FI000105027B

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 105027 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats **31.05.2000**

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7
C07D 223/22

(21) Patenttihakemus - Patentansökning **932116**

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag **10.05.1993**

(24) Alkupäiva - Löpdag **10.05.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **14.11.1993**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

13.05.1992 CH 1535/92 P

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •**Novartis AG**, Schwarzwaldallee 215, 4058 Basel, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •**Aebli,Beat M.**, Lothringerstrasse 1, 4004 Basel, SVEITSI, (CH)
2 •**Monti,Daniel**, Im Schaiengarten 4, 4107 Ettingen, SVEITSI, (CH)
3 •**Rusek,Milos**, Tiefengrabenstrasse 49, 4102 Binningen, SVEITSI, (CH)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab
Iso Roobertinkatu 4-6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Uusi korkealämpötiladehydrausmenetelmä iminostilbeenin valmistamiseksi
Nytt högtemperatur-dehydreringsförfarande för framställning av iminostilben

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 74276 (C07D 223/22), DE B 1545910, DE B 1056133 (12-p-5), DE B 1545736 (C07D 41/08), EP A 396134 (C07D 223/22), US A 3074931 (260-239),
J. of Organic Chemistry 26(1961) p. 135-8, Chemical and Pharmaceutical Bulletin 30(1982) p. 24-7

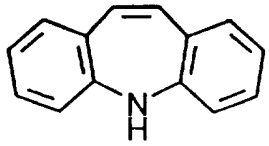
(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee uutta menetelmää iminostilbeenin valmistamiseksi korkealämpötiladehydrauksella iminodibentsyylistä rautaoksidi/kaliumsuola-kontaktikatalysaattorin avulla höyryfaasissa, menetelmälle ollessa tunnusomaista, että siinä käytetään rautaoksidi/kaliumsuola-kontaktikatalysaattoria, joka sisältää 35-90 paino% rautayhdistettä Fe_2O_3:na laskettuna ja 7-35 paino% kaliumyhdistettä K_2O:na laskettuna, ja lisäksi 0,0-3,5 paino% kromiyhdistettä Cr_2O_3:na laskettuna, ja mahdollisesti tavallisia promoottoreita.

Uppfinningen avser ett nytt förfarande för framställning av iminostilben genom högtrycks-dehydrering av iminodibensyl på en järnoxid/kaliumsalt-kontaktkatalysator i ångfas, som är kännetecknat därav, att man använder en järnoxid/kaliumsalt-kontaktkatalysator som innehåller 35-90 vikt-% järnförening som Fe_2O_3 beräknat, och 7-35 vikt-% av kaliumförening som K_2O beräknat, och dessutom 0,0-3,5 vikt-% av en kromförening som Cr_2O_3 beräknat, och eventuellt vanliga promotorer.

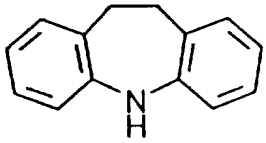
Uusi korkealämpötiladehydrausmenetelmä iminostilbeenin valmistamiseksi

Keksintö koskee uutta menetelmää kaavan I mukaisen iminostilbeenin



(I)

valmistamiseksi korkealämpötiladehydrauksella kaavan II mukaisesta iminodibentsyylistä



(II)

rauta-, kromi- ja kaliumyhdisteitä sisältävällä kontaktikatalysaattorilla höyryfaasissa 500-600 °C:n lämpötilassa.

Iminostilbeeni, 5H-dibents[b,f]atsepiini, on tärkeä välituote 5-karbamoyyli-dibents[b,f]atsepiinin valmistuksessa, jolla on yleisnimellä karbamatsepiini suuri merkitys antikonvulsiivisena vaikuttavana lääketehoaineena. Iminostilbeenin muuttamiseksi karbamatsepiiniksi tunnetaan useita menetelmiä, jotka perustuvat karbamoyyliryhmän suoraan tai vaiheittaiseen liittämiseen atsepiinirenkaan 5-asemaan.

