



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218444

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 19 06 81
(21) (PV 4651-81)

(40) Zveřejněno 30 06 82

(45) Vydáno 15 03 85

(51) Int. Cl.³
C 07 C 87/54
C 07 C 85/11

(75)

Autor vynálezu

PAŠEK JOSEF doc. ing. CSc., JARKOVSKÝ LUBOR ing. CSc., PRAHA,
JAROŠ ALOIS ing., BRATISLAVA, TIBOR MAREK, ŠALA,
DLOUHÝ JIŘÍ ing., PRAHA

(54) Způsob výroby 4-aminodifenylaminu

1

Vynález se týká výroby 4-aminodifenylaminu, který se používá k přípravě N-alkyl-derivátů, významných antiozonantů pro pryž a jiné výrobky.

4-aminodifenylamin se připravuje redukcí 4-nitrosodifenylaminu sulfidy nebo katalytickou hydrogenací. K hydrogenaci se s výhodou používá roztok alkalické soli 4-nitrosodifenylaminu získaný alkalizováním reakční směsi z přesmyku N-nitrosodifenylaminu působením chlorovodíku v prostředí směsi nepolárního rozpouštědla s methanolem. Jako nepolární rozpouštědlo slouží chlorované uhlovodíky nebo aromatické uhlovodíky. Přitom se v reakční směsi obsažený hydrochlorid 4-nitrosodifenylaminu převede na vodný roztok alkalické soli 4-nitrosodifenylaminu a chloridu sodného nebo draselného a do vodné fáze přejde i methanol. Ve fázi nepolárního rozpouštědla zůstane nezreagovaný výchozí N-nitrosodifenylamin a vedlejší produkty vznikající při přesmyku. Vodná fáze obsahující 4-nitrosodifenylamin se hydrogenuje při 50 až 100 °C za přítomnosti katalyzátorů, nejčastěji na bázi Pd, Pt nebo Ni, event. za přídavku rozpouštědla. Z hydrogenátu se odfiltruje katalyzátor a oddělí se vrstva 4-aminodifenylaminu, resp. jeho roztoku, od vodné fáze obsahující methanol, chlorid a hydroxid sodný nebo draselný. Me-

2

thanol je možno z této směsi odrektifikovat a vrátit do procesu, zbytek představuje obtížný odpad. Tuto odpadní vodu tmavého zbarvení je možno zbavit většiny organických látek biologickým čištěním, která však vyžaduje neutralizaci volné alkálie kyselinou. Vyčištěná voda se vypouští do vodních toků, kam přináší velké množství solí. Vody odpadající z výroby 4-aminodifenylaminu vyžadují tedy nákladné čištění a zejména zvyšují solnost vodních toků.

Solnost odpadní vody je možno snížit vysrážením sodných iontů působením oxidu uhličitého, přičemž se vytvoří málo rozpustný hydrogenuhličitán sodný (autorské osvědčení č. 208 064). Tímto způsobem se však z vod odstraní jen asi 40 % solí.

Problematiku odpadních vod řeší způsob výroby 4-aminodifenylaminu přesmykem N-nitrosodifenylaminu působením chlorovodíku v prostředí směsi nepolárního rozpouštědla s methanolem, extrakcí vytvořeného 4-nitrosodifenylaminu z reakční směsi do roztoku hydroxidu sodného nebo draselného s následující katalytickou redukcí vodíkem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se z produktu hydrogenace oddělí 4-aminodifenylamin, odpaří se methanol a část vody a získá se roztok hydroxidu sodného nebo draselného o hmotnostní kon-

centraci 8 až 15 %, jehož hmotnostní koncentrace se zvýší na 15 až 23 % přidáním koncentrovaného roztoku nebo pevného hydroxidu sodného nebo draselného a použije se k extrakci 4-nitrosodifenylaminu z reakční směsi z přesmyku N-nitrosodifenylaminu, přičemž se vyloučí chlorid sodný nebo draselný, který se odfiltruje a promyje a získaný filtrát se rozdělí na vrstvu nepolárního rozpouštědla a vodnou vrstvu obsahující 4-nitrosodifenylamin, který se podrobí katalytické redukci.

Vynález řeší problém odpadních vod beze zbytku. Chlorid sodný nebo draselný se získá v krystalické formě vhodné k dalšímu použití. Čistota chloridu se zvýší promytím methanolem na filtru. Pokud to vyžaduje další aplikace, může se chlorid zbavit organických látek přežháním. Chlorid sodný je možno vrátit do elektrolýzy nebo využít k zimnímu posypu vozovek, chlorid draselný je zejména vhodný jako příměs do kombinovaných hnojiv.

