

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90249

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.08.73 (P. 164913)

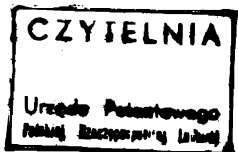
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.09.74

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977

MKP C07c 125/04

Int. Cl.² C07C 125/04



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Atlantic Richfield Company
Los Angeles (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania uretanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania uretanów, to jest estrów kwasu karbaminowego.

Znane sposoby wytwarzania uretanów przez reakcję izocyjanianu ze związkiem zawierającym grupę wodorotlenową w temperaturze podwyższonej i pod ciśnieniem zwiększonym dają wprawdzie dość dobre wyniki, ale wadą ich jest duży koszt izocyjanianów oraz problem toksyczności, szczególnie ważny przy pracy na skalę techniczną.

Z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 338 956, 3 448 140, 3 454 620, 3 467 694 i 3 531 512 znane są sposoby polegające na tym, że organiczny związek zawierający co najmniej jedną grupę wodorotlenową poddaje się reakcji z tlenkiem węgla i związkiem azotowym pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, w temperaturze podwyższonej i w obecności katalizatora, takiego jak związki chromu, molibden, wolframu, manganu, żelaza, kobaltu, niklu, rutenu, sodu, osmu lub irydu. Wprawdzie w procesach tych stosuje się jako produkty wyjściowe stosunkowo niekosztowne związki azotowe, ale wadą tych procesów jest niewielka ich wydajność, długi czas trwania i konieczność utrzymywania wysokiego ciśnienia. Niektóre ze stosowanych katalizatorów są kosztowne i trudne do oddzielenia od uretanów, zaś jeżeli nie oddziela się ich tak, aby można je ponownie stosować, wówczas proces jest zbyt kosztowny do prowadzenia na skalę przemysłową a poza tym zanieczyszczenie uretanu katalizatorem obniża wartość produktu.

Stwierdzono, że uretany można korzystnie wytwarzać w ten sposób, że organiczny związek zawierający co najmniej jedną grupę wodorotlenową poddaje się reakcji z tlenkiem węgla i związkiem azotowym w temperaturze podwyższonej i pod zwiększonym ciśnieniem, w obecności katalizatora zawierającego siarkę selen, związek siarki, związek selenu lub ich mieszaniny. Proces wytwarzania uretanów zwykle prowadzi się w obecności zasady i ewentualnie rozpuszczalnika. Stwierdzono, że obecność wody obok zasady albo oprócz zasady może powodować zwiększenie wydajności żądanych uretanów.

Sposobem według wynalazku uretany wytwarza się przez reakcję organicznego związku mającego co najmniej jedną grupę wodorotlenową, o ogólnym wzorze $R(OH)_n$, w którym n oznacza liczbę całkowitą 1–3, a R oznacza ewentualnie podstawiony rodnik alifatyczny, cykloalifatyczny lub aralifatyczny o 1–20 atomach węgla, albo rodnik aromatyczny o 1–3 pierścieniach benzenowych, z tlenkiem węgla i organicznym związkiem

azotowym z grupy związków nitrowych, nitrozowych, azowych lub azoksyłowych, zawierających do 24 atomów węgla, w temperaturze 60–250°C, pod ciśnieniem 10–500 atm i w obecności katalizatora. Cechą sposobu według wynalazku jest to, że jako katalizator stosuje się selen, siarkę, związek selenu lub związek siarki albo ich mieszaninę, w ilości 1 mola na 10–1000 moli organicznego związku azotowego i reakcję prowadzi się w obecności co najmniej jednej zasady i/lub wody.

Jako związki zawierające grupę wodorotlenową stosuje się alkohole mono-, dwu- lub trójwodorotlenowe zawierające pierwszorzędowe, drugorzędowe, lub trzeciorzędowe grupy wodorotlenowe, albo fenole jedno-, dwu- lub trójwodorotlenowe albo mieszaniny tych związków. Można do tego celu stosować alkohole alifatyczne lub aromatyczne, przy czym oprócz grup wodorotlenowych mogą one zawierać także inne podstawniki, za wyjątkiem niżej opisanych i korzystnie nie reagujące z tlenkiem węgla w warunkach prowadzenia procesu. Pierścienie benzenowe w podstawniku R mogą być ze sobą skondensowane lub połączone pojedynczymi wiązaniami bezpośrednio lub poprzez grupy łączące, takie jak atomy tlenu, azotu lub siarki, grupy sulfotlenkowe, sulfonowe, aminowe, amidowe lub karbonyłowe.

Podstawnik R jako rodnik alkilowy, cykloalkilowy, alkilenowy, cykloalkilenowy lub aralkilowy może zawierać także człony jak np. atomy tlenu, azotu lub siarki, grupy sulfotlenkowe, sulfonowe, aminowe, amidowe, karbonyłowe lub grupy estrowe kwasów karboksylowych. Główny łańcuch może zawierać podstawniki, np. rodniki alkilowe, alkoksylowe, aryłowe, lub aryloksylowe, zwykle zawierające mniej niż 10 atomów węgla. Szczególnie korzystnie stosuje się związki o ogólnym wzorze $R(OH)_n$ będące alkoholami jednowodorotlenowymi, np. alkohol metylowy, etylowy, n-lub izopropylowy, n-, izo- lub III-rzęd. butylowy, amylowy, heksylowy, lauryłowy, cetylowy, benzylowy, chlorobenzylowy lub metoksybenzylowy, jak również diole, takie jak glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol propylenowy lub dwupropylenowy, triole takie jak np. gliceryna, trójmetylopropan, heksanotriol, alkohole czterowodorotlenowe, np. pentaerytryt oraz etery takich alkoholi wielowodorotlenowych, mające co najmniej jedną grupę wodorotlenową wolną, to jest nie zeteryfikowaną. Grupy eteryfikujące w takich eterach zwykle zawierają do 10 atomów węgla i są to korzystnie rodniki alkilowe cykloalkilowe lub aralkilowe, ewentualnie zawierające podstawniki, np. rodniki chlorowcoalkilowe. Szczególnie korzystnymi związkami o wzorze $R(OH)_n$ są niższe alkanole, a zwłaszcza metanol, etanol, n-propanol, izopropanol, butanol, II-rzęd. butanol, izobutanol, glikol etylenowy, gliceryna i trójmetylopropan.

