POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

OPIS PATENTOWY 127563

URZĄD PATENTOWY PRL

Patent dodatkowy do patentu nr ———

Zgłoszono: 80 05 08 (P. 224106)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 81 11 13

Opis patentowy opublikowano: 1985 04 30

Int. Cl.[3] C07C 85/24
C07C 87/36

CZYTELNIA
Urzędu Patentowego

Twórcy wynalazku: Jerzy Musierowicz, Władysław Ormaniec, Edward Grzywa, Marian Kwiatkowski, Mirosława Koperska, Wiesław Moszczyński, Urszula Barbara Wyrzykowska, Marek Cieślak, Krzysztof Waldemar Kaczorowski, Andrzej Teichert

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa; Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania cykloheksyloaminy z aniliny

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cykloheksyloaminy przez redukcję aniliny w fazie gazowej, metodą ciągłą na stacjonarnym katalizatorze kobaltowo-wapniowym.

Cykloheksyloamina stosowana jest jako półprodukt do otrzymywania przyspieszaczy wulkanizacji kauczuku, inhibitorów korozyji, środków ochrony roślin, substancji słodzących (cyklomatów).

Cykloheksyloamina na skalę przemysłową otrzymywana jest głównie z aniliny metodą katalitycznego uwodorniania bądź metodą aminowania amoniakiem fenolu, cykloheksanolu lub cykloheksanonu, przy czym przeważają procesy prowadzone pod zwiększonym ciśnieniem. Znany jest również z radzieckiego opisu patentowego Nr 114217 proces syntezy cykloheksyloaminy metodą uwodornienia nitrobenzenu wodorem w fazie gazowej przy zastosowaniu katalizatorów kobaltowych.

Przy wytwarzaniu cykloheksyloaminy z aniliny, jej uwodornienie prowadzi się zarówno okresowym jak i ciągłym sposobem, w fazie gazowej lub ciekłej, stosując katalizatory stacjonarne lub zawieszone w cieczy. Jako katalizatory stosowane są przy tym: nikiel, kobalt, platyna, pallad, rod lub ruten, w różny sposób preparowane i komponowane z nośnikami oraz aktywatorami.

Proces syntezy cykloheksyloaminy prowadzi się w temperaturach od zbliżonych do pokojowej aż do sięgających 573 K, przy ciśnieniach od normalnego do 25 MPa, przy bardzo zróżnicowanych czasach kontaktowania oraz stosunkach molowych wodoru do aniliny. W zależności od doboru kontaktu oraz wartości wymienionych parametrów uzyskuje się wydajność cykloheksyloaminy rzędu 10–90%, przy zróżnicowanych wydajnościach z jednostki objętości katalizatora oraz znacznie różniących się żywotnością stosowanych kontaktów.

W znanych procesach otrzymywania cykloheksyloaminy z aniliny na stacjonarnych katalizatorach kobaltowo-wapniowych stosowana jest wstępna redukcja połączona z aktywacją kataliza-

tora wodorem, który to proces wymaga stosowania względnie wysokich temperatur rzędu 513–533 K, a więc temperatur o około 60–100 K wyższych od tej, w której prowadzi się proces syntezy cykoheksyloaminy. Stwarza to szereg niedogodności, powoduje bowiem konieczność stosowania w węźle reaktorowym specjalnego układu grzewczego z wysokotemperaturowym nośnikiem ciepła, na przykład typu Santotherm, co podraża koszt aparatury oraz koszty ruchowe.

Nieoczekiwanie okazało się, że jeżeli w procesie otrzymywania cykloheksyloaminy z aniliny w fazie gazowej na stacjonarnym katalizatorze kobaltowo-wapniowym, katalizator podda się wstępnie redukcji i aktywacji wodorem w obniżonej temperaturze albo redukcji i aktywacji wodorem z dodatkiem pod koniec tego etapu nitrobenzenu ewentualnie w mieszaninie z aniliną uzyskuje się znacznie lepsze wyniki. Pozwala to na uzyskanie przedłużenia czasu życia katalizatora oraz na zwiększenie wydajności i selektywności procesu poza usunięciem niedogodności aparaturowych związanych z prowadzeniem etapu redukcji i aktywacji katalizatora w wysokich temperaturach.

Proces sposobem według wynalazku prowadzi się tak, że katalizator kobaltowo-wapniowy poddaje się wstępnie redukcji i aktywacji wodorem w temperaturze 433–453 K, a następnie mieszaninę par aniliny i wodoru o stosunku molowym od 1 : 5 do 1 : 45 kontaktuje się z zredukowanym katalizatorem w czasie 2–15 sekund, po czym z otrzymanych produktów syntezy wydziela się czystą cykloheksyloaminę na drodze rektyfikacji. Proces uwodorniania aniliny prowadzi się przy tym w temperaturze 433–453 K pod ciśnieniem 0,05–05 MPa. Odzyskane, po wykropleniu par uchodzących z reaktora, nieprzereagowaną anilinę oraz wodór nadmiarowy zawraca się do procesu syntezy, przy czym strumień wodoru zasilającego reaktor może zawierać maksymalnie 5% objętościowych gazów obojętnych i maksymalnie 1% objętościowy amoniaku. Wyższe stężenia tych składników w wodorze powodują bowiem zwolnienie szybkości reakcji uwodorniania aniliny, obniżenie selektywności procesu oraz przyspieszoną dezaktywację katalizatora, a przez to obniżenie wydajności cykloheksyloaminy.

