



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237 663

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 12 82
(21) PV 9867-82

(51) Int. Cl.
C 07 C 87/62

(40) Zveřejněno 14 02 85
(45) Vydáno 01 06 87

(75)
Autor vynálezu

PAŠEK JOSEF doc.ing. DrSc.,
DLOUHÝ JIŘÍ ing., PRAHA,
ROZEHNAL JIŘÍ ing., OSTRAVA,
VOLF JIŘÍ ing. CSc., PRAHA,
PAVLAS JIŘÍ ing., OSTRAVA

(54) Způsob výroby N-alkyl a N,N'-dialkylaminů

Vynález se týká alkylace příslušných aromatických aminů primárními a sekundárními alkoholy v kapalně fázi při 150 až 250 °C s mědným katalyzátorem na nosiči při parciálním tlaku vodíku 0,2 až 10 MPa a molárním poměru alkohol : aminoskupina 0,5 : 1 až 5 : 1. Uvedené produkty slouží k výrobě barviv, pesticidů, stabilizátoru střelného prachu a stabilizátorů pryže.

Vynález se týká způsobu přípravy N-alkyl, N,N-dialkylaminů a N,N'-dialkyl až tetraalkyldiaminů aromatické řady alkylací příslušných aminů nebo diaminů primárními nebo sekundárními alkoholy v kapalně fázi za zvýšeného tlaku. Uvedené produkty slouží k výrobě barviv, pesticidů, stabilizátorů střelného prachu, urychlovačů vulkanizace, některé z nich jsou účinné stabilizátory pryže.

Aromatické aminy je možno alkylovat na dusíku alkylhalogenidy, karbonylovými sloučeninami, největší technický význam má však alkylace pomocí alkoholů. Při alkylaci anilinu a jiných aromatických aminů alkoholy se používají dva principiálně odlišné postupy, alkylace katalyzovaná kyselinami a alkylace katalyzovaná hydrogenačně-dehydrogenačními katalyzátory.

V prvním případě je směs aminu s alkoholem zahřívána po několik hodin za přítomnosti chlorovodíku, kyseliny sírové, PCl_3 apod. Jako vedlejší produkt vzniká vždy ether, event. olefin. Výroba čistých alkylaromatických aminů je komplikována tím, že kyseliny urychlují také alkylaci benzenového jádra, jejíž produkty mají často bod varu blízký žádaným aminům a jen těžko se odštělují. Kyselé katalyzátory také způsobují korozi zařízení. Je již dlouho známa a v mnoha pracech popsána alkylace anilinu alkoholy, resp. ethery v plynné fázi na tuhých kyselých katalyzátorech, především na oxidu hlinitém. Vzhledem k vyšší reakční teplotě 250 až 300°C je však rozsah alkylace do jádra ještě vyšší než při použití kyseliny sírové, se kterou se alkylace provádí při 200°C.

Při alkylaci aromatických aminů alkoholy za přítomnosti hydrogenačně-dehydrogenačních katalyzátorů je meziproduktem aldehyd nebo keton. Při normální ~~teplotě~~ varu reakční směsi probíhá alkylace