Związki fenolowe o ogólnym wzorze $R(OH)_n$ mogą zawierać podstawniki w pierścieniu benzenowym, np. rodniki alkilowe lub alkoksylowe zawierające do 10 atomów węgla i atomy chlorowców. Korzystnymi mono- i wielowodorotlenowymi fenolami są np. takie związki jak fenol, chlorofenol, metylo-, etylo-, butylo- i oktylofenole, katechina, rezorcyna, hydrochinon, 4,4'-dwydroksydwufenylometan, naftole, chloronaftole, metylo-, etylo-, butylo- i oktyloantranole, fenantreno- i chlorofenantreno-, metylo-, etylo-, butylo- i oktylofenantreno-, pirogallol, floroglucyna, hydroksyhydrochinon i ich etery, w których co najmniej jedna grupa wodorotlenowa pozostaje nie zeteryfikowana. Grupy eteryfikujące w takich eterach zawierają zwykle do 10 atomów węgla i korzystnie stanowią rodniki alkilowe, cykloalkilowe lub aralkilowe, ewentualnie podstawione, np. atomami chlorowców. Szczególnie korzystnie stosuje się fenol, chlorofenol, etylofenol, 4,4'-dwydroksydwufenylometan, naftole, antrano- i fenantreno-.

Jako związki zawierające azot stosuje się związki zawierające co najmniej jedną grupę niecykliczną, w której atom azotu jest za pomocą pojedynczego wiązania połączony bezpośrednio z atomem węgla i za pomocą podwójnego wiązania jest połączony z atomem tlenu lub z innym atomem azotu. Przeważnie najkorzystniej stosuje się organiczne związki nitrowe, a zwłaszcza związki nitroaromatyczne lub trzeciorzędowe nitroalifatyczne. Mogą to być związki o jednej grupie nitrowej, takie jak nitrobenzen, alkilo- lub alkoksynitrobenzeny, w których rodnik alkilowy zawiera do 10 atomów węgla, arylo- lub aryloksynitrobenzeny w których rodnikiem aryłowym jest rodnik fenyłowy, toliłowy, ksylilowy, naftyłowy, chlorofenyłowy, chlorotoliłowy, chloroksyliłowy lub chloronaftyłowy, chloronitrobenzeny, związki o dwóch grupach nitrowych, takie jak o-, m- lub p-dwunitrobenzen, alkilo- lub alkoksydwunitrobenzeny, w których rodnik alkilowy zawiera do 10 atomów węgla, arylo- lub aryloksydwunitrobenzeny, w których rodnik aryłowy jest jednym z wyżej wymienionych, chlorodwunitrobenzeny, związki o trzech grupach nitrowych, takie jak trójnitrobenzen, alkilo- lub alkoksytójnitrobenzeny, arylo- lub aryloksytójnitrobenzeny, w których podstawniki są takie jak opisane wyżej, chlorotrójnitrobenzeny, jak również podobnie podstawione pochodne mono- lub polinitronaftalenu, dwufenyłu, dwufenylometanu, antracenu lub fenantrenu.

Przykładami odpowiednich podstawionych lub nie podstawionych związków nitrowych alifatycznych są związki takie jak nitrometan, nitroetan, nitropropan, nitrobutan, 2,2-dwumetylonitrobutan, nitrocyklopentan, nitrocykloheksan, nitrocyklobutan, 3-metylonitrobutan, nitrooktadekan, 3-nitropropen-1, fenylnitrometan, p-bromofenylnitrometan, p-nitrofenylnitrometan, p-metoksyfenylnitrometan, dwunitroetan, dwunitropro-

pan, dwunitrobutan, dwunitroheksan, dwunitrodekan, dwunitrocycloheksan, dwunitrometylocycloheksan, dwu(nitrocycloheksylo)-metan, ale pierwszorzędowe, drugorzędowe i cykloalifatyczne związki są mniej korzystne, ponieważ dają mieszaninę produktów w której zawartość uretanu jest niekiedy niewielka.

Z opisanych wyżej związków nitrowych szczególnie korzystnie jest stosować aromatyczne związki nitrowe, takie jak nitrobenzen, nitrotoluen, dwunitrobenzen, dwunitrotoluen, trójnitrobenzen, 4,4'-dwunitrodwufenylo-metan, p-nitroanizol, p-nitrofenotol, o-nitrofenetol, 2,4-dwunitroanizol, 2,4-dwunitrofenetol, octan 3,5-dwunitrobenzylu, 1-chloro-2,4-dwumetoksy-5-nitrobenzen, 1,4-dwumetoksy-2-nitrobenzen, p-nitrofenylnitrometan i trzeciorzędowe alifatyczne związki nitrowe, takie jak 2-metylo-2-nitropropan i 1-metylo-1-nitrocycloheksan. Szczególnie korzystne wyniki uzyskuje się stosując aromatyczne związki nitrowe, np. 2,4-, 2,5- lub 2,6-dwunitrotoluen, m- lub p-dwunitrobenzen albo 4,4'-dwunitrodwufenylo-metan.

Przykładami odpowiednich związków nitrozowych są aromatyczne związki nitrozowe, takie jak nitrobenzen, nitrozotoluen, dwunitrozobenzen, dwunitrozotoluen i alifatyczne związki nitrozowe, takie jak nitrozobutan, nitrozocycloheksan i dwunitrozometylocycloheksan. Jako związki azowe w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku korzystnie stosuje się związki o ogólnym wzorze $R_1-N-N-R_2$, w którym R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają podstawione lub nie podstawione rodniki alkilowe lub aryłowe, takie jak wymienione przy omawianiu związków nitrowych. Szczególnie korzystnie stosuje się azobenzen, nitroazobenzen, chloroazobenzen i azobenzeny podstawione rodnikami alkilowymi lub aryłowymi.

Jako związki azoksy korzystnie stosuje się związki o ogólnym wzorze $R_3-N=N(O)R_4$, w którym R_3 i R_4 są jednakowe lub różne i oznaczają podstawione lub nie podstawione rodniki alkilowe lub aryłowe, takie jak wymienione przy omawianiu związków nitrowych. Szczególnie korzystnie stosuje się azoksybenzen, nitroazoksybenzen, chloroazoksybenzen i azoksybenzeny podstawione rodnikami alkilowymi lub aryłowymi.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku można stosować mieszaniny związków nitrowych, nitrozowych, azowych lub azoksy z mieszaniny związków hydroksylowych, jak również związki zawierające obie te grupy funkcyjne, mianowicie związki hydroksynitrowe, hydroksynitrozowe, hydroksyazowe lub hydroksyazoksy, takie jak 2-hydroksynitroetan, 2-hydroksynitrozoetan, nitrofenole, nitronaftole, nitrozo-fenole, nitrozonaf-tole, hydroksyazobenzeny lub hydroksyazoksybenzeny. Można też stosować mieszaniny tych związków zawierających azot. Szczególnie wysoką wydajność uzyskuje się stosując związki nitrowe.

