

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

213338

(11)

(B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 31 03 78

(21) (PV 2083-78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 05 04 77
(P-197225) Polská lidová republika

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 08 84

(51) Int. Cl.³
C 07 C 87/54

(72)
Autor vynálezu

PARULSKA-SZMAJDA MARIANNA, SZMAJDA JERZY, GRZYWA EDWARD,
PERS BOGDAN, SIKORSKA ALINA, VARŠAVA, STRASZEWSKI JÓZEF,
JELENIA GÓRA, WILCZEK JERZY, ADAMCZYK-LECIEJEWSKA ZOFIE,
VARŠAVA, MIKICIUK LUCJAN, KOBYŁKA u VARŠAVY, ZYCHOWICZ
WIESŁAW, BYDGOSZCZ (PLR)

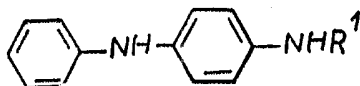
(73)
Majitel patentu

INSTYTUT PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO, VARŠAVA (PLR)

(54) Způsob výroby derivátů p-aminodifenylaminu

1

Vynález se týká způsobu výroby derivátů p-aminodifenylaminu obecného vzorce I,



(I),

kde

R¹ znamená uhlovodíkový zbytek se 3 až 6 atomy uhlíku, jednostupňovou reakcí 4-nitro- nebo 4-nitrozodifenylaminu s ketonem v plynném vodíku v přítomnosti katalyzátoru.

Způsoby výroby těchto sloučenin redukcí p-nitro- nebo p-nitrozodifenylaminu a následnou alkylací vzniklého p-aminodifenylaminu karbonylovými sloučeninami v přítomnosti vodíku a katalyzátorů, prováděné vsázkovými nepřetržitými postupy, jsou popsány v patentovém spisu USA č. 2 734 808, v britském patentovém spisu č. 760 315, v belgickém patentovém spisu č. 623 284, ve francouzském patentovém spisu č. 1 463 529, v československém patentovém spisu č. 119 336 a v polském patentovém spisu č. 58 572 a 63 933.

Nepřetržité způsoby výroby těchto sloučenin jsou popsány v patentových spisech:

2

britském č. 804 113, západoněmeckém č. 1 077 667 a francouzském č. 1 456 319.

Podle uvedeného britského patentu se reakce provádí v trubkovém reaktoru, v němž reakční produkty obíhají až v 85% množství.

Postupem podle uvedeného západoněmeckého patentu se reakce provádí v kolonách, v nichž se p-aminodifenylamin redukcí alkyduje při teplotě v rozmezí od 190 do 210 °C a za tlaku vodíku v rozmezí asi od 15 do 18 MPa, přičemž se do první kolony přivádí pouze část acetonu, zatímco jeho zbytek se přivádí do další kolony.

Podle uvedeného francouzského patentu se výrobní postup provádí ve třech kaskádovitě umístěných autoklávech, opatřených mechanickými rychloběžnými míchadly.

U známých vsázkových výrobních postupů se jako výchozí látky obvykle používá p-aminodifenylaminu, který se alkyduje za použití katalyzátorů typických pro tuto reakci.

Znamé nepřetržité postupy nejsou při malém objemu výroby hospodárné vzhledem ke složitosti zařízení nutného pro jejich provozování. Nadto při použití p-nitrozo- nebo p-nitrodifenylaminu je nepřetržitá syntéza alkylových derivátů složitá, protože redukční reakce probíhá rychle, zatímco alkylace

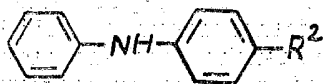
vzniklého aminu je mnohem pomalejší operací, pro níž je třeba zařízení značné velikosti. Až 85% recirkulace reakčních produktů, již se u některých způsobů používá, zvyšuje spotřebu energie a kromě toho vede k většímu opotřebení čerpadel, než je obvyklé, což je zaviněno použitím katalyzátorů, které jsou velmi často nanášeny na nosičích o veliké tvrdosti.

Kromě toho se výše uvedenými způsoby získávají deriváty p-aminodifenylaminu, které obsahují velké množství znečišťujících příměsí.

Podnětem k vynálezu byl úkol vypracovat takový způsob výroby derivátů p-aminodifenylaminu obecného vzorce I, jímž by se při jednostupňové reakci dosáhlo vysokého výtěžku čistého produktu a při němž by bylo zároveň možno použít reakčních složek technické čistoty.

