

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 105 581

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.11.77 (P. 202526)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.12.78

Opis patentowy opublikowano: 01.07.1982

Int. Cl.². C07C 85/11

Int. Cl.³. C07C 85/11

CZYTELNIA

Twórcy wynalazku: Stanisław Bogdał, Henryk Kuczyński, Małgorzata Milewska
Stanisław Witek

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław;
Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania amin aromatycznych z nitrozwiazków i siarkowodoru

Przedmiotem wynalazku jest bezodpadkowy sposób wytwarzania amin aromatycznych z nitrozwiazków i siarkowodoru, z jednoczesnym odzyskaniem siarki.

Dotychczas znane są trzy rodzaje sposobów wytwarzania amin aromatycznych z nitrozwiazków przez traktowanie nitrozwiazków jonami siarczkowymi.

Znany jest sposób wytwarzania amin aromatycznych z nitrozwiazków i siarczków sodu, względnie wielosiarczków sodu. Polega on na kilkugodzinnym ogrzewaniu nitrozwiazków w temperaturze około 100°C z wodnym lub alkoholo-wodnym roztworem siarczków sodu względnie wielosiarczków sodu. W przypadku stosowania siarczku sodu, wodorosiarczku sodu lub dwusiarczku sodu powstają obok aminy duże ilości tiosiarczanu sodu, natomiast w przypadku stosowania trójsiarczku sodu, czterosiarczku sodu i pięciosiarczku sodu obok aminy i tiosiarczanu tworzy się również elementarna siarka. Zasadniczą niedogodnością tego sposobu wytwarzania są trudności techniczne związane z oczyszczaniem tworzących się w dużych ilościach szkodliwych ścieków tiosiarczanowych.

Znany jest również sposób wytwarzania amin aromatycznych z nitrozwiazków i siarczków amonu względnie siarkowodoru w obecności amoniaku lub takich amin jak pirydyna, piperydyna i trójetiloamina. Sposób ten polega na kilkugodzinnym ogrzewaniu nitrozwiazków z wodnym roztworem siarczku amonu przy nadmiarze amoniaku z dodatkiem siarczków metali ciężkich w temperaturze 100–115°C pod ciśnieniem 0,9–1 kPa. Zasadnicze niedogodności tego sposobu wytwarzania to długi czas prowadzenia redukcji oraz trudności techniczne związane z regeneracją amoniaku.

Znany jest sposób wytwarzania amin aromatycznych z roztworów nitrozwiazków i siarkowodoru w ośrodku pirydyny prowadzony w temperaturze około 0°C przy ciśnieniu atmosferycznym, względnie pod zwiększonym ciśnieniem w temperaturze powyżej 100°C. W warunkach tych łatwo ulegają redukcji wielonitrozwiazki oraz jednonitrozwiazki zawierające podstawniki elektronoakceptorowe.

Zasadniczą niedogodnością tego sposobu wytwarzania jest to, że obok amin powstają w dużych ilościach niepożądane azoksyzwiazki.

Znany jest również sposób wytwarzania amin aromatycznych z nitrozwiazków i siarkowodoru w homogenym ośrodku składającym się z trójetiloaminy, metanolu i wody. W ośrodku tym proces redukcji nitrobenzenu oraz m-chloronitrozwiazków przebiega szybko i uzyskuje się w nim z wysoką wydajnością aminy i elementarną siarkę. W warunkach tych prowadzi się również selektywną redukcję dwunitrozwiazków, gdyż w tym przypadku nie tworzą się niepożądane azoksyzwiazki. Zasadniczą niedogodnością tego sposobu wytwarzania jest to, że nie nadaje się do redukcji nitrozwiazków z podstawnikami elektrowodnymi, takimi jak $-OH$, $-NH_2$, $-OCH_3$, ponieważ w tym przypadku proces redukcji w temperaturze około $60^\circ C$ przebiega zbyt wolno, zaś w wyższej temperaturze obok aminy uzyskuje się w dużych ilościach bliżej nieokreślone produkty uboczne. Dodatkową niedogodnością jest stosowanie w tym silnie egzotermicznym procesie niskowrzących, łatwopalnych i toksycznych rozpuszczalników, które stwarzają zagrożenie.