Jak wspomniano wyżej, jedną z podstawowych cech sposobu według wynalazku jest to, że jako katalizator stosuje się siarkę, selen, związki siarki, związku selenu lub ich mieszaniny. Jak wykazano dalej w przykładach, inne pierwiastki z grupy VIa okresowego układu pierwiastków, np. tellur, nie są tak aktywne jak wyżej wymienione. Stwierdzono, że metaliczny selen daje wyniki tak samo dobre lub lepsze niż większość związków selenu, ale dobre wyniki otrzymuje się stosując takie związki selenu jak dwutlenek lub trójtlenek albo ich mieszaniny, tlenochlorek selenu, dwuselenek tytanu i dwusiarczek selenu. Można też stosować selenin sodowy, selenin cynkowy, selenek cynku lub wolframu, siarczek selenu, kwas selenowy, selenek dwumetylu, selenek dwuetylu, dwuselenek dwuetylu, selenek dwufenylu lub selenek karbonylu. Mogą być też stosowane wieloselenki, takie jak wieloselenek dwuetylu lub wieloselenek dwubutyłu. Jednakże nie przy wszystkich związkach selenu stopień przemiany jest równoważny wydajności procesu.

Niezależnie od tego, że selen metaliczny, zwłaszcza sproszkowany, daje nieco lepsze wyniki niż wiele podanych wyżej związków selenu, wydajność reakcji w przypadku katalizatora selenowego jest nieco lepsza niż w przypadku katalizatorów siarkowych. Katalizatory siarkowe zawierają siarkę wolną, różne nieorganiczne związki siarki, takie jak siarkowodór, siarczek karbonylu, dwusiarczek węgla, siarczek sodu lub potasu, dwuchlorek siarki, jak również związki organiczne siarki, takie jak wielosiarczki, merkaptany i tioetery zawierające do 20 atomów węgla, np. wielosiarczek dwuetylu, wielosiarczek dwuoktylu, merkaptan metylu, etylu lub markaptany cetylowe itp.

Katalizator może być samonośny lub osadzony na obojętnym nośniku, w celu zwiększenia skutecznej powierzchni katalizatora. Jako nośniki stosuje się tlenek glinowy, krzemionkę, siarczan barowy, węgiel wapniowy, azbest, bentonit, ziemię okrzemkową, ziemię bielącą, organiczne wymiennicze jonowe żywiczne i podobne znane nośniki. Przykładem korzystnego nośnika jest żywiczny wymiennicze jonowy zawierający selen jako kation i grupę kwasu sulfonowego lub karboksylowego jako anion, np. zawierająca selen, sulfonowana, makroporowata żywica styrenodwuwinylobenzenowa. Można też stosować do tego celu sita molekularne zawierające selen lub siarkę, jak również kompleksy selenowe mające siarkę jako ligand.

Do mieszaniny reakcyjnej trzeba stosować dodatek zasady i lub wody. Stwierdzono, że rodzaj użytej zasady nie ma decydującego znaczenia i skuteczne są zarówno zasady organiczne jak i metaliczne sole kwasów

karboksylowych, których wartość pH w roztworze wodnym jest większa niż 7. Jako zasady organiczne stosuje się aminy, takie jak trójetylamina, pirydyna, chinolina, N,N-dwumetyloanilina, dwuetyloamina, trzeciorzędowa butylamina, 1,4-dwuzazodwucyklo[2,2,2]oktan, polietylenopoliaminy, np. N,N,N',N'-czterometyloetylenodwumina, czterometylenodwumina, etyleno dwumina itp. Można więc stosować aminy alifatyczne, alifatyczno-aromatyczne lub aromatyczno-heterocykliczne. Aminy mogą też stanowić część polimeru, np. poliwinylpirydyna. Korzystnie stosuje się związki uważane zwykle za słabe zasady, takie jak metaliczne sole kwasów karboksylowych lub sulfonowych albo kwasu fosforowego. Przykładami takich soli są: octan litowy, sodowy, potasowy, palladowy lub rutenowy, sól litowa kwasu p-toluenosulfonowego, sól litowa kwasu metylosulfonowego, wodorofosforan litowy, boran litowy, octan wapniowy, mrówczan sodowy, mrówczan litowy lub trójoctan antymonu. Sole te można dodawać gotowe lub wytwarzać je w mieszaninie reakcyjnej, mieszając odpowiednie ilości zasady i kwasu. Można stosować do tego celu dowolny rodzaj kwasu lub tlenku albo wodorotlenku metalu. Można więc stosować alifatyczne, cykloalifatyczne lub aromatyczne, takie jak kwas propionowy, heptanokarboksylowy, cykloheksanokarboksylowy, benzoesowy, szczawiowy, malonowy itp. Jednakże tlenki lub wodorotlenki metali przejściowych są kosztowniejsze od wodorotlenków metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych.

Ze względu na znane twierdzenia, że w celu uzyskania możliwie najwyższej wydajności procesu wytwarzania uretanów trzeba unikać obecności wody w mieszaninie reakcyjnej, fakt, że w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku korzystnie stosuje się wodę, jest całkowicie nieoczekiwany. Stwierdzono np. że jeżeli stosuje się octan sodowy zawierający wodę krystalizacyjną to wydajność procesu jest wyższa niż przy stosowaniu bezwodnego octanu sodowego. W przeciwieństwie do tego, znane publikacje stwierdzają, że trzeba stosować produkty wyjściowe całkowicie bezwodne. Wprawdzie sposobem według wynalazku uzyskuje się dość dobre wyniki przy użyciu wody bez zasady, to jednak zwykle korzystnie jest stosować zasadę i wodę.

