

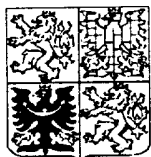
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

282 736

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2989-92**

(22) Přihlášeno: **30. 09. 92**

(30) Právo přednosti:
04. 10. 91 DE 91/4132945

(40) Zveřejněno: **12. 05. 93**
(Věstník č. 5/93)

(47) Uděleno: **23. 07. 97**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17. 09. 97**
(Věstník č. 9/97)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
C 07 C 211/55
C 07 C 209/28

(73) Majitel patentu:
BAYER Aktiengesellschaft, Leverkusen, DE;

(72) Původce vynálezu:
Immel Otto, Krefeld, DE;
Darsow Gerhard, Krefeld, DE;
Buysch Hans-Josef, Krefeld, DE;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr. advokát, Žitná 25,
Praha 1, 11504;

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby difenylaminů

(57) Anotace:
Popřípadě substituované difenylaminy se mohou vyrobit reakcí popřípadě substituovaných anilinů s popřípadě substituovanými cyklohexanony v plynné fázi na katalyzátoru na nosiči, který obsahuje rhodium nebo kombinaci rhodia s jinými platinovými kovy a jeden nebo několik hydroxidů alkalických kovů anebo síranů alkalických kovů, při teplotě 200 až 450 °C a tlaku 0,01 až 2,0 MPa.

CZ 282 736 B6

Způsob výroby difenylaminů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby popřípadě substituovaných difenylaminů reakcí odpovídajících cyklohexanonů a anilinů za přítomnosti nosičového katalyzátoru, obsahujícího rhodium.

Dosavadní stav techniky

Pro výrobu difenylaminu a jeho derivátů je z DE-OS 2 331 878 známý způsob, při kterém se vychází z iminů, jako je N-cyklohexyliden-anilin a jeho deriváty, a tyto se dehydrogenují v plynné fázi za přítomnosti nosičových katalyzátorů na bázi niklu, platiny, palladia nebo systému měď-chrom.

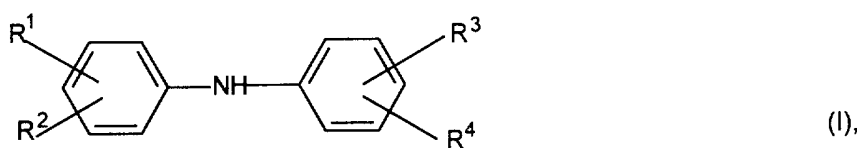
Dále je z DE-OS 2 520 893 známá výroba difenylaminu katalytickou dehydrogenací sloučenin a/nebo směsí sloučenin, sestávajících ze zcela nebo částečně hydrogenovaného difenylaminu, za přítomnosti dehydrogenačního katalyzátoru, obsahujícího systém nikl-chrom, hliník, měď, mangan a alkalické kovy. Jako takovéto sloučeniny jsou zde ukázány v příkladech provedení dvoujaderné aromatické iminy.

Byla již také navržena dehydrogenace dicyklohexylaminu na difenylamin na katalyzátorech na bázi vzácných kovů (DE-OS 3 801 754).

Uvedené způsoby vyžadují relativně nákladně výrobitelné výchozí materiály, jako je N-cyklohexyliden-anilin nebo dicyklohexylamin, a pro průmyslově provozovatelný způsob je zapotřebí je vylepšit.

Podstata vynálezu

Předmětem předloženého vynálezu je způsob výroby difenylaminu obecného vzorce I



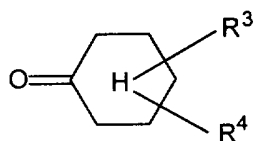
ve kterém značí

R^1 , R^2 , R^3 a R^4 nezávisle na sobě vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo alkoxyskupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy,

jehož podstata spočívá v tom, že se nechají reagovat aniliny obecného vzorce II



s cyklohexanony obecného vzorce III



(III),

5 které se mohou nacházet ve směsi s recyklovanými reakčními produkty, přičemž v uvedených obecných vzorcích mají substituenty R^1 až R^4 výše uvedeny význam, a anilin a cyklohexanon se nachází v molárním poměru 1 : 10 až 10 : 1, výhodně 1 : 2 až 6 : 1, na katalyzátoru na nosiči, který obsahuje 0,05 až 5 % hmotnostních, výhodně 0,05 až 4 % hmotnostní, obzvláště výhodně 0,1 až 3 % hmotnostní, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru, rhodia nebo kombinace
10 rhodium/kov skupiny platiny, při teplotě v rozmezí 200 až 450 °C a tlaku v rozmezí 0,01 až 2,0 MPa.

