



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.11.75 (P. 185047)

Pierwszeństwo: 28.11.74 Republika
Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 09.10.76

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978

MKP

C07c 85/10

Int. Cl.²

C07C 85/11

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Bayer Akiengesellschaft, Leverkusen
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania aromatycznych związków aminowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aromatycznych związków aminowych przez katalityczną redukcję związków nitrowych w obecności rozcieńczalników.

Wiadomo, że związki nitrowe można katalitycznie uwodorniać, przeprowadzając je w związki aminowe. Takie procesy uwodorniania prowadzi się zarówno w fazie gazowej, jak też i w cieklej (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tom XI/1, wydanie czwarte 1952, str. 364, wiersze 1 — 4 od dołu). Proces prowadzony w fazie gazowej ma następujące wady: konieczne jest odparowywanie przed uwodornianiem związku nitrowego przeznaczonego do uwodorniania i skraplanie otrzymanego związku aminowego, po uwodornianiu, dla fazy gazowej trzeba stosować stosunkowo wysokie temperatury, co sprzyja reakcjom ubocznym zmniejszającym selektywność, procesowi można poddawać jedynie związki mononitrowe, ponieważ temperatury, w jakich prowadzi się uwodornianie w fazie gazowej są ze względów bezpieczeństwa zbyt wysokie dla uwodorniania związków o wyższym stopniu nitrowania, np. dwunitrowych lub trójnunitrowych, a także stosowanie dużego nadmiaru gazu uwodorniającego, w celu lepszego odprowadzania bardzo dużego ciepła reakcji. Tych wad procesu uwodorniania w fazie gazowej unika się uwodorniając związki nitrowe w fazie cieklej, co sprawiło, że uwodornianie w fazie cieklej jest szeroko stosowane przy pracy w urządzeniach

2

wielkoprzemysłowych. Pod określeniem procesu uwodorniania w fazie cieklej rozumie się tu takie procesy, w których katalizator stosuje się zarówno jako katalizator stały, jak też i w postaci zawiesiny.

W obu wariantach procesu uwodorniania związków nitrowych w fazie cieklej, to jest w przypadku katalizatora w postaci zawiesiny i przy stosowaniu stałego katalizatora, nie można jednak poddawać reakcji nie rozcieńczonego związku nitrowego poddawanego uwodornianiu, ponieważ olbrzymie ciepło reakcji (około 132 Kcal na 1 grupę nitrową) prowadzi do tak znacznych miejscowych wzrostów temperatury, że zachodzą reakcje uboczne, procesy rozkładu i osadzanie oraz dezaktywowanie katalizatora. W celu lepszego odprowadzania ciepła reakcji próbowano zwłaszcza przy uwodornianiu w fazie cieklej związków dwu- i trójnunitrowych, związki nitrowe poddawane uwodornianiu rozcieńczać przed reakcją cieczami obojętnymi względem wodoru (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tom XI/1, wydanie czwarte, 1952, str. 366, wiersze 15-27). W technice stosowano do tego celu albo sam produkt uwodorniania, to jest mieszaninę związków aminowych z wodą reakcyjną, albo rozcieńczano alkoholami lub też kombinowano oba sposoby rozcieńczania (porównaj np. opis patentowy Stanów Zjedn. Am. nr 2 894 036, szpalta 1, wiersze 69-72 i szpalta 3, wiersze 62-65). Wadą pierwszego z tych sposobów jest to, że

związki aminowe, które jak wiadomo są ogólnie biorąc podatne do reakcji, przy zawracaniu stale wystawia się ponownie na działanie warunków reakcji uwodorniania, co wzmacnia wytwarzanie produktu ubocznego, prowadzące często do wytwarzania smoły.

