(11) Číslo dokumentu :

ČESKÁ A SLOVENSKÁ FEDERATIVNÍ REPUBLIKA
(19)

PATENTOVÝ SPIS

277227

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.[5] :
C 07 C 263/10
C 07 C 263/20

(21) Číslo přihlášky : 2873-90

(22) Přihlášeno : 11.06.90

(30) Prioritní data :

(40) Zveřejněno : 15.01.92

(47) Uděleno : 26.10.92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 16.12.92

FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

(73) Majitel patentu : Východočeské chemické závody Synthesia s.p., Pardubice, CS

(72) Původce vynálezu : Sopuch Tomáš ing., Pardubice, CS;
Latinák Josef ing. CSc., Pardubice, CS;
Kotlán Josef ing., Pardubice, CS;
Formanová Soňa, Srch, CS;
Toman Jaromír ing. CSc., Pardubice, CS;
Kasal Jaroslav ing., Kojice, CS;
Čepický Miloš ing., Pardubice, CS

(54) Název vynálezu : Způsob získávání arylaminu z destilačních zbytků po destilaci nebo rektifikaci arylisokyanátů

(57) Anotace :

Destilační zbytek se podrobí rozkladu vodou při teplotě 120 až 300 °C, popřípadě za přítomnosti kyseliny nebo zásady a vzniklý arylamin se oddělí destilací nebo rektifikací.

Vynález se týká způsobu získávání arylaminu z destilačních zbytků po destilaci nebo rektifikaci arylisokyanátů.

Arylisokyanát se připravuje fosgenací arylaminu za vzniku arylkarbamoylchloridu a jeho rozkladem na rylisokyanát a chlorovodík. Příprava se provádí obvykle v organickém inertním rozpouštědle jako v toluenu, chlorbenzenu, xelenu, takže produktem je v první fázi roztok arylisokyanátu v organickém inertním rozpouštědle. Pro některá další použití arylisokyanátu v chemickém průmyslu je třeba provést destilaci nebo rektifikaci. Produktem destilace je roztok arylisokyanátu v organickém inertním rozpouštědle, produktem rektifikace je izolovaný arylisokyanát. Výhodou získání izolovaného nebo destilovaného arylisokyanátu je kromě zlepšené kvality arylisokyanátu odstranění malého množství reakčních odplynu, jako fosgenu a chlorovodíku, jejichž přítomnost v arylisokyanátu je pro některé aplikace nepřípustná. Nevýhodou přípravy destilovaného nebo rektifikovaného arylisokyanátu je poměrně nízký výtěžek, který bývá v laboratoři 85 až 95 % na nasazený arylisokyanát. Příčinou je vznik výšemolekulárních látek ve vařáku při provádění destilace nebo rektifikace za sníženého tlaku. V destilačním zbytku jsou dále obsaženy vedlejší látky vznikající při fosgenačních reakcích. Izolace a likvidace z hygienického hlediska velmi nepříjemných destilačních zbytků z destilace nebo rektifikace je náročná.

Uvedené nevýhody do značné míry odstraňuje způsob zpracování destilačních zbytků po destilaci nebo rektifikaci arylisokyanátu, připraveného fosgenací arylaminu podle tohoto vynálezu. Podstata spočívá v tom, že se destilační zbytek po destilaci nebo rektifikaci arylisokyanátu hydrolyzuje vodou, popřípadě vodným roztokem kyselin jako chlorovodíkové, sírové, fosforečné nebo zásad jako hydroxidu sodného, draselného, vápenatého, při teplotě 120 až 300 °C na arylamin.

