



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.04.77 (P. 197 225)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.10.78

Opis patentowy opublikowano: 10.04.1980

Int. Cl.²

C07C 85/08

C07C 85/11

Twórcy wynalazku: Marianna Parulska-Szmajda, Jerzy Szmajda, Edward Grzywa, Bogdan Pers, Alina Sikorska, Józef Straszewski, Jerzy Wilczek, Zofia Adamczyk-Leciejevska, Lucjan Mikiciuk, Wiesław Zy-chowicz

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania pochodnych p-amino-dwufenyloaminy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pochodnych p-aminodwufenyloaminy poprzez jednostopniową reakcję z 4-nitrodwufenyloaminy w środowisku ketonów.

Sposoby wytwarzania tych związków poprzez redukcję p-nitro- lub p-nitrozo-dwufenyloaminy i alkilowanie otrzymanej p-aminodwufenyloaminy za pomocą związków karbonylowych w obecności wodoru i katalizatorów w procesach periodycznych znane są z opisów patentowych: Stanów Zjednoczonych Am. nr 2 734 808, Wielkiej Brytanii nr 760 315, belgijskiego nr 623 284, francuskiego nr 1 463 529, czechosłowackiego nr 119 336 oraz polskiego nr 58 572 i nr 63 933.

Procesy ciągłe podane zostały w opisach patentowych Wielkiej Brytanii nr 804 113, RFN nr 1 077 667 i francuskim nr 1 456 319. Wg brytyjskiego opisu patentowego reakcję prowadzi się w reaktorze rurowym, w którym stosuje się zawracanie produktów reakcji w ilości do 85%. Wg opisu patentowego RFN reakcja przebiega w kolumnach, w których poddaje się redukcyjnemu alkilowaniu p-aminodwufenyloaminę w wysokiej temperaturze 190—210°C i pod wysokim ciśnieniem wodoru rzędu 150—180 atmosfer, przy czym do pierwszej kolumny wprowadza się tylko część acetonu, a pozostałą część do następnej. Wg francuskiego opisu patentowego proces prowadzi się w trzech kaskadowo ustawionych autoklawach, za-

2

patrzonych w mechaniczne mieszkadła o dużej szybkości obrotów.

W znanych procesach periodycznych stosuje się najczęściej p-aminodwufenyloaminę jako surowiec wyjściowy do alkilowania oraz katalizatory typowe dla tej reakcji.

Znane metody ciągłe są nieekonomiczne przy małej skali produkcji ze względu na to, że przy ich stosowaniu wymagana jest skomplikowana aparatura. Dodatkowo w przypadku stosowania p-nitro lub p-nitrozodwufenyloaminy komplikuje się ciągłą syntezę alkilowych pochodnych przez to, że reakcja redukcji zachodzi szybko, zaś alkilowanie otrzymanej aminy jest procesem dużo wolniejszym i wymaga aparatów o dużych wymiarach. Stosowane wg niektórych metod zawracanie produktów reakcji do 85% zwiększa energochłonność procesu, a ponadto prowadzi do większego zużycia pomp przez katalizatory, które są często osadzone na nośnikach o dużej twardości. Ponadto przy zastosowaniu omówionych metod otrzymuje się pochodne p-aminodwufenyloaminy o dużej ilości zanieczyszczeń.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu wytwarzania pochodnych p-aminodwufenyloaminy, aby w jednostadiowej reakcji uzyskiwać wysoką wydajność czystego produktu, przy możliwości stosowania technicznych reagentów.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że można uzyskać wysoką wydajność procesu wytwarzania pochod-

ných p-aminodwufenyloaminy, przy nieznacznym ich zanieczyszczeniu p-aminodwufenyloaminą i zmniejszyć zużycie katalizatora, jeśli jako katalizator reakcji zastosuje się katalizator nikłowy, stanowiący mieszaninę katalizatora świeżego i powrotnego bez jakiegokolwiek jego regeneracji i w pierwszej kolejności podda go się działaniu gazowego wodoru w podwyższonej temperaturze, pod ciśnieniem, w środowisku odpowiedniego ketonu.

Sposobem według wynalazku pochodne p-aminodwufenyloaminy otrzymuje się dozując p-nitrolub p-nitrozodwufenyloaminę do mieszaniny nikłowego katalizatora powrotnego i świeżego, poddanej wcześniej działaniu wodoru w środowisku odpowiedniego ketonu, w podwyższonej temperaturze i pod ciśnieniem. Reakcja przebiega wówczas łagodnie, bez okresu indukcyjnego. Zużycie katalizatora jest mniejsze, mimo stosowania wyjściowej p-nitrodwufenyloaminy o dużym stopniu zanieczyszczeń, co jest bardzo istotne.

Otrzymanie bowiem czystej p-nitrodwufenyloaminy jest trudnym technicznie problemem. Związek ten ulega rozkładowi pod działaniem wysokiej temperatury, stąd oczyszczanie przez destylację wymaga stosowania wysokiej próżni poniżej 2 mm słupa rtęci. Stosowanie natomiast krystalizacji pociąga za sobą trudności w doborze odpowiedniego rozpuszczalnika. Zanieczyszczenia p-nitrodwufenyloaminy są w niej rozpuszczalne. W łatwo dostępnych rozpuszczalnikach albo rozpuszcza się tak samo dobrze p-nitrodwufenyloamina i jej zanieczyszczenia, albo też w przypadku gdy zanieczyszczenia nie ulegają rozpuszczeniu, rozpuszczalność p-nitrodwufenyloaminy jest bardzo mała, co sprawia, że proces krystalizacji jest nieekonomiczny.

