



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

223413
(11) (B1)

(22) Prihlášené 11 06 81
(21) (PV 4372-81)

(40) Zverejnené 31 12 82

(45) Vydané 15 03 86

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/72
B 01 J 23/86
C 07 C 87/14

(75)

Autor vynálezu

UHLÁR JÁN ing., WARADZIN WALTER ing. CSc., ŠALA, PAŠEK
JOSEF doc. ing. CSc., PRAHA, ŠPAČEK FRANTIŠEK ing., GALANTA,
ORAVEC EDUARD ing., MAREK TIBOR ing., ŠALA, DOLEŽEL PAVEL ing.,
BRATISLAVA

(54) Međnato-chromitý katalyzátor pre výrobu N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu

1

2

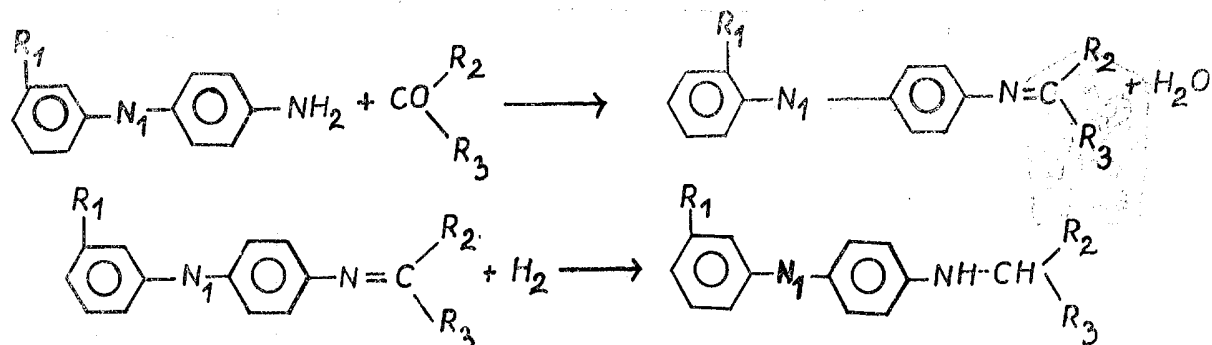
Vynález sa týka katalyzátora pre výrobu N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu z 4-amínodifenylamínu a acetónu spočívajúceho v tom, že katalyzátor pozostáva z nízko-aktívneho međnato-chromitého katalyzátora, nepodporujúceho tvorbu izopropanolu z acetónu a aktívneho međnato-chromitého katalyzátora, podporujúceho tvorbu izopropanolu z acetónu, ktorých vzájomný pomer je daný rovnicou

$$x_1 m_1 + x_2 m_2 = (x_1 + x_2) m_s$$

kde x_1 je množstvo nízko aktívneho katalyzátora, nepodporujúceho tvorbu izopropanolu z acetónu, x_2 je množstvo aktívneho katalyzátora, podporujúceho tvorbu izopropanolu z acetónu, m_1 je spotreba vodíka pri výrobe N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu štandardným postupom na nízko aktívnom katalyzátore, nepodporujúcom tvorbu izopropanolu z acetónu, m_2 je spotreba vodíka na aktívnom katalyzátore, tvorbu izopropanolu z acetónu podporujúcom a m_s

je spotreba vodíka na štandardnom katalyzátore, pohybujúca sa v rozpätí 1,5 až 2,5 molu vodíka na 1 mol 4-amínodifenylamínu.

Vynález sa týka meďnato-chromitého katalyzátora pre hydrogenačnú alkyláciu 4-amínodifenylamínu acetónom na N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamín, ktorý je známym



Technicky najvýznamnejším príkladom tejto reakcie je práve alkylácia 4-amínodifenylamínu acetónom. Ako katalyzátora pre uvedenú reakciu sa používajú platina, paládium, nikel a meď na nosičoch. Meďnaté katalyzátory sú lacné a na rozdiel od ostatných kovov nie je u meďi nebezpečie katalýzy hydrogenácie benzénového kruhu. Meď sa najčastejšie používa vo forme tzv. Adkinsovhovho katalyzátora, t. j. na oxide chromitom ako nosiči s rôznymi promotormi ako napr. BaO, MnO, ZnO, Fe₂O₃ a iné (USA pat. spis č. 2 381 015, NSR pat. spis č. 1 077 667, PLR pat. spis č. 63 933). Meďnato-chromité katalyzátory sa používajú v širokej miere pri rôznych hydrogenáciach. Pri hydrogenačnej alkylácii 4-amínodifenylamínu sú však na meďnaté katalyzátory kladené zvláštne požiadavky. Prvá reakcia v uvedenej reakčnej schéme, t. j. tvorba ketimínu prebieha bez katalyzátorov pomaly a je urýchľovaná chromitou zložkou katalyzátorov, kým meď katalyzuje druhý hydrogenačný stupeň. Paralelnou reakciou je acetón hydrogenovaný na izopropylalkohol a acetón sa preto používa v pomere 2 — 5 molov na 1 mol amínu. Výsledok procesu je potom daný vzťahmi medzi rýchlosťami týchto troch reakcií a je určený predovšetkým kvalitou katalyzátora.

