



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

218720

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 87/54

(22) Prihlášené 30 07 80

(21) (PV 5324-80)

(40) Zverejnené 30 07 82

(45) Vydané 01 06 85

(75)

Autor vynálezu

MRAVEC DUŠAN doc. ing. CSc., BRATISLAVA, LICHVÁR PETER ing.,
TRENČIANSKÁ TEPLÁ, PETRO MILAN ing. CSc., BRATISLAVA,
UHLÁR JÁN ing., Šaľa,
CVENGROŠOVÁ ZUZANA ing. CSc., KAROLUS KAROL, BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby difenylamínu

Vynález sa týka spôsobu výroby difenylamínu z anilínu v kvapalnej fáze za prítomnosti katalytického systému, ktorý vznikne z hydrogénfluoridu amonného alebo fluoridu amonného a kyseliny boritej alebo kyslíčnika boritého priamo vo východiskovom anilíne, ktorý sa použije na výrobu difenylamínu.

Vynález sa týka spôsobu výroby difenylamínu z anilínu v kvapalnej fáze za prítomnosti katalytického systému, ktorý vznikne z hydrogenfluoridu amonného, alebo fluoridu amonného a kyseliny boritej, alebo kysličníka boritého.

V novších postupoch 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 tohoto postupu sa pri 300 °C bez odstraňovania amoniaku z reakčného systému za 8 hodín dosiahla 20%-ná konverzia anilínu na difenylamín. Podľa ďalšieho postupu sa difenylamín pripravuje z anilínu kondenzáciou za prítomnosti tetrafluoroboritanu amonného, 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 (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 atomátnom 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 % hmotnostných tetrafluoroboritanu amonného a 0,38 % hmotnostných vody. Vznikajúci amoniak sa počas reakcie odstraňoval a po 5 hodinách bol obsah difenylamínu v reakčnej zmesi 27 % hmotnostných. Ak sa však použila kyselina tetrafluoroboritá, pripravená z kyseliny fluorovodíkovej a kyseliny boritej v množstve 1 % hmotnostné, počítané na fluór boritý, s prídavkom 1 % hmotnostného vody, pričom sa pracovalo za odpúšťania amoniaku, dosiahlo sa pri teplote 330 °C po 3 hodinách 20,5 % hmotnostných difenylamínu v reakčnej zmesi. Najnovší postup prípravy difenylamínu z anilínu (ZSSR pat. spis 547 224) používa ako katalyzátor chlorid hlinitý s prímiesou tetrafluoroboritanu amonného v množstve 8 až 21 % hmotnostných. 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. Otázkou pri tomto katalyzátore zostáva korózia výrobného zariadenia spôsobovaná chloridom hlinitým.

Uvedené nedostatky sú odstránené u vynálezu popisujúceho spôsob výroby difenylamínu z anilínu za prítomnosti látok alebo zmesí obsahujúcich fluór alebo bór za prítomnosti vody, ktorého podstatou je to, že k anilínu vstupujúcemu do reakcie sa pridá hydrogenfluorid amonný alebo fluorid amonný a kyselina boritá alebo kysličník boritý tak, aby mólový pomer fluór/bór bol v rozsahu 0,04 až 2 alebo 4 až 30, pričom sa pracuje bez prítomnosti vody alebo za prítomnosti vody do

< 0,1 % hmotnostných, alebo v intervale od vyše 5 do 7 % hmotnostných, vzťahovaných na anilín, pri teplote 290 až 390 °C.

Výroba difenylamínu uvedeným spôsobom sa uskutočňuje ako proces kontinuálny alebo diskontinuálny, resp. polokontinuálny bez alebo s výhodou za odstraňovania reakciou vznikajúceho amoniaku.

Výhodou postupu podľa tohoto vynálezu je, že sa takto dosahujú vyššie konverzie anilínu na difenylamín v porovnaní s predchádzajúcimi postupmi, a to za kratší čas. Katalyzátor sa podľa navrhovaného postupu pripravuje priamo v anilíne, ktorý sa použije na prípravu difenylamínu, pričom vznikajúci katalyzátor je pomerne dobre rozpustný v reakčnej zmesi bez vody a veľmi dobre rozpustný vo vode. Výhodou je, že sa môže pracovať aj bez prídavku vody, čo vzhľadom na prítomnosť fluórových zlúčenín výrazne znižuje koróziu reaktora. Katalyzátor sa pripravuje z dostupných fluorových zlúčenín.

Ďalej uvedené príklady bližšie objasňujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Výroba difenylamínu z anilínu sa uskutočňuje v miešanom laboratórnom autokláve typu Rotamag 100, ktorý je opatrený tlakovou nádobou o obsahu 250 ml, elektrickým odporovým ohrevným telesom s meraním a reguláciou teploty, meraním tlaku, odberom vzoriek počas reakcie a miešadlom s magnetickým prevodom.

K 100 g anilínu (1,073 mól) sa pridá 1,63 g hydrogenfluoridu amonného – NH_4HF_2 – a 0,88 g kyseliny boritej (koncentrácia fluóru je 1,087 g a koncentrácia bóru je 0,154 g na násadu anilínu). (Mól. pomer F/B = 4,03 : 1). Reakcia sa uskutočňuje pri teplote 340 °C, tlaku 3,5 MPa po dobu 4 hodín. V stanovených časových intervaloch sa v odoberaných vzorkách stanovuje obsah difenylamínu plynovou chromatografiou. V nasledovnej tabuľke č. 1 je uvedená časová závislosť konverzie anilínu na difenylamín (a_{AD}).

