

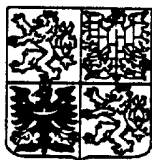
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

281 499

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **486-92**

(22) Přihlášeno: 19. 02. 92

(30) Právo přednosti:
01. 03. 91 DE 91/4106543

(40) Zveřejněno: 16. 09. 92

(47) Uděleno: 27. 08. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16. 10. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
B 01 J 23/64
C 07 C 209/72

(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:
**Katalyzátor, obsahující ruthenium,
palladium nebo jejich směs a způsob
výroby cyklohexylaminu
a dicyklohexylaminu za použití
tohoto katalyzátoru**

(57) Anotace:
Řešení se týká katalyzátoru, obsahujícího ruthenium, palladium nebo jejich směs na nosiči, obsahující kyselinu niobičnou, kyselinu tanta-
ličnou nebo jejich směs, pro katalytickou hydro-
genaci aromatických aromasloučenin, přičemž
obsah alespoň jednoho z uvedených ušlechti-
lých kovů je hmotnostně 0,05 až 5 % a v případě
směsi ruthenia a palladia je hmotnostní poměr
obou ušlechtilých kovů 1 : 9 až 9 : 1, přičemž
jsou procenta vztažena na hmotnost katalyzáto-
ru jako celku. Popřípadě substituovaný
cyklohexylamin a dicyklohexylamin se
mohou připravit katalytickou hydrogenací po-
případě substituovaného anilinu za použití uve-
deného katalyzátoru při teplotě 100 až 340 °C a
tlaku 0,05 až 50 MPa.

CZ 281 499 B6

Katalyzátor, obsahující ruthenium, palladium nebo jejich směs a způsob výroby cyklohexylaminu a dicyklohexylaminu za použití tohoto katalyzátoru

Oblast techniky

Vynález se týká katalyzátoru na nosiči, který obsahuje ruthenium a palladium nebo směs těchto dvou kovů a nosič z kyseliny niobičné a tantaličné nebo z jejich směsí. Vynález se také týká způsobu přípravy takového katalyzátoru a způsobu přípravy směsi popřípadě substituovaného cyklohexylaminu a popřípadě substituovaného dicyklohexylaminu katalytickou hydrogenací, popřípadě substituovaného anilinu za použití katalyzátoru podle vynálezu.

Dosavadní stav techniky

Je známo vyrábět cyklohexylamin a jiné v jádru hydrogenované aminosloučeniny katalytickou hydrogenací anilinu a jiných aromatických aminosloučenin. Jakožto katalyzátory jsou pro tento účel známy: katalyzátory na bázi kobaltu, které obsahují zásaditou přísadu (britský patentový spis číslo 969542/, Raneyův kobalt /japonský patentový spis číslo 68/03180/, rutheniové katalyzátory (německý patentový spis číslo DE- AS 1 106319/, sloučeninami alkalických kovů dotované rutheniové katalyzátory /americký patentový spis číslo 3 636108/ a niklové katalyzátory /německý patentový spis číslo DE-PS 805 518/.

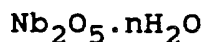
Většina shora popsaných způsobů se provádí pod tlakem a poskytuje hlavně cyklohexylamin vedle malého množství dicyklohexylaminu. Proto se dicyklohexylamin vyrábí jinými způsoby, například tlakovou hydrogenací difenylaminu za použití rutheniového katalyzátoru /německý patentový spis DE-AS 1 106319/. Kromě toho vzniká dicyklohexylamin při reakci cyklohexanonu a cyklohexylaminem v přítomnosti palladia na uhlí, jakožto katalyzátoru, za tlaku vodíku přibližně 0,4 MPa /francouzský patentový spis číslo 1 333692/. Způsob podle uvedeného patentového spisu DE-PS 805518 je naměřen, hlavně na získání dicyklohexylaminu, pracuje však s obtížným zpětným zaváděním vedlejších produktů.

Jakožto další nedostatky shora uvedených postupů se uvádí zčásti závažné množství cyklohexanonových odpadních produktů, a nedostatečná stálost používaných katalyzátorů. Proto je snaha vyvinout postup, použitelný v technickém měřítku, při kterém by se potlačily ztráty, působené vytvářením cyklohexanu, a při kterém by se zlepšila stálost katalyzátoru, a vyvinout způsob společné výroby cyklohexylaminu a dicyklohexylaminu ve vzájemných poměrech, upravitelných podle potřeby těchto jednotlivých produktů.

