



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207072 ✓

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 14 11 79

(21) (PV 7799-79)

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 10 83

(51) Int. Cl.³

CO 7 C 87/60

CO 7 C 87/54

(75)

Autor vynálezu

PAŠEK JOSEF doc. ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby 4-nitrozodifenylaminu přesmykem N-nitrozodifenylaminu

Vynález se týká způsobu výroby 4-nitrozodifenylaminu přesmykem N-nitrozodifenylaminu.

4-Nitrozodifenylamin se nejčastěji připravuje přesmykem N-nitrozodifenylaminu působením chlorovodíku. Rychlost a selektivita reakce závisí na reakčním prostředí. Pro průběh reakce je nezbytná přítomnost alifatického alkoholu a řada prací ukazuje, že optimálním reakčním prostředím je směs alkoholu s málo polárním rozpouštědlem, jako je chloroform, BIOS 986, str. 27, chlorbenzen, čs. patent č. 96 831, trichloretylen, jap. patent č. 7877 025, toluen, čs. patent č. AO 183 060, benzen, patent NSR. č. 2 211 341. Jako alkohol se nejlépe osvědčuje metanol, který je levný a snadno se regeneruje v bezvodé formě. Přesmyk N-nitrozodifenylaminu se uskutečňuje s molárním poměrem HCL/nitrozoderivát 1,3 až 10 a teplotě 15 až 40 °C, nejlépe 20 až 30 °C. Reakční směs, tj. suspenze hydrochloridu 4-nitrozodifenylaminu ve směsném rozpouštědle se obvykle rozpouští v přebytkovém roztoku hydroxidu sodného, přičemž se tvoří roztok sodné soli chinoidní formy 4-nitrozodifenylaminu a nezreagovaná výchozí látka a část vedlejších pryskyřičnatých produktů zůstanou rozpouštěny ve fázi nepolárního rozpouštědla.

Uskutečnění přesmyku N-nitrozodifenyla-

minu v diskontinuálním uspořádání nečiní obtíže a lze dosáhnout až 98 %ního výtěžku surového 4-nitrozodifenylaminu (produkt výsražený okyselením roztoku sodné soli), který obsahuje kolem 95 % žádané látky. Problematiku odvodu reakčního tepla při diskontinuálním přesmyku řeší vynález podle autor. osvědčení č. 192883. Kontinuální provedení se však setkává s řadou obtíží. Efektivní kinetický řád reakce má hodnotu 2,5 a přitom jedna z reakčních komponent musí zreagovat téměř úplně. Vysoký stupeň konverze a vysoký řád reakce vyžadují režim pístového toku, který se ve směsi vyžadující intenzivní míchání jen těžko zajišťuje. Proto se v čs. patentu č. AO 183 060 doporučuje kontinuální reakční systém až s osmi promíchávanými reaktory v kaskádě. V reakční směsi probíhají vedlejší a následné reakce, které snižují výtěžek a zhoršují kvalitu produktu. Vznikají především pryskyřičnaté látky, obsahující ve struktuře atomy chloru. Dosažení vysokého výtěžku přesmyku při vysoké konverzi výchozí látky je prakticky nemožné i proto, že i v kaskádě s velkým počtem mísičů režim neodpovídá pístovému toku pro nerovnoměrnou distribuci dob zdržení. Části roztoku, které mají kratší než průměrnou dobu zdržení nestačí proreagovat, částice s delší dobou zdržení se již částečně rozkládají. I v době

navržené kontinuální kaskádě reaktorů je výtěžek 4-nitrozodifenylaminu o 2 až 5 % nižší než ve vsádkovém reaktoru. Diskontinuální provedení přesmyku je ovšem pro velkovýrobu nevhodné.

