na teplotu asi 400 °C a naplní netečným plynem na tlak 0,9 MPa. Potom katalyzátorovým ložem prochází benzen, amoniak a kyslík, přičemž se udržuje stálá hodnota tlaku a teplota se zvýší asi na 500 °C. Molární poměr amoniaku k uhlovodíku a kyslíku je 3 : 1 : 0,05. Reakční produkty se ochlazují na teplotu pod 10 °C, aby se mohla jímát organická fáze. Maximální selektivita, vztaženo na anilin, je asi 82 % hmot./hmot.

Příklad 4

12,68 g oxidu vanadičného na alumině jako katalyzátoru se umístí do reaktoru s pevným ložem. 8 % hmot./hmot. vyjádřeno jako vanadia na AL 3992-ETM. Katalyzátor se připraví impregnační technikou s použitím metavanadičnanu amonného. Reaktor se zahřeje na teplotu asi 450 °C a upraví benzenem, amoniakem a kyslíkem na tlak asi 0,9 MPa. Uvedené reakční složky procházejí kontinuálně katalyzátorovým ložem, přičemž se tlak a teplota udržují jako na začátku ná-sady. Molární poměr amoniaku k uhlovodíku a kyslíku je 3 : 1 : 0,05. Reakční produkty se ochlazují na teplotu pod 10 °C, aby se mohla

jímat organická fáze. Maximalní selektivita, vztaženo na anilin, je asi 71 % hmot./hmot.

Průmyslová využitelnost

Tento vynález umožňuje ekonomickou kontiuální výrobu aromatických aminů, především anilinu, reakcí uhlovodíku s amoniakem v přítomnosti specifického katalyzátoru a optimálního množství kyslíku. Možnost účinného oddělování žádaného produktu od vedlejších produktů a jejich recyklace zvyšuje ekonomický efekt způsobu podle vynálezu, i když je selektivita konverze poměrně nízká.



Proudy
/kmol/h/

Proud č.	Popis	Kyslík	Dusík	Benzen	Amoniak	Anilin	Voda
1	Nástřik benzenu	0	0	5	0	0	0
2	Nástřik amoniaku	0	0	0	5	0	0
3	Nástřik vzduchu	2,5	9,4	0	0	0	0
4	Kombinovaný nástřik	2,5	9,4	5	5	0	0
5	Vstup do reaktoru	2,5	9,4	100	300	0	0
6	Výstup z reaktoru	0	9,4	95	295	5	5
7	Proud benzen-anilin	0	0	95	0	5	0
8	Proud amoniak-dusík	0	9,4	0	295	0	0
9	Proud vody	0	0	0	0	0	5
10	Proud dusíku	0	9,4	0	0	0	0
11	Recyklovaný amoniak	0	0	0	295	0	0
12	Recyklovaný benzen	0	0	95	0	0	0
13	Vyrobený anilin	0	0	0	0	5	0

Tabulka 1

P A T E N T O V É N Á R O K Y

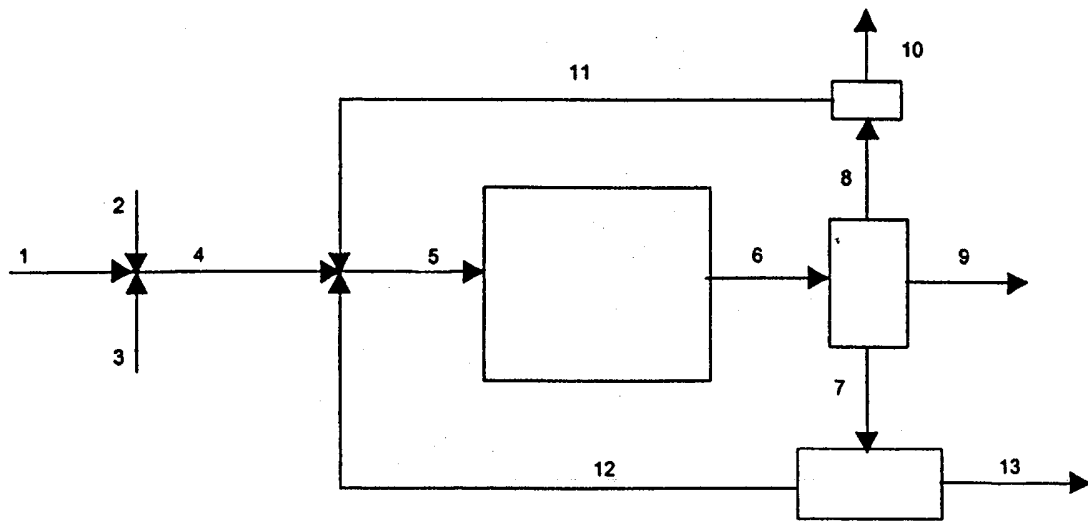
1. Způsob výroby aromatických aminů v y z n a č u j í c í s e t í m , že se podrobí reakci aromatický uhlovodík s amoniakem při teplotě nižší než 500 °C a za tlaku nižšího než 1 MPa v přítomnosti katalyzátoru, který obsahuje alespoň jeden kov vybraný ze skupiny sestávající z kovů přechodné skupiny, lanthanidů a aktinidů.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že aromatickým uhlovodíkem je benzen.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m že se provádí při teplotě v rozmezí od 300 do 450 °C.
4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se provádí při teplotě v rozmezí od 350 do 400 °C.
5. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se provádí za tlaku v rozmezí od 0,1 do 0,7 MPa.
6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se provádí za tlaku v rozmezí od 0,2 do 0,5 MPa.
7. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalyzátor obsahuje alespoň jeden kov vybraný ze skupiny, která sestává z platiny, palládia, rhodia, vanadu, kobaltu, mědi, niklu, chromu, zirkonu, stříbra a zlata.
8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že kov je vybrán ze skupiny, která sestává z mědi, platiny, vanadu, rhodia a palládia.
9. Způsob podle nároků 7 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že katalyzátor obsahuje kovy ve formě oxidů.
10. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a -

č u j í c í s e t í m , že se reakce aromatického uhlovodíku s amoniakem provádí v přítomnosti oxidačního činidla.

11. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že oxidačním činidlem je plyn obsahující kyslík, přičemž molární poměr kyslíku v plynu obsahujícím kyslík k aromatickému uhlovodíku je v rozmezí od 0,01 : 1 do 0,5 : 1.

12. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a - č u j í c í s e t í m , že se provádí jako semikontinuální nebo kontinuální proces.

1/1



obr. 1

W. 3. 2000 *[signature]*