Na selektívnych katalyzátoroch sa len malý podiel prebytočného acetónu hydrogenuje na izopropylalkohol, pri použití neselektívneho katalyzátora je všetok acetón zhydrogenovaný skôr, ak stačí zreagovať s amínom a reakčný produkt potom obsahuje mnoho východiskového primárneho amínu, ktorý sa dá od N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu len ťažko oddeliť.

Meďnato-chromité katalyzátory sa vyrábajú termickým rozkladom chromanu meďnato-amónneho, ktorý eventuálne obsahuje promotujúce prímеси. Vlastnosti katalyzátorov závisia na mnohých faktoroch vo všetkých štádiách jeho prípravy. Pri použití katalyzátora v jednoduchých hydrogenáciach sa rozdiely v kvalite prejavujú iba málo, pri hydrogenačnej alkylácii 4-amínodifenylamí-

antiozonantom používaným v gumárenskom priemysle.

Hydrogenačná alkylácia aromatických amínov ketónmi prebieha v dvoch stupňoch

nu sa prejavuje veľká citlivosť vlastností katalyzátora k podmienkam prípravy. Pri hydrogenačnej alkylácii je účinok katalyzátora podmienený jeho aktivitou voči trom rôznym reakciám. Z doteraz neznámych dôvodov je reprodukovateľnosť vlastností katalyzátora veľmi nízka a jednotlivé výrobné šarže alebo podobné katalyzátory dodávané rôznymi firmami sa veľmi líšia. V niektorých prípadoch je všetok acetón rýchle zhydrogenovaný na izopropylalkohol a východzí amín nemôže byť alkylovaný, taký katalyzátor označujeme za neselektívny, v iných prípadoch zase prebiehajú obidve hydrogenačné reakcie veľmi pomaly a úplná alkylácia amínu sa dosahuje až po neúnosne dlhej reakčnej dobe. V obidvoch prípadoch sú katalyzátory prakticky nepoužiteľné.

Vyššie uvedené nedostatky nemá meďnato-chromitý katalyzátor pre výrobu N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu z 4-amínodifenylamínu a acetónu, vyznačený tým, že pozostáva z nízko aktívneho meďnato-chromitého katalyzátora, nepodporujúceho tvorbu izopropanolu z acetónu a aktívneho meďnato-chromitého katalyzátora, podporujúceho tvorbu izopropanolu z acetónu, ktorých vzájomný pomer je daný rovnicou

$$x_1 m_1 + x_2 m_2 = (x_1 + x_2) m_s$$

kde x_1 je množstvo nízko aktívneho katalyzátora, nepodporujúceho tvorbu izopropanolu z acetónu, x_2 je množstvo aktívneho katalyzátora, podporujúceho tvorbu izopropanolu z acetónu, m_1 je spotreba vodíka pri výrobe N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu štandardným postupom na nízko aktívnom katalyzátore, nepodporujúcom tvorbu izopropanolu z acetónu, m_2 je spotreba vodíka na aktívnom katalyzátore, tvorbu izopropanolu z acetónu podporujúcom a m_s je spotreba vodíka na štandardnom katalyzátore, pohybujúce sa v rozpätí 1,5 až 2,5 molu vodíka na 1 mol 4-amínodifenylamínu.

