



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

269 691

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 125/04

(21) PV 7617-88.0
(22) Prihlásené 21 11 88

(40) Zverejnené 12 09 89
(45) Vydané 29 01 91

(75) Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing., DrSc., člen
korešpondent SAV, PARTIZÁNSKE (CS)
LAPIDUS ALBERT IVOVIČ prof. DrSc.,
MOSKVA (SU)
VOJDÁŠOVÁ VIERA ing., KAMENEC POD VTÁČ-
NIKOM (CS)

(54)

Spôsob výroby alkylaryluretánov a/alebo
dialkylaryluretánov

(57) Spôsob výroby alkylaryluretánov a/alebo dialkylaryluretánov konverziou aromatických nitrozlúčenín s alkoholmi C_1 až C_{10} (mol. pomer alkohol/nitrozlúčenina = 2 až 13) a oxidom uhoľnatým pri teplote 90 až 200 °C a tlaku 3 až 30 MPa za katalytického účinku síry alebo selénu, ako aj ich zlúčenín (H_2S , COS) v množstve 0,1 až 15 % nitrozlúčeniny, 0,1 až 15 % hmot. alkalických solí slabých kyselín (sódne alebo draselné soli karboxylových kyselín C_1 až C_6) a za prítomnosti promotora (V_2O_5 alebo zmes V_2O_5 s Fe_2O_3) v množstve 0,1 až 14 % hmot. a aktivátoru (O_2 , H_2O_2 , terc. butylhydroperoxid, di-terc. butylperoxid, kuménhydroperoxid, dikumylperoxid) v množstve 0,03 až 7 % hmot. Spôsob je využitelný v chemickom priemysle na výrobu organických medziproduktov (alkylaryluretánov, dialkyluretánov) izokyanátov, diizokyanátov, bezfoggénovým spôsobom, pesticídov apod.

Vynález sa týka spôsobu výroby uretánov, hlavne alkylfenyluretánov, resp. alkyl-N-fenylkarbamátov a ich derivátov, dialkyltoluéndikarbamátov a ich derivátov bezfosfénovou cestou, za použitia technicky ľahko dostupných východiskových surovín a katalytických systémov.

Známa (V.Brit. pat. 1 087 896 a 1 092 157 a 1 246 217; NSR pat. 1 901 202, európsky pat. 0014 845 A₁; Lapidus A.I. a iní: Izv. AN SSSR ser. chim. 1981, 1339) je katalytická karbonylácia organických nitrozlúčenín v prostredí alkoholov na uretány, resp. karbamáty $\text{RNO}_2 + 3\text{CO} + \text{R}'\text{OHRNHCOOR}' + 2\text{CO}$, za katalytického účinku hlavne paládia a ródia pri teplote 150 - 230 °C a tlaku oxidu uhoľnatého 5 až 40 MPa. Tak nitrobenzén sa karbonyluje vo vysokom výťažku na etyl-N-fenylkarbamát (etylphenyluretán) v etanole za prítomnosti katalytického systému PdCl_2 -pyridín- FeCl_3 za tlaku oxidu uhoľnatého 2-12 MPa pri teplote 180 - 220 °C. So zvyšovaním obsahu chloridu paládnatého reakčná rýchlosť stúpa, ale bez chloridu železitého reakcia prakticky neprebíha a chlorid paládnatý sa redukuje na paládnatú čerň /Niazov, Nefedov a i.: Dokl. AN SSSR 258, 898 (1981); Jan Ju. B., Nefedov B.K.: Sintezy na osnove oksido uhlérodá, s. 130, "Chimija" Moskva (1987)/. Podobne na heterogénnom katalyzátore (5 % Pd/C a 5 % Pd/Al₂O₃) aktivovanom chloridom železitým, pri karbonylácii nitrobenzénu v metanole a 2,4-dinitrotoluénu v etanole sa syntetizuje metyl-N-fenylkarbamát (50 %) a dietyl-2,4-toluyléndikarbamát (89 %) /Manov-Juven-skiij, Nefedov: Uspechi chim. 51, 889 (1981); prihláška pat. NSR 2 603 574 (1976); C.A. 85, 123 648 (1976)/.

Nedostatkom je však potreba vzácnych kovov a ich zlúčenín, ako aj ich citlivosť na prímеси katalytických jedov v oxide uhoľnatom i v ďalších surovinách.