Tabuľka č. 1

Reakčná doba (h)	a_{AD} (%)
0	6,8
0,5	15,8
1	21,7
1,5	24,4
2	26,4
3	30,4
4	32,9

Príklad 2

K 100 g anilínu sa pridá 2,1 g fluoridu amonného a 0,9 g kyseliny boritej, čo zodpovedá koncentrácii 1,08 g fluóru a 0,157 g bóru na 100 g anilínu (pomer F : B = 4,03 : 1). Reakcia tvorby anilínu sa uskutočňuje pri 340 °C, tlaku 2,0 MPa v zariadení

ako v príklade 1. Priebeh reakcie počas prvých 4 hodín je uvedený v nasledujúcej tabuľke č. 2 ako závislosť konverzie anilínu na difenylamín od reakčného času.

Tabuľka č. 2

Reakčná doba (h)	a _{AD} (%)
0	7,1
0,5	14,0
1	17,2
1,5	22,9
2,0	23,4
3,0	26,6
4	28,6

Príklad 3

Reakcia tvorby difenylamínu z anilínu sa uskutočňuje pri teplote 360 °C, tlaku 2,8 MPa v zariadení, ktoré je uvedené v príklade 1.

K 100 g anilínu sa pridá 3,27 g hydrogenfluoridu amónneho (0,057 mólu) a 0,99 g kyslíčnika boritého (0,014 mólu), čo zodpovedá koncentrácii fluóru 2,18 g a bóru 0,3 g na 100 g anilínu (mol. pomer F : B = 4,12 : 1). Vzorky surového reakčného produktu sa analyzovali na obsah difenylamínu plynovou chromatografiou a sú uvedené v tabuľke č. 3.

Tabuľka č. 3

Reakčná doba (h)	a _{AD} (%)
0	8,0
0,5	17,2
1	23,4
1,5	25,6
2,0	28,4
3,0	31,7
4	35,4

Príklad 4

K násade anilínu ako v príklade 1 sa pridá 3,27 g hydrogenfluoridu amónneho a 0,88 g kyseliny boritej, t. j. na 100 g východiskového anilínu sa pridalo 2,18 g fluóru a 0,154 g bóru (mol. pomer F : B = 8,08 : 1).

Reakcia sa uskutočňuje pri teplote 388 °C, tlaku 3,2 MPa v rovnakom zariadení ako v príklade 1, výsledky sú uvedené v tabuľke č. 4.

Tabuľka č. 4

Reakčná doba (h)	a _{AD} (%)
0	4
0,5	10,2
1	13,8
1,5	16,8
2	18,5
3	24,0
4	25,0

Príklad 5

218720

K 100 g anilínu sa pridá 0,45 g hydrogenfluoridu amónneho a 0,24 g kyseliny boritej, čo zodpovedá v katalytickom systéme koncentrácie fluóru 0,3 g a bóru 0,042 g vzťahovaná na 100 g anilínu (mol. pomer F : B = 4,05 : 1). Príprava difenylamínu sa uskutočňovala pri teplote 370 °C, tlaku 3,5 MPa. Vo vzorkách reakčnej zmesi sa stanovil obsah anilínu a difenylamínu plynovou chromatografiou. Časová závislosť konverzie anilínu na difenylamín je uvedená v tabuľke č. 5.

Tabuľka č. 5

Reakčná doba (h)	a _{AD} (%)
0	2
0,5	7
1	12
1,5	15
2	18
3	20
4	24
5	26

Príklad 6

K 100 g anilínu sa pridá 6 g hydrogenfluoridu amónneho (NH₄HF₂), 0,1 g kyseliny boritej a 6 g vody (mol. pomer F/B = 12 : 1). Príprava difenylamínu sa uskutočňuje pri teplote 310 °C po dobu 4 hodín. Vo vzorkách reakčnej zmesi sa stanovoval obsah anilínu a difenylamínu plynovou chromatografiou. Časová závislosť konverzie anilínu na difenylamín je v tabuľke č. 6.

Tabuľka č. 6

Reakčná doba (h)	a _{AD} (%)
0	3
1	11
2	20
3	22
4	26

Príklad 7

K 100 g anilínu sa pridalo 6 g hydrogenfluoridu amónneho 0,05 g kyseliny boritej (mol. pomer F/B = 22,2 : 1). Reakcia sa uskutočňovala bez prísady vody výsledky vo forme časovej závislosti tvorby difenylamínu sú uvedené v tab. 8.

Tabuľka č. 8

Reakčná doba (h)	a _{AD} (%)
0	5
1	15
2	23
3	27
4	29

Příklad 8

K 100 g anilínu sa pridalo 1,5 g kyseliny boritej a 0,5 g fluoridu amónneho (mol. pomer F/B = 1,13 : 1). Reakcia sa uskutočňovala pri teplote 350 °C po čas 4 hodín. Výsledky tvorby difenylamínu v závislosti od času sú uvedené v tab. č. 9.

Tabuľka č. 9

Reakčná doba (h)	a _{AD} (%)
0	3
1	12
2	17
3	23
4	25

Spôsobom výroby podľa vynálezu možno pripraviť difenylamín, jeden zo skupiny amínov, najčastejšie používaný ako medziprodukt pre výrobu gumárenských chemikálií.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby difenylamínu z anilínu za prítomnosti látok, alebo ich zmesí obsahujúcich fluór a bór a prípadne za prítomnosti vody pri zvýšenej teplote vyznačujúci sa tým, že k anilínu vstupujúce do reakcie sa pridá hydrogenfluorid amonný alebo fluorid amonný a kyselina boritá alebo

kyslíčnik boritý tak, aby mólový pomer fluór/bór bol v rozsahu 0,04 až 2 alebo 4 až 30, pričom sa pracuje bez prítomnosti vody alebo za prítomnosti vody do < 0,1 % hmotnostných alebo v intervale od > 5 do 7 % hmotnostných, vzťahovaných na anilín, pri teplote 290 až 390 °C.