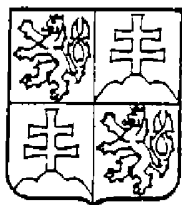


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00626-92

(13) A3

(22) 03.03.92

(32) 08.03.91

(31) 91/4107395

(33) DE

(40) 16.09.92

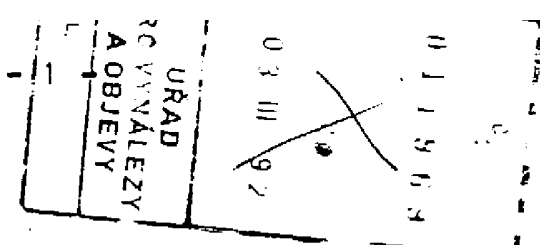
5(51) B 01 J 23/10.  
23/34.  
23/44.  
C 07 C 209/72.  
211/35

(71) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE

(72) Immel Otto dr., Krefeld, DE  
Darsow Gerhard dr., Krefeld, DE  
Waldmann Helmut dr., Leverkusen, DE  
Petruck Gard-Michael dr., Erkrath, DE

(54) Palladiový katalyzátor a jeho použití při přípravě směsí popřípadě substituovaného cyklohexylaminu a popřípadě substituovaného dicyklohexylaminu

(57) Palladiový katalyzátor na nosiči připravitelný zpracováním alfa- nebo gama-oxidu hlinitého nejprve alespoň jednou sloučeninou kovu vzácné zeminy a alespoň jednou sloučeninou manganu a pak alespoň jednou sloučeninou palladia je vhodný pro výrobu směsí popřípadě substituovaného cyklohexylaminu a popřípadě substituovaného dicyklohexylaminu a hydrogenací odpovídajícím způsobem popřípadě substituovaného anilinu.



Palladiový katalyzátor a jeho použití při přípravě směsi popřípadě substituovaného cyklohexylaminu a popřípadě substituovaného dicyklohexylaminu

#### Oblast techniky

Vynález se týká palladiového katalyzátoru na nosiči a jeho použití pro výrobu směsi popřípadě substituovaného cyklohexylaminu a popřípadě substituovaného dicyklohexylaminu katalytickou hydrogenací popřípadě substituovaného anilinu za použití takového katalyzátoru.

#### Dosavadní stav techniky

Je známo, že se cyklohexylamin připravuje tlakovou hydrogenací anilinu. Pro tuto hydrogenaci se používá kobaltových katalyzátorů, které obsahují zásaditou přísadu /britský patentový spis číslo 969542/ jakož také Raneyova kobaltu. /japonský patentový spis číslo 68/03180/. Podle amerického patentového spisu 3 636168 se pro hydrogenaci jádra aromatických aminosloučením používá katalyzátorů na bázi alkalicky upraveného ruthenia na inertním nosiči, přičemž se přidává přídatně  $\text{NH}_3$  a popřípadě rozpouštědlo. Další způsob tlakové hydrogenace anilinu na cyklohexylamin je popsán v německém patentovém spise číslo DE-AS 11 06 319, podle kterého se rovněž používá rutheniového katalyzátoru. Podle tohoto způsobu se současně vznikající dicyklohexylamin opět vrací do násady; způsob je spojen se značnými ztrátami pro současný vznik cyklohexanu. Podle evropského patentového spisu číslo 53818 je konečně palladiový katalyzátor na nosiči pro tlakovou hydrogenaci anilinu příznivější než rutheniový katalyzátor; popisované katalyzátory obsahují přísady, které jsou ze skupiny zásaditých sloučením alkalických kovů, kovů alkalických zemin a kovů vzácných zemin, nebo z jiné skupiny, zahrnující kovy ze souboru železo, nikl, zinek, kobalt, mangan, kadmium a stříbro. Tyto katalyzátory umožňují redukci substituovaných anilinů na příslušné cyklohexylaminy; příslušné dicyklohexylaminy však zcela chybí.

