



(51) МПК
C07C 211/51 (2006.01)
C07C 211/55 (2006.01)
C07C 209/16 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007147309/04, 18.12.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 18.12.2007

(45) Опубликовано: 27.07.2009 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2268878 C2, 27.01.2006. FR 2634198 A,
 19.01.1990. WO 2005/052050 A1, 09.06.2005. RU
 2293077 C1, 10.02.2007. SK 280711 B6,
 12.06.2000. SU 150521 A, 19.03.1965. SU 157693
 A, 26.08.1963. RU 2169137 C1, 20.06.2001.
 Л.А.Скрипко, В.Л.Тростянецкая и др.
 Получение N-(C₇-C₉)
 алкил-N'-фенил-п-фенилендиамин. -
 Химическая Промышленность, №3, 1985,
 с.18-20.

Адрес для переписки:

429952, Чувашская Республика, г.
 Новочебоксарск, ул. Промышленная, 101,
 ОАО "Химпром", управление
 собственностью

(72) Автор(ы):

**Винокуров Юрий Валентинович (RU),
 Филиппов Валерий Михайлович (RU),
 Кавун Семен Моисеевич (RU),
 Иванов Владимир Александрович (RU),
 Яскова Мария Сергеевна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Открытое акционерное общество
 "Химпром" (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ N-2-ЭТИЛГЕКСИЛ-N'-ФЕНИЛ-п-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу
 получения
 N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамин,
 который применяется в качестве
 антиоксиданта для полимеров алкилированием
 п-аминодифениламина алифатическими
 спиртами при температуре 170-235°C в
 присутствии гидроокиси калия с отгонкой

азеотропа спирта с водой через дефлегматор, в
 котором поддерживается температура
 90-110°C, возвратом сконденсированного
 горячего спирта в зону реакции, выделением
 целевого продукта из органического слоя
 после водной экстракции реакционной массы.
 Способ позволяет повысить качество продукта
 за счет уменьшения времени алкилирования. 2
 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 211/51 (2006.01)
C07C 211/55 (2006.01)
C07C 209/16 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007147309/04, 18.12.2007**

(24) Effective date for property rights:
18.12.2007

(45) Date of publication: **27.07.2009 Bull. 21**

Mail address:

**429952, Chuvashskaja Respublika, g.
Novocheboksarsk, ul. Promyshlennaja, 101, OAO
"Khimprom", upravlenie sobstvennost'ju**

(72) Inventor(s):

**Vinokurov Jurij Valentinovich (RU),
Filippov Valerij Mikhajlovich (RU),
Kavun Semen Moiseevich (RU),
Ivanov Vladimir Aleksandrovich (RU),
Jaskova Marija Sergeevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoje obshchestvo "Khimprom"
(RU)**

(54) METHOD OF OBTAINING N-2-ETHYLHEXYL-N'-PHENYL- π -PHENYLENEDIAMINE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to method of obtaining

N-2-ethylhexyl-N'-phenyl- π -phenylenediamine, which is used as antioxidant for polymers by alkylation of n-aminodiphenylamine with aliphatic alcohols at temperature 170-235°C in presence of potassium hydroxide with distillation of alcohol

azeotrope with water through refluxer, in which s temperature 90-110°C is supported, by return of condensed hot alcohol in reaction zone, by separating of target product from organic layer after water extraction of reaction mass.

EFFECT: increasing of product quality by reduction of alkylation time.

3 cl, 4 ex, 1 tbl

Изобретение относится к химической промышленности, в частности к технологии получения N-алкил-N'-фенил замещенных п-фенилендиамин (ПФДА), и может быть использовано в производстве антиоксидантов, основанных на ПФДА, для полимерных материалов.

Известны способы получения указанных соединений алкилированием п-аминодифениламина (ПАДА) алифатическими спиртами при повышенной температуре на катализаторе "Никель-Ренея" [1-8]. Общим недостатком этих способов является пожароопасность процесса, обусловленная пирофорностью Никеля Ренея и, соответственно, недостаточная технологичность.

