ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

234 691

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 12 83
(21) PV 9490-83

(51) Int. Cl.³ C 07 C 87/54

(40) Zveřejněno 31 08 84
(45) Vydáno 01 01 87

(75)
Autor vynálezu PAŠEK JOSEF doc.ing.DrSc.
JARKOVSKÝ LUBOR ing.CSc.
DUDEK IVAN ing., ŠALA
MRÁZOVÁ CELINA Mgr.
HORÁKOVÁ JANA ing., PRAHA

(54) Způsob výroby difenylaminu

Vynález spočívá v tom, že se při zpracování reakční směsi rektifikací odstraňují produkty vedlejších reakcí vroucí mezi teplotou varu anilinu a difenylaminu. Zregenerovaný anilin se vrací zpět do reakce.

234 691

Vynález se týká způsobu výroby difenylaminu z anilinu v kapalné fázi. Difenylamin se používá při výrobě antidegradantů pro pryž a plastické hmoty a k výrobě stabilizátorů střelného prachu.

Difenylamin se vyrábí deaminací anilinu. Reakce se uskutečňuje buď v plynné fázi při teplotě 400 až 450 °C na katalyzátorech typu oxidu hlinitého nebo v kapalné fázi při 300 až 350 °C za přítomnosti kyselých katalyzátorů jako je chlorovodík, chlorid hlinitý, fluorid boritý, fluoroboritan amonný, oxyfluoroboritan amonný aj. V poslední době se dává přednost fluoroboritým katalyzátorům, které jsou nejméně korozivní a přitom velmi účinné /NSR 25 03 660 /1975/, NSR 25 21 293 /1975//. Z reakční směsi se katalyzátor oddělí buď filtrací nebo extrakcí vodou, zbytek kyselosti se odstraní roztokem alkalického hydroxidu a reakční směs se dělí rektifikací na anilin, který se vrací do procesu, a difenylamin.

Tvorba difenylaminu z anilinu je vratná reakce, přičemž rovnovážná konverze je asi 50 %. V průmyslových procesech se obvykle pracuje s konverzí anilinu 15 až 40 % a reakční směs obsahuje vždy více anilinu než difenylaminu. Dělení reakční směsi rektifikací je poměrně jednoduché; nejprve se oddestiluje voda, na další koloně se oddělí anilin a na produkční koloně destiluje difenylamin. Ve vařáku poslední kolony se hromadí vysokovroucí látky smolovitého charakteru v množství 3 až 5 % na vyrobený difenylamin.

Zjistili jsme, že takto vyrobený difenylamin obsahuje 0,5 až 1,5 % nečistot, především 4-isopropyldifenylaminu, 2- a 4--methyldifenylaminu, a jiných alkyldifenylaminů, dále akridin, 9-methylakridin, karbazol aj. Vznik těchto látek z anilinu je podivný a jen těžko vysvětlitelný. Obsah těchto látek zvyšuje nitrobenzen, který je v technickém anilinu v různé koncentraci /1 až

1 000 ppm/ vždy obsažen. Zvláště obtížně se od difenylaminu oddělují alkyldifenylaminy. Zjistili jsme, že jen část alkyldifenylaminů vzniká přímo z anilinu, větší část se tvoří z primárně vznikajících alkylanilinů, které se do procesu vnášejí s recyklovaným nezreagovaným anilinem.

Problém zvýšení čistoty difenylaminu řeší předložený způsob výroby difenylaminu z anilinu v kapalné fázi za přítomnosti kyselých katalyzátorů při teplotě 300 až 350 °C, vyznačený tím, že se při zpracování reakční směsi rektifikací odstraňují produkty vedlejších reakcí vroucí mezi anilinem a difenylaminem a takto regenerovaný anilin se vrací do syntézy difenylaminu.

