

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2010-979**
(22) Přihlášeno: **29.12.2010**
(40) Zveřejněno: **08.02.2012**
(Věstník č. 6/2012)
(47) Uděleno: **02.01.2012**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **08.02.2012**
(Věstník č. 6/2012)

(11) Číslo dokumentu:

302 991

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C07C 209/36 (2006.01)

C07C 211/46 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

JP 2008-222623 A; JP 2007-204388 A.

Catalysis Today 37 (1997) 121-136; Catalytic syntheses of aromatic amines; Applied Catalysis A: General 286 (2005) 167-174; Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as....

(73) Majitel patentu:

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 6,
CZ

(72) Původce:

Pašek Josef prof. Ing. DrSc., Praha 6, CZ
Petrisko Miroslav Ing. CSc., Praha 5, CZ

(54) Název vynálezu:

**Způsob katalytické redukce nitrobenzenu na
anilin v kapalně fázi**

(57) Anotace:

Způsob hydrogenace nitrobenzenu na anilin v kapalně fázi spočívá v tom, že hydrogenace se provádí ve dvou reakčních zónách, přičemž v první zóně se pracuje při teplotě 150 až 250 °C a koncentrace nitrobenzenu se udržuje na úrovni 0,05 až 0,5 % hmotn. a směs z 1. zóny se hydrogenuje ve druhé zóně při teplotě 50 až 100 °C na zbytkovou koncentraci nitrobenzenu maximálně 10 ppm.

CZ 302991 B6

Způsob katalytické redukce nitrobenzenu na anilin v kapalně fázi

Oblast techniky

Vynález se týká nového způsobu výroby anilinu hydrogenací nitrobenzenu v kapalně fázi.

Dosavadní stav techniky

Anilin se vyrábí především katalytickou redukcí nitrobenzenu vodíkem, aminace fenolu byla sice průmyslově realizována, nerozšířila se však. Hydrogenace nitrobenzenu se uskutečňuje několika velmi se lišícími procesy. Procesy je možné rozdělit na dvě velké skupiny, hydrogenaci nitrobenzenu v plynné fázi a hydrogenaci nitrobenzenu v kapalně fázi. Vynález se zabývá hydrogenací nitrobenzenu v kapalně fázi s použitím katalyzátorů na bázi palladia a platiny nebo jejich kombinace.

Asi 85 % anilinu se dnes spotřebuje na výrobu tzv. 4,4'-methylendianilinu (MDA), který je meziproduktem pro výrobu polyuretanových hmot. Na druhém místě ve spotřebě anilinu je výroba gumárenských chemikálií (10 až 12 %), ostatní spotřeba anilinu na výrobu barviv, farmaceutických produktů nebo pesticidů představuje dohromady jen 2 až 3 %.

Palladium a platina na nosičích jsou pro hydrogenaci nitrobenzenu vysoce aktivní katalyzátory. Vztaženo na hmotnost kovu jsou Pd a Pt asi o 3 řády aktivnější než nikl. S Pd a Pt katalyzátory probíhá hydrogenace nitrobenzenu dost rychle již při teplotě kolem 30 °C a přitom naprosto selektivně. Konkurenceschopný průmyslový proces však musí vyrábět páru s využitím velkého reakčního tepla hydrogenace nitrobenzenu $\Delta H = -530$ kJ/mol nitrobenzenu, což vyžaduje reakční teplotu nejméně 150 °C, lépe teplotu vyšší. Čím vyšší je reakční teplota tím může být tlak produkované páry vyšší, což rozšiřuje možnosti aplikace takové páry. Při teplotě nad 100 °C však Pd i Pt v malé míře katalyzují hydrogenaci anilinu do jádra a meziprodukt této hydrogenace cyklohexylidenimin je zdrojem vzniku mnoha následných produktů, jako jsou cyklohexylamin, cyklohexanon, cyklohexanol, N-cyklohexylidenanilin, fenylcyklohexylamin aj. Přitom se požaduje, aby výtěžek anilinu na nitrobenzen byl nejméně 99,5 %. Dalším problémem je, že se zejména cyklohexanol separuje od anilinu dosti obtížně.