Iminostilbeenin valmistamiseen voidaan käyttää monia menetelmiä, joista erityisen suuri merkitys on ollut iminodibentsyylin korkealämpötiladehydrauksella höyryfaasissa rautaoksidikontakteilla. CH-442,319:n mukaisen, tämän menetelmän tällä hetkellä teknisesti tärkeimmän muunnoksen mukaisesti käytetään kontaktikatalysaattoria, joka sisältää "paitsi rauta-III-oksidia, jota edullisimmin käytetään määränä 30-70%, suositeltavasti myös lisäksi esim. 1,5-3 paino% Cr_2O_3:a, 10-15 paino% CaO:a ja lisäksi K_2CO_3:a" ja työskennellään "300-500°C:n, suositeltavasti 400-450°C:n

lämpötiloissa". Korkeammat lämpötilat kuin 500°C johtavat, kuten CH-442,319:ssa nimenomaisesti korostetaan ja 550°C:n ja 600°C:n reaktiolämpötilalle laskennallisesti osoitetaan, "kestämättömissä määrin tai jopa suurimmaksi osaksi" ei-toivottuihin akridiinisivutuotteisiin.

Lisäksi tällä tunnetulla menetelmällä on se CH-442,319:ssa nimenomaisesti mainittu tuntuva epäkohta, että katalysaattorin aktiivisuus häviää vähitellen, jolloin se CH-442,319:n, esimerkki 2, mukaan on regeneroitava jo noin 30 minuutin käytön jälkeen. Tämä johtuu siitä, että varsin suuri osuus käytetystä iminodibentsyylistä hartsiintuu ja saostuu terva- ja hiilimäiseksi kerrokseksi, joka on ajoittain poistettava polttamalla katalysaattori. Tämän vuoksi ei CH-442,319:ssa ilmoitettuja saantoja käytännössä voida saavuttaa, kuten erityisesti esimerkistä 21 verrattuna vertailuesimerkkeihin 1 ja 2 käy ilmi. Huomattavan osuuden käytetystä iminodibentsyylistä hartsiintuminen ei kuitenkaan pelkästään pienennä iminostilbeenin saantoa, vaan se sisältää myös ekologisia ja turvallisuusteknisiä riskejä johtuen vaikeasti kontrolloitavista hapettavista sivureaktioista. Prosessi on pakko keskeyttää säännöllisin välein, mikä estää jatkuvatoimisen käyttötavan.

Keksinnön tehtävänä oli siten aikaansaada parannettu menetelmä kaavan I mukaisen iminostilbeenin valmistamiseksi kaavan II mukaisen iminodibentsyylin katalyyttisellä korkealämpötiladehydrauksella höyryfaasissa, jolla menetelmällä vältetään tunnetun menetelmän edellä kuvatut ja muut haitat. Keksinnön mukainen ehdotus tämän tehtävän ratkaisemiseksi perustuu siihen yllättävään havaintoon, että katalysaattoria ei tarvitse säännöllisin välein regeneroida, jos käytetään katalysaattoria, joka sisältää 44-85 paino-% rautayhdistettä Fe_2O_3:na laskettuna, 7-35 paino-% kaliumyhdistettä K_2O:na laskettuna ja korkeintaan 3,5 paino-% kromiyhdistettä Cr_2O_3:na laskettuna sekä tarvittaessa ainakin yhtä promoottoria, jona toimii 2-3 paino-% mag-

nesiumyhdistettä MgO:na laskettuna, 1-3 paino-% kalsiumyhdistettä CaO:na laskettuna, 0,5-5,0 paino-% ceriumyhdistettä Ce_2O_3:na laskettuna, 0,05-2,5 paino-% molybdeeniyhdistettä MoO_3:na laskettuna, 0,02-1,0 paino-% kobolttiyhdistettä Co_2O_3:na laskettuna, 0,02-2,5 paino-% vanadiiniyhdistettä V_2O_5:na laskettuna tai 0,02-2,0 paino-% volframiyhdistettä WO_3:na laskettuna.