nižšími alkoholy jako je ethanol a propanol velmi pomalu a teprve po mnoha hodinách a jen při vysoké koncentraci katalyzátoru /množství katalyzátoru je srovnatelné s množstvím aminu/ se dosáhne uspokojivé konverze. Při práci za tlaku je možno reakční teplotu zvýšit, a tak alkylaci urychlit. Na bázi niklového nebo kobaltového katalyzátoru byl vypracován technologický způsob alkylace aromatických aminů alkoholy v kontinuálním uspořádání na granulovaném loži katalyzátoru. Nevýhodou katalyzátorů obsahujících nikl nebo kobalt je možnost hydrogenace benzenového jádra za vzniku derivátů cyklohexanu. Selektivita procesu alkylace v kapalně fázi se zvýší tím, že se pracuje bez přítomnosti vodíku při tlaku nejméně 10 MPa a teplotě 50 až 250°C. Katalyzátor je opět založen na niklu nebo kobaltu s příměsí Cu, Mn, H_3PO_4 , Cr_2O_3 a jiné. Avšak i za tlaku 20 MPa při teplotě 200°C byla v kontinuálním reaktoru při alkylaci o-toluidinu získána směs obsahující vedle 33,3 % o-toluidinu 55,9 % N-ethyltoluidinu a 5,9 % N,N-diethyltoluidinu ještě 2 % 2-methylcyklohexylaminu, při obdobném pokusu vedeném při 10 MPa byl obsah 2-methylcyklohexylaminu 2,3 %. V reakční směsi bylo dále nalezeno 2,74 % hmot. neznámých látek, podle našich zkušeností jde o deriváty cyklohexanolu.

Postup alkylace aromatických aminů alkoholy za pomoci hydrogenačně-dehydrogenačního katalyzátoru je též uskutečňován v plynné fázi. Jako katalyzátor byl použit oxid nořečnatý při teplotě 375 až 600°C. Při tak vysoké teplotě dochází již k rozkladu organických látek. Výhodou postupu je selektivní vznik sekundárních aminů.

Pro alkylaci aromatických aminů alkoholy v plynné fázi byly použity také měděné katalyzátory, například při alkylaci anilinu butanolem při 250°C za atmosférického tlaku v proudu vodíku s použitím mědnatochromitého katalyzátoru byl získán s výtěžkem 95 % N-buty lanilin. S měděným katalyzátorem se také alkylují deriváty anilinu alkoholy při 180 až 450°C v plynné fázi při tlaku atmosférickém nebo mírně zvýšeném. Přitom se doporučuje přidávat do reakční směsi dusík. Za uvedených podmínek poskytují alkoholy řadu vedlejších produktů. Rovnovážná koncentrace aldehydů, resp. ketonů je vysoká a vznikají nežádoucí kondenzační produkty aromatických aminů s karbonylovými sloučeninami.

Problém selektivity při velmi jednoduchém technologickém uspořádání řeší způsob výroby alkylaromatických aminů s alkylem obsahujícím 2 až 12 atomů uhlíku alkylací příslušných aminů odvozených od benzenu primárními a sekundárními alkoholy, vyznačující se tím, že se alkylace provádí v kapalné fázi při 150 až 250 °C a jako katalyzátoru se použije měď na nosiči při parciálním tlaku vodíku 0,2 až 10 MPa při molárním poměru alkohol : amino-skupina = 0,5 : 1 až 5 : 1.

Měď jako katalyzátor se vyznačuje vysokou selektivitou a jen v nepatrné míře katalyzuje hydrogenaci benzenového jádra; produktů této vedlejší reakce vzniká nejvýše 0,2 %. Selektivita měděných katalyzátorů vynikne zejména při práci v kapalné fázi, kdy se až již přidáním vodíku nebo vodíkem vytvořeným dehydrogenací alkoholů nastaví vhodný parciální tlak vodíku 0,2 až 10 MPa. Za těchto podmínek je rovnovážná koncentrace aldehydů respektive ketonů nepatrná a vzniká proto mnohem méně vedlejších produktů přeměn těchto reaktivních látek ve srovnání s reakcí vedenou v plynné fázi za nižšího tlaku. Tlak vodíku a celkový tlak v systému, který je ovlivněn také tenzí par zúčastněných látek, závisí na charakteru alkoholu a zejména na reakční teplotě. Aktivní měděné katalyzátory poskytují dostatečnou rychlost alkylace již při teplotě mírně nad 150 °C, vhodná je teplota 170 až 180 °C, katalyzátory méně aktivní nebo dlouhodobým použitím dezaktivované vyžadují teplotu 200 až 250 °C. S rostoucí teplotou roste tenze par alkoholů a zároveň je nutné zvyšovat tlak vodíku, aby se udržela nízká koncentrace karbonylové sloučeniny.