Vynález využíva zisteného faktu, že ka-

talyzátory málo aktívne pre hydrogenáciu celkom dobre katalyzujú tvorbu ketimínu. Okrem toho znížením koncentrácie neselektívneho katalyzátora v reakčnej zmesi sa relatívne preferuje tvorba ketimínu. Predpokladom úspechu katalyzátora je vhodný pomer medzi hydrogenačne neaktívnym a neselektívnym katalyzátorom. Optimálny pomer je daný uvedenou rovnicou na základe tzv. štandardného testu, ktorým sa zistí spoalkylácie závisí totiž na teplote, tlaku potreba vodíka (m_s). Priebeh hydrogenačnej díka a taktiež na kvalite 4-amínodifenylamínu. V štandardnom teste je pomocou stredne selektívneho katalyzátora určená merná teplota vodíka, ktorá je mierou selektivity. Vo vsádzkovom autokláve je spotreba vodíka meraná úbytkom tlaku vodíka. Spotreba vodíka na stredne selektívnom (štandardnom) katalyzátore závisí na prebytku acetónu a pohybuje sa v medziach 1,5 — 2,5 molu na 1 mol amínu, pre obvyklý molárny pomer acetón/amín = 3 je merná spotreba vodíka 1,7 až 2,3, tzn., že asi 1 mol acetónu zreaguje na žiadaný produkt, 1 mol acetónu je hydrogenovaný na alkohol a 1 mol zostáva nezreagovaný a môže byť regenerovaný. Experimentálne je určená aj potrebná koncentrácia štandardného katalyzátora, pri ktorej bola dosiahnutá potrebná konverzia 4-amínodifenylamínu za primeranú reakčnú dobu. Táto koncentrácia katalyzátora je dodržaná aj pre zmesný katalyzátor ($x_1 + x_2$).

Podľa vynálezu môže katalyzátor pozostávať aj z viac ako dvoch výrobných šarží (resp. zásielok), princíp však zostáva rovnaký, vždy je zložený z hydrogenačne menej aktívneho katalyzátora s katalyzátorom málo selektívnym. Podľa vynálezu môže byť skupina katalyzátorov podobných vlastností považovaná za jeden typ katalyzátora.

Výhodou katalyzátora podľa tohto vynálezu je, že z katalyticky málo aktívneho a neselektívneho katalyzátora je utvorený katalyzátor, ktorý umožňuje priebeh alkylačnej hydrogenácie.

Ďalej uvedené príklady bližšie objasňujú predmet vynálezu, avšak ho tým nijako neobmedzujú.

Príklad 1

Do autoklávu objemu 200 ml s vrtulovým miešadlom s $1500 \text{ ot. min}^{-1}$ bolo vnesené 25 g technického 4-amínodifenylamínu, 0,5 gramu stredne selektívneho (štandardného) promotovaného meďnato-chromitého katalyzátora a 30 ml acetónu. Po uzatvorení a vypláchnutí vodíkom bol autokláv ponorený do olejového kúpeľa s teplotou 160°C a po vytemperovaní bolo spustené miešadlo, čo bolo považované za zahájenie hydrogenačnej alkylácie. Postupným pridávaním vodíka bol tlak udržiavaný v rozmedzí 5 až 7 MPa. Po 60 minútach činila spotreba vodí-

ka (m_s) meraná úbytkom tlaku v autokláve 6 MPa. Pri analýze produktu po reakčnej dobe 60 minút bolo v sušine (po oddestilovaní kvapalných látok) nájdené 1,2 % nezreagovaného 4-amínodifenylamínu. Z prebytočného acetónu bola približne jedna polovica zhydrogenovaná na izopropylalkohol.

Týmto spôsobom boli hodnotené katalyzátory z rôznych výrobných šarží (zásielok) označených číslami a boli tak zistené potrebné hodnoty m_1 a m_2 .

Príklad 2

Postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použil katalyzátor pozostávajúci z neselektívneho katalyzátora č. 36 a selektívneho a málo aktívneho katalyzátora č. 40.

Východiskové zložky: katalyzátor č. 36, $m_{m1} = 10,0 \text{ MPa}$, obsah nezreagovaného 4-amínodifenylamínu 28,1 % hmot. a katalyzátor č. 40, $m_2 = 2,0 \text{ MPa}$, obsah nezreagovaného 4-amínodifenylamínu 24,7 % hmot. Vypočítané množstvá pre $m_s = 6,0 \text{ MPa}$: x_1

pre katalyzátor č. 36 bolo 0,25 g a x_2 (katalyzátor č. 40) bolo 0,25 g.

Priebeh spotreby vodíka pri použití tohto katalyzátora vidno z nasledovnej tabuľky:

τ (min.)	$\Sigma \Delta p \text{ H}_2$ (MPa)
0	—
15	2,65
30	3,85
45	4,55
60	5,10

Obsah nezreagovaného 4-amínodifenylamínu v sušine po 60 minútach reakcie bol 0,88 % hmot.

Príklad 3

Postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použil katalyzátor pozostávajúci z katalyzátorov č. 16 a č. 40.