Lisäksi on yllättävää, että keksinnön mukaisesti käytetty katalysaattori toimii autoregeneratiivisesti iminodibentsyylin kaltaisen hyvin suurimolekyylisen heterosyklisen yhdisteen korkealämpötiladehydrauksen yhteydessä, ja sillä on erinomaiset aktiivisuus- ja selektiivisyysominaisuudet.

Erityisen yllättävää on, että kuten esimerkeistä 12-15 käy ilmi, keksinnön mukaisesti saavutetaan vastoin CH-442,319:n perusteella syntyviä ennakko-odotuksia iminostilbeenin paras reaktio ja suurin saanto nimenomaan 550°C:n reaktiolämpötilassa ja sen yläpuolella.

Kuten esimerkistä 2 käy ilmi, saavutetaan keksinnöllä se etu, että keksinnön mukaisen kontaktikatalysaattorin kestoiäksi tulee yli 1100 tuntia ilman, että mainittavia iminodibentsyylimääriä menee hukkaan ei-toivotuissa hapettavissa sivureaktioissa. Tällöin avautuu keksinnön mukaisesti mahdollisuus jatkuvatoimiseen menetelmätapaan.

Promoottoreina tulevat kyseeseen esimerkiksi magnesium-, kalsium-, cerium-, molybdeeni-, koboltti-, vanadiini- ja volframiyhdisteet esim. näiden metallien oksideina, varsinkin volframi-, cerium-, vanadiini- ja kobolttioksidi.

Vaikka edelliset ja vastaavanlaiset promoottorit voivatkin edelleen parantaa katalysaattorin tehoa, eivät ne kuitenkaan ole välttämättömiä, kuten esimerkeistä 17-20 nähdään. Komponenttien määräsuhteet eivät muutenkaan ole kriittinen tekijä, kunhan vain rauta- ja kaliumosuudet pysyvät edellä

esitetyn määritelmän rajoissa.

Keksinnön mukaisesti käytetty kontaktikatalysaattori tuodaan suositeltavasti, ei kuitenkaan välttämättä, adiabaattisessa kiintokerrosreaktorissa kontaktiin iminodibentsyylihöyryn kanssa. Kuitenkin voidaan myös käyttää putkinippu- (Rohrbündel-), leijukerros- ja pyörrereaktoreita sekä muita tekniikan tason mukaisia reaktorityyppejä. Keksinnön mukaisesti käytetyn katalysaattorin morfologian tulisi tarjota katalysaattorikerroksen läpi virtaavalle höyrylle mahdollisimman pieni vastus. Suositeltavasti käytetään geometrisia, esim. sylinterimäisiä kappaleita, joiden pituus on noin 1-6 mm, erityisesti 1-4 mm, ja halkaisija noin 0,5-5 mm, erityisesti 1-3 mm, ja lisäksi granulaattia, jonka keskimääräinen rakeistus (raekoko) on noin 0,5-5 mm, erityisesti noin 1-3 mm.

Työskentelylämpötila on yli 500°C-600°C, suositeltavasti noin 550-600°C, ja iminodibentsyylihöyry ohennetaan inertillä kantajakaasulla, kuten typellä tai erityisesti 50-200 -kertaisella, esim. 120-140 -kertaisella moolimäärällä vesihöyryä. Tällöin työskennellään edullisesti normaalipaineessa tai pienessä alipaineessa, esim. noin 0,2-1,1, erityisesti 0,95-1,05 baarin (absoluutti)paineessa, ja reaktiokaasun annetaan jäähtyä huoneenlämpötilaan, jolloin muodostunut iminostilbeeni ja reagoimaton iminodibentsyyli saostuu kiinteässä kondensoituneeseen kuljetusveteen suspensoituneessa muodossa. Iminostilbeeniosuus voidaan sitten erottaa kondensaatista, ja reagoimaton iminodibentsyyli voidaan eristää ja kierrättää uudelleen. Käytetty menetelmä on tunnettu ja sitä on kuvattu esim. CH-442,319:ssa.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä. Lämpötilat on ilmoitettu Celsiusasteina ja painearvot absoluuttibaareina.

