



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

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010146340/04, 13.11.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 13.11.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.11.2010

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2012 Бюл. № 14

(45) Опубликовано: 10.10.2012 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2373190 C2, 20.11.2009. RU 2169137
 C1, 20.06.2001. RU 2293077 C1, 10.02.2007.
 EP 0208456 A3, 21.10.1987. RU 2268878 C2,
 27.01.2006.

Адрес для переписки:

429952, Чувашская Республика, г.
 Новочебоксарск, ул. Промышленная, 101,
 ОАО "Химпром", служба главного технолога

(72) Автор(ы):

**Винокуров Юрий Валентинович (RU),
 Филиппов Валерий Михайлович (RU),
 Капитонов Олег Болиславович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

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

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

(57) Реферат:

Изобретение относится к улучшенному способу получения N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамин взаимодействием п-аминодифениламина с 2-этилгексанолом в присутствии гидроокиси калия, при температуре 170-235°C с одновременной отгонкой азеотропа спирта с водой через обогреваемый дефлегматор и возвратом сконденсированного горячего спирта в зону реакции, выделением целевого продукта из органического слоя после водной экстракции. При этом смесь 2-этилгексанола с

гидроокисью калия предварительно нагревают до 90-140°C и вводят в реакционную массу в два этапа, на первом этапе при температуре п-аминодифениламина не менее 100°C загружают 50-90 вес.% от расчетного количества смеси 2-этилгексанола с гидроокисью калия, а остальное количество непрерывно дозируют при достижении температуры реакционной массы 200-235°C. Способ позволяет сократить продолжительность стадии алкилирования и увеличить производительность оборудования. 1 табл., 9 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(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: **2010146340/04, 13.11.2010**

(24) Effective date for property rights:
13.11.2010

Priority:

(22) Date of filing: **13.11.2010**

(43) Application published: **20.05.2012 Bull. 14**

(45) Date of publication: **10.10.2012 Bull. 28**

Mail address:

**429952, Chuvashskaja Respublika, g.
Novocheboksarsk, ul. Promyshlennaja, 101, OAO
"Khimprom", sluzhba glavnogo tekhnologa**

(72) Inventor(s):

**Vinokurov Jurij Valentinovich (RU),
Filippov Valerij Mikhajlovich (RU),
Kapitonov Oleg Bolislavovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) METHOD OF PRODUCING N-2-ETHYLHEXYL-N'-PHENYL-p-PHENYLENEDIAMINE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an improved method of producing N-2-ethylhexyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine by reacting p-aminodiphenylamine with 2-ethylhexanol in the presence of potassium hydroxide, at temperature 170-235°C with simultaneous distillation of the alcohol azeotrope with water through a heated refluxer and returning the condensed hot alcohol into the reaction zone, separating the end product from the organic layer after aqueous extraction. The mixture of 2-

ethylhexanol and potassium hydroxide is preheated to 90-140°C fed into the reaction mass in two steps, at the first step at temperature of the p-aminodiphenylamine not lower than 100°C, 50-90 wt % of the calculated amount of the mixture of 2-ethylhexanol and potassium hydroxide is fed, and the remaining amount is continuously fed until temperature of the reaction mass reaches 200-235°C.

EFFECT: method cuts the duration of the alkylation step and increases efficiency of the equipment.

1 tbl, 9 ex

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

5 Известен способ получения ПФДА алкилированием п-аминодифениламина (ПАДА) алифатическими спиртами при повышенной температуре, предусматривающий использование гидроокиси калия в качестве катализатора и
нейтрализацию реакционной массы по окончании алкилирования 25%-ным водным
10 раствором серной кислоты (Л.А.Скрипко, В.Л.Тростянецкая и др., Ж. "Химическая промышленность" №3, 1985 г., с 18-20).

К недостаткам данного способа относятся высокая энергоемкость и нетехнологичность процесса, 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
15 в реактор требуются охлаждение смеси и последующий нагрев спирта.

Известен способ, включающий алкилирование п-аминодифениламина или п-фенилендиамина алифатическими спиртами C₅-C₁₀ при температуре 240-260°C, в присутствии гидроокиси калия, с одновременной отгонкой в процессе синтеза смеси
20 паров спирта и азеотропа «спирт-вода» через обогреваемый дефлегматор с температурой теплоносителя 115-125°C и возвращением сконденсировавшихся паров спирта в зону реакции через дефлегматор и нейтрализацией реакционной массы кристаллической щавелевой кислотой (патент RU №2169137, МПК⁷ C07C 211/50, C07C 211/55, C07C 209/16 оп. 20.06.2001).

25 Недостатком указанного способа является высокая температура процесса алкилирования (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
30 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 указанном способе для выделения целевых продуктов, участвует в
35 побочных реакциях (связывает используемую гидроокись калия 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
40 могут быть повторно использованы в процессе без дополнительной очистки. 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.

