



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219094
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 85/08
C 07 C 87/58

(22) Přihlášeno 17 09 81
(21) (PV 6885-81)

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 07 85

(75)
Autor vynálezu

PAŠEK JOSEF doc. ing. CSc., JARKOVSKÝ LUBOR ing. CSc., PRAHA,
DOLEŽEL PAVEL ing., MAŠEK JÁN ing., BRATISLAVA, UHLÁR JÁN ing.,
MAREK TIBOR ing., WARADZIN WALTER ing. CSc., ZEMAN JOZEF, ŠALA

(54) Způsob výroby N-sec.alkyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminů

1

Vynález se týká způsobu výroby N-sec.-alkyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminů reduktivní alkylací 4-aminodifenylaminu ketony za přítomnosti mědnatých katalyzátorů při teplotě 120 až 220 °C a tlaku 2 až 15 MPa, který spočívá v tom, že se k alkylaci použije 4-aminodifenylamin rektifikovaný za přídavku 0,2 až 2 % hmot. hydroxidu alkalického kovu a alkylace se provádí za přítomnosti 1,5 až 5 % hmot. čerstvého katalyzátoru, vztaženo na hmotnost výchozího aminu, přičemž se alespoň část z reakční směsi odděleného katalyzátoru vrací do alkylace, přičemž se za čerstvý katalyzátor do alkylace přidává 1,3 až čtyřnásobek použitého katalyzátoru, vztaženo na hmotnost čerstvého katalyzátoru.

2

Vynález se týká přípravy N-sec.alkyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminů reduktivní alkylací 4-aminodifenylaminu ketony za přítomnosti katalyzátorů na bázi mědi při teplotě 120 až 220 °C a tlaku vodíku 2 až 15 MPa. Produkty alkylace jsou rozšířené antiozonanty pro pryž.

V současné době se v praxi nejvíce uplatňují N-isopropyl-, a N-1,3-dimethylbutylderiváty, které se připravují reduktivní alkylací 4-aminodifenylaminu acetonem respektive methylisobutylketonem. Při reduktivní alkylaci se jako katalyzátory doporučují platina, paládium a nikl. Vzhledem k tomu, že všechny uvedené kovy katalyzují též hydrogenaci benzenových jader, volí se raději katalyzátory na bázi mědi. Jako nosič pro měděné katalyzátory se nejčastěji používá kysličník chromitý, vhodné vlastnosti pro danou reakci dává měděnému katalyzátoru aluminosilikát nebo podobné kyselé nosiče.

Alkylace se uskutečňuje tak, že se 4-aminodifenylamin rozpustí v ketonu, přidá se 2 až 10 % hmot. katalyzátoru na hmotnost aminu a za tlaku vodíku 2 až 15 MPa a teploty 120 až 220 °C se směs míchá až do téměř úplného proreagování výchozího aminu. Při alkylaci se obvykle značná část ketonu zhydrogenuje na příslušný alkohol a proto se používá 2 až 10 molů ketonu na 1 mol 4-aminodifenylaminu.

Od katalyzátoru se požaduje co nejvyšší selektivita, to je co nejnižší tvorba alkoholu z ketonu. Již dříve jsme zjistili, že některé nečistoty obsažené v technickém 4-aminodifenylaminu silně dezaktivují katalyzátor, některé z nich, především obsahující vázaný chlor, ve vhodných koncentracích pronikavě zvyšují selektivitu alkylace. Amin obsahující 0,01 až 0,02 % hmotnostních chloru se alkyluje mnohem selektivněji než úplně čistá látka. Vyšší koncentrace chlorovaných látek však katalyzátor dezaktivuje.

Měděný katalyzátor je také dezaktivován vysokomolekulárními látkami, které vznikají při jeho výrobě, nebo se tvoří působením kyslíku a vyšší teploty na destilovaný 4-aminodifenylamin. Proto se katalyzátor používá jen v koncentraci potřebné pro jednu alkylaci a z reakční směsi oddělený katalyzátor se prodává jako surovina k výrobě mědi. Spotřeba katalyzátoru se pohybuje v rozmezí 20 až 100 kg na 1 t produktu a náklady na katalyzátor jsou ekonomicky velmi významné.