Při způsobu podle předloženého vynálezu probíhá zřejmě nejprve kondenzace anilinu a cyklohexanonu, u které je možno předpokládat, že vede za odštěpení vody k N-cyklohexyliden-
15 anilinu, který se potom dehydrogenuje na difenylamin. Úspěšný průběh způsobu podle předloženého vynálezu je v různých aspektech překvapující. Je známo, že tvorba N-cyklohexyliden-anilinu představuje rovnovážnou reakci, která stále připouští určité části výchozích produktů. Tak se musí stále počítat s nebezpečím, že se cyklohexanon aromatizuje na fenol, který je v tomto způsobu bezcenný. Za další bylo možno očekávat, že intermediární tvorba N-
20 cyklohexyliden-anilinu není příliš podporovaná, neboť ke tvorbě tohoto produktu jsou potřebné řečené kyselé katalyzátory.

Způsob podle předloženého vynálezu přináší kromě toho další překvapivý moment, totiž že, jak bylo výše uvedeno, nejen nenastává možná tvorba fenolu z cyklohexanonu, nýbrž dokonce
25 přidávaný fenol reaguje ve smyslu cyklohexanonu a tím tedy podle výše popisovaného předpokládaného modelu dokonce musí nastávat přeměna fenolu na cyklohexanon. Množství tohoto přidávaného fenolu, který má mít pro vyloučení nepotřebných směsí produktů stejný vzor substituce jako používaný cyklohexanon, činí 0 až 20 % molárních, vztaženo na celkové množství směsi cyklohexanonu a fenolu.

30 Katalyzátor, používaný podle předloženého vynálezu, obsahuje rhodium nebo kombinaci rhodia s jiným platinovým kovem ze skupiny, zahrnující palladium, platinu, ruthenium a iridium. Tyto vzácné kovy se používají v celkovém množství 0,05 až 5 % hmotnostních, výhodně 0,05 až 4 % hmotnostní, obzvláště výhodně 0,1 až 3 % hmotnostní, vztaženo na celkovou hmotnost
35 katalyzátoru.

Ve výhodném případě obsahuje podle předloženého vynálezu používaný katalyzátor takovou kombinaci rhodia s alespoň jedním z uvedených jiných kovů skupiny platiny, ve které je rhodium
40 obsaženo v množství 10 až 90 % celkové hmotnosti všech vzácných kovů. V obzvláště výhodném případě se kombinuje rhodium s palladiem nebo platinou, nebo se směsí palladia a platiny. V obzvláště výhodném případě se používá kombinace rhodia s platinou nebo palladiem samotnými. V takovýchto kombinacích činí podíl rhodia 10 až 90 % hmotnostních, výhodně 15 až 80 % hmotnostních, obzvláště výhodně 20 až 70 % hmotnostních celkové hmotnosti všech vzácných kovů.

45 Používaný katalyzátor obsahuje dále 1 až 12 % hmotnostních, výhodně 2 až 10 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost katalyzátoru, jednoho nebo několika hydroxidů alkalických kovů a/nebo síranů alkalických kovů, přičemž podíl hydroxidů a podíl síranů činí vždy nejvýše 6 % hmotnostních, výhodně nejvýše 5 % hmotnostních. Jako příklady pro takovéto hydroxidy a sírany je
50 možno uvést hydroxid lithný, hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid rubidný, hydroxid

cesný, výhodně hydroxid lithný, hydroxid sodný a hydroxid draselný, obzvláště výhodně hydroxid sodný nebo hydroxid draselný; dále síran sodný, síran draselný, síran rubidný, síran cesný a síran lithný, výhodně síran lithný, síran sodný a síran draselný, obzvláště výhodně síran sodný nebo síran draselný.

