



(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: 2007147336/04, 18.12.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 18.12.2007

(43) Дата публикации заявки: 27.06.2009

(45) Опубликовано: 20.11.2009 Бюл. № 32

(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. RU 2256646 C1, 20.07.2005. Скрипко Л.А., Тростянецкая В.Л. и др. Получение N-(C₇-C₉) (см. прод.)

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 И ВЫДЕЛЕНИЯ ТОВАРНОЙ 2-ЭТИЛГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА N-2-ЭТИЛГЕКСИЛ-N'-ФЕНИЛ-п-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения N-2-этилгексил-N'-фенил п-фенилендиамин, который находит применение в качестве антиоксиданта для полимеров, и выделению товарной 2-этилгексановой кислоты (2-ЭГК) из отходов производства N-2-этилгексил-N'-фенил п-фенилендиамин, который осуществляют алкилированием п-аминодифениламина 2-этилгексанолом 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,

при этом в качестве алкилирующего агента используют предварительно полученный спиртовой раствор алкоголята калия, который дозируют непрерывно равномерными порциями в расплав п-аминодифениламина, предварительно нагретый до 210-230°C, а отгонку азеотропа спирта с водой осуществляют через дефлегматор, в котором поддерживается температура 90-110°C; оставшийся после отделения органического слоя водный слой обрабатывают соляной, серной или фосфорной кислотой до pH 2-4, полученную смесь расслаивают и из органического слоя выделяют 2-этилгексановую кислоту перегонкой под вакуумом. Технический результат - сокращение

времени алкилирования, более полная конверсия амина, снижение удельного расхода спирта, удельных энергозатрат, повышение

качества целевого продукта и получение товарного продукта из отходов производства. 2 н. и 3 з.п. ф-лы, 1 табл.

(56) (продолжение):

алкил-N'-фенил-p-фенилендиамина. - Ж. Химическая Промышленность, №3, 1985, с.18-20.

R U 2 3 7 3 1 9 0 C 2

R U 2 3 7 3 1 9 0 C 2



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: **2007147336/04, 18.12.2007**

(24) Effective date for property rights:
18.12.2007

(43) Application published: **27.06.2009**

(45) Date of publication: **20.11.2009 Bull. 32**

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 aktsionernoe obshchestvo "Khimprom"
(RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING N-2-ETHYLHEXYL-N'-PHENYL-N-PHENYLENEDIAMINE AND SEPARATING COMMERCIAL GRADE 2-ETHYLHEXANOIC ACID FROM WASTES FROM PRODUCTION OF N-2-ETHYLHEXYL-N'-PHENYL-N-PHENYLENEDIAMINE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an improved method of producing N-2-ethylhexyl-N'-phenyl n-phenylenediamine, which can be used as an antioxidant for polymers and separation of commercial 2-ethylhexanoic acid from wastes from production of N-2-ethylhexyl-N'-phenyl n-phenylenediamine, which is achieved through alkylation of n-aminodiphenylamine with 2-ethylhexanol at temperature ranging from 170 to 235°C with distillation of azeotropic alcohol with water, returning condensed hot alcohol to the reaction zone, separation of the desired product from the organic layer after aqueous extraction of the reaction mass. The alkylating agent used is an alcohol solution of potassium alcoholate, which is

added continuously in uniform portions to molten n-aminodiphenylamine, preheated to temperature ranging from 210 to 230°C. Distillation of azeotropic alcohol with water is done using a fractional column in which temperature is kept between 90 and 110°C; the aqueous layer remaining after separation of the organic layer is treated with hydrochloric, sulphuric or phosphoric acid until pH between 2 and 4, the obtained mixture is divided into layers and 2-ethylhexanoic acid is extracted from the organic layer through vacuum distillation.

EFFECT: cutting on alkylation time, increased amine conversion, reduced specific consumption of alcohol, specific energy consumption, higher quality of desired product and obtaining end product from waste products.

5 cl, 8 ex, 1 tbl

RU 2 373 190 C2

RU 2 373 190 C2

Изобретения относятся к химической промышленности, в частности к технологии получения N-алкил-N'-фенил замещенных п-фенилендиаминов (ПФДА), а также к способу получения товарной 2-этилгексановой кислоты (2-ЭГК) из отходов производства N-2-этилгексил-N'-фенил п-фенилендиамина, и может быть
5 использовано в производстве антиоксидантов для полимерных материалов.

