



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 15 10 79

(21) PV 6976 - 79

(40) Zverejnené 29 08 80

(45) Vydané 01 10 83

206 244

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ C 07 C 87/54

(75)

Autor vynálezu UHLÁR JÁN ing., PRAŠICE, CVENGROŠOVA ZUZANA ing. CSo.,
HRUŠOVSKÝ MIKULÁŠ prof.dr.ing. DrSo., MRAVEC DUŠAN ing.CSo., a
PETRO MILAN ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob výroby difenylamínu

Spôsob výroby difenylamínu kataly-
zovaný anilíniomfluoridom a anilíniom-
tetrafluoroboritanom, ktoré sú dosta-
točne rozpustné takže nekomplikujú
nástrek suroviny a zároveň nespôsobujú
koróziu zariadenia. Reakcia prebieha
pri zvýšenej teplote.

Vynález sa týka spôsobu výroby difenylamínu z anilínu za prítomnosti zmesi anilíniumfluoridu a anilíniumtetrafluóroboritanu ako katalyzátora.

Predchádzajúce spôsoby výroby difenylamínu z anilínu, ako katalyzátory, používajú rôzne deriváty fluoridu boritého, napr. komplexy amoniaku alebo anilínu s fluoridom boritým (franc. pat. spis č. 1 231 215). Podľa tohto vynálezu sa pri teplote 300 °C dosiahlo 20% konverzie anilínu na difenylamín počas 8 hodín reakcie, bez odstraňovania reakciou vznikajúceho amoniaku. Podľa ďalšieho postupu (brit. pat. spis č. 883 084) sa difenylamín pripravuje kondenzáciou anilínu v prítomnosti tetrafluóroboritanu amónneho alebo fluoridu boritého. Nevýhodou tetrafluóroboritanu amónneho však je jeho nerozpustnosť v anilíne a s tým spojený komplikovaný nástrek suroviny. Postup popisujúci prípravu difenylamínu z anilínu za katalýzy dihydroxydifluóroboritanu amónneho, alebo dihydroxydifluóroboritanu anílie, ako aj látok o všeobecnom vzorci $R_2O(BF_3)_3$, kde R_2 je dvakrát anilínium, alebo dvakrát amónium, alebo amónium a anilínium (NSR pat. spis č. 2 503 660) spočíva vo využití katalytických vlastností látok, ktorých zloženie odpovedajúce vzorcu $R_2O(BF_3)_4$ je prakticky ťažko dosiahnuteľné. O niečo širší záber v oblasti katalyticky aktívnych látok premeny anilínu na difenylamín popisuje (NSR pat. spis č. 2 521 293), kde sa ako katalyzátory môžu používať všetky látky, ktoré obsahujú vo svojej molekule bór a fluór v atomárnom pomere od 1 : 2 až po 1 : 4. Podľa tohto postupu (NSR pat. spis č. 2 521 293) sa napríklad pri teplote 330 °C, pri množstve 0,77 % hmot. tetrafluóroboritanu amónneho ako katalyzátora a 0,38 % hmot. vody a 5 hodinách reakcie získal 27% obsahu difenylamínu v reakčnej zmesi. Ak sa však použila kyselina tetrafluóroboritá pripravená z kyseliny fluorovodíkovej a kyseliny boritej v množstve 1 % hmot., počítané na fluorid boritý a prídavkom 1 % hmot. vody, pričom sa pracovalo za odstraňovania reakciou vznikajúceho amoniaku, dosiahol sa pri teplote 330 °C po 3 hodinách 20,5% obsahu difenylamínu v reakčnej zmesi. Novší postup výroby difenylamínu z anilínu (ZSSR pat. spis č. 547 224) používa ako katalyzátor oxid hlinitý s prímiesou tetrafluóroboritanu amónneho v množstve 8 až 21 % hmot. Ak sa použil surový katalyzátor uvedeného zloženia, dosiahli sa vždy vyššie konverzie anilínu na difenylamín ako pri použití jednotlivých zložiek zmesi katalyzátora v čistom stave. Otázkou pri tomto zmesnom katalyzátore ostáva korózia zariadenia spôsobovaná chloridom hlinitým.

Uvedené nevýhody odstraňuje spôsob výroby difenylamínu kondenzáciou podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že sa k anilínu pridáva anilíniumfluorid v mólovom pomere k anilínu $5 \cdot 10^{-4}$ až 1 : 1 a anilíniumtetrafluóroboritan v mólovom pomere k anilínu $5 \cdot 10^{-4}$ až 1 : 1, pričom sa reakcia uskutočňuje v uzavretom systéme pri teplote 240 až 400 °C, s výhodou za periodického alebo kontinuálneho odstraňovania amoniaku z reakčného systému.