Esimerkki 1: Iminodibentsyylin (IDB) dehydraus iminostil-

beeniksi (IS) kaasufaasissa suoritetaan kvartsilasisessa putkireaktorissa, jonka halkaisija on 31 mm ja pituus 1 m. Reaktioputken keskiosa täytetään kahden täytekappalekerroksen (korundia, raekoko 1-2 mm) välistä 30 g:lla katalysaattoria, jolla on seuraavat ominaisuudet:

Koostumus: 1,1 p.% kromioksidia Cr_2O_3:na laskettuna
22 p.% kaliumyhdistettä K_2O:na laskettuna
loppuosa rautaoksidia

Raekoko: 1-2 mm

Ylempi täytekappalekerros toimii iminodibentsyylin höyrystymisvyöhykkeenä. 27,7 g vettä höyrystetään erillisessä uunissa ja johdetaan reaktoriin ylhäältä päin. Iminodibentsyylia annostellaan 6 g/h 120°C:ssa sulatteena suoraan höyrystysvyöhykkeelle, sekoitetaan esikuumennetun höyryn kanssa ja höyrystetään. Reaktorin sähkökuumennuksen avulla höyryseos kuumennetaan 550°C:n reaktiolämpötilaan. Noin 35 mm korkeassa katalysaattorikerroksessa tapahtuneen reaktion jälkeen tuotehöyry jäähdytetään astiassa huoneenlämpöön, jolloin iminodibentsyylin ja iminostilbeenin seos saostuu kondensoituneeseen veteen jauhemaisena. Kokeen eri aikoina otetut kondensaatit homogenoidaan dioksaanilla ja analysoidaan kapillaarikaasukromatografialla (ilman vettä). 860 tunnin koeaikana saatiin seuraavat tuotekoostumukset (ilman vettä):

Aika [h]	IDB p.-%	IS p.-%	Sivuyhd. p.-%	Saanto %	Selekt. %
2	25,0	51,4	20,9	75	72
25	28,9	49,6	21,5	71	70
92	27,4	48,4	24,2	73	67
554	30,9	47,5	21,6	68	69
630	26,7	49,9	21,6	73	69
860	29,9	47,2	22,9	70	67

Iminodibentsyylin (IDB) ja iminostilbeenin (IS) ohella saadaan sivutuotteina pääasiassa 9-metyyliakridiinia ja akridiinia. Koetta suoritetaan kulloinkin noin 100 tunnin ajan jatkuvasti, ja se keskeytetään viikonlopuksi. Keskeytyksen jälkeen katalysaattoria huuhdellaan tunnin ajan vesihöyryllä reaktiolämpötilassa ja jäähdytetään sen jälkeen typessä huoneenlämpöön. Koetta uudelleen käynnistettäessä menetellään päinvastaisessa järjestyksessä.

Esimerkki 1 demonstroi katalysaattorin pitkää kestoikää ja jatkuvaa toimintatapaa.

Esimerkki 2: Kvartsilasinen putkireaktori täytetään esimerkin 1 mukaisesti 80 g:lla katalysaattoria, jolla on seuraava koostumus:

Koostumus: 12,3 p.% kaliumoksidia K_2O:na laskettuna
1,9 p.% kromioksidia Cr_2O_3:na laskettuna
1,6 p.% volframioksidia WO_3:na laskettuna
2,4 p.% ceriumoksidia Ce_2O_3:na laskettuna
1,5 p.% vanadiinioksidia V_2O_5:na laskettuna
0,3 p.% kobolttioksidia Co_2O_3:na laskettuna
loppuosa rautaoksidia
Raekoko: 1-2 mm

Virtaus, jossa on 40 g/h iminodibentsyyliä ja 480 g/h vesihöyryä, johdetaan 590°C:ssa 1145 tunnin aikana esimerkin 1 mukaisine viikonloppukeskeytyksineen katalysaattorin kautta. Tuotteella, joka erotetaan vedestä suodattamalla, on seuraava koostumus (reaktioajan funktiona):