Известны способы получения N-алкил-N'-фенил замещенных ПФДА [1-8] алкилированием п-аминодифениламина (ПАДА) алифатическими спиртами при повышенной температуре на катализаторе "Никель-Ренея". Общим недостатком этих
10 способов является пожароопасность процесса, обусловленная пирофорностью никеля Ренея, и соответственно недостаточная технологичность.

Известен способ [9], предусматривающий использование в качестве катализатора алкилирования едкого кали и нейтрализацию реакционной массы по окончании алкилирования 25%-ным водным раствором серной кислоты. К недостаткам данного
15 способа относятся высокая энергоемкость и нетехнологичность, обусловленные затратами энергии на непрерывную отгонку спирта и азеотропа спирта с водой 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
20 требуются охлаждение смеси и последующий нагрев спирта. Снижение энергозатрат на получение целевых продуктов по способу [9] достигается по способу [10] за счет отгонки азеотропа спирт-вода через обогреваемый дефлегматор с температурой теплоносителя в рубашке в пределах 115-125°C, что позволяет возвращать спирт в реакционную массу без дополнительного нагрева, при этом для нейтрализации
25 реакционной массы используют щавелевую кислоту.

Дальнейшее снижение энергозатрат при алкилировании достигается способом [11], по которому отгонка спирта и азеотропа «спирт-вода» осуществляется через дефлегматор с температурой 126-145°C с последующим разделением азеотропа в
30 сепараторе и непрерывным возвратом горячего спирта в реактор синтеза через дефлегматор, при этом для нейтрализации реакционной массы, в отличие от дорогой щавелевой кислоты по способу [10], используют серную, фосфорную, либо соляную кислоту, а для сокращения времени алкилирования перед окончанием реакции в реакционную массу вводят калиевую соль алкилирующего спирта в количестве 10-20
35 мас.% от исходного едкого калия.

Данный способ однако не обеспечивает достаточно полного использования загружаемого в реактор спирта и недостаточно снижает время завершения лимитирующей стадии - реакции алкилирования амина спиртами.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ [12] (прототип), по которому алкилирование ПАДА алифатическими спиртами в присутствии едкого кали ведут при температуре 170-235°C, при этом азеотроп «спирт-вода» поступает в теплообменник, где конденсируется и сливается в
40 водоотделитель, откуда отделенный спирт пропускают через трубчатый пленочный испаритель, обогреваемый теплоносителем с температурой не ниже 175°C, и затем возвращают на стадию алкилирования.

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

Реакцию алкилирования аминов спиртами в присутствии едкого кали в качестве катализатора согласно прототипу [12] проводят, загружая реактор, снабженный мешалкой, теплообменником, трубчатым пленочным испарителем, термометром и дозатором, последовательно при перемешивании в одну стадию расчетным
50

количеством ПАДА, первичного алифатического спирта фракции C₇-C₉, либо их смесью, либо индивидуально 2-этилгексанолом, едким кали при нагревании реакционной массы до температуры 170-235°C с отгонкой смеси паров спирта и азеотропа "спирт-вода", их конденсацией в теплообменнике с последующим отделением спирта в водоотделителе и возвращением спирта в реакционную массу через трубчатый пленочный испаритель с температурой не ниже 175°C. В этих условиях подъем температуры в реакторе происходит как за счет внешнего обогрева через рубашку, так и за счет тепла первой экзотермической стадии реакции - образования алкоголята калия.

Промежуточный продукт реакции - алкогольат калия при температуре процесса выше 170°C, требуемой для более полной отгонки образующейся реакционной воды, может вступать в побочную реакцию разложения с превращением сначала в альдегид, а затем - в присутствии неизрасходованного едкого кали по реакции Канничаро - в калиевую соль карбоновой кислоты. Вклад побочной реакции будет тем выше, чем выше температура и чем меньше в реакционной массе амина, с которым алкогольат калия вступает в конкурирующую реакцию, дающую целевой продукт. В результате процесс синтеза целевого продукта в промышленных реакторах протекает в 10-30 раз медленнее, чем в лабораторных, плохо контролируется, иногда останавливается и требует дозагрузки едкого кали и/или спирта и сильно зависит от условий массо- и теплопередачи в реакторе. Так, при осуществлении процесса в промышленных реакторах с соотношениями объемов к поверхности в 10-30 раз меньшими, чем для лабораторных, количество побочных продуктов - калиевой соли карбоновой кислоты, превращающейся в дальнейших операциях (нейтрализации и выделения) в карбоновую кислоту и в другие примеси, может достигать 40 мас.%. При проведении процесса в лабораторных реакторах количество побочных продуктов также велико, но не превышает 20%, хотя процесс завершается за 3-5 часов.