Při kontinuálním uspořádání působí další potíže nalepování krystalků hydrochloridu 4-nitrozodifenylaminu na stěny reaktorů a přetoků mezi reaktory. Se zvyšujícím se počtem reaktorů v kaskádě pravděpodobnost ucpání vzrůstá. Snížení počtu členů kaskády a zlepšení distribuce dob zdržení pomocí větší rychlosti průtoku by se mohlo dosáhnout při přesmyku N-nitrozodifenylaminu s neúplnou konverzí, ovšem za předpokladu, že by se nezureagovaná výchozí látka vhodným způsobem využila. Řešení přesmyku s konverzí kolem 50 % navrhuje patent NSR č. 2 211 341, i když toto opatření není hlavním předmětem citovaného vynálezu. V popisu vynálezu je příklad přesmyku N-nitrozodifenylaminu ve směsi benzenu s metanolem s konverzí 47 % v jednom průtočném reaktoru. Reakční směs se rozpouští v přebytečném NaOH a benzenový roztok N-nitrozodifenylaminu se vrací do nitrozace difenylaminu; rozpustí se v něm příslušné množství difenylaminu, který se pak nitrozuje dusitanem a kyselinou sírovou a získaný roztok N-nitrozodifenylaminu se opět vrací do přesmyku. Tímto způsobem benzen neustále cirkuluje mezi nitrozací difenylaminu a přesmykem N-nitrozodifenylaminu aniž se prý po dlouhou dobu musí čistit destilací. Toto na první pohled velmi jednoduché schéma má však několik nedostatků. Totální recykláž benzenu bez jeho regenerace není možná, protože benzenová vrstva zbývající po vyjmutí 4-nitrozodifenylaminu a metanolu do roztoku hydroxidu sodného obsahuje nečistoty, které by se stálou recykláží kumulovaly. Již při nitrozaci difenylaminu vzniká asi 1 % hmot. vedlejších produktů, především 4-nitrodifenylaminu, který, jak jsme zjistili, se v průběhu přesmyku nemění a kvantitativně přechází do nepolární vrstvy oddělené po rozpouštění 4-nitrozodifenylaminu ve vodném roztoku hydroxidu sodného. Pryskyřičnaté látky vznikají při přesmyku N-nitrozodifenylaminu nejen následnými, ale částečně také bočnými reakcemi a proto nelze jejich vznik úplně potlačit snížením konverze výchozí látky. Tyto vedlejší produkty částečně přecházejí do roztoku sodné soli 4-nitrozodifenylaminu, část však zůstává v benzenové vrstvě. Při totální nebo téměř totální recykláži benzenové vrstvy se v ní nečistoty koncentrují a úměrně se zvyšuje i jejich koncentrace v roztoku sodné soli 4-nitrozodifenylaminu. Tím se likviduje rafinační úloha benzenu; při čistění vraceného benzenu destilací zůstává smolovitý zbytek, který jinak zhoršuje kvalitu sodné soli 4-nitrozodifenylaminu. Pryskyřice obsažené v roztoku sodné soli 4-nitrozodifenylaminu otravují katalyzátor při katalytické redukci nitrozolátky na amin. Recykláž nezureagovaného N-nitrozodifenylaminu v benzenové vrstvě zhoršuje také

kvalitu roztoku síranu sodného odpadajícího při nitrozaci difenylaminu, především jeho zbarvení. Z tohoto roztoku lze izolovat čistý síran sodný.

V patentu NSR č. 2 211 341 se uvádí, že z recyklované benzenové vrstvy je možno část rozpouštědla odejmout a regenerovat. Při konverzi kolem 50 % by však v destilačním zbytku spolu s nečistotami zůstalo značné množství výchozího N-nitrozodifenylaminu.

Postup popsany v patentu NSR č. 2 211 341 má ještě další nedostatky. Za podmínek uvedených v patentu přechází jistá část nezureagovaného N-nitrozodifenylaminu do roztoku sodné soli 4-nitrozodifenylaminu. Autoři hodnotí čistotu 4-nitrozodifenylaminu vysráženého z roztoku sodné soli jeho rozpustností v roztoku hydroxidu sodného a teplotou tání, což je nedostatečné. Produkt se nejlépe analyzuje chromatograficky po hydrogenaci na amin, přičemž N-nitrozodifenylamin se převede na difenylamin, který se snadno určuje. Při reprodukci popsaného postupu se objevuje v získaném 4-aminodifenylaminu 1 až 2 % hmot. difenylaminu, který se jen s obtížemi odstraňuje.