Na měděných katalyzátorech aldehydy disproportionují na estery. Například při alkylaci anilinu ethanolem za podmínek vynálezu vzniká ethylacetát v desetínách procenta. Ester je možno od regenerovaného přebytečného ethanolu snadno oddělit jako ternární azeotrop ethylacetát-ethanol-voda.

Jako nosič pro aktivní složku katalyzátoru, tj. měď, je možno použít běžně k tomu účelu aplikované materiály, jako silikagel, křemelinu, oxid chromitý, silikáty, oxid hlinitý aj. Volba druhu nosiče je důležitá v případě alkylace na stacionárním loži granulovaného katalyzátoru, kde částice katalyzátoru musí dlouhou dobu

vydržet v kapalném reakčním prostředí, aniž by se rozpadly. Vhodné jsou zejména silikáty, např. silikát hořečnatý nebo také oxid hlinitý. Obsah mědi v katalyzátorech má být 15 až 50 %, méně koncentrované katalyzátory jsou málo aktivní, při vyšším obsahu Cu než 50 % jsou již katalyzátory málo mechanicky stabilní.

Proces je možno uskutečňovat buď vsádkově, nebo kontinuálně. Při vsádkovém uspořádání se do autoklávu s míchadlem předloží amin a alkohol a přidá se práškový měděný katalyzátor v koncentraci 3 až 20 % počítáno na amin, připustí se vodík a obsah autoklávu se vyhřeje na reakční teplotu, při které se udržuje až 10 hodin. Z produktu se separuje katalyzátor, který je možno opakovaně použít a alkylát se zpracuje rektifikací doplněnou eventuálně jinou čistící operací.

Zvlášť výhodnou aplikaci vynálezu představuje kontinuální uspořádání s pevným ložem granulovaného katalyzátoru. Vrstvou katalyzátoru stoupá kapalná směs zdola nahoru nebo stéká od shora po částicích katalyzátoru. Takové zařízení je velmi levné, protože nevyžaduje autokláv s míchadlem a ani zařízení na separaci katalyzátoru. Uspořádání procesu v kapalně fázi s pevným ložem měděného katalyzátoru je aparaturne jednodušší než alkylace ve fázi plynné.

Alkylace aromatických aminů alkoholy je mírně exotermní a jestliže reaktor není chlazen, je nutné volit větší přebytek alkoholu až 5 molů na mol aminu. V reaktoru s možností regulace teploty chlazením je možno pracovat s libovolným poměrem reaktantů.

Vynález je dále blíže popsán na příkladech jeho použití.

Příklad 1

Do míchaného autoklávu o objemu 100 ml bylo předloženo 48 g směsi ethanol s anilinem o molárním poměru 2 : 1 a 5 % /vztaženo na hmotnost reakční směsi/ katalyzátoru o složení 33 % hmot. Cu na nosiči SiO_2 a s příměsí 6 % hmot. MgO . Katalyzátor byl před použitím redukován v elektrické peci v proudu vodíku při teplotě 200°C po dobu 2 hodin. Autokláv byl uzavřen, propláchnut vodíkem

a tlak byl upraven připuštěním vodíku na 3,0 MPa. Za míchání byl autokláv vyhřát na 190°C, přičemž celkový tlak vystoupil na 4,2 MPa. Po 4 hodinách byl autokláv ochlazen a odtlakován. Reakční směs obsahovala 53,0 % mol ethanolu, 0,54 % triethylaminu, 11,9 % anilinu, 30,65 % N-ethylanilinu, 2,95 % N,N-diethylanilinu a 0,06 % fenylcyklohexylaminu.