Wadą rozcieńczania związków nitrowych alkoholami jest to, że użyty alkohol trzeba po reakcji oddzielać od produktu reakcji (amina i woda) przez destylację, co jest połączone ze znacznym kosztem, ponieważ mieszaniny amin z wodą są dobrze rozpuszczalne w alkoholach. Zasadniczą wadą stosowania alkoholi jest też oczywiście to, że wytwarzane aminy reagują z alkoholem, tworząc niepożądane związki N-alkilowe. Jednakże dodawanie rozcieńczalnika jest konieczne dla odprowadzania dużego ciepła reakcji, toteż w znanych sposobach rozcieńczania trzeba godzić się z tymi wadami.

Polski opis patentowy nr 81-226 omawia sposób wytwarzania eterów aminofenylalkilowych, według którego odpowiedni związek nitrowy uwodornia się w środowisku nie mieszającego się z wodą, rozpuszczającego zarówno produkt wyjściowy i końcowy obojętnego węglowodoru o małej stałej dielektrycznej, zwłaszcza węglowodoru aromatycznego, w obecności katalizatora uwodorniania. W metodzie tej nie następuje więc rozdział faz. Konieczne jest wówczas następcze oddestylowywanie rozpuszczalnika w celu wyodrębnienia produktu końcowego.

Stwierdzono, że wszystkich wyżej wymienionych wad katalitycznego uwodorniania związków nitrowych w fazie ciekłej w obecności rozcieńczalników, w celu wytworzenia odpowiednich związków aminowych, można uniknąć, jeżeli katalityczne uwodornianie prowadzi się w obecności rozcieńczalników obojętnych względem wodoru, uwodornianego związku nitrowego i wytwarzanego związku aminowego, w których uwodorniany związek nitrowy jest rozpuszczalny, ale produkt uwodorniania, składający się głównie ze związku aminowego i wody, jest w nich praktycznie nierozpuszczalny.

Według wynalazku sposób wytwarzania aromatycznych związków aminowych drogą katalitycznego uwodorniania związków nitrowych w fazie ciekłej z dodatkiem rozcieńczalników obojętnych względem wodoru, uwodornianego związku nitrowego i otrzymywanego związku aminowego polega na tym, że katalityczne uwodornianie prowadzi się w rozcieńczalnikach, w których uwodorniany aromatyczny związek nitrowy jest rozpuszczalny, natomiast produkt uwodorniania składający się zasadniczo ze związku aminowego i wody jest praktycznie nierozpuszczalny.

Przy wyborze rozcieńczalnika z punktu widzenia produktu uwodorniania (otrzymywana amina i woda powstająca w reakcji) należy się kierować tym, aby amina była nierozpuszczalna w tym rozcieńczalniku, albo rozpuszczała się w nim tylko nieznacznie i aby woda nie tworzyła z rozcieńczalnikiem homogenicznej fazy. Istotną zaletą sposobu według wynalazku w porównaniu ze znanymi sposobami, w których stosuje się fazę ciekłą, jest to,

że stosuje się rozcieńczalnik, którego nie trzeba po zakończeniu reakcji oddzielać od produktu reakcji na drodze destylacji, a więc zużywając energię i że np. wytworzona amina, zdolna do dalszych reakcji, nie potrzebuje być zawracana do procesu uwodorniania, w celu rozcieńczania mieszaniny uwodornianej i w celu lepszego odprowadzania ciepła. Zamiast tego stosuje się obojętny rozcieńczalnik, który oddziela się odżądanego produktu reakcji przez zwykłe rozdzielanie faz i który następnie bez dalszej obróbki może być zawracany do uwodorniania.

Zaletą jest przy tym to, że w celu zwiększenia skuteczności rozcieńczania można zawracać znacznie większe ilości do danego rozcieńczalnika, np. węglowodoru, nie powodując przy tym wzrostu kosztów destylacji, co ma miejsce przy dodawaniu alkoholi, jak również nie zwiększając ilości produktów ubocznych, powstających przy zawracaniu produktu reakcji. Dalszą zaletą sposobu według wynalazku jest to, że ewentualnie niezupełnie uwodornione składniki związków nitrowych korzystnie rozpuszczają się w dodanym rozcieńczalniku, toteż mogą być zawracane do procesu uwodorniania produktu wyjściowego. Zaletą procesu prowadzonego sposobem według wynalazku jest również wysoka czystość otrzymywanej aminy.