Istota wynalazku polega na tym, że redukcję nitrozwiazku prowadzi się nadmiarem siarkowodoru w ośrodku utworzonym z wody i czynnika katalizującego w postaci rozpuszczalnych w wodzie wielosiarczków metali alkalicznych, a po skończonej reakcji i oddzieleniu aminy oraz siarki, wodny roztwór wielosiarczków metali alkalicznych po oddestylowaniu nadmiaru wody zawraca się do następnej redukcji.

Korzystnie redukcję prowadzi się z dodatkiem niejonowego emulgatora typu olej-woda jak oksyetylowany 8-mą cząsteczkami fienku etylenu nonylofenol lub produkt addycji tlenu etylenu do alkoholu tłuszczowego lub do środowiska reakcji dodaje się alkohol.

Nitrozwiazki są słabo rozpuszczalne w wodzie i dlatego reakcja w ośrodku wodnym przebiega w układzie dwufazowym. Dodatek alkoholu zwiększa rozpuszczalność nitrozwiazków w roztworze wielosiarczków metali alkalicznych, co powoduje przyspieszenie szybkości reakcji. Również niewielki dodatek niejonowego emulgatora typu olej-woda powoduje wytworzenie emulsji dającej lepsze rozproszenie faz tj. wodnego roztworu wielosiarczków metali alkalicznych i nitrozwiazku, zwiększające kontakt między reagentami, co również przyspiesza reakcję.

Zasadniczą korzyścią techniczną wynikającą ze stosowania sposobu wytwarzania według wynalazku jest możliwość łatwego otrzymywania amin aromatycznych nawet z trudno redukujących się nitrozwiazków i siarkowodoru, w niestwarzającym zagrożenia ośrodku wodnym. Następną korzyścią jest całkowite lub częściowe wyeliminowanie z procesu redukcji rozpuszczalników organicznych wymagających regeneracji oraz stwarzających zagrożenie toksyczne i pożarowe.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład 1. Do reaktora zaopatrzonego w wymiennik ciepła, mieszadło, manometr i termometr, w przypadku pierwszej szarży, wprowadza się 96 g 16,5% wodorotlenku sodu, 12,8 g siarki i 25,4 g (0,2 mola) nitrobenzenu zawierającego 0,4 g oksyetylowanego 8 cząstkami tlenu etylenu nonylofenolu, znanego pod nazwą handlową Alfenol-8. Następnie z reaktora usuwa się powietrze przy użyciu azotu i wprowadza gazowy siarkowódór w ilości potrzebnej do uzyskania ciśnienia 133,3 Pa.

W przypadku szarż następnych do reaktora po uprzednim przedmuchaniu azotem, wprowadza się przy użyciu pomp dozujących 122 g zagęszczonego wodnego roztworu wielosiarczków uzyskanego z szarży poprzedniej oraz 25,4 g nitrobenzenu zawierającego 0,1 g Alfenolu-8. Następnie reaktor zasila się siarkowodorem do ciśnienia 133,3 Pa. Z kolei zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury $100^\circ C$, po czym reaktor zasila się siarkowodorem do ciśnienia 399,9 Pa i dalszy proces prowadzi się przez około 2,5 godziny w temperaturze $95-100^\circ C$ przy ciśnieniu 333,2–399,9 Pa. W miarę postępującej reakcji następuje przemiana siarkowodoru do elementarnej siarki, którym zasila się okresowo reaktor dla utrzymania podanego zakresu ciśnienia. Po skończonej reakcji, co wskazuje stałe ciśnienie siarkowodoru, zawartość reaktora wychładza się do temperatury około 30° , odprowadza nadmiar siarkowodoru i mieszaninę reakcyjną poddaje się filtrowaniu. Odfiltrowaną siarkę przemywa się 30 cm^3 wody oddestylowanej z roztworu wielosiarczków z poprzedniej redukcji 30 cm^3 toluenu oddestylowanego z poprzedniego oddzielania aminy. Przesącz po filtrowaniu i myciu siarki przenosi się do rozdzielacza zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną, płaszcz grzejny oraz mieszadło i ogrzewa do temperatury $75^\circ C$.