5

Uvedené součásti používaného katalyzátoru jsou uspořádány na nosiči. Jako příklady pro takovýto nosič je možno uvést oxid hlinitý, aluminiumspinell, aktivní uhlí, silikagel, bentonit, pemzu, oxid zirkoničitý, oxid titaničitý, oxid zinečnatý, oxid hořečnatý, jakož i oxidy vzácných zemin.

10

Uvedené součásti používaných katalyzátorů jsou výhodně nanášeny na nosiči z oxidu hlinitého nebo aluminium-spinellu, výhodně na takovém oxidu hlinitém nebo aluminium-spinellu, který byl zpracován chromem a manganem. Jako oxid hlinitý přicházejí v úvahu obzvláště alfa-modifikace a gama-modifikace. Aluminium-spinelly jsou sloučeniny vzorce

15



ve kterých značí Me(II) dvojmocný kovový kationt železa, zinku, niklu, mědi, kobaltu, kadmia, hořčíku a jiných, výhodně však hořčíku, a Me(I) jednomocný kationt například lithia (lithium-aluminium-spinell). Hliník může být ve spinellech nahrazen částečně trojmocným železem, chromem nebo manganem.

20

Ve výhodném případě se používá oxid hlinitý, obzvláště výhodně gama-oxid hlinitý. Takovýto nosič má v obzvláště výhodném případě obsah chromu a manganu společně asi 0,05 až 8 % hmotnostních, výhodně 0,2 až 5 % hmotnostních, vztaheno na celkovou hmotnost katalyzátoru. Hmotnostní poměr chromu a manganu činí 5 : 1 až 1 : 5, výhodně 2 : 1 až 1 : 2. Takovéto nosiče, zpracované chromem a manganem, jsou známy z EP 208 933.

25

Při výrobě popsaných katalyzátorů se může ve výhodném případě postupovat tak, že se na oxid hlinitý ve formě tvarových tělísek, pilulek nebo kuliček o průměru asi 2 až 10 mm nanášou sloučeniny chromu nebo manganu, takto zpracovaný nosič se zahřeje na vyšší teplotu a potom se odděleně nanášou vzácné kovy a jeden nebo několik alkalických hydroxidů a/nebo jeden nebo několik alkalických síranů. Po každém nanášení se provádí sušení, obvykle při teplotě 100 až 140 °C, za sníženého až normálního tlaku, například 1 až 1000 mbar, například za vakua vodní vývěvy.

30

35

Nanášení chromu a manganu na katalyzátorový nosič se může například provádět společným vysrážením směsi hydroxidu manganatého a chromitého z roztoku chromitých a manganatých solí pomocí alkalických hydroxidů nebo amoniaku a následujícím vymytím rozpustných součástí vodou. Jako chromité a manganaté soli přicházejí v úvahu obzvláště sírany, chloridy, octany a/nebo dusičnany uvedených prvků. Vyloučení chromu a manganu na katalyzátorovém nosiči se může také provádět jako chroman manganato-amonný nebo chroman manganato-alkalicko-amonný z roztoku manganatých solí a dvojchromanu amonného pomocí amoniaku a/nebo bázeických sloučenin alkalických kovů.

40

45

Obzvláště rovnoměrné a pevně přilnavé vyloučení se dosáhne tehdy, když přísádek báze probíhá pomalu a rovnoměrně za vyloučení větších rozdílů koncentrace.

50

K tomuto je možno například použít srážení pomocí močoviny za hydrolyzačních podmínek, čímž jsou obzvláště dobře zaručeny podmínky pomalého přísádku báze.

Po nanášení sloučenin chromu a manganu a po popsaném vysrážení se takto nasycený katalyzátor promyje až do zbavení rozpustných sloučenin, načež se zahřeje na vyšší teplotu (asi 200 až 450 °C, výhodně na 250 až 350 °C). Po tomto vytemperování je uvedený nosič,

nasycený chromem a manganem, připraven pro sycení ostatními uvedenými součástmi.

