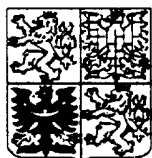


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **626-92**

(22) Přihlášeno: 03. 03. 92

(30) Právo přednosti:
08. 03. 91 DE 91/4107395

(40) Zveřejněno: 16. 09. 92

(47) Uděleno: 04. 11. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 15. 01. 97

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 209/72

C 07 C 211/35

B 01 J 23/64

B 01 J 23/44

(73) Majitel patentu:
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen, DE;

(72) Původce vynálezu:
Immel Otto dr., Krefeld, DE;
Darsow Gerhard dr., Krefeld, DE;
Waldmann Helmut dr., Leverkusen, DE;
Petruck Gerd-Michael dr., Erkrath, DE;

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby popřípadě
substituovaného cyklohexylaminu
a popřípadě substituovaného
dicyklohexylaminu**

(57) Anotace:
Řešení se týká způsobu výroby popřípadě
substituovaného cyklohexylaminu a popřípadě
substituovaného dicyklohexylaminu hydroge-
nací popřípadě substituovaného anilínu vodi-
kem za přítomnosti palladiového katalyzátoru
na nosiči, připravitelného zpracováním oxidu
hlinitého nejprve alespoň jednou sloučeninou
ceru a alespoň jednou sloučeninou manganu a
potom alespoň jednou sloučeninou palladia. Za-
stoupení ceru a manganu celkem činí 0,05 až 8 %
hmotn. při hmotnostním poměru ceru a manga-
nu 5:1 až 1:5 a obsah palladia činí 0,05 až 5 %
hmotn. vztaheno na celkovou hmotnost kataly-
zátoru. Hydrogenace probíhá při teplotě 150 až
300 °C a tlaku 5 až 50 MPa.

Způsob výroby popřípadě substituovaného cyklohexylaminu a popřípadě substituovaného dicyklohexylaminu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby popřípadě substituovaného cyklohexylaminu a popřípadě substituovaného dicyklohexylaminu hydrogenací popřípadě substituovaného anilinu vodíkem za přítomnosti palladiového katalyzátoru na nosiči na bázi oxidu hlinitého.

Dosavadní stav techniky

Je známo, že se cyklohexylamin připravuje tlakovou hydrogenací anilinu. Pro tuto hydrogenaci se používá kobaltových katalyzátorů, které obsahují zásaditou přísadu /britský patentový spis číslo 969542/ jakož také Raneyova kobaltu /japonský patentový spis číslo 68/03180/. Podle amerického patentového spisu 3 636108 se pro hydrogenaci jádra aromatických aminosloučenin používá katalyzátorů na bázi alkalicky upraveného ruthenia na inertním nosiči, přičemž se přidává přídavně NH_3 a popřípadě rozpouštědlo. Další způsob tlakové hydrogenace anilinu na cyklohexylamin je popsán v německém patentovém spise číslo DE-AS 11 06 319, podle kterého se také používá rutheniového katalyzátoru. Podle tohoto způsobu se současně vznikající dicyklohexylamin opět vrací do násady; způsob je spojen se značnými ztrátami pro současný vznik cyklohexanu. Podle evropského patentového spisu číslo 53818 je konečně palladiový katalyzátor na nosiči pro tlakovou hydrogenaci anilinu příznivější než rutheniový katalyzátor; popisované katalyzátory obsahují přísady, které jsou ze skupiny zásaditých sloučenin alkalických kovů, kovů alkalických zemin a kovů vzácných zemin, nebo z jiné skupiny, zahrnující kovy ze souboru železo, nikl, zinek, kobalt, mangan, kadmium a stříbro. Tyto katalyzátory umožňují redukci substituovaných anilinů na příslušné cyklohexylaminy; příslušné dicyklohexylaminy však zcela chybí.

