



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211713

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C' 87/54

/22/ Přihlášeno 09 01 80
/21/ /PV 218-80/

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 01 83

(75)
Autor vynálezu

PAŠEK JOSEF doc. ing. CSc., PRAHA, MAŠEK JÁN ing., BRATISLAVA /ČSSR/,
NAUMOV SERGEJ NIKOLAJEVIČ, KEMEROVO /SSSR/

(54) Způsob výroby 4-aminodifenylaminu redukcí sodné soli 4-nitrozodifenylaminu

1

Vynález se týká způsobu výroby 4-aminodifenylaminu redukcí sodné soli 4-nitrozodifenylaminu.

4-aminodifenylamin slouží k přípravě N-alkylderivátů, které jsou důležitými antiozonanty pro pryž.

4-aminodifenylamin se vyrábí redukcí 4-nitrozodifenylaminu nebo 4-nitrodifenylaminu. 4-nitrozodifenylamin se připravuje obvykle přesmykem snadno přístupného N-nitrozodifenylaminu působením chlorovodíku v prostředí směsi alkoholu s málo polárním rozpouštědlem. Po skončení přesmyku se reakční směs rozpustí v přebytku vodného roztoku hydroxidu sodného. Získá se tak vodný roztok sodné soli 4-nitrozodifenylaminu obsahující dále přebytečný hydroxid sodný, chlorid sodný a protože se při přesmyku jako alkohol používá metanol, obsahuje získaný roztok i metanol. Větší část smolovitých vedlejších produktů vznikajících při přesmyku N-nitrozodifenylaminu zůstává rozpuštěna v nepolárním rozpouštědle, kterým bývá chloroform, trichlorethylen, chlorbenzen, benzen, toluen. Volný 4-nitrozodifenylamin se získá neutralizací roztoku sodné soli kyselinou, filtrací a sušením krystalické sraženiny. Vodně-metanolický roztok sodné soli 4-nitrozodifenylaminu se však obvykle přímo redukuje na 4-aminodifenylamin.

Je známa redukce 4-nitrozodifenylaminu ve formě sodné soli tetrasulfidem sodným (BIOS 986, str. 27). Rovněž je známa katalytická redukce 4-nitrozodifenylaminu vodíkem. Tento postup vyžaduje však drahý katalyzátor na bázi palladia nebo platiny a ve srovnání se sirnikovou redukcí i mnohem dražší zařízení. Hydrogenaci je možno katalyzovat i Raneyovým niklem, avšak za cenu jeho velmi vysoké koncentrace v reakční směsi, 10 až 40 % hmot. na výchozí látku. Vývoj hydrogenačního procesu je motivován především znečištěním odpadních

211713

vod při sirníkové redukci dalšími sodnými solemi, avšak i tak může být ekonomický jen při velmi vysokých objemech výroby. Většina výrobců zůstává stále při redukci 4-nitrozodifenylaminu disulfidem sodným, přičemž poměr S/Na bývá 1 až 1,25.

Uvedené nedostatky dosud známého stavu techniky v daném oboru odstraňuje způsob výroby 4-aminodifenylaminu redukcí roztoku sodné soli 4-nitrozodifenylaminu podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se redukce provádí polysulfidem amonným obecného vzorce $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$, kde n má hodnotu 1,8 až 2,5 a při molárním poměru $\text{NaOH}/4\text{-nitrozodifenylamin}$ 1,4 až 2,0 a molárním poměru $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n/4\text{-nitrozodifenylamin}$ 0,75 až 1,0, přičemž se z vodné fáze reakční směsi odstraňuje amoniak, výhodně vyvařením. Výhodné je, jestliže se k reakční směsi přidá nepolární rozpouštědlo, s výhodou benzen nebo toluen. Redukci je možno s úspěchem provádět kontinuálně ve 2 až 4 za sebou navzájem oddělených promíchávaných prostorech.

Sirník nebo polysulfid amonný se k redukcím nepoužívají, protože obvykle dávají horší výtěžek než polysulfid sodný. Při redukci 4-nitrozodifenylaminu ve formě sodné soli dává disulfid amonný stejně dobré výsledky jako disulfid sodný, tj. výtěžek surového aminu 99 % teorie.

