



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219112
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 85/11

(22) Přihlášeno 07 10 81
(21) [PV 7316-81]

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 07 85

[75]

Autor vynálezu

PRÁCHENSKÝ JIŘÍ ing., TERČ JIŘÍ ing., VOKÁL JOSEF, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy aromatických primárních aminů

1

2

Způsob přípravy aromatických primárních aminů Béchampovou redukcí příslušných nitroslooučenin tak, že se jako redukčního železa použije litinové drtě specifikované jako měkká šedá litina perlitické nebo perliticko-feritické metalografické struktury s obsahem feritu do 40 %.

Vynález se týká způsobu přípravy aromatických primárních aminů redukcí příslušné nitrosloučeniny dle Béchampa.

K přípravě aromatických aminů je v technické praxi stále ještě převažující technologií redukce nitrosloučenin za přispění soustavy litina — elektrolyt. V literatuře nacházíme množství informací, které se pokoušejí vysvětlit mechanismus chemické reakce a postihnout chemické a fyzikální parametry, které ovlivňují průběh redukce. Zvláštní pozornost je věnována druhu, koncentraci a funkci elektrolytu a jeho vlivu na reakční rychlost procesu, parametrům technologickým, jako jsou vzájemné poměry reagujících složek systému, ale i faktorům chemickoingenýrským, např. charakteru míchání heterogenní reakční soustavy a z něho odvozeným konstrukčním parametrům míchadel (P. H. Groggins: *Zákl. pochody org. syntézy*, SNTL Praha, 1958; N. N. Vorozcov: *Základy syntézy polotovarů a barviv I*, Techn. věd. vyd., Praha 1952).

Část informací se týká i volby redukčního železa. Názory na funkci redukční litiny při přípravě aromatických aminů v souhrnu uvádí přepracované vydání N. N. Vorozcova (*Grundlage der Synthese von Zwischenprodukten und Farbstoffen*, Academia Verlag, 1966). Nejlepším železem pro redukční procesy má být šedá litina.

Šedá litina z chemického hlediska je železem, ve kterém je rozpuštěn uhlík. Jeho přítomnost v soustavě podmiňuje tvorbu feritu, resp. austenitu a perlitu, resp. ledeburitu v mikrostruktuře litiny, které vznikají při chlazení soustavy $Fe + C$ při současně tvorbě volného grafitu.

Kromě toho obsahuje šedá litina v malém množství i jiné prvky, jako je Mn, P, Si, S. Takto vyjádřená nehomogenita je dle teoretických názorů na Béchampovu redukci příčinou poměrně vysoké reaktivity litiny ve vodném prostředí elektrolytu, neboť umožňuje vznik galvanických článků, na jejichž anodě vznikající kyslík podporuje oxidaci železa. Tento fakt pak přispívá teorii o reakci mezi železem a elektrolytem, teorií o regeneraci elektrolytu v redukčním prostředí a urychlení redukčního procesu. Stejně je vykládána i souvislost mezi urychlením redukce a přítomností $NiSO_4$ nebo $CuSO_4$, tj. takových solí, které se železem mohou tvořit galvanické články.

Významným zjištěním technické praxe je i skutečnost, že nejaktivnějším redukčním železem jsou grafitem bohaté druhy šedé litiny, které se během redukce snadno rozpadají a zvětšují tak plochu svého účinného povrchu. Často je redukční železo upravováno drcením a mletím na jemné částice o velkém povrchu, výjimku netvoří ani použití práškovité litinové drtě [jap. patent SHOWA 48—42064 (1933)]. Samozřejmě, že průběh redukce ovlivňuje pak i poróznost litinových částic, stupeň leptání a intenzita míchání heterogenní reakční soustavy, které má za-

jistit průběh procesu v kinetické oblasti bez ovlivňování difúzními faktory. [Kirk, Othmer: *Encyclopaedia of Chemical Technology*, Vol. 2, 83 (1967), Houben, Weyl: *Methoden der org. Chemie*, Band XI/1, 394 (1957)].

Zajímavý pohled na Béchampovu redukci poskytují informace o korozi kovů, publikované v literatuře (F. Bartoníček: *Koroze a protikorozi ochrana kovů*, Academia, 1966).