V případě všech popsaných tlakových hydrogenačních postupů anilinu vzniká dicyklohexylamin vedle cyklohexylaminu toliko jakožto vedlejší produkt nebo vůbec nevzniká. Aby bylo možno získat dicyklohexylamin ve větším množství, připravuje se v odděleném procese. Tak se například může získat tlakovou hydrogenací difenylaminu za použití katalyzátorů na bázi ruthenia a oxidu hlinitého /německý patentový spis číslo DE-AS 11 06 319/. Kromě toho vzniká dicyklohexylamin při reakci cyklohexylaminu s cyklohexanonem v přítomnosti palladia na uhlí za tlaku vodíku 0,4 MPa /francouzský patentový spis číslo 1 333692/. Podle obtížného způsobu se může získat dicyklohexylamin z hydrogenačního produktu anilinu na niklovém katalyzátoru frakcionovanou kondenzací. Ze zbylé směsi se část současně vzniklého amoniaku odstraní a zbytek se opět zavede do reakce /německý patentový spis DE-PS 805 518/.

Společný problém všech známých způsobů hydrogenace aromatických aminů v jádru je založen na tom, že se vytváří závažně cyklohexan jakožto dále nepoužitelný vedlejší produkt.

Je proto snaha vyvinout nový způsob použitelný v technickém měřítku, kterým by se v jednom reakčním stupni mohl v žádoucím poměru vyrábět jak cyklohexylamin tak také dicyklohexylamin, přičemž by se potlačily ztráty vznikající nežádoucím vytvářením cyklohexanu a při kterém by se zlepšily charakteristiky používaného katalyzátoru.

S překvapením se nyní zjistilo, že tyto požadavky mohou být splněny použitím dále charakterizovaného palladia na nosiči, přičemž nosič je na bázi oxidu hlinitého a nosič obsahuje kombinaci sloučenin kovů vzácných zemin /III vedlejší skupiny periodického systému prvků/ a mangan.

#### Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je palladiový katalyzátor na nosiči na bázi oxidu hlinitého, připravitelný zpracováním  $\alpha$  - nebo  $\gamma$  - oxidu hlinitého nejdříve alespoň jednou sloučeninou kovu vzácné zeminy /III. vedlejší skupina periodického systému prvků/ a

alespoň jednou sloučeninou manganu, přičemž hmotnostní množství kovu vzácné zeminy a manganu celkem je 0,05 až 8 %, s výhodou 0,2 až 5 %, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru, a hmotnostní poměr kovu vzácné zeminy a manganu je 5 : 1 až 1 : 5, s výhodou 10 : 9 až 1 : 2, a pak takovým množstvím alespoň jedné sloučeniny palladia, že hmotnostní obsah palladia je 0,05 až 5 %, s výhodou 0,05 až 4 % a především 0,1 až 3 %, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

Katalyzátor podle vynálezu obsahuje tedy nosič na bázi oxidu hlinitého, který je zpracován sloučeninami kovů vzácných zemin /III. vedlejší skupina periodického systému prvků/ a sloučeninami manganu. Jakožto oxid hlinitý přichází v úvahu  $\alpha$ -modifikace a  $\gamma$ -modifikace, obzvláště s výhodou  $\gamma$ -modifikace. Nosič vykazuje obsah kovu vzácných zemin a manganu hmotnostně celkem 0,05 až 8 %, s výhodou 0,2 až 5 %, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru. Hmotnostní poměr kovu vzácné zeminy k manganu je 5 : 1 až 1 : 5 a s výhodou 10 : 9 až 1 : 2. Kovy vzácných zemin se rozumějí prvky III. vedlejší skupiny periodického systému, jako skandium, yttrium, lantan, a lanthanidy. S výhodou se těmito prvky rozumějí yttrium, lantan, cer, praseodym, neodym a dysprosium, však zvláště cer a lantan a především cer. Cer může být smíšen s jinými lanthanidy, například s lantanem, praseodymem, neodymem, dysprosiem nebo s yttriem. Takové směsi jsou pracovníkům se všemi vzácnými zeminami běžné.

Pro výrobu katalyzátoru podle vynálezu se může, jak shora uvedeno, nanášet na  $\alpha$ -oxid hlinitý nebo na  $\gamma$ -oxid hlinitý ve formě výlisků, pilulek nebo kuliček o rozměru 2 až 10 mm, sloučenina kovu vzácné zeminy a manganu, nosič se pak suší při teplotě 200 až 450 °C a nakonec se napouští roztokem soli palladia nebo se takovým roztokem postříká, a produkt se znovu suší.

