

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56609

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 q, 3

Zgłoszono: 21. V. 1966 (P 114 679)

Pierwszeństwo:

MKP C 07 c 84/58

Opublikowano: 25. II. 1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Kazimierz Zięborak, dr Halina Stegner, mgr inż. Hanna Regulska

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania dwuamin aromatycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania dwuamin aromatycznych, a zwłaszcza toluenodwuaminy, która znajduje szerokie zastosowanie jako produkt wyjściowy do wytwarzania tworzyw poliuretanowych. Surowcem wyjściowym są nitrozwiazki aromatyczne takie jak dwunitrotoluen, dwunitrobenzeny, dwunitroetylobenzeny i inne, które przez działanie wodorem w temperaturze podwyższonej i zwiększonym ciśnieniu w obecności katalizatorów ulegają redukcji do amin aromatycznych.

Znane są zasadnicze dwa typy procesów uwadarniania dwunitrozwiazków: redukcja w fazie ciekłej w rozpuszczalniku, który nie ulega redukcji w procesie, oraz redukcja w fazie stopionego dwunitrozwiazku z dodatkiem zawracanych do obiegu produktów redukcji, to jest dwuaminy i wody.

Znany z brytyjskiego opisu patentowego nr 895197 sposób polega na prowadzeniu procesu redukcji dwunitrozwiazków w fazie stopionej bez dodatku rozpuszczalnika. W procesie tym stosuje się katalizatory niklowe, w tym Ni-Ranneya osadzony na nośnikach oraz katalizatory palladowe i platynowe. Taki sposób prowadzenia procesu jest niebezpieczny z uwagi na powstawanie wybuchów. Dlatego w celu zapobieżenia wybuchom stosuje się rozcieńczanie substratów reakcji produktami to jest dwuaminą i wodą. Znacznie dogodniejszy jest sposób prowadzenia redukcji dwu-

2

nitrozwiazków w fazie ciekłej przy użyciu rozpuszczalników ponieważ umożliwia łatwiejszą regulację stężenia reagentów i w związku z tym prędkości egzotermicznej reakcji redukcji. Jako rozpuszczalniki stosuje się substancje polarne jak np. alkohol metylowy, etylenodwuaminę, pirydynę, piperydynę, niższe etery alkiłowe glikolu etylenowego i dwuetylenowego, pirolidynę, morfolinę. Z wymienionych rozpuszczalników poza alkoholem metylowym, pozostałe są kosztowne i trudno je oddzielić od produktów reakcji, co w praktyce ogranicza ich stosowanie.

Sposób według opisów patentowych NRF nr 948784 i nr 951930 polega na zastosowaniu jako katalizatora niklu Ranneya w postaci zawiesiny. Proces zachodzi w temperaturze 100—170°C pod ciśnieniem 100—200 atm. W celu zmniejszenia ilości substancji smolistych stosowano zwłaszcza temperaturę 150—170°C. W metodzie tej trzeba stosować zawracanie do obiegu 1/3 produktów reakcji dla otrzymania mieszaniny eutektycznej dwunitrotolenu z toluilenodwuaminą, o niższej temperaturze topnienia. Sam dwunitrotoluen rozpuszcza się słabo w metanolu, stosowanym jako środowisko reakcji i zachodziłaby obawa wytrącania się jego kryształów w przewodach i zaworach. Znany jest również z opisu patentowego nr 54804 sposób wytwarzania dwuamin aromatycznych przez redukcję wodorem dwunitrozwiazków, w którym jako rozpuszczalnik stosuje się aceton

lub jego wodny roztwór zawierający powyżej 20% acetonu.

Sposób według wynalazku polega na zastosowaniu mieszanego rozpuszczalnika, w którym rozpuszczają się dobrze zarówno produkty jak i substraty reakcji. Składniki mieszaniny stanowiącej rozpuszczalnik są tak dobrane, że tworzą azeotrop dwuskładnikowy o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia produktów reakcji, a nie tworzą azeotropu trójskładnikowego z aminą i wodą. Dzięki temu można je łatwo oddzielić od produktów redukcji za pomocą destylacji jako pierwszą frakcję. Jako takie składniki nadają się szczególnie metanol z benzenem, które tworzą ze sobą mieszaninę azeotropową o składzie 38% wagowych metanolu i temperaturze wrzenia 58°C pod ciśnieniem normalnym.

Jako drugą taką mieszaninę proponuje się metanol z cykloheksanem, które tworzą azeotrop dwuskładnikowy o składzie 39% wagowych metanolu i temperaturze wrzenia 54,5°C.