Известен также способ, предусматривающий использование едкого кали в качестве катализатора и нейтрализацию реакционной массы по окончании алкилирования 25%-ным водным раствором серной кислоты [9].

К недостаткам данного способа относятся высокая энергоемкость и нетехнологичность, обусловленные затратами энергии на непрерывную отгонку из реакционной массы и циркуляцию в замкнутом цикле смеси паров спирта и азеотропа "спирт-вода". Для отделения спирта от указанной смеси и возвращения его в реактор требуются охлаждение смеси и последующий нагрев спирта.

Известен способ, включающий алкилирование п-аминодифениламина или п-фенилендиамин алифатическими спиртами C_5-C_{10} при температуре 240-260°C, в присутствии едкого кали, с одновременной отгонкой в процессе синтеза смеси паров спирта и азеотропа "спирт-вода" с использованием обогреваемого дефлегматора с температурой теплоносителя 115-125°C и возвращением сконденсировавшихся паров спирта в зону реакции через дефлегматор и нейтрализацией реакционной массы кристаллической щавелевой кислотой [10].

Недостатком указанного способа является высокая температура процесса (240-260°C), при которой из спиртов образуются побочные продукты - жирные кислоты (валериановая, капроновая, каприловая, 2-этилгексановая и др.), в результате чего молярное соотношение амин:спирт:катализатор нарушается и процесс замедляется. Для восстановления необходимого мольного соотношения реагентов и доведения реакции до конца приходится вводить в реакционную массу дополнительное количество спирта и катализатора. Избыток щавелевой кислоты, используемой в процессе согласно изобретению [10] для выделения целевых продуктов, участвует в побочных реакциях (связывает используемый едкий калий и тем самым ухудшает процесс), приводящих к образованию в реакционной массе свободных органических кислот, близко кипящих со спиртами. Вследствие этого отгоняемые в ходе реакции спирты содержат значительное количество кислот, близко кипящих со спиртами, и не могут быть повторно использованы в процессе без дополнительной очистки [11]. Кроме того, щавелевая кислота обладает высоким коррозионным действием, и при ее использовании на стадии нейтрализации реакционной массы при высокой температуре (120-140°C) возможен ее контакт с поверхностью эмалированного аппарата, что может вызвать его коррозию.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому изобретению является способ [11] - прототип, согласно которому алкилирование п-аминодифениламина алифатическими спиртами в присутствии едкого кали ведут при температуре 170-235°C, при этом азеотроп «спирт-вода» поступает в теплообменник, где конденсируются и сливаются в водоотделитель, откуда отделенный спирт пропускают через трубчатый пленочный испаритель, обогреваемый теплоносителем с температурой не ниже 175°C, и затем возвращают на

стадию алкилирования, а целевой продукт выделяют из органического слоя после водной экстракции реакционной массы.

В описании изобретения приведены примеры осуществления способа в полупромышленных реакторах типа пилотных установок объемом 1 м³.

Способ по прототипу, однако, имеет ряд недостатков:

- дополнительная операция нагрева в пленочном испарителе спирта, предварительно отделенного от воды азеотропа, и возвращение его в реактор вызывает дополнительные энергозатраты и усложняет процесс;

- при проведении процесса в промышленных реакторах, объем которых превышает 1 м³, отношение объема реакционной массы к площади ее поверхности приблизительно линейно увеличивается с увеличением диаметра реактора, при этом условия тепло- и массопередачи существенно ухудшаются, что увеличивает время завершения реакции алкилирования (в 5-6 раз для объема реактора 5 м³);

- из-за длительного времени завершения реакции алкилирования в реакционной массе накапливается большое количество побочных продуктов этой реакции в виде калиевых солей жирных кислот, сложных эфиров применяемых спиртов и образующихся в качестве побочного продукта жирных кислот, наряду с остаточным количеством КОН.

Задачей изобретения, таким образом, является снижение энергозатрат, сокращение времени реакции процесса и, за счет этого, уменьшение образования побочных продуктов и остаточного ПАДА.