Hlavním předmětem citovaného patentu je omezení vzniku vedlejších produktů tím, že se pracuje za takových podmínek, při nichž se hydrochlorid 4-nitrozodifenylaminu nevylučuje z reakční směsi. Tvorbu pryskyřic údajně způsobuje pouze rozklad krystalického hydrochloridu. Rozpuštění hydrochloridu se docílí relativně vysokou koncentrací alkoholu ve směsném rozpouštědle a dále relativně nízkou koncentrací produktu ve směsi. Nízká koncentrace hydrochloridu 4-nitrozodifenylaminu se zajistí buď nízkou koncentrací výchozí látky v nasazené reakční směsi, nebo nízkým stupněm prореagování výchozího N-nitrozodifenylaminu. Kromě toho se pracuje s vysokým molárním poměrem chlorovodíku k N-nitrozodifenylaminu 2,9 až 5,7 a krátkou reakční dobou. Pokud se pracuje bez recykláže benzenové vrstvy, je výtěžek surového 4-nitrozodifenylaminu 88 až 93 %. Jak bylo uvedeno, lze získat za výhodných podmínek v diskontinuálním režimu až 98 % tní výtěžek, při použití surového N-nitrozodifenylaminu 96 % tní výtěžek při výborné kvalitě produktu a při molárním poměru chlorovodíku k N-nitrozodifenylaminu cca 1,5. Vysoká spotřeba chlorovodíku a tím vysoká spotřeba hydroxidu sodného na jeho neutralizaci a z toho dále vyplývající znečištění odpadních vod chloridem sodným je velkou nevýhodou postupu podle patentu NSR č. 2 211 341.

Uvedené nedostatky řeší způsob výroby 4-nitrozodifenylaminu přesmykem N-nitrozodifenylaminu působením chlorovodíku v prostředí metanolu a nepolárního rozpouštědla při 15 až 35 °C podle vynálezu, jehož podstatou je, že se N-nitrozodifenylamin podrobí kontinuálnímu přesmyku za přídavku chlorovodíku a metanolu až do konverze 75 až 90 %, vytvořený 4-nitrozodifenylamin se

z reakční směsi převede do roztoku hydroxidu sodného, roztok sodné soli 4-nitrozodifenylaminu se extrahuje nepolárním rozpouštědlem, extrakt se přidá k původní vrstvě nepolárního rozpouštědla, která se za vakua při teplotě 40 až 60 °C zahustí na koncentraci 20 až 45 % hmot. N-nitrozodifenylaminu a destilační zbytek, obsahující nezreagovaný N-nitrozodifenylamin se podrobí diskontinuálnímu přesmyku.

Reakce se provádí za objemového poměru metanol k nepolárnímu rozpouštědlu 50 : 50 až 20 : 80. V kontinuální části se pracuje s poněkud menším molárním poměrem chlorovodíku k N-nitrozodifenylaminu než v diskontinuálním a to v kontinuální části 1,25 až 1,50, v diskontinuální 1,35 až 1,60.

Způsobem přesmyku N-nitrozodifenylaminu podle vynálezu se účelně spojují výhody a odstraňují nevýhody jak diskontinuálního, tak kontinuálního postupu. Většina výchozí látky se zpracuje v kontinuálním procesu s jeho výhodami snadné automatizace a vysoké produktivity, přičemž nízká konverze a krátká doba zdržení zlepšuje selektivitu a snižuje nebezpečí nalepování krystalků hydrochloridu 4-nitrozodifenylaminu na stěny zařízení. V diskontinuální části procesu se zpracovává nejvýše 1/4 výchozí látky a rozsah této operace není tedy ani při značných objemech výroby velký. Tato část N-nitrozodifenylaminu zreaguje při jednotné optimální době zdržení s konverzí v rozsahu 97 až 99,5 %. Ve srovnání s normálním kontinuálním postupem je kombinovaný proces spolehlivější a dává až o 5 % vyšší výtěžek.