Эти особенности процесса, осуществляемого известными способами и способом по прототипу в промышленных реакторах, приводят к увеличению энергозатрат, расходных норм по сырью, увеличению содержания примесей и к увеличению себестоимости целевого продукта.

Таким образом, способ по прототипу имеет следующие недостатки:

- при проведении процесса в промышленных реакторах, объем которых превышает 1 м³, и отношение объема реакционной массы к площади поверхности реактора приблизительно линейно растет с увеличением его размеров, условия тепло- и массопередачи существенно ухудшаются, и увеличивается время завершения реакции алкилирования (в 5-7 раз для объема реактора 5 м³);

- из-за увеличения времени завершения реакции алкилирования в реакционной массе накапливается большое количество побочных продуктов этой реакции в виде калиевых солей жирных кислот, сложных эфиров на основе применяемых спиртов и жирных кислот, присутствует также остаточное количество КОН;

- дополнительная операция нагрева спирта, предварительно отделенного от воды азеотропа, в пленочном испарителе и возвращение его в реактор вызывают дополнительные энергозатраты и усложняют процесс.

В известных технологических процессах [9-12] в качестве побочного продукта образуется калиевая соль карбоновой кислоты с числом углеродных атомов, соответствующим исходному спирту, из которой можно получить карбоновую кислоту как дополнительный товарный продукт. Так, в примере №1 описания изобретения [12] указывается, что после водной экстракции и расслаивания

реакционной массы со стадии алкилирования нижний слой, представляющий собой водный раствор едкого кали и калиевой соли 2-этилгексановой кислоты, направляют на выделение 2-этилгексановой кислоты. Однако сам способ выделения кислоты не описан.

5 Известен способ получения карбоновых кислот, в том числе и 2-ЭКГ [13], включающий получение соли карбоновой кислоты щелочного металла взаимодействием соответствующего спирта со щелочью в присутствии катализатора, водную экстракцию реакционной массы, обработку отделенного водного слоя
10 концентрированной соляной кислотой до слабокислой реакции и выделение целевой кислоты из образовавшегося органического слоя.

Данный способ выбран в качестве прототипа заявляемого способа выделения 2-этилгексановой кислоты из отхода производства
15 N-алкил-N'-фенил-п-фенилендиаминов, содержащего калиевую соль соответствующей карбоновой кислоты.

Задачей предлагаемых изобретений является усовершенствование способа получения N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина, позволяющее при
20 осуществлении процесса в промышленных реакторах сократить энергозатраты за счет уменьшения времени лимитирующей стадии - алкилирования, снизить содержание остаточного амина в целевом продукте и снизить себестоимость продукта за счет уменьшения удельного расхода спирта и получения дополнительного продукта - товарной 2-этилгексановой кислоты.

Кроме того, изобретение позволяет снизить образование побочных продуктов
25 реакции синтеза - калиевой соли 2-ЭКГ, сложных эфиров 2-этилгексанола и 2 ЭКГ.

Технический результат, достигаемый первым предлагаемым изобретением, заключается в том, что при реализации предлагаемого способа в промышленных
реакторах достигаются технические эффекты, которые выражаются:

- 30 - в сокращении времени лимитирующей стадии - алкилирование амина спиртом;
- в более полной конверсии амина;
- в снижении удельного расхода спирта;
- в снижении удельных энергозатрат, связанных с отгонкой спирта из зоны реакции, за счет сокращения времени лимитирующей стадии;
- 35 - в снижении содержания примесей и повышении качества целевого продукта.

Технический результат, достигаемый вторым предлагаемым изобретением, выражается в превращении основного побочного продукта процесса получения
40 N-2-этилгексил-N'-фенил ПФДА - калиевой соли 2-этилгексановой кислоты в дополнительный товарный продукт (2-этилгексановую кислоту) высокой чистоты (с содержанием основного вещества не менее 98%).