45 Известен способ согласно которому алкилирование п-аминодифениламина алифатическими спиртами в присутствии гидроокиси калия ведут при температуре 170-235°C, при этом азеотроп «спирт-вода» поступает в теплообменник, где конденсируются спирт и вода и сливаются в водоотделитель, откуда отделенный спирт
50 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 (патент RU №2268878, МПК C07C 211/51, C07C 211/55, C07C 209/16 оп. 27.01.2006). В описании к патенту приведены примеры осуществления способа в

полупромышленных реакторах типа пилотных установок объемом 1 м³.

Данный способ 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 продолжительность реакции алкилирования (в 5-6 раз для объема реактора 5 м³);
- из-за длительного времени реакции алкилирования в реакционной массе накапливается большое количество побочных продуктов этой реакции в виде калиевых солей жирных кислот, сложных эфиров применяемых спиртов и жирных кислот, образующихся в качестве побочного продукта, наряду с остаточным количеством гидроокиси калия.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по существенным признакам и достигаемому результату является способ, включающий получение N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина алкилированием п-аминодифениламина при температуре 170-235°C, с использованием в качестве алкилирующего агента спиртового раствора калиевой соли 2-этилгексанола (алкоголята), который непрерывно дозируют в расплав исходного п-аминодифениламина, предварительно нагретый до 210-230°C с одновременной 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 (RU 2373190, МПК C07C 211/51, C07C 211/55, C07C 209/56, опубл. 27.06.2009).

Недостатком данного способа является высокая продолжительность процесса и, как следствие, низкая производительность оборудования.

Предлагаемое изобретение решает задачу сокращения продолжительности стадии алкилирования и увеличения производительности оборудования.

Указанная задача решается тем, что в способе получения N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина взаимодействием п-аминодифениламина с 2-этилгексанолом в присутствии гидроокиси калия, при температуре 170-235°C с одновременной отгонкой азеотропа спирта с водой через обогреваемый дефлегматор и возвратом сконденсированного горячего спирта в зону реакции, выделением целевого продукта из органического слоя после водной экстракции согласно предлагаемому изобретению смесь 2-этилгексанола с гидроокисью калия предварительно нагревают до 90-140°C и вводят в реакционную массу в два этапа, на первом этапе при температуре п-аминодифениламина не менее 100°C загружают 50-90 вес.% от расчетного количества смеси 2-этилгексанола с гидроокисью калия, а остальное количество дозируют непрерывно при достижении температуры реакционной массы 200-235°C.

Снижение температуры п-аминодифениламина ниже 100°C перед загрузкой смеси 2-этилгексанола с гидроокисью калия, а также температуры загружаемой смеси ниже 90°C, уменьшение количества загружаемой смеси 2-этилгексанола с гидроокисью калия на первом этапе ниже 50% и увеличение ее количества выше 90% приводят к увеличению продолжительности процесса. Увеличение температуры загружаемой смеси 2-этилгексанола и гидроокиси калия выше 140°C приводит к потере и перерасходу спирта. Предлагаемое изобретение иллюстрируется следующими

примерами:

Пример 1

В трехгорлую 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 г технического (98,6%) п-аминодифениламина (ПАДА), нагревают до 140°C. Готовят смесь 120,3 г 2-этилгексанола 11,6 г 95% гидроокиси калия, нагревают до 100°C и 60 вес.% от общего количества полученной смеси загружают при перемешивании в колбу с ПАДА.

В дефлегматоре с помощью теплоносителя (глицерин) поддерживают температуру 90-95°C, в холодильник подают холодную воду, реакционную массу нагревают в течение 3 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. При достижении температуры 230°C начинают постепенное дозирование в течение 0,5 часа оставшегося количества смеси 2-этилгексанола и гидроокиси калия и продолжают отгонку. Продолжительность реакции алкилирования составляет 4,5 часа. Общее количество отогнанной воды составляет 48 мл. Содержание в реакционной массе остаточного ПАДА 0,8%.

Выделение целевого продукта: в трехгорлую 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 содержащей 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.

Примеры 2-6

Процесс проводят аналогично примеру 1. Условия проведения процесса и полученные результаты приведены в таблице.

Пример 7 сравнительный

В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, термометром,

обогреваемым дефлегматором с нисходящим холодильником, аллонжем, приемником и тарельчатой колонной загружают 121,0 технического 98,6% ПАДА, и предварительно приготовленную смесь 199,2 г 99% 2-этилгексанола и 19,2 г 95% гидроокиси калия.

5 Реакционную массу нагревают до температуры 220-230°C. Через каждые 0,5 часа определяют содержание в реакционной массе остаточного ПАДА.

Продолжительность реакции составляет 5 часов. Общее количество отогнанной воды составляет 48 мл. Содержание в реакционной массе остаточного ПАДА 0,8%.

10 Выделение целевого продукта осуществляют аналогично примеру 1.