Proces według wynalazku może być prowadzony bez użycia rozpuszczalnika, ale można też stosować rozpuszczalniki, np. aromatyczne, takie jak benzen, toluen, lub ksylen, nityle, takie jak acetonitryl lub benzonitryl, amidy, takie jak N,N-dwumetyloformamid lub N,N-dwumetyloacetamid, alifatyczne, alicykliczne lub aromatyczne sulfotlenki albo sulfony, takie jak sulfotlenek dwumetylu, chlorowcowane węglowodory alifatyczne, takie jak 1,1,2-trójkloroetan lub 1,2,2-trójkloroetan, chlorowcowane węglowodory aromatyczne, takie jak chlorobenzen, dwuchlorobenzen lub trójklorobenzen, ketony, estry i etery, takie jak czterowodorofuran, 1,4-dioksan, 1,2-dwumetoksyetan itp. Rozpuszczalniki eterowe mogą mieć charakter alifatyczny, aromatyczny lub heterocykliczny, przy czym mogą to być monoetery lub polietery albo kombinacje tych związków. Jeżeli związek organiczny zawierający co najmniej jedną grupę wodorotlenową, stosowany jako produkt wyjściowy, jest w warunkach procesu ciekły, to może on korzystnie odgrywać rolę rozpuszczalnika.

W temperaturze wyższej i przy zwiększonym ciśnieniu proces według wynalazku może być korzystnie prowadzony w obojętnym rozpuszczalniku. Korzystnymi obojętnymi rozpuszczalnikami są take, w których składniki reakcji nie będące gazami są rozpuszczalne. Takimi rozpuszczalnikami są niektóre z wyżej wymienionych, a zwłaszcza węglowodory, alifatyczne lub aromatyczne, takie jak n-pentan lub toluen, a także etery, ketony lub estry.

Reakcję według wynalazku prowadzi się korzystnie stosując związek zawierający grupę wodorotlenową, tlenek węgla i związek azotowy w ilościach równomolowych, ale lepsze wyniki uzyskuje się, jeżeli mieszanina zawiera nadmiar związku z grupą wodorotlenową lub związku azotowego albo obu tych związków. Stosunek molowy związku azotowego do katalizatora może wahać się w szerokich granicach mianowicie od 5 : 1 do 2000 : 1, ale korzystnie wynosi od 10 : 1 do 1000 : 1. Pod określeniem „mol katalizatora” rozumie się pierwiastek selen lub siarkę, a nie związek, jeżeli katalizator występuje w postaci związku. Podobnie też przylicza się ilość związku azotowego biorąc pod uwagę grupę zawierającą aktywny azot, to jest np. grupę nitrową i jeżeli jako związek azotowy stosuje się np. dwunitrotoluen, to mol brany pod uwagę w powyższych obliczeniach będzie faktycznie połową mola tego związku.

Stosunek molowy związku azotowego do zasady również może wahać się w szerokich granicach, mianowicie od 50 : 1 do 1 : 10. Aczkolwiek można nie stosować wcale wody i reakcję prowadzić wyłącznie w obecności organicznych zasad, to jeżeli stosuje się wodę, wówczas korzystnie jest stosować ją w określonej ilości w odniesieniu do katalizatora. Mianowicie stosunek molowy wody do katalizatora, to jest selenu lub siarki, może wynosić od 0,5 : 1 do 1000 : 1, ale korzystnie wynosi od 1 : 1 do 200 : 1. Stwierdzono, że jeżeli reakcję prowadzi się w temperaturze powyżej 175°C, wówczas można stosować wodę bez zasady, a gdy temperatura reakcji jest niższa od 175°C, wówczas w celu otrzymania dobrej wydajności produktu stosuje się zasadę z małą ilością wody. Woda ta może być wytwarzana w mieszaninie reakcyjnej, np. jeżeli stosuje się równomolowe ilości zasady, takiej jak wodorotlenek potasowy i kwasu, takiego jak kwas octowy, otrzymując słabo zasadowy związek, to jest octan sodowy i równomolową ilość wody. Ogólnie biorąc jednak korzystniej jest stosować

dotatkowe ilości koniecznej zasady w postaci zasady organicznej, takiej jak pirydyna lub trójetyloamina.

Stwierdzono również, że aczkolwiek głównym produktem reakcji prowadzonej sposobem według wynalazku są uretany, to jednak otrzymuje się również pewne produkty uboczne, a mianowicie aminy. Stwierdzono, że stosowanie wody w ilościach większych* od podanych wyżej sprzyja powstawaniu amin. Stwierdzono także, że przy stosowaniu siarki jako katalizatora otrzymuje się aminy w ilościach większych niż przy stosowaniu katalizatora selenowego.

Kolejność mieszania składników reakcji zwykle nie ma decydującego wpływu na przebieg procesu, toteż można stosować kolejność dowolną w zależności od urządzeń, którymi się dysponuje. Prosty sposób postępowania polega na tym, że w reaktorze umieszcza się związek azotowy, organiczny związek zawierający co najmniej jedną grupę wodorotlenową, katalizator, zasadę i/lub wodę, po czym wprowadza się niezbędną ilość tlenu węgla i ogrzewa mieszaninę powodując reakcję. Jako reaktor korzystnie stosuje się autoklaw wyposażony w elementy grzejne i mieszadło lub urządzenie do wstrząsania.

Przeważnie tlenek węgla znajdujący się w reaktorze ponad poziomem mieszaniny wystarcza do utrzymania ciśnienia i jako składnik reakcji. W miarę postępu reakcji można do reaktora wprowadzać tlenek węgla okresowo lub w sposób ciągły. Ogólnie biorąc, stosuje się 3–50, korzystnie 8–15 moli tlenu węgla na 1 grupę niecykliczną, w której atom azotu organicznego związku azotowego jest bezpośrednio połączony pojedynczym wiązaniem z atomem węgla i podwójnym wiązaniem z atomem tlenu lub innym atomem azotu. Największe zapotrzebowanie tlenu węgla jest zwykle wtedy, gdy dodaje się go w sposób ciągły, ale stosując odpowiednie środki do zwracania tlenu węgla można zmniejszyć jego zużycie.

Reakcję prowadzi się zwykle w temperaturze 60–250°C, a korzystnie 100–200°C. W tej temperaturze prędkość reakcji jest odpowiednia i unika się niepożądanych reakcji ubocznych. Reakcję można jednak prowadzić i w wyższej temperaturze, oczywiście w takiej, w której produkty wyjściowe lub produkty otrzymane nie ulegają rozkładowi. Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, a mianowicie 10–500 atm, ale można też stosować ciśnienie wyższe lub niższe, jeżeli inne warunki dostosowuje się odpowiednio. Korzystnie jednak stosuje się ciśnienie tlenu węgla 10–100 atm i temperaturę poniżej 200°C, a więc w warunkach ciśnienia i temperatury łagodniejszych od tych, które stosuje się w procesach znanych do wytwarzania uretanów przez katalityczną reakcję związków hydroksylowych i związków azotowych.

