



POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218994
(11) (B1)

(22) Přihlášeno C4 03 81
(21) (PV 1532-81)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 87/56
C 07 C 85/11

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 06 85

(75)

Autor vynálezu

NÝVLT VLADIMÍR ing. CSc., GLOSSER ZDENĚK, ŠTĚPÁNEK RADISLAV
ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy p-toluidinu

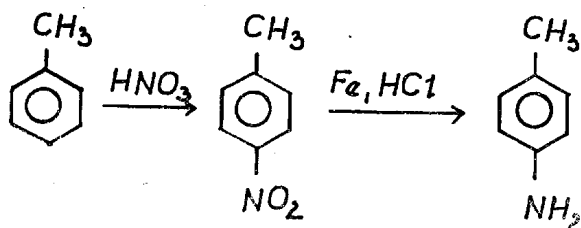
1

2

Způsob přípravy p-toluidinu katalytickou redukcí odpovídající nitrolátky tak, že se redukce provádí v tavenině nebo ve směsi s aminolátkou nebo v organickém rozpouštědle za přítomnosti hydrogenačních katalyzátorů niklových nebo na bázi drahých kovů. Po separaci katalyzátoru, který popřípadě recirkuluje, se po oddělení vody p-toluidin izoluje ve formě surového produktu.

Vynález se týká způsobu přípravy p-toluidinu (4-amino-1-methylbenzenu) a jeho podstatou je katalytická redukce p-nitrotoluenu (4-nitro-1-methylbenzenu) vodíkem.

Dosud se tato aminolátka připravovala klasickým způsobem redukcí nitrolátky železem podle Béchampa. Postup výroby lze vyjádřit následujícím schématem:



Tento dosavadní způsob kromě toho, že vyžaduje značné množství pomocných surovin, hlavně železa, kyselinu chlorovodíkovou, uhličitan sodný, hydroxid vápenatý, atd., energie a pracovních sil, poskytuje velké množství pevných a kapalných odpadů. I když likvidace těchto odpadů nezatěžuje příliš ekonomicky daný proces, působí tyto odpady velké potíže z hlediska ekologie pro obsah aminolátky.

Nyní bylo zjištěno, že tyto potíže možno odstranit, vyrobí-li se p-toluidin způsobem podle vynálezu.

Způsob přípravy p-toluidinu spočívá podle vynálezu v tom, že se p-nitrotoluen redukuje vodíkem v tavenině nebo ve směsi s hmotnostně 10 až 90 % s p-toluidinu, nebo v benzenu, v toluenu nebo v etanolu za přítomnosti hydrogenačních katalyzátorů niklových nebo na bázi palladia nebo platiny, načež se oddělí filtrací katalyzátor, který se popřípadě recirkuluje, a oddělí se voda, p-toluidin se izoluje ve formě surového produktu včetně rozpuštěné vody, která se odstraní destilací, a produkt obsažený v oddělené vodě se získá extrakcí p-nitrotoluenem nebo jiným organickým rozpouštědlem.

Katalytická redukce se provádí vsádkovým způsobem, popřípadě nepřetržitým způsobem v průtočném reaktoru.

Násadově lze pracovat např. tak, že se do hydrogenačního autoklávu napustí roztok nitrolátky nebo samotná nitrolátka, přidá se katalyzátor nebo jeho suspenze, např. ve vodě, připustí vodík a provede se hydrogenace. Pořadí složek směšování není rozhodující a mohou se do reaktoru vnášet v libovolném pořadí. Reakční podmínky jako teplota, tlak, koncentrace nitrolátky a množství katalyzátoru se mohou měnit v širokém rozmezí. Minimální pracovní teplota u samotné nitrolátky je omezena její teplotou tání 51,7 °C.

Kontinuální způsob přípravy podle tohoto vynálezu lze provést v některém z běžných průtokových hydrogenačních reaktorů, např. tak, že se do reakčního prostoru na-

stříkuje suspenze nitrolátky nebo roztoku nitrolátky s katalyzátorem a vodíkem.

Proti dosavadnímu způsobu výroby vykazuje nový postup zvýšení výtěžku procesu, zvýšení kvality produktu bez nutnosti jeho čištění vakuovou destilací, výrazné snížení odpadů, vyšší hygienu práce atd.

