

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

74 208

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.10.1971 (P. 151288)

Pierwszeństwo: 31.10.1970 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1975

Kl. 12q,5

MKP C07c 87/62
C07c 87/48

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Republiki Polskiej

Twórcy wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Északmagyarországi Vegyiművek,
Sajóbabony (Węgry)

Sposób wytwarzania N-izopropyloaniliny

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania N-izopropyloaniliny z aniliny i acetonu przez katalityczne uwodornianie w atmosferze wodoru w obecności dodatków typu alkoholi i/lub eterów.

N-izopropyloanilina jest ważnym związkiem pośrednim, stosowanym zwłaszcza w przemyśle środków ochrony roślin. N-izopropyloanilina jako drugorzędowa alkiloaryloamina posiada przy atomie azotu zdolny do reakcji atom wodoru i wykazuje wybitny charakter zasadowy, dlatego też może służyć jako materiał wyjściowy do wytwarzania szeregu różnych, cennych związków. Związek ten jest dobrym rozpuszczalnikiem i w porównaniu z innymi drugorzędownymi aminami jest mniej wrażliwy na zmiany temperatury. N-izopropyloamina, pomimo swej stosunkowo wysokiej temperatury wrzenia (204–208°C), daje się przedestylować pod ciśnieniem atmosferycznym bez rozkładu i dlatego można ją w sposób prosty odzyskiwać z mieszaniny reakcyjnej, w której zastosowano ją jako rozpuszczalnik lub jak reagent w nadmiarze i dalej oczyścić do ponownego wykorzystania.

N-izopropyloaminę ogólnie biorąc wytwarza się z aniliny różnymi metodami. Według jednego znanego sposobu anilinę alkiluje się przy azocie bromkiem izopropylu, lecz metoda ta z powodu kosztu środka alkilującego nie nadaje się do produkcji przemysłowej (J. Hickinbottom: J. Chem. Soc. 1936, 992–994).

Wśród znanych sposobów najczęściej stosuje się przyłączenie (addycję) propylenu do aniliny IR. Storck: Angew. Chemie 69 124 (1957). Reakcję katalizuje się anilidem metalu alkalicznego, który wytwarza się przez reakcję aniliny z metalem alkalicznym (np. sodem). Niedogodnością tego sposobu jest mała wydajność (40–60%), długi, kilkugodzinny czas trwania reakcji, nie rozwiązano też zadowalająco problemu odzyskiwania do ponownego użytku metalu alkalicznego służącego jako katalizator. Tworzące się w czasie reakcji jako produkt uboczny, duże ilości propanu wpływają na zmniejszenie przemiany propylenu i tym samym zwiększają koszty syntezy, co stanowi także wadę.

Alkilowanie aniliny acetonem jest również znane. Reakcję tę prowadzi się normalnie w atmosferze wodoru, pod zwiększonym ciśnieniem i w obecności katalizatora. Chociaż takie warunki reakcji oznaczają lepszą przemianę, brak jest wymaganej selektywności i wydajność jest mała. Do alkilowania acetonem stosuje się katalizatory takie jak chromin miedzi lub platyna. Z chrominem miedzi jednak uzyskuje się odpowiednią wydajność

dopiero po bardzo długim, około pięciogodzinnym czasie trwania reakcji (F.S. Dovol: I and EC Prod. Res. Dev. 1, 179–181 (1962)). W tym przypadku jednak cała, stosowana w nadmiarze ilość acetonu zostaje uwodorniona na izopropanol, przez co traci się aceton. Także przy stosowaniu katalizatora platynowego uwodornianie jest znaczne. Tę niepożądaną uboczną reakcję można na przykład zmniejszyć przez zatrucie katalizatora siarczkami (K. Turner: Chem. Proc. 1968 maj, 79–80). Siarczowanie katalizatora redukuje jednak także dalece jego aktywność alkilowania, potrzeba więc dłuższego czasu trwania reakcji. Samo siarczowanie jest bardzo skomplikowaną, wymagającą dużej ostrożności manipulacją, którą trzeba powtarzać po każdej regeneracji katalizatora.

Sposób według wynalazku wytwarzania N-izopropyloaniliny usuwa niedogodności omówionych syntez i umożliwia wytwarzanie produktu o pożądanej jakości z dobrą wydajnością za pomocą prostej technologii, dającej się łatwo stosować na skalę przemysłową.

Stwierdzono, że można alkilować anilinę acetonem w atmosferze wodoru nad katalizatorem platynowym z uzyskaniem nieoczekiwanie dobrej selektywności i wydajności, w sposób łatwy do przeprowadzenia na skalę przemysłową, jeżeli do mieszaniny reakcyjnej domiesza się 0,01–10% wagowych, korzystnie 0,02–5% wagowych w przeliczeniu na mieszaninę reakcyjną dodatków składających się z jednego lub kilku alkoholi i/lub jednego lub kilku eterów.