V případě všech popsaných tlakových hydrogenačních postupů anilinu vzniká dicyklohexylamin vedle cyklohexylaminu toliko jakožto vedlejší produkt nebo vůbec nevzniká. Aby bylo možno získat dicyklohexylamin ve větším množství, připravuje se v odděleném procese. Tak se například může získat tlakovou hydrogenací difenylaminu za použití katalyzátorů na bázi ruthenia a oxidu hlinitého /německý patentový spis číslo DE-AS 11 06 319/. Kromě toho vzniká dicyklohexylamin při reakci cyklohexylaminu s cyklohexanone v přítomnosti palladia na uhlí za tlaku vodíku 0,4 MPa /francouzský patentový spis číslo 1 333692/. Podle obtížného způsobu se může získat dicyklohexylamin z hydrogenačního produktu anilinu na niklovém katalyzátoru frakcionovanou kondenzací. Ze zbylé směsi se část současně vzniklého amoniaku odstraní a zbytek se opět zavede do reakce /německý patentový spis DE-PS 805 518/.

Společný problém všech známých způsobů hydrogenace aromatických aminů v jádru je založen na tom, že se vytváří závažně cyklohexan jakožto dále nepoužitelný vedlejší produkt.

Je proto snaha vyvinout nový způsob použitelný v technickém měřítku, kterým by se v jednom reakčním stupni mohl v žádoucím

poměru vyrábět jak cyklohexylamin, tak také dicyklohexylamin, přičemž by se potlačily ztráty vznikající nežádoucím vytvářením cyklohexanu a při kterém by se zlepšily charakteristiky používaného katalyzátoru.

Podstata vynálezu

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že shora uvedené požadavky mohou být splněny za použití dále charakterizovaného katalyzátoru, obsahujícího palladium na nosiči, přičemž nosič je na bázi oxidu hlinitého a obsahuje kombinaci sloučenin ceru a manganu.

Předmětem předloženého vynálezu tedy je způsob výroby směsi popřípadě substituovaného cyklohexylaminu a popřípadě substituovaného dicyklohexylaminu hydrogenací popřípadě substituovaného anilinu vodíkem za přítomnosti palladiového katalyzátoru na nosiči na bázi oxidu hlinitého, jehož podstata spočívá v tom, že se hydrogenace provádí na katalyzátoru, připravitelném zpracováním α -oxidu hlinitého nebo gama-oxidu hlinitého alespoň jednou sloučeninou ceru a alespoň jednou sloučeninou manganu, přičemž hmotnostní množství ceru a manganu celkem činí 0,05 až 8 %, výhodně 0,2 až 5 %, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru a hmotnostní poměr ceru a manganu je 5 : 1 až 1 : 5, výhodně 10 : 9 až 1 : 2 a potom takovým množstvím alespoň jedné sloučeniny palladia, že hmotnostní obsah palladia činí 0,05 až 5 %, výhodně 0,05 až 4 % a obzvláště 0,1 až 3 %, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru, přičemž hydrogenace probíhá při teplotě v rozmezí 150 až 300 °C a za tlaku 5 až 50 MPa.

Hydrogenace se provádí za použití 0,05 až 2 kg, výhodně 0,1 až 1 kg, obzvláště 0,15 až 0,8 kg anilinu na litr katalyzátoru za hodinu.

Pro výrobu katalyzátoru podle vynálezu se může, jak shora uvedeno, nanášet na α -oxid hlinitý nebo na γ -oxid hlinitý ve formě výlisků, pilulek nebo kuliček o rozměru 2 až 10 mm, sloučenina kovu vzácné zeminy a manganu, nosič se potom suší při teplotě 200 až 450 °C a nakonec se napouští roztokem soli palladia nebo se takovým roztokem postříká, a produkt se znova suší.

Nanášení sloučenin kovů vzácných zemin a sloučenin manganu na katalyzátorový nosič jsou možné například pouhým napouštěním nebo nastříkáním vhodné soli kovu vzácné zeminy a soli manganu, potom se provede sušení při teplotě 200 až 450 °C. Při tomto sušení se soli kovů vzácných zemin a manganu převádějí na pevně na katalyzátorovém nosiči lpějící sloučeniny, aniž dojde k vytvoření spinellu. Nanášení kovů vzácných zemin ve formě sloučenin a sloučenin manganu je však také možné společným vysrážením směsi hydroxidů kovů vzácných zemin a manganu ze solí kovů vzácných zemin a manganu na nosiči působením alkalického louhu nebo amoniaku a popřípadě za následného vymytí rozpustných podílů vodou. Jakožto soli kovů vzácných zemin a manganu přicházejí v úvahu zvláště sulfáty, chloridy, acetáty a/nebo nitráty uvedených prvků.