208 244

Výhodou postupu podľa tohoto vynálezu je dobrá rozpustnosť anilíniumpfluoridu a anilíniumpetrafluóboritanu v anilíne už pri teplotách nad 60 °C, čo veľmi uľahčuje technologickú aplikáciu. Použitie zmesi anilíniumpfluoridu a anilíniumpetrafluóboritanu miesto amónnych solí má ďalej výhodu v tom, že sa časť anilínu do reakčného systému vnáša už vo forme uvedených zlúčenín a že sa do reakčného systému nevnaša zbytočne amoniak (ako pri použití amónnych solí ako katalyzátorov), ktorý pri reakcii vzniká a v prípade, že sa neodstraňuje z reakčného systému, negatívne ovplyvňuje konverziu anilínu na difenylamín. Výhoda použitia uvedeného zmesného katalyzátora spočíva v tom, že pri jeho použití sa dosiahnu vždy vyššie konverzie anilínu na difenylamín, ako pri použití rovnakého množstva jednotlivých zložiek katalyzátora.

Používaná východisková surovina anilínu z hľadiska čistoty môže byť bežnej komerčnej čistoty. Anilíniumpfluorid sa však vo väčšine musí pripravovať osobitne pôsobením kyseliny fluórovodíkovej na anilín, alebo iným známym postupom. Ak sa pripravuje anilíniumpfluorid z kyseliny fluórovodíkovej vo vodnom roztoku, je možné z reakčného produktu pred použitím na prípravu difenylamínu odstrániť vodu, a to sčasti alebo úplne, a to buď hneď po príprave, alebo na začiatku vlastného procesu prípravy difenylamínu. Anilíniumpetrafluóboritan z hľadiska čistoty môže byť tiež bežnej komerčnej kvality, avšak väčšinou sa musí pripravovať osobitne, pôsobením kyseliny fluórovodíkovej a kyseliny trihydroboritej, alebo kyslíčnika boritého a anilínu, alebo anilíniumpfluoridu a kyseliny boritej alebo kyslíčnika boritého.

Anilín a anilíniumpfluorid s anilíniumpetrafluóboritanom sú navzájom rozpustné, takže nevyžadujú ani osobitný spôsob miešania. Miešanie sa môže uskutočňovať obvyklými typmi miešadiel pre uzavreté systémy.

Pod pojmom uzavretý systém sa v postupe podľa tohto vynálezu predpokladá reakčné zariadenie obvyklého typu, ktoré v priebehu procesu možno uzavretím oddeliť od okolitého priestoru, pričom v dôsledku stúpajúcej teploty sa v systéme zvyšuje aj tlak. Bežné technologické straty spôsobené unikáním alebo vedomým zásahom, ako je napríklad odstraňovanie amoniaku vypúšťaním, neovplyvňujú interpretáciu uvedeného pojmu.

Na priebeh procesu priaznivo pôsobí odstraňovanie amoniaku, čím sa v priaznivom smere posúva rovnováha pre tvorbu finálneho produktu. Proces môže byť vedený ako kontinuálny alebo diskontinuálny, prípadne polokontinuálny, bez podstatného ovplyvnenia požiadaviek na vzájomný pomer východiskovej suroviny a zložiek katalyzátora. Alternatívne to možno realizovať aj tak, že sa pracuje v bezvodom prostredí alebo za prítomnosti vody. Ak sa pracuje v bezvodom prostredí alebo s nízkym obsahom vody, nežiaduca voda sa zo systému odstráni na začiatku procesu, a to vo fáze zahrievania, pričom spravidla stačí k uvedenému účelu dosiahnutie teploty 180 °C, čo približne zodpovedá teplote varu anilínu, keď sa systém pre urýchlenie procesu uzatvára. Pra-

ovný tlak v uzavretom systéme je hodnotou vyplývajúcou z koncentrácie jednotlivých zložiek reakčnej zmesi a pracovnej teploty, pričom odvedením niektorej komponenty, napríklad amoniaku možno ho v určitom rozmedzí ovplyvňovať.

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

Príklad 1

Popisovaná výroba difenylamínu z anilínu sa uskutočňuje v autokláve typu ROTAMAG 100 opatrenom tlakovou nádobou o objeme 0,25 l, elektrickým odporovým ohrevným telesom s automatickou reguláciou teploty s presnosťou ± 1 °C, zariadením na odber vzoriek, meranie teploty a tlaku a vybaveným magnetickým miešadlom. Vznikajúci amoniak sa počas reakcie z technických príčin neodstraňuje.

