



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

253850

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 111/00

(22) Přihlášeno 13 08 86

(21) PV 5969-86

(40) Zveřejněno 16 04 87

(45) Vydáno 15 08 88

(75)
Autor vynálezu

PAŠEK JOSEF doc. ing. DrSc., PRAHA, DOLEŽEL PAVEL ing., BRATISLAVA,
HALOMI MILAN ing., BICEK DUŠAN ing., ŠALA,
JAROŠ ALOIS ing. CSc., BRATISLAVA, ŠKRADA DUŠAN ing., ŠALA,
PETRISKO MIROSLAV ing., PRAHA

(54) Způsob kontinuální výroby N-nitrosodifenylaminu

Způsob kontinuální výroby N-nitrosodifenylaminu nitrosací difenylaminu dusitanem alkalickým a kyselinou sírovou v prostředí vody a nepolárních rozpouštědel, jako jsou aromatické uhlovodíky, chloruhlovodíky aj. při 20 až 40 °C spočívá v tom, že se nitrosace provádí v sérii zapojených dvou intenzívně promíchávaných reaktorů, přičemž se difenylamin, nepolární rozpouštědlo a zředěná kyselina sírová zavádějí do prvního reaktoru a vodný roztok s 80 až 95% podílem dusitanu se zavádí do prvního reaktoru a 5 až 20% podíl z celkového množství dusitanu se přivádí do druhého reaktoru, přičemž celkový molární přebytek dusitanu je 5 až 20 % nad stechiometrii. N-nitrosodifenylamin je meziproduktem při výrobě 4-nitrosodifenylaminu a dále N-sec.alkyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminů, které slouží jako antiozonanty pro pryž.

Vynález se týká kontinuální nitrosace difenylaminu alkalickým dusitanem a kyselinou sírovou ve směsi vody a nepolárního rozpouštědla. N-nitrosodifenylamin je meziproduktem při výrobě 4-nitrosodifenylaminu a dále N-sec.alkyl-N'-fenyl-p-fenylendiaminů, které slouží jako antiozonanty pro pryž.

Nitrosace difenylaminu v prostředí vody a nepolárního rozpouštědla probíhá velmi rychle a s vysokým výtěžkem. Vzhledem k heterogennímu charakteru procesu má intenzita míchání velký vliv na reakční rychlost a na využití dusitanu (SSSR 614 094, 1975). Část dusitanu se v kyselině prostředí rozkládá na oxidy dusíku. Z hlediska dalšího zpracování roztoku N-nitrosodifenylaminu Fischerovým-Heppovým přesmykem na 4-nitrosodifenylamin je výhodné použít jako nepolární rozpouštědlo toluen (čs. AO 183 853, 1975). Jsou popsány i postupy s jinými rozpouštědly jako je chloroform (BIOS 986, str. 27), benzen (Jap. 3 620, 1952), chlorbenzen (čs. pat. 96 831) nebo i bez rozpouštědel (Fr. 1 376 067, US 2 419 718). Nitrosace difenylaminu bez rozpouštědla je však riskantní vzhledem k nízké termické stabilitě N-nitrosodifenylaminu.

