(19) DANMARK

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **146412 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: **2722/77**

(22) Indleveringsdag: **20 jun 1977**

(41) Alm. tilgængelig: **22 dec 1977**

(44) Fremlagt: **03 okt 1983**

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: **21 jun 1976 SU 2374525**

(51) Int.Cl.³: **C 07 C 39/06**
C 07 C 37/50
B 01 J 23/89

(71) Ansøger: ***KAZAKHSKY GOSUDARSTVENNY UNIVERSITET IMENI S.M. KIROVA; Alma-Ata, SU, *STERLITAMAXKY OPYTNO-PROMYSHLENNY NEFTEKHIMICHESKY ZAVOD; Bashkirskaya ASSR, SU.**

(72) Opfinder: **Anatoly Borisovich *Fasman; SU, Dmitry Vladimirovich *Sokolsky; SU, Grigory Iosifovich *Rutman; SU, Jury Ivanovich *Michurov; SU, Viktor Anatolievich *Zavorin; SU, Zoya Stepanovna *Shalimova; SU, Venera Fatykhovna *Timofeeva; SU, Tulkibai Galikbarovich *Dautov; SU, Daniel Kalimullovich *Bazhakov; SU, Jury Mikhailovich *Sivakov; SU.**

(74) Fuldmægtig: **International Patent-Bureau**

(54) **Katalysator til hydrogenolyse af N,N-dimethyl-3,5-ditert.-butyl-4-hydroxybenzylamin**

Opfindelsen angår katalysatorer til anvendelse ved hydrogenolyse af N,N-dimethyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylamin til 2,6-ditert-butyl-4-methylphenol (agidol), som benyttes som stabiliseringsmiddel i brændstoffer, olier og næringsmidler.

Som katalysator ved hydrogenolysen af N,N-dimethyl-3,5-ditert.-butyl-4-hydroxybenzylamin benyttes kendte katalysatorer såsom Ni-Cu/Al_2O_3, Pd/Al_2O_3, Pt/Al_2O_3, Pd/C, Ni aflejret på kiselgur, og en katalysator baseret på en nikkel-aluminiumlegering med titan i en mængde på fra 1-8 vægt% (C. Thomas: "Industrial Catalytic Processes and Effective Catalysts", side 202 og 206, Moskva, Mir Publishers, 1973).

En katalysator på basis af en nikkel-aluminiumlegering med ti-

DK 146412 B

tan har vist sig at være den mest aktive blandt de kendte katalysatorer til hydrogenolysereaktionen ved lange driftsperioder, og denne katalysator har tilstrækkelig selektivitet. Udbyttet af ønsket produkt er,når processen foretages med denne katalysator, så stort som 98-99 vægt%. Imidlertid giver tilstedeværelse af 1-2 vægt% af en urenhed, nemlig stilbenquinon, en gul farve til det ønskede produkt, hvilket nødvendiggør en dobbelt omkrystallisation, hvorved processen bliver kompliceret.

Endviderer er katalysatoren ikke tilstrækkeligt aktiv. Således vil ved en temperatur på 120°C N,N-dimethyl-3,5-ditert-butyl-4-hydroxybenzylamin kræve 3 timer til fuldstændig omdannelse.

Af denne grund har man indført katalysatorer baseret på en legering af $NiAl_3$ med en tilsætning af molybden, samt katalysatorer med en tilsætning af chrom (Ni 46-48 vægt%, Cr 2-5 vægt%, resten Al) til hydrogenolyse af N,N-dimethyl-3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzylamin (C. Thomas, Loc. Cit.).

Ved anvendelse af disse katalysatorer er reaktionstiden ved en temperatur på 120°C 2 timer. Produktiviteten forøges med 30%, indholdet af stilbenquinon i reaktionsblandingen reduceres til 0,1-0,2 vægt%, det opnåede produkt antager ingen gul farvetone ved lagring i et år. Udbyttet af det ønskede produkt er 67 ton/ton katalysator.

For at eliminere de bireaktioner, som resulterer i dannelse af stilbenquinon, er det nødvendigt at formindske den tid, i hvilken N,N-dimethyl-3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzylamin og agidol er i kontakt med katalysatoren. Imidlertid kan katalysatoraktiviteten ikke forøges ved at forøge hydrogenolysetemperaturen, da dette medfører en betydelig harpiksdannelse.

Det er ved opfindelsen tilsigtet at tilvejebringe en katalysator med en forøget aktivitet ved hydrogenolyse af N,N-dimethyl-3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzylamin til agidol og som muliggør en kortere varighed af processen og et reduceret indhold af stilbenquinon i slutproduktet.