Bylo zjištěno, že je možno dosáhnout vysoké produktivity při výrobě derivátů p-aminodifenylaminu jen nepatrně znečištěných p-aminodifenylaminem a současně snížit spotřebu katalyzátoru, jestliže se jako katalyzátor použije při reakci katalyzátoru niklového, který je směsí čerstvého katalyzátoru se znovu použitým neregenerovaným katalyzátorem, a který se před použitím vystaví účinku plynného vodíku při vyšší teplotě a vyšším tlaku v prostředí příslušného ketonu.

Předmětem vynálezu je proto způsob výroby derivátů p-aminodifenylaminu obecného vzorce I, kde R^1 má výše uvedený význam, reakcí sloučenin obecného vzorce II,



(II)

kde

R^2 znamená nitroskupinu nebo nitrozoskupinu, s ketony obsahujícími 3 až 6 atomů uhlíku za tlaku plynného vodíku a při zvýšené teplotě v přítomnosti katalyzátoru, kterýžto způsob se vyznačuje tím, že se použije niklového katalyzátoru, který je směsí čerstvého a již použitého neregenerovaného katalyzátoru v prostředí příslušného ketonu, přičemž se katalyzátor napřed podrobí působení teploty v rozmezí od 100 do 200 stupňů Celsia a plynného vodíku o tlaku v rozmezí od 1 do 12,237 MPa, načež se přidá sloučenina obecného vzorce II. Bez této úvodní fáze je průběh uvedené vlastní reakce znesnadněn. Spotřeba katalyzátoru je nižší přesto, že se jako výchozí látky používá silně znečištěného p-nitrodifenylaminu; tato skutečnost je velmi důležitá, poněvadž získání čistého p-nitrodifenylaminu je technologicky značně obtížné. Tato sloučenina se vysokou teplotou rozkládá a pro-

to je pro čištění destilací nutno použít vysokého vakua, nižšího než 267 Pa. I čištění uvedené sloučeniny překrystalováním je spojeno s obtíží, spočívající ve volbě vhodného rozpouštědla. Nečistoty p-nitrodifenylaminu se v tomto rozpouštědle při krystalizaci rozpouštějí. Ve snadno dostupných rozpouštědlech jsou jak p-nitrodifenylamin, tak doprovodné nečistoty stejně snadno rozpustné, nebo v případě, že nečistoty se v rozpouštědle nerozpouštějí, je i rozpustnost p-nitrodifenylaminu v rozpouštědle velmi malá a tím se krystalizace stává nehospodárnou.

Způsob podle vynálezu je blíže objasněn dále uvedenými příklady provedení.

Příklad 1

Pro alkylaci za současné redukce se použije technického p-nitrodifenylaminu, který obsahuje nečistoty v hmotnostním množství přibližně 10 %. Reakce se provádí v autoklávu o objemu 70 litrů, opatřeném mechanickým míchadlem a topným, popřípadě chladicím pláštěm a hadem. Do autoklávu se vnese čerstvý niklový katalyzátor v množství 0,37 kg, niklový katalyzátor recirkulovaný bez promytí v množství 2,0 kg a technický aceton v množství 9,0 kg. Autokláv se pak propláchne plynným dusíkem. Obsah autoklávu se míchá míchadlem otáčejícím se rychlostí 140 ot/min, přičemž se zahřívá na teplotu 100 °C. Současně se do autoklávu přivádí vodík, až tlak v autoklávu dosáhne 4,04 MPa. Pak se do autoklávu dávkovacím čerpadlem postupně přidá roztok 15 kg technického 4-nitrodifenylaminu ve 22 kg technického acetonu o teplotě 50 °C. Tlak v autoklávu se udržuje v rozmezí 3,5 až 4 MPa a teplota v rozmezí 138 až 148 °C. Celková doba reakce je 4 hodiny. Obsah autoklávu se pak ochladí na teplotu 40 °C, katalyzátor se oddělí od reakční směsi a těkavé reakční produkty se oddestilují, právě tak jako nadbytek acetonu, a to nejprve za atmosférického, pak za sníženého tlaku 24 kPa. Surový produkt se pak predestiluje za sníženého tlaku, čímž se získá 14,5 kg produktu, obsahujícího přibližně 94,5 % N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminu a méně než 1 % p-aminodifenylaminu.

Příklad 2

Jako v příkladu 1 se do autoklávu vnese čerstvý niklový katalyzátor v množství 0,37 kg, recirkulovaný katalyzátor v množství 2,0 kg a methylisobutylketon v množství 9,00 kg. Obsah autoklávu se pak zahřeje na teplotu 140 °C. Během míchání se připustí vodík do tlaku 5 MPa. Pak se dávkovacím čerpadlem postupně přidá roztok p-nitrodifenylaminu v methylisobutylketonu. Teplota se udržuje v rozmezí 135 až 150 °C a tlak v rozmezí 3 až 5 MPa. Po skončení reakce se nadbytek ketonu a ostatní těka-

vé složky oddestilují nejprve za atmosférického tlaku, zbytek pak za sníženého tlaku. Tím se získá 17,1 kg technického N-1,3-dimethylbutyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminu o složení přibližně 94,5 % žádaného produktu a méně než 1 % p-aminodifenylaminu.