Podle patentu US 3 499 034 (priorita 1966) jsou aromatické nitro-, dinitro- a nitrochloridderiváty hydrogenovány v autoklávu při 80 až 200 °C a tlaku vodíku 13 až 80 bar za přítomnosti Pt nebo Pd katalyzátoru, přičemž koncentrace nezreagované nitrolátky je nižší než 0,5 %, nejlépe 0,02 až 0,2 %. Produkt odtahovaný z autoklávu může být přímo použit pro další chemické zpracování. Při vyšší koncentraci nitrolátky než 0,5 % se tvoří dehtovité látky, jejichž meziprodukty jsou azo- a azoxylátky. Proces je zaměřen především na přípravu diaminů, v příkladech se nevyskytuje příprava anilinu. Obsah nitrolátky v hydrogenátu v uvedených příkladech byl i méně než 0,01 %.

V dalším patentu firmy E. I. Du Pont de Nemours and company (US 4 185 036, priorita 1977) je chráněna hydrogenace směsi mononitrolátek s dinitro- nebo nitroaminolátkami s použitím katalyzátorů na bázi kovů VIII. skupiny periodického systému při teplotě 75 až 225 °C a tlaku 0,33 až 5,3 MPa. Patentem jsou též chráněny katalyzátory obsahující vedle aktivního kovu 0,1 až 10 % železa, niklu nebo chromu. Pokud se hydrogenuje samotná nitroaminosloučenina nebo dinitrolátka vzniká více dehtovitých látek, i několik procent. Proces je zaměřen na přípravu diaminosloučenin.

Podle japonského patentu 50 157 79 se selektivita hydrogenace nitrobenzenu zvyšuje přidávkou triethanolaminu. V patentu firmy Mitsui Toatsu Chemicals (EP 0 476 404 A2, priorita 1990) se uvádí, že se při hydrogenaci nitrobenzenu (NB) tvoří tím více vedlejších produktů hydrogenace

anilinu do jádra, čím méně nitrobenzenu je v reakční směsi. Patent chrání proces hydrogenace NB na Pt nebo Pd katalyzátorech při 150 až 250 °C, při kterém se vytvořený anilin a voda odpařují z reaktoru, přičemž v kapalně reakční směsi je méně než 0,01 % NB a do reakční směsi se přidává sloučenina zinku a do vodíku se přidává 1 až 500 ppm oxidu uhelnatého. Bez přídavku CO destiluje z reaktoru anilin obsahující více jak 200 ppm cyklohexanu, více než 1000 ppm cyklohexanu, více než 100 ppm cyklohexyldenilanilinu a více než 20 ppm nitrobenzenu. Ještě horší výsledky se dostanou, pokud se do reaktoru nadávkuje zinečnatá sůl. Jak zinečnatá sůl, tak CO snižují rozsah hydrogenace anilinu do jádra. Při kombinaci obou příměsí je obsah nitrobenzenu v destilátu nižší než 10 ppm a obsah všech organických nečistot je pod 100 ppm. Uvádí se, že obsah nitrobenzenu v kapalně reakční směsi je pod 0,01 %, podle rovnovážných dat musí být pro dosažení koncentrace nitrobenzenu v destilátu 10 ppm koncentrace v kapalině max. 20 ppm.

Jiný patent Mitsui Toatsu Chemicals (EP 0458 006 A1, priorita 1990) se liší tím, že se nepoužívá přídavek CO a selektivita hydrogenace se zlepšuje přídavkem zinečnaté soli a karbonátu nebo bikarbonátu alkalického kovu. V příkladech obou patentů se pracuje za tlaku 0,5 MPa, při kterém se z reakční směsi může vydestilovat voda a anilin při nepříliš velkém přebytku vodíku. Proces je ovšem komplikován problémy se separací zinečnatých solí a karbonátů z reakční směsi.

Patent BASF (US 6 350 911 B1, priorita 1998) chrání přípravu aminů hydrogenací nitrolátek ve vertikálním reaktoru, ve kterém se mísí vodík s kapalinou v ejektorové trysce, do které kapalina cirkuluje ze spodu reaktoru pomocí čerpadla. Tryska je umístěna ve vrchní části reaktoru. V reaktoru jsou umístěny jako chladicí elementy Fieldovy trubky. V příkladu je uvedena hydrogenace nitrobenzenu s katalyzátorem Pt na aktivním uhlím obsahujícím něco hydroxidu železitého při tlaku 3 MPa a teplotě 180 °C s výtěžkem nad 99,5 %. Obsah nitrobenzenu v odtahovaném anilinu byl maximálně 10 ppm, obsah fenylcyklohexylaminu byl maximálně 0,1 %, obsah cyklohexanu a cyklohexanolu byl nižší, konkrétní údaj není uveden. Obsah katalyzátoru v reakční směsi byl 2 %. Zdá se, že platina je z hlediska hydrogenace anilinu do jádra selektivnější než Pd, nicméně i podle patentu BASF je obsah těchto vedlejších produktů dost vysoký. Proces je zaměřen především na hydrogenaci dinitrotoluenů, kde je nebezpečí hydrogenace do jádra podstatně menší.