Vysokú aktivitu a selektivitu v syntéze uretánov (karbamátov) prejavujú selénové katalyzátory. Tak za prítomnosti selénu s prídavkami anilínu, trietyléndiamínu, difenylmočoviny, kyseliny octovej, octanu draselného alebo sodného, nitrobenzén a 2,4-dinitrotoluén v prostredí etanolu pri teplote 170 °C a tlaku oxidu uhoľnatého 7 MPa, konvertujú na etyl-N-fenylkarbamát a dietyl-2,4-toluyléndikarbamát s vysokými výťažkami /USA pat. 3 895 054; pat. prihláška NSR 2 603 574 (1976); jappat. 79-115 342 (1979) C.A. 92, 58 472 (1980); japonský pat. 57(82)-17 157 (1982); C.A. 98, 128 131 (1983); európsky pat. 193 982 (1986)/. Nevýhodou je však "mnohokomponentnosť" katalytického systému, značná toxicita selénu a jeho zlúčenín, ako aj z technického hľadiska, ich náročné získavanie.

Sčasti podobný nedostatok má spôsob výroby uretánov konverziou aromatických zlúčenín s alifatickými, cykloalifatickými alebo aralifatickými alkoholmi a oxidu uhoľnatého za prítomnosti síry a/alebo selénu a/alebo ich zlúčenín, ďalej aromatických amínoslúčenín, prípadne zlúčeniny močoviny, terciárnych amínov a/alebo alkoholických solí slabých kyselín, navyše oxidačného prostredia, vytváraného oxidačnými činidlami alebo oxidmi kovov 1., 2., 5., až 8 skupiny periodického systému prvkov, potom amoniaku alebo amínov /NSR pat. 2 343 826; prihláška patentu NSR De 2 938 754 A₁; USA pat. 3 895 054; holandský pat. 75 02 156; C.A. 84, 30723 (1976)/. Podľa iných prác /Bardzilovskij V. Ja. a iní: Žur. prikl. chim. 57, 360 (1984); Radoškin V. A. a iní: Tamtiež, s. 600 - 602/ sa zasa zistil negatívny (inhibičný) účinok oxidu vanadičného na karbonyláciu nitrobenzénu v prostredí metanolu, pri teplote 180 °C a tlaku oxidu uhoľnatého 22 MPa za prítomnosti síru obsahujúceho katalyzátora spolu s trihydrátom octanu sodného tak, že karbonylácia počas 2 h ani nezačala.

Retardačný účinok mala aj zmes oxidu vanadičného s oxidom železitým, ako aj samotný oxid železitý. Prísady pyridínu nielen že karbonyláciu neretardovali, ale čiastočne zvyšovali selektivitu na fenylyuretány. Ďalej zo zlúčenín síry za prítomnosti amínov používaných na katalýzu karbonylácie nitrobenzénu sa ukázala vhodná tiomočovina v kombinácii s pyridínom, ako aj polysulfiny (Kolmakov A. I. a iní: *Ž. obšč. chim.* **58**, 228 /1988/).

Uvedené nedostatky rieši spôsob výroby alkylaryluretánov a/alebo dialkylaryluretánov konverziou aromatických nitrozlučenín a/alebo dinitrozlučenín s alifatickými, cykloalifatickými alebo arylalifatickými alkoholmi C_1 až C_{10} s oxidom uhoľnatým za katalytického účinku síry a/alebo selénu a/alebo zlúčenín týchto prvkov v množstve 0,1 až 15 % hmot. počítané na aromatickú zlúčeninu alebo zlúčeniny 0,1 až 15 % hmot. alkalických solí slabých kyselín, promótorov a aktivátorov uskutočňovaný tak, že karbonylácia sa vedie pri teplote 90 až 200 °C a tlaku 2 až 30 MPa, molovou pomere alkoholu alebo zmesi alkoholov/aromatická nitrozlučenina alebo zmes nitrozlučenín je od 2 do 15, pričom alkalickú sol tvorí sodná a/alebo draselná soľ najmenej jednej karboxylovej kyseliny C_1 až C_6 . Promótor tvorí oxid vanadičný alebo zmes oxidu vanadičného s oxidom železa v množstve 0,1 až 14 % hmot. a aktivátor kyslík a/alebo peroxid v množstve 0,03 až 7 % hmot. Takto vyrobené uretány sú medziproduktom, najmä výroby izokyanátov a diisokyanátov, pesticídov, antikorozívnych prípad ap.