Opfindelsen angår således en katalysator til hydrogenolyse af N,N-dimethyl-3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzylamin til 2,6-ditert.-butyl-4-methylphenol bestående af en legering baseret på nikkel, aluminium og chrom, hvilken katalysator er ejendommelig ved, at den også indeholder molybden og palladium, idet komponenterne i legeringen er til stede i følgende mængder regnet som vægt%:

nikkel	39,0 til 47,7
chrom	0,3 til 2,0
molybden	0,5 til 4,0
palladium	0,01 til 0,20
aluminium	rest

Katalysatoren ifølge opfindelsen kan fremstilles på følgende måde.

I en digel i en induktionssmelteovn indføres aluminium (46,1 til 60,2 vægt%) i form af klumper af vilkårlig facon. En spænding påføres på induktoren til fuldstændig spaltning af aluminiummet og opvarmning af den resulterende smelte til en temperatur i området fra 1000 til 1100°C. Derefter tilsættes gradvis nikkel (39,0 til 47,7 vægt%) under omrøring. Som følge af den eksotherme reaktion mellem aluminium og nikkel øges smeltens temperatur til 1800-2000°C. I den sammen smelte indføres molybden (0,5-4,0 vægt%) sammen med chrom (0,3 til 2,0 vægt%) og palladium (0,01-0,20 vægt%). Hvis metallisk palladium anvendes i form af et findelt pulver, pakkes dette ind i aluminiumfolie før tilsætningen. Efter fuldstændig opløsning af metallerne omrøres smelten, slaggen fjernes og efter afkøling til 1600°C udstøbes smelten i forme.

De afkølede barrer knuses, og en passende fraktion isoleres ved sigtning.

Aktiviteten af katalysatoren ifølge opfindelsen er 1,2-2,0 gange større end aktiviteten af de kendte katalysatorer til hydrogenolyse af N,N-dimethyl-3,5-ditert-butyl-4-hydroxybenzylamin.

Katalysatoren ifølge opfindelsen gør det muligt at reducere indholdet af stilbenquinon i det ønskede produkt til en værdi mellem 1/1,7 og 1/3,3 af den værdi, der fås med de bedste kendte katalysatorer.

Opfindelsen illustreres nærmere ved hjælp af nedenstående eksempler.

Eksempel 1

I en induktor i en højfrekvenssmelteovn indføres i en grafitdigel 560,0 g aluminium. Aluminiummet smeltes,og smeltens temperatur hæves til 1000-1100°C. Derpå tilsættes lidt efter lidt 396,0 g nikkel til det smeltede aluminium under mekanisk omrøring. Efter

hævning af smeltens temperatur til 1800-2000°C tilføres der forsigtigt under omrøring i digelen 40,0 g molybden, 3,0 g chrom og 1,00 g palladium. Efter opløsning af metallerne sættes der spænding på induktoren i 5 minutter, hvorpå strømmen afbrydes. Smelten omrøres, og efter afkøling til en temperatur på 1600°C støbes den fra digelen i en jernform.

Den resulterende lysegrå ensartede legering har følgende sammensætning anført i vægt%: Ni 39,6, Cr 0,3, Mo 4,0, Pd 0,1, Al 56,0.

Aktiviteten af denne legering som katalysator ved hydrogenolyse af N,N-dimethyl-3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzylamin er 1,2-1,6 gange større end for katalysatorer baseret på Ni-Al-Mo- eller Ni-Al-Cr-legeringer.

Eksempel 2

I en induktor i en ovn anbringes 560 g aluminium i en grafitdigel. På lignende måde som beskrevet i eksempel 1 indføres i ovnen successivt 390 g nikkel, 40,0 g molybden, 10,0 g chrom og 0,30 g palladium.

Den resulterende legering har følgende sammensætning i vægt%: Ni 39,0, Mo 4,0, Cr 1,0, Pd 0,03 og Al 56,0.

Katalysatoren, som fremstilles af denne legering, er 1,4-2,0 gange mere aktiv end de katalysatorer, der fås ud fra Ni-Al-Mo- eller Ni-Al-Cr-legeringer.

Eksempel 3

I induktoren i en ovn anbringes 500,0 g aluminium i en grafitdigel. På lignende måde som beskrevet i eksempel 1 indføres i ovnen i rækkefølge 474,0 g nikkel, 5,0 g molybden, 20,0 g chrom og 1,00 g palladium.

Den resulterende legering har følgende sammensætning i vægt%: Ni 47,4, Cr 2,0, Mo 0,5, Pd 0,1 og Al 50,0.

Katalysatorer fremstillet ud fra denne legering udviser en aktivitet, som er 1,3 til 1,8 gange større end aktiviteten af katalysatorer fremstillet ud fra Ni-Al-Cr- eller Ni-Al-Mo-legeringer.