Aika [h]	IDB p.-%	IS p.-%	Sivuyhd. p.-%	Saanto %	Selekt. %
39	13,5	76,2	10,3	87	88
148	13,5	74,7	11,8	87	87
250	12,6	76,9	10,5	86	88
367	13,1	76,8	10,1	87	88
460	13,7	76,1	10,2	87	88
550	14,6	75,3	10,1	86	88
685	12,7	76,2	11,1	87	87
914	11,6	77,4	11,0	89	88
1028	13,0	75,8	11,2	87	87
1145	14,6	74,4	11,0	86	87

Esimerkistä 2 nähdään katalysaattorin hyvä selektiivisyys, pitkä, yli 1100 tunnin käyttöikä ja jatkuva toimintatapa, kun promoottoreina käytetään volframi-, cerium-, vanadiini- ja kobolttioksidia.

Esimerkit 3-6: Samassa koejärjestelyssä ja samoissa oloissa kuin esimerkissä 1 vaihdellaan vesimäärää suurissa rajoissa suhteessa IDB-annostukseen:

Esim.	Vesi [g/h]	IDB p.-%	IS p.-%	Sivuyhd. p.-%	Saanto %	Selekt. %
3	11,7	38,6	32,0	29,4	61	52
4	27,7	26,7	49,9	23,4	73	68
5	55,4	20,6	60,2	19,2	79	76
6	110,8	1,7	60,1	38,2	98	61

Esimerkit 3-6 osoittavat veden ja IDB:n suhteiden suuren vaikutuksen reaktion selektiivisyyteen.

Esimerkit 7-11: Samoissa koejärjestelyissä ja 30 g:lla samaa katalysaattoria kuin esimerkissä 1 suoritetaaan dehydraus 570°C:ssa. Tällöin muutetaan IDB:n ja veden annostusta siten, että veden ja IDB:n suhde pysyy vakiona.

Esim.	Vesi [g/h]	IDB [g/h]	IDB p.-%	IS p.-%	Sivuyhd. p.-%	Saanto %	Selekt. %
7	276,9	30	34,0	55,4	10,6	66	84
8	138,5	15	16,4	67,3	16,3	84	81
9	92,3	10	9,6	70,9	19,5	90	78
10	55,4	6	8,1	64,7	27,2	92	70
11	27,7	3	5,5	57,5	37,0	95	61

Esimerkit 7-11 kuvaavat kontaktiajan (kontaktiaikatekijä = 1-10 h

$$\text{(kontaktiaikatekijä} = \frac{g_{(\text{katalysaattori})} \times h}{g_{(\text{iminodibentsyyli})}} \text{)}$$

tuntia kohden)) vaikutusta saantoon tai reaktion selektiivisyyteen veden ja iminodibentsyylin (IDB) välisen suhteen pysyessä samana.

Esimerkit 12-15: Samoissa koejärjestelyissä ja 30 g:lla samaa katalysaattoria ja samalla veden ja IDB:n annostelulla kuin esimerkissä 1 suoritetaan dehydrausreaktio erilaisissa lämpötiloissa. Tuotekoostumukset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Esim.	Lämpöt. [°C]	IDB p.-%	IS p.-%	Sivuyhd. p.-%	Saanto %	Selekt. %
12	510	55,1	32,7	12,2	45	73
13	530	39,5	43,4	17,1	61	72
14	550	26,7	49,9	23,4	73	68
15	570	25,5	45,0	29,5	75	60

Esimerkit 12-15 osoittavat lämpötilan voimakkaan vaikutuksen reaktionopeuteen ja reaktion selektiivisyyteen.

Esimerkki 16: Esimerkin 1 reaktoriin pannaan 30 g katalysaattoria, jolla on seuraavat ominaisuudet:

Koostum. 9,0 p.% kaliumyhdistettä K_2O:na laskettuna
0,04 p.% kromioksidia Cr_2O_3:na laskettuna
2,7 p.% kalsiumyhdistettä CaO:na laskettuna
4,8 p.% ceriumoksidia Ce_2O_3:na laskettuna
2,5 p.% magnesiumoksidia MgO:na laskettuna
2,0 p.% molybdeenioksidia MoO_3:na laskettuna
loppuosa rautaoksidia
Raekoko 1,5 mm

Katalysaattorin kautta johdetaan 0,4 baarissa (absol.) ja 570°C:ssa höyryvirtaus, jossa on 6,0 g/h IDB ja 55,4 g/h vettä. Tuote sisälsi 2,9 p.% IDB, 74,0 p.% IS ja 23,1 p.% sivuyhdisteitä (pääasiassa akridiinia ja 9-metyyliakridiinia) veden lisäksi. Sama koe normaalipaineessa antoi tuotekoostumukseksi 6,2 p.% IDB, 66,9 p.% IS ja 26,9 p.% sivuyhdisteitä.