Výhodou spôsobu výroby podľa tohto vynálezu je technická jednoduchosť trojzložkového katalytického systému, využitie aktivačného účinku kyslíka a/alebo peroxidov, umožňujúci svojím aktivačným účinkom znižovať spotrebu komponentov katalytického systému. Ďalej vysoká reakčná rýchlosť karbonylácie a vysoká selektivita na alkyl-, resp. dialkylaryluretány, dokonca s využitím "surového" oxidu uhoľnatého, ktorý môže obsahovať okrem inertných plynov a vodíka aj sírovodík, karbonylsulfid a kyslík. Ostatné tri komponenty nielen že netreba z technického oxidu uhoľnatého odstraňovať tak, ako je to obvyklé v iných procesoch, ale naopak, užitočná je ich prítomnosť. Použitie vysokočistého oxidu uhoľnatého si totiž vyžaduje navyše prídanie kyslíka, síry alebo zlúčenín síry.

Významným komponentom katalytického systému je selén a/alebo siera a/alebo ich zlúčeniny, pričom účinnnejší, ale oveľa ťažšie technicky dostupný a toxickjší je selén a jeho zlúčeniny. Zo zlúčenín síry k najvhodnejším patrí karbonylsulfid, sírovodík, sírouhlík a tioly. Použiteľná je tiež tiomočovina, disulfidy ap. Okrem uvedených je vysokoúčinná elementárna siera a ešte účinnejší selén.

Z alkalických solí slabých kyselín možno okrem sodných a draselných solí jednotlivých monokarboxylových kyselín C_1 až C_6 použiť technicky ľahko dostupné zmesi sodných solí karboxylových kyselín C_2 až C_6 , odpadajúce ako vedľajší produkt v procese oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, v procese oxidácie alkénov a p. Pod pojmom karboxylové kyseliny sa rozumejú aj hydroxykyseliny, ketokyseliny i s prípadnými prísadami dikarboxylových kyselín a iných kyslíkatých organických zlúčenín. Vhodnejšie sú však ich nehydratované soli, lebo prísady vody znižujú selektivitu na uretány. Promótorom je oxid vanadičný alebo zmes oxidu vanadičného s oxidmi železa, najmä oxidom železitým. Ak sa pracuje len s nepatrnými prísadami kyslíka alebo peroxidu v reakčnom prostredí, sú potrebné vyššie množstvá oxidu vanadičného alebo jeho zmesi s oxidom železitým, teda bližšie k hornej hranici 14 % hmot./nitrozlučeniny a ak sa pracuje s vysokým obsahom kyslíka alebo peroxidu sa potrebné množstvá blížia k spodnej hranici 0,1 % hmot.

Kyslík je potrebný v reakčnom prostredí buď v molekulovej forme, prípadne atómovej alebo oligomérov, najmä vo forme ozónu. Horná hranica 7 % hmot./nitrozlučeni-ny je limitovaná bezpečnosťou spôsobu výroby podľa tohto vynálezu. Vhodnejšie je pridávať kyslík ako prímies oxidu uhoľnatého, najmä pri kontinuálnom uskutočňovaní spôsobu podľa tohto vynálezu.

Z peroxidov prichádza do úvahy hlavne peroxid vodíka, podľa možnosti vo forme vodného roztoku o koncentrácii nad 30 % hmot.. Menej vhodný, ale použiteľný je peroxid sodíka a peroxid bária. Vhodné sú tiež organické hydroperoxidy a peroxidy s pomalším rozpadom pri teplote 90 °C aspoň 1 h, ako terc, butylhydroperoxid, di-terc. butylperoxid, kuménhydroperoxid, dikumylperoxid ap.

Oxid uhoľnatý používaný na prípravu uretánov podľa tohto vynálezu má čistotu 50 až 99,5 % obj., nižšia koncentrácia ako 50 % obj. je síce tiež použiteľná, ale je zapotreby vyšší tlak. Vyššia koncentrácia ako 99,5 % obj. je pochopiteľne prípustná, ale si vyžaduje špeciálne deliace a rafinačné zariadenie a navyše neúčelné náklady.

Zvlášť vhodnými prímiesami v oxide uhoľnatom sú: kyslík, sírovodík a karbonylsulfid. Prakticky úmerne od ich množstva je vhodné znižovať množstvá osobitne pridávanej síry a/alebo selénu a ich zlúčenín, ako aj kyselíka alebo peroxidu do reakčného prostredia redukčnej karboxylácie organických nitrozlučení na uretány spôsobom podľa tohto vynálezu.

Ako aromatické zlúčeniny na redukčnú karboxyláciu podľa tohto vynálezu sú vhodné aromatické nitrozlučeni-ny, nitrobenzén, 4-nitrochlórbenzén, 3,4-dichlórni-trobenzén, 1,3-dinitrobenzén, o-nitrotolúén, m-nitrotolúén, p-nitrotolúén, 2,4-di-nitrotolúén, 2,6-dinitrotolúén, nitronaftalén, nitroantracén, nitrobifenylén atď.