Nanášení sloučenin kovů vzácných zemin a sloučenin manganu na katalyzátorový nosič jsou možné například pouhým napouštěním nebo nastříkáním vhodné soli kovu vzácné zeminy a soli manganu, načež se provede sušení při teplotě 200 až 450 °C. Při tomto sušení se soli kovů vzácných zemin a manganu převádějí na pevně na katalyzátorovém nosiči lpějící sloučeniny, aniž

dojde k vytvoření spinellu. Nanášení kovů vzácných zemin ve formě sloučenin a sloučenin manganu je však také možné společným vysrážením směsi hydroxidů kovů vzácných zemin a manganu ze solí kovů vzácných zemin a manganu na nosiči působením alkalického louhu nebo amoniaku a popřípadě za následného vymytí rozpustných podílů vodou. Jakožto soli kovů vzácných zemin a manganu přicházejí v úvahu zvláště sulfáty, chloridy, acetáty a/nebo nitráty uvedených prvků.

Po nanesení sloučenin kovů vzácných zemin a manganu a popřípadě po shora popsaném vysrážení / a po s tím spojeným vymytí rozpustných podílů/ se takto získaný nosič nejdříve vysuší a pak se teprve zahřeje na vyšší teploty /přibližně 200 až 450 °C, s výhodou na 250 až 430 °C/. Toto zahřívání se provádí po dobu 1 až 120 hodin. V průběhu této doby se může teplota v uvedeném rozmezí zvyšovat nebo snižovat.

Po popsaném temperování se katalyzátorový nosič s nanesenými sloučeninami kovů vzácných zemin a manganu, napouští roztokem, obsahujícím palladium. Může se postupovat tak, že se palladium, například ve formě vodných roztoků chloridu, nitrátu, acetátu nebo jiné vhodné soli nanese na nosič napouštěním nebo nastříkáním, načež se provede sušení. Popřípadě se soli palladia mohou nanášet například ve formě acetátu také v organických rozpouštědlech, jako je methanol, methylenchlorid, acetonitril nebo dioxan, shora uvedeným napouštěním. Je však také možné před sušením nosič napuštěný solí palladia zpracovávat roztokem shora uvedených zásaditých sloučenin, přičemž se palladium vysráží jako oxid nebo hydroxid. Také v tomto případě navazuje sušení. Pak je již v podstatě takto připravený katalyzátor vhodný pro použití. Podle výhodného provedení se však před použitím, zvláště s výhodou před uspořádáním v hydrogenacním reaktoru, aktivuje katalyzátor zpracováním vodíkem při teplotě 150 až 350 °C. Před aktivací nebo po aktivaci je popřípadě možné anionty, jako chlorid, nitrát, acetát nebo jiné a popřípadě kationty k vysrážení použitých zásaditých sloučenin odstranit vypráním vodou.

Je však také možné katalyzátorový nosič s nanesenými

sloučeninami kovů vzácných zemin a manganu nejdříve napustit roztokem uvedených alkalických sloučenin a pak sušit a takto předem na zásaditou reakci upravený katalyzátorový nosič upravovat roztoky solí palladia, přičemž ve chvíli napouštění dochází také k vysrážení palladia ve formě oxidu nebo hydroxidu. Také v tomto případě je po konečném zasušení v podstatě katalyzátor vhodný pro použití, může se však s výhodou shora popsaným způsobem aktivovat vodíkem při shora uvedené teplotě.

Katalyzátor je v případě vysrážení oxidu nebo hydroxidu palladia zásaditými sloučeninami v podstatě i v přítomnosti zbytků takových alkalických sloučenin vhodný pro použití. Podle výhodného provedení se však takové zbytky odstraňují promytím vodou.

Napouštění nebo nastříkání nosiče na bázi oxidu hlinitého shora uvedenými sloučeninami a k tomuto účelu potřebné operace jsou pracovníkům v oboru známy; rovněž je známe nastavení žádaného množství volbou množství a koncentrace roztoků sloučenin uvedených prvků.