Przedmiotem wynalazku jest zatem sposób wytwarzania N-izopropyloaniliny przez alkilowanie aniliny acetonem w atmosferze wodoru i nad katalizatorem platynowym, który polega na tym, że alkilowanie prowadzi się w obecności 0,01–10% wagowych, korzystnie 0,02–5% wagowych w przeliczeniu na mieszaninę reakcyjną, dodatku składającego się z jednego lub kilku alkoholi i/lub jednego albo kilku eterów. Dodatek ten zmniejsza aktywność alkilowania katalizatora, jednak ogranicza w dużej mierze niepożądane i powodujące straty uwodornianie acetonu.

W sposobie według wynalazku jako dodatek można stosować każdy alkohol lub mieszaninę alkoholi, korzystnie jednak alkohole o 3–20 atomach węgla lub ich mieszaniny. Alkohole mogą posiadać łańcuch prosty lub rozgałęziony, mogą być pierwszorzędowe, drugorzędowe lub trzeciorzędowe, alifatyczne albo cykliczne, jako etery stosuje się dwualkilowe etery o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, alkiloarylowe etery o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, alkiloaralkilowe etery o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, cykloalkiloarylowe etery o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym albo etery cykliczne względnie ich mieszaniny. Podobnie dobre wyniki uzyskuje się stosując jako dodatek mieszaniny wymienionych alkoholi i/lub eterów.

W korzystnej postaci wykonania sposobu według wynalazku stosuje się dodatek, którego lotność wyraźnie różni się od lotności wysokowrzącej N-izopropyloaniliny, tak, że można łatwo przeprowadzić oddzielenie jego i recyrkulację. W tym korzystnym sposobie jako dodatek można stosować np. eter etylowy, trzeciorzędowy alkohol butylowy lub czterowodorofuran.

Reakcję prowadzi się w obecności katalizatora platynowego osadzonego na dowolnym nośniku. Według wynalazku stosuje się wszystkie katalizatory platynowe z dostępnymi w handlu nośnikami, takimi jak np. węgiel aktywowany, γ - Al_2O_3 i η - Al_2O_3 , żel krzemionkowy, siarczan barowy itp.

Alkilowanie prowadzi się w zakresie temperatur 100° – 250°C , pod ciśnieniem w zakresie 10–150 atmosfer naciśnienia, korzystnie 20–100 at. Stosunek molowy acetonu do aniliny powinien wynosić od 0,8: 1 do 10: 1, korzystnie od 0,2: 1 do 3: 1, a ilość dodatku, w przeliczeniu na całą mieszaninę reakcyjną mieści się w granicach 0,01–10% wagowych, korzystnie 0,02–5% wagowych.

Sposób według wynalazku można stosować do produkcji ciągłej jak i periodycznej. Przy produkcji periodycznej, w reaktorze odpowiednim do przeprowadzenia reakcji umieszcza się reagenty, katalizator i dodatek, po czym podłącza się reaktor do wodoru pod ciśnieniem. Następnie ogrzewa się reaktor do przepisowej temperatury. Zużyty w czasie reakcji wódór uzupełnia się dorywczo. Przebieg reakcji izopropylowania sprawdza się w próbkach pobieranych w regularnych odstępach czasu. Po uzyskaniu pożądanej przemiany (względnie z ustaniem pobierania wodoru) wyłącza się ogrzewanie, pozostawia reaktor do ochłodzenia i z mieszaniny reakcyjnej odzyskuje się produkt w znany sposób.

Przy produkcji ciągłej, odpowiednio wyposażony reaktor napełnia się, ziarnistym katalizatorem, ustala ciśnienie wodoru na pożądaną wartość, po czym ogrzewa się reaktor. Po osiągnięciu przepisowej temperatury zasila się reaktor płynną mieszaniną reakcyjną z dodatkiem i nadal gazowym wodorem. Ciekłe produkty reakcji przechodzą do zbiornika, a dalsza ich przeróbka odbywa się w znany sposób.

Dodatek miesza się z substancjami wyjściowymi lub wprowadza się go oddzielnie do złoża katalizatora. W tym ostatnim przypadku złożo katalizatora należy okresowo przepłukiwać, podczas gdy w pierwszej postaci wykonania sposobu proces jest całkowicie ciągły. Przy produkcji ciągłej można uzyskać prędkość objętościową (na jednostkę czasu i jednostkę objętości reaktora) wynoszącą 2 objętość/objętość, godzina, przy czym wydajność wynosi ponad 95% i tylko najwyżej 10% nadmiaru acetonu ulega uwodornieniu.

Korzystny wpływ dodatku według wynalazku można zaobserwować zwłaszcza przy produkcji ciągłej. Dodatek ten zmniejsza wyraźnie proces uwodorniania acetonu i dlatego straty acetonu wynoszą tylko kilka procent, dzięki czemu bardzo korzystne jest zużycie surowca. Efekt cieplny sposobu jest mniej egzotermiczny niż w przypadkach alkilowania bez dodatku. Aktywność katalizatora pozostaje przez dłuższy czas niezmienną, na przykład w ciągu 500 godzinnego okresu trwania doświadczenia nie zaznaczył się zupełnie spadek jego aktywności. Dalsza korzyść polega na tym, że można znacznie zmniejszyć ilość wodoru potrzebnego do procesu alkilowania.