Po nanesení sloučenin kovů vzácných zemin a manganu a popřípadě po shora popsáném vysrážení /a po s tím spojeným vymytí rozpustných podílů/ se takto získaný nosič nejdříve vysuší a potom se teprve zahřeje na vyšší teploty /přibližně 200 až 450 °C,

s výhodou na 250 až 430 °C/. Toto zahřívání se provádí po dobu 1 až 120 hodin. V průběhu této doby se může teplota v uvedeném rozmezí zvyšovat nebo snižovat.

Po popsáním temperování se katalyzátorový nosič s nanesenými sloučeninami kovů vzácných zemin a manganu, napouští roztokem, obsahujícím palladium. Může se postupovat tak, že se palladium, například ve formě vodných roztoků chloridu, nitrátu, acetátu nebo jiné vhodné soli nanese na nosič napouštěním nebo nastříkáním, potom se provede sušení. Popřípadě se soli palladia mohou nanášet například ve formě acetátu také v organických rozpouštědlech, jako je methanol, methylenchlorid, acetonitril nebo dioxan, shora uvedeným napouštěním. Je však také možné před sušením nosič napuštěný solí palladia zpracovávat roztokem shora uvedených zásaditých sloučenin, přičemž se palladium vysráží jako oxid nebo hydroxid. Také v tomto případě navazuje sušení. Potom je již v podstatě takto připravený katalyzátor vhodný pro použití. Podle výhodného provedení se však před použitím, zvláště s výhodou před uspořádáním v hydrogenačním reaktoru, aktivuje katalyzátor zpracováním vodíkem při teplotě 150 až 350 °C. Před aktivací nebo po aktivaci je popřípadě možné anionty, jako chlorid, nitrát, acetát nebo jiné a popřípadě kationty k vysrážení použitých zásaditých sloučenin odstranit vypráním vodou.

Je však také možné katalyzátorový nosič s nanesenými sloučeninami kovů vzácných zemin a manganu nejdříve napustit roztokem uvedených alkalických sloučenin a potom sušit a takto předem na zásaditou reakci upravený katalyzátorový nosič upravovat roztoky solí palladia, přičemž ve chvíli napouštění dochází také k vysrážení palladia ve formě oxidu nebo hydroxidu. Také v tomto případě je po konečném zasoušení v podstatě katalyzátor vhodný pro použití, může se však s výhodou shora popsáním způsobem aktivovat vodíkem při shora uvedené teplotě.

Katalyzátor je v případě vysrážení oxidu nebo hydroxidu palladia zásaditými sloučeninami v podstatě i v přítomnosti zbytků takových alkalických sloučenin vhodný pro použití. Podle výhodného provedení se však takové zbytky odstraňují promytím vodou.

Napouštění nebo nastříkání nosiče na bázi oxidu hlinitého shora uvedenými sloučeninami a k tomuto účelu potřebné operace jsou pracovníkům v oboru známy; také je známé nastavení žádaného množství volbou množství a koncentrace roztoků sloučenin uvedených prvků.

Katalyzátorů podle vynálezu se může vynikajícím způsobem používat k hydrogenaci v jádru popřípadě substituovaných anilinů za zvýšeného tlaku, přičemž s překvapením dochází k žádanému vzniku dicyklohexylaminu ve větším množství vedle současně vznikajícího cyklohexylaminu. Katalyzátory podle vynálezu vykazují ve srovnání čistých palladiových katalyzátorů na nosiči neupraveném sloučeninami kovů vzácných zemin a sloučeninami manganu také potřebnou vysokou stálost pro kontinuální procesy, prováděné v technickém měřítku.

Podstatou vynálezu je tedy způsob výroby směsi popřípadě substituovaného cyklohexylaminu a popřípadě substituovaného dicyklohexylaminu hydrogenací popřípadě substituovaného anilinu vo-

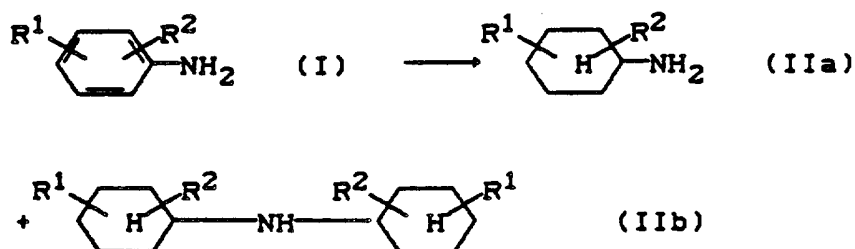
díkem v přítomnosti shora popsaného katalyzátoru, při teplotě 150 až 300 °C, s výhodou 180 až 280 °C a především 150 až 240 °C za tlaku vodíku 5 až 50 MPa, s výhodou 10 až 40 MPa a především 15 až 35 MPa.

