



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

230270
(11) (B1)

[22] Prihlášené 07 04 82
[21] (PV 2478-82)

[51] Int. Cl.³
B 01 J 23/94
C 07 C 87/58

[40] Zverejnené 28 10 83

[45] Vydané 15 10 86

[75]
Autor vynálezu

UHLÁR JÁN ing., ŠALA, PAŠEK JOSEF doc. ing. CSc., PRAHA,
SIKORAI ŠTEFAN ing., WARADZIN WALTER ing. CSc., ŠALA,
ŠPAČEK FRANTIŠEK ing., GALANTA, DOLEŽEL PAVEL ing.,
BRATISLAVA

[54] Spôsob regenerácie meďnato-chromitých katalyzátorov

1

Vynález sa týka regenerácie meďnato-chromitých katalyzátorov použitých pri hydrogenačnej alkylácii 4-amínodifenylamínu acetónom na N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamín, používaný v gumárenskom priemysle ako antiozonant.

N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamín sa najčastejšie pripravuje reduktívnou alkyláciou 4-amínodifenylamínu acetónom na katalyzátoroch, ktorých hlavnou zložkou je platina, paládium, nikel alebo meď na rôznych nosičoch. Výhoda použitia medi spočíva vo vylúčení nebezpečia hydrogenácie benzénového jadra. Preto je aj použitie katalyzátorov na báze medi s rôznymi promotormi predmetom viacerých patentových spisov ako napr. USA pat. spis č. 2 381 015 a PLR pat. spis č. 63 933 a československé autorské osvedčenie 179 110.

Meďnato-chromité katalyzátory sa vyrábajú termickým rozkladom chromanu meďnato-amónneho obsahujúceho väčšinou promotujúce prímеси. Samotná priemyselná výroba týchto katalyzátorov je však proces, ktorý v súčasnom období je ešte do detailov preskúmaný, čoho dôsledkom je častá nerovnaká kvalita (aktivita a selektivita) vyrobených katalyzátorov. Problém rôznej aktivity a selektivity meďnato-chromitých katalyzátorov je obzvlášť výrazný pri ich po-

2

užití ako katalyzátorov alkylačnej hydrogenácie. Tak napríklad pri výrobe N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu z 4-amínodifenylamínu a acetónu sa nízka selektivita katalyzátora prejaví zvýšenou spotrebou acetónu, resp. spomalením reakcie hydrogenácie ketimínu, čoho dôsledkom sú nepríjemne dlhé reakčné časy.

Nízkoselektívne katalyzátory je možné spracovať po ich homogenizácii so selektívnejšími podľa čs. autorského osvedčenia č. 223 413. Doterajšie skúsenosti s meďnato-chromitými katalyzátormi však poukazujú na prevažný výskyt nízkoselektívnych katalyzátorov. Zdrojom žiadaných selektívnych katalyzátorov sa ukázal použitý meďnato-chromitý katalyzátor (čs. autorské osvedčenie č. 219 094), ktorý však musí byť vhodne regenerovaný. Problém opakovaného použitia alkylačného katalyzátora je predovšetkým komplikovaný obsiahnutými organickými látkami, ktoré ovplyvňuje jeho katalytické vlastnosti a majú veľmi nepriaznivý vplyv na textúru vysušeného katalyzátora. Neupravený katalyzátor je zlepený do hrudiek a prakticky sa nedá dávkovať do tlakového reaktora.

Problém získavania vysokoselektívneho katalyzátora regeneráciou použitého rieši spôsob regenerácie meďnato-chromitých ka-

talyzátorov, obsahujúcich prípadne ďalšie zložky ako promotory, použitých pri alkyláčnej hydrogenácii 4-amínodifenylamínu acetónom na N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamín podľa tohto vynálezu vyznačený tým, že vyizolovaný použitý katalyzátor sa za miešania suspenzuje do organického rozpúšťadla ako metylalkoholu, etylalkoholu, 2-propylalkoholu, acetónu, toluénu alebo zmesi metylalkohol, etylalkohol alebo acetón, 2-propylalkohol vo všetkých zmiešovacích pomeroch, pričom mólový pomer rozpúšťadla k východiskovému katalyzátoru je v rozpätí 0,2 až 50 a katalyzátor sa po extrakcii organických prímiesí opäť vyizoluje.

Vynález vychádza zo zisteného faktu, že používané priemyselné zariadenie, na ktorom sa oddeľuje použitý katalyzátor od alkylátu nezabezpečí vždy postačujúce odstránenie organických prímiesí premytím filtračného koláča vo filtri aj značným prebytkom rozpúšťadla, čo v konečnom dôsledku spôsobuje viaceré technické komplikácie pri znovupoužití takéhoto katalyzátora. Prevažná väčšina organických nečistôt v použitom katalyzátore je tvorená samotným produktom N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínom, ktorý sa z filtračného koláča vo filtri nevyextrahuje tak, aby bol katalyzátor priamo použiteľný v takej forme (po voľnom vysušení prášok) ako východiskový katalyzátor. Túto skutočnosť je výhodné riešiť separátnou extrakciou organických prímiesí uskutočňovanou diskontinuálne, kontinuálne, prípadne polokontinuálne za účinného miešania.