Ustalenie warunków procesu wg wynalazku, jako optymalnych wymagało prób i tak przeprowadzono reakcję wprowadzając kolejno do autoklawu o pojemności 70 litrów z mieszadłem mechanicznym o 140 obr/min, zaopatrzonego w płaszcz grzejno-chłodzący oraz węzownicę: 15 kg technicznej 4-NDFA, 30 kg technicznego acetonu, 0,45 kg świeżego katalizatora nikłowego i 2,25 kg powrotnego katalizatora nikłowego, starannie odmytego gorącym acetonem.

Ciśnienie wodoru w autoklawie utrzymywano w granicach 35–50 atmosfer, zaś temperaturę w granicach 138–148°C. Czas prowadzenia reakcji wynosił 5 godzin. Obserwowano czasy indukcji 1–1,5 h, a następnie burzliwy przebieg utrudniający panowanie nad procesem. Po zakończeniu reakcji zawartość autoklawu ochładzano do temperatury pokojowej, oddzielano katalizator i oddestylowywano lotne produkty reakcji, w tym nadmiar acetonu, najpierw pod ciśnieniem normalnym, a następnie obniżonym do 180 mm słupa rtęci.

Stopień przereagowania wynosił w stosunku do wydajności teoretycznej 80–85% N-izopropylu-N'-fenylo-p-fenylenodwuaminy oraz 3–5% p-aminodwufenyloaminy. Kiedy wydłużano czas prowadzenia procesu, malała zawartość p-aminodwufenyloaminy, ale jednocześnie zmniejszała się zawartość podstawowego produktu. Przy zawartości

około 1% p-ADFA wydajność podstawowego produktu wynosiła ok. 72%. Powyższe surowe produkty poddano prostej destylacji próżniowej i otrzymano przy stopniu przereagowania ok. 85% 13,5 kg produktu o składzie: 94,5% właściwego produktu i ok. 2% p-ADFA. Przy stopniu przereagowania ok. 72% otrzymano produkt w ilości 10,3 kg o składzie ok. 94,5% właściwego produktu i ok. 1% p-ADFA. Duży kłopot sprawiało przy tym staranne odmycie powrotnego katalizatora. Katalizator myto wielokrotnie gorącym acetonem. Bez dokładnego odmycia zachodziła całkowicie redukcja p-NDFA, zaś alkilowanie przebiegało tylko w ok. 50%.

Dopiero sposób wg wynalazku pozwolił na uzyskanie wysokiej wydajności i czystości wytwarzanych pochodnych p-aminodwufenyloaminy przy możliwości stosowania technicznych reagentów.

Poniższe przykłady wyjaśniają bliżej istotę wynalazku:

Przykład I. Do alkilowanej redukcji używa się techniczną p-NDFA o zawartości zanieczyszczeń około 10% wagowych. Reakcję prowadzi się w autoklawie o pojemności 17 litrów. Autoklaw posiada mieszadło mechaniczne oraz płaszcz grzejno-chłodzący, a także węzownicę. Do autoklawu wprowadza się 0,37 kg świeżego katalizatora nikłowego, 2,0 kg powrotnego katalizatora nikłowego, bez mycia, 9,0 kg technicznego acetonu i autoklaw przemywa gazowym azotem.

Całość miesza się z prędkością 140 obr/min i ogrzewa do temperatury 130°C, doprowadzając wodór do ciśnienia 40 atmosfer. Następnie do autoklawu wprowadza się stopniowo, za pomocą pompy dozującej roztwór 15 kg technicznej 4-NDFA w 22 kg technicznego acetonu o temperaturze 50°C. Ciśnienie w autoklawie utrzymuje się na poziomie 35–40 atmosfer, a temperaturę w granicach 138–148°C. Łączny czas reakcji 4 godziny. Zawartość autoklawu ochładza się do temperatury 40°C, oddziela z niej katalizator i oddestylowuje lotne produkty reakcji oraz nadmiar acetonu najpierw pod ciśnieniem normalnym a następnie obniżonym do 180 mm słupa rtęci.

Surowy produkt poddaje się prostej destylacji próżniowej i otrzymuje 14,5 kg produktu o składzie ok. 94,5% podstawowego składnika i poniżej 1% p-ADFA.

Przykład II. Do autoklawu jak w przykładzie I wprowadza się 0,37 kg świeżego katalizatora nikłowego, 2,00 kg powrotnego katalizatora i 9,00 kg metylo-izobutyloketonu. Autoklaw ogrzewa się do temperatury 140°C i w trakcie mieszania wprowadza się wodór do ciśnienia 50 atmosfer. Następnie stopniowo, za pomocą pompy dozującej wprowadza się roztwór p-NDFA w metyloizobutyloketonie utrzymując temperaturę 135–150°C i ciśnienie 30–50 atmosfer. Po zakończonej reakcji oddestylowuje się nadmiar ketonu i inne produkty lotne pod normalnym ciśnieniem, a pozostałość przedestylowuje pod próżnią otrzymując techniczną N-1,3 dwumetylo-butylu-N'-fenylo-p-fenylenodwuaminę w ilości 17,1 kg o składzie ok. 94,5% podstawowego składnika i poniżej 1% p-ADFA.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pochodnych p-aminodwufenyloaminy z p-nitrodwufenyloaminy lub p-nitrozodwufenyloaminy w środowisku ketonów pod ciśnieniem gazowego wodoru i w podwyższonej temperaturze, w obecności katalizatorów, zna-

mienny tym, że stosuje się mieszaninę katalizatorów, świeżego i nieregenerowanego powrotnego, w środowisku ketonu i w pierwszej kolejności poddaje się działaniu temperatury i gazowego wodoru pod ciśnieniem a następnie dozuje p-nitro lub p-nitrozodwufenyloaminę.