Katalyzátorů podle vynálezu se může vynikajícím způsobem používat k hydrogenaci v jádru popřípadě substituovaných anilinů za zvýšeného tlaku, přičemž s překvapením dochází k žádanému vzniku dicyklohexylaminu ve větším množství vedle současně vznikajícího cyklohexylaminu. Katalyzátory podle vynálezu vykazují ve srovnání čistých palladiových katalyzátorů na nosiči neupraveném sloučeninami kovů vzácných zemin a sloučeninami manganu také potřebnou vysokou stálost pro kontinuální procesy, prováděné v technickém měřítku.

Podstatou vynálezu je také způsob výroby směsi popřípadě substituovaného cyklohexylaminu a popřípadě substituovaného dicyklohexylaminu hydrogenací popřípadě substituovaného anilinu vodíkem v přítomnosti shora popsaného katalyzátoru, při teplotě 150 až 300 °C, s výhodou 180 až 280 °C a především 150 až 240 °C za tlaku vodíku 5 až 50 MPa, s výhodou 10 až 40 MPa a především 15 až 35 MPa.

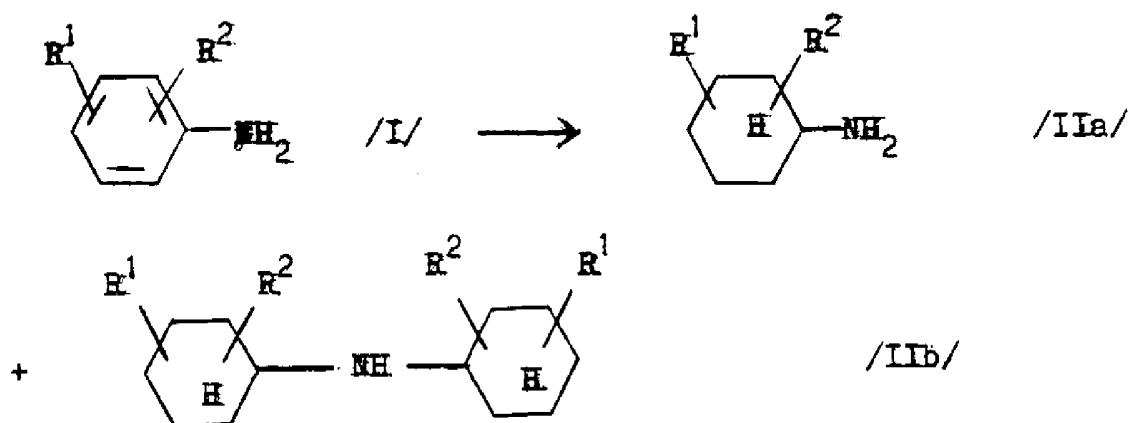
Exotermně probíhající hydrogenace se může provádět za poměrně vysoké teploty, což má pro technické zpětné získávání

energie velký význam.

Hydrogenace na katalyzátorem podle vynálezu se může provádět přetržitě nebo kontinuálně, pro technické účely je vhodný kontinuální způsob. V takovém případě se pracuje s pevně uspořádanou vrstvou katalyzátoru.

Katalyzátoru se používá při hydrogenaci v množství 0,05 až 2 kg, s výhodou 0,1 až 1 kg a především 0,15 až 0,8 kg anilinu na litr katalyzátoru za hodinu. Nepatrné změny dosaženého prosazení alininu změnou účinností katalyzátoru v průběhu delší reakční periody se může vyrovnávat mírným dodatečným nastavením teploty nebo jiných parametrů. Je to možné na základě analýzy reakční směsi.

Jakožto výchozí látky přicházejí v úvahu ve smyslu následující reakční rovnice anilin a substituované aniliny, které zreagovávají na odpovídající cyklohexylaminy a dicyklohexylaminy:



kde znamená  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^2$  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 nebo alkoxy substituentů se uvádějí skupina methylová, ethylová, propylová, isopropylová, butylová, isobutylová, methoxyskupina, ethoxyskupina, propoxyskupina, isopropoxyskupina, butoxyskupina nebo isobutoxyskupina. Podle výhodného provedení vynálezu mají tyto substituenty 1 až 2 atomy uhlíku a zvláště výhodně je substituentem methylová skupina a methoxyskupina. Podle výhodného provedení však také jeden z  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^2$  znamená atom vodíku a druhý shora uvedenou alkylovou skupinu nebo

alkoxy skupinu.

