



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 15 10 79

(21) PV 6977-79

(40) Zverejnené 31 12 80

(45) Vydané 31 06 82

(11) 208 303
(B 1)

(51) Int. Cl.³ C 07 C 87/54

(75)
Autor vynálezu

UHLÁR JÁN ing., PRAŠICE
PETRO MILAN ing. CSc.,
CVENGROŠOVÁ ZUZANA ing. CSc.,
MRAVEC DUŠAN ing. CSc.,
HRUŠOVSKÝ MIKULÁŠ prof. dr. ing. DrSc., BRATISLAVA .
VALIGOVÁ MÁRIA, HUMENNÉ

(54)

Spôsob výroby difenylamínu

Spôsob výroby difenylamínu z anilínu katalyzovaný katalyzátorom obsahujúcim fluór a bór, pričom reakcia prebieha pri zvýšenej teplote a v prítomnosti vody. Finálny produkt je dôležitým medziproduktom výroby antioxidantu CD, ktorý je veľmi žiadaný v gumárenskom priemysle pri výrobe pneumatík.

Vynález sa zaoberá spôsobom prípravy difenylamínu kondenzáciou anilínu za prítomnosti zmesi látok obsahujúcich fluór a bór.

V nových postupech výroby difenylamínu z anilínu sa ako katalyzátory používajú väčšinou látky obsahujúce fluór a bór vo svojej molekule, napr. komplex anilínu alebo amoniaku s fluoridom boritým (NSR pat. spis 1 116 231). Podľa tohto postupu sa pri 300 °C bez odstraňovania amoniaku z reakčného systému za 8 hodín dosiahla 20 % konverzia anilínu na difenylamín. Podľa ďalšieho postupu sa difenylamín pripravuje z anilínu kondenzáciou za prítomnosti tetrafluoroboritanu amónneho, fluoridu boritého a jeho komplexov (USA pat. spis 3 071 619). Ďalší spôsob prípravy difenylamínu z anilínu používa ako katalyzátory látky všeobecného vzorca $R_1(OH)_2BF_2$ a $R_2O(BF_3)_4$, kde R_1 je amónium, alebo anilínium a R_2 je dvakrát anilínium, alebo dvakrát amónium alebo amónium a anilínium (NSR pat. spis 2 503 660). Nevýhoda použitia katalyzátora typu $R_2O(BF_3)_4$ spočíva v samotnej príprave zlúčeniny uvádzaného vzorca. Ako katalyzátor reakcie prípravy difenylamínu z anilínu sa používajú látky obsahujúce vo svojej molekule bór a fluór v atomárnom pomere 1 : 2 až 1 : 4 (NSR pat. spis 2 521 293). Podľa tohto postupu (NSR pat. spis 2 521 293) sa napríklad pracovalo pri teplote 330 °C tak, že sa na použitý anilín použilo 0,77 % hmot. tetrafluoroboritanu amónneho a 0,38 % hmot. vody. Vznikajúci amoniak sa počas reakcie odstraňoval a po 5 hodinách bol obsah difenylamínu v reakčnej zmesi 27 % hmot. Ak sa však použila kyselina tetrafluoroboritá, pripravená z kyseliny fluorovodíkovej a kyseliny boritej v množstve 1 % hmot., počítané na fluorid boritý, s prídavkom 1 % hmot. vody, pričom sa pracovalo za odpúšťania amoniaku, dosiahlo sa pri teplote 330 °C po 3 hodinách 20,5 % hmot. difenylamínu v reakčnej zmesi. Najnovší postup prípravy difenylamínu z anilínu (ZSSR pat. spis 547 224) používa sa ako katalyzátor chlorid hlinitý s prímiesou tetrafluoroboritanu amónneho v množstve 8 až 21 % hmot. Ak sa použil zmesný katalyzátor v uvádzanom pomere, dosiahli sa vyššie konverzie anilínu na difenylamín ako pri použití jednotlivých zložiek zmesi katalyzátora v čistom stave. Otáznou pri tomto katalyzátore zostáva korózia výrobného zariadenia spôsobená chloridom hlinitým.

Nevýhody známych spôsobov odstraňuje spôsob výroby difenylamínu kondenzáciou anilínu za prítomnosti látok obsahujúcich fluór a bór podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že sa ako katalyzátor použije sústava látok charakterizovaná obecným vzťahom



kde A je normálny alebo kyslý fluorid amónny a/alebo kyselina fluorovodíková,

B je kyselina trihydroboritá alebo kysličník boritý,

x, y sú celé reálne čísla volené tak, že atomárny pomer fluóru k bóru je väčší ako

4 a menší ako 6,

v množstve 0,1 až 6 % hmot., počítané na anilín a reakcia sa uskutočňuje pri teplote 270 až 400 °C, prípadne v prítomnosti vody v množstve do 6 % hmot., vzťahované na anilín.

Výhoda použitia vody spočíva v tom, že katalyzátor je vo vode dobre rozpustný. Prídaná voda sa z reakčného systému dá výhodne odstrániť pri teplotách nižších ako je teplota varu anilínu, alebo spolu s odstraňovaním amoniaku, alebo sa z reakčného systému nemu-

sí vôbec odstrániť, pretože nemá negatívny vplyv na konverziu anilínu na difenylamín.

Na priebeh procesu priaznivo pôsobí odstraňovanie amoniaku, čím sa v priaznivom smere posúva rovnováha pre tvorbu finálneho produktu. Proces môže byť vedený ako kontinuálny, alebo diskontinuálny, prípadne aj polokontinuálny, bez podstatného ovplyvnenia požiadaviek na pomer východzej látky a katalyzátora. Pracovný tlak v uzavretom systéme je hodnotou vyplývajúcou z koncentrácie jednotlivých zložiek reakčnej zmesi a pracovnej teploty, pričom odvedením niektorej komponenty, napr. amoniaku, možno ho v určitom rozmedzí ovplyvňovať.