Postup podle vynálezu šetří kyselinu potřebnou k neutralizaci volného hydroxidu, ale kromě toho se volný hydroxid znovu využije v procesu. Roztok sodné soli 4-nitrosodifenylaminu obsahuje obvykle 1,2 až 1,6 molu alkalického hydroxidu na 1 mol nitrosolátky, úspora je tedy značná.

Z hlediska postupu podle vynálezu není rozhodující, zda se použije hydroxid sodný nebo draselný. Chlorid draselný je sice v roztoku sodné soli 4-nitrosodifenylaminu méně rozpustný než chlorid sodný, obsah chloridů však nemá na průběh hydrogenace vliv. Hydroxid sodný je levnější než hydroxid draselný, získaný chlorid draselný má zase naopak větší hodnotu.

Při reakci hydrochloridu 4-nitrosodifenylaminu s hydroxidem vzniká reakční voda a další voda se do cyklu vnáší při použití roztoků hydroxidu sodného nebo draselného, které se obvykle dodávají o koncentraci kolem 40 % hmot. Něco vody může vnést do směsi eventuální promývání chloridů na filtru vodou. Všechnu tuto vodu je třeba z odpadní vody před její recyklací odstranit odpařením. Z vodné vrstvy oddělené z reakční směsi hydrogenace se nejprve oddělí methanol, který se vrátí do procesu přesmyku N-nitrosodifenylaminu, dále se oddestiluje příslušné bilanční množství vody, které představuje 500 až 800 kg na 1 t aminodifenylaminu při použití 40 % hmot. roztoku hydroxidu sodného, při aplikaci tuhých hydroxidů je vody méně.

Po odpaření vody se k roztoku přidá ekvivalentní množství alkalického hydroxidu, počítáno na množství chlorovodíku použitého v přesmyku s malým přebytkem na ztráty. Vzhledem k nákladům je nejvhodnější roztok hydroxidu o hmotnostní koncentraci 40 %, tak jak se získává při elektrolýze. Při použití bezvodého hydroxidu se oddestilovává z vráceného roztoku méně vody, v tuhé formě jsou však hydroxidy značně dražší.

Konečná koncentrace roztoku hydroxidu, který se použije ke zpracování reakční směsi z přesmyku N-nitrosodifenylaminu, je určena několika okolnostmi. Nejdůležitější omezující faktor je rozpustnost chloridu v roztoku příslušného hydroxidu, což je důležité především u draselné soli. Jinou okolností je koncentrace získané soli 4-nitrosodifenylaminu; pro hydrogenaci je vhodný obsah 17 až 22 % hmot. 4-nitrosodifenylaminu v roztoku. Z těchto omezení vyplývá konečná koncentrace 15 až 18 % hmot. NaOH a 15 až 20 % hmot. KOH.

Při totální recyklaci hydroxidů se v roztoku hromadí uhlíčitany. K jejich odstranění je možno část roztoku po odpaření methanolu z cyklu odejmout a zpracovat jako odpadní vodu. Postačí odstranění 10 % z celkového množství roztoku. S tím se odstraňuje i část kumulovaných organických látek. Jinou možností ke snížení koncentrace uhlíčitanů je dvoustupňový postup rozpouštění reakční směsi z přesmyku; nejprve se přidá regenerovaný roztok hydroxidu, přičemž se dosáhne přibližně neutrální reakce a oxid uhlíčitý unikne, potom se teprve přidá nový hydroxid.

Recyklaci roztoku hydroxidů se kumulují i organické látky. Část z nich se však zachytí při filtraci chloridu sodného nebo draselného, část organických látek se absorbuje na katalyzátoru a snižuje jeho aktivitu. Spotřeba katalyzátoru se ve srovnání se známým postupem bez recyklace roztoku hydroxidu zvýší o 10 až 30 %. Tato jediná nevýhoda je však ve srovnání s úsporou surovin a s dosahem v oblasti ekologie při postupu podle vynálezu málo významná.

