



(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: 2004102364/04, 29.01.2004

(24) Дата начала действия патента: 29.01.2004

(45) Опубликовано: 27.01.2006 Бюл. № 03

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2169137 C1, 20.06.2001.
SU 164295 A, 18.08.1964.
US 5420354 A, 30.05.1995.

Адрес для переписки:

392031, г.Тамбов, ул. Советская, 191-а, ЗАО
"Промышленно-маркетинговая компания
"АЛВИ", Генеральному директору А.В.Аленкину

(72) Автор(ы):

Золотарев Владимир Валентинович (RU),
Сенько Александр Михайлович (RU),
Аленкин Алексей Витальевич (RU),
Балакин Валерий Семенович (RU),
Тростянецкая Валерия Львовна (RU)

(73) Патентообладатель(ли):

ЗАО "Промышленно-маркетинговая компания
"АЛВИ" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ N-АЛКИЛ-N'-ФЕНИЛ-П-ФЕНИЛЕНДИАМИНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения N-алкил-N'-фенил-п-фенилендиаминов взаимодействием аминодифениламина с алифатическими спиртами при температуре, равной 170-235°C, в присутствии гидроксида калия с отгонкой азеотропа и последующей конденсацией образующихся паров воды и спирта в

теплообменнике, отделением воды от спирта в водоотделителе, и возвращением отстоявшегося спирта в исходную реакционную массу через трубчатый пленочный испаритель, обогреваемый теплоносителем с температурой не ниже 175°C. Способ позволяет снизить время реакции и потери спирта, а также энергоемкость процесса за счет снижения температуры.



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: **2004102364/04, 29.01.2004**(24) Effective date for property rights: **29.01.2004**(45) Date of publication: **27.01.2006 Bull. 03**

Mail address:

**392031, g.Tambov, ul. Sovetskaja, 191-a, ZAO
"Promyshlenno-marketingovaja kompanija
"ALVI", General'nomu direktoru A.V.Alenkinu**

(72) Inventor(s):

**Zolotarev Vladimir Valentinovich (RU),
Sen'ko Aleksandr Mikhajlovich (RU),
Alenkin Aleksej Vital'evich (RU),
Balakin Valerij Semenovich (RU),
Trostjanetskaja Valerija L'vovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**ZAO "Promyshlenno-marketingovaja kompanija
"ALVI" (RU)**

(54) **METHOD FOR PREPARING N-ALKYL-N'-PHENYL-PARA-PHENYLENEDIAMINES**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to the improved method for preparing N-alkyl-N'-phenyl-p-phenylenediamines. Method involves interaction of aminodiphenylamine with aliphatic alcohols at temperature 170-235°C in the presence of potassium hydroxide by azeotrope distillation off and the following condensation of formed water and alcohol vapors in heat exchanger device,

separation of water from alcohol in water separator device and recovery settled alcohol to the parent reaction mass through tubular film vaporizer heated by a heat carrier with temperature 175°C, not below. Method provides diminishing the reaction time and losses of alcohol, and to reduce energy consumption in the process due to decreasing temperature.

EFFECT: improved preparing method.

5 ex

Изобретение относится к химической промышленности, в частности к технологии получения N-алкильных производных ароматических диаминов, используемых в качестве термостабилизаторов при получении и переработке различных классов высокомолекулярных соединений и смазочных материалов.

5 Известны способы получения указанных соединений алкилированием ароматических аминов спиртами в присутствии катализатора «Никель-Ренея». Основным недостатком данного способа является высокая пожароопасность данного процесса (1-8), а следовательно, недостаточная технологичность.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является способ по (9), предусматривающий использование в качестве катализатора гидроокиси калия и алифатических спиртов C₅-C₁₀ и обогреваемого дефлегматора с теплоносителем с температурой 115-125°C, через которую отгоняют азеотропную смесь «спирт-вода», с возвращением сконденсировавшихся паров спирта в зону реакции, а в качестве нейтрализующего агента используют кристаллическую щавелевую кислоту.

15 Описанный способ имеет ряд недостатков:

- использование обогреваемого дефлегматора не позволяет максимально удалить реакционную воду из зоны реакции, что приводит к увеличению продолжительности реакции в 20-30 раз при переходе от лабораторной установки к промышленной;

20 - увеличение продолжительности реакции и повышение температуры до 240-260°C приводит к образованию значительного количества побочно образующихся из спиртов кислот (валериановая, капроновая, каприловая, 2-этилгексановая и др.) и, как следствие, к нарушению молярного соотношения амин: спирт: катализатор и дополнительному замедлению процесса;

25 - для компенсации указанных потерь и доведения реакции до конца требуется дополнительное введение в реакционную массу как спиртов, так и катализатора;

30 - использование при выделении целевых продуктов в качестве нейтрализующего агента кристаллической щавелевой кислоты приводит к выделению в реакционной массе свободных органических кислот, близко кипящих со спиртами, вследствие чего обратные спирты содержат значительное количество кислот и не могут быть использованы в процессе без дополнительной очистки.