Je zřejmé, že vysoká selektivita hydrogenace nitrobenzenu na anilin vyžaduje modifikovaný platinový katalyzátor, při použití Pd se hydrogenace do jádra musí blokovat příměsami, jako jsou zinečnaté soli, karbonáty alkalických kovů, CO nebo organické báze.

35 Podstata vynálezu

Tyto problémy odstraňuje způsob hydrogenace nitrobenzenu na anilin v kapalně fázi na katalyzátorech na bázi Pd nebo Pt event. jejich směsi při tlaku 1 až 5 MPa, ve kterém se hydrogenace NB provádí ve dvou následných reakčních zónách, přičemž v 1. zóně, která se blíží reaktoru – mísiči, se pracuje při 150 až 250 °C a koncentrace nitrobenzenu v reakční směsi je udržována na úrovni 0,05 až 0,5 % hmotn. a směs z 1. zóny se dále hydrogenuje ve 2. zóně, která se blíží pístovému toku při teplotě 50 až 100 °C až na zbytkovou koncentraci nitrobenzenu max. 10 ppm.

Přes 99 % nitrobenzenu zreaguje v 1. zóně při teplotě 150 až 250 °C, s výhodou 180 až 210 °C. Reakční teplo uvolněné v 1. zóně se využije k výrobě páry o tlaku 0,3 až 2,0 MPa. Hydrogenaci anilinu do jádra se v 1. zóně zabráňuje přítomností 0,05 až 0,5 % nitrobenzenu, s výhodou 0,1 až 0,3 %. Ve druhé zóně pak se stejným suspendovaným katalyzátorem nitrobenzen doreaguje s vodíkem při nízké teplotě 50 až 100 °C, při které se anilin hydrogenuje do jádra jen s nepatrnou rychlostí. Nitrobenzen obsažený v reakční směsi odcházející z první reakční zóny by bylo sice možné z reakční směsi oddělit účinnou rektifikací, spotřebovalo by se na to však velmi mnoho tepla. Je proto výhodné, aby konečná reakční směs obsahovala maximálně 10 ppm nitrobenzenu a z takové reakční směsi se rektifikací celkem snadno získá čistý anilin s obsahem pod 1 ppm nitrobenzenu.

Podle našeho zjištění při koncentraci nitrobenzenu v desetínách procenta (1. zóna) se hydrogenace NB řídí kinetikou blízkou nultému řádu vůči koncentraci nitrobenzenu. Reakční rychlost hydrogenace v 1. zóně tedy závisí na koncentraci nitrobenzenu jen málo, avšak při velmi nízké koncentraci nitrobenzenu se hydrogenace řídí kinetikou s řádem vůči nitrobenzenu kolem 0,7. Proto se musí 2. reakční zóna blížit reaktoru s pístovým tokem.

Je účelné, aby 1. zóna pracovala jako reaktor – mísič, tj. tak, aby v reaktoru byla střední koncentrace nitrobenzenu v mezích 0,05 až 0,5 %. Přítomnost nitrobenzenu zabraňuje svou silnou sorpcí na katalyzátoru hydrogenaci anilinu do jádra, na druhé straně při vyšší koncentraci nitrobenzenu vznikají výše molekulární látky, které mohou deaktivovat katalyzátor. Pro první zónu je tedy reaktor blízký se pístovému toku nevhodný. S výhodou se první zóna realizuje v tzv. lift reaktoru, který je tvořen cirkulační smyčkou, ve které cirkulaci s rychlostí 100 až 200 m³/t nastříkovaného nitrobenzenu obstarává průtok vodíku na principu pumpy mamutky. Principem cirkulace je rozdíl hustot ve vstoupné a sestupné části smyčky, který je způsoben přítomností bublin plynu ve vstoupné části. Tímto jednoduchým způsobem 1. zónou cirkuluje více jak 100krát tolik reakční směsi nežli je množství nastříkovaného nitrobenzenu a značná část nastříkovaného nitrobenzenu v kapalině ihned zreaguje. Tak rychlá cirkulace se sice dá zajistit pomocí odstředivého čerpadla, je to však nevýhodné a čerpadlo navíc může poškodit katalyzátor a samo může být katalyzátorem poškozeno.