Ve světle těchto informací lze chápat Béchampovu redukci také jako kombinaci chemické a elektrochemické koroze ve zředěných roztocích na povrchu litiny s vodíkovou depolarizací, kde jako depolarizátor funguje aromatická nitrolátka. Povrch litiny je v průběhu procesu stále obnovován, částice se rozpadají a železo v litině přechází postupně na kysličníky.

Tyto informace jsou nesporně zajímavé, mnohé z nich ověřené experimentálně a provozní praxí. Potvrzují, že Béchampova redukce je složitý proces v heterogenní soustavě, na jehož průběhu se svou funkcí podílí jako jedna ze součástí tohoto systému i redukční železo.

Ale informace o redukčním železe jsou dle našeho názoru nepostačující. Především proto, že nepostihují detailněji charakteristiku redukčního železa optimálních vlastností s ohledem na jejich funkci při Béchampově procesu.

Pojem „měkká šedá litina“ je totiž pojem příliš široký a je superponován řadě druhů „šedých litin“ s rozdílnou metalografickou strukturou. V této souvislosti je nepřijemný a nebezpečný také ten fakt, že ekonomie chemické výroby požaduje cenově výhodné redukční železo, kterým obvykle bývá litinový odpad z různých strojírenských závodů, samozřejmě že různé charakteristiky. Tcho pak chemická výroba používá jako „šedé litiny“.

Důkazem toho jsou vlastní poznatky, získané během studia technologických procesů (4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfokyselina, 2,5-dichloranilin a další), kdy rozdílná aktivita dvou druhů „šedé litiny“ mohla být vysvětlena teprve na základě metalografického šetření. Litina podle svého strukturního a chemického charakteru více či méně příznivě nebo nepříznivě ovlivňuje průběh a výsledek chemického procesu Béchampovy redukce, projevuje se jako více či méně aktivní.

Bylo tedy účelné zabývat se studiem aktivity redukčního železa při Béchampových procesech a specifikací toho druhu šedé litiny, která je pro redukční proces optimální.

Bylo zjištěno, že primární vliv na aktivitu litiny má její metalografická struktura. Nejvyšší redukční účinnost má litina se základní strukturou perlitu. Velikost grafitu do 500 μm a jeho tvar (lamelární nebo kulíčkový) jsou na aktivitu litiny prakticky bez

vlivu. Aktivitu litiny však snižuje přítomnost feritu. Perliticko-feritická litina s obsahem feritu 40 % a vyšším vykazuje již výrazně nižší redukční aktivitu, samotný ferit, resp. čisté železo jsou pak již prakticky inaktivní. Účinnost perlitické nebo perliticko-feritické litiny snižuje také přítomnost chemicky vázaného uhlíku ve formě cementitu. Se zvyšujícím se obsahem volného cementitu v základní struktuře perlitu či perlitu a feritu klesá aktivita redukční litiny.

Bílé, resp. melírované litiny s obsahem cementitu nad 50 % jsou již prakticky inaktivní.

Na základě těchto poznatků byl vypracován postup přípravy aromatických primárních aminů způsobem podle vynálezu. Způsob přípravy uvedených aminů Béchampovou redukcí příslušných nitrosloúčenin spočívá podle vynálezu v tom, že jako redukčního činidla se použije redukčního železa, jehož základní metalografická struktura je perlit s obsahem feritu do 40 %, s volným uhlíkem ve formě lamelárního či kuličkového grafitu bez výskytu volného cementitu. Zvyšující se obsah feritu nebo cementitu a jejich negativní vliv na účinnost redukční litiny je možné eliminovat větší hmotností redukčního železa použitého jako náplň reduktoru. Je však nutné v tomto případě přijmout negativní ekonomické důsledky, vyjádření snížením kapacity reduktoru, vyšší spotřební normou železa a vyšším odpadem železitých kalů.

Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

Příklad 1

Byla provedena Béchampova redukce 4,4'-

Doba redukce v min	a	b	c	d	e	f
30	97,5	98,4	49,6	24,2	42,0	42,4
60	98,0	99,6	60,2	27,4	47,4	44,9
120	100,0	100,0	69,3	30,3	52,9	47,6
180			75,5	32,3	55,2	50,6
240			80,0	33,8	58,5	52,6
300			83,9	36,4	60,2	54,3
360			87,0	37,5	63,5	56,1

Příklad 2

Byla provedena Béchampova redukce 2,5-dichlornitrobenzenu v soustavě obsahující 60 g vody, 0,816 g kyseliny mravenčí a 120 g redukčního železa, do níž bylo uvedeno 120 gramů roztaveného 2,5-dichlornitrobenzenu během půl hodiny. Redukce probíhala při teplotě varu soustavy do prakticky úplné, minimálně 98%, konverze dichlornitrobenzenu po různou reakční dobu podle druhu použité litinové drtě stejné granulometrie. V případě použití litinové drtě pouze perlitické struktury bylo dosaženo totální konverze do 30 min po skončení dávkování nitrolátky, byla-li litinová drť perlitickou litinou s

-dinitrostilben-2,2'-disulfokyselinou následujícím postupem:

Do reakční nádoby se předloží 232 ml vody a za míchání se vnese 56 g redukčního železa a 8,4 g chloridu amonného. Tato soustava se vyhřeje za stálého míchání k teplotě varu a na této teplotě se udržuje cca 1 hodinu. Zatím se připraví roztok sodné soli dinitrostilbendisulfokyseliny rozpustěním 86,0 g 100% této kyseliny ve formě její sodné soli ve 214 ml vody za míchání a roztok je vyhřát na teplotu cca 80 °C (A. O. 208 528). Po skončení leptání litinové drtě je roztok uváděn do reakční nádoby k redukci rychlostí 700 g roztoku za hodinu při teplotě varu soustavy. Po skončení dávkování jsou v určitých a přesných časových intervalech odebírány vzorky reakční soustavy k analytickému vyhodnocení a ke stanovení konverze nitrolátky v daném čase.

Redukčním železem v opakovaných pokusech byla litinová drť o stejné granulometrii avšak rozdílné metalografické struktury dle následujícího přehledu:

- Měkká šedá perlitická litina
- Měkká šedá perliticko-feritická litina (5 % feritu)
- Měkká šedá perliticko-feritická litina (50 % feritu)
- Čisté železo
- Perliticko-feritická litina s 30% obsahem cementitu
- Perliticko-feritická litina s 50% obsahem cementitu.

(Hodnoty uvnitř tabulky představují stupeň konverze v %)

50% obsahem feritu, pak trvala redukce cca 5 hodin a s čistým železem bylo dosaženo po 8 hodinách trvání procesu konverze nitrolátky jen z cca 30 %.

Příklad 3

Byla provedena Béchampova redukce p-nitrofenetolu v soustavě obsahující 107 g vody, 9 g 36% kyseliny chlorovodíkové a 107 g redukčního železa, do níž bylo během 1 hodiny uvedeno 186 g 90% p-nitrofenetolu o teplotě 60 až 70 °C. Redukce probíhala při teplotě varu soustavy do úplné konverze nitrolátky po různou dobu podle druhu použité litiny stejné granulometrie.

Byla-li redukčním železem perlitická litina s 5% obsahem feritu, pak byla redukce ukončena prakticky okamžitě po ukončení dávkování nitrolátky. V případě použití perliticko-feritické litiny s 50% obsahem cementitu bylo ještě ve 4. hodině trvání pokusu 42 % nitrolátky nezreagováno, čisté železo (ferit) se ukázalo být i v tomto případě prakticky inaktivní.

Uvedenými třemi soubory příkladů je de-

monstrována aplikace vynálezu na typ Béchampova procesu přípravy vodrozpustných aminů i aminů ve vodě nerozpustných. Stejný vliv metalografické struktury litinové drtě na průběh procesu byl zjištěn i při přípravě dalších aminů jako kresidinu, 6-chlor-2-aminofenol-4-sulfokyseliny, m-fenylendiaminsulfokyseliny, p-aminofenolu, o-chloranilinu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy aromatických primárních aminů Béchampovou redukcí příslušných nitroslooučenin, vyznačený tím, že jako redukčního železa je použito litinové drtě

specifikované jako měkká šedá litina perlitické nebo perliticko-feritické metalografické struktury s obsahem feritu do 40 %.