Fakt, iż stosując proces według wynalazku można przez dodanie rozcieńczalnika powodującego powstawanie dwóch faz prowadzić korzystnie uwodornianie nitrozwiązków, należy uznać za wysoce nieoczekiwany. Zwykle próbowano dotychczas prowadzić reakcję związków nitrowych w takich rozcieńczalnikach, które rozpuszczały produkty wyjściowe i produkty reakcji. Z tego też względu w dziele Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, XI/1, strona 366, wymieniono tylko rozpuszczalniki polarne, takie jak niższe alkohole, monoetery glikoli, czterowodorofuran, dioksan, dwumetyloformamid, pirydyna i lodowaty kwas octowy. Na podstawie wywodów w opisie patentowym RFN DAS nr 1 128 858 fachowiec mógł nawet nabrać wyraźnego uprzedzenia do stosowania takich rozcieńczalników, które prowadzą do powstawania dwóch ciekłych faz. W szpalcie 1, wiersz 51 do wiersza 37 w szpalcie 2 opisu patentowego RFN DAS nr 1 128 858 podano mianowicie: „Inne proponowane rozpuszczalniki, takie jak etery, węglowodory i aromatyczne aminy, wytwarzane przez redukcję, powodują również często powstawanie dwóch ciekłych faz z wodą powstającą podczas reakcji, wskutek czego powstają złe warunki reakcji. Jedną z trudności występujących na skutek powstawania dwóch ciekłych faz jest również to, że katalizator często zostaje zwilżony nieodpowiednią fazą ciekłą i reakcja ulega zwolnieniu lub nawet przerwaniu. Nawet przy dobrym mieszanu, taki układ dwufazowy powoduje, że silnie rozdrobniony aktywny katalizator przywiera do naczynia reakcyjnego, co sprawia, że okres użyteczności katalizatora jest tylko krótki”.

Dalej podano, że wady te występują w zwiększonej mierze przy redukcji związków dwunitrowych opis patentowy RFN DAS nr 1 128 858, szpalta 2, wiersze 38 — 49).

Z informacji tych należało wnioskować, że przy katalitycznej redukcji związków nitrowych stosowanie takich rozcieńczalników prowadzących do rozdzielania się faz podczas i po reakcji jest bardzo niekorzystne i wadliwe.

Zgodnie z wynalazkiem jako obojętne rozpuszczalniki korzystnie stosuje się związki węglowodorowe, na przykład nasycone alifatyczne, cykloalifatyczne i ewentualnie podstawione węglowodory aromatyczne. Długość łańcucha węglowego względnie liczba atomów węgla w węglowodorach jest przy tym bez znaczenia. Praktycznie można stosować wszystkie będące do dyspozycji węglowodory, które są ciekłe w temperaturach uwodorniania.

Na ogół bierze się pod uwagę węglowodory o 3 — 17, korzystnie 6 — 12 atomach węgla. Korzystnie stosuje się węglowodory alifatyczne i cykloalifatyczne, ponieważ w takich związkach powstający produkt reakcji (amina i woda) jest najmniej rozpuszczalny i ponieważ z drugiej strony związki takie są w produkcie reakcji (amina i woda) tylko nieznacznie rozpuszczalne. Na przykład można stosować prostolaniczne lub rozgałęzione nasycone węglowodory alifatyczne lub ich mieszaniny, takie jak propan, n-butan, izobutan, n-pentan, izopentan, n-heksan, izohexan, n-heptan, izoheptany, n-oktan, izooktany, n-nonan, izononany, n-dekan, izodekany, n-dodekan, izododekany, czteroizobutany. Spośród węglowodorów cykloalifatycznych stosuje się jako rozcieńczalniki np. cykloheksan, metylocykloheksan, dwumetylocykloheksan, etylocykloheksan, dekalinę i alkilowaną dekalinę.