Указанная техническая задача решается тем, что в известном способе получения
45 N-алкил-N'-фенил-п-фенилендиаминов алкилированием аминодифениламина алифатическими спиртами при температуре 170-235°C в присутствии гидроокиси калия с отгонкой азеотропа спирта с водой, с возвратом сконденсированного горячего спирта в зону реакции, выделением целевого продукта из органического слоя, после
50 водной экстракции реакционной массы, согласно предлагаемому изобретению в качестве алкилирующего агента используют спиртовой раствор алкоголята калия, полученный предварительным взаимодействием исходного спирта с гидроокисью калия, который подают непрерывно равномерными порциями на расплав п-аминодифениламина, предварительно нагретый до 210-230°C, а отгонку азеотропа спирта с водой осуществляют через дефлегматор, в котором поддерживается

температура 90-110°C.

При этом алкогольят калия используют в виде 8-40%-ного спиртового раствора, а возврат сконденсированного спирта в зону реакции осуществляют через колонну с насадкой или тарельчатую колонну, обогреваемую парами, поступающими из

5 реактора.
Процесс алкилирования аминов, в частности, ПАДА, жирными спиртами, в частности, 2-этилгексанолам, в промышленных реакторах, согласно предлагаемому изобретению, проводят дозируя непрерывно равномерными порциями (в течение 12-20 10 часов) отдельно приготовленный в виде 8-40% раствора в спирте алкогольят калия с температурой 20-160°C в реактор алкилирования, предварительно заполненный ПАДА, нагретым до 210-230°C (в виде расплава), при перемешивании реакционной массы, поддерживая в ходе дозирования ее температуру в интервале 215-235°C. После 15 завершения дозирования расчетного количества алкогольята калия реакционную массу выдерживают в этом интервале температур при перемешивании в течение 5-10 часов до содержания остаточного ПАДА в массе не более 0,5-1,0 мас.%. Отгонку воды из реакционной массы в виде азеотропа со спиртом ведут, поддерживая температуру паров в интервале 90-110°C, с помощью дефлегматора, тем самым предотвращая унос 20 паров спирта из реактора и предотвращая обратное поступление воды в реактор. Скорость дозирования алкогольята определяется необходимостью поддержания оптимальной температуры реакции алкилирования (215-230°C).

С целью дополнительного предотвращения поступления воды в реактор между реактором и дефлегматором устанавливают колонну (насадочную или тарелочную). 25 При этом использование обогреваемой насадочной или тарельчатой колонны позволяет дополнительно сократить время алкилирования на 1-3 часа (для промышленных реакторов) за счет лучшего отделения воды и исключения ее попадания в реактор алкилирования.

30 Концентрация алкогольята ниже 8% нежелательна, поскольку увеличивает расход 2-этилгексанола и не дает возможности поддержания оптимальной температуры на алкилировании 215-230°C, а повышение концентрации алкогольята выше 40% приводит к трудностям, связанным с его дозированием и возможностью его кристаллизации из 35 раствора. Предпочтительнее использование спиртового раствора алкогольята калия с концентрацией 20-25%.

После завершения процесса алкилирования реакционную массу охлаждают до 100°C и подвергают обработке водой (экстракции) для отмывки от растворимой в воде калиевой соли карбоновой кислоты. Органический слой, содержащий целевой 40 продукт и остаточный спирт, отделяют от водного слоя и направляют на отгонку спирта под вакуумом и на выделение целевого продукта. Отогнанный спирт возвращают в начало процесса.

Указанная техническая задача решается также тем, что, в способе получения N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина алкилированием п-аминодифениламина 45 2-этилгексанолам 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, согласно изобретению в качестве алкилирующего 50 агента используют спиртовой раствор алкогольята калия, полученный предварительным взаимодействием исходного спирта с гидроокисью калия, который дозируют непрерывно равномерными порциями в расплав п-аминодифениламина, предварительно нагретый до 210-230°C, а отгонку азеотропа спирта с водой

осуществляют через дефлегматор, в котором поддерживается температура 90-110°C, а затем водный слой - отход после экстракции реакционной массы, содержащий калиевую соль 2-этилгексановой кислоты, обрабатывают соляной, серной или фосфорной кислотой до pH 2-4, полученную смесь расслаивают и из органического слоя выделяют 2-этилгексановую кислоту перегонкой под вакуумом.

При обработке водного слоя соляной, серной или фосфорной кислотой калиевая соль 2-этилгексановой кислоты превращается в 2-этилгексановую кислоту, нерастворимую в воде (органический слой). При pH выше 4 идет неполное превращение соли в соответствующую кислоту. Снижение pH меньше 2 нецелесообразно, т.к. приводит к перерасходу используемой минеральной кислоты и потребует дополнительных мероприятий для нейтрализации избыточной кислоты. Из отделенного органического слоя после отгонки под вакуумом получают товарную 2-этилгексановую кислоту высокой чистоты (выше 98%).