Proces prowadzi się przeważnie systemem nieciągłym ale można go prowadzić metodą półciągłą lub ciągłą, przy czym do procesów ciągłych szczególnie nadają się katalizatory w postaci wymiennicy jonowych. Czas trwania reakcji zależy od rodzaju składników reakcji, temperatury ciśnienia i rodzaju katalizatora, jak również budowy reaktora. Reakcja trwa krócej niż 3 godziny, a przeważnie, dzięki aktywności katalizatorów stosowanych zgodnie z wynalazkiem, reakcja dobiega końca w ciągu 10–75 minut. Po zakończeniu reakcji autoklaw chłodzi się do temperatury pokojowej i redukuje ciśnienie w autoklawie do atmosferycznego.

Mieszaninę poreakcyjną poddaje się dalszej obróbce znanymi sposobami, takimi jak filtracja, destylacja itp. w celu oddzielenia uretanu od nie przereagowanych produktów wyjściowych, rozpuszczalnika, produktów ubocznych, katalizatora itp.

Związki uretanowe otrzymywane sposobem według wynalazku zawierają jedną lub większą liczbę grup uretanowych i mogą stanowić monomery lub polimery. Tak też sposób według wynalazku może być stosowany do wytwarzania monouretanów ze związków zawierających jedną grupę nitrową, nitrozową, azową lub azoksy i związków monohydroksylowych, jak również do wytwarzania poliuretanów ze związków polinitrowych lub polinitrozowych, związków azowych lub azoksy zawierających grupy nitrowe lub nitrozowe i związków monohydroksylowych. Otrzymane uretany, zwłaszcza zawierające nie więcej niż 3 grupy uretanowe w cząsteczce, można przeprowadzać w odpowiednie izocyjany, stosując znane sposoby, np. procesy termiczne lub katalityczne.

Sposobem według wynalazku można również wytwarzać poliuretany, mianowicie przez reakcję związków polinitrowych, polinitrozowych lub związków azowych albo azoksy podstawionych grupami nitrowymi, ze związkami polihydroksylowymi i tlenkiem węgla. Tak np. liniowe poliuretany nadające się do wyrobu włókien lub elastomerów, można wytwarzać bezpośrednio z dioli, związków dwunitrowych i tlenu węgla lub ze związków hydroksynitrowych i tlenu węgla, podczas gdy usieciowane polimery, nadające się do wyrobu elastycznych lub sztywnych tworzyw sztucznych, można wytwarzać z mieszanin związków dwunitrowych lub polinitrowych, dioli lub polioli i dwutlenku węgla.

Sposób według wynalazku jest dokładnie opisany w niżej podanych przykładach. Procesy opisane w tych przykładach prowadzi się w autoklawach ze stali nierdzewnej 316, wyposażonych w urządzenia do wstrząsania. Oczywiście zamiast tych urządzeń można stosować mniej kosztowne reaktory, np. wyłożone szkłem. Stopień przemiany i wydajności podane w przykładach oznaczane metodą chromatografii gazowej i chromatografii w cieczy.

Przykład I. 10 ml nitrobenzenu, 15 ml metanolu, 1,6 g metalicznego selenu i 1,6 ml pirydyny umieszcza się w autoklawie o pojemności 110 ml i utrzymuje pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla wynoszącym 182 atm, w temperaturze 200–225°C w ciągu 45 minut. Stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 98%, a wydajność uretanu, to jest N-fenylokarbaminianu metylu, wynosi 88% wydajności teoretycznej.

Postępując w sposób analogiczny do wyżej opisanego, lecz utrzymując mieszaninę reakcyjną w podanych warunkach w ciągu 3 godzin, otrzymuje się uretan z wydajnością wynoszącą tylko 53% wydajności teoretycznej, ponieważ zachodzą procesy rozkładu.

Przykład II. 10 ml nitrobenzenu, 15 ml metanolu, 1,6 g metalicznego selenu i 1 g trójetiloaminy umieszcza się w autoklawie o pojemności 10 ml i utrzymuje się w temperaturze 200–225°C pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla wynoszącym 189 atn. Po upływie 45 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 72%, a wydajność uretanu wynosi 74% wydajności teoretycznej.

Przykład III. 10 ml nitrobenzenu, 15 ml metanolu, 0,5 g metalicznego selenu i 1 g trójwodoru octanu sodowego umieszcza się w autoklawie o pojemności 10 ml i utrzymuje w temperaturze 200–225°C pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla wynoszącym 182 atn. Po upływie 45 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 94%, a wydajność uretanu stanowi 68% wydajności teoretycznej.

Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie III, lecz stosując temperaturę reakcji 180°C, po upływie 90 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi tylko 23%, ale wydajność uretanu wynosi 68% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. 10 ml nitrobenzenu, 15 ml metanolu, 1,5 g metalicznego selenu i 1,6 ml pirydyny umieszcza się w autoklawie o pojemności 110 ml i utrzymuje w temperaturze 170°C pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 182 atn. Po upływie 60 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 22%, a wydajność uretanu stanowi 50% wydajności teoretycznej.

Podobne wyniki uzyskuje się stosując w analogicznych warunkach jako składniki reakcji nitrocykloheksan, glikol etylenowy i tlenek węgla.

Przykład V. 10 ml nitrobenzenu, 15 ml etanolu, 0,5 g metalicznego selenu i 1,6 ml pirydyny umieszcza się w autoklawie o pojemności 110 ml i utrzymuje w temperaturze 200–225°C pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 182 atn. Po upływie 60 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 10%, a wydajność uretanu stanowi 52% wydajności teoretycznej.

Podobne wyniki uzyskuje się poddając w analogicznych warunkach reakcji z tlenkiem węgla dwunitrozotoluenu i rezorcyne.

Przykład VI. 10 ml nitrobenzenu, 10 ml metanolu, 2,2 g dwutlenku selenu i 1,6 ml pirydyny umieszcza się w autoklawie o pojemności 110 ml i utrzymuje w temperaturze 200–225°C pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 192 atn. Po upływie 180 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 53%, a wydajność uretanu stanowi 63% wydajności teoretycznej.