Jeżeli wzajemna rozpuszczalność produktu reakcji i węglowodoru jest dostatecznie mała, to można też stosować ewentualnie alkilowane węglowodory aromatyczne, np. benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny, izopropylobenzen, naftalen, alkilonaftalen, tetralinę i alkilowaną tetralinę.

Proces według wynalazku może być prowadzony w fazie błotnej, w fazie ociekającej lub w fazie przepływającej. We wszystkich trzech przypadkach można katalityczną redukcję związków nitrowych prowadzić sposobem nieciągłym lub ciągłym.

Przy redukcji związków nitrowych w fazie błotnej sposobem według wynalazku reakcję prowadzi się w autoklawie lub komorze reakcyjnej, w których znajduje się związek nitrowy poddawany redukcji, rozcieńczalnik stosowany zgodnie z wynalazkiem, wodór i zawieszina katalizatora. Reakcję można zwykle prowadzić pod ciśnieniem zwiększonym, ale także pod ciśnieniem zwykłym, a temperatura może być temperaturą pokojową lub na tyle podwyższoną, że użyty rozcieńczalnik i powstająca mieszanina reakcyjna (amina i woda) znajdują się w fazie ciekłej. Opuszczając reaktor lub komorę reakcyjną mieszaninę rozdziela się w rozdzielaczu na fazę ciekłą i fazę gazową. Z gazowych składników mieszaniny reakcyjnej, stanowiących głównie użyty w nadmiarze wodór, można część zwracać do procesu jako gaz obiegowy. Faza ciekła składa się z 2 warstw.

W wielu przypadkach, np. gdy powstająca amina jest niecałkowicie rozpuszczalna w wodzie, sam

produkt uwodorniania (amina i woda) tworzy 2 fazy, to znaczy, że uwzględniając fazę rozcieńczalnika razem występują 3 fazy. Warstwę zawierającą produkt reakcji (amina i woda), otrzymaną ewentualnie w postaci 2 pojedynczych warstw, po oddzieleniu katalizatora występującego w zawieszinie kieruje się do dalszej przeróbki, podczas gdy warstwę zawierającą rozcieńczalnik dodawany zgodnie z wynalazkiem do produktu wyjściowego stosuje się ponownie jako rozcieńczalnik w procesie. Dalszą przeróbkę fazy zawierającej produkt reakcji (amina i woda) prowadzi się zwykle w ten sposób, że wodę powstałą w czasie reakcji oddestylowuje się w kolumnie destylacyjnej, przy czym rozpuszczony w małych ilościach w produkcie reakcji obojętny rozcieńczalnik zwykle oddziela się od wody, tworząc górną fazę i może być zawracany do procesu. Oddestylowaną wodę odprowadza się jako odpady. Szczególną zaletą sposobu według wynalazku jest to, że odpady są mniej zanieczyszczone, niż odpady przy znanych procesach uwodorniania nitrozwiązków w rozcieńczalnikach, w których również i produkt reakcji jest rozpuszczalny. Tak np. chemiczne zapotrzebowania tlenu dla ściągów odpływających przy uwodornianiu dwunitrotoluenu do dwuaminotoluenu sposobem według wynalazku wynosi około 2000 mg O_2 /litr, podczas gdy odpowiednie zapotrzebowanie tlenu w przypadku takiego samego uwodorniania w obecności np. alkoholi wynosi około 5000 mg O_2 /litr.

