

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1000-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **02. 04. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **03.04.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/19613332**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13. 05. 98**
(Věstník č. 5/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 211/36

(71) Přihlášovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen, DE;

(72) Původce:

Darsow Gerhard Dr., Krefeld, DE;
Petrucek Gerd-Michael Dr., Erkrath, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

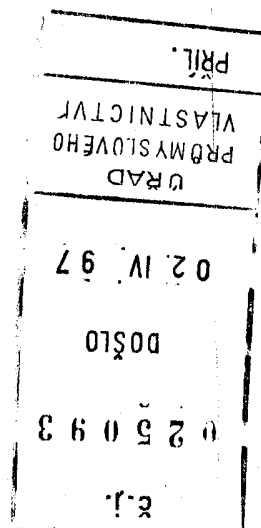
Způsob výroby směsi aminomethylcyklohexanů a diaminomethylcyklohexanů

(57) Anotace:

Ke kontinuální výrobě směsi aminomethylcyklohexanů a diaminomethylcyklohexanů katalytickou hydrogenací diaminotoluenu vodíkem při teplotě 150 až 260 °C a tlaku H₂ 2 až 50 MPa se použije redukované katalyzátory bez nosiče, které se vyrobí ze slisovaných prášků hydroxidů a oxidů kobaltu, manganu, mědi a kovů alkalických zemin, které mohou nebo nemusí obsahovat nejméně jeden z hydroxidů nebo oxidů V. a/nebo VI. vedlejší skupiny peroxidového systému prvků /Mendělejev/.

CZ 1000-97 A3

Způsob výroby směsi aminomethylcyklohexanů a diamino- methylcyklohexanů



Oblast techniky

Vynález se týká kontinuálního způsobu výroby směsi aminomethylcyklohexanů a diaminomethylcyklohexanů v proměnlivých podílech katalytickou tlakovou hydrogenací diaminotoluenu vodíkem při zvýšené teplotě za použití katalyzátorů získaných redukcí tvarových těles ze slisovaných prášků hydroxidů a oxidů kobaltu, manganu, mědi a kovů alkalických zemin, přičemž tvarová tělesa mohou vykazovat obsah jednoho nebo několika hydroxidů nebo oxidů V. a/nebo VI. vedlejší skupiny periodického systému prvků (Mendělejev).

Aminomethylcyklohexany se používají k výrobě prostředků proti stárnutí kaučuku a plastů, jako ochranný prostředek proti korozi a jako meziprodukt pro pomocné textilní přípravky a ochranné prostředky pro rostliny.

Diaminomethylcyklohexany se používají k výrobě tužidel pro práškové laky, tužidel epoxidů, stálobarevných lakových pryskyřic a vodných disperzních pryskyřičných laků.

Dosavadní stav techniky

Je známá výroba diaminomethylcyklohexanu tlakovou hydrogenací diaminotoluenu. Pro tyto hydrogenace prováděné šaržovým způsobem se jako katalyzátory používají slitiny niklu s molybdenem, rutheniem, tantalem, titanem (EP

091 028) nebo oxidem kobaltnatým (DE 16 18 638/ DE 2 024 858/ JP 48-32 845 (1973), přičemž v příkladech se popisují výhradně diskontinuální způsoby a jako reakční produkty se uvádějí výhradně diaminomethylcyklohexany.

Jiné způsoby šaržové výroby používají vzácné kovy na nosičích, jako rhodium na Al_2O_3 (JP 59-216 852 (1984)), platina a paladium na uhlí (US 3 520 928) nebo ruthenium na Al_2O_3 , SiO_2 případně uhlí (DE 2 132 547 - JP 51-68 539 (1976)) nebo ruthenium, chrom a mangan na Al_2O_3 (DE-OS 2 502 893 / DE-OS 2 745 172).

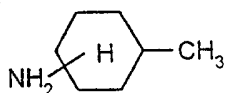
Monoaminomethylcyklohexany při těchto reakcích prokazatelně vůbec nevznikají. Aby bylo možné získat aminomethylcyklohexany ve větších množstvích, vyrábí se zvláštními způsoby. Tak se příkladně vyrábí 1-amino-4-methylcyklohexan hydrogenací p-toluidinu na katalyzátoru paladium (platina)/uhlí (US 3 520 928).