Przykład VII. 10 ml nitrobenzenu, 15 ml metanolu, 3,3 g tlenochlorku selenu i 1,6 ml pirydyny umieszcza się w autoklawie o pojemności 110 ml i utrzymuje w temperaturze 200–225°C pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 182 atn. Po upływie 60 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 100%, a wydajność uretanu wynosi 42% wydajności teoretycznej.

Przykład VIII. 10 ml nitrobenzenu, 65 ml metanolu, 1 g metalicznego selenu i 1,5 ml pirydyny umieszcza się we wstrząsanym autoklawie o pojemności 10 ml i utrzymuje w temperaturze 200°C pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 21 atn. Po upływie 180 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 52% a wydajność uretanu wynosi 76% wydajności teoretycznej.

Przykład IX. 5 ml nitrobenzenu, 65 ml metanolu, 0,5 g metalicznego selenu i 1,5 ml pirydyny umieszcza się w autoklawie o pojemności 110 ml; utrzymuje w temperaturze 200°C pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 21 atn. Po upływie 150 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 30%, a wydajność uretanu stanowi 67% wydajności teoretycznej.

Przykład X. 5 ml nitrobenzenu, 65 ml metanolu, 0,5 g metalicznego selenu, 1 g trójwodoru octanu sodowego i 1,6 ml pirydyny umieszcza się w autoklawie o pojemności 10 ml i wytrząsa w temperaturze 200°C, pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 35 atn. Po upływie 75 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 59% a wydajność uretanu stanowi 50% wydajności teoretycznej.

Przykład XI. 2,5 ml nitrobenzenu, 65 ml metanolu, 0,25 g metalicznego selenu i 1 g trójwodoru octanu sodowego umieszcza się w autoklawie o pojemności 10 ml i wytrząsa w temperaturze 200°C pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 35 atn. Po upływie 10 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 95%, a wydajność uretanu wynosi 78% wydajności teoretycznej.

Przykład XII. 5 ml nitrobenzenu, 30 ml metanolu, 0,5 g metalicznego selenu, 35 ml czterowodorofuranu i 1 g trójwodzianu octanu sodowego umieszcza się w autoklawie o pojemności 110 ml i wytrząsa w temperaturze 200°C pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 56 atn. Po upływie 10 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 64%, a wydajność uretanu stanowi 74% wydajności teoretycznej.

Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie XII, lecz prowadząc reakcję w temperaturze 170°C, po upływie 60 minut otrzymuje się uretan z wydajnością wynoszącą 70% wydajności teoretycznej, przy stopniu przemiany nitrobenzenu 72%.

Przykład XIII. 5 ml nitrobenzenu, 30 ml metanolu, 35 ml czterowodorofuranu, 0,5 g metalicznego selenu i 2 g trójwodzianu octanu sodowego umieszcza się w autoklawie o pojemności 10 ml i wytrząsa w temperaturze 200°C, pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 56 atn. Po upływie 10 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 70% a wydajność uretanu stanowi 53% wydajności teoretycznej.

Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie XIII, lecz prowadząc reakcję w temperaturze 170°C, otrzymuje się uretan z wydajnością wynoszącą 74% wydajności teoretycznej, przy stopniu przemiany nitrobenzenu wynoszącym 100%.

Przykład XIV. 5 ml nitrobenzenu, 30 ml metanolu, 35 ml czterowodorofuranu, 0,008 mola jednowodzianu octanu litowego i 0,5 g metalicznego selenu umieszcza się w autoklawie o pojemności 10 ml i wytrząsa w temperaturze 170°C pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 56 atn. Po upływie 10 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 94%, a wydajność uretanu stanowi 68% wydajności teoretycznej.

Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie XIV, lecz prowadząc reakcję w temperaturze 160°C, po upływie 60 minut otrzymuje się uretan z wydajnością stanowiącą 83% wydajności teoretycznej, przy stopniu przemiany nitrobenzenu wynoszącym 100%.

W analogiczny sposób, stosując temperaturę reakcji 150°C, po upływie 60 minut otrzymuje się uretan z wydajnością wynoszącą 85% wydajności teoretycznej, przy stopniu przemiany nitrobenzenu 87%, a prowadząc reakcję w temperaturze 130°C, po upływie 140 minut otrzymuje się uretan z wydajnością wynoszącą 71% wydajności teoretycznej, przy stopniu przemiany nitrobenzenu 89%.

Przykład XV. 5 ml nitrobenzenu, 30 ml metanolu, 35 ml czterowodorofuranu, 0,1 g dwusiarczku tytanu i 0,008 mola jednowodzianu octanu litowego umieszcza się w autoklawie o pojemności 110 ml i wytrząsa w temperaturze 150°C pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 56 atn. Po upływie 60 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 96%, a wydajność uretanu wynosi 88% wydajności teoretycznej.

Gdy postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie XV, lecz nie dodaje octanu litowego, wówczas reakcja nie zachodzi, stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 0%.

Przykład XVI. 0,29 g tlenu litowego, 0,72 g kwasu octowego, 10 ml nitrobenzenu, 15 ml metanolu, 15 ml dioksanu i 0,5 g dwusiarczku selenu umieszcza się w autoklawie o pojemności 110 ml i utrzymuje w temperaturze 200°C pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 182 atn. Po upływie 45 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 100%, a wydajność uretanu wynosi 96% wydajności teoretycznej.

Przykład XVII. 0,29 g wodorotlenku litowego, 0,72 g kwasu octowego, 0,5 g siarki, 5 ml nitrobenzenu, 30 ml metanolu i 35 ml czterowodorofuranu umieszcza się w autoklawie o pojemności 300 ml i utrzymuje w temperaturze 170°C pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 56 atn. Po upływie 75 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 100%, a wydajność uretanu wynosi 75% wydajności teoretycznej.

Przykład XVIII. 10 ml nitrobenzenu, 65 ml metanolu, 1 g siarki, 1,6 ml pirydyny i 1 g trójwodzianu octanu sodowego umieszcza się w autoklawie o pojemności 300 ml i utrzymuje w temperaturze 200°C pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 182 atn. Po upływie 45 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 83%, a wydajność uretanu stanowi 38% wydajności teoretycznej.

Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie XVII, lecz stosując 2 g siarki zamiast 1 g otrzymuje się uretan z wydajnością wynoszącą 33% wydajności teoretycznej, przy stopniu przemiany nitrobenzenu 94%.