Ta zaleta występuje szczególnie przy stosowaniu platyny jako katalizatora. Rozcieńczalnik może być dodawany w dowolnym stosunku do związku nitrowego poddawanego redukcji, ale zwykle stosuje się co najmniej tyle rozcieńczalnika, aby całkowicie rozpuścić związek nitrowy. Na ogół stosuje się związek nitrowy i rozcieńczalnik w stosunku 1:10 do 1:200, korzystnie 1:50 do 1:100. Produkt reakcji (amina i woda) powinien zawierać tylko nieznaczny ilość rozpuszczonego dodatkowego rozcieńczalnika. Straty rozcieńczalnika powodowane przez to rozpuszczenie oraz przez uniesienie rozcieńczalnika w gazach oddechowych wyrównuje się przez dodawanie świeżego rozcieńczalnika. Zużyty rozcieńczalnik można jednak także po upływie pewnego czasu wymienić całkowicie lub częściowo na świeży, jeżeli zanieczyszczenia powstające podczas reakcji lub zawarte w produkcie wyjściowym albo nie przereagowane związki nitrowe nagromadzą się zbyt w rozcieńczalniku.

Przy redukcji związków nitrowych w fazie przepływającej lub w fazie ociekającej, w przeciwieństwie do procesu prowadzonego w zawieszinie, katalizator jest umieszczony nieruchomo a związki nitrowe poddawane uwodornieniu, rozcieńczalnik dodawany zgodnie z wynalazkiem i wodór przepływają przez katalizator umieszczony na stałe w rurze reakcyjnej, wiążce rur reakcyjnych lub w reaktorze szybowym. Przy redukcji w fazie przepływającej przepływ następuje z dołu ku górze, a przy redukcji w fazie ociekającej przepływ ten odbywa się z góry na dół.

W obu typach procesu mieszaninę poreakcyjną rozdziela się na fazę gazową i fazę ciekłą w rozdzielaczu znajdującym się za reaktorem. Z fazy

gazowej, składającej się głównie z wodoru użytego w nadmiarze, można jej część zwracać do produktu wyjściowego w obiegu kołowym. Ciekła faza składa się z 2 warstw, a w określonych przypadkach, jak to wyjaśniono wyżej, z 3 warstw. Warstwę (lub warstwy) zawierającą produkt reakcji (amina i woda) odprowadza się do przeróbki, a warstwę zawierającą dodawany zgodnie z wynalazkiem do produktu wyjściowego rozpuszczalnik stosuje się ponownie jako rozcieńczalnik dalszego wsadu. Węglowodór wybrany jako rozpuszczalnik można i tu dodawać w dowolnym stosunku do związku nitrowego poddawanego redukcji, ale zwykle dodaje się go co najmniej tyle, aby całkowicie rozpuścić związek nitrowy. Związek nitrowy stosuje się w stosunku 1:10 do 1:200, korzystnie 1:50 do 1:100 do rozcieńczalnika. Produkt reakcji (amina i woda) powinien zawierać tylko nieznaczna ilość rozpuszczonego dodanego rozcieńczalnika. Straty rozcieńczalnika powodowane przez to rozpuszczanie oraz przez unoszenie rozcieńczalnika w gazach odlotowych wyrównuje się przez dodawanie świeżego rozcieńczalnika. Zużyty rozcieńczalnik można jednak po upływie pewnego czasu wymienić całkowicie lub częściowo na świeży, jeżeli zanieczyszczenia powstające podczas reakcji lub zawarte w produkcie wyjściowym albo nie przereagowane związki nitrowe nagromadzą się zbyt w rozcieńczalniku. Redukcję związków nitrowych w fazie przepływającej lub w fazie ociekającej zwykle prowadzi się pod ciśnieniem, ale można też nie stosować ciśnienia. Temperatura może być temperaturą pokojową lub na tyle podwyższoną, aby związek nitrowy, użyty rozcieńczalnik i powstająca mieszanina reakcyjna (amina i woda) znajdowały się głównie w fazie ciekłej.

Zwykle rozcieńczalnik doprowadza się jednorazowo na początek reakcji w takiej ilości, aby każdy z rozdzielaczy umieszczonych za poszczególnymi naczyniami reakcyjnymi lub reaktorami był tak wypełniony, by rozcieńczalnik oddzielający się w górnej fazie był w ilości dostatecznej do ponownego pompowania go do produktu wyjściowego. W dalszym toku procesu wyrównuje się tylko straty rozcieńczalnika powodowane rozpuszczalnością i rozprężaniem pozostałych gazów.