Esimerkki 16 osoittaa alipaineen (tyhjön) vaikutuksen reaktioon ja reaktion selektiivisyyteen.

Esimerkit 17-20: Seuraavissa esimerkeissä kuvataan katalysaattorikoostumuksen vaikutusta reaktioon tai reaktion selektiivisyyteen samoissa koeoloissa. Esimerkin 1 koelaitteessa testataan kulloinkin 30 g seuraavassa esitettyä katalysaattoria (raekoko 1-2 mm). Katalysaattorin kautta johdetaan höyrymäisenä 550°C:ssa 15 g/h IDB ja 180 g/h vettä.

Esim.	IDB p.-%	IS p.-%	Sivuyhd. p.-%	Saanto %	Selekt. %
17	28,2	59,0	12,8	72	82
18	18,0	67,7	14,3	82	83
19	20,9	63,2	15,9	79	80
20	27,2	60,0	12,8	73	82

Esimerkeissä 17-20 käytettyjen katalysaattorien koostumukset on esitetty seuraavassa taulukossa:

Esim	Fe_2O_3 [p.-%]	K_2O [p.-%]	Cr_2O_3 [p.-%]	CaO [p.-%]	Ce_2O_3 [p.-%]	MgO [p.-%]	MoO_3 [p.-%]
17	61	22	1,1	---	---	---	---
18	85	9	1,9	---	---	---	---
19	77	9	0,04	2,7	4,8	2,5	2,0
20	44	31	02,5	---	0,5	---	0,1

Esimerkeistä 17-20 nähdään, että reaktio voidaan suorittaa erilaisilla, koostumuksiltaan selvästi toisistaan poikkeavilla katalysaattoreilla.

Esimerkki 21: Esimerkin 1 koelaitteeseen pannaan 30 g katalysaattoria, jolla on seuraavat ominaisuudet:

Koostumus: 1,3 p.% kromioksidia Cr_2O_3:na laskettuna
13,1 p.% kaliumyhdistettä K_2O:na laskettuna
loppuosa rautaoksidia
Raekoko 1-2 mm

Katalysaattorin kautta johdetaan 550°C:ssa ja 1 baarin absoluuttipaineessa höyryvirtaus, jossa 6 g/h iminodibentsyyliä ja 72 g/h vettä. Kondensoituneen tuotteen suodatuksen ja kuivauksen jälkeen voidaan saada talteen massa, joka on 99% käytetyistä (iminodibentsyylin) ainesmääristä las-

kettuna. 1%:n massahäviö johtuu vedyn ja metaanin lohkeamisesta reaktiokomponenteista. Eristetyn tuotteen koostumus oli: 76,2 p.% iminostilbeeniä, 3,8 p.% iminodibentsyyliä ja 20 p.% sivuyhdisteitä. Iminostilbeenin kokonaissaanto massahäviöt huomioonottaen on siten 75,4 %.

Tästä esimerkistä nähdään ne suuret saannot ja pienet massahäviöt, jotka on mahdollista saavuttaa reaktion jatkuvalla suorituksella.