Příklad 2

Do autoklávu o objemu 100 ml bylo předloženo 47 g směsi ethanolu s anilinem o molárním poměru 4 : 1 a 5 % hmot. /vztaženo na hmotu reakční směsi/ katalyzátoru použitého v příkladu 1. Autokláv byl uzavřen, propláchnut vodíkem a tlak v autoklávu byl upraven na 6 MPa. Za míchání byl autokláv vyhřát na 200°C, přičemž celkový tlak reakční směsi vystoupil na 7,8 MPa. Po 6 hodinách byl autokláv ochlazen a odtlakován. Složení reakční směsi: 70,5 % mol. ethanol, 0,44 % triethylamin, 1,27 % anilin, 9,5 % N-ethylanilin, 18,3 % N,N-diethylanilin.

Příklad 3

Do autoklávu s míchadlem o objemu 400 ml bylo předloženo 300 ml směsi ethanolu s anilinem o molárním poměru 4 : 1. Do autoklávu bylo umístěno v košíčku 50 ml tabletovaného katalyzátoru o rozměrech tablet 4 x 4 mm. Katalyzátor obsahoval 34,9 % CuO, 14,9 % MgO, 5,9 % CaO a 30,7 % SiO₂, zbytek je voda a pojiva. Katalyzátor byl před použitím redukován v elektrické peci v proudu vodíku při teplotě 160 až 220°C. Míchadlo autoklávu čerpalo reakční směs vrstvou katalyzátoru, čímž byl simulován reaktor se stacionární vrstvou katalyzátoru. Před vyhřátím autoklávu na reakční teplotu 180°C byl upraven tlak vodíku na 2 MPa, tlak při reakční teplotě dosáhl 4,2 MPa. Směs byla analyzována po 3,8 hodinách a po 5 hodinách: ethanol 73,9 a 72,3 % mol., anilin 1,46 a 0,24 %, N-ethylanilin 18,6 a 14,1 %, N,N-diethylanilin 5,96 a 11,9 %, triethylamin 0,03 a 0,04 %, ethylacetát 0,05 a 0,12 %, cyklohexanol 0,04 a 0,12 %, fenylcyklohexylamin 0,003 a 0,006 %.

Příklad 4

Do autoklávu popsaném v příkladu 3 bylo předloženo 300 ml směsi 2-propanolu s anilinem o molárním poměru 4 : 1 a 50 ml

tabletovaného katalyzátoru o rozměrech částice 5 x 5 mm a složení uvedeném v příkladu 1. Postup práce byl obdobný jako v příkladu 3. Ve studeném autoklávu byl nastaven tlak vodíku 2 MPa, po vyhřátí na reakční teplotu 180°C dosáhl celkový tlak 5,1 MPa. Po 6,17 hodinách bylo zjištěno složení reakční směsi: 75,2 % mol. 2-propanol, 1,04 % anilin, 22,5 % N-isopropylanilin, 0,86 % aceton, 0,01 % isopropylamin, 0,25 % diisopropylamin, 0,08 % cyklohexanol, 0,01 % fenylcyklohexylamin.

Příklad 5

Do autoklávu popsaném v příkladu 3 bylo předloženo 300 ml směsi butanolu s anilinem v molárním poměru 4 : 1 a 50 ml katalyzátoru jako v příkladu 4. Studený autokláv byl napuštěn vodíkem na tlak 2 MPa a po dosažení reakční teploty 180°C dosáhl celkový tlak 3,2 MPa. Po 5 hodinách reakční směs obsahovala 75 % mol. butanolu, 0,007 % anilinu a 25 % N-butylianilinu.