Uwodornianie związku nitrowego można zgodnie z wynalazkiem prowadzić metodą ciągłą lub nieciągłą w fazie ciekłej. Katalizator może być dodawany w postaci zawiesiny (uwodornianie w fazie błotnej czyli dennej) albo jest umieszczony nieruchomo (faza ociekająca lub przepływająca w piecach rurowych lub szybowych).

Jako związki nitrowe stosuje się aromatyczne związki nitrowe, zwłaszcza takie, które w rdzeniu aromatycznym zawierają zwykle do 14 atomów węgla, korzystnie 6 atomów.

Związki poddawane nitrowaniu mogą zawierać w cząsteczce 1 — 3 grup nitrowych. Innymi podstawnikami mogą być atomy chlorowców, grupy hydroksylowe, merkaptto, aminowe, grupy kwasów sulfonowych, grupy karboksylowe, jak również alkoksyłowe i alkilowe. Szczególnie odpowiednimi związkami wyjściowymi są nitrobenzen, dwunitrobenzen, nitroaniliny, nitrotolueny, dwunitroto-

lueny, nitrofenole, nitrochlorobenzeny, nitronaftalen, nitrodwufenyloamina.

Jako katalizatory procesu uwodorniania związków nitrowych sposobem według wynalazku nadają się wszystkie katalizatory stosowane zwykle do uwodorniania związków nitrowych, np. katalizatory typu Raneya w procesie prowadzonym w zawieszynie lub katalizatory na nośnikach albo katalizatory pełne w procesie ze złożem stałym. Na przykład, można stosować wszystkie katalizatory i ich kombinacje wymienione w dziele Houben-Weyl, tom XI/1, ustęp łączący strony 365 i 366.

Proces według wynalazku można prowadzić w temperaturze 50 — 300°C i pod ciśnieniem 1 — 150 barów. Możliwość stosowania tego sposobu w technice zilustrowano poniżej na przykładzie uwodorniania dwunitrotolenu do dwuaminotolenu.

Przykład I. Uwodornianie można prowadzić stosując umieszczony w stałym złożu katalizator zawierający 1,8% wagowych platyny osadzony na na tlenku glinowym o średnicy 1-3 mm jako nośniku. 1,75 litra katalizatora umieszcza się w rurze reakcyjnej o długości 4 m i średnicy 25 mm. Po uzyskaniu w układzie reakcyjnym ciśnienia 30 barów za pomocą 100% wodoru przy użyciu regulatora ciśnienia, rurę reakcyjną ogrzewa się za pomocą bocznego płaszcza do temperatury około 140°C. Rozdzielacz znajdujący się pod reaktorem napełnia się do połowy np. cykloheksanem, po czym poprzez zanurzoną rurę pompuje się cykloheksan do górnego końca reaktora (około 30 kg/godzinę). Po takim nastawieniu tak zwanego zwracania pompuje się do flegmy 300 g stopionego dwunitrotolenu (80% 2,4 — i 20% 2,6-dwunitrotolenu). Dwunitrotoluen rozpuszcza się w cykloheksanie znajdującym się w obiegu i ulega w reaktorze uwodornieniu do dwuaminotolenu. Produkt reakcji (dwuaminotoluen i woda) rozpuszcza się w cykloheksanie tylko nieznacznie i stanowi drugą fazę, którą przed rozdzielaczem chłodzi się do temperatury około 70°C. W rozdzielaczu faza gazowa oddziela się od obu faz ciekłych. Z fazy gazowej odpręża się w ciągu 1 godziny około 30 litrów pozostałego gazu, ale ilość tego gazu można zwiększyć do 3000 litrów/godzinę i wówczas zwraca się go jako gaz obiegowy do wsadu reakcyjnego.