Společný problém způsobů k hydrogenaci na jádře aromatických aminů substituovaných methylem spočívá v částečně značné tvorbě dicyklohexylaminů substituovaných methylem a aminem jako nežádoucích vedlejších produktů. Proto vznikla potřeba vyvinout kontinuální způsob výroby v pevném loži, použitelný také v technickém měřítku, kterým by se mohly vyrábět jak monoaminomethylcyklohexany tak i diaminomethylcyklohexany v požadovaném množstevním poměru, při kterém by se zabránilo ztrátám v důsledku nežádoucí tvorby methyl- a aminosubstituovaných dicyklohexylaminů a při kterém by se dále dosahovalo pokud možno vysoké doby životnosti použitého katalyzátoru.

Podstata vynálezu

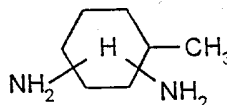
Překvapivě bylo nyní objeveno, že výše uvedené požadavky splňuje použití hodnotných (hydro)oxidických katalyzátorů v pevném loži, které neobsahují inaktivní nosný materiál a proto se po použití mohou jednoduše přepracovat a zneškodnit.

Vynález se týká kontinuálního způsobu výroby směsi aminomethylcyklohexanů a diaminomethylcyklohexanů vzorce



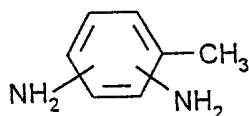
(I)

a



(II)

katalytickou hydrogenací diaminotoluenu vzorce



(III)

vodíkem při reakčních teplotách 150 až 260 °C a tlaku vodíku 2 až 50 MPa, vyznačující se tím, že se jako katalyzátory použijí redukováná tvarová tělesa bez nosiče ze slisovaných prášků hydroxidů a oxidů kobaltu, manganu, mědi a kovů alkalických zemin, přičemž tvarová tělesa mohou vykazovat obsah jednoho nebo několika hydroxidů nebo oxidů kovů V. a/nebo VI. vedlejší skupiny periodického systému prvků (Mendělejev).

V katalyzátorech, používaných podle vynálezu činí Co-podíl 40 až 65 % hmotnostních, Mn-podíl 10 až 20 % hmotnostních, Cu-podíl 0,1 až 0,5 % hmotnostních, podíl kovů alkalických zemin 0,2 až 5 % hmotnostních a případně přítomný podíl prvků V. a/nebo VI. vedlejší skupiny periodického systému prvků celkem 0,2 až 5 % hmotnostních, počítáno vždy jako kov. Zbytek do 100 % hmotnostních činí kyslík v oxidické formě použitých kovů.

Z prvků kovů alkalických zemin jsou vhodné především hořčík, vápník, stroncium a baryum, s výhodou stroncium a baryum. Z prvků V. vedlejší skupiny jsou vhodné vanad, niob a tantal, z prvků VI. vedlejší skupiny příkladně chrom, molybden a wolfram. Prvky z V. a/nebo VI. vedlejší skupiny se mohou stejně jako kovy alkalických zemin použít buďto jednotlivě nebo jako směs několika těchto prvků.

Výroba tvarových těles bez nosiče se může provádět obvyklými metodami lisování práškových směsí kovových (hydr)oxidů (případně po předcházejícím temperování při vyšších teplotách), příkladně na tabletovacích nebo peletovacích strojích za vysokého tlaku, přičemž se ke zlepšení soudržnosti částic oxidů kovů může přidat grafit a/nebo lepidla v množství 0,5 - 3 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost lisovaných složek. Příklady tvarových těles jsou tablety, kuličky nebo granulát s průměrem 3 - 7 mm. Tabletovaná tvarová tělesa se mohou dále ke zvětšení vnějšího povrchu opatřit axiálním vývrtem. Taková tvarová tělesa mají z makroskopického hlediska hladký povrch. Lisovaná tvarová tělesa z oxidů kovů mají vysokou pevnost v tlaku 300 - 800 N/cm², s výhodou 400 - 600 N/cm² na rovném povrchu tvarového tělesa při použití plochého vlačovacího nástroje případně 50 - 200 N, s výhodou 80 - 140 N, na

vyklenutém povrchu tvarového tělesa při použití tlakového nástroje ve tvaru nože. Vnitřní povrch slisovaných prášků oxidů kovů činí 30 - 200 m²/g, s výhodou 80 - 160 m²/g. Pevnost v tlaku tvarových těles bez nosné látky se může stanovit podle DIN 50 106, vnitřní povrch podle F.M. Nelsen a F. T. Eggertsen, *Analyt. Chem.* 30 (1958), strany 1387-1390, případně podle S.J.Gregg a S.W.Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London 1982, kapitoly 2 a 6.