Указанная задача решается тем, что при получении N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина алкилированием п-аминодифениламина алифатическими спиртами в присутствии гидроокиси калия при температуре 170-235°C, с отгонкой азеотропа спирта с водой, возвратом сконденсированного горячего спирта в зону реакции, выделением целевого продукта из органического слоя после водной экстракции реакционной массы, согласно предлагаемому изобретению, отгонку азеотропа спирта с водой осуществляют через дефлегматор, в котором поддерживается температура 90-110°C.

Кроме того, с целью предотвращения обратного поступления воды в реакционную массу и сокращения продолжительности стадии алкилирования возврат сконденсированного спирта в зону реакции осуществляют через обогреваемую колонну с насадкой или тарельчатую колонну. С целью дополнительного снижения энергозатрат колонна для возврата сконденсированного спирта в зону реакции обогревается парами, поступающими из реактора.

Выбор температурного предела 90-110°C в дефлегматоре обусловлен тем, что при увеличении температуры выше 110°C происходит снижение количества возвращаемого из дефлегматора спирта, а со снижением температуры ниже 90°C отгонка азеотропа "спирт-вода" затрудняется и происходит возврат воды в реактор, процесс алкилирования при этом резко замедляется.

При реализации предлагаемого способа достигается эффект, который выражается в повышении качества продукта за счет снижения содержания аминов в реакционной массе со стадии алкилирования до 0,5 мас.% при снижении времени реакции алкилирования.

Технический результат предлагаемого изобретения выражается в следующем:

- в более полной конверсии амина;
- в снижении удельного расхода спирта;
- в сокращении времени лимитирующей стадии - алкилирования амина спиртом;

- снижении удельных энергозатрат, связанных с отгонкой спирта из зоны реакции за счет сокращения времени лимитирующей стадии;

- в снижении содержания примесей и повышении качества целевого продукта.

Предлагаемое изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1

В промышленный реактор объемом 5 м³, снабженный мешалкой, дефлегматором, обратным холодильником, термометром и дозатором, загружают 2075 кг 2-этилгексанола (2500 дм³), реактор нагревают до 110°C и загружают 190 кг едкого кали, а затем 1210 кг расплава ПАДА.

Реакционную массу нагревают при перемешивании до 225°C с отгонкой азеотропа спирта и реакционной воды, выдерживая температуру в дефлегматоре 90-100°C.

Алкилирование ведут до одержания остаточного ПАДА в реакционной массе 0,5%. Общее время операции алкилирования составляет 25 часов.

Реакционную массу со стадии алкилирования давлением азота передают в реактор с рубашкой объемом 6,3 м³, снабженный мешалкой. В реактор предварительно добавляют 1400 л воды. Экстракцию 2-этилгексаноата калия (2-ЭГК) проводят при 90-100°C в течение одного часа. После завершения экстракции водный слой, содержащий 2-ЭГК, а также остатки непрореагировавшего едкого кали отделяют от органического слоя. Последний направляют на отгонку спирта под вакуумом и на выделение целевого продукта - N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина. Количество целевого продукта составляет 1939,9 кг, содержание остаточного ПАДА - 0,75%, выход на 100% ПАДА составляет 99,3%. Количество возвратного 2-этилгексанола составляет 737,9 кг, фактический расход 1254,1 кг, то есть 646,5 кг 2-этилгексанола на тонну продукта С8.

Пример 2

В 3-горлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, термометром, обогреваемым дефлегматором с нисходящим холодильником, аллонжем, приемником и тарельчатой колонной с числом тарелок 2, установленной между колбой и дефлегматором таким образом, что пары из реакционной массы обогревают колонну, загружают 121,0 (0,651 г-моль) технического 98,6% п-аминодифениламина (ПАДА), 199,2 г (1,51 г-моль) 99% 2-этилгексанола и 19,26 г (0,32 г-моль) 95% едкого кали.

