

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

86368

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.10.73 (P. 165922)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.74

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978

MKP C07c 111/00
C07c 87/60

Int. Cl.². C07C 87/60
C07C 111/00

CZYTELNIKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Stanisław Bogdał, Henryk Kuczyński, Jolanta Kaczorowska

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław
(Polska)

Sposób wytwarzania nitroanilin

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nitroanilin, stosowanych w przemyśle barwników.

Dotychczas znanych jest szereg sposobów wytwarzania nitroanilin. Jedne z nich polegają na nitrowaniu odpowiednich amin aromatycznych. Inne sposoby wytwarzania polegają na selektywnej redukcji dwunitrozwiązków przy użyciu różnych czynników redukujących jak np. metale (żelazo, cyna), siarczki i wielosiarczki, siarkowodor i inne.

Sposób polegający na nitrowaniu amin aromatycznych prowadzi z reguły do powstawania mieszaniny izomerycznych nitroamin, np. przy nitrowaniu aniliny w środowisku kwasu siarkowego uzyskuje się o-, m- i p-nitroanilinę. Większość stosowanych sposobów redukcji dwunitrozwiązków prowadzi do powstawania odpadów produkcyjnych, które są szczególnie kłopotliwe przy stosowaniu do redukcji siarczków sodu. Reakcja redukcji przy użyciu dwusiarczku sodu przebiega według schematu 1. Powstający w tej reakcji tiosiarczan sodu, zanieczyszczony używanym w nadmiarze dwusiarczkiem sodu, poddaje się oczyszczaniu i wydzielaniu, przy czym znaczną jego ilość odprowadza się do ścieków. Ze względu na przebieg reakcji korzystne są sposoby redukcji przy użyciu kwaśnego siarczku amonu w środowisku alkoholu oraz siarkowodoru w środowisku pirydyny. Reakcja redukcji przy użyciu tych odczynników przebiega według schematu 2. W reakcji tej wydzielają się elementarna siarka, którą można łatwo oddzielić. Sposoby te nie znalazły jednak przemysłowego zastosowania, ponieważ stosowanie alkoholowego roztworu kwaśnego siarczku amonu ze względu na trudną rozpuszczalność dwunitrozwiązków w takim roztworze wymaga użycia dużych ilości rozpuszczalnika, oraz pociąga za sobą kłopotliwą jego regenerację, natomiast stosowanie jako rozpuszczalnika pirydyny prowadzi do powstawania dużych ilości, rzędu 90%, azoksyzwiązków, oraz wymaga wielu operacji związanych z jej regeneracją.

Celem wynalazku jest sposób wytwarzania nitroanilin z dwunitrozwiązków z jednoczesnym, prawie ilościowym odzyskiem siarki elementarnej i wyeliminowaniu kłopotów związanych z regeneracją używanego rozpuszczalnika. Cel ten został osiągnięty w ten sposób, że do układu reaktorów, zawierających mieszaninę dwunitrozwiązków i rozpuszczalnika składającego się ze składnika dobrze rozpuszczającego dwunitrozwiązek, zasady organicznej, czynnika homogenizującego i wody, wprowadzano w sposób ciągły siarkowodor w ilości 0,3 mola na

1 mol redukowanego dwunitrozwiązku, zaś otrzymany produkt reakcji poddano destylacji zwracając do obiegu oddestylowany rozpuszczalnik, a pozostałość rozdzielano przez ekstrakcję wodą, rozpuszczalnikiem organicznym, lub przy użyciu kwasu mineralnego.

Zasadnicze korzyści techniczne wynikające ze stosowania sposobu wytwarzania według wynalazku to otrzymanie nitroanilin z dwunitrozwiązków z jednoczesnym odzyskiem siarki elementarnej, wyeliminowanie odpadków oraz możliwość wykorzystania odpadkowego siarkowodoru.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład I. Do trzech połączonych szeregowo poprzez chłodnice zwrotne i miernik przepływu gazu reaktorów o pojemności 100 cm^3 , zaopatrzonych w barbotki, urządzenia do rejestracji temperatury, wymienniki ciepła i zawory spustowe, wprowadza się po 0,1 mola (16,8 g) dwunitrobenzenu i 60 cm^3 rozpuszczalnika składającego się z benzenu, trójetiloaminy, metanolu i wody w stosunku wagowym jak 5 : 2 : 4 : 1. Następnie zawartość reaktorów nasycy się siarkowodorem wprowadzanym z szybkością $80\text{ cm}^3/\text{min}$. W czasie wprowadzania siarkowodoru temperatura w pierwszym reaktorze szybko wzrasta i początkowo utrzymuje się w zakresie $35\text{--}40^\circ\text{C}$.