Vertailuesimerkki 1: (Vertailu jaksottaiseen menetelmään)

Esimerkin 1 koelaitteeseen pannaan 50 g CH-442,319:n esimerkissä 1 kuvattua katalysaattoria. Edellisen patentin mukaisesti reaktio suoritetaan 430°C:ssa 1 baarin absoluuttipaineessa jaksottaisella menettelyllä. Jaksoajat olivat: 5 minuutin esihuuhtelu vesihöyryllä, 18 minuutin reaktio, 5 minuutin jälkihuuhtelu vesihöyryllä ja 30 minuutin regenerointi (katalysaattorin hapetus ilmalla). Annostus oli seuraava: esihuuhtelu vesihöyryllä: 38,3 g/h; reaktio: 8,3 g/h IDB ja 38,3 g/h vesihöyryä; jälkihuuhtelu: 38,3 g/h vesihöyryä; ja regenerointi: 100 ml/min ilmaa ja 38,3 g/h vesihöyryä. 20 jakson aikana kerätty tuote suodatetaan ja kuivataan. Saatu ainesmäärä vastasi 88 p.%:a käytetystä IDB-määrästä. Koska reaktiovaiheen jälkeen osa tuotteesta jäi katalysaattoriin, hapettuu tämä adsorboitunut osuus regenerointivaiheen aikana ilman kanssa käyttökelvottomiksi tuotteiksi. Tuotekoostumus oli keskimäärin: 65 p.% iminostilbeeniä, 28 p.% iminodibentsyyliä ja 7 p.% sivuyhdisteitä. Kokonaissaanto massahäviöt huomioonottaen oli siten 57%.

Tämä vertailuesimerkki osoittaa jaksottaisen menetelmän merkittävästi huonomman saannon jatkuvaan menetelmään verrattuna.

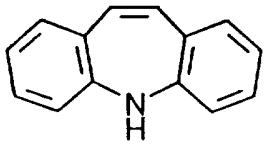
Vertailuesimerkki 2: (Vertailu jaksottaiseen menetelmään)

Katalysaattorin kautta johdetaan 5 g/h IDB ja 23,3 g/h vesihöyryä samassa koelaitteessa, samoilla jaksoajoilla, samalla katalysaattorilla ja samoissa oloissa kuin vertailuesimerkissä 1. Reaktiomassan suodatuksen ja kuivauksen jälkeen voidaan vielä eristää 78 % käytetyistä ainesmääristä. Tuotekoostumus oli keskimäärin: 72 p.% iminostilbeeniä, 16 p.% iminodibentsyyliä ja 12 p.% sivuyhdisteitä. Kokonaissaanto massahäviöt mukaanlukien oli siten 56%.

Tämä vertailuesimerkki osoittaa, että pienentämällä annostellun IDB:n suhdetta katalysaattorimäärään voidaan suurentaa saantoa, mutta katalysaattorin regeneroinnissa syntyvien suurempien massahäviöiden johdosta ei kokonaissaanto kuitenkaan kasva.

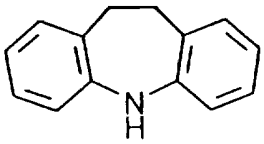
Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kaavan I mukaisen iminostilbeenin



(I)

valmistamiseksi korkealämpötiladehydrauksella kaavan II mukaisesta iminodibentsyylistä



(II)

rauta-, kromi- ja kaliumyhdisteitä sisältävällä kontaktikatalysaattorilla höyryfaasissa 500-600 °C:n lämpötilassa, **tunnettu** siitä, että siinä käytetään katalysaattoria, joka sisältää 44-85 paino-% rautayhdistettä Fe_2O_3:na laskettuna, 7-35 paino-% kaliumyhdistettä K_2O:na laskettuna ja korkeintaan 3,5 paino-% kromiyhdistettä Cr_2O_3:na laskettuna sekä tarvittaessa ainakin yhtä promoottoria, jona toimii 2-3 paino-% magnesiumyhdistettä MgO:na laskettuna, 1-3 paino-% kalsiumyhdistettä CaO:na laskettuna, 0,5-5,0 paino-% ceriumyhdistettä Ce_2O_3:na laskettuna, 0,05-2,5 paino-% molybdeeniyhdistettä MoO_3:na laskettuna, 0,02-1,0 paino-% kobolttiyhdistettä Co_2O_3:na laskettuna, 0,02-2,5 paino-% vanadiiniyhdistettä V_2O_5:na laskettuna tai 0,02-2,0 paino-% volframiyhdistettä WO_3:na laskettuna.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että siinä promoottorina käytetään volframi-, cerium-, vanadiini- ja kobolttioksidia.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että promoottorina käytetään magnesium-, cerium- ja molybdeenioksidia.