Příklad 3

Do autoklávu se vnese přibližně 9 kg technického acetonu, 0,37 kg čerstvého niklového katalyzátoru a 2 kg použitého neregnerovaného katalyzátoru, načež se autokláv propláchne plynným dusíkem. Pak se autokláv naplní vodíkem až do tlaku 3,04 MPa, míchadlo se uvede do pohybu a obsah autoklávu se začne zahřívat. Při teplotě asi 130 °C se tlak vodíku upraví na 4,05 MPa. Poté se do autoklávu dávkovacím čerpadlem přidá roztok 15 kg technického 4-nitrózodifenylaminu (s obsahem nečistot přibližně 15 %, vztaženo na hmotnostní množství technického 4-nitrózodifenylaminu) ve 22 kg technického acetonu o teplotě 50 °C. Během přidání roztoku (přibližně 1 hodina) se tlak vodíku udržuje v rozmezí 3,55 až 4,5 MPa a teplota v rozmezí 138 až 148 °C.

Po vnesení celého množství uvedeného roztoku se tlak a teplota udržují v uvedených rozmezích po dobu přibližně 3 hodin. Po proběhnutí redukční a alkylační reakce se teplota sníží na přibližně 40 °C, katalyzátor se oddělí a nadbytek acetonu, jakož i těkavé reakční produkty se oddestilují, nejprve za atmosférického tlaku, pak za sníženého tlaku přibližně 24 kPa. Surový pro-

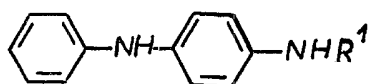
dukt se podrobí jednoduché vakuové destilaci, čímž se získá přibližně 15 kg produktu, obsahujícího isopropylový derivát 4-aminodifenylaminu v hmotnostním množství 94,5 % a stopové množství 4-aminodifenylaminu.

Příklad 4

V tomto příkladu se pro redukční alkylaci použije technického p-nitrodifenylaminu, obsahujícího 80 % čistého p-nitrodifenylaminu. Reakce se provádí v reaktoru opatřeném mechanickým míchadlem a dvojitým pláštěm a hadem pro zahřívání a chlazení. Do reaktoru se vnese čerstvý niklový katalyzátor v množství 4,5 g, použitý nepromytý niklový katalyzátor v množství 22,5 g a cyklohexanon v množství 345 ml. Reaktor se pak propláchne plynným dusíkem. Obsah reaktoru se promíchá, reaktor se naplní vodíkem a vše se zahřeje na teplotu 160 °C, čímž tlak vodíku dostoupí 4 MPa. Poté se do reaktoru dávkovacím čerpadlem postupně vnese technický p-nitrodifenylamin v množství 150 g, rozpuštěný ve 180 ml cyklohexanonu. Tlak v reaktoru se udržuje v rozmezí 3,5 až 4 MPa, teplota v rozmezí 160 až 170 °C. Celková doba reakce je 5 hodin. Pak se obsah reaktoru ochladí na teplotu 40 °C, katalyzátor se oddělí a těkavé produkty, jakož i nadbytek cyklohexanonu se oddestilují, zprvu za normálního, pak za sníženého tlaku. Ve výtěžku 95 %, vztaženo na použitý čistý p-nitrodifenylamin, se získá N-cyklohexyl-N'-fenyl-p-fenylendiamin.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

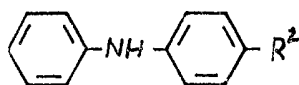
Způsob výroby derivátů p-aminodifenylaminu obecného vzorce I,



(I)

kde

R¹ znamená uhlovodíkový zbytek se 3 až 6 atomy uhlíku, reakcí sloučenin obecného vzorce II,



(II)

kde

R² znamená nitroskupinu nebo nitrózoskupinu, s ketony obsahujícími 3 až 6 atomů uhlíku za tlaku plynného vodíku a při zvýšené teplotě v přítomnosti katalyzátoru, vyznačující se tím, že se použije niklového katalyzátoru, který je směsí čerstvého a již použitého neregnerovaného katalyzátoru, směs katalyzátorů se v prostředí ketonu napřed podrobí působení teploty v rozmezí od 100 do 200 °C a plynného vodíku o tlaku v rozmezí od 1 do 12,237 MPa, načež se přidá sloučenina obecného vzorce II.