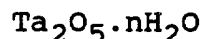
S překvapením se nyní zjistilo, že je možno tyto požadavky splnit použitím dále charakterizovaného katalyzátoru na bázi ušlechtilého kovu na nosiči.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je katalyzátor, obsahující ruthenium, palladium, nebo jejich směs na nosiči, který obsahuje kyselinu niobičnou nebo kyselinu tantaličnou obecného vzorce



nebo



nebo jejich směs, který obsahuje ušlechtilý kov nebo ušlechtilé kovy v celkovém množství hmotnostně 0,05 až 5 %, s výhodou 0,1 až 4 % a především 0,1 až 3 % a v případě směsi ruthenia a palladia oba tyto kovy ve hmotnostním poměru 1:9 až 9:1, s výhodou 2:8 až 8:2 a především 3:7 až 7:3, přičemž se jednotlivá procenta vzta-
hují vždy na celkovou hmotnost katalyzátoru.

Katalyzátory podle vynálezu jsou tedy především směsí palla-
dia a/nebo ruthenia s kyselinou niobičnou nebo tantaličnou. Tako-
véto katalyzátory poskytují oproti katalyzátorům, známým ze stavu
techniky, vyšší výtěžky dicyklohexylaminu.

Charakteristikou katalyzátorů podle vynálezu je především
použití kyseliny niobičné nebo tantaličné jakožto nosiče kataly-
zátoru nebo obsahové látky katalyzátoru. Jak známo, je kyselina
niobičná hydrátem oxidu niobičného $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{nH}_2\text{O}$, který vzniká
například zpracováním vodného roztoku solí kyseliny niobičné sil-
nými minerálními kyselinami, nebo zpracováním alkoholátů niobu,
halogenidů niobičné kyseliny nebo esterů niobičné kyseliny vodou,
kyselinami nebo zásadami. Takto vysrážená kyselina niobičná se
vysuší a pak představuje těžko rozpustnou pevnou sloučeninu,
jejíž zbytkový obsah vody není definován, jakkoliv takto připra-
vená niobičná kyselina se jeví jako suchý prášek. Způsob výroby
kyseliny niobičné /hydrátu oxidu niobičného/ je popsán například
v publikaci Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. vydání,
Niob, díl B1, str. 49.

Hydrát oxidu tantaličného /kyselina tantaličná/ pro výrobu
katalyzátoru podle vynálezu je připravitelný hydrolýzou solí
pětimocného tantalu, alkoholátů pětimocného tantalu nebo jiných
hydrolyzovatelných sloučenin pětimocného tantalu. Hydrolýza se
může provádět obdobně jako hydrolýza sloučenin pětimocného niobu.
Provádění takové hydrolýzy je pracovníkům v oboru sloučenin niobu
dobře známé a je popsáno například v publikaci Gmelins Handbuch
der anorganischen Chemie, 8. vydání, Tantal, díl B1, 1970, str.
53 a Chem. Lett. 1988, str. 1573. Popis přípravy sloučenin jedno-
ho z těchto prvků platí i pro přípravu sloučenin druhého prvku.
Velká chemická podobnost těchto dvou prvků a jejich sloučenin se
projevuje i tím, že se v přírodě vyskytují velmi často společně.

Podle výhodného provedení vynálezu se jakožto nosiče nebo
jakožto obsahové sloučeniny nosiče používá niobičné kyseliny,
zvláště ze surovin přírodního původu s molovým obsahem kyseliny
tantaličné 0,0001 až 10 %, vztaženo na sumu mol kyseliny niobičné
a tantaličné.

Aby kyselina niobičná nebo tantaličná měla pro použití
jakožto pevné vrstvy katalyzátoru příznivou kusovou formu, zpra-
covává se například vlhká sraženina, získaná hydrolýzou, hnětením

v hnětáku a v granulačním aparátu na tvarované částice. Vlhké tvarované částice se pak suší například při teplotě 120 °C a kalcinují se po dobu půl hodiny až 5 hodin při teplotě 200 až 400 °C. Přitom se vytváří povrch BET 5 až 360 cm²/g. Pro přípravu granulátů, výtlačků nebo kuliček se může kyselina niobičná nebo tantaličná také lisovat s pojídkem a granulovat.

