



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254739

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 87/58
C 07 C 87/62

(22) Přihlášeno 13 08 86

(21) PV 5971-86.I

(40) Zveřejněno 14 05 87

(45) Vydáno 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

PAŠEK JOSEF doc. ing. DrSc., PRAHA, WARADZIN WALTER ing. CSc., ŠALA,
DOLEŽEL PAVEL ing., BRATISLAVA, MOSNÝ IVAN ing., UHLÁR JÁN ing. CSc.,
ŠALA, MAŠEK JÁN ing., MLYNÁR JAROMÍR ing., BRATISLAVA,
VOLF JIŘÍ ing. CSc., PRAHA, PEXIDR VÁCLAV ing. CSc., MALÉ KYŠICE

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

Způsob kontinuální výroby N-sec.alkyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminů reduktivní alkylací 4-aminodifenylaminu ketony za přítomnosti měděných katalyzátorů spočívá v tom, že se směs technického 4-amino-difenylaminu s ketonem v molárním poměru 1:2 až 1:5 za přítomnosti 0,1 až 1 % hmot. katalyzátoru počítáno na amin nastříkuje do série zapojených tří věžových reaktorů probublávaných cirkulujícím vodíkem s rychlostí 0,02 až 0,06 m s⁻¹ při teplotě 120 až 180 °C a tlaku 2 až 10 MPa, přičemž střední doba zdržení je 4 až 10 hodin. N-sec.alkyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminy jsou antiozonanty pro mechanicky namáhavou pryž.

Vynález se týká způsobu výroby N-sec.alkyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminů - antiozonantů pro mechanicky namáhavou pryž kontinuální reduktivní alkyací 4-aminodifenylaminu ketony za přítomnosti měděných hydrogenančních katalyzátorů. Nejpožívanější jsou deriváty získané ze 4-aminodifenylaminu a acetonu nebo metylisobutylketonu.

Reduktivní alkylace 4-aminodifenylaminu ketony probíhá ve dvou stupních. Tvorba ketiminu probíhá i bez katalyzátoru, avšak pomalu, je urychlována kyselinami. Druhý stupeň je typickou hydrogenací a vyžaduje přítomnost kovového hydrogenančního katalyzátoru.

Důležitou vedlejší reakcí je paralelní hydrogenace acetonu na 2-propanol. Výtěžek produktu na aceton je určen jednak schopností katalyzátoru urychlovat tvorbu ketiminu, jednak jeho selektivitou pro hydrogenaci vazby C=N ve srovnání s hydrogenací vazby C=O. Například palladium, které nekatalyzuje hydrogenaci vazby C=O je z tohoto hlediska vysoce selektivní, má však schopnost urychlovat hydrogenaci benzenových jader. Podobně se chová i platina. S cílem omezit hydrogenaci do jádra jsou platinové a palladiové katalyzátory upravovány sirnými sloučeninami /Brit. 753 740, 1954, Brit. 797 224, 1955, USA 3 384 664, 1965, Brit. 1 098 236, 1966/.

Nikl katalyzuje hydrogenaci obou typů vazeb i hydrogenaci jádra a je proto málo vhodný. Přídavkem sirných sloučenin však lze vlastnosti niklu pro reduktivní alkyaci zlepšit /Fr. 1 463 529, 1966/. Měděné katalyzátory nekatalyzují hydrogenaci jádra, ve značném rozsahu však způsobují tvorbu 2-propanolu. Selektivitu měděných katalyzátorů zlepšují kyselé kokatalyzátory, například aluminosilikáty /Čs. AO 179 110, 1975/, kyselina octová /Čs. AO 253 833/, různé tuhé i rozpustné kyseliny /Čs. AO 242 011/. Selektivitu měděných katalyzátorů výrazně zvyšují i organické látky obsahující chlor, které jsou v technickém 4-aminodifenylaminu téměř vždy obsaženy. Tyto chlorované látky sice katalyzátor otravují, avšak v jisté koncentraci působí na snížení tvorby 2-propanolu, při současném urychlení tvorby produktu /Čs. AO 209 731, 1979/.

Při kontinuálním provedení alkylace 4-aminodifenylaminu ketony se suspendovaným měděným katalyzátorem se tvorba 2-propanolu ve srovnání se vsádkovou alkylací zvyšuje. Při kontinuální alkylaci 4-aminodifenylaminu acetonem za přítomnosti mědnatochromitého katalyzátoru ve třech věžových reaktorech za sebou nelze vůbec docílit úplné proreagování aminu, protože ještě dříve než amin zreaguje s acetonem, je aceton totálně zhydrogenován na 2-propanol. A to i v případě, že se použije 3,5 molu acetonu na 1 mol 4-aminodifenylaminu. Jestliže se část acetonu nastříkuje spolu s aminem a katalyzátorem do prvního reaktoru a část acetonu do druhého reaktoru, je možno docílit vysokou konverzi 4-aminodifenylaminu /NSR 1 077 667, 1960/.