4. Jonkin vaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että siinä käytetään katalysaattoria, joka sisältää 9-31 paino-% kaliumyhdistettä K_2O:na laskettuna.

5. Jonkin vaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että katalysaattori tuodaan kontaktiin iminodibentsyylihöyryn kanssa putkireaktorissa.

6. Jonkin vaatimuksista 1-5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että siinä käytetään katalysaattoria, joka muodostuu granulaatista, jonka keskimääräinen rakeistus (raekoko) on noin 0,5-5 mm.

7. Jonkin vaatimuksista 1-6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että menetelmä suoritetaan noin 550-600°C:ssa.

8. Jonkin vaatimuksista 1-7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että iminodibentsyylihöyry ohennetaan inertillä kantajakaasulla.

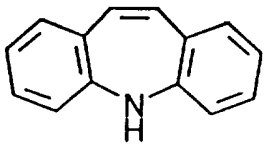
9. Jonkin vaatimuksista 1-7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että iminodibentsyylihöyry ohennetaan noin 50-200-kertaisella moolimäärällä vesihöyryä.

10. Jonkin vaatimuksista 1-9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että menetelmä suoritetaan noin 0,2-1,1 baarin (absoluuttisessa) paineessa.

11. Jonkin vaatimuksista 1-9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että menetelmä suoritetaan noin 0,95-1,05 baarin (absoluuttisessa) paineessa.

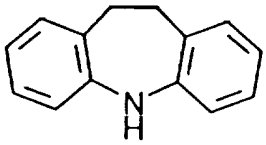
Patentkrav

1. Förfarande för framställning av iminostilben med formeln I



(I)

genom högtemperatur-dehydrering av iminodibensyl med formeln II



(II)

på en järn-, krom- och kaliumföreningar innehållande kontaktkatalysator i ångfas vid en temperatur av 500-600 °C, **kännetecknat** därav, att man använder en katalysator, vilken innehåller 44-85 vikt-% av en järnförening beräknat som Fe_2O_3, 7-35 vikt-% av en kaliumförening beräknat som K_2O och högst 3,5 vikt-% av en kromförening beräknat som Cr_2O_3, samt vid behov åtminstone en promotor, som vilken fungerar 2-3 vikt-% av en magnesiumförening beräknat som MgO, 1-3 vikt-% av en kalciumförening beräknat som CaO, 0,5-5,0 vikt-% av en ceriumförening beräknat som Ce_2O_3, 0,05-2,5 vikt-% av en molybdenförening beräknat som MoO_3, 0,02-1,0 vikt-% av en koboltförening beräknat som Co_2O_3, 0,02-2,5 vikt-% av en vanadinförening beräknat som V_2O_5 eller 0,02-2,0 av en vikt-% volframförening beräknat som WO_3.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att man som promotor använder eb volfram-, cerium-, vanadin- och kolbot-oxid.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** därav, att man som promotor använder en magnesium-, cerium- och molybdenoxid.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknat** därav, att man använder en katalysator, vilken innehåller 9-31 vikt-% av en kaliumförening beräknat som K_2O.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** därav, att katalysatorn bringas i kontakt med iminodibensylånga i en rörreaktor.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, **kännetecknat** därav, att man använder katalysatorn, i form av granulat, vars genomsnittliga kornighet (pertikelstorlek) är cirka 0,5-5 mm.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, **kännetecknat** därav, att förfarandet utförs vid cirka 550-600 °C.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, **kännetecknat** därav, att iminodibensylången förtunnas med en inert bärgas.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, **kännetecknat** därav, att iminodibensylången förtunnas med en cirka 50-200-faldig molmängd vattenånga.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, **kännetecknat** därav, att förfarandet utförs under ett cirka 0,2-1,1 bar (absolut) tryck.

11. Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, **kännetecknat** därav, att förfarandet utförs under ett cirka 0,95-1,05 bar (absolut)tryck.