Kyselina niobičná nebo tantaličná je se zřetelem na katalyzátory podle vynálezu aktivní látkou, jejíž aktivita zůstává zachována také při míšení s jinými pevnými látkami. Takovými vhodnými pevnými látkami jsou například oxid titaničitý, oxid zinečnatý, oxid manganičitý, oxid železitý, oxid křemičitý, grafit a oxid hlinitý. Těchto pevných látek se také může používat jakožto pojídel podle shora uvedeného způsobu. Směsi kyseliny niobičné, popřípadě tantaličné, s takovými inertními pevnými látkami se mohou používat ve hmotnostním poměru 5:95 až 99:1, s výhodou 50:50 až 92:2. Tím jsou pro katalyzátory podle vynálezu k dispozici nosiče, ve kterých představuje kyselina niobičná, popřípadě tantaličná, nebo jejich směs, toliko podíl nosiče. Jakožto takové nosiče jsou obzvláště vhodné nosiče na bázi oxidu hlinitého a oxidu niobičného nebo tantaličného, které se mohou připravovat míšením a lisováním složek takového nosiče nebo napouštěním oxidu hlinitého, nebo vysrážením na oxidu hlinitém sloučením niobu a tantalu za vzniku kyseliny niobičné nebo tantaličné. Jakožto oxidu hlinitému se dává přednost γ -oxidu hlinitému. Obsah kyseliny niobičné, popřípadě tantaličné, může kolísat v širokých hranicích, s výhodou je však hmotnostně 1 až 10 %, vztaženo na hmotnost nosiče.

Vynález se dále týká způsobu přípravy takového katalyzátoru, při kterém se kyselina niobičná nebo tantaličná, nebo jejich směs, napouští roztokem soli ruthenia nebo palladia, nebo v případě použití obou kovů, roztoky obou solí, nosič se po napuštění vysuší a katalyzátor se v této formě nebo po zpracování vodíkem při teplotě 120 až 400 °C použije.

Pro přípravu katalyzátoru se katalyzátorový nosič používá ve formě pilulek, kuliček nebo zlomků o velikosti přibližně 1 až 10 mm. Napouštění solí ušlechtilého kovu se provádí způsobem známým pro pracovníky v oboru. Sušení se provádí například při teplotě 100 až 140 °C a za sníženého až za normálního tlaku, přibližně 100 až 100 000 Pa, například ve vakuu vodní vývěvy.

Soli kovů vzácných zemin mohou být rozpuštěny ve vodě nebo ve vhodných organických rozpouštědlech. S výhodou jsou rozpuštěny v organických rozpouštědlech, jako jsou například jednoduché alkoholy, ketony, nitrily nebo cyklické ethery. Jakožto příklady takových rozpouštědel se uvádějí methanol, ethanol, aceton, acetonitril a dioxan. Jakožto vhodné soli ušlechtilých kovů se uvádějí příkladně chloridy, nitráty a acetáty.

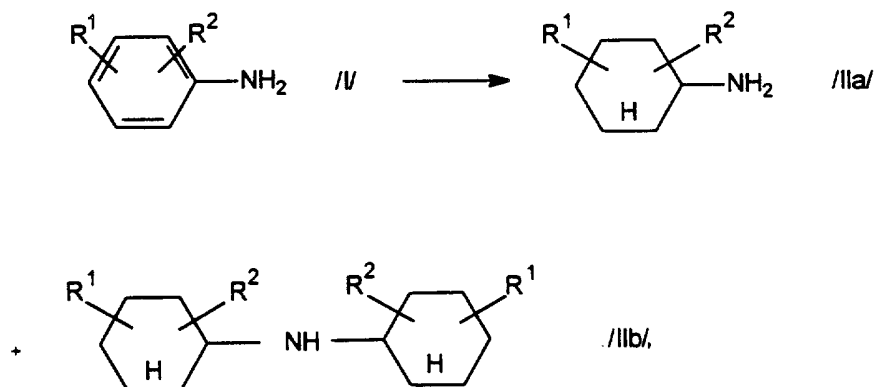
Po impregnaci a následném sušení je katalyzátor v podstatě připraven k použití. Podle výhodného provedení se však před použitím ještě aktivuje zpracováním vodíkem při zvýšené teplotě. Takovou zvýšenou teplotou je 120 až 400 °C, s výhodou 150 až 340 °C.