W odmianie sposobu otrzymywania cykloheksyloaminy według wynalazku, na drodze uwodorniania aniliny na katalizatorze kobaltowo-wapniowym, w końcowej fazie redukcji i aktywacji katalizatora stosuje się wodór nasycony parami nitrobenzenu bądź mieszaninę par nitrobenzenu i aniliny o stosunku wagowym od 1 : 9 do 9 : 1. W wyniku uzyskuje się znaczne skrócenie sumarycznego czasu trwania tej operacji w porównaniu do redukcji prowadzonej w tych samych warunkach samym wodorem oraz zwiększenie żywotności katalizatora o około 25%.

Zaletą procesu otrzymywania cykloheksyloaminy na drodze uwodornienia aniliny w fazie gazowej na katalizatorze kobaltowo-wapniowym według wynalazku jest możliwość uzyskiwania wyższych wydajności oraz znaczne przedłużenie czasu życia katalizatora o 25–50%.

Możliwość prowadzenia procesu syntezy metodą ciągłą przy zawracaniu nieprzereagowanej aniliny i wodoru nadmiarowego o ściśle regulowanej zawartości gazów obojętnych i amoniaku i przy odpuszczeniu tylko niewielkiej ilości wodoru obiegowego z układu oraz możliwość prowadzenia redukcji i aktywacji katalizatora przy znacznie niższych temperaturach niż to wynika ze znanego stanu techniki i co jest ważne w temperaturach zbliżonych do temperatury procesu syntezy, pozwalają na znaczne uproszczenie aparatury węzła reaktorowego i obniżenie kosztów ruchowych, jak również na znaczne zmniejszenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery, a przez to na zmniejszenie stopnia zagrożenia środowiska naturalnego.

Przykład I. Katalizator sporządzono, mieszając 3000 gramów sproszkowanego tlenku kobaltowo-kobaltawego z 3000 gramów sproszkowanego tlenku wapniowego z dodatkiem 0,5 grama tlenku niklu jako aktywatora, formując masę kontaktową po zarobieniu w ugniatarce z 6 dm^3 wody, w wytłoczki o wymiarach 4×6 do 8 mm, a następnie susząc je. Tak otrzymanym katalizatorem napełniano stalowy reaktor rurowy 32 mm i długości 1200 mm. Utrzymując temperaturę łaźni reaktora 453 K, redukowano i aktywowano katalizator w strumieniu wodoru przez 140 godzin stosując przepływ 800 dm^3 wodoru/dm^3 katalizatora i godzinę. Przez tak zaktywowane złoże katalizatora przepuszczano następnie mieszaninę par aniliny i wodoru w stosunku molowym 1 : 25, przy temperaturze łaźni reaktora wynoszącej 453 K, ciśnieniu 0,3 MPa oraz obciążeniu 145 g aniliny na dm^3 katalizatora i godzinę. Po wychłodzeniu par i gazów wypływających z reaktora wykraplano surowy produkt, który poddawano rektyfikacji w celu wydzielenia czystej cykloheksyloaminy, aniliny i pozostałych składników.

Wydzieloną anilinę łączono ze strumieniem zasilającym reaktor. Wodór nadmiarowy po oddzieleniu od ciekłych produktów zawracano do syntezy, przy czym pewną niewielką jego część odpuszczano z układu do atmosfery w celu utrzymywania w wodorze obiegowym zawartości gazów obojętnych na poziomie maksimum 5% objętościowych oraz zawartości amoniaku maksimum 1% objętościowych.

Otrzymany po 2400 godzinach pracy katalizatora produkt surowy miał następujący skład:

cykloheksyloamina	93% wagowych
anilina	3,5% wagowych
inne składniki	3,5% wagowych

Po 2500 godzinach pracy katalizator ulega dezaktywacji i trzeba go wymienić na świeży. Dla porównania skład surowego produktu otrzymany na tym samym katalizatorze, redukowanym w 523–533 K, po 1800 godz. pracy w procesie syntezy, był następujcy:

cykloheksyloamina	89,0% wagowych
anilina	5,0% wagowych
inne składniki	6,0% wagowych

Przy czym po 2000 godzinach pracy katalizator ten uległ dezaktywacji trzeba go było wymienić na świeży.