W celu pełnego rozpuszczenia dwunitrozwiązku, po wprowadzeniu 1,5 l siarkowodoru, temperaturę masy reakcyjnej stopniowo obniża się do 0°C . Niższa temperatura w czasie dalszego traktowania masy reakcyjnej siarkowodorem wpływa korzystnie na wydajność produktu. Po wprowadzeniu 0,3 mola siarkowodoru, co ustala się na podstawie różnicy objętości gazu wprowadzanego do pierwszego reaktora i odprowadzanego do drugiego reaktora, kieruje się dopływ siarkowodoru do drugiego reaktora, zaś gazy odlotowe z drugiego reaktora kieruje się do trzeciego reaktora. Masę reakcyjną z pierwszego reaktora, łącznie z wytrąconą poprzez spustowy zawór kieruje się do destylatora zawierającego 25 g 2% wodorotlenku sodu i poddaje destylacji zbierając frakcję wrzącą w zakresie $65\text{--}99^\circ\text{C}$. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika masę reakcyjną, stanowiącą układ dwufazowy, składającą się z ciekłej fazy m-nitroaniliny i siarki oraz wodnego roztworu m-nitroaniliny, poprzez zawór spustowy kieruje się do granulatora zawierającego 25 cm^3 wody, zaopatrzonego w mieszałto i wymiennik ciepła. Zgranulowaną mieszaninę, po ochłodzeniu do temperatury 10°C , poprzez zawór spustowy kieruje się do filtrowania. Odfiltrowaną m-nitroanilinę i siarkę przenosi się do mieszalnika i zadaje 80 g ogrzanego do temperatury 40°C metanolu. Mieszaninę chłodzi się do 20°C i poddaje ponownemu filtrowaniu. Odfiltrowaną siarkę przemywa się 40 g metanolu i 50 g gorącej wody. Odebrane przesącze łączy się i poddaje destylacji. Po oddestylowaniu metanolu zawartość kubka destylacyjnego kieruje się do krystalizatora i po wychłodzeniu jego zawartości do 20°C poddaje się filtrowaniu. Odfiltrowaną m-nitroanilinę poddaje się suszeniu w sposób znany. Uzyskane wody po odfiltrowaniu m-nitroaniliny dzieli się na dwie części, prz czym jedną część po zaalkalizowaniu kieruje się do destylacji, zaś drugą do granulacji m-nitroaniliny i siarki natomiast metanol kieruje się do rozpuszczania następnej partii m-nitroaniliny, a rozpuszczalnik o temperaturze wrzenia $65\text{--}99^\circ\text{C}$ kieruje się do rozpuszczania następnej partii dwunitrozwiązku. Uzyskuje się 13,0 g (94,0%), m-nitroaniliny o temperaturze topnienia $112\text{--}114^\circ\text{C}$ i 9,5 g (99,0%) siarki o temperaturze topnienia $116\text{--}119^\circ\text{C}$.

Przykład II. Redukcję m-dwunitrobenzenu przy użyciu rozpuszczalnika składającego się z benzenu, trójetiloaminy, izopropanolu i wody w stosunku wagowym jak 5 : 2 : 5 : 1, destylację obiegowego rozpuszczalnika, oraz granulację mieszaniny m-nitroaniliny z siarką prowadzi się jak w przykładzie I. Zgranulowaną masę reakcyjną po odfiltrowaniu przenosi się do mieszalnika i zadaje 60 g 10% kwasu solnego. Zawartość mieszalnika ogrzewa się do 90°C i zaworem spustowym kieruje do filtrowania. Odfiltrowaną siarkę przemywa się 40 g 3% kwasu solnego ogrzanego do 50°C , oraz 20 g gorącej wody. Przesącze łączy się i neutralizuje amoniakiem. Wytrąconą m-nitroanilinę poddaje się filtrowaniu i suszeniu. Uzyskuje się 12,9 g (93,5%) m-nitroaniliny o temperaturze topnienia $112\text{--}114^\circ\text{C}$ i 9,5 g (99,0%) siarki o temperaturze topnienia $116\text{--}119^\circ\text{C}$.