Katalyzátorů podle vynálezu lze vynikajícím způsobem používat pro hydrogenaci popřípadě substituovaného anilinu v jádru. Přitom vzniká směs cyklohexylaminu a dicyklohexylaminu s případnými substituenty, jako má anilin. Zvláště překvapivě lze za použití katalyzátorů podle vynálezu v závislosti na teplotě při hydrogenaci měnit množství vznikajícího dicyklohexylaminu na úkor monocyklohexylaminu, čímž je možná žádoucí výroba dicyklohexylaminu ve větším množství.

Vynález se také týká použití katalyzátorů podle vynálezu při výrobě směsi popřípadě substituovaného cyklohexylaminu a popřípadě substituovaného dicyklohexylaminu katalytickou hydrogenací popřípadě substituovaného anilinu na nosičovém katalyzátoru na bázi ušlechtilého kovu, při kterém se shora uvedeného katalyzátoru používá při teplotě 100 až 340 °C, s výhodou 130 až 240 °C za tlaku 0,05 až 50 MPa, s výhodou 0,2 až 40 MPa, především 10 až 40 MPa a zcela nejvýhodněji za tlaku 15 až 35 MPa.

Způsob lze tedy provádět v širokém oboru tlaků, od tlaku blízkého tlaku okolí až po velmi vysoký tlak. Možné formy provedení zahrnují například práci v plynné fázi v blízkosti tlaku okolí, práci v autoklávu za vysokého tlaku a práci ve zkrápěcí fázi za vysokého tlaku.

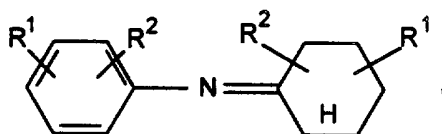
Hydrogenace na katalyzátorech podle vynálezu se může provádět jak přetržitě tak kontinuálně; pro technické účely je obzvláště vhodný kontinuální postup. Podle výhodného provedení se, jak shora uvedeno, pracuje ve zkrápěcí fázi na pevně uspořádaném katalyzátoru. Nastavuje se množství 0,05 až 3 kg, s výhodou 0,1 až 2 kg a především 0,15 až 1,5 kg anilinu, popřípadě substituovaného, na litr katalyzátoru a hodinu. Nepatrné změny dosahovaného podílu dicyklohexylaminu a zreagování a selektivity změnou aktivitou katalyzátoru v průběhu další reakční doby se mohou vyrovnávat mírným nastavením reakční teploty nebo jiných parametrů. Tyto poměry se mohou sledovat analýzou reakční směsi. Jakožto ná sada přichází v souhlase s následující reakční rovnicí anilin a substituované aniliny, které zreagovávají na odpovídající cyklohexylaminy a dicyklohexylaminy:



kde znamená R^1 a R^2 na sobě nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku. Jakožto příklady takových alkylových substituentů a alko-

xysubstituentů se uvádějí skupina methylová, ethylová, propylová, isopropylová, butylová, isobutylová, methoxyskupina, ethoxyskupina, propoxyskupina, isopropoxyskupina, butoxyskupina a isobutoxyskupina. Podle výhodného provedení jsou výhodnými substituenty skupiny s 1 až 2 atomy uhlíku, zvláště pak methylová skupina, popřípadě methoxyskupina. Dále je výhodné, když jeden ze symbolů R^1 a R^2 znamená atom vodíku a druhý atom vodíku, popřípadě shora definovanou alkylovou skupinu nebo alkokyskupinu. Podle obzvláště výhodného provedení se hydrogenuje v jádru anilin nesubstituovaný.

Substituovaným anilinem se podle vynálezu dále míní na atomu dusíku cyklohexylidenovou skupinou substituovaný anilin, který je připravitelný jednoduchým způsobem kondenzací anilinu a cyklohexanonu. Takový cyklohexylidenanilin může být rovněž substituován v jádru a odpovídá obecnému vzorci



kde R^1 a R^2 mají shora uvedený význam. Konečně je také možná takový popřípadě substituovaný cyklohexylidenanilin používat ve formě směsi popřípadě substituovaného cyklohexanonu a popřípadě substituovaného anilinu.

Cyklohexylaminů a dicyklohexylaminů, shora definovaných, se používá pro přípravu prostředků proti stárnutí kaučuku a plastů, jakožto prostředku proti korozi a jakožto předproduktu pro přípravu prostředků k ochraně rostlin a textilních pomocných prostředků.

Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech se všechny procentické údaje týkají % hmotnostních, pokud není uvedeno jinak

Příklad 1

Na formu 5 mm tablet se tvaruje 75 g kyseliny niobičné, $/Nb_2O_5 \cdot nH_2O/$ za přísady hmotnostně 3,5 % grafitového prášku, načež se tablety napouštějí roztokem, připraveným z 1,56 g palladiumacetátu a 26,8 g acetonitrilu. Tak se získají tablety kyseliny niobičné s 1 % palladia a suší se po dobu 18 hodin při teplotě 100 °C ve vakuu vodní vývěvy. Pak se kyselina niobičná napouští ještě jednou stejným způsobem 1 % palladia. Vnese se 60 ml /61 g/ takto připraveného katalyzátoru do svisle uspořádané tlakové trubice /průměr 14 mm, délka 70 cm/, která se vyhřívá olejovým termostatem. Objem mezi částicemi se vyplní jemným mořským pískem (0,2 až 0,4 mm/. Katalyzátor se nejdříve aktivuje po dobu tří hodin při teplotě 250 °C a za tlaku 27 MPa vodíkem, přičemž se za hodinu odvádí 40 l vodíku ze spodního konce reakční trubi-

ce. Pak se započne za tlaku 27 MPa a za teploty 182 °C s hydrogenací anilinu, přičemž se anilin a vodík zavádějí horem na katalyzátor. Kapalina stéká po katalyzátoru směrem dolů do odlučovače. Z hlavy odlučovače se odvádí 26 až 62 litrů vodíku za hodinu. Kontinuálně zaváděné množství anilinu odpovídá zatížení katalyzátoru 0,23 až 0,28 g na ml katalyzátoru za hodinu. Za stacionárních reakčních podmínek se dosáhne následujícího složení produktu v závislosti na provozních hodinách a na reakční teplotě /zbytek do 100 % tvoří vedlejší produkty/.

Doba h	Teplota °C	DCHA ⁺ %	CHA ⁺ %
47	181	82,0	17,8
119	171	84,5	15,3
263	150	88,5	11,4
360	139	91,8	8,0

⁺DCHA = dicyklohexylamin, CHA = cyklohexylamin

Příklad 2

Napustí se 100 g tablet kyseliny niobičné stejného druhu jako podle příkladu 1, roztokem, připravitelným ze 2,08 g palladiumacetátu a 25 g dioxanu. Tablety kyseliny niobičné, napuštěné 1 % palladia, se suší po dobu 18 hodin při teplotě 100 °C.

Pro hydrogenaci anilinu se používá 60 ml /59,7 g/ vyrobeného katalyzátoru stejným způsobem jako podle příkladu 1. Kontinuálně zaváděné množství anilinu odpovídá zatížení katalyzátoru 0,25 g anilinu na ml katalyzátoru za hodinu. Závislost složení produktu na provozních hodinách katalyzátoru a na hydrogenační teplotě je v následující tabulce, přičemž zbytek do 100 % tvoří vedlejší produkty.

Doba h	Teplota °C	DCHA ⁺ %	CHA ⁺ %	Anilin %
98	179	84,2	15,6	-
219	179	83,8	16,0	0,05
411	180	86,7	13,1	0,04
578	189	85,7	13,9	-
748	189	86,5	13,3	-
895	189	86,4	13,5	-
940	170	92,2	7,5	0,13

⁺DCHA = dicyklohexylamin, CHA = cyklohexylamin

Příklad 3

Napustí se 50 g tablet niobičné kyseliny /průměr 5 mm/ roztokem, sestávajícím z 3,13 g dusičnanu ruthenatého /Ru/NO₃/₂/ a 25 g methanolu. Tímto způsobem 2 % ruthenia impregnovaná kyselina niobičná se suší po dobu 18 hodin při teplotě 100 °C ve vakuu vodní vývěvy. Použije se 25 ml /24 g/ takto připraveného

katalyzátoru pro výrobu hydrogenačních produktů anilinu v autoklávu o obsahu 250 ml, vybaveného uvnitř centrálně uloženým, pevně v autoklávu upevněným síťovým košem, ve kterém je uložen katalyzátor. Při této katalyzátorové náplni se hydrogenuje vždy 50 g anilinu za tlaku vodíku 26 až 28 MPa při různých teplotách. Hydrogenační doba je při každé hydrogenační zkoušce tři hodiny. Reakční produkty vykazují závislost na reakční teplotě a mají následující složení, přičemž zbytek do 100 % tvoří vedlejší produkty:

Teplota /°C/	110	200
anilin	0,4 %	0,5 %
cyklohexylamin	90,7 %	48,2 %
dicyklohexylamin	8,5 %	50,0 %