Navíc se v kontinuální části procesu může s výhodou použít menší počet reaktorů v kaskádě a to jeden až pět, nejlépe 2 až 3, zatímco v normálním kontinuálním uspořádání se doporučuje 5 až 8.

Na reakční směs z kontinuálního přesmyku se působí roztokem NaOH a ze získané směsi se separuje nepolární vrstva obsahující nezreagovaný výchozí N-nitrozodifenylamin a většinu nečistot a vodná vrstva, obsahující sodnou sůl 4-nitrozodifenylaminu, a dále metanol a chlorid sodný. Vodná vrstva obsahuje menší množství N-nitrozodifenylaminu, který se podle vynálezu odstraní extrakcí nepolárním rozpouštědlem, stejným jako bylo použito při přesmyku. Extrakci je možno provádět diskontinuálně nebo kontinuálně v jednom nebo několika stupních. Získaný zředěný roztok N-nitrozodifenylaminu se pak spojí s hlavní částí nezreagované výchozí látky obsažené v organické vrstvě. Ze spojených roztoků se vakuovou destilací při 40 až 60 °C oddělí rozpouštědlo. Při vyšší teplotě destilace se N-nitrozodifenylamin rozkládá. Při regeneraci rozpouštědla destilací je možno s výhodou využít způsobu podle vynálezu PV 7415—77. Koncentrace N-nitrozodifenylaminu v zahuštěném roztoku 20 až 45 % hmot. je výhodná pro provedení diskontinuálního přesmyku. V diskontinuálním stupni procesu zreaguje prakticky veškerá výchozí látka.

Reakční směs z diskontinuálního přesmyku se rozpustí v přebytkovém roztoku hydroxidu sodného a ze směsi se separuje vodná a organická vrstva. Vodná vrstva obsahující sodnou sůl 4-nitrozodifenylaminu se spojí s obdobným produktem z kontinuální operace a spolu se dále zpracují známými postupy. Buď se okyselením vyloučí a odfiltruje 4-nitrozodifenylamin, nebo se roztok soli redukuje na 4-aminodifenylamin. Získaný surový 4-aminodifenylamin obsahuje méně než 0,2 % hmot. difenylaminu a méně než 0,15 % hmot. chloru.

Organická vrstva z diskontinuální operace obsahuje pryskyřice a již jen málo N-nitrozodifenylaminu. Pokud je rozpouštědlo levné jako například toluen, může se vrstva přímo spalovat. Rozpouštědlo je ovšem možno regenerovat destilací a vrátit do procesu.

Příklad 1

Do laboratorní kaskády dvou skleněných reaktorů opatřených míchadlem, u níž každý reaktor má zádrž kapaliny 0,86 litrů, bylo nastříkáváno 0,41 litru za hodinu 41%ního toluenového roztoku N-nitrozodifenylaminu a 0,164 litru za hodinu 27%ního chlorovodíku v metanolu. Nastříkovaná množství odpovídají molárnímu poměru chlorovodík k N-nitrozodifenylaminu 1,38. Reakční směs vytékající z druhého reaktoru byla rozpuštěna v 0,44 litru za hodinu 17%ního hydroxidu sodného. V obou reaktorech přesmyku byla udržována teplota 22 až 24 °C, konverze výchozí látky byla 80 %.