Druhá zóna musí pracovat v režimu blízkému se reaktoru s pístovým tokem, s výhodou 2. zóna odpovídá kaskádě čtyř až osmi mísičů. S výhodou se kaskáda mísičů realizuje probublávanou souproudou věží s děrovanými přepážkami, přičemž poměr výšky a průměru věže je 50 až 150 a počet přepážek 5 až 20, případně je druhá zóna tvořena souproudou kaskádou probublávaných věží o počtu členů 2 až 4, přičemž každá z věží je opatřena jednou až třemi přepážkami.

Pd a Pt katalyzátory mohou na rozdíl od niklových katalyzátorů pracovat v systému, který obsahuje dvě kapalně fáze, fázi anilinovou a fázi vodnou. Nicméně i zde je výhodné, aby reakční směs byla jednofázová a reakční voda se proto odstraňuje odpařením do přebytečného vodíku, který cirkuluje první reakční zónou. Stačí udržovat koncentraci vody v reakční směsi do 4,5 %.

Obsah katalyzátoru v reakční směsi musí být takový aby zajistil dostatečnou rychlost hydrogenace nitrobenzenu v obou reakčních zónách. Přesné složení katalyzátoru není předmětem vynálezu, katalyzátory na bázi Pd nebo Pt eventuálně jejich směsi mohou být upraveny přidávkou dalších kovů, jako je železo nebo měď. Potřebná koncentrace katalyzátoru závisí na jeho aktivitě, tedy především na koncentraci drahého kovu na nosiči. Vhodné jsou katalyzátory s obsahem drahého kovu 1 až 5 %. Pro ekonomiku výroby anilinu je důležité že Pt je 3 až 4 x dražší než Pd a přitom má aktivitu pro hydrogenaci nitrobenzenu 2 až 3x nižší. Potřebná koncentrace katalyzátoru (včetně nosiče) je 0,05 až 0,3 % počítáno na reakční směs. Koncentrace katalyzátoru je tedy velmi nízká a při dostatečné turbulenci katalyzátor nezanášá výměnnou plochu vyvíječe páry. Po výstupu reakční směsi ze 2. reakční zóny se katalyzátor separuje některým ze známých postupů, přičemž se většina separovaného katalyzátoru recykluje do 1. reakční zóny a jen malá část katalyzátoru se ze systému odvádí a nahrazuje se čerstvým katalyzátorem.

Rychlost hydrogenace v 1. a 2. zóně je možno částečně ovlivnit reakční teplotou, pokud je to nutné, je možné do 2. reakční zóny přidávat něco katalyzátoru.

Použitý tlak není kritický, s výhodou se však pracuje při tlaku 2 až 3 MPa, protože vodík vyráběný parním reformingem uhlovodíků nebo parciální oxidací ropných zbytků má právě tento tlak. Za tohoto pracovního tlaku se dá reakční voda z 1. reakční zóny odstranit do cirkulujícího vodíku, jehož množství je zároveň přiměřené aplikaci lift reaktoru, tj. zajišťuje potřebnou cirkulaci kapalně reakční směsi.

Varianta procesu podle vynálezu s aplikací lift reaktoru je znázorněna na přiloženém obrázku 1. Popis se vztahuje k obrázku. Do spodu lift reaktoru 1 se přivádí vodík z kompresoru 6. Před kom-

presor se přidává ze sítě stechiometrický vodík (proud B). Do spodu lift reaktoru se dále dává suspenze (proud C) čerstvého a recyklovaného katalyzátoru v anilinu nebo ve vodě. Poněkud výše se do lift reaktoru přivádí nitrobenzen (proud A), který se předeřívá reakční směsí odcházející z 1. zóny, tj. z lift reaktoru ve výměníku 7.