Rozkladné reakce je nutno provádět v přítomnosti takového množství vody, které zajistí kvantitativní hydrolýzu organických látek, obsažených v destilačních zbytcích, na arylamin a oxid uhličitý. Maximální množství vody není kromě velikostí použitého reaktoru omezeno. Voda může být nasazena také ve formě sloučenin obsahujících vodu chemicky nebo krystalicky vázanou, například uhličitan sodný dekahydrát. Destilační zbytky lze nasazovat jako takové nebo ve směsi s inertním rozpouštědlem. Uvedeným postupem lze získat arylamin nejen z destilačních zbytků ze současné výroby, ale i z destilačních zbytků delší dobu skladovaných. Surový amin lze po odvodnění použít jako cennou surovinu v chemickém průmyslu, například opět pro přípravu arylisokyanátu. Daleko výhodnější je provést destilaci nebo rektifikaci surového arylaminu. Volbou podmínek rektifikace lze získat arylamin v rozdílné kvalitě v závislosti na požadavcích. Kvalitu získaného arylaminu ovlivňuje také kvalita výchozího arylaminu použitého pro přípravu arylaminu. Destilační zbytky z destilace nebo rektifikace arylaminu představují podstatně nižší množství, než původní zbytky z destilace nebo rektifikace arylisokyanátu. Reakční plyn tvořený převážně netoxickým oxidem uhličitým lze popřípadě zachytit například v absorpční koloně, zkrápěné roztokem hydroxidu sodného. Odpouštěním reakčního odplynu již během reakce lze dosáhnou

výrazného snížení tlaku během reakce. Odpadní vodu po získání surového arylaminu lze použít jako násadu do dalších operací. Pro bližší objasnění podstaty vynálezu uvádíme dále příklady provedení.

Příklad 1 - Příprava m-tolylisokyanátu a m-toluidinu

Z celkové násady 10 920 g 40% roztoku m-toluidinu v chlorbenzenu a 36 000 g 21% roztoku fosgenu bylo připraveno v kaskádě tří míchaných reakčních baněk s přepadem celkem 28 030 g 18,4% roztoku m-tolylisokyanátu v chlorbenzenu, tj. ve výtěžku 95 % teorie na m-toluidin. Příprava m-tolylisokyanátu byla provedena za následujících podmínek:

rychlost dávkování roztoku m-toluidinu	364 g/h
rychlost dávkování roztoku fosgenu	1 200 g/h
teplota v reakční baňce I (objem 0,25 l)	25 až 30 °C
teplota v reakční baňce II (objem 0,5 l)	80 až 85 °C
teplota v reakční baňce III (objem 6 l)	130 °C

V reakční baňce I byla reakční směs intenzívně míchána tak, aby byl zajištěn plynulý odtok reakční směsi. Reaktory I a II pracovaly kontinuálně. Po naplnění reakční baňky III bylo dávkování přerušeno a z reakční směsi byl oddestilován nadbytečný fosgen a část chlorbenzenu. Z připraveného roztoku m-tolylisokyanátu byl nejprve přes rektifikační kolonu o účinnosti 10 teoretických pater oddestilován při tlaku $1{,}33 \cdot 10^4$ Pa a teplotě 70 až 71 °C na hlavě kolony a refluxním poměru L/D 1:1 chlorbenzen. Po oddestilování frakce chlorbenzenu byl při tlaku $2{,}7 \cdot 10^3$ Pa a teplotě 83 °C a refluxním poměru L/D 3:1 oddestilován čistý m-tolylisokyanát. Rektifikace byla ukončena, když přestal destilovat m-tolylisokyanát. Po ukončení rektifikace a zavzdušnění aparatury byl z vařáku rektifikační kolony vypuštěn destilační zbytek. Celkem bylo získáno 4 540 g izolovaného m-tolylisokyanátu o obsahu 99,8 % a 889 g za horka tekutého, po ochlazení tuhého destilačního zbytku. Destilační zbytek z přípravy izolovaného m-tolylisokynátu byl převeden do tlakového reaktoru, kde bylo předtím již předloženo 1 600 g vody. Po uzavření reaktoru byla reakční směs vyhřáta na teplotu 185 °C, při které byla míchána 2,5 hodiny. Odpuštěním reakčních odplynů během reakce byl v reaktoru udržován tlak 2,5 MPa. Potom byla reakční směs rovnoměrně zchlazena na teplotu cca 20 °C. Po oddělení organické a vodné vrstvy v děličce bylo získáno celkem 954 g organické vrstvy obsahující ještě zbývající část neoddělené vody a 1 190 g vodné vrstvy, která byla použita jako násada do následujících pokusů. Surový arylamin - aminová vrstva byla nasazena do destilační baňky, z které byla přes kolonu o účinnosti 15 teoretických pater oddestilována nadbytečná voda a dále při tlaku $2{,}7 \cdot 10^3$ Pa a teplotě 100 °C na hlavě kolony a refluxním poměru cca 2:1, ke konci až 10:1, bylo získáno nejprve 15 g vlhkého destilačního předku a dále 585 g m-toluidinu s obsahem 99,7 %, při obsahu 0,2 % p-toluidinu a 0,30 % o-toluidinu. Dále bylo získáno 176 g kapalného, po ochlazení tuhého destilačního zbytku. Celkově bylo proto získáno z 4 368 g m-toluidinu, 4 540 g izolovaného