Podle zvlášť výhodného provedení způsobu podle vynálezu se hydrogenuje nesubstituovaný anilin.

Cyklohexylaminy a dicyklohexylaminy, shora charakterizované, se používají pro výrobu prostředků proti stárnutí kaučuku a plastů, jako prostředky k ochraně proti korozi a jakožto předprodukty pro výrobu prostředků k ochraně rostlin a textilních pomocných prostředků.

Vynález blíže objasňují, nijak však neomezují následující příklady praktického provedení.

#### Příklady provedení vynálezu

##### Příklad 1

Napouští se 200 g obchodního  $\gamma$ -oxidu hlinitého se specifickým povrchem  $350 \text{ m}^2/\text{g}$  a o průměru kuliček 2 až 6 mm roztokem připraveným z následujících složek:

12,40 g hexahydrátu dusičnanu ceritého,  
18,28 g tetrahydrátu dusičnanu manganatého a  
75,00 g vody.

Napuštěný oxid hlinitý se suší ve vakuu vodní vývěvy 18 hodin při teplotě  $120^\circ\text{C}$  a pak se udržuje po dobu tří hodin na teplotě  $400^\circ\text{C}$ .

Napouští se 100 g takto získaného katalyzátorového nosiče roztokem, připraveným ze 4,16 g acetátu palladia a 30 g dioxanu. Katalyzátor se suší 18 hodin při teplotě  $100^\circ\text{C}$  a pak se aktivuje po dobu tří hodin při teplotě  $300^\circ\text{C}$  v proudu vodíku. Napouštěním se nanese hmotnostně 2 % palladia, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru. Pro hydrogenaci anilinu se vnese 60 ml /48,8 g/ palladiového katalyzátoru do svisle uspořádané tlakové trubice /průměr 14 mm, délka 70 cm/, která je vyhřívána olejovým termostatem. K aktivaci se katalyzátor zpracovává po dobu tří hodin při teplotě  $300^\circ\text{C}$  vodíkem za tlaku 27 MPa. Používá se 100 l vodíku za hodinu.

Pak se teplota sníží na přibližně 195 °C za tlaku 28 MPa se shora zavádí anilin a vodík na katalyzátor. Kapalina stéká po katalyzátoru dolů do odlučovače. Z hlavy odlučovače se odvádí 90 až 100 l vodíku za hodinu.

Anilinové prosezení odpovídá zatížení katalyzátoru 0,24 až 0,33 g anilinu na ml katalyzátoru za hodinu a udržuje se na tomto množství.

Produkt hydrogenace se v pravidelných časových intervalech odebírá z odlučovače a analyzuje se. Zjištěno následující složení produktu v závislosti na reakční době a na reakční teplotě při době pokusu delší než 1600 hodin.

| Doba<br>h | Teplota<br>°C | Anilin<br>% | DHA <sup>+</sup><br>% | CHA <sup>+</sup><br>% | Vedlejší produkty<br>% |
|-----------|---------------|-------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| 65        | 196           | 0,5         | 84,2                  | 15,1                  | 0,2                    |
| 186       | 194           | 1,2         | 86,4                  | 12,0                  | 0,4                    |
| 474       | 191           | 1,0         | 86,1                  | 12,6                  | 0,3                    |
| 667       | 203           | 0,2         | 84,2                  | 15,5                  | 0,1                    |
| 811       | 203           | 0,1         | 84,2                  | 15,6                  | 0,1                    |
| 909       | 202           | 0,2         | 84,3                  | 15,4                  | 0,1                    |
| 1220      | 204           | 0,2         | 83,7                  | 16,0                  | 0,1                    |
| 1621      | 201           | 0,1         | 83,3                  | 16,4                  | 0,2                    |

\* DHA znamená dicyklohexylamin, CHA znamená cyklohexylamin

## Příklad 2

Napouští se 100 g způsobem podle příkladu 1 připraveného katalyzátoru roztokem, připraveným z 2,08 g acetátu palladia a 30 g dioxanu. Katalyzátor napuštěný palladiem /hmotnostně 1 %/ se suší 18 hodin při teplotě 100 °C.

Naplní se 40 ml /34,5 g/ takto připraveného katalyzátoru pro kontinuální hydrogenaci anilinu do tlakové trubice a postupuje se způsobem podle příkladu 1. Katalyzátor se nejdříve aktivuje při teplotě 300 °C a za tlaku 27 MPa a pak se začne s kontinuální hydrogenací anilinu.