Sycení katalyzátoru vzácnými kovy, popřípadě hydroxidy alkalických kovů a/nebo sírany alkalických kovů (vždy jedním nebo několika z nich), probíhá odděleně. Přitom je možno
 5 postupovat tak, že se nosič nasytí nejprve vzácnými kovy, například ve formě vodných roztoků jejich chloridů, dusičnanů, octanů nebo jiných vhodných solí, přičemž po vysušení probíhá další sycení roztokem hydroxidu a/nebo síranu alkalického kovu. Při tomto zpracování se vzácné kovy vysrážejí ve formě svých oxidů nebo hydroxidů. Sycení alkalickým hydroxidem nebo alkalický-
 10 mi hydroxidy a alkalickým síranem nebo alkalickými sírany se může provádět odděleně nebo společně. Po následujícím usušení je katalyzátor k dispozici.

Při výhodném provedení se katalyzátor před svým použitím aktivuje zpracováním s vodíkem při zvýšené teplotě, například při teplotě v rozmezí 120 až 400 °C, výhodně v rozmezí 150 až 380 °C. Tato aktivace se může s obzvláštní výhodou provádět v reaktoru, ve kterém se potom
 15 provádí výroba difenylaminu podle předloženého vynálezu.

Nosič se ale také může nejprve nasytit roztokem hydroxidu alkalického kovu, potom se může usušit a na takto předzpracovaný, bázičky reagující katalyzátorový nosič nanést uvedené soli vzácných kovů, přičemž v okamžiku sycení probíhá také vysrážení vzácných kovů ve formě
 20 jejich oxidů nebo hydroxidů. Při této variantě se může provádět dodatečné sycení sírany alkalických kovů společně s hydroxidy alkalických kovů, před nebo po nanesení hydroxidů alkalických kovů nebo jako konečné sycení po nanesení vzácných kovů. Také zde probíhá po každém sycení separátní sušení. Po závěrečném usušení je také zde katalyzátor schopný pro použití, může se ale také výše popsaným způsobem aktivovat zpracováním vodíkem za zvýšené
 25 teploty.

Namísto toho, aby se uvedený nosič uvedenými látkami sytil, může se také vhodnými roztoky postříkovat. Přístroje, potřebné ke všem uvedeným pracovním pochodům, a nastavení požadovaného sycení volbou množství a koncentrací roztoků uvedených prvků jsou pro odborníky
 30 v principu známé.

Vedle vodných roztoků přicházejí v zásadě v úvahu také alkoholické roztoky nebo roztoky v nižších karboxylových kyselinách nebo nižších aminech, pokud jsou v nich výše uvedené soli vzácných kovů, popřípadě sloučeniny alkalických kovů nebo sírany, rozpustné.
 35

Jako alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo alkoxylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy ve významu substituentů 1 až 4 je možno například uvést methylovou skupinu, ethylovou skupinu, propylovou skupinu, isopropylovou skupinu, butylovou skupinu, isobutylovou skupinu, methoxyskupinu, ethoxyskupinu, propoxyskupinu, isopropoxyskupinu, butoxyskupinu nebo isobutoxyskupinu. Ve výhodném případě mají uvedené substituenty 1 až 2
 40 uhlíkové atomy, obzvláště výhodně se jedná o methylovou skupinu, popřípadě methoxyskupinu. Dále ve výhodném případě značí substituent R^2 , popřípadě R^4 vodíkový atom, zatímco substituenty R^1 a R^3 mají výše uvedený význam. V obzvláště výhodném případě se jedná o výrobu nesubstituovaného difenylaminu.

Výchozí sloučeniny anilin a cyklohexanon, popřípadě anilin a směs cyklohexanonu a fenolu, se používají v molárním poměru 1 : 10 až 10 : 1, výhodně v molárním poměru 1 : 2 až 6 : 1. Výchozí sloučeniny se jednotlivě nebo společně odpaří a vzniklá směs par se za případné pomoci proudu nosného plynu přivádí na výše popsaný katalyzátor, obsahující rhodium. Jako nosné
 50 plyny je zde možno uvést například dusík, vodík, argon, nižší uhlovodíky, jako je například methan, ethan nebo zemní plyn, jakož i směsi uvedených plynů. Při výhodné formě provedení se jako nosný plyn používá dusík nebo vodík, nebo jejich směs.