Получают 193,8 г целевого продукта в виде маслянистой массы темно-коричневого цвета с содержанием п-аминодифениламина 1,3%, не содержащей дополнительных примесей (2-ЭГС, сложного эфира на основе 2-ЭГС и 2-ЭГК). Выход составил 98,7% в пересчете на п-аминодифениламин.

15 Пример 8

В промышленный реактор объемом 5 м³, снабженный мешалкой, дефлегматором, обратным холодильником, термометром и дозатором, загружают 7270 кг расплава технического 98,6% ПАДА и нагревают до 140°C, затем загружают предварительно подготовленную смесь 1550 кг 99% 2-этилгексанола (1860 дм³) и 142 кг 95% гидроокиси калия, нагретую до 100°C.

20 Реакционную массу нагревают при перемешивании до 225°C с отгонкой азеотропа спирта и реакционной воды, выдерживая температуру в дефлегматоре 90-100°C. Затем догружают смесь 525 кг 2-этилгексанола (630 дм³) и 48 кг гидроокиси калия, нагретую до 100°C.

Алкилирование ведут до содержания остаточного ПАДА в реакционной массе не более 0,5%. Общее время операции алкилирования составляет 20 час.

30 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 непрореагировавшей гидроокиси калия отделяют от органического слоя. Последний направляют на отгонку спирта под вакуумом и на выделение целевого продукта - N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина.

35 Количество целевого продукта составляет 1940 кг, содержание остаточного ПАДА - 0,74%, выход на 100% ПАДА составляет 99,4%. Количество возвратного 2-этилгексанола составляет 738 кг, фактический расход 1254 кг, то есть 646,5 кг 2-этилгексанола на тонну продукта С8.

40 Пример 9 (по прототипу)

В промышленный реактор объемом 5 м³, снабженный мешалкой, дефлегматором, обратным холодильником, термометром и дозатором, а затем 1210 кг расплава ПАДА и нагревают до 140°C, загружают 2075 кг 2-этилгексанола (2500 дм³), содержащего 190 кг гидроокиси калия.

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

50 Алкилирование ведут до содержания остаточного ПАДА в реакционной массе 0,5%. Общее время операции алкилирования составляет 25 час.

Выделение целевого продукта проводят аналогично примеру 8. Количество целевого продукта составляет 1935 кг, содержание остаточного ПАДА - 0,75%, выход

на 100% ПАДА составляет 99,1%. Количество возвратного 2-этилгексанола составляет 730 кг, фактический расход 1260 кг, то есть 651,2 кг 2-этилгексанола на тонну продукта С8.

Данные по приведенным примерам представлены в таблице.

№ примера	Масса ПАДА, г	Загрузка алкилирующей смеси на первом этапе			Температура ПАДА, °С	Температура смеси 2-ЭГСи КОН, °С	Догрузка алкилирующей смеси		Температура смеси 2-ЭГСи КОН, °С	Продолжительность алкилирования, ч	Продукт	
		Масса 2-ЭГС, г	Масса КОН, г	Расход смеси, % от расчета			Масса 2-ЭГС, г	Масса КОН, г			Масса, г	Выход, %
1.	121,0	99,6	9,6	50	140	140	99,6	9,6	230	4,5	193,9	98,7
2.	121,0	179,3	17,3	90	170	90	19,9	1,9	220	4,5	193,1	98,3
3.	121,0	139,4	13,4	70	100	120	59,8	5,8	210	4,0	194,0	98,7
4.	121,0	79,7	7,7	40	140	150	116,2	11,5	220	5,0	193,1	98,3
5.	121,0	189,2	18,2	95	90	70	10,0	1,0	220	5,0	192,5	98,0
6.	121,0	189,2	18,2	95	90	160	8,0*	1,0	220	5,0	190,5	97,0
7.	121,0	199,2	19,2	100	140	100	0	0	-	5,0	193,8	98,7
8.	1210 кг	1550 кг	142 кг	75	140	100	525 кг	48 кг	100	20	1940 кг	99,4
9.	1210 кг	2075 кг	190 кг	100	140	100	0	0	-	25	1260 кг	99,1

* без компенсации потерь спирта

Формула изобретения

Способ получения N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина взаимодействием п-аминодифениламина с 2-этилгексанолом в присутствии гидроокиси калия при температуре 170-235°С с одновременной отгонкой азеотропа спирта с водой через обогреваемый дефлегматор и возвратом сконденсированного горячего спирта в зону реакции, выделением целевого продукта из органического слоя после водной экстракции, отличающийся тем, что смесь 2-этилгексанола с гидроокисью калия предварительно нагревают до 90-140°С и вводят в реакционную массу в два этапа, на первом этапе при температуре п-аминодифениламина не менее 100°С загружают 50-90 вес.% от расчетного количества смеси 2-этилгексанола с гидроокисью калия, а остальное количество непрерывно дозируют при достижении температуры реакционной массы 200-235°С.