Przykład II. Katalizator kobaltowo–wapniowy przygotowany według sposobu opisanego w przykładzie I, umieszczony w analogicznym reaktorze, poddawano dwustopniowej redukcji i aktywacji. Przez pierwsze 20 godzin redukcję prowadzono samym wodorem w sposób analogiczny jak w przykładzie I, a przez dalsze 20 godzin aktywowano katalizator w temperaturze 453 K w przepływie 800 dm^3 wodoru/dm^3 katalizatora i godzinę nasyconego mieszaniną 3–części wagowych aniliny i 2 części wagowych nitrobenzenu. Na tak zaktywowanym katalizatorze prowadzono proces uwodorniania aniliny w sposób opisany w przykładzie I uzyskując po 2800 godzinie pracy katalizatora surowy produkt o następującym składzie:

cykloheksyloamina	95% wagowych
anilina	2,5% wagowych
inne składniki	2,5% wagowych

Żywotność katalizatora w tych warunkach wynosiła 3000 godzin, po czym zdezaktywowany katalizator trzeba było wymienić na świeży.

Przykład III. Katalizator przygotowany według sposobu opisanego w przykładzie I i umieszczony w analogicznym reaktorze, poddawano redukcji i aktywacji analogicznie jak w przykładzie II. Przez tak zaktywowany katalizator przepuszczano następnie mieszaninę par aniliny i wodoru w stosunku molowym 1 : 5 przy temperaturze łaźni reaktora 453 K, ciśnienie 0,3 MPa oraz obciążeniu katalizatora 155 g aniliny/dm^3 katalizatora i godzinę. Po 2800 godzinach pracy katalizatora po wychłodzeniu par i gazów wypływających z reaktora i wykropleniu otrzymano surowy produkt o składzie:

cykloheksyloamina	94,0% wagowych
anilina	3,0% wagowych
inne składniki	3,0% wagowych

Powyższy surowy produkt poddawano rektyfikacji w celu wydzielenia czystej cykloheksyloaminy, nieprzereagowanej aniliny i innych związków.

Przykład IV. Katalizator przygotowany według sposobu opisanego w przykładzie I i umieszczony w analogicznym reaktorze poddawano aktywacji w analogiczny sposób jak w przykładzie II. Przez tak zaktywowany katalizator przepuszczano następnie mieszaninę par aniliny i wodoru w stosunku molowy 1 : 45 przy temperaturze łaźni reaktora 453 K, ciśnieniu 0,3 MPa stosując obciążenie katalizatora 150 g aniliny/dm^3 katalizatora i godzinę. Po 2900 godzinach pracy katalizatora po wychłodzeniu par i gazów wypływających z reaktora i wykropleniu otrzymano surowy produkt o składzie:

cykloheksyloamina	94,5% wagowych
anilina	3,0% wagowych
inne składniki	2,5% wagowych

Powyższy surowy produkt poddawano rektyfikacji w celu wydzielania czystej cykloheksyloaminy, nieprzereagowanej aniliny i innych związków.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania cykloheksyloaminy z aniliny w fazie gazowej na stacjonarnym katalizatorze kobaltowo-wapniowym, w którym katalizator wstępnie poddaje się redukcji i aktywacji wodorem, a następnie proces uwodorniania aniliny prowadzi się w temperaturze łaźni reaktora 433–453 K pod ciśnieniem 0,05–05 MPa, po czym z otrzymanych produktów wydziela się cykloheksyloaminę na drodze rektyfikacji, **znamienny tym,** że etap redukcji i aktywacji katalizatora wodorem prowadzi się w temperaturze 433–453 K, po czym mieszaninę par aniliny i wodoru o stosunku molowym od 1 : 5 do 1 : 45 kontaktuje się ze zredukowanym katalizatorem w czasie 2–15 sekund, a nieprzereagowaną anilinę i wodór ewentualnie zawraca się do syntezy, przy czym strumień wodoru zasilający reaktor zawiera maksymalnie 5% objętościowych gazów obojętnych oraz maksymalnie 1% objętościowy amoniaku.

2. Sposób otrzymywania cykloheksyloaminy z aniliny w fazie gazowej na stacjonarnym katalizatorze kobaltowo-wapniowym, w którym katalizator wstępnie poddaje się redukcji i aktywacji wodorem, a następnie proces uwodornienia aniliny prowadzi się w temperaturze łaźni reaktora 433–453 pod ciśnieniem 0,05–05 MPa, po czym z otrzymanych produktów wydziela się cykloheksyloaminę na drodze rektyfikacji, **znamienny tym,** że etap redukcji i aktywacji katalizatora prowadzi się w temperaturze 433–453 K początkowo w strumieniu wodoru, a następnie w strumieniu wodoru nasyconego parami nitrobenzenu, ewentualnie parami mieszaniny aniliny i nitrobenzenu, przy stosunku wagowym aniliny do nitrobenzenu od 1 : 9 do 9 : 1, po czym mieszaninę par aniliny i wodoru w stosunku molowym od 1 : 5 do 1 : 45 kontaktuje się ze zredukowanym katalizatorem w czasie 2–15 sekund, a nieprzereagowaną anilinę i wodór ewentualnie zawraca się do syntezy, przy czym strumień wodoru zasilający reaktor zawiera maksymalnie 5% objętościowych gazów obojętnych oraz maksymalnie 1% objętościowy amoniaku.

Pracownia Poligraficzna UP PRL. Nakład 100 egz.
Cena 100 zł