Příklad 6

Do reakční trubky o průměru 40 mm a délce 0,75 m bylo vloženo 500 ml tabletovaného katalyzátoru o složení uvedeném v příkladu 1. Reaktor byl vyhříván elektrickým odporovým topením. Katalyzátor byl před použitím redukován vodíkem podle následujícího postupu: 2,5 hodin směsí vodíku s dusíkem v poměru 1 : 10 při 190°C, pak 5,5 hodin směsí vodíku s dusíkem o poměru 1,5 : 10 při teplotě 215°C a nakonec 0,5 hodiny při teplotě 230°C čistým vodíkem. Do spodu reaktoru byla nastříkována směs ethanolu s anilinem v molárním poměru 3 : 1 rychlostí 600 ml za hodinu. Při průměrné teplotě ve vrstvě katalyzátoru 199°C a tlaku 5,7 MPa byla z horní části reaktoru odváděna reakční směs o složení 62,8 % mol. ethanol, 5,6 % anilin, 17,5 % N-ethylanilin, 13 % N,N-diethylanilin, 0,06 % cyklohexylamin, 0,14 % cyklohexanol, 0,14 % triethylamin, 0,66 % ethylacetát. Při průměrné teplotě 182°C a nástřiku směsi anilinu s ethanolém 260 ml za hodinu byla získána reakční směs o složení: 68,1 % mol. ethanol, 10,4 % anilin, 16,7 % ethylanilin, 4,1 % diethylanilin, 0,08 % triethylamin, 0,1 % cyklohexanol a 0,42 % ethylacetát.

Příklad 7

Do autoklávu s objemem 150 ml bylo vloženo 30 g 4-aminodifenylaminu a 37,4 ml 2-propanolu /molární poměr alkohol : amin = 1 : 3/ a 2 g mědnatochromitého katalyzátoru aktivovaného MnO₂ /fa Niki/. Po vypláchnutí vodíkem byl autokláv vyhřát na 200°C a při této teplotě byl udržován za intenzivního míchání 6 hodin. Celkový tlak byl 4 MPa, z čehož dva MPa připadalo na vodík, zbytek byl tlak par 2-propanolu. Reakční směs obsahovala 96 % hmot. N-fenyl-N'-isopropyl-p-fenylendiaminu, 3 % nezreagovaného 4-aminodifenylaminu a 1 % jiných produktů přeměn výchozího aminu.

Příklad 8

Do autoklávu s míchadlem o objemu 200 ml bylo předloženo 24,5 g anilinu, 105,5 g cyklohexanolu a 5 g mědnatochromitého katalyzátoru užitého v příkladu 7. Po vypláchnutí vodíkem byl autokláv vodíkem napuštěn na tlak 0,3 MPa, pak byl vyhřát na teplotu 200°C a při této teplotě byl upraven vodíkem tlak na 1,4 MPa. Autokláv byl intenzivně míchán čtyři hodiny, po této době obsahovala reakční směs 63,5 % mol. cyklohexanolu, 16,5 % mol. fenylcyklohexylaminu, 3,5 % mol. anilinu a 16,5 % mol. vody.

Příklad 9

Do autoklávu popsaném v příkladu 8 bylo předloženo 14,5 g anilinu, 115,6 g laurylalkoholu a 5 g mědnatochromitého katalyzátoru užitého v příkladu 7. Studený autokláv byl propláchnut vodíkem a natlakován vodíkem na 0,3 MPa. Za intenzivního míchání byl autokláv vyhřát na teplotu 220°C, při této teplotě byl upraven vodíkem tlak na 1,4 MPa. Za 2,5 hodiny zreagovalo 43 % anilinu převážně na N-laurylanilin.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

237 883

Způsob výroby N-alkyl- a N,N-dialkylaminů a na dusíku alkylovaných diaminů odvozených od benzenu s alkylem obsahujícím 2 až 12 atomů uhlíku, alkylací příslušných aromatických aminů primárními a sekundárními alkoholy vyznačený tím, že se ^{reakce} provádí v kapalně fázi při 150 až 250 °C za přítomnosti měděného katalyzátoru na nosiči při parciálním tlaku vodíku 0,2 až 10 MPa a molárním poměru alkohol : aminoskupina 0,5 : 1 až 5 : 1.