Po rozwarstwieniu się faz oddziela się fazę dolną, zaś do fazy górnej dodaje się 5 cm^3 10% wodnego roztworu siarczku sodu i miesza przez 20 minut, utrzymując temperaturę w zakresie $75-80^\circ C$. Fazę dolną oddziela się, zaś fazę górną po dwukrotnym przemyciu 5 cm^3 wody przenosi się do destylacji. Toleu destyluje się przy ciśnieniu normalnym, zaś anilinę przy ciśnieniu zmniejszonym. Fazę dolną, tj. wodną, uzupełnioną siarczkami sodu i wodą z mycia fazy górnej poddaje się zagęszczaniu przez destylację, w wyniku której oddestylowuje się około 48 g wody z resztkami nieoddzielonego toluenu i aniliny. Zagęszczoną pozostałość zawraca się do następnej redukcji. Z siarki resztki toluenu oddziela się przez destylację z parą wodną. Oddestylowane wody łączy się i zawraca do mycia siarki, sporządzania roztworu siarczku sodu oraz mycia fazy organicznej. Nadmiar wody pochodzącej z reakcji po ekstrakcji nitrobenzenem przeznacza się do innych celów.

Prowadząc w ten sposób redukcję, po trzech obiegach roztworu wielosiarczaków uzyskuje się 16,5 g (88,5%) aniliny o zawartości czystego składnika przekraczającej 99%. W pozostałości po destylacji aniliny stwierdzono 1,2 g (6,3%) aniliny oraz 0,5 g (2,75%) bliżej nieokreślonych związków. Po 7 obiegach uzyskuje się 16,8 g (90,5%) aniliny, a w pozostałości stwierdzono 1 g (5,45%) aniliny i 0,6 g (3,25%) bliżej nieokreślonych związków. Uzyskana w ilości 19–19,2 g siarka topi się w temperaturze 113–116°C, jest koloru jasno żółtego i zawiera nie więcej niż 1% bliżej nieokreślonych związków.

Przykład II. Do reaktora jak w przykładzie I w przypadku pierwszej szarży wprowadza się 125 g 24% roztworu siarczku sodu i 24 g siarki, zaś w następnych 160 g zagęszczonego wodnego roztworu wielosiarczaków oraz 25% (0,2 mola) nitrobenzenu. Następnie postępuje się jak w przykładzie I z tą różnicą, że proces redukcji prowadzi się przez 3,5 godziny. Po 3 obiegach uzyskuje się 16,6 g aniliny o zawartości czystego składnika przekraczającej 99%. W pozostałości po destylacji aniliny występuje 1,25 g aniliny oraz 0,3 g bliżej nieokreślonych związków. Uzyskuje się 19,1 g siarki zawierającej nie więcej niż 1% bliżej nieokreślonych związków.

Przykład III. Do reaktora jak w przykładzie I, w przypadku pierwszej szarży, wprowadza się 102 g 15,5% wodnego roztworu siarczku sodu, 12,8 g siarki, zaś w następnych 122 g zagęszczonego wodnego roztworu wielosiarczaków oraz 31,23 g (0,2 mola) o-nitroamizolu zawierającego 0,4 g Alfenolu–8. Dalsze czynności wykonuje się w sposób opisany w przykładzie I z tą różnicą, że redukcję prowadzi się przez 6 godzin. Po trzech obiegach wodnego roztworu wielosiarczaków uzyskuje się 21,5 g (87,5%) o-anizydyny o zawartości czystego składnika wynoszącej 99% oraz 20,5 g siarki o temperaturze topnienia 115–117°C. W pozostałości podestylacyjnej występuje 1,3 g (5,3%) o-anizydyny oraz 0,9 g (3,8%) bliżej nieokreślonych związków. Po 6 obiegach uzyskuje się 21,1 g o-anizydyny oraz 20,4 g siarki. W pozostałości po destylacji występuje 1,8 g o-anizydyny oraz 0,95 g bliżej nieokreślonych związków. Redukcję o-anitroanizolu prowadzi się bez stosowania atmosfery ochronnej. W roztworze wielosiarczaków stwierdzono obecność tiosiarczanu sodu, którego zawartość utrzymuje się w zakresie 2,8 – 3 g (100 g) obiegowego roztworu.