Příklad 4

Tabletuje se 80 g kyseliny niobičné $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ za přísady 1,9 % grafitu /průměr tablet 5 mm/ a tablety se napouštějí roztokem, připraveným ze 0,83 g palladiumacetátu a 17,2 g acetonitrilu. Po mezisusušení při teplotě 100 °C po dobu 18 hodin ve vakuu vodní vývěvy se tablety niobičné kyseliny opět napouštějí roztokem, připraveným z 1,25 g dusičnanu ruthenatého $\text{Ru}/\text{NO}_3/2$ a ze 17,2 g methanolu. Po opětném usušení je katalyzátor použitelný pro hydrogenaci. Tablety niobičné kyseliny obsahují 0,5 % palladia a 0,5 % ruthenia.

Používá se 25 ml /25,3 g/ takto připraveného katalyzátoru na bázi palladia a ruthenia pro hydrogenaci anilinu v nátrásném autoklávu o obsahu 0,25 l. Autokláv má uvnitř síťový koš, ve kterém je katalyzátor uspořádán. Při této náplni katalyzátorem se dvakrát po sobě hydrogenuje 50 g anilinu za tlaku vodíku 26 až 28 MPa a za různých teplot. Po jednotlivých hydrogenacích se autokláv ochladí na teplotu místnosti, reakční produkt se vyjme a autokláv se opět zásobuje anilinem. Přitom je zřejmá závislost na teplotě při konstantní době hydrogenace tři hodiny a dosahuje se následujícího složení produktu /přičemž zbytek do 100 % tvoří vedlejší produkty/.

Teplota /°C/	180	200
anilin	0,1 %	0,5 %
cyklohexylamin	69,8 %	38,5 %
dicyklohexylamin	29,4 %	56,3

Příklad 5

K hydrogenaci anilinu v plynné fázi se používá 15 ml /15,5 g/ katalyzátoru, vyrobeného obdobně jako podle příkladu 1. Katalyzátor se nejprve aktivuje v proudu vodíku po dobu jedné hodiny při teplotě 190 °C za proudu vodíku 20 l/h. Vrstvou aktivovaného katalyzátoru, vytvořenou ve svisle uspořádané reakční

trubicí, široké 17 mm, se vede za hodinu 1,54 g anilinu spolu s 20 l vodíku. Vzniklý reakční produkt se kondenzuje a analyzuje se po různých časových intervalech. Zjištěna závislost složení reakčního produktu na provozních hodinách katalyzátoru následujícím způsobem /zbytek do 100 % tvoří vedlejší produkty/:

Doba zkoušky	116 h	238 h	303 h	438 h
cyklohexylamin	22,5	22,1	18,8	18,5
dicyklohexylamin	74,2	74,6	77,9	77,9
N-cyklohexylanilin	1,2	1,2	1,2	1,4
anilin	0,4	0,6	1,2	0,7

Příklad 6

Používá se 25 ml /24,8 g/ způsobem podle příkladu 2 připraveného katalyzátoru k hydrogenaci cyklohexylidenanilinu v nátrásném autoklávu o obsahu 250 ml, který má uvnitř centrálně uložený, pevně k autoklávu připevněný síťový koš, naplněný katalyzátorem. S touto katalyzátorovou náplní se hydrogenuje vždy 50 g cyklohexylidenanilinu za tlaku vodíku 28 MPa při různé teplotě. V násadě se udržuje přibližně 95 % cyklohexylidenanilinu. Hydrogenace se při všech zkouškách v této řadě provádí 3 hodiny. Produkty hydrogenace mají následující složení /přičemž zbytek do 100 % tvoří vedlejší produkty/:

Teplota /°C/	200	100
dicyklohexylamin, %	89,1	89,90
cyklohexylaminu %	0,9	1,25
N-cyklohexylanilin	-	3,50

Příklad 7

Za dalšího použití v případě 1 popsané aparatury včetně katalyzátoru /2 % palladia na kyselině niobičné $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{nH}_2\text{O}$ / se používá místo anilinu směsi cyklohexanonu a anilinu v molovém poměru 0,9:1. Kontinuálně zaváděné množství odpovídá zatížení katalyzátoru 0,26 g směsi/ml katalyzátoru/h. Z hlavy odlučovače se odvádí 50 litrů vodíku za hodinu. Za stacionárních reakčních podmínek dosahováno následující složení produktu v závislosti na reakční teplotě /přičemž zbytek do 100 % tvoří vedlejší produkty/:

Teplota	180 °C	141
čas	/φ z/47 h	/φ z/ 24 h
dicyklohexylamin	94,2	92,7
cyklohexylamin	3,7	2,8
N-cyklohexylanilin	-	2,8
cyklohexanol	1,9	1,7

Příklad 8

Napustí se 400 g kuličkovitého γ -oxidu hlinitého o průměru 2 až 5 mm a o specifickém povrchu 350 m²/g roztokem 23,3 g chloridu niobičného ve 120 g 37% kyselině chlorovodíkové a suší se při teplotě 120 °C. Pak se katalyzátorový nosič napustí 410 g hmotnostně 16,9 % vodného amoniakálního roztoku a nakonec se promyje vodou do odstranění chloridů a opět se usuší. Napustí se 150 g takto připraveného katalyzátorového nosiče roztokem připraveným z 3,13 g palladiumacetátu a 40 g acetonitrilu. Po opětovném usušení při teplotě 120 °C je katalyzátor připraven k použití. Provádí se hydrogenace anilinu se 60 ml /63 g/ takto připraveného katalyzátoru. Za tímto účelem se katalyzátor plní do svislé uspořádané tlakové trubice /vnitřní průměr 14 mm, délka 70 cm/. Katalyzátor se nejdříve aktivuje po dobu tří hodin při teplotě 250 °C a za tlaku 27,6 MPa vodíkem, přičemž se hodinově odebírá 60 l vodíku z reakční trubice.

Pak se teplota sníží na přibližně 200 °C a za tlaku 27,5 MPa se zavádí anilin a vodík shora na katalyzátor. Kapalina stéká po katalyzátoru směrem dolů do odlučovače. Z hlavy odlučovače se odebírá 60 až 100 l vodíku za hodinu.

Prosazení anilinu odpovídá zatížení katalyzátoru 0,2 až 0,3 g anilinu/ml katalyzátoru x h; toto prosazení udržováno po dobu zkoušky.

Produkt hydrogenace odebírán v pravidelných časových úsecích z odlučovače a analyzován. Přitom zjištěno následující složení produktu v závislosti na době zkoušky při reakční teplotě 200 °C /zbytek do 100 % tvoří vedlejší produkty/:

Doba zkoušky h	Anilin %	DHA ⁺ %	CHA ⁺ %
89	0,2	76,1	22,9
137	-	79,2	20,5
212	-	78,2	21,4
255	-	80,6	18,7
326	0,1	74,3	24,6
374	-	77,1	22,6

⁺ DHA = dicyklohexylamin CHA = cyklohexylamin

Příklad 9

Napustí se 400 g způsobem podle příkladu 8 používaného γ -oxidu hlinitého ve formě granulátu roztokem chloridu niobičného, připraveného z 11,64 g chloridu niobičného, 11,64 g chloridu sodného a 100 g vody. Toto napouštění se opakuje 4 krát vždy po zasušení při teplotě 120 °C. Na usušený katalyzátorový nosič se nechá působit po dobu jedné hodiny 410 g 8,9 % vodného amoniakálního roztoku; nakonec se promyje vodou do odstranění chloridů a opět se usuší.

Napustí se 100 g takto připraveného nosiče katalyzátoru roztokem připraveným ze 4,16 g palladiumacetátu a 31 g methylenchloridu.

ridu. Po opětovném usušení se 60 ml /51,1 g/ katalyzátoru používá způsobem podle příkladu 8 k hydrogenaci anilinu.

Při teplotě 200 °C a za tlaku 27,5 MPa se 21 hodin vede 368 g anilinu rovnoměrně přes katalyzátor. Na hlavě odlučovače produktu se za hodinu odvádí 220 l vodíku. Chromatografická analýza reakčního produktu ukazuje hmotnostně 23 % cyklohexylaminu a 76,9 % dicyklohexylaminu.

Příklad 10

Rozpustí se 4 g chloridu tantaličného v 6,8 g 37% kyseliny chlorovodíkové a pak se zředí 25 g vody. Takto připraveným roztokem chloridu tantaličného se napouští 100 g granulátu γ -oxidu hlinitého /o průměru 2 až 5 mm, specifický povrch 350 m²/g/. Po mezisusušení při teplotě 100 °C ve vakuu vodní vývěvy se katalyzátorový nosič napouští 25 g 29,3% vodného amoniakálního roztoku a pak se tekoucí vodou promývá k odstranění chloridů. Po dalším mezisusušení se katalyzátorový nosič napouští roztokem připraveným z 4,16 g acetátu palladia a 35 g methylenchloridu. Po následném sušení je katalyzátor připraven k použití.