Při redukci uvolněným hydroxidem sodným se vytěsňuje amoniak ze soli a při vyšší teplotě se dá kvantitativně vyvařit. Amonné ionty jsou v odpadních vodách též nežádoucí pro vysokou biologickou spotřebu kyslíku. Kromě toho, že se postupem podle vynálezu nevznášejí do odpadní vody další sodné ionty, má popsáný způsob ještě další výhody.

Při redukci uvolněný hydroxid sodný se musí v odpadních vodách neutralizovat, obvykle kyselinou sírovou, čímž vznikají další náklady. Při redukci disulfidem amonným zůstává po vyvaření amoniaku většina sodných iontů vázána jako thiosíran a na úpravu pH se spotřebuje jen málo kyseliny. Další výhodou je regenerace amoniaku. Sirník amonný se připravuje absorpcí sirovodíku obsaženého v různých plynech z odsíření uhlovodíků nebo syntézních plynů do vodného roztoku amoniaku a je dnes vlastně rafinérským odpadem. Hlavní náklady na jeho výrobu představuje amoniak, který se při redukci podle vynálezu plně regeneruje a může se vrátit do absorpce sirovodíku. Disulfid se získá rozpouštěním síry v roztoku sirníku amonného, který obvykle obsahuje 10 až 12 % hmot. síry. Redukce sodné soli nitrozodifenylaminu disulfidem amonným s regenerací amoniaku je tedy mnohem levnější než redukce disulfidem sodným.

Teplota tání surového 4-aminodifenylaminu vznikajícího při redukci je 62 až 70 °C, produkt se proto při redukci může nalepovat na zařízení. Průběh redukce se zlepšuje, jestliže se do reakční směsi přidá rozpouštědlo, které dobře rozpouští 4-aminodifenylamin, avšak je prakticky nerozpustné ve vodné fázi. I za nižších teplot 20 až 60 °C se získá dobře tekutý roztok 4-aminodifenylaminu v rozpouštědle. Vhodné vlastnosti má benzen nebo toluen v hmotnostním poměru k 4-aminodifenylaminu 0,5:1 až 2:1.

Způsob redukce sodné soli 4-nitrozodifenylaminu disulfidem amonným podle vynálezu lze provádět jak diskontinuálně, tak kontinuálně. V kontinuálním uspořádání se redukce provádí v sérii dvou až čtyř navzájem oddělených reakčních prostor opatřených míchadly, přičemž roztok sodné soli 4-nitrozodifenylaminu se uvádí do prvního reakčního prostoru a roztok disulfidu amonného do všech reakčních prostorů s výjimkou posledního. Reakčními prostory v sérii mohou být například kaskáda reakčních kotlů s míchadly, dále vertikální věž rozdělená na sekce nebo horizontální reaktor s přepážkami.

Úspěšný průběh redukce vyžaduje vhodné poměry reakčních komponent. Úplná redukce nitrozolátky a vysoký výtěžek se dosáhnou při poměru $\text{S}_n^{2-}/4\text{-nitrozodifenylamin}$ = 0,75 až 0,9, s výhodou 0,80 až 0,85. Složení redukčního činidla nemusí přesně odpovídat disulfidu, počet atomů síry n může být 1,8 až 2,5, avšak počet n = 2 až 2,1 je optimální. Jestliže se použije menší než uvedený poměr redukčního činidla k výchozí látce, obsahuje získaný amin značné množství síry, pokud je v polysulfidu málo síry, vznikají vedlejší produkty obsahující

síru. Vyvaření amoniaku z reakční směsi předpokládá, aby poměr $\text{NaOH}/\text{S}_n^{2-}$ byl 2 nebo jen nepatrně menší, což vyžaduje ve výchozí sodné soli 4-nitrozodifenylaminu poměr $\text{NaOH}/\text{nitrozolátka} = 1,4$ až 2, s výhodou 1,6 až 1,8. Tento poměr odpovídá podmínkám při výrobě 4-nitrozodifenylaminu.

Vynález blíže objasňují následující příklady konkrétního provedení.