Технический результат предлагаемых изобретений заключается в том, что при реализации в промышленных реакторах достигаются технические эффекты, которые выражаются в:

- сокращении времени лимитирующей стадии - алкилирование амина спиртом;
- снижении удельных энергозатрат, связанных с отгонкой спирта из зоны реакции, за счет сокращения времени лимитирующей стадии;
- снижении удельного расхода спирта;
- более полной конверсии амина, снижении содержания примесей и повышении качества целевого продукта;
- исключении совместного присутствия спирта и кислоты после обработки реакционной массы, что предотвращает образование дополнительной примеси в целевых продуктах (в 2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина и в 2-этилгексановой кислоте) в виде сложного эфира;
- в получении дополнительного товарного продукта (2-ЭГК) высокой чистоты;
- в более полном использовании исходного сырья и в снижении количества отходов.

Предлагаемый способ иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Процесс включает три стадии: приготовление алкоголята калия, стадию алкилирования и стадию выделения целевых продуктов

(N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина и 2-этилгексановой кислоты).

1 стадия. Приготовление алкоголята калия.

В колбу объемом 0,25 дм³, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 199,2 г (1,5169 г·мол) 99%-ного 2-этилгексанола и нагревают до 90-100°C, затем порциями загружают 19,0 г (0,3223 г·мол) 95%-ного едкого кали. После загрузки всего количества КОН температуру поднимают до 120-130°C и поддерживают ее при перемешивании в течении 30 минут. Получают раствор алкоголята калия с концентрацией 24,8%.

2 стадия. Алкилирование.

В 3-горлую колбу объемом 0,5 дм³, снабженную мешалкой, термометром, обогреваемым дефлегматором с нисходящим холодильником, аллонжем и приемником, загружают 121,0 г (0,651 г·мол) технического 99%-ного п-аминодифениламина (ПАДА). В дефлегматор подают теплоноситель (глицерин) с температурой 90-95°C, в холодильник - холодную воду. ПАДА при перемешивании нагревают до температуры 220-230°C. При температуре расплава 220-230°C в течение 3-х часов со скоростью 85-90 мл/час приливают (дозируют) раствор алкоголята калия, полученного в первой стадии, с температурой от 110 до 120°C,

одновременно отгоняя азеотроп 2-этилгексанола с водой. При этом основная масса 2-этилгексанола (2-ЭГС) конденсируется в дефлегматоре и возвращается в реакционную колбу, а образующаяся в результате реакции вода в виде паров азеотропа с 2-этилгексанолом поступает в холодильник, конденсируется и стекает в водоотделитель. Спирт отделяют и возвращают в реактор на следующую операцию алкилирования. После завершения дозирования раствора алкоголята реакционную массу выдерживают в течение одного часа при перемешивании при 220-230°C, после чего процесс алкилирования заканчивают. Массовая доля остаточного ПАДА составляет 0,7%. Общее количество отогнанной воды - 17,2 мл, 2-ЭГС - 10,36 мл (8,6 г). 2-ЭГС после отделения от воды передают на следующую операцию алкилирования. Реакционную массу (алкилат) с температурой 220-230°C передают на стадию выделения целевых продуктов.

3 стадия. Выделение целевых продуктов.

В 3-горлую колбу емкостью 0,5 дм³, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 140 мл воды и приливают алкилат со стадии алкилирования 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-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 N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина. 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 составляет 98,7% в пересчете на п-аминодифениламин.

Отогнанный 2-ЭГС со стадии алкилирования и со стадии выделения в количестве 81,39 г (40,9% от загруженного) возвращают на следующую операцию алкилирования. Расход 2-ЭГС - 0,61 кг на 1,0 кг продукта.

Из объединенного водного слоя после завершения реакции и его нейтрализации 42,1 г (0,323 г·мол) 28%-ной соляной кислотой до величины pH 2-4 выделяют 2-этилгексановую кислоту, переходящую в органический слой. Водный слой содержит хлорид калия. Органический слой перегоняют под вакуумом (не выше 100 мм рт.ст. при температуре в кубе не выше 220°C) и получают 16,1 г очищенной 2-этилгексановой кислоты с массовой долей основного вещества 98,5%.