Bylo zjištěno, že kontinuálizace vede ke zhoršení selektivity alkylace ještě v dalším směru. V menší míře se při alkylaci vždy tvoří následnou reakcí dialkylderivát a jeho podíl s přechodem na kontinuální režim silně vzrůstá.

Jako katalyzátor reduktivní alkylace 4-aminodifenylaminu ketony je možno použít měď na různých nosičích jako například oxidu chromitého, hlinitého, na silikagelu, křemelině, aluminosilikátu apod. Měděný katalyzátor může být také promotován různými příměsemi. Na většině měděných katalyzátorů se tvoří velmi mnoho 2-propanolu. Jestliže připočteme ještě zhoršení selektivity s přechodem na kontinuální režim, pak je zřejmé, proč většina výrobců provádí alkylaci 4-aminodifenylaminu ketony ve vsádkových autoklávech.

Kontinuální provedení alkylace na zkrápěném loži granulovaného katalyzátoru má zvláště nízkou selektivitu a proreagování aminu vyžaduje vysoký přebytek acetonu až 45 molů na 1 mol aminu /Brit. 804 113, 1956/. Takový postup je evidentně neekonomický.

Distributované problémy kontinuální reduktivní alkylace 4-aminodifenylaminu ketony na N-sec.alkyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminy za přítomnosti měděných katalyzátorů řeší způsob podle vynálezu, který spočívá v tom, že se směs technického 4-aminodifenylaminu s ketonem v molárním poměru 1:2 až 1:5 obsahující 0,1 až 1 % hmot. měděného katalyzátoru počítáno na amin

nastříkuje do série zapojených tří věžových reaktorů probublávaných cirkulujícím vodíkem s rychlostí 0,02 až 0,06 m s⁻¹, pracujících při teplotě 120 až 180 °C a tlaku 2 až 10 MPa, přičemž střední doba zdržení je 4 až 10 hodin.

Vynález synteticky využívá všechny naše poznatky o selektivitě reduktivní alkylace, z nichž některé jsou předmětem dřívějších vynálezů /Čs. AO 209 731, 1979, Čs. AO 219 094/. Zjistili jsme již dříve, že chlorované látky, obsažené v technickém 4-aminodifenylaminu, ať již je vyroben 4-nitrodifenylaminu nebo 4-nitrosodifenylaminu v jisté koncentraci příznivě ovlivňují selektivitu reduktivní alkylace. Proto má již jednou použitý katalyzátor mnohem vyšší selektivitu než katalyzátor čerstvý a je výhodné jej do procesu recyklovat /Čs. AO 219 094, 1081/. Recykláž části použitého katalyzátoru však vyžaduje speciální zařízení. Podle předloženého vynálezu se do alkylačních reaktorů jednak nastříkuje relativně nízká koncentrace katalyzátoru, tak aby se chlorovanými nečistotami katalyzátor optimálně modifikoval, jednak při přiměřené rychlosti proudění vodíku část katalyzátoru v reaktorech sedimentuje, čímž se dosáhne vnitřní recykláže části použitého katalyzátoru. Rychlost proudění vodíku 0,02 až 0,06 m s⁻¹ je definována pro celý průřez válcového reaktoru za teploty a tlaku systému. Při nižší rychlosti proudění vodíku se nedosáhne kinetické oblasti hydrogenace ketiminu, při větší rychlosti je podíl sedimentovaného katalyzátoru zanedbatelný.

Pro zdárný průběh kontinuální reduktivní alkylace je důležitý tlak a teplota. S rostoucí teplotou a tlakem vzrůstá podíl acetonu hydrogenovaného na 2-propanol, při teplotě pod 120 °C probíhá reakce již velmi pomalu. Vhodná je zejména teplotní oblast 130 až 170 °C. Za této reakční teploty je tlak par acetonu a isopropylalkoholu kolem 1 MPa a proto celkový tlak 2 MPa je možno považovat za minimální, tlak nad 10 MPa je nevýhodný jak z hlediska selektivity, tak z hlediska konstrukce aparátů. Podle předloženého vynálezu se při molárním poměru 3 získá produkt s obsahem volného 4-aminodifenylaminu pod 0,5 % hmot., přičemž jen 20 až 40 % přebytečného acetonu zreaguje na 2-propanol.

Zdánlivý rozpor mezi výsledkem alkylace podle vynálezu a podle dříve popsanych postupů, podle nichž není možno alkylovat 4-aminodifenylaminu acetonem do konce ani při molárním poměru aceton/amin = 3,5, je možno vysvětlit nevhodnými podmínkami alkylace. Při teplotě 180 až 210 °C, tlaku 15 až 18 MPa a koncentraci katalyzátoru 2 % hmot. probíhá sice alkylace rychle, avšak málo selektivně. Při postupu podle předloženého vynálezu se uspoří drahý katalyzátor a aceton, což má mnohem větší ekonomický dosah než vyšší měrný výkon reaktoru, který je sice rozměrově menší, vzhledem k vyššímu tlaku se musí zhotovovat nákladnou kovací technikou.