Před jejich použitím se tvarová tělesa ze slisovaných práškových oxidů redukuje. To se provádí s výhodou s použitím redukčního plynu, který sestává ze směsi inertní plyn/vodík, ve které zpočátku činí obsah vodíku 10 - 15 % objemových. Jako inertní plyn se s výhodou použije dusík. Redukce se provádí příkladně v průběhu asi 24 hodin při teplotě redukce 160 - 240 °C a při tlaku 2 - 30 MPa, přičemž se v konečné fázi redukce podíl dusíku ve směsi plynů trvale snižuje, až nakonec sestává z čistého vodíku. Redukce je ukončena, jestliže se již nespotebovává žádný vodík a v důsledku toho se již netvoří žádná reakční voda. Redukce se provádí s výhodou po uložení redukovaných tvarových těles v hydrogenačním reaktoru.

Jako výchozí látky pro hydrogenaci způsobem podle vynálezu přicházejí v úvahu : 2,4-diaminotoluen, 2,5-diaminotoluen, 2,6-diaminotoluen nebo směsi těchto sloučenin.

Způsob podle vynálezu se může provádět s rozpouštědlem nebo bez rozpouštědla. Vhodnými rozpouštědly, která jsou za reakčních podmínek inertní jsou příkladně methanol, ethanol, isopropanol.

S pomocí použití popsaných katalyzátorů vznikají způsobem použití podle vynálezu směsi aminomethylcyklohexanů a diaminomethylcyklohexanů, přičemž překvapivě lze měnit množstevní poměr aminů v závislosti na teplotě hydrogenace, takže se stoupající teplotou se tvoří více aminomethylcyklohexanu a s klesající teplotou se dosahuje opačného efektu.

Způsob podle vynálezu se příkladně provádí s katalyzátorem uloženým v pevném loži v plynné fázi nebo formou skrápění. Pracuje se při přebytku vodíku, množství H_2 činí 10- až 120- násobek množství, které je potřebné k hydrogenaci benzenového jádra.

Pracuje se při teplotě 150 až 260 °C, s výhodou při 160 až 250 °C a při tlaku nejméně 2 MPa s výhodou nejméně 10 MPa, obzvláště výhodně nejméně 20 MPa. Horní hranice případně použitého tlaku vyplývá jak z technických tak i z ekonomických rozvah a činí 50 MPa, s výhodou 20 až 40 MPa.

Zatížení katalyzátoru se nastaví v množství 0,05 až 2 kg, s výhodou 0,1 až 1 kg, obzvláště výhodně 0,15 až 0,6 kg diaminotoluenu na litr katalyzátoru za hodinu. Nepatrná změna dosaženého podílu aminomethylcyklohexanu změnou aktivitou katalyzátoru v průběhu obzvláště dlouhých reakčních dob se může vyrovnat malou úpravou reakční teploty nebo jiných parametrů. Tyto poměry je možné sledovat analytickým vyšetřením reakční směsi.

Uspořádání katalyzátoru použitého podle vynálezu se provádí s pomocí různých, odborníkům pro takové účely známých aparátů. Výhodně se způsob podle vynálezu provádí

v trubkových reaktorech s jednou nebo několika trubkami. Reakční trubky mohou mít délku příkladně 2 až 20 m a vnitřní průměr 20 až 800 mm. Katalyzátory mají příkladně rozměry 2 až 10 mm a mají příkladně tvar vytlačených těles, tablet nebo kuliček. Při větších průměrech reaktorů se mohou tvarová tělesa katalyzátoru uložit také na patrech, v drátěných koších nebo v podobné, předem dané formě.

Katalyzátory použité podle vynálezu mají velmi dlouhou dobu životnosti; dosud bylo zjištěno 12 000 až 15 000 hodin, po nichž byly pokusy přerušeny bez rozpoznatelného snížení aktivity.