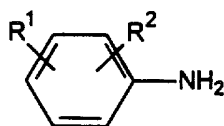
Používá se 60 ml /49,4 g takto připraveného katalyzátoru jako podle příkladu 8 ke kontinuální hydrogenaci anilinu. Za stacionárních podmínek se vede 935 g anilinu v průběhu 24 hodin při teplotě 196 °C a za tlaku vodíku 27 MPa katalyzátorovou vrstvou. Přitom se z odlučovače produktu odvádí za hodinu 140 litrů vodíku. V odlučovači produktu shromážděný produkt obsahuje hmotnostně 18,9 % cyklohexylaminu a 81 % dicyklohexylaminu.

Průmyslová využitelnost

Popřípadě substituovaný cyklohexylamin a popřípadě substituovaný dicyklohexylamin se mohou připravit katalytickou hydrogenací popřípadě substituovaného anilinu, přičemž se používá katalyzátoru, který obsahuje ruthenium, palladium nebo jejich směs, nanesené na nosiči na bázi kyseliny niobičné nebo kyseliny tantaličné nebo na bázi směsi těchto kyselin popřípadě ještě s inertním nosičem.

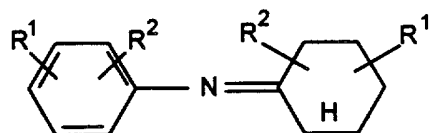
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Katalyzátor, obsahující ruthenium, palladium nebo jejich směs na nosiči, který je popřípadě aktivovaný vodíkem, pro katalytickou hydrogenaci aromatických aminosloučenin, v y z n a -
č u j í c í s e t í m, že nosič obsahuje kyselinu niobičnou $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, kyselinu tantaličnou $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ nebo jejich směs, přičemž obsah alespoň jednoho z uvedených ušlechtilých kovů je hmotnostně 0,05 až 5 %, s výhodou 0,1 až 4 % a především 0,1 až 3 % a v případě směsi ruthenia a palladia je hmotnostní poměr obou ušlechtilých kovů 1 : 9 až 9 : 1, s výhodou 2 : 8 až 8 : 2 a především 3 : 7 až 7 : 3, přičemž jsou procenta vztažena na hmotnost katalyzátoru jako celku.
2. Katalyzátor podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že nosič obsahuje kyselinu niobičnou nebo je tvořen kyselinou niobičnou, s výhodou přírodního původu, která obsahuje 0,0001 až 10 % molových kyseliny tantaličné, vztaženo na celkový molový obsah sumy kyseliny niobičné a tantaličné.
3. Katalyzátor podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje nosič z oxidu hlinitého, s výhodou z gama-oxidu hlinitého s hmotnostním obsahem kyseliny niobičné, kyseliny tantaličné nebo jejich směsi 1 až 10 %, vztaženo na hmotnost nosiče.
4. Způsob výroby směsi popřípadě substituovaného cyklohexylaminu a popřípadě substituovaného dicyklohexylaminu katalytickou hydrogenací popřípadě substituovaného anilinu za použití katalyzátoru na bázi ušlechtilých kovů na nosiči, v y z n a -
č u j í c í s e t í m, že se hydrogenace provádí za použití katalyzátoru podle nároku 1 při teplotě 100 až 340 °C, s výhodou 130 až 240 °C a za tlaku 0,05 až 50 MPa, s výhodou 0,2 až 40 MPa, obzvláště 10 až 40 MPa a nejlépe za tlaku 15 až 35 MPa.
5. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se hydrogenace provádí kontinuálně ve zkrápěné fázi na pevně uspořádaném katalyzátoru za zatížení katalyzátoru 0,05 až 5 kg, s výhodou 0,1 až 2 kg a především 0,15 až 1,5 kg popřípadě substituovaného anilinu na litr katalyzátoru a hodinu.
6. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se hydrogenuje anilin obecného vzorce



kde znamená R^1 a R^2 na sobě nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

7. Způsob podle nároku 4, vyznačující se tím, že se jako substituovaný anilin hydrogenuje cyklohexylidenanilin obecného vzorce



kde znamená R^1 a R^2 na sobě nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Konec dokumentu