Задачей настоящего изобретения является разработка усовершенствованного способа получения N-алкил-N'-фенил-п-фенилендиаминов, позволяющего интенсифицировать процесс алкилирования п-аминодифениламина спиртами, обеспечивающего высокое качество целевых продуктов и легкость осуществления процесса в промышленных условиях.

35 Сущность предлагаемого изобретения заключается в том, что алкилирование п-фенилендиамина осуществляют взаимодействием алифатических спиртов и аминодифениламина в присутствии катализатора - гидроокиси калия - в интервале температур 170-235°C. В процессе синтеза отгоняется реакционная вода. При отгонке гетероазетропа «спирты-вода» с возвратом спиртов в реакционную массу поступает растворенная при температуре конденсации спиртов вода. Это приводит к снижению скорости реакции и увеличению количества образующихся побочных продуктов. Для предотвращения попадания воды в реакционную массу и использования загружаемых спиртов в полном объеме предлагается использовать трубчатый пленочный испаритель, обогреваемый теплоносителем с температурой не ниже 175°C

Технический результат от реализации предлагаемого способа:

- сокращение времени реакции в 3-4 раза по сравнению с известным способом;

- сокращение потерь спирта на образование кислоты;

50 - снижение максимальной температуры процесса до 235°C, что снижает энергоемкость процесса и повышает его технологичность.

Пример 1. Получение N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина.

В реактор вместимостью 1 м³, снабженный мешалкой, теплообменником и водоотделителем типа насадки Дина-Старка, загружают 266,7 кг (1,4 кг-мол) 96,7% п-

аминодифениламина, 364,6 кг (2,8 кг-мол) 99% 2-этилгексанола и 27,4 кг (0,46 кг-мол) 94,1% едкого кали.

5 Реактор нагревают до температуры 80-90°C, включают мешалку, в теплообменник подают холодную воду и продолжают нагрев реактора до температуры 228-230°C. При температуре реакционной массы 183-190°C начинается взаимодействие п-аминодифениламина с 2-этилгексанолом, при котором выделяется вода. Пары воды и 2-этилгексанола поступают в теплообменник, где конденсируются и сливаются в водоотделитель. В водоотделителе происходит разделение 2-этилгексанола и воды. Верхний слой - 2-этилгексанол - с температурой 120-140°C постоянно возвращается в реактор. Реакцию ведут в течение 36-40 часов до прекращения отгонки воды и массовой доли исходного п-аминодифениламина не более 2,5%.

10 Затем реакционную массу охлаждают, в реактор загружают 420 л воды и выдерживают при перемешивании при температуре 98-102°C 3 часа. По окончании выдержки реакционную массу отстаивают 1 час и разделяют. Нижний слой, представляющий собой водный раствор едкого кали и калиевой соли 2-этилгексановой кислоты, направляют на выделение 2-этилгексановой кислоты. Из органического слоя, представляющего собой раствор N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамин в 2-этилгексанол, при температуре 220-230°C и вакууме 0,09 МПа отгоняют избыточный 2-этилгексанол, который без дополнительной очистки используют в последующих синтезах N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамин.

20 Получают 429,5 кг технического N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамин в виде подвижной маслянистой жидкости темно-коричневого цвета с массовой долей п-аминодифениламина 1,0%. Выход в пересчете на 100% продукт составляет 99,0% от теории, считая на п-аминодифениламин.

25 Пример 2. Получение N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамин.

В реактор вместимостью 1 м³, снабженный мешалкой, теплообменником, водоотделителем типа насадки Дина-Старка и трубчатым пленочным испарителем, загружают 266,7 кг (1,4 кг-мол) 96,7% п-аминодифениламина, 364,6 кг (2,8 кг-мол) 99% 2-этилгексанола и 27,4 кг (0,46 кг-мол) 94,1% едкого кали.

30 Реактор нагревают до температуры 80-90°C, включают мешалку, в теплообменник подают холодную воду, в трубчатый пленочный испаритель теплоноситель с температурой не ниже 175°C и продолжают нагрев реактора до температуры 228-230°C. При температуре реакционной массы 183-190°C начинается взаимодействие п-аминодифениламина с 2-этилгексанолом, при котором выделяется вода. Пары воды и 2-этилгексанола поступают в теплообменник, где конденсируются и сливаются в водоотделитель. В водоотделителе происходит разделение 2-этилгексанола и воды. Воду сливают, а отстоявшийся 2-этилгексанол пропускают через трубчатый пленочный испаритель, где он подогревается до температуры 170-180°C, и постоянно возвращается в реактор.