Reakční směsi získané po hydrogenaci neobsahují prakticky žádné methylovou skupinou substituované amino-di-N-cyklohexany, takže se může dosáhnout vysokého obsahu aminomethylcyklohexanů a diaminomethylcyklohexanu.

Směs po hydrogenaci se může zpracovat jednoduchou destilací. K takovému zpracování může být výhodné, nenechat diaminotoluen úplně zreagovat, protože amoniak uvolňující se při tvorbě monoaminomethylcyklohexanu je v diaminotoluenu velmi dobře rozpustný a může se tak odstranit z reakčních odplynů. Při destilaci reakčního produktu se rozpuštěný amoniak oddestiluje jako první, kondenzuje a je ho tak možné znovu použít; neúplně zreagovaný diaminotoluen se může uvést zpět do reakce. Také nespotřebovaný podíl vodíku použitého v přebytku se může uvést zpět do reakce, přičemž při výhodném způsobu většina tohoto nezreagovaného vodíku se získá zpět ve vysokotlakém odlučovači, takže není nutné znovu vykonávat již jednou vykonanou kompresní práci pro vodík.

Aminomethylcyklohexany a dimethylaminocyklohexany vy-

robené způsobem podle vynálezu se po úspěšném dělení destilací získají v čistotě nejméně 99,9 % hmotnostních. V této čistotě jsou jmenované sloučeniny zpravidla použitelné pro další zpracovatelské postupy.

Variabilita způsobu podle vynálezu se projevuje v silném nárůstu podílu aminomethylcyklohexanů oproti diaminomethylcyklohexanům se stoupající teplotou při jinak stejných podmínkách. Tak se příkladně dosáhne zvýšení podílu aminomethylcyklohexanů v teplotním rozmezí od asi 200 do 230 °C na 2- až 10-násobek podílu při práci v teplotním rozmezí 170 až 185 °C.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

Kolmo stojící, tepelně izolovaná vysokotlaká trubka z nerezavějící oceli s vnitřním průměrem 30 mm a délkou 1 m, která byla předem propláchnuta dusíkem k odstranění kyslíku, se naplní 400 ml hydrogennačního katalyzátoru, vyrobeného tabletováním prášku oxidů Co, Mn, Cu, Ba a Mo. Obsah Co v tabletách činí 53 % hmotnostních, Mn 14 % hmotnostních, Cu 0,18 % hmotnostních, Ba 1,1 % hmotnostních a obsah Mo 1,2 % hmotnostních (zbytek do 100 % hmotnostních : kyslík). Tablety mají výšku válce 5 mm a průměr 5 mm a pevnost v tlaku 420 N/cm² na rovné ploše průřezu a 125 N na vyklenutém povrchu pláště a vnitřní povrch 168 m²/g. K aktivaci katalyzátoru se tablety katalyzátoru nejprve dosuší po dobu 6 hodin v proudu dusíku (teplota : maximálně 200 °C, množství 5 Nm³ N₂/hod). Aktivace se potom provádí za tlaku dusíku 20 MPa při teplotě mezi 180 a 260 °C, přičemž se k dusíku

postupně přidává vodík, jehož podíl ve směsi zpočátku činí 10 až 15 % objemových. V průběhu 24 hodin se podíl dusíku stále více snižuje, až konečně protéká reaktorem pouze vodík. Aktivace se ukončí, jakmile se v zařazeném odlučovači neshromažďuje žádná voda.

Po aktivaci hydrogenačního katalyzátoru se tlak vodíku v reaktorovém systému zvýší na 30 MPa. Následně se vysokotlakou trubicou čerpá hodinově 160 g 2,4-diaminotoluenu společně s 1500 Nl vodíku za tlaku 30 MPa v sestupném směru zeshora dolů, přičemž 2,4-diaminotoluen se před vstupem do reaktoru zahřeje v předřazeném, elektricky vytápěném tepelném výměníku na teplotu 180 °C. Reakční produkt opouštějící reakční trubku se ve druhém tepelném výměníku (vodní chladič) ochladí za tlaku vodíku 30 MPa na teplotu ≤ 60 °C a v odlučovači plynu se oddělí od přebytečného vodíku, který se může uvádět zpět do hydrogenačního systému. Po dalším ochlazení na teplotu < 30 °C a snížení tlaku na normální tlak se reakční produkt analyzuje plynovou chromatografií. Za stacionárních reakčních podmínek vzniká následující složení produktu v závislosti na reakční teplotě (údaje v % plochy F, zbytek do 100 % jsou vedlejší produkty) :