Przykład IV. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się, w przypadku pierwszej szarży, 102 g 15,5%-owego roztworu siarczku sodu, 12,8 g siarki i 0,4 g Alfenolu–8, zaś w następnych 122 g zagęszczonego wodnego roztworu wielosiarczaków oraz 27,6 g (0,2 mola) o-nitroaniliny i 0,1 g Alfenolu–8. Następnie wprowadza się gazowy siarkowódór w ilości potrzebnej do uzyskania ciśnienia 199,9 Pa. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 100°C i w tej temperaturze prowadzi się proces przez 6 godzin przy ciśnieniu 333,2–399,9 Pa, utrzymywanym przez okresowe zasilanie reaktora siarkowodorem. Po skończonej reakcji zawartość reaktora wychładza się do temperatury 20°C, odprowadza nadmiar siarkowodoru i mieszaninę reakcyjną poddaje się filtrowaniu. Odfiltrowaną siarkę wraz z o-fenylene-dwuaminą przemywa się 50 cm³ wody.

W przypadku pierwszej szarży używa się wodę destylowaną, zaś w następnych wodę po krystalizacji o-fenylene-dwuaminy. Z odfiltrowanej mieszaniny o-fenylene-dwuaminy i siarki, o-fenylene-dwuaminę wymywa się 40 cm³ wrzącej wody uzyskanej z zagęszczania wodnego roztworu wodorowielosiarczaków. Z otrzymanego roztworu po wychłodzeniu odfiltrowywuje się o-fenylene-dwuaminę. Uzyskany produkt przemywa się 10 cm³ wody i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60–70°C. Z uzyskanego przesącza wielosiarczaków oddestylowuje się 57 cm³ wody i pozostałość zawraca do następnej redukcji. Po trzech obiegach uzyskuje się 21 g (97,5%) o-fenylene-dwuaminy o zawartości czystego składnika przekraczającej 95% i 20 g siarki zawierającej 3–4% bliżej nieokreślonych związków. Po 10 obiegach zawracanych wielosiarczaków uzyskuje się 21,2 g o-fenylene-dwuaminy i 20,2 g siarki. Większa ilość siarki od teoretycznej (winno być 19,2 g) pochodzi z redukcji tworzącego się tiosiarczanu sodu na skutek kontaktu roztworu wielosiarczaków z tlenem atmosferycznym. Przy prowadzeniu procesu bez stosowania atmosfery ochronnej zawartość tiosiarczanu sodu w zagęszczonym roztworze wielosiarczaków utrzymuje się w zakresie 2,9 – 3,2 g/100.

Przykład V. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się w przypadku pierwszej szarży 125 g 24% roztworu siarczku sodu, 24 g siarki i 0,4 g Alfenolu–8, zaś w szarżach następnych 160 g uzyskanego z szarż poprzednich zagęszczonego roztworu wielosiarczaków oraz 27,6 g (0,2 mola) o-nitroaniliny i 0,1 g Alfenolu–8. Następnie postępuje się jak w przykładzie IV, z tą różnicą, że proces prowadzi się w atmosferze ochronnej (azot) przy ciśnieniu 399,9–466,5 Pa. W przypadku tym reakcja przebiega w czasie 3 godzin. Uzyskuje się produkty ilościowo i jakościowo odpowiadające produktom uzyskanym w przykładzie IV.

Przykład VI. Do reaktora jak w przykładzie I, w przypadku pierwszej szarży wprowadza się 125 g 24% roztworu siarczku sodu i 24 g siarki, zaś w szarżach następnych 160 g zagęszczonego roztworu wielosiarczaków oraz 27,6 g (0,2 mola) o-nitroaniliny. Następnie postępuje się jak w przykładzie IV z tą różnicą, że proces prowadzi się przy ciśnieniu 399,9–466,5 Pa w czasie 5 godzin. Po trzech obiegach zagęszczonego roztworu wielosiarczaków uzyskuje się 20,9 g o-fenylene-dwuaminy o zawartości czystego składnika przekraczającej 95% i 20,3 g siarki zawierającej nie więcej niż 3% bliżej nieokreślonych związków.