Příklad 1 (srovnávací pokus)

Do 1000 g roztoku N-nitrosodifenylaminu (40 % hmot.) se za míchání při 23 °C vnese roztok 107 g HCl ve 293 g methanolu. Za 6 hodin je skončen přesmyk nitrosaminu na 4-nitrosodifenylamin a reakční směs se zalikalizuje roztokem 222 g NaOH v 1006 g vody při 25 °C. Po 30minutovém míchání se nechají rozdělit vrstvy, toluenová vrstva obsahuje 20 g smol a nezreagovaného nitrosaminu, do vodné fáze přejde 4-nitrosodifenylamin jako sodná sůl, dále chlorid sodný, přebytečný hydroxid a methanol.

Roztok sodné soli 4-nitrosodifenylaminu se hydrogenuje v autoklávu při tlaku 5 MPa a teplotě 60 až 80 °C za přídatku 1 g katalyzátoru 3 % Pd na aktivním uhlí a 400 ml toluenu. Hydrogenace je skončena za 30 minut. Z reakční směsi se odfiltruje katalyzátor a nechají se separovat fáze. Organická vrstva obsahuje surový 4-aminodifenylamin, ve vodné vrstvě je methanol, chlorid a hydroxid sodný a něco organických látek. Extrakcí malým množstvím toluenu se vodná vrstva zbaví zbytku 4-aminodifenylaminu a části jiných organických látek. Potom se na koloně oddestiluje methanol, zbytek je od-

padní voda obsahující 171 g NaCl a 105 g NaOH. Tuto vodu je možno po neutralizaci a dostatečném zředění vypouštět na biologické čištění.

Příklad 2

Z odpadní vody získané v příkladu 1 v množství 1335 g se oddestiluje 230 g vody a přidá se 118 g NaOH ve formě 40% roztoku. Takto získaná směs se po ochlazení použije k alkalizování reakční směsi přesmyku N-nitrosodifenylaminu podle příkladu 1. Vyloučený chlorid sodný se odfiltruje a promyje methanolem, filtrát se nechá rozdělit na toluenovou a vodnou fázi. Vodná fáze, tj. roztok sodné soli 4-nitrosodifenylaminu, se hydrogenuje za podmínek příkladu 1, přičemž se reakční doba prodlouží neznatelně.

Po třetím opakovaném vrácení roztoku NaOH se doba hydrogenace zvýší o 20 %.

Krystalický chlorid sodný obsahuje něco organických látek, kterých se může zbavit žiháním na vzduchu.

Příklad 3

Směs z přesmyku N-nitrosodifenylaminu podle příkladu 1 se alkalizuje roztokem 304 gramy KOH v 1270 g vody. Roztok draselné soli 4-nitrosodifenylaminu se hydrogenuje podle příkladu 1 a stejným způsobem se též zpracuje reakční směs. Získaná odpadní voda, celkem 1690 g, obsahuje 144 g KOH a 225 g KCl se destilací zbaví 300 g vody a přidá se 162 g KOH ve formě 40% roztoku. Takto získaný roztok se použije k alkalizování reakční směsi přesmyku N-nitrosodifenylaminu připravené podle příkladu 1. Vyloučený chlorid draselný se promyje malým množstvím methanolu a vody, filtrát se rozdělí na organickou a vodnou fázi. Vodná vrstva, tj. roztok draselné soli 4-nitrosodifenylaminu, se hydrogenuje jako v příkladu 1.

Krystalický chlorid draselný obsahuje malé množství organických látek a je vhodný jako takový nebo lépe po přežhánání pro přípravu kombinovaných hnojiv.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby 4-aminodifenylaminu přesmykem N-nitrosodifenylaminu působením chlorovodíku v prostředí směsi nepolárního rozpouštědla s methanolem, extrakcí vytvořeného 4-nitrosodifenylaminu z reakční směsi do roztoku hydroxidu sodného nebo draselného s následující katalytickou redukcí vodíkem, vyznačující se tím, že se z produktu hydrogenace oddělí 4-aminodifenylamin, odpaří se methanol a část vody a získá se roztok hydroxidu sodného nebo draselného o hmotnostní koncentraci 8 až 15

proc., jehož hmotnostní koncentrace se zvýší na 15 až 23 % přidáním koncentrovaného roztoku nebo pevného hydroxidu sodného nebo draselného a použije se k extrakci 4-nitrosodifenylaminu z reakční směsi z přesmyku N-nitrosodifenylaminu, přičemž se vyloučí chlorid sodný nebo draselný, který se odfiltruje a promyje, a získaný filtrát se rozdělí na vrstvu nepolárního rozpouštědla a vodnou vrstvu obsahující 4-nitrosodifenylamin, který se podrobí katalytické redukci.