Пример 2. Процесс проводят в условиях примера 1, но на стадии алкилирования после завершения дозирования алкоголята калия реакционную массу выдерживают в течение 90 минут при перемешивании и на стадии выделения 2-этилгексановой кислоты используют 17,01 г (0,1615 г·мол) 93%-ной серной кислоты.

Массовая доля остаточного ПАДА после завершения алкилирования составляет 0,5%. После отгонки 2-этилгексанола получают 192,8 г N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина, в виде маслянистой массы темно-коричневого цвета с содержанием п-аминодифениламина 0,9% и не содержащего дополнительных примесей (2-ЭГ кислоты, сложного эфира на основе 2-ЭГС и 2-ЭГ кислоты). Выход продукта на 100% ПАДА составляет 99,1%. Расход 2-ЭГС - 0,62 кг на 1,0 кг продукта.

После нейтрализации объединенного водного слоя и отделения воды вакуумной отгонкой получают 18,1 г 2-этилгексановой кислоты с содержанием 98,7%.

Пример 3. Процесс проводят в условиях примера 1, но на стадии алкилирования используют 8%-ный раствор алкоголята калия, который приливают в течение 5 час со скоростью 160-165 мл/час. После завершения дозирования алкоголята калия реакционную массу выдерживают в течение 90 минут при перемешивании, а на стадии выделения 2-этилгексановой кислоты используют 21,1 г (0,1615 г·мол) 75%-ной фосфорной кислоты.

Массовая доля остаточного ПАДА после завершения алкилирования составляет 0,3%. После отгонки 2-этилгексанола получают 196,4 г N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина, в виде маслянистой массы темно-коричневого цвета с содержанием п-аминодифениламина 0,8% и не содержащего дополнительных примесей (2-ЭГ кислоты, сложного эфира на основе 2-ЭГС и 2-ЭГ кислоты). Выход N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина на 100% ПАДА составляет 99,2%. Расход 2-ЭГС - 0,625 кг на 1,0 кг продукта.

После нейтрализации объединенного водного слоя и отделения воды вакуумной отгонкой получают 19,3 г 2-этилгексановой кислоты с содержанием 97,9%.

Пример 4. Процесс проводят в условиях примера 1, но на стадии алкилирования используют 40%-ный раствор алкоголята калия, который приливают в течение 2-х часов со скоростью 70-75 мл/час с одновременной отгонкой азеотропа 2-этилгексанола с водой. После завершения дозирования алкоголята калия реакционную массу выдерживают в течение 120 минут при перемешивании, а на стадии выделения 2-этилгексановой кислоты используют 21,1 г (0,1615 г·мол) 75%-ной фосфорной кислоты.

Массовая доля остаточного ПАДА после завершения алкилирования составляет 0,7%. После отгонки 2-этилгексанола получают 196,9 г продукта С-8, в виде маслянистой массы темно-коричневого цвета с содержанием п-аминодифениламина 1,0% и не содержащего дополнительных примесей (2-ЭГ кислоты, сложного эфира на основе 2-ЭГС и 2-ЭГ кислоты). Выход N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина на 100% ПАДА составляет 99,0%. Расход 2-ЭГС - 0,62 кг на 1,0 кг продукта.

После нейтрализации объединенного водного слоя и отделения воды вакуумной отгонкой получают 18,3 г 2-этилгексановой кислоты с содержанием 98,2%.

Пример 5 (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·мол) ПАДА, 182,3 г (1,4025 г·мол) 99%-ной 2-ЭГС, 13,57 г (0,23018 г·мол) 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 час. 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

5 один час и разделяют. Из органического слоя после отгонки 2-ЭГС получают 206,5 г N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина в виде маслянистой массы темно-коричневого цвета с содержанием остаточного п-аминодифениламина 2,5%. Выход в пересчете на 100%-ный продукт - 97,2%. Расход 2-ЭГС - 0,883 кг на 1,0 кг продукта.

Пример 6.

10 В промышленный реактор объемом 2,7 м³ с рубашкой, снабженный мешалкой, дефлегматором, обратным холодильником, термометром и дозатором, загружают 1992 кг 2-этилгексанола (2400 дм³) и 190 кг едкого кали. Концентрация получаемого раствора 2-этилгексаноата в спирте составляет 24 мас.%.
15

Реакционную массу нагревают до 120-130°C при перемешивании до полного растворения едкого кали, и полученный раствор алкоголята калия (алкоголята) при температуре 100°C дозируют со скоростью 130 литров в час в реактор алкилирования
20 объемом 5 м³ с рубашкой, снабженный мешалкой, дефлегматором, теплообменником, датчиком для определения температуры и ротаметром для измерения скорости подачи алкоголята. Предварительно перед началом дозирования алкоголята в реактор алкилирования загружают 1210 кг ПАДА, нагретого при перемешивании расплава до 225°C. После начала дозирования алкоголята температуру в реакторе алкилирования поддерживают в интервале 215-225°C, температуру азеотропа на выходе из дефлегматора поддерживают в интервале 90-100°C.