Z obu faz ciekłych górną fazę cykloheksanową odprowadza się poprzez zanurzoną rurę z rozdzielacza do reaktora, w którym, przy temperaturze produktu wyjściowego wynoszącej tylko około 70°C, po połączeniu z wyjściowym dwunitrotoluenem może być ponownie stosowana do pobierania wytwarzającego się ciepła reakcji. Dolna faza ciekła zawiera produkt reakcji (dwuaminotoluen i woda) i poprzez króciec u dołu rozdzielacza odprowadza się ją do destylacyjnej obróbki dwuaminotolenu. Temperatury tak prowadzonego uwodorniania dwunitrotolenu do dwuaminotolenu wynoszą u wlotu do reaktora około 70°C i u wylotu z reaktora około 140°C. Po upływie ponad 1000 godzin pracy dwunitrotoluen ulegał reakcji nadal w 100%, a selektywność wynosiła powyżej 99%.

Z produktu reakcji (dwuaminotoluen i woda) w kolumnie o wysokości 2 m i średnicy 50 mm, wy-

pełnionej pierścieniami Raschiga 4×4 mm, przy stopniu deflegmacji 0,25 oddestylowuje się wodę. Po usunięciu cykloheksanu, oddzielającego się w destylacie w ilości okło 10 kg na 1 tonę dwuaminotoluenu, można wodę powstałą w reakcji odprowadzać bezpośrednio do ścieków. Jest ona tylko nieznacznie zanieczyszczona, co wyraża się w małym chemicznym zapotrzebowaniu tlenu, wynoszącym 2000 mg O_2 /litr. Jeżeli reakcję tę prowadzi się w metanolu lub izopropanolu jako rozpuszczalnikach, to chemiczne zapotrzebowanie tlenu wynosi średnio 5000 — 6000 mg O_2 /litr.

Przykład II. W reaktorze takim samym, jak opisany w przykładzie I i stosując taki sam katalizator uwodornia się dwunitrotoluen, stosując u wlotu do reaktora temperaturę $50^\circ C$ i u wylotu $80^\circ C$, a pozostałe warunki takie same jak w przykładzie I. Zamiast cykloheksanu jako rozcieńczalnik stosuje się izooktan. Po upływie 700 godzin, przy 100% przemianie dwunitrotoluenu i selektywności procesu wytwarzania dwuaminotoluenu wynoszącej powyżej 99% proces przerywa się.

Przykład III. W reaktorze opisanym w przykładzie I, stosując katalizator zawierający 1,8% wagowych palladu na tlenku glinowym jako nośniku, w warunkach podanych w przykładzie I uwodornia się 600 g o-nitroaniliny w ciągu 1 godziny. Jako rozcieńczalnik stosuje się trójizodekan, zawierając ilości podane w przykładzie I.

Próbe kończy się po upływie 800 godzin, przy 100% przetwarzaniu o-nitroaniliny i selektywności procesu wytwarzania o-dwuaminobenzenu wynoszącej 99%.

Przykład IV. Proces uwodorniania m-dwunitrobenzenu do m-dwuaminobenzenu prowadzi się przy użyciu takiego samego katalizatora i w takim samym reaktorze, jak opisano w przykładzie I, ale jako rozcieńczalnik stosuje zamiast cykloheksanu czteroizobutan. Próbe kończy się po upływie 600 godzin, przy 100% przemianie m-dwunitrobenzenu i selektywności wytwarzania m-dwuaminobenzenu wynoszącej 98%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania aromatycznych związków aminowych przez katalityczne uwodornianie związków nitrowych w fazie ciekłej z dodatkiem rozcieńczalników obojętnych względem wodoru, uwodornianego związku nitrowego i otrzymywanego związku aminowego, **znamienny tym**, że katalityczne uwodornianie prowadzi się w obecności rozcieńczalników, w których uwodorniany związek nitrowy jest rozpuszczalny, natomiast produkt uwodorniania składający się zasadniczo ze związku aminowego i wody jest w nich praktycznie nierozpuszczalny.