35 Реакцию ведут 20-23 часа до прекращения отгонки воды и массовой доли исходного п-аминодифениламина не более 2,5%.

Далее выделение, как в примере 1.

40 Получают 434,7 кг технического продукта N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамин в виде подвижной маслянистой жидкости темно-коричневого цвета с массовой долей п-аминодифениламина 0,6%. Выход в пересчете на 100%-ный продукт составляет 99,5% от теории, считая на п-аминодифениламин.

Пример 3.

45 В условиях примера 2 из 266,7 кг (1,4 кг-мол) 96,7% п-аминодифениламина, 370,1 кг (2,8 кг-мол) 98,5% обратного 2-этилгексанола и 27,7 кг (0,46 кг-мол) 94,1% едкого кали получают 433,9 кг технического N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамин в виде подвижной маслянистой жидкости темно-коричневого цвета с массовой долей п-аминодифениламина 0,9%. Выход в пересчете на 100%-ный продукт составляет 98,8% от теории, считая на п-аминодифениламин.

Пример 4. Получение N-(C₇-C₉)-алкил-N'-фенил-п-фенилендиамин.

В условиях примера 2 из 266,7 кг (1,4 кг-мол) 96,7% п-аминодифениламина, 364,6 кг (2,8 кг-мол) смеси жирных спиртов фракции C₇-C₉, 27,4 кг (0,46 кг-мол) 94,1% едкого кали получают 482,9 кг технического N-(C₇-C₉)-алкил-N'-фенил-п-фенилендиамин в виде вязкой маслянистой жидкости темно-коричневого цвета, кристаллизующейся при старении, с массовой долей п-аминодифениламина 0,62%. Выход в пересчете на 100%-ный продукт составляет 99,1% от теории, считая на п-аминодифениламин.

Пример 5. Получение N-(C₈-C₁₀)-алкил-N'-фенил-п-фенилендиамин.

В условиях примера 2 из 266,7 кг (1,4 кг-мол) 96,7% п-аминодифениламина, 412,0 кг (2,8 кг-мол) 98% смеси жирных спиртов фракции C₈-C₁₀, 27,4 кг (0,46 кг-мол) 94,1% едкого кали получают 451,4 кг технического N-(C₈-C₁₀)-алкил-N'-фенил-п-фенилендиамин в виде вязкой маслянистой жидкости темно-коричневого цвета, кристаллизующейся при старении, с массовой долей п-аминодифениламина 0,5%. Выход в пересчете на 100%-ный продукт составляет 99,3% от теории, считая на п-аминодифениламин.

Источники информации

1. АС СССР №150521, класс С 07 f; 12q, 5, з. 25.12.61, оп. БИ №8 за 1965 г.
2. АС СССР №157693, класс С 07 с; 12q, 1.02, з. 23.04.62, оп. БИ №19, 1963 г.
3. АС СССР №159854, класс С 07 с; 12q, 5, з. 04.07.62; оп. БИ №2, 1964 г.
4. АС СССР №159855, класс 12q, 5; С 07 с, з. 04.07.62; оп. БИ №2, 1964 г.
5. АС СССР №163625, класс 12q, 5; С 07 с, з. 13.07.62; оп. 27.07.64, БИ №13.
6. АС СССР №163626, класс 12q, 5; С 07 с, з. 28.07.62; оп. 27.07.64, БИ №13.
7. АС СССР №164294, класс 12q, 5; С 07 с, з. 02.06.62; оп. 13.08.64, БИ №15.
8. АС СССР №164295, класс 12q, 5; С 07 с, з. 13.08.62; оп. 13.08.64, БИ №15.
9. Патент РФ №2169137 «Способ получения N-алкил-N'-фенил-... и N,N'-диалкил-п-

фенилендиаминов». МПК⁷. С 07 С 211/08, 211/09, 211/51.

Формула изобретения

Способ получения N-алкил-N'-фенил-п-фенилендиаминов взаимодействием аминодифениламина с алифатическими спиртами в присутствии гидроокиси калия при повышенной температуре с отгонкой азеотропа, отличающийся тем, что взаимодействие осуществляют при температуре 170-235°C с последующей конденсацией образующихся паров воды и спирта в теплообменнике, отделением воды от спирта в водоотделителе и возвращением отстоявшегося спирта в исходную реакционную массу через трубчатый пленочный испаритель, обогреваемый теплоносителем с температурой не ниже 175°C.