m-tolylisokyanátu a 585 g m-toluidinu, který byl použit opětovně pro přípravu dalších 606 g m-tolylisokyanátu.

Příklad 2 - Příprava izolovaného m-tolylisokyanátu a m-toluidinu

Postup přípravy byl obdobný jako v příkladu č. 1 s tím rozdílem, že ze získaného roztoku m-tolylisokynátu v chlorbenzenu byl na kontinuálně pracující vakuové odparce oddestilován roztok m-tolylisokyanátu v chlorbenzenu. Z tohoto roztoku byl na další kontinuálně pracující koloně o účinnosti 30 teoretických pater oddestilován chlorbenzen. Izolovaný m-tolylisokyanát byl získán kontinuálním odběrem z vařáku kolony.

Násada m-toluidinu (99,9%)	4 700 g
násada fosgenu (100%)	8 640 g
získáno izolovaného m-tolylisokyanátu	5 340 g
obsah m-tolylisokyanátu	99,9 %
získáno destilačních zbytků	510 g
násada vody do tlakového reaktoru	900 g
doba vyhřívání na teplotu 180 °C	1,5 h
doba expozice při teplotě 180 °C	1,5 h
maximální tlak v reaktoru	6,1 MPa
způsob oddělení vodné fáze	oddestilovaná při tlaku $8,0 . 10^3$ Pa
způsob získání čistého m-toluidinu	rektifikace při tlaku $2,7 . 10^3$ Pa
získáno čistého m-toluidinu o obsahu 99,8 %.	362 g

Příklad 3 - Příprava izolovaného m-tolylisokyanátu a m-toluidinu

K destilačnímu zbytku z rektifikace m-tolylisokyanátu v množství 883 g bylo přidáno 7 000 g vody a po provedení hydrolýzy byl vydestilován m-toluidin z reaktoru s vodní parou. Bylo získané 605 g m-toluidinu o obsahu 98,1 %.

Příklad 4 - Příprava izolovaného 3-chlor-4-tolylisokyanátu a 2-chlor-4-aminotoluenu

Z 1 000 g destilačních zbytků po rektifikaci 3-chlor-4-tolylisokyanátu a 500 g 10% roztoku hydroxidu sodného bylo hydrolýzou při teplotě 190 °C a tlaku 2,9 MPa v době trvání 3,5 hodin připraveno po následující rektifikaci surového 2-chlor-4-aminotoluenu 19 g destilačního předku obsahujícího převážně p-toluidin a dále 625 g 2-chlor-4-aminotoluenu s obsahem 99,7 %. Rektifikace byla provedena na koloně o účinnosti 10 teoretických pater při tlaku $3,3 . 10^3$ Pa a teplotě par na hlavě kolony 133 až 134 °C. Destilát byl odebírán při refluxním poměru L/D 5:1.

Kvalita získaného 2-chlor-4-aminotoluenu byla následující:

obsah 2-chlor-4-aminotoluenu diazotačně: 99,7 %
obsah p-toluidinu plynovou chromatografií: 0,2 %

teplota tuhnutí: 23 °C
obsah vody: stopy
Z 600 g takto získaného 2-chlor-4-aminotoluenu bylo dále připraveno 652 g 3-chlor-4-tolylisokyanátu ve formě 17,1% roztoku v chlorbenzenu.