V popise vynálezu k čs. autorskému osvědčení č. 183 853 se popisuje kontinuální způsob nitrosace difenylaminu v sérii dvou až čtyř reaktorů, přičemž se difenylamin, toluen a zředěná kyselina sírová zavádějí do prvního reaktoru a vodný roztok alkalického dusitanu do všech reaktorů s výjimkou posledního. Jestliže se použije kaskáda dvou intenzivně míchaných reaktorů, pak se všechny výchozí látky zavádějí do prvního reaktoru. Je známo, že druhý reaktor ve dvoučlenné kaskádě podle 183 853 nepřispívá k průběhu nitrosace, veškerý difenylamin musí zreagovat již v prvním reaktoru. Při požadavku minimálně 99% konverze difenylaminu a co nejnižšího přebytku dusitanu, probíhá nitrosace v prvním reaktoru v kineticky velmi nevýhodných podmínkách a obvykle vyžaduje větší přebytek dusitanu. Přebytečný dusitan se mění na nitrosní plyny, část konvertuje na kyselinu dusičnou. To má nepříznivý ekologický dopad. Kromě toho s rostoucím přebytkem dusitanu vzrůstá nebezpečí tvorby nitro- a dinitrodifenylaminů, které i v malé koncentraci vadí při dalším zpracování roztoku N-nitrosodifenylaminu na 4-aminodifenylamin.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby N-nitrosodifenylaminu nitrosací difenylaminu dusitanem alkalickým a kyselinou sírovou v prostředí vody a nepolárních rozpouštědel, jako jsou aromatické uhlovodíky, chloruhlovodíky a jiné při 20 až 40 °C podle vynálezu, jehož podstatou spočívá v tom, že se nitrosace provádí v sérii zapojených dvou intenzivně promíchávaných reaktorů, přičemž se difenylamin, nepolární rozpouštědlo a zředěná kyselina sírová zavádějí do prvního reaktoru a vodný roztok s 80 až 95% podílem dusitanu alkalického kovu se zavádí do prvního reaktoru a 5 až 20% podíl z celkového množství dusitanu se přivádí do druhého reaktoru, přičemž celkový molární přebytek dusitanu je 5 až 20 % nad stechiometrii.

Při postupu podle vynálezu se většina difenylaminu nitrosuje v prvním reaktoru, kde však je ještě dost vysoká koncentrace difenylaminu a tedy kineticky příznivé podmínky pro prakticky úplné využití dusitanu. Ve druhém reaktoru již reaguje jen asi 10 % z celkového množství difenylaminu a tento malý podíl může zreagovat i při nízké koncentraci klíčové složky. Díky tomu je možno pracovat s malým přebytkem dusitanu, s méně intenzivním mícháním než při zavádění všeho dusitanu do prvního reaktoru.

Při uspořádání podle vynálezu je přebytek dusitanu limitován přesností nástřiku jednotlivých proudů. I při použití dávkovacích čerpadel je třeba s ohledem na jisté oscilace nástřiku pracovat s přebytkem dusitanu alespoň 5 % nad stechiometrii.

Způsobem podle vynálezu se minimalizuje potřebný přebytek alkalického dusitanu a odpadá nebezpečí tvorby nitro- a dinitrodifenylaminu.

P ř í k l a d

Pro nitrosaci difenylaminu je použita kaskáda dvou reaktorů s příkonem míchadla 2 kW m⁻³, první reaktor má objem 4 m³, druhý 6 m³. Do prostoru míchadla prvního reaktoru je nástřikován 34% toluenový roztok difenylaminu, 25% kyselina sírová a 30% roztok dusitanu sodného. Nástřik

difenylaminu je 2 t/h. 90 % z celkového množství dusitanu je nástřikováno do prostoru míchadla prvního reaktoru, 10 % do druhého reaktoru. Teplota v obou reaktorech je udržována pomocí chladicí kapaliny na 28 až 30 °C. Molární poměry reagentů jsou difenylamin : dusitan : kyselina sírová = 1:1,1:0,58.

Směs přepadající ze druhého reaktoru se dělí na vodnou a organickou fázi. Organická fáze, tj. 39% toluenový roztok N-nitrosodifenylaminu je vhodná k přímému zpracování na 4-nitrosodifenylamin. Obsah nezreagovaného difenylaminu je 0,2 % hmot., obsah nitrolátek je nižší než 0,5 % hmot., počítáno na N-nitrosodifenylamin.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob kontinuální výroby N-nitrosodifenylaminu nitrosací difenylaminu dusitanem alkalickeho kovu a kyselinou sírovou v prostředí vody a nepolárních rozpouštědel, jako jsou například aromatické uhlovodíky, chloruhlovodíky při 20 až 40 °C vyznačený tím, že se nitrosace provádí v sérii zapojených dvou intenzívně promíchávaných reaktorů, přičemž se difenylamin, nepolární rozpouštědlo a zředěná kyselina sírová zavádějí do prvního reaktoru, vodný roztok s 80 až 95% podílem dusitanu se zavádí do prvního reaktoru a 5 až 20% podíl z celkového množství dusitanu se přivádí do druhého reaktoru, přičemž celkový molární přebytek dusitanu je 5 až 20 % nad stechiometrii.