Z alkoholov sú to predovšetkým alifatické, cykloalifatické a arylalifatické al-koholy s mol. hmotnosťou 32 až 330, pričom vhodnejšie sú primárne, než sekundárne a terciárne alkoholy. K najvhodnejším patria metanol, etanol, n-propanol, 2-propanol, butanoly, amylalkoholy, 2-etylhexanol, cyklohexanol, benzylalkohol, hexalalkohol a dekanol, dodekanol. K alkoholom v tomto vynáleze rátame aj cykloalkyly a arylalkyly.

Spôsob možno uskutočňovať pretržite, polopretržite i kontinuálne. Ďalšie úda-je o uskutočňovaní spôsobu ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele s elektrickým odparovým vinutím o objeme 1 dm³ sa navážia 100 g nitrobenzénu, 200 g metanolu, 10 g práškovej síry, 10 g bezvodého octanu sodného, 13,2 g oxidu vanadičného a 4,2 g morfolínu. Potom po uzavretí autoklávu sa prefúkaním oxidom uhoľnatým odstráni vzduch a napokon sa oxid uhoľnatý uvedie do tlaku 14 MPa/25 °C. Oxid uhoľnatý ako prímies obsahuje 0,03 % obj. kyslíka; 2,20 % obj. vodíka a 1,34 % obj. dusíka. Tak je prítomné v reakčnom prostredí celkom 0,04 % hmot. molekulového kyslíka, počítané na hmotnosť nitroben-zénu. Nato sa spustí rotácia autoklávu a vyhrievanie až na teplotu 160 °C. Pri tejto sa potom udržiava počas 5 h, pričom dochádza k poklesu tlaku k 18,9 MPa na 14,9 MPa. Konverzia nitrobenzénu však dosahuje len 78,5 %, selektivita na metylfe-nyluretán (metyl-N-fenylkarbamát) 83,1 % a na anilín 8,4 %.

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len oxid uhoľnatý miesto 0,03 % obj. kyslíka obsahuje 0,38 % obj. kyslíka a 1,59 % obj. vodíka, čím sa dostane do reakčného prostredia $0,50 \pm 0,02$ % hmot. nitrobenzén molekuloého kyslíka, a doba pokusu miesto 5 h je 3 h. Za túto dobu konverzia nitrobenzén dosiahne 100 %, selektivita na metylfenyluretán 92,0 % a na anilín 8 %.

Príklad 3

Do rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele a objeme 1 dm^3 , špecifikovaného v príklade 1 sa navážia 100 g nitrobenzénu, 200 g metanolu, 10 g síry, 10 g bezvodého octanu sodného a 1 g oxidu vanadičného. Nato sa autokláv uzatvorí bez odstránenia vzduchu sa privedie oxid uhoľnatý do tlaku 15 MPa. Oxid uhoľnatý ako prímies obsahuje 0,09 % objemu kyslíka a 1,61 % obj. vodíka. Tak sa do reakčného prostredia dostane 0,34 % hmot. molekuloého kyslíka počítané na nitrobenzén. Potom sa spustí rotácia a vyhrievanie autoklávu až na teplotu 140°C . Pri tejto sa potom s presnosťou $\pm 2^\circ\text{C}$ udržiava počas 5 h. Konverzia nitrobenzénu dosahuje 99,7 %, selektivita na metylfenyluretán 93,4 % a na anilín 6,6 %.

Podobná konverzia nitrobenzénu a selektivita na metylfenyluretán sa dosiahne použitím 10 g octanu draselného bezvodého miesto 10 g octanu sodného.

Príklad 4

Do rotačného autoklávu o objeme 1 dm^3 charakterizovaného v príklade 1 sa navážia 68 g 2,4-dinitrotoluénu, 200 g metanolu, 10 g práškovej síry, 10 g octanu sodného a 4,2 g oxidu vanadičného. Po uzatvorení sa do autoklávu vvedie oxid uhoľnatý s prímiesou 0,09 % obj. kyslíka do tlaku 15 MPa/ 25°C . Tak sa do reakčného prostredia dostane celkom 0,34 % hmot. molekuloého kyslíka/nitrobenzén. Reduktívna karbonylácia prebieha za neustáleho miešania obsahu autoklávu rotáciou pri teplote 160 ± 2 počas 4 h. Konverzia 2,4-dinitrotoluénu dosahuje 98,5 % a selektivita na odpovedajúci toluén-2,4-dikarbamat (dimetyl-2,4-toluéndikarbamat, tolylén-2,4-dimetylkarbamát, dimetyltolylén-2,4-dikarbamat) 76 %.