Exotermně probíhající hydrogenace se může provádět za poměrně vysoké teploty, což má pro technické zpětné získávání energie velký význam.

Hydrogenace katalyzátorem podle vynálezu se může provádět přetržité nebo kontinuálně, pro technické účely je vhodný kontinuální způsob. V takovém případě se pracuje s pevně uspořádanou vrstvou katalyzátoru.

Katalyzátoru se používá při hydrogenaci v množství 0,05 až 2 kg, s výhodou 0,1 až 1 kg a především 0,15 až 0,8 kg anilinu na litr katalyzátoru za hodinu. Nepatrné změny dosaženého prosazení anilinu změnou účinností katalyzátoru v průběhu delší reakční periody se může vyrovnávat mírným dodatečným nastavením teploty nebo jiných parametrů. Je to možné na základě analýzy reakční směsi.

Jakožto výchozí látky přicházejí v úvahu ve smyslu následující reakční rovnice anilin a substituované aniliny, které zrea-govávají na odpovídající cyklohexylaminy a dicyklohexylaminy:



kde znamená R¹ a R² na sobě nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku. Jakožto příklady takových alkylových substituentů nebo alkoxy substituentů se uvádějí skupina methylová, ethylová, propylová, isopropylová, butylová, isobutylová, methoxyskupina, ethoxyskupina, propoxyskupina, isopropoxyskupina, butoxyskupina nebo isobutoxyskupina. Podle výhodného provedení vynálezu mají tyto substituenty 1 až 2 atomy uhlíku a zvláště výhodně je substituentem methylová skupina a methoxyskupina. Podle výhodného provedení však také jeden z R¹ a R² znamená atom vodíku a druhý shora uvedenou alkylovou skupinu nebo alkoxykupinu.

Podle zvlášť výhodného provedení způsobu podle vynálezu se hydrogenuje nesubstituovaný anilin.

Cyklohexylaminy a dicyklohexylaminy, shora charakterizované,

se používají pro výrobu prostředků proti stárnutí kaučuku a plastů, jako prostředky k ochraně proti korozi a jakožto předprodukty pro výrobu prostředků k ochraně rostlin a textilních pomocných prostředků.

Vynález blíže objasňují, nijak však neomezují následující příklady praktického provedení.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Napouští se 200 g obchodního γ -oxidu hlinitého se specifickým povrchem 350 m²/g a o průměru kuliček 2 až 6 mm roztokem připraveným z následujících složek:

12,40 g hexahydrátu dusičnanu ceritého,
18,28 g tetrahydrátu dusičnanu manganatého a
75,00 g vody.

Napuštěný oxid hlinitý se suší ve vakuu vodní vývěvy 18 hodin při teplotě 120 °C a potom se udržuje po dobu tří hodin na teplotě 400 °C.

Napouští se 100 g takto získaného katalyzátorového nosiče roztokem, připraveným ze 4,16 g acetátu palladia a 30 g dioxanu. Katalyzátor se suší 18 hodin při teplotě 100 °C a potom se aktivuje po dobu tří hodin při teplotě 300 °C v proudu vodíku. Napouštěním se nanese hmotnostně 2 % palladia, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru. Pro hydrogenaci anilinu se vnese 60 ml /48,8 g/ palladiového katalyzátoru do svisle uspořádané tlakové trubice /průměr 14 mm, délka 70 cm/, která je vyhřívána olejovým termostatem. K aktivaci se katalyzátor zpracovává po dobu tří hodin při teplotě 300 °C vodíkem za tlaku 27 MPa. Používá se 100 l vodíku za hodinu.