Doba reakce (h)	Teplo- ta (°C)	2- a 4- amino- methyl- cyklohexan (F-%)	2,4- a 2,6- diamino- methyl- cyklohexan (F-%)	2,4- a 2,6- diamino- toluen (F-%)
254	250	36,8	53,9	2,0
278	245	26,0	63,0	6,6
302	240	25,2	48,9	22,2
326	235	23,2	37,2	34,6
350	220	18,8	28,8	35,1
422	210	15,5	24,1	58,0
494	200	8,3	15,0	75,8
518	180	3,9	9,1	86,5

P ř í k l a d 2

Kolmo stojící, tepelně izolovaná vysokotlaká trubka z nerezavějící oceli s vnitřním průměrem 45 mm a délkou 1 m, která byla předem propláchnuta dusíkem k odstranění kyslíku, se naplní 1400 ml hydrogenačního katalyzátoru, vyrobeného tabletováním prášku oxidů Co, Mn, Cu, Ba a Mo. Obsah Co v tabletách činí 53 % hmotnostních, Mn 14 % hmotnostních, Cu 0,2 % hmotnostních, Ba 0,9 % hmotnostních a obsah Mo 1,1 % hmotnostních. Tablety mají výšku válce 5 mm a průměr 5 mm a pevnost v tlaku 425 N/cm² na ploše průřezu a 160 N na povrchu pláště a vnitřní povrch 180 m²/g.

Po aktivaci hydrogenačního katalyzátoru jako v příkla-

du 1 se tlak vodíku v reaktorovém systému zvýší na 30 MPa. Následně se vysokotlakou trubicou čerpá skrácením hodinově 240 g směsi sestávající z 80 % hmotnostních 2,4-diaminotoluenu a 20 % hmotnostních 2,6-diaminotoluenu společně s 5000 Nl vodíku za tlaku 30 MPa v sestupném směru zeshora dolů, přičemž se směs diaminotoluenů před vstupem do reaktoru zahřeje v předřazeném, elektricky vytápěném tepelném výměníku na teplotu 180 °C. Reakční produkt opouštějící reakční trubku se ve druhém tepelném výměníku (vodní chlaďič) ochladí za tlaku vodíku 30 MPa na teplotu < 60 °C a v odlučovači plynu se oddělí od přebytečného vodíku, který se může uvádět zpět do hydrogenačního systému. Po dalším ochlazení na teplotu < 30 °C a snížení tlaku na normální tlak se reakční produkt analyzuje plynovou chromatografií. Za stacionárních reakčních podmínek vzniká následující složení produktu v závislosti na reakční teplotě (údaje v % plochy F, zbytek do 100 % jsou vedlejší produkty) :

Doba reakce (h)	Teplota (°C)	2- a 4-aminomethylcyklohexan (F-%)	2,4-diaminomethylcyklohexan (F-%)	2,4-diaminotoluen (F-%)
54	180	4,8	25,9	66,8
102	200	5,3	36,5	58,7
324	210	10,3	65,4	20,3
396	215	22,2	59,2	18,6
598	230	38,0	50,5	6,1