Alkylaniliny jako 2- a 4-toluidiny, 2- a 4-ethylaniliny, 2- a 4-isopropylaniliny se mnohem snáze separují od anilinu než příslušné alkyldifenylaminy od difenylaminu. Navíc se při postupu podle vynálezu oddělí i další vedlejší produkty obsažené v reakční směsi vroucí mezi anilinem a difenylaminem jako je chinolin, methylindol, methylnaftaleny aj. Separaci látek vroucích mezi anilinem a difenylaminem z recyklovaného anilinu je možno uskutečnit několika způsoby. V případě vsádkové rektifikace reakční směsi ze syntézy difenylaminu se po oddestilování převážné části anilinu jímá frakce bohatá na látky s vyšším bodem varu než má anilin nakonec destiluje čistý difenylamin. Obvykle se však reakční směs zpracovává kontinuální rektifikací. Způsob podle vynálezu je možno uskutečnit např. tak, že se mezi anilinovou a difenylaminovou kolonu umístí další kolona na odrektifikování alkylanilinů a jiných nečistot. Na této koloně se získá buď přímo odpadní směs vedlejších produktů chudá na anilin a difenylamin nebo se oddestiluje koncentrát nečistot, který se dodatečně zpracuje vsádkovou rektifikací na anilinovou frakci, frakci nečistot a difenylaminový zbytek; anilinová frakce a difenylaminový zbytek se vracejí do surové reakční směsi. Odpadní směs nečistot nepředstavuje více než 1 % počítáno na vyrobený anilin.

Způsob podle vynálezu se může s výhodou uplatnit jako modifikace vynálezu podle čs. AO 195 139, který zavádí mezi anilinovou

a difenylaminovou kolonu další kolonu avšak z jiných důvodů, přičemž neřeší odstraňování látek vroucích mezi anilinem a difenylaminem. Výhody obou vynálezů je možno účelně spojit.

Příklad

Reakční směs ze syntézy difenylaminu s použitím oxyfluoroboritanu amonného jako katalyzátoru při teplotě 330 °C obsahuje 20 % difenylaminu, 1 % látek vroucích výše než difenylamin a 0,1 % látek vroucích mezi anilinem a difenylaminem. Po vyprání katalyzátoru vodou se směs zpracuje kontinuální rektifikací. Na první koloně se odděluje voda, vařákový zbytek se nastřikuje na anilinovou kolonu pracující za tlaku 10 kPa, na níž se oddestiluje 95 až 98 % anilinu. Anilinová kolona má účinnost 4 až 8 teoretických pater a pracuje s refluxním poměrem 0,5. Difenylaminový koncentrát odcházející ze spodu anilinové kolony se nastřikuje na třetí kolonu pracující za tlaku 10 kPa, na níž se oddestiluje zbytek anilinu, dále látky vroucí mezi anilinem a difenylaminem a též malé množství difenylaminu. Kolona pracuje jen s ochuzovací částí a má 5 až 10 teoretických pater. Získaná frakce představuje 3 až 6 % hmot. z nastřikované surové směsi a obsahuje 90 % všech látek vroucích mezi anilinem a difenylaminem. V poslední čtvrté koloně /10 teoretických pater, refluxní poměr 0,5/ se za tlaku 4 kPa získá čistý difenylamin.

Koncentrát nečistot získaný na třetí koloně se zpracuje vsádkovou vakuovou rektifikací. První anilinová frakce a destilační zbytek se vracejí do surové reakční směsi, střední frakce obsahuje kromě nečistot 20 % anilinu a 10 % difenylaminu. Tato frakce se likviduje spalováním.

Při popsaném postupu je vratný anilin prakticky prostý výše vroucích příměsí a difenylamin získaný na čtvrté koloně obsahuje méně než 0,05 % alkyldifenylaminů a pod 0,1 % heterocyklických látek, jako akridinu a karbazolu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

234 691

Způsob výroby difenylaminu z anilinu v kapalné fázi za přítomnosti kyselých katalyzátorů při teplotě 300 až 350 °C a dělení reakční směsi rektifikací po předcházejícím oddělení katalyzátoru, za současného vracení anilinové frakce zpět do reakce, vyznačující se tím, že se z anilinové frakce před jejím vrácením oddělí produkty vedlejších reakcí vroucí mezi teplotou varu anilinu a difenylaminu.