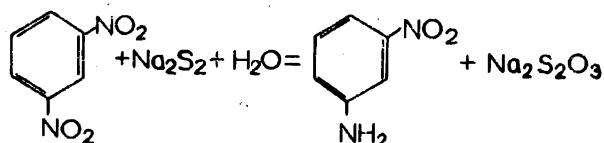
Przykład III. Redukcję m-dwunitrobenzenu przy użyciu rozpuszczalnika składającego się z benzenu, dwumetylopropyloaminy, izopropanolu i wody w stosunku wagowym jak 5 : 2 : 5 : 1, oraz granulację mieszaniny m-nitroaniliny z siarką prowadzi się jak w przykładzie I. Zgranulowaną masę reakcyjną przenosi się do mieszalnika i zadaje 600 ml wody. Po zagotowaniu zawartość mieszalnika kieruje się do filtrowania. Odfiltrowaną siarkę gotuje się ponownie z 200 ml wody i na gorąco filtruje. Siarkę przemywa się 50 cm^3 gorącej wody i poddaje stapianiu. Przesącze łączy się i wychładza do 10°C . Wykrystalizowaną m-nitroanilinę poddaje się filtrowaniu i suszeniu. Wody po odfiltrowaniu m-nitroaniliny kieruje się do rozpuszczania i krystalizacji następnej partii m-nitroaniliny. Przy zwracaniu wód do obiegu uzyskuje się 12,9 g (93,5%) m-nitroaniliny o temperaturze topnienia $112\text{--}114^\circ\text{C}$ i 9,5 g (99,0%) siarki o temperaturze topnienia $116\text{--}119^\circ\text{C}$.

Przykład IV. Do układu reaktorów jak w przykładzie I wprowadza się 0,1 mola (18,21 g) 2,4-dwunitrotoluenu i 60 cm^3 rozpuszczalnika składającego się z benzenu, trójetiloaminy, etanolu i wody w stosunku wagowym jak 5 : 2 : 4 : 1. Nasycanie zawartości reaktorów siarkowodorem prowadzi się jak w przypadku

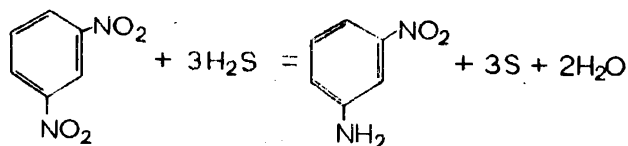
redukcji m-dwunitrobenzenu. Po chemisorpcji 0,3 mola siarkowodoru w reaktorze, masę reakcyjną poddaje się destylacji. Pozostałość podestylacyjną kieruje się do granulatora. Zgranulowaną mieszaninę 2-nitro-4-aminotoluenu z siarką poddaje się filtrowaniu. Odfiltrowany granulat przenosi się do mieszalnika, zadaje się 80 g metanolu i ogrzewa do 50°C. Po wychłodzeniu do 20°C, zawartość mieszalnika poddaje się filtrowaniu. Odfiltrowaną siarkę przemywa się 40 g metanolu i 50 g gorącej wody. Odebrane przesącze łączy się i poddaje destylacji. Po oddestylowaniu metanolu zawartość kubka destylacyjnego kieruje się do granulatora zawierającego 25 cm³ zimnej wody. Zgranulowaną i ochłodzoną do 10°C masę poddaje się filtrowaniu. Odfiltrowany 2-nitro-4-aminotoluen suszy się w temperaturze 50°C. Uzyskuje się 14,3 g (94,0%) 2-nitro-4-aminotoluenu o temperaturze topnienia 65-70°C, zawierającego niewielkie ilości 4-nitro-2-aminotoluenu i 9,55 g (99,5%) siarki o temperaturze topnienia 116-119°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nitroanilin przez selektywną redukcję dwunitrozwiązków siarkowodorem, z n a m i e n n y t y m, że do układu reaktorów zawierających mieszaninę dwunitrozwiązków i rozpuszczalnika składającego się ze składnika dobrze rozpuszczającego dwunitrozwiązki, zasady organicznej, czynnika homogenizującego i wody, wprowadza się w sposób ciągły siarkowódór w ilości 0,3 mola na 1 mol redukowanego dwunitrozwiązku, zaś otrzymany produkt reakcji poddaje się destylacji zawracając do obiegu oddestylowany rozpuszczalnik, a pozostałość rozdziela się w znany sposób.



SCHEMAT 1



SCHEMAT 2