Prosazení anilinu odpovídá zatížení katalyzátoru 0,25 až 0,41 g anilinu na ml katalyzátoru za hodinu. Z tlakového odlučovače se odvádí 90 až 100 l vodíku za hodinu. Reakční produkt má v závislosti na délce trvání pokusu a na teplotě následující složení:

| Doba<br>h | Teplota<br>°C | Anilin<br>% | DHA +<br>% | CHA +<br>% | Vedlejší produkty<br>% |
|-----------|---------------|-------------|------------|------------|------------------------|
| 119       | 205           | 1,1         | 83,4       | 14,8       | 0,7                    |
| 286       | 226           | 0,1         | 72,2       | 25,9       | 0,8                    |
| 601       | 232           | -           | 73,6       | 26,1       | 0,3                    |
| 1098      | 231           | 0,9         | 74,2       | 24,6       | 0,3                    |
| 1505      | 231           | 1,8         | 76,3       | 21,5       | 0,4                    |
| 1892      | 244           | 0,2         | 69,1       | 30,6       | 0,1                    |
| 2134      | 239           | 0,6         | 73,4       | 26,2       | 0,1                    |

\* DHA znamená dicyklohexylamin, CHA znamená cyklohexylamin

Složení hydrogenačních produktů v závislosti na hydrogenční teplotě ukazuje, že i při vysokých teplotách 240 °C nedochází k žádným ztrátám hydrogenolýzou.

#### Průmyslová využitelnost

Palladiový katalyzátor na nosiči napuštěném sloučeninami kovů vzádných zemin a manganu pro hydrogenaci popřípadě substituovaného anilinu na popřípadě substituovaný cyklohexylamin a dicyklohexylamin.

|    |                         |      |              |        |
|----|-------------------------|------|--------------|--------|
| HL | RC VYNALEHY<br>A OBJEVY | ÚRAD | 03. III. 192 | 111964 |
|----|-------------------------|------|--------------|--------|

P A T E N T O V É      N Á R O K

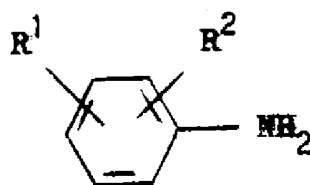
1. Palladiový katalyzátor na nosiči na bázi oxidu hlinitého, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že je připravitelný zpracováním  $\alpha$ -oxidu hlinitého nebo  $\gamma$ -oxidu hlinitého alespoň jednou sloučeninou kovu vzácné zeminy ze III. vedlejší skupiny periodického systému prvků a alespoň jednou sloučeninou manganu, přičemž hmotnostní množství kovu vzácné zemina a manganu celkem je 0,05 až 8 %, s výhodou 0,2 až 5 %, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru; a hmotnostní poměr kovu vzácné zeminy a manganu je 5 : 1 až 1 : 5, s výhodou 10 : 9 až 1 : 2 a pak takovým množstvím alespoň jedné sloučeniny palladia, že hmotnostní obsah palladia je 0,05 až 5 %, s výhodou 0,05 až 4 % a především 0,1 až 3 %, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

2. Palladiový katalyzátor podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že se jako kovu vzácné zeminy používá alespoň jednoho kovu ze souboru zahrnujícího yttrium, lantan, cer, praseodym, neodým a dysprosium, s výhodou ze skupiny ceru a lantanu a především se používá ceru.

3. Způsob přípravy směsi popřípadě substituovaného cyklohexylaminu a popřípadě substituovaného dicyklohexylaminu hydrogenací popřípadě substituovaného anilinu vodíkem v přítomnosti palladiového katalyzátoru na nosiči na bázi oxidu hlinitého, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že se používá katalyzátoru podle nároku 1 a hydrogenace se provádí při teplotě 150 až 300 °C a za tlaku 5 až 50 MPa.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že se hydrogenace provádí za použití 0,05 až 2 kg, s výhodou 0,1 až 1 kg a především 0,15 až 0,8 kg anilinu na litr katalyzátoru za hodinu.

5. Způsob podle nároku 3, v y z n a ě 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.