25 Дозирование раствора алкоголята ведут в течение 20 час, после чего реакционную массу перемешивают 7 часов, выдерживая температуру в интервале 215-225°C. После завершения алкилирования содержание остаточного ПАДА составляет 0,5 мас.%. Общее время операции алкилирования составляет 27 часов.

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 непрореагировавшего едкого кали отделяют от органического слоя. Последний направляют на отгонку спирта под вакуумом и на
35 выделение целевого продукта. Количество N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина составляет 1939,9 кг, содержание остаточного ПАДА - 0,75%, выход продукта 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 т продукта.

40 Отделенный водный слой при 60°C обрабатывают 28%-ной соляной кислотой при перемешивании в течение одного часа. После обработки и отстаивания органический слой отделяют, и под вакуумом отгоняют 2-этилгексановую (2-ЭГ) кислоту. Получают 281,3 кг товарной 2-ЭГ кислоты с содержанием 98,7%. Водный слой, содержащий хлорид калия, направляют на утилизацию.

Пример 7.

50 Приготавливают раствор алкоголята калия в 2-этилгексаноле, как описано в примере 6. Полученный раствор при температуре 100°C дозируют со скоростью 180 литров в час в реактор алкилирования объемом 5 м³ с рубашкой, снабженный мешалкой, колонной с насадкой с эффективным числом тарелок 2, дефлегматором, теплообменником, датчиком для определения температуры и ротаметром для измерения скорости подачи алкоголята. Предварительно в реактор алкилирования загружают 1210 кг технического ПАДА, нагретого при перемешивании расплава

до 225°С перед началом дозирования алкоголята. После начала дозирования алкогольта температуру в реакторе алкилирования поддерживают в интервале 215-225°С, температуру азеотропа на выходе из дефлегматора поддерживают в интервале 90-100°С.

5 Дозирование раствора алкогольта ведут в течение 15 час, после чего реакционную массу перемешивают 7 часов, выдерживая температуру в интервале 215-225°С. После завершения алкилирования содержание остаточного ПАДА составляет 0,5 мас.%.
 10

Общее время операции алкилирования за счет лучшего отделения воды на колонне с насадкой составляет 23 часа.

Выделение целевых продуктов проводят, как описано в примере 6. Получают 1950 кг N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина с содержанием остаточного ПАДА 1,05% и 270 кг товарной 2-этилгексановой кислоты с содержанием 98,9%. Выход N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина на 100% ПАДА - 99,0%. Расход 2-ЭГС - 635 кг на 1 т продукта.

Пример 8.

Приготавливают раствор алкогольта калия в 2-этилгексаноле, как описано в примере 4. Полученный раствор при температуре 100°С дозируют со скоростью 160

20 литров в час в реактор алкилирования объемом 5 м³ с рубашкой, снабженный мешалкой, тарельчатой колонной с числом тарелок 2, дефлегматором,

теплообменником, датчиком для определения температуры и ротаметром для измерения скорости подачи алкогольта. Предварительно в реактор алкилирования загружают 1210 кг ПАДА, нагретого при перемешивании расплава до 225°С перед началом дозирования алкогольта. После начала дозирования алкогольта температуру в реакторе алкилирования поддерживают в интервале 210-230°С, температуру азеотропа на выходе из дефлегматора поддерживают в интервале 90-100°С.

30 Дозирование раствора алкогольта ведут в течение 17 час, после чего реакционную массу перемешивают 7 часов, выдерживая температуру в интервале 215-225°С. После завершения алкилирования содержание остаточного ПАДА составляет 0,7 мас.%.
 35

Общее время операции алкилирования за счет лучшего отделения воды на тарельчатой колонне составляет 23 часа.

Выделение целевых продуктов проводят, как описано в примере 6. Получают 1940 кг N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина и 225 кг товарной 2-этилгексановой кислоты с содержанием 98,7%. Выход N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина на 100% ПАДА - 99,0%. Расход 2-ЭГС - 637 кг на 1 т продукта.