Príklad 5

Do rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 1 dm^3 sa navážia 100 g nitrobenzénu, 200 g metanolu, 10 g práškovej síry, 10 g octanu sodného bezvodého a 1,2 g oxidu vanadičného. Po uzavretí autoklávu bez odstránenia vzduchu sa vvedie oxid uhoľnatý s obsahom prímiesí 0,06 % obj. kyslíka, 2,7 % obj. vodíka a 1,35 % obj. dusíka, do tlaku 14 MPa/ 25°C . Tak sa do reakčného prostredia dostane celkom 0,32 % hmot. molekuloého kyslíka/nitrobenzén. Redukčná, resp. reductívna karbonylácia sa uskutočňuje pri $150 \pm 2^\circ\text{C}$, pričom za 4 h dosiahne konverzia nitrobenzénu 86,7 %, selektivita na metylfenyluretán 92,5 % a na anilín 2,3 %.

Príklad 6

Do reakčného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 1 dm^3 špecifikovaného v príklade 1 sa navážia 100 g nitrobenzénu, 462 g n-butanolu, 10 g práškovej síry, 10 g bezvodého octanu sodného a 1,2 g oxidu vanadičného. Po uzavretí autoklávu sa bez odstránenia vzduchu do neho vvedie oxid uhoľnatý s prímiesami 0,06 % obj. kyslíka, 2,7 % obj. vodíka a 1,35 % obj. dusíka, do tlaku 14 MPa. Do reakčného prostredia sa dostane tak 0,32 % hmot./nitrobenzén molekuloého kyslíka. Karbonylácia sa uskutočňuje pri teplote $150 \pm 2^\circ\text{C}$. Počas 4 h konverzia nitrobenzénu dosahuje 78 %, selektivita na butylfenyluretán (butyl-N-fenyluretán) 88 % a anilín 11,7 %.

Príklad 7

Postupuje sa podobne ako v príklade 6, len miesto 462 g n-butanolu sa použije 462 g sek. butylalkoholu. Konverzia nitrobenzénu dosahuje 50 % a selektivita na sek. butylfenyluretán 94 %.

Príklad 8

Do autoklávu špecifikovaného v príklade 1 sa naváži 100 g nitrobenzénu, 200 g metanolu, 10 g práškovej elementárnej síry, 10 g bezvodého octanu sódného a 1,2 g oxidu vanadičného. Nato sa autokláv uzavrie a vovedie sa do neho bez odstránenia vzduchu 14 MPa oxidu uhoľnatého s prímiesami 1,59 % obj. vodíka a 0,09 % obj. kyslíka. Do reakčného prostredia sa tak dostáva celkom 0,33 % hmot./nitrobenzén molekulo-
vého kyslíka. Reduktívna karbonylácia sa uskutočňuje pri teplote 141 ± 2 °C počas 5 h. Konverzia nitrobenzénu dosiahne 99,7 %, selektivita na metylfenyluretán 93,4 % a na anilín 6,6 %.

Príklad 9

Postupuje sa podobne ako v príklade 8, len po uzatvorení autoklávu sa vzduch z neho odstráni kyslíkom, ktorý sa ponechá potom v autokláve pri tlaku 0,1 MPa a navyše sa privedie do tlaku 14 MPa oxid uhoľnatý s prímiesou 0,06 % obj. kyslíka (+2,7 % obj. vodíka a 1,35 % obj. dusíka). Tak sa do reakčného prostredia dostáva celkom $1,1 \pm 0,05$ % hmot./nitrobenzén molekulo-
vého kyslíka. Karbonylácia sa uskutočňuje pri teplote 150 ± 2 °C počas 5 h. Konverzia nitrobenzénu dosiahne 99,8 %, selektivita na metylfenyluretán 92 % a anilín 8 %.

Príklad 10

Postupuje sa podobne ako v príklade 8, len miesto 10 g bezvodého octanu sódného sa použije 10 g zmesi sodných solí karboxylových a hydrokarboxylových kyselín C_4 až C_6 . Konverzia nitrobenzénu dosahuje 98,6 %, selektivita na metylfenyluretán 91,8 % a na anilín 8,2 %.