Problém vysoké spotřeby a současně problém selektivity katalyzátoru řeší způsob výroby N-sec.alkyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminů reduktivní alkylací 4-aminodifenylaminu ketony za přítomnosti měďnatých katalyzátorů při teplotě 120 až 220 °C a tlaku 2 až 15 MPa podle vynálezu, vyznačený tím, že se k alkylaci použije 4-aminodifenylamin rektifikovaný za přídavku 0,2 až 2 % hmot. hydroxidu alkalického kovu a alkylace se provádí za přítomnosti 1,5 až 5 % hmot. čerstvého katalyzátoru počítáno na výchozí

amin, popřípadě se alespoň část z reakční směsi odděleného katalyzátoru vrací do alkylace, přičemž se za čerstvý katalyzátor do alkylace přidává 1,3 až čtyřnásobek použitého katalyzátoru, vztaženo na hmotnost čerstvého katalyzátoru.

Předpokladem účinnosti již použitého katalyzátoru je nízký obsah chlorovaných látek, které se do 4-aminodifenylaminu dostávají při jeho výrobě ať již ze 4-nitrosodifenylaminu nebo ze 4-nitrodifenylaminu a surový amin obsahuje 0,05 až 0,5 % hmot. chloru. Rektifikací za přídavku 0,2 až 2 % hmot. hydroxidu alkalického kovu se ze surového aminu získá destilát s obsahem kolem 0,005 % hmot. chloru. Chlorované látky, respektive produkty jejich rozkladu se v měděném katalyzátoru zachycují a použitý katalyzátor má podstatně vyšší selektivitu než katalyzátor čerstvý. Tato okolnost je velmi významná, protože většina komerčních měděných katalyzátorů má v procesu reduktivní alkylace nízkou selektivitu.

Rektifikovaný 4-aminodifenylamin se přechovává obvykle jako tavenina při teplotě kolem 100 °C. Zjistili jsme, že se při této teplotě tvoří látky dezaktivující katalyzátor, zejména za přístupu vzduchu, ale v menší míře i v inertní atmosféře. Předpokladem dostatečné aktivity již použitého katalyzátoru je proto co nejkratší doba uchování taveniny 4-aminodifenylaminu, a to v inertní atmosféře. Z hlediska opakovaného použití katalyzátoru je výhodné, jestliže tato doba nepřekročí 100 hodin.

Jistý význam pro aktivitu již použitého katalyzátoru má jeho promytí organickým rozpouštědlem, nejlépe ketonem použitým k alkylaci.

Vracení katalyzátoru do alkylace je možno řešit dvěma způsoby. Aktivita použitého katalyzátoru je poněkud nižší než čerstvého a pokud chceme pracovat jen s použitým katalyzátorem, je třeba zvýšit jeho koncentraci v reakční směsi na 1,3 až čtyřnásobek koncentrace čerstvého katalyzátoru. Druhou možností je náhrada části použitého katalyzátoru čerstvým; přídavkem čerstvého katalyzátoru jsou současně kompenzovány ztráty, k nimž dochází při filtraci katalyzátoru a manipulaci s použitým katalyzátorem. Tímto způsobem dosáhneme při alkylaci ustálený stav z hlediska jak aktivity, tak selektivity.

Použitý katalyzátor je možno za podmínek vymezených vynálezem aplikovat jak při násadovém, tak kontinuálním uspořádání alkylace.

Příklad 1

Rektifikací surového 4-aminodifenylaminu připraveného katalytickou redukcí 4-nitrosodifenylaminu byl připraven amin k alkylačnímu pokusům; při rektifikaci bylo přidáno 1 % hmot. hydroxidu sodného.

Do autoklávu opatřeného vrtulovým míchadlem bylo vloženo 50 g 4-aminodifenylaminu a 60 ml acetonu (3 moly na 1 mól aminu) a 1 g mědnatochromitého katalyzátoru. Alkylace byla vedena při 160 °C a tlaku 6 MPa. Po 60 minutách byla reakční směs filtrována a katalyzátor byl na filtru dvakrát promyt acetonem.