Potom se teplota sníží na přibližně 195 °C a za tlaku 28 MPa se shora zavádí anilin a vodík na katalyzátor. Kapalina stéká po katalyzátoru dolů do odlučovače. Z hlavy odlučovače se odvádí 90 až 100 l vodíku za hodinu.

Anilinové prosazení odpovídá zatížení katalyzátoru 0,24 až 0,33 g anilinu na ml katalyzátoru za hodinu a udržuje se na tomto množství.

Produkt hydrogenace se v pravidelných časových intervalech odebírá z odlučovače a analyzuje se. Zjištěno následující složení produktu v závislosti na reakční době a na reakční teplotě při době pokusu delší než 1 600 hodin.

Doba h	Teplota °C	Anilin %	DHA ⁺ %	CHA ⁺ %	Vedlejší produkty %
65	196	0,5	84,2	15,1	0,2
186	194	1,2	86,4	12,0	0,4
474	191	1,0	86,1	12,6	0,3
667	203	0,2	84,2	15,5	0,1
811	203	0,1	84,2	15,6	0,1
909	202	0,2	84,3	15,4	0,1
1 220	204	0,2	83,7	16,0	0,1
1 621	201	0,1	83,3	16,4	0,2

⁺ DHA znamená dicyklohexylamin, CHA znamená cyklohexylamin

Příklad 2

Napouští se 100 g způsobem podle příkladu 1 připraveného katalyzátoru roztokem, připraveným z 2,08 g acetátu palladia a 30 g dioxanu. Katalyzátor napuštěný palladiem /hmotnostně 1 %/ se suší 18 hodin při teplotě 100 °C.

Naplní se 40 ml /34,5 g/ takto připraveného katalyzátoru pro kontinuální hydrogenaci anilinu do tlakové trubice a postupuje se způsobem podle příkladu 1. Katalyzátor se nejdříve aktivuje při teplotě 300 °C a za tlaku 27 MPa a potom se začne s kontinuální hydrogenací anilinu.

Prosazení anilinu odpovídá zatížení katalyzátoru 0,25 až 0,41 g anilinu na ml katalyzátoru za hodinu. Reakční produkt má v závislosti na délce trvání pokusu a na teplotě následující složení:

Doba h	Teplota °C	Anilin %	DHA ⁺ %	CHA ⁺ %	Vedlejší produkty %
119	205	1,1	83,4	14,8	0,7
286	226	0,1	72,2	25,9	0,8
601	232	-	73,6	26,1	0,3
1 098	231	0,9	74,2	24,6	0,3
1 505	231	1,8	76,3	21,5	0,4
1 892	244	0,2	69,1	30,6	0,1
2 134	239	0,6	73,2	26,2	0,1

⁺ DHA znamená dicyklohexylamin, CHA znamená cyklohexylamin

Složení hydrogenačních produktů v závislosti na hydrogenační teplotě ukazuje, že i při vysokých teplotách 240 °C nedochází k žádným ztrátám hydrogenolýzou.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby popřípadě substituovaného cyklohexylaminu a popřípadě substituovaného dicyklohexylaminu hydrogenací popřípadě substituovaného anilinu vodíkem za přítomnosti palladiového

katalyzátoru na nosiči na bázi oxidu hlinitého, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se hydrogenace provádí na katalyzátoru, připravitelném zpracováním α -oxidu hlinitého nebo gama-oxidu hlinitého alespoň jednou sloučeninou ceru a alespoň jednou sloučeninou manganu, přičemž hmotnostní množství ceru a manganu celkem činí 0,05 až 8 %, výhodně 0,2 až 5 %, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru a hmotnostní poměr ceru a manganu je 5 : 1 až 1 : 5, výhodně 10 : 9 až 1 : 2 a potom takovým množstvím alespoň jedné sloučeniny palladia, že hmotnostní obsah palladia činí 0,05 až 5 %, výhodně 0,05 až 4 % a obzvláště 0,1 až 3 %, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru, přičemž hydrogenace probíhá při teplotě v rozmezí 150 až 300 °C a za tlaku 5 až 50 MPa.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se hydrogenace provádí za použití 0,05 až 2 kg, výhodně 0,1 až 1 kg, obzvláště 0,15 až 0,8 kg anilinu na litr katalyzátoru za hodinu.
3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se hydrogenuje anilin obecného vzorce



ve kterém

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

Konec dokumentu