Nosný plyn se používá v množství 1 až 100 l/g výchozího materiálu, výhodně 1 až 50 l/g výchozího materiálu. Zatížení katalyzátoru bylo zjištěno 0,01 až 1 kg výchozího materiálu na 1 l katalyzátoru za hodinu.

- 5 Vedle uvedených výchozích sloučenin anilinu a cyklohexanonu a vedle již popsaného částečného nahrazení cyklohexanonu korespondujícím fenolem je možno použít další látky, jako je například N-cyklohexyliden-anilin nebo dicyklohexylamin nebo N-cyklohexyl-anilin.

- 10 Způsob podle předloženého vynálezu se provádí při teplotě v rozmezí 200 až 450 °C, výhodně 250 až 420 °C, a za tlaku v rozmezí 0,01 až 2,0 MPa, výhodně v rozmezí 0,1 až 0,6 MPa, v plynné fázi. Kombinace reakčních teplot a reakčních tlaků se volí způsoby známými pro odborníky tak, že se může stále pracovat v plynné fázi.

15 Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

- 20 40 ml (37 g) rhodiového katalyzátoru, který byl vyroben podle EP 208 933, příklad 5, se naplní do elektricky vyhřívané trubky o délce 80 cm a průměru 17 mm. Katalyzátor se nejprve aktivuje v proudu vodíku (15 až 20 l/h) po dobu 69 hodin při teplotě 400 °C. Při teplotě katalyzátoru 290 °C se přes něj vede směs anilinu a cyklohexanonu v molárním poměru 4 : 1 za využití vhodného dávkovacího zařízení, přičemž jako nosný plyn se použije 13 l/hodinu dusíku. V horní
25 části reaktorové trubky, ve které se nacházejí pouze plnicí tělíska, se odpařuje směs výchozích látek a proudí společně s nosným plynem přes vrstvu katalyzátoru, která se nachází ve středním úseku reaktorové trubky. Vznikající reakční produkt se nechá zkondenzovat a analyzuje se pomocí plynové chromatografie. Za stacionárních reakčních podmínek při zatížení katalyzátoru 0,36 g směsi výchozích látek na jeden ml katalyzátoru za jednu hodinu se získá následující
30 produkt:

	difenylamin	36,4 % hmotnostních
	N-cyklohexyl-anilin	0,15 % hmotnostních
	fenol	0,4 % hmotnostních
35	anilin	62,9 % hmotnostních
	vedlejší produkty	zbytek.

Příklad 2

- 40 Reakční trubka o průměru 17 mm a délce asi 600 mm, jejíž horní část slouží jako odpařovací zóna a která je ve své spodní části naplněna 30 ml Rh/Pd-katalyzátoru, připraveného podle DE -OS 3 801 754, příklad 2, se pomocí elektrického vyhřívání nastaví na teplotu 400 °C. Při této teplotě se nejprve katalyzátor aktivuje po dobu 65 hodin v proudu vodíku. Za využití
45 vhodného dávkovacího zařízení se v průběhu 25 hodin vede přes tuto reakční trubku 188 g směsi ze 4 mol anilinu a 1 mol cyklohexanonu spolu s 10 l/h dusíku. Reakční produkt se nechá zkondenzovat a analyzuje se pomocí plynové chromatografie. Tímto způsobem se dosáhne následujícího složení:

50	difenylamin	48,6 % hmotnostních
	N-cyklohexyl-anilin	1,8 % hmotnostních
	N-cyklohexyliden-anilin	0,4 % hmotnostních
	anilin	47,2 % hmotnostních

fenol
vedlejší produkty

0,4 % hmotnostních
zbytek.

5 Příklad 3

Pro reakci anilinu a cyklohexanonu na difenylamin se použije reakční trubka o průměru 32 mm a o délce 80 cm. Použije se 200 ml (175,4 g) katalyzátoru, zhotoveného podle DE-OS 3 801 754, příklad 2, z gama-oxidu hlinitého v kulovité formě (2 - 6 mm), přičemž se tento nosič impregnuje 10 1 % chromu, 1,1 % manganu, 0,5 % rhodia, 0,5 % platiny, 2,7 % hydroxidu sodného a 2,7 % síranu draselného.