Przykład XIX. 10 ml nitrobenzenu, 65 ml metanolu, 0,5 g siarki i 1 g trójwodzianu octanu sodowego umieszcza się w autoklawie o pojemności 300 ml i utrzymuje w temperaturze 200°C pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 182 atn. Po upływie 45 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 46%, a wydajność uretanu stanowi 32% wydajności teoretycznej.

Przykład XX. 10 ml nitrobenzenu, 15 ml metanolu, 15 ml dioksanu, 0,29 g wodorotlenku litowego, 0,72 g kwasu octowego, 0,10 g metalicznego selenu i 0,30 g siarki umieszcza się w autoklawie o pojemności 110 ml i utrzymuje w temperaturze 200°C pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 182 atn. Po upływie 45 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 75,2%, a wydajność uretanu wynosi 82,5% wydajności teoretycznej.

Przykład XXI. 0,29 g wodorotlenku litowego, 0,72 g kwasu octowego, 0,25 g siarki, 0,25 g metalicznego selenu, 10 ml nitrobenzenu, 15 ml metanolu i 15 ml dioksanu umieszcza się w autoklawie i utrzymuje w temperaturze 200°C pod początkowym ciśnieniem tlenku węgla 182 atn. Po upływie 45 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 98%, a wydajność uretanu stanowi 88,4% wydajności teoretycznej.

Przykład XXII. 0,29 g wodorotlenku litowego, 0,72 g kwasu octowego, 0,5 g metalicznego selenu, 5 ml nitrobenzenu i 65 ml metanolu umieszcza się w autoklawie o pojemności 300 ml i utrzymuje w temperaturze 150°C pod początkowym ciśnieniem tlenku węgla 56 atn. Po upływie 60 minut stopień przemiany nitrobenzenu wynosi 100%, a wydajności uretanu stanowi 81,2% wydajności teoretycznej.

Przykład XXIII. W autoklawie o pojemności 300 ml wykonuje się szereg prób, stosując jako składniki reakcji 10 ml nitrobenzenu, 30 ml, metanolu, 35 ml 1,4-dioksanu i 0,5 g metalicznego selenu oraz zasadę i/lub wodę w ilościach podanych w tablicy 1. Reakcje prowadzi się w temperaturze 200°C, przy początkowym ciśnieniu tlenku węgla 182 atn, w ciągu 30 minut. Stopień przemiany nitrobenzenu podano w tablicy 1.

Tablica I

Zasada i jej ilość	Stopień przemiany nitrobenzenu
1 g trójwodorotlenku octanu sodowego	100%
1 g stopionego octanu sodowego	8%
1 g stopionego octanu sodowego i 0,2 g	100%
0,48 g wodorotlenku sodowego i 0,72 g kwasu octowego	91%
1 g bezwodnego octanu potasowego	50%
1 g bezwodnego octanu potasowego i 0,2 g wody	100%
bez zasady i bez wody	9%
0,2 g wody	64%

Przykład XXIV. 0,29 g wodorotlenku litowego, 0,72 g kwasu octowego, 0,50 g metalicznego selenu, 10,7 g nitrozobenzenu, 30 ml metanolu i 35 ml dioksanu umieszcza się w autoklawie o pojemności 300 ml i utrzymuje w temperaturze 200°C pod początkowym ciśnieniem tlenku węgla 182 atn. Po upływie 30 minut stopień przemiany wynosi 100%, a wydajność produktu 70% wydajności teoretycznej.

Przykład XXV. 0,29 g wodorotlenku litowego, 0,72 g kwasu octowego, 0,5 g metalicznego selenu, 19,8 g azoksybenzenu, 30 ml metanolu i 35 ml dioksanu umieszcza się w autoklawie o pojemności 300 ml i utrzymuje w temperaturze 200°C, pod początkowym ciśnieniem tlenku węgla 182 atn. Po upływie 30 minut stopień przemiany wynosi 86%, a wydajność produktu stanowi 69% wydajności teoretycznej.

W przykładach XXVI–XXX opisano procesy wytwarzania dwuuretanów z 2,4-dwunitrotoluenu sposobem według wynalazku. Wszystkie te próby prowadzi się w autoklawie o pojemności 300 ml, wykonanej ze stali nierdzewnej 316 i wyposażonej w urządzenie do wstrząsania. Początkowe ciśnienie tlenku węgla w autoklawie wynosi 56 atn.

Przykład XXVI. Mieszaninę 10,9 g (0,06 mola) 2,4-dwunitrotoluenu, 65 ml (1,11 mola) alkoholu etylowego, 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasowego, 0,60 g (0,01 mola) kwasu octowego i 0,05 g (0,006 mola) sproszkowanego selenu metalicznego umieszcza się w autoklawie i wprowadza pod ciśnieniem tlenek węgla. Reakcję prowadzi się w temperaturze 170°C i po upływie 15 minut stopień przemiany dwunitrotoluenu wynosi 100%, a wydajność dwuuretanu wynosi 72% wydajności teoretycznej.

Jeżeli reakcję prowadzi się w sposób analogiczny, lecz w temperaturze 150°C, to po upływie 60 minut stopień przemiany dwunitrotoluenu wynosi również 100%, a wydajność produktu 72% wydajności teoretycznej.

Przykład XXVII. Mieszaninę 10,9 g (0,06 mola) 2,4-dwunitrotoluenu, 35 ml (0,6 mola) alkoholu etylowego, 30 ml (0,21 mola) trójetyloaminy i 0,5 g (0,006 mola) sproszkowanego selenu metalicznego umieszcza się w autoklawie i wprowadza tlenek węgla do uzyskania ciśnienia 56 atn. Reakcję prowadzi się w temperaturze 150°C i po upływie 60 minut stopień przemiany wynosi 100%, przy czym wydajność dwuuretanu wynosi 73%, a monouretanu 3% wydajności teoretycznej, co stanowi łączną wydajność 76% wydajności teoretycznej.

Przykład XXVIII. Mieszaninę 10,9 g (0,06 mola) 2,4-dwunitrotoluenu, 35 ml (0,6 mola) alkoholu etylowego, 30 ml (0,37 mola) pirydyny, 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasowego, 0,60 g (0,01 mola) kwasu

octowego i 0,05 g (0,0006 mola) sproszkowanego selenu metalicznego umieszcza się w autoklawie pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 56 atn i utrzymuje w temperaturze 160°C. po upływie 60 minut stopień przemiany dwunitrotoluenu wynosi 100%, a wydajność dwóch izomerów nitroaminotoluenu wynosi 1%, wydajność nitromonouretanu 19% i dwuuretanu 71% wydajności teoretycznej. Łączna wydajność uretanów wynosi 90% wydajności teoretycznej.