Den omhandlede katalysator prøves ved hydrogenolyse af N,N-dimethyl-3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzylamin til agidol under laboratoriebetingelser på den nedenfor beskrevne måde.

I en glasreaktor omfattende en cylindrisk beholder (højde =

700 mm, diameter = 35 mm) forsynet med opvarmningsorganer og en omrører indføres under vand 0,84 g nikkelkatalysator tilsat 10-13% aluminium (0,5-0,25 mm fraktion) indeholdende mindre mængder Mo, Cr og Pd. Fjernelse af vand sker ved opvarmning i en hydrogenstrøm ved en temperatur på 120°C. Derpå indføres der i reaktoren en opløsning af 1,4 g af Mannich-basen i 15 ml decalin.

Omrøreren, som roterer med en hastighed på 3000 omdrejninger pr. minut, omfatter et hult rør med en indgang for hydrogen. Ved omrøring vil der suges hydrogen ned i omrøreren, hvorpå den passerer ud i opløsningen gennem omrørerens vinger og herved sikrer en kraftig bevægelse i reaktionssystemet.

En prøve til chromatografisk analyse udtages hvert 30. minut. Tiden, der kræves til 50%'s omdannelse, der sædvanligvis er direkte proportional med reaktionshastigheden, bestemmes ud fra en kurve, som viser samhørigheden mellem omdannelsesgraden for Mannich-basen og tiden.

Slutproduktet, 2,6-ditert.butyl-4-methylphenol, er et rent hvidt produkt.

Forsøgsresultaterne er anført i tabel 1.

Tabel 1

Relative egenskaber for katalysatorlegeringer ved hydrogenolyse af N,N-dimethyl-3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzylamin (t = 120°C)

Katalysator	Udgangslegering, vægt%	50% omdannelsestid $\tau_{1/2}$, min.	Katalysatoraktivitet $A = \frac{1}{\tau_{1/2} \cdot g}$ ($h.g^{-1}$)	Relativ aktivitet %
1 (sml.)	$NiAl_3$-2 atomprocent Mo	110	0,65	101
2 (")	38,5% Ni-4%Mo-1,5%Cr-56%Al	105	0,68	105
3 (eks.1)	39,6% Ni-4%Mo-0,3%Cr-0,1%Pd-56%Al	92	0,78	121
4 (eks.2)	39,0%Ni-4%Mo-1%Cr-0,03%Pd-56%Al	78	0,93	144
5 (sml.)	48%Ni-2%Cr-50%Al	150	0,48	74
6 (")	47,0%Ni-2%Cr-0,5%Mo-50%Al	98	0,73	113
7 (eks.3)	47,4%Ni-2%Cr-0,5%Mo-0,1%Pd-50%Al	85	0,84	130

Til bestemmelse af udbyttet af ønsket produkt og indholdet af urenheder i det fremstillede agidol, blev de mest aktive katalysatorer undersøgt ved den nedenfor beskrevne fremsgangsmåde.

I en glasreaktor forsynet med et Schott-filter til bedre fordeling af hydrogen og en tilbagesvaler blev indført 20 g aktiveret katalysator (fraktion på 0,5-0,25 mm).

Reaktoren blev anbragt i en termostat med en temperatur på 120°C,og katalysatoren befriet for vand ved opvarmning i en hydrogenstrøm, hvorpå 30 g N,N-dimethyl-3,5-ditert.butyl-4-hydroxybenzylamin blev indført i form af en 50%'s opløsning i decalin. Der blev boblet hydrogen gennem reaktionssystemet med en hastighed på 25 ml/minut. Når den tilbageværende mængde Mannich-base i reaktionssystemet blev mindre end 1-2%, begyndte hydrogenering af benzenringen, og indholdet af urenheder i det ønskede produkt tiltog. Ved prøve af en katalysator indeholdende følgende (vægt%): Mo 4, Pd 0,03, Cr 0,1, Ni 39 og Al 56 blev opnået et 98%'s udbytte af agidol i løbet af 75 minutter, og indholdet af stilbenquinon var kun 0,06%. Det ønskede produkt havde en ren hvid farve, som ikke ændrede sig ved lagring i 6 måneder.

P A T E N T K R A V

Katalysator til hydrogenolyse af N,N-dimethyl-3,5-ditert.-butyl-4-hydroxybenzylamin til 2,6-ditert.butyl-4-methylphenol bestående af en legering baseret på nikkel, aluminium og chrom, k e n d e t e g n e t ved, at den foruden disse komponenter indeholder molybden og palladium, idet legeringens komponenter er til stede i følgende mængder angivet som vægt%.

nikkel	39,0 til 47,7
chrom	0,3 til 2,0
molybden	0,5 til 4,0
palladium	0,01 til 0,20
aluminium	resten.

Fremdragne publikationer:

— —