Przytoczone przykłady wyjaśniają sposób według wynalazku.

P r z y k ł a d I. W reaktorze z rur stalowych, o pojemności całkowitej 1000 ml i średnicy 45 mm, zaopatrzonym w elektryczny płaszcz grzejny umieszcza się 500 ml katalizatora zawierającego 1% platyny na nośniku z γ - Al_2O_3 . Przez reaktor przepuszcza się mieszaninę złożoną z aniliny i acetonu w stosunku molowym 1 : 4 i 5% trzeciorzędowego alkoholu butylowego z szybkością objętościową 1 litr/litr. godzinę. W reaktorze utrzymuje się temperaturę reakcji 160°C i ciśnienie 50 atmosfer nadciśnienia. Otrzymuje się 5000 g produktu, który po odwodnieniu rozdziela się w kolumnie na frakcję (a) wrzącą do temperatury 100°C i na frakcję (b) wrzącą powyżej 100°C .

Skład frakcji jest następujący:

(a) frakcja do 100°C	
aceton	89,3% wagowych
izopropanol	3,7% wagowych
trzeciorzędowy alkohol butylowy	7,0% wagowych
(b) frakcja powyżej 100°C	
N-izopropylaanilina	96,0% wagowych
anilina	3,1% wagowych
inne	0,9% wagowych

P r z y k ł a d II. Przez tę samą aparaturę co w przykładzie I, przepuszcza się mieszaninę o takim samym stosunku molowym aniliny i acetonu i w takich samych warunkach reakcji jak w przykładzie I, z tą różnicą jednak, że mieszanina zawiera jako dodatek 2% wagowych czterowodorofuranu.

Po rozdzieleniu produktu reakcji uzyskuje się dwie frakcje o następującym składzie:

(a) frakcja do 100°C	
aceton	93,3% wagowych
izopropanol	4,1% wagowych
czterowodorofuran	2,6% wagowych
(b) frakcja powyżej 100°C	
N-izopropylaanilina	96,7% wagowych
anilina	2,7% wagowych
inne	0,6% wagowych

P r z y k ł a d III. Postępuje się w sposób podany w przykładzie I, z tym, że reaktor zasila się mieszaniną reakcyjną, zawierającą jako dodatek 6% wagowych cykloheksanolu. Uzyskuje się dwie frakcje o następującym składzie:

(a) frakcja do 100°C	
aceton	85,5% wagowych
izopropanol	6,6% wagowych
cykloheksanol	7,9% wagowych
(b) frakcja powyżej 100°C	
N-izopropylaanilina	98,1% wagowych
anilina	1,5% wagowych
inne	0,4% wagowych

P r z y k ł a d IV. Postępuje się jak w przykładzie I, z tym, że mieszanina reakcyjna zawiera jako dodatek 5% wagowych eteru izopropylowego. Otrzymuje się następujące dwie frakcje:

(a) frakcja do 100°C	
aceton	87% wagowych
izopropanol	6,0% wagowych
eter izopropylowy	6,3% wagowych
(b) frakcja powyżej 100°C	
N-izopropylaanilina	98,5% wagowych
anilina	1,0% wagowych
inne	0,5% wagowego

Przykład porównawczy. Postępuje się jak w przykładzie I, z tą różnicą, że mieszanina nie zawiera żadnego dodatku. Skład produktu jest następujący:

(a) frakcja do 100°C

aceton	51,2% wagowych
izopropanol	48,8% wagowych

(b) frakcja powyżej 100°C

N-izopropiylanilina	97,1% wagowych
anilina	1,5% wagowych
inne	1,4% wagowych

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania N-izopropiylaniliny przez alkilowanie aniliny acetonem w atmosferze wodoru i nad katalizatorem platynowym, znamienny tym, że alkilowanie prowadzi się w obecności 0,01–10% wagowych, korzystnie 0,02–5% wagowych, w przeliczeniu na mieszaninę reakcyjną, dodatku złożonego z jednego lub kilku alkoholi i/lub jednego albo kilku eterów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje alkohol o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, pierwszorzędowy, drugorzędowy albo trzeciorzędowy, alifatyczny, aromatyczny lub cykliczny o 3–20 atomach węgla albo ich mieszaninę.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako eter stosuje się eter dwualkylowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, eter alkiloarylowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, eter alkiloaralkilowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, eter cykloalkiloarylowy albo eter cykliczny lub ich mieszaninę.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że alkilowanie prowadzi się w zakresie temperatur reakcji 100°–250°C, korzystnie 140°–220°C i pod ciśnieniem w zakresie 10–150 atmosfer na dociśnienia, korzystnie 20–100 at.