Podle vynálezu se provádí izolace aminolátky z reakční směsi následujícím způsobem:

z roztoku — po odfiltrování katalyzátoru se oddestiluje rozpouštědlo s reakční vodou;

z taveniny — po odfiltrování katalyzátoru se oddělí na základě rozdílných měrných hmotností reakční voda a produkt se popřípadě vysuší oddestilováním rozpuštěné vody.

Z reakční vody nebo rozpouštědla se získá p-toluidin extrakcí, např. p-nitrotoluenem, toluenem, benzenem atd. nebo destilací.

Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

Příklad 1

Do míchaného autoklávu předehřátého na 60 °C se vnese roztavený p-toluidin 380,0 g a p-nitrotoluen 130,0 g a 0,3 g palladiového katalyzátoru ve formě vodné pasty (40 % nebo ve formě vodné suspenze cca 3 g vody). Autokláv se vypláchne dusíkem a vodíkem. Po vyhřátí na pracovní teplotu 70 až 150 °C a natlakování vodíkem na 1,0 až 4,0 MPa se spustí míchadlo. Doba hydrogenace je 80 až 200 min.

Po hydrogenaci se v tlakovém filtru oddělí katalyzátor a filtrát se jímá do předehřáté dělicí nálevky, kde se oddělí vodná a organická fáze. Získá se cca 440 g surového produktu, včetně nasazené aminolátky, který obsahuje 94 až 96 % hmot. p-toluidinu, zbytek je rozpuštěná reakční voda. Z vodné fáze se rozpuštěný p-toluidin (3 až 5 % hmot.) vyextrahuje p-nitrotoluenem.

Katalyzátor po separaci z reakční směsi lze znovu použít ve formě pasty s p-toluidinem nebo zaslat na regeneraci palladia. Katalyzátor lze dále recyklovat tak, že se po skončení redukce neprovede filtrace, ale po oddělení vodné vrstvy se nechá katalyzátor volně sedimentovat nebo se odstředí a ve formě suspenze se vrací zpět do procesu. Jemné podíly katalyzátoru, které nesedimentují, se oddělí dodatečnou filtrací.

Příklad 2

Za předpokladu intenzivního chlazení, aby byl zajištěn odvod reakčního tepla, lze provést hydrogenaci p-nitrotoluenem ve formě taveniny bez přídavku p-toluidinu. Do cirkulačního reaktoru se napustí 50 kg roztaveného p-nitrotoluenem a 40 až 100 g palladiového katalyzátoru. Reaktor se vypláchne

dušíkem a vodíkem. Po spuštění cirkulačního čerpadla se suspenze vyhřeje na požadovanou pracovní teplotu (70 až 150 °C) a doplní vodíkem na požadovaný pracovní tlak (1,0 až 4,0 MPa). Doba hydrogenace je 85 až 240 min. Zpracování reakční směsi je obdobné jako v příkladu 1.

Příklad 3

Do míchaného autoklávu se předloží 600,0 gramu etanolu, 60,0 g p-nitrotoluenu a 2,0 g katalyzátoru Raney-nikl (50% vodná pasta). Po výplachu dusíkem, vodíkem a vytemperování na 80 °C se napustí vodík na 5,0 MPa a spustí míchání. Doba hydrogenace je 140 min.

Po hydrogenaci se v tlakovém filtru oddělí katalyzátor. Z filtrátu se získá produkt p-toluidin oddestilováním rozpouštědla a vody. Rozpouštědlo po regeneraci lze použít pro další hydrogenace. Katalyzátor lze recirkulovat nebo poslat na regeneraci niklu. Celkem se získá 45 g p-toluidinu.

Příklad 4

Způsobem jako v příkladu 1 a 2 se provede nasazení do autoklávu a celá reakce, jen místo palladiového katalyzátoru se použije 0,1 g platínového katalyzátoru ve formě vodné pasty.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy p-toluidinu, vyznačený tím, že se p-nitrotoluen redukuje vodíkem v roztaveném stavu nebo ve směsi s hmotnostně 10 až 90 % p-toluidinu nebo v benzenu, v toluenu nebo v etanolu za přítomnosti hydrogenačních katalyzátorů niklových nebo na bázi palladia nebo platiny,

načež se filtrací oddělí katalyzátor, který se popřípadě recirkuluje, a oddělí se voda, p-toluidin se izoluje ve formě surového produktu včetně rozpuštěné vody, která se odstraní destilací, a produkt obsažený v oddělené vodě se získá extrakcí p-nitrotoluenem nebo jiným organickým rozpouštědlem.