5

Vodík způsobuje intenzivní cirkulaci reakční směsí smyčkou lift reaktoru. Rychlost cirkulace je více než 100násobkem množství nastříkovaného nitrobenzenu. Vodík nasycený vodou a anilinem při reakční teplotě kolem 190 °C a tlaku 2 MPa se odlučuje v odlučovači 2, chladí se výměnou tepla ve výměníku 3 a dále v chladiči 4 a odloučí se od zkondenzované kapaliny v odlučovači 5. Vodík se pak recykluje kompresorem 6 do lift reaktoru. Potřebná rychlost cirkulace kapaliny se dosáhne při rychlosti vodíku včetně odpařených látek vztažené na celý průřez lift reaktoru 0,5 až 1,0 m/s. Zkondenzovaná kapalina je tvořena vrstvou anilinu a vrstvou anilinové vody a separuje se ve fázovém děliči. Anilinová vrstva obsahuje něco nitrobenzenu a přidává se do 2. reakční zóny.

10

Na sestupné větvi smyčky lift reaktoru je vyvíječ páry 8, ve kterém se vyrábí pára o tlaku 6 bar a reakční směs se ochladí o 10 až 13 °C.

Část cirkulující směsí obsahující kolem 0,2 % nitrobenzenu se ochladí z teploty 175 až 180 °C na teplotu 80 °C výměnou tepla s nitrobenzenem ve výměníku 7 a zavádí se do spodu reaktoru 9 druhé reakční zóny. Do spodu druhého reaktoru se též zavádí relativně malé množství vodíku od kompresoru 6. Druhá reakční zóna je tvořena probublávanou věží 9 s osmi děrovanými přepážkami, které omezují axiální promíchávání. Ve 2. reakční zóně nitrobenzen doreaguje na koncentraci kolem 5 ppm, při teplotě 80 °C a tlaku 2 MPa. Z reakční směsí se oddělí katalyzátor některým z běžných způsobů 10 a většina separovaného katalyzátoru se vrací do 1. reakční zóny, eventuálně do spodu reaktoru 2. zóny. Surový anilin (proud D) zbavený katalyzátoru se čistí běžným způsobem rektifikací na sérii kolon. Část separovaného katalyzátoru se ze systému vyvádí (proud E) a nahrazuje se čerstvým katalyzátorem (proud C).

15

Příklad provedení vynálezu

Do průtočného autoklávu s míchadlem s objemem zadržovaného kapaliny 500 ml a celkovým objemem 1 litr se nastříkovalo za 1 h:

20

200 g nitrobenzenu

0,5 g katalyzátoru 3 % Pd na aktivním uhlí s obsahem 3 % Fe₂O₃ ve formě suspenze v anilinu

15 ml vodíku o tlaku 2 MPa.

V autoklávu, který reprezentuje 1. reakční zónu, se chlazením udržovala teplota 190 °C. Přebytkový vodík odcházející z autoklávu se ochladí a zkondenzovaná kapalina se rozdělila na vodnou a anilinovou fázi. V autoklávu se udržovala koncentrace nitrobenzenu v rozmezí 0,1 až 0,3 % množstvím nastříkovaného katalyzátoru.

Z autoklávu se odváděla reakční směs při udržování hladiny v autoklávu do 2. reakční zóny, která je tvořena trubkou s temperačním pláštěm, který udržuje teplotu 80 °C. Druhou zónu tvoří trubka s vnitřním průměrem 20 mm o výšce 3 m, která má 6 děrovaných přepážek. Do spodu 2. zóny se přivádí při tlaku 2 MPa 0,5 mol vodíku/h.

Z vrchu trubky odcházela reakční směs, přičemž po filtraci surový anilin obsahoval 3 % vody, 5 ppm nitrobenzenu a 200 ppm produktů hydrogenace anilinu do jádra. Rektifikací takového anilinu byl získán anilin s obsahem pod 1 ppm NB, 5 ppm cyklohexylaminu, 30 ppm cyklohexanolu a 5 ppm fenolu.