В дефлегматоре с помощью теплоносителя (глицерин) поддерживают температуру 90-95°C, в холодильник подают холодную воду, реакционную массу нагревают в течение 3-3,5 часов до температуры 220-230°C. При достижении температуры 175-180°C начинается отгонка азеотропной смеси "спирт-вода", при этом основная масса 2-этилгексанола конденсируется в дефлегматоре и возвращается в реакционную колбу, а образующаяся в результате реакции вода в виде паров с 2-этилгексанолом поступает в холодильник, конденсируется и стекает в водоотделитель. Отделившийся спирт постоянно возвращается через тарельчатую колонну в реакционную массу. Продолжительность реакции составляет 5 часов. Общее количество отогнанной воды составляет 48 мл. Содержание в реакционной массе остаточного ПАДА 0,8%.

Выделение целевого продукта. В 3-горлую колбу емкостью 0,5 дм³, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 140 мл воды и приливают реакционную массу со стадии алкилирования (алкилат) с температурой 150-230°C. Температуру получаемой реакционной массы поддерживают в интервале 90-95°C при перемешивании в течение 30 минут, после чего ей дают отстояться 30 минут при этой

же температуре и при выключенной мешалке. При этом происходит разделение водного и органического слоев: верхний, органический, содержит 2-этилгексанол (2-ЭГС) и продукт алкилирования, нижний, водный, содержит калиевую соль 2-этилгексановой кислоты (2-ЭГК). Водный слой отделяют. Органический слой дополнительно промывают 140 мл воды, перемешивают в течение 30 минут при 90-95°C, дают отстояться в течение часа при этой температуре и при выключенной мешалке. После отгонки 2-ЭГС получают 193,9 г целевого продукта в виде маслянистой массы темно-коричневого цвета с содержанием п-аминодифениламина 1,3%, не содержащего дополнительных примесей (2-ЭГС, сложного эфира на основе 2-ЭГС и 2-ЭГК). Выход составил 98,7% в пересчете на п-аминодифениламин. Отогнанный 2-ЭГС со стадии алкилирования и со стадии выделения целевого продукта в количестве 81,39 г (40,9% от загруженного) возвращают на следующую операцию алкилирования.

Водный слой, представляющий собой водный раствор едкого кали и калиевой соли 2-этилгексановой кислоты, направляют на выделение 2-ЭГК.

Пример 3 сравнительный (по прототипу)

В 3-горлую колбу объемом 0,5 дм³, снабженную мешалкой, термометром, нисходящим холодильником (теплообменник), аллонжем и приемником, насадкой Дина-Старка (водоотделитель), обогреваемой до 170-180°C воронкой с рубашкой для подачи 2-ЭГС, загружают 130,3 г (0,7008 г-моль) ПАДА, 182,3 г (1,4025 г-моль) 99%-ной 2-ЭГС, 13,57 г (0,23018 г-моль) 95%-ной КОН. В рубашку обогреваемой воронки подают теплоноситель с температурой 180°C, в теплообменник - холодную воду. Массу в реакторе нагревают до 80-90°C и при перемешивании поднимают температуру до 228-230°C. Пары азеотропа "спирт-вода" начинают отгоняться при 180-185°C и поступают в холодильник, где конденсируются и сливаются в водоотделитель. В водоотделителе воду отделяют от 2-ЭГС. Органический слой с 2-ЭГС сливают в обогреваемую воронку, где 2-ЭГС нагревают до 175-180°C и постоянно возвращают в реактор. Процесс алкилирования ведут 8 часов. Содержание в реакционной массе остаточного ПАДА составляет 1,5%.

Реакционную массу охлаждают, в реактор загружают 210 мл воды и выдерживают при перемешивании 3 часа при температуре 98-102°C. Полученную массу отстаивают один час и разделяют. Из органического слоя после отгонки 2-ЭГС получают 206,5 г целевого продукта в виде маслянистой массы темно-коричневого цвета с содержанием остаточного п-аминодифениламина 2,5%. Выход в пересчете на 100% продукт - 97,2%. Расход 2-ЭГС - 0,883 кг на 1,0 кг продукта.