P ř í k l a d 1

Do baňky opatřené míchadlem bylo nasazeno 1 615 g roztoku sodné soli 4-nitrozodifenylaminu s obsahem 15,7 % hmot. nitrozolátky a molárním poměrem $\text{NaOH}/\text{nitrozolátka} = 1,7$. Roztok dále obsahoval 15 % hmot. metanolu a 6 % hmot. NaCl . Ke směsi bylo přidáno 300 ml toluenu. Po vyhřátí na 45 °C byl při této teplotě po dobu 45 minut připouštěn roztok disulfidu amonného připravený rozpouštěním síry v roztoku sirníku amonného s obsahem 10,4 g síry na 100 ml roztoku; síry bylo přidáno přesně stechiometrické množství na disulfid. Molární poměr $\text{S}_n^{2-}/\text{nitrozolátka} = 0,847$. Po vnesení disulfidu byla směs zahřáta na 70 °C a nechána ještě 60 minut. Reakční směs byla za tepla filtrována, přičemž na filtru se zachytilo 0,027 g sraženiny. Po separaci vodné a toluenové fáze byl z organické fáze odpařen toluen, ke konci při teplotě 180 °C a vakua vodní vývěvy, a získáno tak 233,1 g surového aminu (99 % teorie) s teplotou tání 65 až 66 °C. Po vakuové rektifikaci za přísady 0,5 % hmot. NaOH se získal čistý 4-aminodifenylamin ve výtěžku 93 % teorie, který se snadno zpracoval katalytickou reduktivní alkylací s acetonem na N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenylendiamin.

Z vodné vrstvy byl pod zpětným chladičem vyvařen amoniak a nakonec byl na koloně oddestilován metanol, který obsahoval jen 1,5 % hmot. amoniaku. Část amoniaku odchází z reakční směsi již v průběhu redukce.

P ř í k l a d 2

Do prvního reaktoru kaskády 3 reaktorů opatřených míchadly, každý s užitným objemem 20 litrů, se nastříkuje roztok sodné soli nitrozodifenylaminu o koncentraci nitrozolátky 19 % hmot. s rychlostí 10 kg za hodinu. Do prvního a druhého reaktoru se nastříkuje rovným dílem roztok disulfidu amonného o stejném složení a ve stejném přebytku na nitrozolátku jako v příkladu 1. Do prvního reaktoru se nastříkují 2 litry benzenu za hodinu. V prvním reaktoru se udržuje teplota 40 až 50 °C, ve druhém 50 až 55 °C a ve třetím 60 °C. Ze třetího reaktoru přepadá směs do děličky, kde se oddělí benzenový roztok 4-aminodifenylaminu od vodné fáze. Odpařením benzenu se získá surový amin ve výtěžku 99 % teorie.

Z reaktorů se odvádí přes zpětný chladič amoniak, který se absorbuje ve vodě. Druhá část amoniaku se získá vařením vodné fáze na koloně pod totálním refluxem. Zbytková odpadní voda má pH = 9 až 10.

Koncentrací 4-nitrozodifenylaminu ve výchozím roztoku se v obou příkladech rozumí váha sraženiny získané okyselením 100 g roztoku sodné soli. Skutečný obsah čisté výchozí látky ve sraženině je 96 % hmot. Výtěžek destilovaného aminu v příkladu 1 v přepočtu na čistou výchozí látku je 97 %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby 4-aminodifenylaminu redukcí roztoku sodné soli 4-nitrozodifenylaminu, vyznačující se tím, že se redukce provádí polysulfidem amonným obecného vzorce $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$, kde n má hodnotu 1,8 až 2,5, při teplotě 20 až 80 °C a při molárním poměru $\text{NaOH}/4\text{-nitrozodifenylamin}$ ve výchozí sodné soli 1,4 až 2,0 a molárním poměru $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n/4\text{-nitrozodifenylamin}$ 0,75 až 1,0, přičemž se z vodní fáze reakční směsi odstraní amoniak, například vyvařením.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se k reakční směsi přidá nepolární rozpouštědlo, s výhodou benzen nebo toluen.

3. Způsob podle bodu 1 a 2, vyznačený tím, že se redukce provádí kontinuálně ve 2 až 4 navzájem oddělených a promíchávaných prostorech za sebou.