Сводные данные по приведенным примерам представлены в таблице.

40 Источники информации

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

11. Патент RU №2293077, опубл. 10.12.2007, МПК⁷ C07C 211/51, C07C 211/55.

12. Патент RU №2268878, опубл. 27.01.2006, МПК⁷ C07C 211/50, C07C 211/55, C07C 209/16.

5 13. Авт. св. СССР №317644, опубл. 19.10.1971, МПК C07C 53/00, C07C 63/06.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

№ при- мера	Алкилирование					Оста- точ. ПАДА в реакц. массе со ста- дии ал- килир. %	Готовый продукт (ПФДА)				Выделение карбоновой ки- слоты			Рас- ход спир- та на 1кг. про- дукта, кг	Удельн. расход Энер- гии на 1 кг. про- дукта, кВт.ч			
	Объем реакто- ра, дм ³	Концен- трация алкого- лята калия. %	Режим подачи алкого- лята, скор./ время, час	Тем- пер. реакц. массы, °С	Темпе- ратура в де- флег- маторе, °С		Общее время алки- лиров., час	Энер- го- загра- ты, кВт.ч	К-во К-во	Вы- ход, %	Оста- точн. амин в, %	Нейтра- лизую- щий агент	Кон- центр. к-ты, %			рН	К-во полу- ченн. прод.	Мас. доля осн.в- ва, %
1		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1	0,5	24,8	85-90 мл/ч, (3час)	220-230	90-95	4	3,2	1,0	193,9 г	98,7	1,3	HCl	28	2-4	13,1г	98	0,61	16,5
2	-	-	-	-	100-110	4,5	3,6	0,5	196,4 г	99,2	0,77	H ₂ SO ₄	93	2-4	14,3	97,9	0,62	18,33
3	-	8,0	160-165 мл/ч (5час)	170-230	-	6,5	5,2	0,3	196,4 г	99,2	0,8	H ₃ PO ₄	75	2-4	19,3г	97,9	0,625	26,48
4	-	40	70-75 мл/ч (2час)	220-230	-	4	3,2	0,7	196,9	99,0	1,0	-	-	-	18,3г	98,2	0,62	16,25
5 (по про- лотипу)	-	-	-	170 - 230	отс	8	6,4	1,5	206,5 г	97,2	2,5	-	-	-	-	-	0,833	30,99
6	5000	24	130л/ч (20 час.)	215-225	90-100	27	13600	0,5	1939, 9кг	99,3	0,75	HCl	28	2-4	281,3 кг	98,7	0,645	7,01
7*	5000	24	180 л/ч (15 час)	215-225	90-100	22	11080	0,5	1950 кг	99,0	1,05	HCl	28	2-4	270 кг	98,9	0,63	5,68
8	5000	40	160 л/ч (17час)	215-225	-	24	12090	0,7	1940 кг	99,0	1,5	-	-	2-4	22,5кг	98,7	0,637	6,23

*- возврат спирта в зону реакции алкилирования через колонну с насадкой.

Формула изобретения

1. Способ получения N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина алкилированием

п-аминодифениламина 2-этилгексанолам 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 в качестве алкилирующего агента используют спиртовой раствор алкоголята калия, полученный предварительным взаимодействием исходного спирта с гидроокисью калия, который дозируют непрерывно равномерными порциями в расплав п-аминодифениламина, предварительно нагретый до 210-230°C, а отгонку азеотропа спирта с водой осуществляют через дефлегматор, в котором поддерживается температура 90-110°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что алкогольат калия используют в виде 8-40% спиртового раствора

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

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

5. Способ получения N-2-этилгексил-N'-фенил-п-фенилендиамина алкилированием п-аминодифениламина 2-этилгексанолам 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 в качестве алкилирующего агента используют спиртовой раствор алкоголята калия, полученный предварительным взаимодействием исходного спирта с гидроокисью калия, который дозируют непрерывно равномерными порциями в расплав п-аминодифениламина, предварительно нагретый до 210-230°C, а отгонку азеотропа спирта с водой осуществляют через дефлегматор, в котором поддерживается температура 90-110°C, а затем водный слой-отход после экстракции реакционной массы, содержащий калиевую соль 2-этилгексановой кислоты, отделяют и обрабатывают соляной, серной или фосфорной кислотой до pH 2-4, полученную смесь расслаивают и из органического слоя выделяют 2-этилгексановую кислоту перегонкой под вакуумом.