Výhodou postupu podľa tohoto vynálezu je dobrá rozpustnosť pripravených katalyzátorov vo vode a vyššie konverzie anilínu na difenylamín ako pri použití tetrafluoroboritanu amónneho, alebo anilíniومتetrafluoroboritanu ako aj iných katalyzátorov na báze fluór a bór obsahujúcich zlúčenín pri tých istých reakčných podmienkach.

Ďalej uvedené príklady bližšie objasňujú podstatu vynálezu, avšak ho tým nijako neobmedzujú.

Príklad 1

Popisovaná výroba difenylamínu z anilínu sa uskutočňuje v autokláve typu ROTAMAG-100 opatrenom tlakovou nádobou 250 ml, elektrickým odporovým ohrevným telesom s automatickou reguláciou teploty s presnosťou ± 1 °C, zariadením na odber vzorky, meranie teploty a tlaku a vybaveným magnetickým miešadlom. Vznikajúci amoniak sa počas reakcie neodstraňuje.

K 100 g anilínu (1,073 mól) sa pridá 1 g tuhého katalyzátora, pripraveného z 1 mólu kyslého fluoridu amónneho, 1 mól kyseliny trihydroboritej a 2,33 mól 39 % hmot. vodného roztoku kyseliny fluorovodíkovej (celkový atomárny pomer fluóru k bôru je 4,33:1). Autokláv sa vytemperuje najskôr na teplotu 170 °C, pri ktorej sa odstráni prípadná voda z reakčného systému a ďalej na reakčnú teplotu 340 °C, pri ktorej prebieha reakcia počas 4 hodín. V stanovených časových intervaloch sa odoberajú vzorky a obsah difenylamínu sa stanoví plynovou chromatografiou.

Výsledky sú uvedené vždy v hmotnostných percentách vzťahované na reakčný produkt.

Reakčná doba (h)	Obsah difenylamínu (% hmot.)	Tlak (MPa)
2	18,8	3,15
3	23,9	3,25
4	29,4	3,30

Príklad 2

K násade východiskového anilínu ako v príklade 1 sa pridá 0,5 g katalyzátora pripraveného zo 6 mól kyslého fluoridu amónneho a 2 mól kyseliny trihydroboritej (atomárny pomer F : B = 6 : 1) pri reakčnej teplote 340 °C a zistí sa nasledovný obsah difenylamínu v reakčnej zmesi:

Reakčná doba (h)	Obsah difenylamínu (% hmot.)	Tlak (MPa)
2	7,6	2,70
3	11,2	2,80
4	14,8	3,05

Príklad 3

K rovnakej násade východiskového anilínu sa pridá 4 % hmot. katalyzátora pripraveného z 2 mól kyslého fluoridu amónneho a 1 mól kysličníka boritého, 3 mól vody a 4,66 mól 39 % kyseliny fluorovodíkovej (celkový atomárny pomer fluóru k bóru je 4,33 : 1). Pri reakčnej teplote 300 °C sa získajú nasledovné výsledky:

Reakčná doba (h)	Obsah difenylamínu (% hmot.)	Tlak (MPa)
2	15,2	1,89
3	19,7	2,01
4	25,8	2,15

Príklad 4

K navážke anilínu a pridanému množstvu katalyzátora ako v príklade 1 sa pridá 1 g ($5,55 \cdot 10^{-2}$ mól) vody. Pri teplote 350 °C sa získavajú nasledovné výsledky:

Reakčná doba (h)	Obsah difenylamínu (% hmot.)	Tlak (MPa)
2	23,8	3,31
3	28,5	3,42
4	36,2	3,61

Príklad 5

K navážke anilínu ako v príklade 1 sa pridá 1 g tuhého katalyzátora pripraveného z 1 móla fluoridu amónneho a 1 móla kyseliny trihydroboritej a 3,33 móla 39 % vodného roztoku kyseliny fluorovodíkovej (celkový atomárny pomer fluóru k bôru je 4,33 : 1). Pri teplote 320 °C sa zistí nasledovný obsah difenylamínu v reakčnej zmesi:

Reakčná doba (h)	Obsah difenylamínu (% hmot.)	Tlak (MPa)
2	17,9	2,40
3	23,1	2,58
4	28,5	2,63

Príklad 6

K navážke anilínu a katalyzátora ako v príklade 5 sa pridá 4 g vody. Pri teplote 320 °C sa získajú nasledovné výsledky:

Reakčná doba (h)	Obsah difenylamínu (% hmot.)	Tlak (MPa)
2	20,6	2,92
3	26,2	3,26
4	31,4	3,48

P R E D M E T V Ý N Á L E Z U

Spôsob výroby difenylamínu kondenzáciou anilínu za katalýzy látkami obsahujúcimi fluór a bôr, v y z n a ť u j ú c i s a t ý m, že sa ako katalyzátor použije sústava látok charakterizovaná obecným vzťahom

$$A_x + B_y,$$

kde A je normálny alebo kyslý fluorid amónny a/alebo kyselina fluorovodíková,

B je kyselina trihydroboritá alebo kysličník beritý,

x, y sú celé reálne čísla volené tak, že atomárny pomer fluóru k bôru je väčší ako 4 a menší ako 6,

v množstve 0,1 až 6 % hmot., počítané na anilín a reakcia sa uskutočňuje pri teplote 270 až 400 °C, prípadne v prítomnosti vody v množstve do 6 % hmot., vzťahované na anilín