P ř í k l a d 3

Kolmo stojící, tepelně izolovaná vysokotlaká trubka z nerezavějící oceli s vnitřním průměrem 30 mm a délkou 1 m, která byla předem propláchnuta dusíkem k odstranění kyslíku, se naplní 400 ml hydrogenačního katalyzátoru, vyrobeného tabletováním prášku oxidů Co, Mn, Cu, Ba a V. Obsah Co v tabletách činí 52 % hmotnostních, Mn 16 % hmotnostních, Cu 0,18 % hmotnostních, Ba 0,91 % hmotnostních a obsah V 1,1 % hmotnostních (zbytek do 100 % hmotnostních : kyslík). Tablety mají výšku válce 5 mm a průměr 5 mm a pevnost v tlaku 420 N/cm^2 na ploše průřezu a 160 N na povrchu pláště a vnitřní povrch $180 \text{ m}^2/\text{g}$. Tablety katalyzátoru se nejprve suší po dobu 6 hodin v proudu dusíku (teplota : maximálně $200 \text{ }^\circ\text{C}$, množství $5 \text{ Nm}^3 \text{ N}_2/\text{hod}$). Aktivace se potom provádí za tlaku dusíku 20 MPa při teplotě mezi 180 a $280 \text{ }^\circ\text{C}$, přičemž se k dusíku postupně přidává vodík, jehož podíl ve směsi zpočátku činí 10 až 15 % objemových. V průběhu 24 hodin se podíl dusíku stále více snižuje, až konečně protéká reaktorem pouze vodík. Aktivace se ukončí, jakmile se v zařazeném odlučovači neshromažďuje žádná voda.

Po aktivaci hydrogenačního katalyzátoru se tlak vodíku v reaktorovém systému zvýší na 28 MPa. Následně se vysokotlakou trubkou čerpá skrápěním hodinově 100 g směsi sestávající z 80 % hmotnostních 2,4-diaminotoluenu a 20 % hmotnostních 2,6-diaminotoluenu společně s 1500 Nl vodíku za tlaku 28 MPa v sestupném směru zeshora dolů, přičemž se směs diaminotoluenů před vstupem do reaktoru zahřeje v předřazeném, elektricky vytápěném tepelném výměníku na teplotu $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Reakční produkt opouštějící reakční trubku se ve druhém tepelném výměníku (vodní chladič) ochladí za tlaku vodíku 30 MPa na teplotu $< 60 \text{ }^\circ\text{C}$ a v odlučovači plynu se

oddělí od přebytečného vodíku, který se může uvádět zpět do hydrogenačního systému. Po dalším ochlazení na teplotu < 30 °C a snížení tlaku na normální tlak se reakční produkt analyzuje plynovou chromatografií. Za stacionárních reakčních podmínek vzniká následující složení produktu v závislosti na reakční teplotě (údaje v % plochy F, zbytek do 100 % jsou vedlejší produkty) :

Doba reakce (h)	Teplota (°C)	2- a 4-aminomethylcyklohexan (F-%)	2,4-diaminomethylcyklohexan (F-%)	2,4-diaminotoluen (F-%)
80	180	4,6	43,8	49,5
124	200	6,8	46,2	43,9
198	210	12,4	51,5	33,8
240	215	24,8	59,1	15,2
588	230	31,7	61,2	5,4

P ř í k l a d 4

Kolmo stojící, tepelně izolovaná vysokotlaká trubka z nerezavějící oceli s vnitřním průměrem 30 mm a délkou 1 m, která byla předem propláchnuta dusíkem k odstranění kyslíku, se naplní 1400 ml hydrogenačního katalyzátoru, vyrobeného tabletováním prášku oxidů Co, Mn, Cu a Ba. Obsah Co v tabletách činí 54 % hmotnostních, Mn 14,5 % hmotnostních, Cu 0,18 % hmotnostních a obsah Ba 1,05 % hmotnostních. Tablety mají výšku válce 5 mm a průměr 5 mm a pevnost v tlaku 438 N/cm² na rovné ploše průřezu a 115 N na vyklenutém povrchu pláště a vnitřní povrch 178 m²/g.

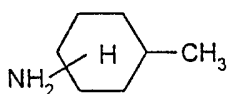
Tablety se stejně, jako se popisuje v příkladu 1, vysuší a aktivují. Po aktivaci se tlak vodíku v reaktorovém systému zvýší na 28 MPa. Následně se vysokotlakou trubicou čerpá skrápěním hodinově 100 g směsi sestávající z 80 % hmotnostních 2,4-diaminotoluenu a 20 % hmotnostních 2,6-diaminotoluenu společně s 1,5 Nm³ vodíku za tlaku 28 MPa, přičemž se směs diaminotoluenů před vstupem do vysokotlaké trubky zahřeje v předřazeném, elektricky vytápěném tepelném výměníku na teplotu 175 °C. Reakční produkt opouštějící reakční trubku se stejně, jak se popisuje v příkladu 1, ochladí a oddělí od přebytečného vodíku. Po dalším ochlazení na teplotu < 30 °C a snížení tlaku na normální tlak se reakční produkt analyzuje plynovou chromatografií. Za stacionárních reakčních podmínek vzniká následující složení produktu v závislosti na reakční teplotě (zbytek do 100 % jsou vedlejší produkty) :