Je ovšem možné kombinovat postup podle předloženého vynálezu s dávkováním části acetonu do druhého reaktoru podle NSR č. 1 077 667.

Pro omezení rozsahu obou vedlejších reakcí, to je vzniku 2-propanolu a vzniku dialkylderivátů jsou důležité rozměry reaktorů. Efektivní výška reaktorů /to je část zaplněná kapalinou/ má být 10 až 20krát větší než průměr reaktoru. V širokých a nízkých reaktorech je selektivita alkylace horší. Selektivita též klesá s klesajícím počtem reaktorů v sérii. Postačující počet reaktorů v sérii je 3, vícečlenná kaskáda by byla již příliš složitá.

Konkrétní hodnoty reakčních parametrů uvnitř rozsahů vymezených vynálezem, především koncentrace katalyzátoru a reakční teploty je třeba adjustovat podle složení alkylačního produktu. Hlavním kritériem je přitom obsah 4-aminodifenylaminu v produktu, který má být kolem 0,5 % hmot. Vyšší obsah než 1 % nezreagovaného aminu obvykle nepřipouští normy, příliš nízký obsah však sebou nese větší rozsah tvorby 2-propanolu a vyšší obsah dialkylderivátů v produktu.

P ř í k l a d 1

Do série tří věžových reaktorů 1, zobrazených na obrázku, je nastříkována směs acetonu

a 4-aminodifenylaminu v molárním poměru 3:1 obsahující 0,3 % hmot. mědnatochromitého katalyzátoru počítáno na amin. 4-Aminodifenylamin vyrobený redukcí 4-nitrosodifenylaminu obsahuje 0,01 % hmot. chloru, vstup A. Tři reaktory v sérii mají průměr 0,6 m a výšku kapaliny 8 m a nastříkuje se do nich 1 600 kg výše uvedené směsi za hodinu. Nastříkovaná směs se přehřívá parou a reakční teplota 140 °C v prvním reaktoru je řízena parním pláštěm. V dalších dvou reaktorech je teplota 150 až 160 °C.

Obsah reaktoru je promícháván cirkulujícím vodíkem /kompresor 2/ v množství 1 450 N m³/h, což při tlaku 5,5 MPa představuje rychlost proudění 0,04 m s⁻¹. Spotřebovaný vodík je do cyklu doplňován /vstup B/.

Ze třetího reaktoru je kapalná reakční směs odpouštěna přes hladinoměrnou nádobu 3 a expendována na atmosférický tlak, přičemž odpařený aceton je chlazením zkondenzován /výstup C/ . Po odfiltrování katalyzátoru a odpaření těkavých látek se získá N-fenyl-N'-isopropyl-p-fenylendiamin s obsahem 0,5 % hmot. 4-aminodifenylaminu a 1 % hmot. diisopropyl-derivátů. V těkavém podílu produktu je poměr aceton: 2-propanol = 70:30.

Daný výsledek byl dosažen s katalyzátorem, který při laboratorním alkylačním testu ve vsádkovém autoklávu se 2 % hmot. katalyzátoru, při 160 °C a tlaku 6 MPa zhydrogenoval 80 % přebytečného acetonu na 2-propanol. Přestože tedy katalyzátor v laboratorním testu prokázal poměrně špatnou selektivitu v postupu podle příkladu 1 se dosáhl výborný výsledek.

P ř í k l a d 2

Do zařízení popsaném v příkladu 1 je nastříkována směs 4-aminodifenylaminu s metylisobutylketonem v molárním poměru 1:2,5. Do reaktorů se nastříkuje 1 300 kg směsi za hodinu. Ostatní parametry, to je koncentrace katalyzátoru, teplota a tlak, jsou stejné jako v příkladu 1. Obsah 4-aminodifenylaminu v produktu je 0,5 % hmot., obsah dialkylderivátů je zanedbatelný. Z přebytečného ketonu bylo 30 % zhydrogenováno na alkohol.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob kontinuální výroby N-sec.alkyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminů reduktivní alkylací 4-aminodifenylaminu ketony za přítomnosti měděných katalyzátorů vyznačený tím, že se směs technického 4-aminodifenylaminu s ketonem v molárním poměru 1:2 až 1:5 za přítomnosti 0,1 až 1 % hmot. katalyzátoru počítáno na amin nastříkuje do série zapojených tří věžových reaktorů probublávaných cirkulujícím vodíkem s rychlostí 0,02 až 0,06 m s⁻¹ při teplotě 120 až 180 °C a tlaku 2 až 10 MPa, přičemž střední doba zdržení je 4 až 10 hodin.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že reduktivní alkylace probíhá při teplotě 130 až 170 °C a tlaku 4 až 7 MPa.

254739