Příklad 5 - Příprava m-toluidin z destilačních zbytků po m-tolylisokyanátu

Postup byl shodný jako v příkladu č. 1 s tím rozdílem, že rozklad destilačních zbytků byl proveden při teplotě 125 až 135 °C v přítomnosti 400 g chlorbenzenu a kyseliny chlorovodíkové. Doba expozice byla 49 hodin. Provedeno v ampulích. Celkově k 903 g destilačních zbytků bylo přidáno 1 600 g 10% kyseliny chlorovodíkové. Po hydrolýze a rektifikaci bylo celkem získáno 579 g m-toluidinu o obsahu 99,8 %.

Příklad 6 - Příprava izolovaného m-tolylisokyanátu a m-toluidinu

Rozklad destilačních zbytků byl proveden vyhřátím směsi vody a destilačních zbytků na teplotu 300 °C, při které byla reakční směs exponována 0,3 hodiny. Z 881 g destilačního zbytku bylo po hydrolýze a rektifikaci získáno 582 g hlavního podílu m-toluidinu o obsahu 99,9 %.

Příklad 7 - Příprava izolovaného m-tolylisokyanátu a m-toluidinu

Postup byl obdobný jako v příkladu č. 1 s tím rozdílem, že rozklad destilačních zbytků byl proveden 7 hodin při teplotě 160 až 170 °C. Z 899 g destilačních zbytků bylo po hydrolýze a prosté destilaci za sníženého tlaku získáno 598 g m-toluidinu s obsahem 98,7 %.

Příklad 8 - Příprava 4-isopropylfenylisokyanátu a 4-isopropylfenylaminu

Z 1 000 g 4-isopropylfenylaminu ve formě 30% roztoku v chlorbenzenu a 1 480 g fosgenu ve formě 20% roztoku v chlorbenzenu bylo připraveno celkem 1 146 g 100% 4-isopropylfenylisokyanátu ve formě 25% roztoku v chlorbenzenu.
Z uvedeného roztoku byl na vakuové odparce oddestilován 4-isopropylfenylisokyanát s chlorbenzenem. Bylo získáno celkem 1 031 g 100% 4-isopropylfenylisokyanátu ve formě 27,1% roztoku. Dále bylo získáno 165 g destilačního zbytku, který byl nasazen s vodou do autoklávu. Do autoklávu bylo dále nasazeno 20 g vody. Po uzavření autoklávu bylo uvedená směs vyhřáta na teplotu 190 °C, při které byla reakční směs míchána 0,5 hodin. Tlak v reaktoru byl v průběhu tepelně expozice udržován odpouštěním reakčním odplynů na hodnotě 2,9 MPa. Potom byla reakční směs postupně zchlazena na teplotu 20 °C. Z takto získaného surového 4-isopropylfenylaminu bylo po oddestilování vody při tlaku $5,33 . 10^3$ Pa a teplotě par na hlavě kolony o účinnosti 20 teoretických pater oddestilováno při refluxním poměru L/D 5:1 cca 10 g destilačního předku, který byl předložen jako násada do příštího pokusu přípravy 4-isopropylfenylaminu a dále 105 g 4-isopropylfenylaminu následující kvality o obsahu 99,8 %. Dále bylo získáno cca 20 g destilačního zbytku.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Způsob získávání arylaminu z destilačních zbytků po destilaci nebo rektifikaci arylisokyanátu, připraveného fosgenační technologií z arylaminu, vyznačující se tím, že se destilační zbytek po destilaci nebo rektifikaci arylisokyanátu hydrolyzuje vodou popřípadě vodným roztokem kyselin jako chlorovodíkové, sírové, fosforečné nebo zásad jako hydroxidu sodného, draselného, vápenatého při teplotě 120 až 300 °C na arylamin, který se následně přečistí destilací nebo rektifikací.

Konec dokumentu