Nejprve se uvedený katalyzátor aktivuje po dobu 72 hodin při teplotě 400 °C proudem vodíku (60 l/h), načež se při teplotě 315 až 335 °C vede přes katalyzátor směs anilinu a cyklohexanonu 15 společně s dusíkem jako nosným plynem (12 až 40 l/h). Reakční produkt se nechá zkondenzovat a analyzuje se pomocí plynové chromatografie. Dosáhne se následujícího složení v závislosti na provozních hodinách katalyzátoru za různých reakčních podmínek (zbytek do 100 % jsou vedlejší produkty):

Provozní doba katalyzátoru (h)	anilin: cyklohexanon (mol/mol)	zatížení (g/ml.h)	teplota (°C)	difenylamin (S-%)*	anilin (S-%)*	fenol (S-%)*
100	5	0,3	335	29,7	69,6	0,3
194	5	0,3	332	32,2	67,7	-
240	4	0,4	330	33,7	65,7	0,5
266	4	0,4	331	36,1	63,4	0,5
334	4	0,5	330	37,2	62,2	0,6
454	4	0,4	330	39,1	60,3	0,6
595	4	0,4	322	40,2	58,7	0,6
737	4	0,4	322	37,9	61,5	0,6
783	4	0,4	323	37,4	61,5	0,6
876	4	0,4	315	36,2	62,6	0,7

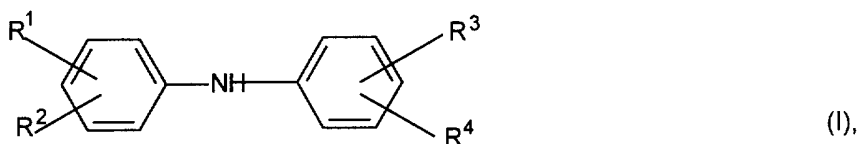
20

* S-% = plošná procenta v plynovém chromatogramu

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Způsob výroby difenylaminů obecného vzorce I



10 ve kterém značí

R^1 , R^2 , R^3 a R^4 nezávisle na sobě vodíkový atom, alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo alkokyskupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy,

15 **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se v plynné fázi nechají reagovat aniliny obecného vzorce II



20 s cyklohexanony obecného vzorce III



25 které se mohou nacházet ve směsi s recyklovanými reakčními produkty, přičemž v uvedených obecných vzorcích mají substituenty R^1 a R^4 výše uvedený význam, a anilin a cyklohexanon se nachází v molárním poměru 1 : 10 až 10 : 1, výhodně 1 : 2 až 6 : 1,

30 na katalyzátoru na nosiči, který obsahuje 0,05 až 5 % hmotnostních, výhodně 0,05 až 4 % hmotnostní a obzvláště výhodně 0,1 až 3 % hmotnostní, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru, rhodia nebo kombinace rhodium/kov skupiny platiny a 1 až 12 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru, jednoho nebo několika hydroxidů alkalických kovů anebo síranů alkalických kovů, přičemž hydroxidy nebo sírany jednotlivě jsou obsaženy v množství nejvýše 6 % hmotnostních,

35 při teplotě v rozmezí 200 až 450 °C a tlaku v rozmezí 0,01 až 2,0 MPa.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se reakce provádí při teplotě v rozmezí 250 až 420 °C.

40 3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se reakce provádí při tlaku v rozmezí 0,01 až 0,6 MPa.

- 5 **4.** Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že katalyzátor obsahuje kombinaci rhodium/kov skupiny platiny, přičemž obsah rhodia činí 10 až 90 % hmotnostních, výhodně 15 až 80 % hmotnostních, obzvláště výhodně 20 až 70 % hmotnostních všech vzácných kovů a jako kovy skupiny platiny jsou vybrány kovy ze skupiny, zahrnující palladium, platinu, ruthenium a iridium.
5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se jako nosič použije oxid hlinitý, výhodně oxid hlinitý, zpracovaný chromem a manganem.
- 10 **6.** Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že cyklohexanon je z 0 až 20 % molárních nahrazen korespondujícím fenolem.

15

Konec dokumentu