Przykład VII. Do reaktora jak w przykładzie I, w przypadku pierwszej szarży wprowadza się 80 g 25% wodnego roztworu wodorotlenku sodu, 20 g siarki i 70 cm³ metanolu, zaś w przypadku następnych szarż

około 110 g zagęszczonego roztworu wielosiarczków, 70 cm³ odzyskanego i uzupełnianego z szarż poprzednich metanolu oraz 27,6 g (0,2 mola) o-nitroaniliny. Następnie reaktor zasila się siarkowodorem w ilości potrzebnej do uzyskania ciśnienia 266,3 Pa, ogrzewa się do 110°C i dalej prowadzi proces przez 4 godziny przy ciśnieniu 466,5–533,2 Pa w temperaturze 96–100°C. Po skończonej reakcji, poprzez chłodnicę usuwa się z reaktora nadmiar siarkowodoru wraz z metanolem, a pozostałość po wychłodzeniu poddaje się filtrowaniu. Dalsze czynności związane z oddzielaniem aminy od siarki prowadzi się jak w przykładzie IV. Po trzech obiegach wielosiarczków i metanolu uzyskuje się 20,7 g (96%) o-fenilenodwuaminy o zawartości czystego składnika przekraczającej 95% oraz 20,5 g siarki zawierającej około 5% bliżej nieokreślonych związków.

Przykład VIII. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się w przypadku pierwszej szarży 102 g 22% wodnego roztworu wodorotlenku potasu, 12,8 g siarki i 0,4 g Alfenolu-8, zaś w szarżach następnych 125–128 g wodnego roztworu wielosiarczków uzyskanego z szarż poprzednich oraz 27,8 g (0,2 mola) o-nitroaniliny i 0,1 g Alfenolu-8. Następnie do reaktora wprowadza się gazowy siarkowódor w ilości potrzebnej do uzyskania ciśnienia 199,9 Pa. Dalsze czynności prowadzi się jak w przykładzie IV. Po trzech obiegach uzyskuje się 21,2 g o-fenilenodwuaminy o czystości przekraczającej 95% oraz 20,1 g siarki zawierającej 3–4% bliżej nieokreślonych związków.

Przykład IX. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się w przypadku pierwszej szarży 125 g 24% siarczku sodu, 24 g siarki i 0,4 g niejonowego emulgatora będącego produktem addycji tlenu etylenu do alkoholu tłuszczowego znanego pod nazwą handlową Rokanol LN-75, zaś w szarżach następnych 160 g uzyskanego z szarż poprzednich zagęszczonego roztworu wielosiarczków sodu oraz 27,6 g (0,2 mola) o-nitroaniliny i 0,1 g Rokanolu LN-75. Następnie postępuje się jak w przykładzie IV. Reakcja przebiega w czasie 3 godzin. Po trzech obiegach roztworu wielosiarczków uzyskuje się o-fenilenodwuaminę i siarkę jak w przykładzie IV.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania amin aromatycznych z nitrozwiązków i siarkowodoru, z n a m i e n n y t y m , że redukcję nitrozwiązku prowadzi się nadmiarem siarkowodoru w ośrodku utworzonym z wody i czynnika katalizującego w postaci rozpuszczalnych w wodzie wielosiarczków metali alkalicznych, jak wielosiarczek sodu lub potasu, a po skończonej reakcji i oddzieleniu aminy oraz siarki, wodny roztwór wielosiarczków metali alkalicznych po oddestylowaniu nadmiaru wody zwraca się do procesu redukcji.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że redukcję prowadzi się wobec odpornego chemicznie na działanie siarkowodoru i czynników alkalicznych niejonowego emulgatora typu olej-woda, jak oksyetylowany 8 cząsteczkami tlenu etylenu nonylofenol lub produkt addycji tlenu etylenu do alkoholu tłuszczowego.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że redukcję prowadzi się wobec alkoholu.