K 97,35 g anilínu ($1,0453$ mól) sa pridalo $1,71$ g ($1,511 \cdot 10^{-2}$ mól) anilíniumfluoridu a $1,72$ g ($9,51 \cdot 10^{-3}$ mól) anilíniumtetrafluóroboritanu. Autokláv sa vytemperoval najskôr na teplotu 170 °C, pri ktorej sa odstránila prípadná voda z reakčného systému a potom na reakčnú teplotu 320 °C, pri ktorej prebehla reakcia počas 4 hodín. V stanovených časových intervaloch sa odoberali vzorky a obsah difenylamínu sa stanovil plynovou chromatografiou. Výsledky sú vždy uvedené v hmotnostných percentách vzťahované na reakčný produkt.

Reakčná doba (h)	Obsah difenylamínu (% hmot.)	Tlak (MPa)
2	15,3	2,51
4	20,8	2,82

Príklad 2

K násade východiskového anilínu $98,2$ g ($1,054$ mól) sa pridalo $1,07$ g ($9,458 \cdot 10^{-3}$ mól) anilíniumfluoridu a $1,72$ g ($9,51 \cdot 10^{-3}$ mól) anilíniumtetrafluóroboritanu. Zmes sa za miešania vytemperovala na 80 °C, čím sa získal číry roztok, a nadávkovala sa do autoklávu. Pri reakčnej teplote 340 °C sa získali nasledovné výsledky.

Reakčná doba (h)	Obsah difenylamínu (% hmot.)	Tlak (MPa)
2	28	3,10
4	38	3,32

208 244

Príklad 3

K 99,1 g ($1,0641$ mól) anilínu sa pridalo 1,603 g ($3,125 \cdot 10^{-2}$ mól) 39 % vodného roztoku kyseliny fluorovodíkovej a množstvo anilíniumtetrafluóroboritanu ako v príklade 1. Pri reakčnej teplote 320°C sa dosiahol nasledovný obsah difenylamínu v reakčnej zmesi.

Reakčná doba (h)	Obsah difenylamínu (% hmot.)	Tlak (MPa)
2	15,9	2,91
4	21,1	3,25

Príklad 4

K množstvu anilínu ako v príklade 3 sa pridalo množstvo anilíniumfluoridu ako v príklade 2 a 2,5 g ($9,1 \cdot 10^{-3}$ mól) 32 % vodného roztoku HBF_4 . Pri teplote 285°C sa získali nasledovné výsledky.

Reakčná doba (h)	Obsah difenylamínu (% hmot.)	Tlak (MPa)
2	7,8	2,11
4	11,6	2,23

Príklad 5

K množstvu anilínu a anilíniumfluoridu ako v príklade 4 sa pridalo 1,86 g ($3,64 \cdot 10^{-3}$ mól) 39 % vodného roztoku kyseliny fluórovodíkovej a 0,563 g ($9,1 \cdot 10^{-3}$ mól) kyseliny trihydroboritej. Pri reakčnej teplote 300°C bol obsah difenylamínu v reakčnej zmesi nasledovný:

Reakčná doba (h)	Obsah difenylamínu (% hmot.)	Tlak (MPa)
2	10,2	2,20
4	15,6	2,36

Príklad 6

K 93,14 g (1 mól) anilínu sa pridalo $5,66 \cdot 10^{-2}$ g ($5 \cdot 10^{-4}$ mól) anilíniumfluoridu a $9 \cdot 10^{-2}$ g ($5 \cdot 10^{-4}$ mól) anilíniumtetrafluóreboritanu. Pri reakčnej teplote 370 °C sa získali nasledovné výsledky:

Reakčná doba (h)	Obsah difenylamínu (% hmot.)	Tlak (MPa)
2	15,1	3,62
4	20,8	3,70

Príklad 7

K množstvu anilínu ako v príklade 6 sa pridalo 113,17 g (1 mól) anilíniumfluoridu a 180,86 g anilíniumtetrafluóreboritanu. Pri reakčnej teplote 250 °C sa zistil nasledovný obsah difenylamínu v reakčnej zmesi:

Reakčná doba (h)	Obsah difenylamínu (% hmot.)	Tlak (MPa)
2	14,2	1,56
4	19,8	1,59

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby difenylamínu kondenzáciou anilínu, vyznačujúci sa tým, že sa k anilínu na začiatku procesu pridáva anilíniumfluorid v mólovom pomere k anilínu $5 \cdot 10^{-4}$ až 1:1 a anilíniumtetrafluóreboritan v mólovom pomere k anilínu $5 \cdot 10^{-4}$ až 1:1, pričom sa reakcia uskutočňuje v uzavretom systéme pri teplote 240 až 400 °C, s výhodou za periodického alebo kontinuálneho odstraňovania amoniaku z reakčného systému.