Výhodou postupu podľa tohoto vynálezu je, že sa získa ľahko spracovateľný vysoko-selektívny katalyzátor vhodný k homogenizácii s komerčným málo selektívnym, čím sa zvýši časové využitie výrobného zariadenia a obmedzí sa tvorba 2-propylalkoholu na škodu acetónu. Okrem toho sa zvýši výťažok produktu o množstvo, ktoré odchádza v neregenerovanom katalyzátore ako odpad (takmer 50 % z hmotnosti neregenerovaného katalyzátora) a ušetrí sa 20 až 60 % hmot. pomerne nákladného katalyzátora.

Ďalej uvedené príklady, bližšie objasňujú predmet vynálezu, avšak ho tým nijako neobmedzujú.

Príklad 1

Štandardný test katalyzátora

Do laboratórneho vysokotlakého autoklávu o objeme 200 ml opatreného vrtulovým miešadlom (1500 min^{-1}) sa vsadilo 25 g štandardného 4-amínodifenylamínu, 0,53 g použitého neregenerovaného mednato-chro-

mitého katalyzátora a prepláchnutí vodíkom sa autokláv ponoril do olejového kúpeľa a po vytemperovaní na teplotu 160°C sa spustilo miešadlo ($\tau = 0$). Tlak vodíka sa udržiaval v rozmedzí 5 až 7 MPa. Po 60 minútach reakcie sa odstavilo miešadlo a spočítali sa úbytky tlaku v autokláve. Reakčná zmes sa analyzovala na obsah 4-amínodifenylamínu v sušine alkylátu a stanovil sa obsah acetónu v rozpúšťadlách alkylátu (acetón + 2-propanol = 100 % hmot.).

S neregenerovaným katalyzátorom sa získali nasledovné výsledky:

τ (min.)	$\Sigma \Delta p_{H_2}$ (MPa)
30	0,7
60	1,1

Obsah nezreagovaného 4-amínodifenylamínu po teste bol 72,6 % hmot. a obsah acetónu 92 % hmot.

Príklad 2

K 21,3 g v prevádzke použitého a vyizolovaného katalyzátora o sušine 94 % (105°C) sa pridalo 300 ml metylalkoholu a zmes sa 10 minút miešala laboratórnym miešadlom (500 min^{-1}). Potom sa katalyzátor zo suspenzie odfiltroval na frite (S 2) a nechal vysušiť na vzduchu. Získalo sa 11,1 g (výťažok 52,1 %) suchého katalyzátora, ktorý sa otestoval (0,5 g) postupom podľa príkladu 1. Získali sa nasledovné výsledky:

τ (min.)	$\Sigma \Delta p_{H_2}$ (MPa)
30	1,0
60	1,5

Obsah nezreagovaného 4-amínodifenylamínu bol 43 % hmot. a obsah acetónu 92,9 percent hmot.

Oddestilovaním rozpúšťadla z pôvodného filtrátu sa získalo 10 g N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu.

Príklad 3

Postupom ako v príklade 2 sa pri použití rôznych množstiev viacerých rozpúšťadiel (uvedené v tabuľke) získali množstvá katalyzátorov, ktoré po otestovaní podľa postupu uvedeného v príklade 1 poskytli nasledovné výsledky.

Prínos takéhoto spôsobu regenerácie mednato-chromitých katalyzátorov vynikne pri ich použití v zmesi s neselektívnym katalyzátorom postupom podľa čs. autorského osvedčenia č. 219 094.

Regenerácia	rozpúšťadlo množstvo (ml) výťažok katalyz. (%)	toluén 5 88,0	etylalkohol 1200 51,5	2-propanol 800 56,1	AC 500 52,0	AC + 2-propanol 100 + 100 61,2	metanol + etanol 400 + 200 58,1
TEST	navážka katalyz. (g)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	4-ADFA (% hmot.)	75	40	44	41	65	48
	AC (% hmot.)	93	92	91	94	95	92
	Δp_{H_2} 30 min. (MPa)	0,75	1,3	1,2	1,3	1,1	1,2
	Δp_{H_2} 60 min. (MPa)	1,2	1,6	1,5	1,5	1,3	1,4

Legenda:

4-ADFA = 4-aminodifenylamin

AC = acetón

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob regenerácie meďnato-chromitých katalyzátorov obsahujúcich prípadne ďalšie zložky ako promotory, použitých pri alkylačnej hydrogenácii 4-aminodifenylamínu acetónom na N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamín, extrakciou vyznačujúca sa tým, že vyizolovaný použitý katalyzátor sa za miešania suspenduje do metylalkoholu, etylalko-

holu, 2-propylalkoholu, acetónu, toluénu, alebo zmesí metylalkohol, etylalkohol, alebo acetón 2-propylalkohol vo všetkých zmesovacích pomeroch, pričom hmotnostný pomer rozpúšťadla k východiskovému katalyzátoru je v rozpätí 0,2 až 50 a katalyzátor sa po extrakcii organických prímiesí opäť vyizoluje.