Пример 4

В реактор алкилирования объемом 5 м³ с рубашкой, снабженный мешалкой, дефлегматором, теплообменником, датчиком для определения температуры и колонной с насадкой с эффективным числом тарелок 2, установленной между реактором и дефлегматором таким образом, что она обогревается парами, поступающими из реактора, колонной с насадкой с эффективным числом тарелок 2, загружают 2075 кг 2-этилгексанола (2500 дм³), реактор нагревают до 110°C и загружают 190 кг едкого кали, а затем 1210 кг ПАДА.

Реакционную массу нагревают при перемешивании до 225°C, отгонку азеотропа спирта и реакционной воды ведут через дефлегматор, в котором поддерживают температуру 90-100°C, соответственно температура азеотропа на выходе из дефлегматора составляет 100-110°C. Процесс ведут до содержания ПАДА в реакционной массе 0,7%.

Общее время операции алкилирования (за счет лучшего отделения воды на колонне с насадкой) составляет 30 часов.

Выделение целевого продукта проводят как описано в примере 1. Получают 1950 кг продукта с содержанием остаточного ПАДА 1,05%. Выход продукта на 100% ПАДА - 99,0%. Расход 2-ЭГС - 635 кг на 1 т продукта.

Данные по приведенным примерам представлены в таблице.

Источники информации

1. Авт. св. СССР №150521, оп. БИ №8, 1965 г.

2. Авт. св. СССР №157693, оп. БИ №19, 1963 г.

3. Авт. св. СССР №159854, оп. БИ №2, 1964 г.

4. Авт. св. СССР №159855, оп. БИ №2, 1964 г.

5. Авт. св. СССР №163625, оп. 27.07.64 г., БИ №13.

6. Авт. св. СССР №163626, оп. 27.07.64 г., БИ №13.

7. Авт. св. СССР №164294, оп. 13.08.64 г., БИ № 15.

8. Авт. св. СССР №164295, оп. 13.08.64 г., БИ № 15.

9. Л.А.Скрипко, В.Л. Тростянецкая и др. Ж. "Химическая промышленность" №3, 1985 г., с. 18-20.

10. Патент RU №2169137, оп. 20.06.2001, МПК⁷ C07C 211/50, C07C 211/55, C07C 209/16.

11. Патент RU №2268878, оп. 27.01.2006, МПК (2006.01) C07C 211/51, C07C 211/55, C07C 209/16.

Таблица

| № п/п | Объем реактора, дм ³ | Температура в дефлегматоре, °С | Время реакции алкилирования, ч | Содержание амина в реакц. массе со стадии алкилир., % | Выход, % | Расход спирта на единицу продукции, кг/кг | Содержание амина в готовом продукте, % | Примечание |
|-------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|----------|---|--|------------------------------|
| 1 | 5000 | 90-100 | 25 | 0,5 | 99,3 | 0,635 | 0,75 | Возврат спирта через колонну |
| 2 | 0,5 | 90-95 | 5 | 0,8 | 98,7 | 0,61 | 1,3 | без колонны |
| 3 | 0,5 | Отс. | 8 | 1,5 | 97,2 | 0,88 | 2,5 | прототип |
| 4 | 5000 | 100-110 | 30 | 0,7 | 99,0 | 0,64 | 1,05 | возврат спирта через колонну |

Формула изобретения

1. Способ получения N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина алкилированием аминодифениламина алифатическими спиртами при температуре 170-235°C в присутствии гидроокиси калия с отгонкой азеотропа спирта с водой, возвратом сконденсированного горячего спирта в зону реакции, выделением целевого продукта из органического слоя после водной экстракции реакционной массы, отличающийся тем, что отгонку азеотропа спирта с водой осуществляют через дефлегматор, в котором поддерживается температура 90-110°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что возврат сконденсированного спирта в зону реакции осуществляют через обогреваемую колонну с насадкой или тарельчатую колонну.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что колонна для возврата сконденсированного спирта в зону реакции обогревается парами, поступающими из реактора.