Príklad 11

Do rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele sa naváži 100 g nitrobenzénu, 200 g metanolu, 10 g práškovej síry, 10 g bezvodého octanu sódného a ďalšie prísady uvedené v tab. 1. Potom sa autokláv uzavrie a bez odstránenia vzduchu sa vovedie do tlaku 14 MPa/25 °C oxid uhoľnatý s prímiesou 0,093 % obj. kyslíka. Tak sa do reakčného prostredia dostane celkom 0,33 % hmot. molekulo-
vého kyslíka, počítané na nitrobenzén. Potom počas 45 až 60 min. za neustálenej rotácie autoklávu sa jeho obsah vyhreje na teplotu 160 °C a pri tejto sa udržiava počas 4 až 5 h. Dosiahnuté výsledky v závislosti od tretích a ďalších prísad ku katalytickému systému karbonylácie (prísady k síre a octanu sódnemu) sú zhrnuté v tabulke 1.

Príklad 12

Za použitia rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele o objeme 1 dm³ špecifikovaného v príklade 1 sa skúma vplyv teploty. Počiatočný tlak oxidu uhoľnatého v závislosti od teploty je 12,5 až 16,5 MPa. Oxid uhoľnatý ako prímiesu obsahuje 0,06 % obj. kyslíka, 2,7 % obj. vodíka a 1,35 % obj. dusíka.

Tabuľka 1

Prísady						Doba pokus od vy- hratia na 160 °C [min]	Konverzia nitroben- zénu [%]	Selektivita [%] na: <u>metyl- fenyl- uretán</u> anilín			
druh	množstvo [g]	druh	množstvo [g]	druh	množstvo [g]						
V ₂ O ₅	0,5	Fe ₂ O ₃	13,2	anilín	7,0	morfolín	4,2	270	56,0	86,4	-
V ₂ O ₅	1,2	Fe ₂ O ₃	13,2	nílín	7,0	morfolín	4,2	300	98,9	89,2	10,2
V ₂ O ₅	1,2	Fe ₂ O ₃	13,2	anilín	0,0	morfolín	4,2	240	99,9	88,5	8,7
-	-	Fe ₂ O ₃	13,2	-	-	-	-	300	57,6	74,1	7,6
-	-	Fe ₂ O ₃	13,2	anilín	7,0	-	-	300	55,5	77,5	8,3
-	-	Fe ₂ O ₃	13,2	anilín	7,0	morfolín	4,2	300	60,1	88,0	-
-	-	Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	300	99,9	96,1	3
V ₂ O ₅	1,2	-	-	anilín	7,0	morfolín	0,0	300	99,9	93,2	6,8
V ₂ O ₅	1,2	Fe ₂ O ₃	13,2	-	-	-	-	240	87,7	88,7	7
V ₂ O ₅	0,84	Fe ₂ O ₃	13,2	-	-	-	-	300	56,4	81,3	8,4
V ₂ O ₅	0,12	Fe ₂ O ₃	13,2	-	-	-	-	300	43	94,8	5,1
-	-	Fe ₂ O ₃	13,2	CuO	0,26	-	-	300	46,4	86,9	7,6
-	-	Fe ₂ O ₃	13,2	MnO ₂	0,14	-	-	300			

Z autoklávu sa odstráni vzduch prefúkaním kyslíkom. Tak celkový obsah molekulového kyslíka v autokláve je $1,0 \pm 0,05$ % hmot./nitrobenzén. Okrem uvedeného vsádzku do autoklávu tvorí 100 g nitrobenzénu, 200 g metanolu, 10 g práškovej síry, 10 g bezvodého octanu sodného a 3,2 g oxidu vanadičného.

Ďalšie údaje a dosiahnuté výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2

Teplota °C	Počiatkový tlak CO/25 °C MPa	Doba vlastného pokusu min.	Konverzia nitroben- zénu %	selektivita % na: metyl- fenyl- uretán	anilín
80 $\pm$ 2	16,5	240	21,0	100	0
120 - 2	14,5	300	52,1	89,8	8,1
130 $\pm$ 2	14,0	300	98,9	91,8	8,1
140 $\pm$ 2	15,0	300	99,7	93,7	6,3
160 $\pm$ 2	14,0	300	98,9	85,3	8,9
190	12,5	230	95,3	77,8	19,9