Vodná fáze produktu byla extrahována protřepáním s toluenem v poměru 1 díl toluenu na 5 dílů vodného roztoku sodné soli 4-nitrozodifenylaminu a toluenový extrakt byl přidán k původní toluenové fázi. Spojené roztoky nezreagovaného N-nitrozodifenylaminu obsahující něco nečistot byly odpařeny za vakua při 50 °C na koncentraci 35 % hmot. a podrobeny diskontinuálnímu přesmyku za přídavku metanolického chlorovodíku v molárním poměru chlorovodík ku N-nitrozodifenylaminu 1,45. Diskontinuální část přesmyku byla uskutečněna při 23 °C po dobu 5 hod. a reakční směs byla rozpuštěna v 17 procentním roztoku hydroxidu sodného. Z obou částí procesu přesmyku byl získán surový 4-nitrozodifenylamin v 95%ním výtěžku počítáno na nasazený surový N-nitrozodifenylamin. Vzorek sodné soli 4-nitrozodifenylaminu byl hydrogenován za přídavku katalyzátoru paladia na aktivním uhlí za přídavku toluenu na 4-aminodifenylamin. Po odpaření toluenu z organické fáze hydrogenátu byl získán surový 4-aminodifenylamin s obsahem 0,1 % chloru a 0,1 % difenylaminu.

Příklad 2

Do kaskády čtyř smaltovaných reaktorů s celkovou zádrží 12 m³ bylo nastříkáváno 500 kg N-nitrozodifenylaminu ve formě 20%ního roztoku v trichloretylenu a 120 kg chlorovodíku ve formě 30%ního roztoku

v metanolu za hodinu. Reakční teplota při přesmyku se pohybovala mezi 20 a 26 °C a byla udržována chlazením solankou v plášti reaktorů. Reakční směs byla rozpouštěna v roztoku hydroxidu sodného a získaný vodný roztok sodné soli 4-nitrozodifenylaminu byl extrahován trichlorethylenem v poměru 1 díl rozpouštědla na 5 dílů roztoku. Extrakt byl smíchán s původní vrstvou trichlorethylenu z kontinuálního přesmyku, odpařen za vakua při 50 °C na 25%tní roztok, který byl podroben diskontinuální operaci přesmyku přidáním 30%ního roztoku chlorovodíku v metanolu, při molárním poměru chlorovodík ku

N-nitrozodifenylamin = 1,4 po dobu 5 hodin při 22 až 25 °C. Reakční směs z diskontinuální operace byla rozpouštěna v roztoku hydroxidu sodného a vodný roztok sodné soli 4-nitrozodifenylaminu byl přidán k produktu z kontinuálního stupně. Konverze N-nitrozodifenylaminu v kontinuálním stupni byla 82 %, celkový výtěžek surového 4-nitrozodifenylaminu (vysrážený z roztoku okyselením) je 95 %. Po redukci sodné soli 4-nitrozodifenylaminu na amin byl získán surový produkt s obsahem 0,08 % chloru a 0,1 % difenylaminu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby 4-nitrozodifenylaminu přesmykem N-nitrozodifenylaminu působením chlorovodíku v prostředí nepolárního rozpouštědla a metanolu, vyznačující se tím, že se N-nitrozodifenylamin podrobí nejprve kontinuálnímu přesmyku za přídatku chlorovodíku a metanolu až do konverze 75 až 90 %, vytvořený 4-nitrozodifenylamin se převede do přebytečného roztoku hydroxidu sodného, roztok sodné soli 4-nitrozodifenylaminu se oddělí od vrstvy nepolárního rozpouštědla a extrahuje se nepolárním rozpouštědlem, extrakt se přidá k původní vrstvě nepolárního rozpouštědla, která se za vakua a teploty 40

až 60 °C zahustí na koncentraci 20 až 45 % hmotnostních. N-nitrozodifenylaminu a destilační zbytek, obsahující nezreagovaný N-nitrozodifenylamin se podrobí diskontinuálnímu přesmyku, přičemž reakce se provádí za objemového poměru metanol k nepolárnímu rozpouštědlu 50 : 50 až 20 : 80 a za koncentrace 20 až 45 % hmotnostních. N-nitrozodifenylaminu v nepolárním rozpouštědle a kontinuální část reakce se uskutečňuje za molárního poměru HCl k N-nitrozodifenylaminu 1,25 až 1,50, v diskontinuální části 1,35 až 1,60.