Według wynalazku redukcję prowadzi się pod ciśnieniem 20–100 at wprowadzając do strefy redukcji dwunitrozwiązków i selektywny katalizator uwadarniający w postaci katalizatora nikłowego. Redukcję prowadzi się w temperaturze 60–170°C. Sposobem według wynalazku wydzielanie produktów ze środowiska reakcji można prowadzić w dwojaki sposób, bądź bezpośrednio przez destylację mieszaniny poreakcyjnej, bądź też na drodze ekstrakcji połączonej z destylacją. W pierwszej wersji po zdekantowaniu cieczy z nad warstwy katalizatora mieszaninę reakcyjną poddaje się destylacji, przy czym jako pierwsza frakcja destyluje mieszanina azeotropowa benzen-metanol, następnie woda, wreszcie dwuamina. Zawartość związków smolistych w dwuaminach jest niewielka, można ją usunąć w końcowej fazie destylacji. Zregenerowany rozpuszczalnik zawraca się do obiegu.

W drugiej wersji wydzielania mieszaninę reakcyjną po zdekantowaniu kieruje się do separatora, dodając wodę zawierającą ewentualnie niewielkie ilości metanolu, w ilości potrzebnej do rozdzielenia mieszaniny reakcyjnej na dwie warstwy. Mieszaninę rozdziela się na warstwy: górną zawierającą głównie rozpuszczalnik niepolarny z niewielkimi ilościami nitrozwiązku i metanolu oraz dolną złożoną głównie z metanolu, wody i dwuaminy. Warstwę górną zawraca się bezpośrednio do reaktora, warstwę dolną metanoloowo-wodną rozdziela się przez destylację. Sposób ten jest bardziej ekonomiczny pod względem cieplnym i pozwala na otrzymanie czystej aminy nie zawierającej praktycznie nitrozwiązku.

Zaletą procesu opartego na doborze rozpuszczalnika mieszanego w porównaniu z zastosowaniem samego metanolu, acetonu, izopropanolu itp. jest łatwiejsze oddzielenie od wody dzięki większej różnicy temperatur wrzenia, korzystniejsze warunki rozpuszczalności w pierwszej fazie redukcji,

gdyż obecność rozpuszczalnika niepolarnego (benzenu, cykloheksanu) zwiększa rozpuszczalność dwunitrozwiązków (dwunitrotoluen). Zapobiega to wydzielaniu się kryształów dwunitrotolenu w przewodach i zaworach. W znanej metodzie trzeba w tym celu stosować zawracanie części produktów reakcji.

Przykład I. 450 g dwunitrotoluenu rozpuszcza się w 2 litrach rozpuszczalnika o składzie 1150 ml benzenu i 850 ml metanolu i wprowadza do obrotowego autoklawu. Następnie wprowadza się katalizator nikłowy w ilości 3,5% oraz wodór pod ciśnieniem 40 at; temperatura w autoklawie wzrasta do 80°C. Proces redukcji uważa się za zakończony z chwilą gdy w autoklawie przestanie spadać ciśnienie. Produkty dekantuje się od zawiesiny katalizatora i rozdziela przez destylację uzyskując jako pozostałość 300 g surowej toluilenodwuaminy.

Przykład II. 675 g dwunitrotoluenu rozpuszcza się w 3 litrach rozpuszczalnika mieszanego o składzie 1750 ml benzenu i 1250 ml metanolu i wprowadza do obrotowego autoklawu. Następnie wprowadza się katalizator nikłowy w ilości 3% oraz wodór pod ciśnieniem 80 atm, temperaturę reakcji utrzymuje się w granicach 80–85°C. Po zakończeniu redukcji produkty dekantuje się znad osadu katalizatora i przelewa do rozdzielacza. Po oziębieniu mieszanina rozdziela się na dwie warstwy: górną benzenową oraz dolną wodno-metanolową. Z warstwy benzenowej uzyskuje się 50 g toluenodwuaminy i 0,1 g nitrozwiązków, a z warstwy metanolowej wydziela się przez destylację 360 g toluenodwuaminy, w której zawartość nitrozwiązków wynosi poniżej 0,01%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania dwuamin aromatycznych przez redukcję dwunitrozwiązków za pomocą wodoru w fazie ciekłej, w środowisku rozpuszczalnika organicznego pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze w obecności katalizatora nikłowego **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika mieszanego składającego się z mieszaniny benzenu i metanolu lub cykloheksanu i metanolu, tworzących ze sobą azeotrop dwuskładnikowy o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia produktów reakcji, w temperaturze 60–170°C i pod ciśnieniem 20–100 at, po czym uzyskane produkty reakcji rozdziela się bądź przez destylację odpędzając najpierw mieszaninę rozpuszczalników, wodę i następnie dwuaminę, bądź też produkty reakcji schładza się, dodaje wodę w ilości potrzebnej do rozdzielenia mieszaniny reakcyjnej na dwie warstwy, a po rozdzieleniu warstwę górną zawierającą rozpuszczalnik niepolarny i nieprzereagowany dwunitrozwiązek zawraca się do środowiska reakcji, zaś z warstwy dolnej zawierającej metanol, wodę i aminę, wydziela się tę ostatnią przez destylację.