Príklad 13

Pomocou rotačného autoklávu o objeme 1 dm³, so základnou násadou 100 g nitrobenzénu, 200 g metanolu, 10 g octanu sodného bezvodého, 7 g anilínu, 4,2 g morfolínu, 13,2 g oxidu železitého a 1,2 g oxidu vanadičného sa skúma vplyv množstva síry, pri počiatkovom tlaku oxidu uhoľnatého (primesi: 0,03 % obj. O₂, 2,20 % obj. H₂, 1,34 % obj. N₂) 14 MPa/25 °C, pri teplote karbonylácie 160 $\pm$ 2 °C. Autokláv sa pred privedením oxidu uhoľnatého neprefúka iným plynom, teda neodstráni sa z neho vzduch. Tak celkové množstvo prítomného molekulového kyslíka v reakčnom prostredí je 0,22 % hmot./nitrobenzén. Reakčná doba je 300 min. Pritom s 10 g síry, ďalej 5 a 1 g síry sa dosahuje konverzia nitrobenzénu 99,5, 95 a 14,7 %; selektivita na metylfenyluretán = 93,2, 91 a 93,1 %; selektivita na anilín = 6,5, 5,8 a 5,5 %.

Príklad 14

Redukčná, resp. reduktívna karbonylácia nitrobenzénu oxidom uhoľnatým za prítomnosti metanolu a za katalytického účinku systému síra - octan sodný - oxid vanadičný sa uskutočňuje v rotačnom autokláve (42 ot.min⁻¹) z nehrdzavejúcej ocele o objeme 1 dm³. Skúma sa vplyv počiatkového tlaku oxidu uhoľnatého (primesi: 1,5 % obj. H₂; 0,03 % obj. O₂) na konverziu nitrobenzénu, selektivitu tvorby metylfenyluretánu a anilínu, pri teplote 150 $\pm$ 2 °C počas 5 h. Násadu na pokus tvorí: 100 g nitrobenzénu, 200 g metanolu, 10 g práškovej síry, 10 g bezvodého octanu sodného, 1,2 g oxidu vanadičného a oxid uhoľnatý. Dosiahnuté výsledky sú zhrnuté v tab. 3.

Počiatočný tlak CO/20 °C MPa	Celkový obsah O ₂ v reakčnom prostre- dí % hmot./nitroben- zen	Konverzia ni- trobenzénu %	Selektivita % na: metyl- fenyl- uretán	anilín
3,5	0,224	46,1	90,1	9,3
7,6	0,235	67,3	94,1	3,7
13,2	0,25	73,4	92,1	6,6
14,0	0,253	99,1	90,9	7,9

Príklad 15

Karbonylácia nitrobenzénu oxidom uhoľnatým za prítomnosti rôznych množstiev me-
tanolu a katalytického systému síra - octan sodný - oxid vanadičný, na metylfenyl-
uretán (metyl-N-fenylkarbamát) sa uskutočňuje pri teplote 150 ± 2 °C a počiatočnom
tlaku oxidu uhoľnatého (s prímiesou 0,4 % obj. kyslíka, 1,2 % vodíka a 0,84 % obj.
dusíka) 14 MPa/25 °C. Doba každého pokusu je 4 h. Násadu na každý pokus tvorí 100 g
nitrobenzénu (0,81 molu), x g metanolu, 10 g práškovej síry, 10 g octanu sodného a
1,2 g oxidu vanadičného. Z autoklávu sa po uzavretí vzduch nedostraňuje. Počiatočné
množstvo kyslíka v každom pokuse je od 0,98 do 1,7 % hmot. kyslíka/nitrobenzén.
Dosiagnuté výsledky vplyvu množstva metanolu sú zhrnuté v tabuľke 4.

Navážka reaktorov				Molový pomer metanol nitrobenzén	Konverzia nitrobenzénu %	Selektivita % na:	
nitrobenzén g	metanol mol	metanol g	mol			metyl- fenyl- uretán	anilín
100	0,81	26,5	0,83	1,02	25,1	83,6	11,2
100	0,81	50,0	1,56	1,93	59,3	89,9	9,8
100	0,81	100	3,12	3,85	74,3	91,7	5,7
100	0,81	200	6,24	7,70	99,7	85,7	13,5
100	0,81	300	9,36	11,56	100	83,6	11,2

Príklad 16

Do autoklávu špecifikovaného v príklade 1 sa navážia 80 g 4 - nitrochlórbenzénu,
200 g bezvodého etanolu, 10 g sírouhlíka, 8 g propionanu draselného, 1,1 g oxidu va-
nadičného a 1,3 g oxidu železitého. Počiatočný tlak oxidu uhoľnatého je 14 MPa/25 °C.
Obsah kyslíka v reakčnom prostredí je 1,6 % hmot./4-nitrochlórbenzén. Doba reduk-
tívnej karbonylácie je 5 hod. Konverzia 4-nitrochlórbenzénu je 98,7 %, selektivita
na etyl-N-(4-chlórphenyl)karbamát 91,3 % a 4-chlór-anilín 5,9 %.