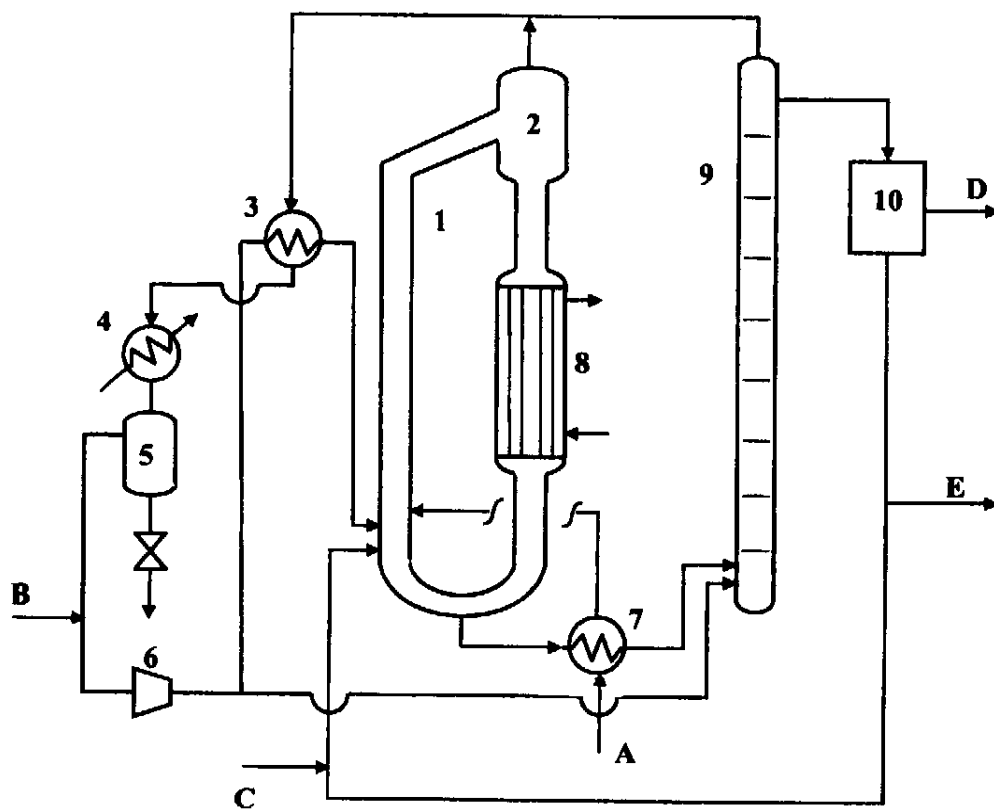
PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob hydrogenace nitrobenzenu na anilin v kapalně fázi na katalyzátorech na bázi Pd nebo Pt eventuálně jejich směsi při tlaku 1 až 5 MPa, **v y z n a ě n ý t í m**, že se hydrogenace nitrobenzenu provádí ve dvou následných reakčních zónách, přičemž v 1. zóně, která se blíží reaktoru – mísiči, se pracuje při 150 až 250 °C a koncentrace nitrobenzenu v reakční směsi je udržována na úrovni 0,05 až 0,5 % hmotn. a směs z 1. zóny se dále hydrogenuje ve 2. zóně, která
- 10 se blíží pistovému toku při teplotě 50 až 100 °C až na zbytkovou koncentraci nitrobenzenu maximálně 10 ppm.
2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že se v 1. reakční zóně odvádí reakční teplo hydrogenace nitrobenzenu do vroucí vody a vyrábí se pára o tlaku 0,3 až 2,0 MPa.
- 15 3. Způsob podle nároků 1 a 2, **v y z n a ě n ý t í m**, že v 1. reakční zóně cirkuluje směs s rychlostí 100 až 200 m³/t nastříkovaného nitrobenzenu v cirkulační smyčce, přičemž cirkulaci obstarává průtok vodíku na principu pumpy mamutky.
- 20 4. Způsob podle nároků 1 a 2, **v y z n a ě n ý t í m**, že v 1. reakční zóně se hydrogenace provádí v probublávané věži s vnitřní cirkulací.
5. Způsob podle nároků 1 a 2, **v y z n a ě n ý t í m**, že v 2. reakční zóně se hydrogenace provádí v souproudé věži s děrovanými přepážkami, přičemž poměr výšky a průměru věže je 50 až 150 a počet přepážek je 5 až 20.
- 25 6. Způsob podle nároků 1 a 2, **v y z n a ě n ý t í m**, že v 2. reakční zóně se hydrogenace provádí v souproudé kaskádě probublávaných věží o počtu členů 2 až 4, přičemž každá z věží je opatřena jednou až třemi přepážkami.

30

1 výkres

Obrázek 1



Konec dokumentu