Jeżeli proces prowadzi się w podobny sposób, lecz stosując jako katalizator zamiast metalicznego selenu 0,072 g (0,006 mola) dwutlenku selenu i reakcję prowadzi w temperaturze 150°C, to po upływie 50 minut stopień przemiany dwunitrotoluenu wynosi 100%, wydajności nitroaminotoluenów 3%, wydajność monouretanów 34% i dwuuretanów 56% wydajności teoretycznej.

Przykład XXIX. Mieszaninę 10,9 g (0,06 mola) 2,4-dwunitrotoluenu, 65 ml (1,11 mola) alkoholu etylowego, 1,12 g (0,02 mola) wodorotlenku potasowego, 1,2 g (0,02 mola) kwasu octowego i 0,05 g (0,0006 mola) sproszkowanego selenu metalicznego umieszcza się w autoklawie i pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 56 atn utrzymuje w temperaturze 150°C. Po upływie 20 minut stopień przemiany dwunitrotoluenu wynosi 100%, a wydajność monouretanu 70% i dwuuretanu 19%, to znaczy, łączna wydajność uretanów wynosi 89% wydajności teoretycznej.

Jeżeli proces prowadzi się w sposób, lecz stosuje się 1,68 g (0,03 mola) wodorotlenku potasowego i 1,80 g (0,03 mola) kwasu octowego, a inne składniki w ilościach podanych w przykładzie XXIX, wówczas po upływie 50 minut stopień przemiany dwunitrotoluenu wynosi 100%, a wydajność nitroaminotoluenów 3%, monouretanów 50% i dwuuretanów 44%, a więc łączna wydajność uretanów wynosi 94% wydajności teoretycznej.

Przykład XXX. Mieszaninę 10,9 g (0,06 mola) 2,4-dwunitrotoluenu, 35 ml (0,6 mola) alkoholu etylowego, 15 ml (0,19 mola) pirydyny, 15 ml (0,11 mola) trójetyloaminy i 0,05 g (0,0006 mola) sproszkowanego selenu metalicznego umieszcza się w autoklawie pod początkowym ciśnieniem tlenu węgla 56 atn i utrzymuje w temperaturze 160°C. Po upływie 60 minut stopień przemiany dwunitrotoluenu wynosi 100%, a wydajność nitroaminotoluenów 8%, monouretanów 63% i dwuuretanów 15%, czyli łączna wydajność uretanów wynosi 78% wydajności teoretycznej.

Jeżeli stosuje się mieszaninę reakcyjną o podanym wyżej składzie i dodaje do niej dodatkowo 0,01 g wody, wówczas w takich samych warunkach temperatury i ciśnienia po upływie 40 minut stopień przemiany dwunitrotoluenu wynosi 98% a wydajność nitroaminotoluenów 14%, monouretanów 75% i dwuuretanów 18%, czyli łączna wydajność uretanów wynosi 93% wydajności teoretycznej.

Przykład XXXI. Ciągły proces wytwarzania uretanów sposobem według wynalazku prowadzi się w urządzeniu do pracy na skalę półtechniczną, pompując razem ciekłe składniki reakcji w stosunkach stechiometrycznych i doprowadzając tlenek węgla do autoklawu pod ciśnieniem 70 atn. Mieszanina w typowej próbie zawiera 10% wagowych handlowego dwunitrotoluenu (80% 2,4-dwunitrotoluenu i 20% 2,6-dwunitrotoluenu, 87% wagowych skażonego handlowego etanolu zawierającego 2% benzenu, 1% wagowy kwasu octowego, 1% wagowy wodorotlenku potasowego i 1% wagowy dwutlenku selenu, stanowiącego rozpuszczalny katalizator. Próby prowadzi się w różnych warunkach, przy czym najlepsze wyniki otrzymuje się prowadząc reakcję w temperaturze 177°C, pod ciśnieniem 70 atn w ciągu 1/2 godziny. W tych warunkach stopień przemiany dwunitrotoluenu wynosi 100%, a wydajność dwuuretanów 90–95% wydajności teoretycznej. W temperaturze niższej, np. wynoszącej 165°C, stopień przemiany staje się funkcją czasu trwania reakcji tak, że skracając czas reakcji z 1 godziny do 1/2 lub do 1/4 godziny, zmniejsza się stopień przemiany z 100% do 90% lub do 76%. Poza tym, gdy proces prowadzi się w temperaturze niższej od 177°C, wówczas już po upływie 1/2 godziny wydajność monouretanu jest większa, ale maleje wydajność dwuuretanu. Jeżeli zaś prowadzi się reakcję w temperaturze powyżej 177°C i w czasie dłuższym niż 1/2 godziny, wówczas wydajność dwuuretanów maleje i otrzymuje się produkty rozkładu. W warunkach optymalnych przemiana dwunitrotoluenu zachodzi szybko nawet przy małym stężeniu katalizatora, np. przy stężeniu katalizatora selenowego wynoszącym 0,07% wagowych stopień przemiany wynosi 90%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania uretanów przez reakcję organicznego związku o co najmniej jednej grupie wodorotlenkowej, o ogólnym wzorze $R(OH)_n$, w którym n oznacza liczbę całkowitą 1–3, a R oznacza ewentualnie podstawiony rodnik alifatyczny, cykloalifatyczny lub aralifatyczny o 1–20 atomach węgla, albo rodnik aromatyczny o 1–3 pierścieniach benzenowych, z tlenkiem węgla i organicznym związkiem azotowym z grupy związków nitrowych, nitrozowych, azowych lub azoksy, zawierającym do 24 atomów węgla w temperaturze 60–250°C, pod ciśnieniem 10–500 atm, w obecności katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator

stosuje się selen, siarkę, związek selenu lub związek siarki albo ich mieszaninę, w ilości 1 mola na 10–1000 moli organicznego związku azotowego i reakcję prowadzi się w obecności co najmniej jednej zasady i/lub wody.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako aromatyczny związek nitrowy stosuje się dwunitrotoluen lub nitrobenzen.

3. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że jako dwunitrotoluen stosuje się 2,4-dwunitrotoluen lub 2,6-dwunitrotoluen.