Príklad 17

Postupuje sa podobne ako v príklade 16, len miesto 10 g sírouhlíka sa dá do au-
toklávu 0,5 g práškovej síry, 3,5 g karbonylsulfidu a 5 g karbonylsulfidu a 5 g sí-
rovodíka. Konverzia 4-nitrochlórbenzénu dosahuje 99,3 %, selektivita na etyl-N-(4-
-chlórphenyl)karbamát 91,9 % a 4-chlór-anilín 5,8 %.

Príklad 18

Postupuje sa podobne ako v príklade 5, len miesto 100 g nitrobenzénu sa naváži 90 g 1-nitronaftalénu. Konverzia nitronaftalénu dosahuje 84 % a selektivita na metyl-naftyluretán (metyl-N-naftyl k arbamát dosahuje 91,1 %).

Príklad 19

Postupuje sa podobne ako v príklade 9, len miesto 100 g nitrobenzénu sa naváži 80 g 1-nitronaftalénu a miesto 200 g metanolu sa naváži 300 g n-butanolu a doba pokusu je 6h. Konverzia 1-nitronaftalénu je 89,1 % a selektivita na butyl-naftyluretán (butyl-N-naftylkarbamát) dosahuje 89,8 %.

Príklad 20

Postupuje sa podobne ako v príklade 19, len miesto 300 g n-butanolu sa naváži 400 g 2-etylhexanolu. Konverzia nitronaftalénu dosahuje 57,3 % a selektivita na 2-etylhexyl-naftyluretán dosahuje 89,7 %.

Príklad 21

Postupuje sa podobne ako v príklade 20, len miesto 400 g 2-etylhexanolu sa naváži 400 g benzylalkoholu. Konverzia nitronaftalénu dosahuje 58,1 % a selektivita na benzylnaftyluretán dosahuje 91,2 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby alkylaryluretanov a/alebo dialkylaryluretanov konverziou aromatických nitrozlučenín a/alebo dinitrozlučenín s alifatickými, cykloalifatickými alebo arylalifatickými alkoholmi C_1 až C_{10} s oxidom uhoľnatým za katalytického účinku síry a/alebo selénu a/alebo zlúčenín týchto prvkov v množstve 0,1 až 15 % hmot. mastných, počítané na aromatickú zlúčeninu alebo zlúčeniny, 0,1 až 15 % hmot. mastných alifatických solí slabých kyselín, promótorov a aktivátorov, vyznačujúci sa tým, že karbonylácia sa vedie pri teplote 90 až 200 °C a tlaku 2 až 30 MPa, mólovom pomere alkoholu alebo zmesi alkoholov/aromatické nitrozlučenina alebo zmes nitrozlučenín je od 1 do 15, pričom alkalickú soľ tvorí sódna a/alebo draselná soľ najmenej jednej karboxylovej kyseliny C_1 až C_6 , promótor oxid vanadičný alebo zmes oxidu vanadičného s oxidom železa v množstve 0,1 až 14 % hmot. mastných a aktivátor kyslík a/alebo peroxid v množstve 0,03 až 7 % hmot. mastných.
2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že alkalickú soľ tvorí bezvodá sódna soľ najmenej jednej karboxylovej kyseliny C_1 až C_6 , s výhodou zmes sodných solí C_2 až C_6 karboxylových kyselín a hydrokarboxylových kyselín C_5 až C_6 , získaná z alkalických vôd ako vedľajšieho produktu procesu výroby cyklohexanolu a cyklohexanónu oxidáciou cyklohexanónu.
3. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že kyslík je najmenej v jednej z foriem atómovej, molekulovej a výhodou s prímiesou ozónu.
4. Spôsob podľa bodu 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že peroxid tvorí koncentrovaný vodorozpusťný peroxid, s výhodou koncentrovaný peroxid vodíka a peroxid vodíka a/alebo olejorozpusťný peroxid zo skupiny kuménhydroperoxid, terc. butylhydroperoxid, dikanylperoxid, di-terc. butylperoxid.
5. Spôsob podľa bodu 1 až 4, vyznačujúci sa tým, že oxid uhoľnatý má čistotu 50 až 59,5 % obj. pričom zvyšok do 100 % tvorí najmenej jeden ďalší plyn spomedzi vodíka, dusíka, kyslíka, oxidu uhličitého, metánu, sírovodíka, karbonylsulfidu a metiolu.