Doba reakce (h)	Teplota (°C)	2- a 4-amino- methyl- cyklohexan (F-%)	2,4- a 2,6- diamino- methyl- cyklohexan (F-%)	2,4- a 2,6- diamino- toluen (F-%)
286	180	2,1	28,6	65,1
348	200	6,2	38,4	51,6
412	210	11,0	45,2	46,2
486	220	15,4	52,2	32,0
526	230	22,8	48,7	26,6
612	240	28,1	64,8	4,2
718	250	32,0	65,3	0,9

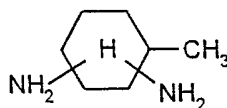
PRIL.
VLASTNICTVÍ PRŮMYŠLOVÉHO ÚŘADU
02. IV. 97
00510
025093
č.j.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kontinuální způsob výroby směsi aminomethylcyklohexanů a diaminomethylcyklohexanů vzorce I a II

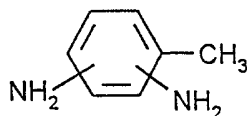


(I),



(II),

katalytickou hydrogenací diaminotoluenu vzorce III



(III)

vodíkem při reakční teplotě 150 až 260 °C a tlaku vodíku 2 až 50 MPa, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako katalyzátory použijí redukováná tvarová tělesa bez nosiče ze slisovaných prášků hydroxidů a oxidů kobaltu, manganu, mědi a kovů alkalických zemin, přičemž tvarová tělesa mohou vykazovat obsah jednoho nebo několika hydroxidů nebo oxidů kovů V. a/nebo VI. vedlejší skupiny periodického systému prvků (Mendělejev).

2. Způsob podle nároku 1, kde v redukových tvarových tělesech ze slisovaných oxidů kovů činí podíl kobaltu 40 až

č.j.	038546
DOŠLO	
20. V. 97	
URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

65 % hmotnostních, podíl manganu 10 až 20 % hmotnostních, podíl mědi 0,1 až 0,5 % hmotnostních, podíl kovů alkalických zemin 0,2 až 5 % hmotnostních a případně podíl prvků V. a/nebo VI. vedlejší skupiny periodického systému prvků celkem 0,2 až 5 % hmotnostních, počítáno vždy jako kov, přičemž se procentní údaje vztahují na celkové množství směsi prášků oxidů kovů a zbytek do 100 % hmotnostních činí kyslík.

3. Způsob podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že tvarová tělesa vykazují pevnost v tlaku $300 - 800 \text{ N/cm}^2$, s výhodou $400 - 600 \text{ N/cm}^2$ na rovném povrchu výlisku, pevnost v tlaku $50 - 200 \text{ N}$, s výhodou $80 - 140 \text{ N}$, na vyklenutém povrchu výlisku a vnitřní povrch $30 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$, s výhodou $80 - 160 \text{ m}^2/\text{g}$.

4. Způsob podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se pracuje při tlaku H_2 2 až 40 MPa, s výhodou 10 až 40 MPa, obzvláště výhodně 20 až 40 MPa.

5. Způsob podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se pracuje při teplotě 160 až 250 °C.

6. Způsob podle nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že se pracuje kontinuálně s pevně uloženým katalyzátorem v plynné fázi nebo formou skrápění a zatížení katalyzátoru se nastaví v množství 0,05 až 2 kg, s výhodou 0,1 až 1 kg, obzvláště výhodně 0,15 až 0,6 kg diaminotoluenu na litr katalyzátoru za

hodinu.

7. Způsob podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se tvarová tělesa
před jejich použitím, s výhodou po uložení do hydrogenačního
reaktoru, redukuje zpracováním s vodíkem při teplotě 160 až
280 °C a za tlaku 2 až 30 MPa, přičemž se vodík na počátku
redukce použije jako směs H₂/inertní plyn a podíl inertního
plynu se v průběhu redukce sníží až na nulový obsah.

PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ
PŘÍL.