Tabulka I

Alkylace 4-aminodifenylaminu acetonem s opakovaným použitím katalyzátoru

Pokus č.	Složení alkylátu % hmot.	
	I. 4-aminodifenylamin	II. aceton
1	0,94	69
2	0,36	80
3	0,05	79

I — obsah 4-aminodifenylaminu v sušině alkylátu

II — obsah acetonu + isopropylalkoholu = 100

Z obsahu nezreagovaného 4-aminodifenylaminu je zřejmé, že aktivita katalyzátoru klesala méně než by odpovídalo snižující se navážce aminu. Na použitém katalyzátoru vzniká méně isopropylalkoholu, než na čerstvém, rozdíl by ještě více vynikl při

Při dalším pokusu (č. 2) byl použit veškerý odfiltrovaný katalyzátor a jeho koncentrace byla zvýšena tím, že bylo použito jen 37,5 g 4-aminodifenylaminu při zachování molárního poměru aceton/amin = 3. Stejně byl proveden třetí pokus s 25 g aminu. Výsledky shrnuje tabulka I.

vedení alkylace do stejného konečného obsahu 4-aminodifenylaminu v produktu.

Příklad 2

Stejným způsobem jako v příkladu 1 byla provedena série pokusů, přičemž byla udržována konstantní navážka 50 g 4-aminodifenylaminu. Vždy 20 % hmot. katalyzátoru bylo nahrazeno čerstvým. Výsledky shrnuje tabulka II.

Tabulka II

Alkylace 4-aminodifenylaminu acetonem s kombinací použitého a čerstvého katalyzátoru

T = 160 °C, P = 6 MPa, 2,5 % hmot. katalyzátoru počítáno na amin, aceton/amin = 3

Pokus č.	Reakční doba min.	Složení alkylátu % hmot.	
		I 4-aminodifenylamin	II aceton
4	60	0,70	60
5	80	0,75	75
6	80	0,70	81

I obsah 4-aminodifenylaminu v sušině alkylátu

II obsah acetonu + isopropylalkoholu = 100

Příklad 3

Mědnatochromitý katalyzátor použitý při průmyslové kontinuální alkylaci 4-aminodifenylaminu acetonem byl v laboratoři promyt na filtru acetonem a usušen na vzduchu. Katalyzátor byl použit k alkylaci za podmínek příkladu 1 pokus č. 1 s tím rozdílem, že bylo použito 4 % hmot. katalyzátoru počítáno na amin. Získaný produkt obsahoval 1,2 % hmot. nezreagovaného 4-aminodifenylaminu a poměr acetonu k iso-

propylalkoholu byl 60 : 40. Za srovnatelných podmínek byl s čerstvým katalyzátorem poměr aceton : isopropylalkohol = 30 : 70.

Příklad 4

4-Aminodifenylamin byl alkylován methylisobutylketonem za podmínek příkladu 1 jen s tím rozdílem, že bylo použito 3 % hmot. katalyzátoru měď na křemelině. Výsledky shrnuje tabulka III.

Tabulka III

Alkylace 4-aminodifenylaminu methylisobutylketonem s opakovaným použitím katalyzátoru

$T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 6\text{ MPa}$, reakční doba 60 minut, keton/amin = 3

Pokus č.	Složení alkylátu % hmot.	
	4-aminodifenylamin	keton
8	1,5	40
9	1	60
10	0,8	70

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby N-sec.alkyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminů reduktivní alkylací 4-aminodifenylaminu ketony za přítomnosti měďnatých katalyzátorů při teplotě 120 až 220 °C a tlaku 2 až 15 MPa, vyznačující se tím, že se k alkylaci použije 4-aminodifenylamin rektifikovaný za přídavku 0,2 až 2 % hmot. hydroxidu alkalického kovu a alkylace se

povádí za přítomnosti 1,5 až 5 % hmot. čerstvého katalyzátoru, vztaženo na hmotnost výchozího aminu, popřípadě se alespoň část z reakční směsi odděleného katalyzátoru vrací do alkylace, přičemž se za čerstvý katalyzátor do alkylace přidává 1,3 až čtyřnásobek použitého katalyzátoru, vztaženo na hmotnost čerstvého katalyzátoru.