Východiskové zložky: katalyzátor č. 16, $m_1 = 7,0 \text{ MPa}$, obsah zbytkového 4-amínodifenylamínu 8,6 % hmot., katalyzátor č. 40, východiskové údaje ako v príklade 2.

Vypočítané množstvá pre $m_s = 5,0 \text{ MPa}$: $x_1 = 0,3$ a $x_2 = 0,2 \text{ g}$. Priebeh spotreby vodíka vidno z tabuľky:

τ (min.)	$\Sigma \Delta p \text{ H}_2$ (MPa)
0	—
15	2,35
30	3,50
45	4,00
60	4,50

Obsah nezreagovaného 4-amínodifenylamínu po reakcii bol 1,2 % hmot.

Príklad 4

Postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že katalyzátor pozostával zo aktívneho a selektívneho katalyzátora č. 38 a málo aktívneho a selektívneho katalyzátora č. 24.

Východiskové zložky: katalyzátor č. 38, $m_1 = 6,5$ MPa, obsah nezreagovaného 4-amínodifenylamínu 1,6 % hmot. a č. 24, $m_2 = 3,0$ MPa, obsah nezreagovaného 4-amínodifenylamínu 16,5 % hmot.

Vypočítané množstvá pre $m_s = 6,0$ MPa:
 $x_1 = 0,42$ g, $x_2 = 0,08$ g.

Priebeh spotreby vodíka vidno z tabuľky:

τ (min.)	$\Sigma \Delta p H_2$ (MPa)
0	—
15	4,25
30	5,95
45	6,45
60	6,65

Obsah nezreagovaného 4-amínodifenylamínu po reakcii bol 0,2 % hmot.

Príklad 5

Postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa použil katalyzátor pozostávajúci zo zložiek, katalyzátor č. 36, 17 a 40.

Východiskové zložky: katalyzátor č. 36 a 40 ako v príklade 2, katalyzátor č. 17, $m_2 = 8,0$ MPa, obsah nezreagovaného 4-amínodifenylamínu 41,6 % hmot.

Vypočítané množstvá pre $m_s = 5,5$ MPa
 — zvolené množstvo katalyzátora č. 17 bolo

$x_2 = 0,1$ g, vypočítané $x_1 = 0,144$ g, $x_3 = 0,256$ g.

Priebeh reakcie katalyzovanej touto zmesou je znázornený tabuľkou:

τ (min.)	$\Sigma \Delta p H_2$ (MPa)
0	—
15	3,35
30	4,90
45	5,75
60	6,35

Obsah nezreagovaného 4-amínodifenylamínu po 60 min. reakcie bol 1,6 % hmot.

Príklad 6

Postup ako v príklade 1 s použitím zmesi štyroch katalyzátorov č. 36, 17 a 24. Východiskové údaje ako v príklade 4 a 5.

Vypočítané množstvá pre $m_s = 6,2$ MPa:
 zvolené množstvá katalyzátora č. 36 ($x_1 = 0,1$ g) a č. 24 ($x_4 = 0,2$ g), vypočítané $x_2 = 0,183$ g, $x_3 = 0,017$ g.

Priebeh testu je znázornený tabuľkou:

τ (min.)	$\Sigma \Delta p H_2$ (MPa)
0	—
15	3,05
30	4,35
45	5,20
60	5,75

Obsah nezreagovaného 4-amínodifenylamínu po 60 min. reakcie bol 0,6 % hmot.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Mednato-chromitý katalyzátor pre výrobu N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu z 4-amínodifenylamínu a acetónu vyznačený tým, že pozostáva z nízkoaktívneho mednato-chromitého katalyzátora, nepodporujúceho tvorbu izopropanolu z acetónu a aktívneho mednato-chromitého katalyzátora, podporujúceho tvorbu izopropanolu z acetónu, ktorých vzájomný pomer je daný rovnicou

$$x_1 m_1 + x_2 m_2 = (x_1 + x_2) m_s,$$

kde x_1 je množstvo nízkoaktívneho katalyzátora, nepodporujúceho tvorbu izopropanolu

z acetónu, x_2 je množstvo aktívneho katalyzátora, podporujúceho tvorbu izopropanolu z acetónu, m_1 je spotreba vodíka pri výrobe N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu štandardným postupom na nízko aktívnom katalyzátore, nepodporujúcom tvorbu izopropanolu z acetónu, m_2 je spotreba vodíka na aktívnom katalyzátore, tvorbu izopropanolu z acetónu podporujúcom a m_s je spotreba vodíka na štandardnom katalyzátore, pohybujúca sa v rozpätí 1,5 až 2,5 molu vodíka na 1 mol 4-amínodifenylamínu.