



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

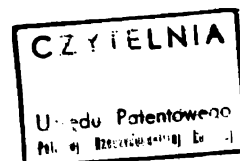
Int. Cl.³
C07C 119/048

Zgłoszono: 31.12.79 (P. 221146)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982



Twórcy wynalazku: Kazimierz Kozłowski, Henryk Masłowski, Zygmunt Jeszke

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Techniczno-Rolnicza im. J. J. Sniadeckich,
Bydgoszcz (Polska)

Sposób wytwarzania izocyjanianu fenylu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania izocyjanianu fenylu metodą ciągłą na drodze katalitycznej redukcji nitrobenzenu tlenkiem węgla.

Spośród znanych wielu metod otrzymywania izocyjanianów szerokie zastosowanie przemysłowe znalazła metoda fosgenowa. W metodzie tej izocyjaniany otrzymuje się w reakcji amin pierwszorzędowych lub ich chlorowodorków z fosgenem w fazie ciekłej lub gazowej. Do podstawowych wad metody fosgenowej syntezy izocyjanianów zalicza się: stosowanie toksycznego fosgenu, do syntezy którego stosuje się chlor, powstawanie chlorowodoru podczas fosgenowania oraz znaczna ilość produktów ubocznych reakcji fosgenowania.

Z metod syntezy izocyjanianów nie stosowanych obecnie w przemyśle największe zainteresowanie wzbudziła metoda katalitycznej redukcji związków nitrowych tlenkiem węgla. Metoda ta pozwala wykluczyć etap redukcji związków nitrowych do amin oraz etap fosgenowania amin. Wpłynęło by to znacznie na uproszczenie technologii i aparatury. Szczegółową charakterystykę metody podano w następujących pozycjach: Polimery 1972, 17, 7, 360–361; Zesz. nauk. ATR 31 Chemia i Technologia Chemiczna (4), 1976, 72–76, Chem.Revs. 1972, 72, 5, 457–496; Chim.prom. 1976 6, 9–12. Redukcję związków nitrowych tlenkiem węgla prowadzi się w temperaturze 373–523° K pod ciśnieniem 0,2–294, 2/2,94–68,6/MPa w obecności katalizatorów. Tlenek węgla stosuje się w nadmiarze do 50 moli na 1 grupę nitrową. Najczęściej stosuje się trójskładnikowe układy katalityczne składające się z soli metalu szlachetnego, z soli metalu nieszlachetnego oraz związków organicznych takich jak: nityle, węglany, amidy itp. Podstawowymi problemami i niedogodnościami znanych sposobów są: opracowanie wysoce selektywnego katalizatora, którego zastosowanie byłoby ekonomicznie uzasadnione, obniżenie ciśnienia i uciąglenie procesu.

Celem wynalazku jest opracowanie nowego sposobu wytwarzania izocyjanianu fenylu.

Istota wynalazku polega na tym, że reakcję nitrobenzenu z tlenkiem węgla prowadzi się w fazie gazowej metodą ciągłą bezciśnieniową w temperaturze 470–720° K, najkorzystniej 550–680° K, w reaktorze rurowym zawierającym chlorek palladowy osadzony na sorbencie cząsteczkowym glinokrzemianu sodowego typ 13 x przy stosunku molowym tlenku węgla do nitrobenzenu 1–18, najkorzystniej 4–15 moli tlenku węgla na 1 mol nitrobenzenu. Sorbent cząsteczkowy glinokrzemianu sodowego typu 13 x stosuje się jako nośnik chlorku palladowego oraz jako aktywny składnik układu katalitycznego.

Zaletą sposobu według wynalazku jest technicznie prosty jednoetapowy sposób wytwarzania izocyjanianu fenylu eliminujący w stosunku do znanych sposobów wytwarzania konieczność redukcji nitrobenzenu do aniliny, toksyczny fosgen, rozpuszczalniki oraz wysokie ciśnienie. Zastosowanie jako nośnika dla chlorku palladowego sorbentu cząsteczkowego glinokrzemianu sodowego typu 13 x wpływa na realizację bezciśnieniowej redukcji nitrobenzenu tlenkiem węgla do izocyjanianu fenylu z dobrą wydajnością.

Sposób według wynalazku ilustrują przytoczone niżej przykłady:

Przykład I-VIII. Aparatura stosowania do syntezy izocyjanianu fenylu składa się z: butli ze sprężonym tlenkiem węgla, przypiływomierzy, odparownika nitrobenzenu, reaktora rurowego ze stali kwasoodpornej długości 1000 mm i średnicy wewnętrznej 10 mm, chłodnicy, odbieralnika i pompy zapewniającej obniżone ciśnienie w odbieralniku i w części reaktora. Obniżone ciśnienie do 133–266 hPa ułatwia przepływ reagentów przez reaktor. Reaktor posiada zewnętrzne ogrzewanie składające się z trzech niezależnych sekcji grzejnych. Przy każdej sekcji grzejnej umieszcza się wykalibrowany termometr oporowy Pt 100 połączony z rejestratorem co umożliwia ciągłą kontrolę temperatury w reaktorze. Tlenek węgla miesza się z paraminitrobenzenu w odpowiednim stosunku molowym w temperaturze powyżej 484 K przed wprowadzeniem do reaktora. Sporządzoną mieszaninę tlenku węgla z parami nitrobenzenu wprowadza się od dołu do pionowego reaktora zawierającego jako fazę nieruchomą chlorek palladowy osadzony na sorbencie cząsteczkowym glinokrzemianu sodowego typu 13 x o granulacji 3–4 mm. Produkt reakcji po oddzieleniu izocyjanianu fenylu zwraca się do obiegu. Wydajność izocyjanianu fenylu oblicza się w stosunku do ilości nitrobenzenu wprowadzonego do reaktora.

Wyniki prób przeprowadzonych w opisany sposób ilustruje poniższe zestawienie.

Wydajność izocyjanianu fenylu w zależności od temperatury
i stosunku molowego reagentów

Nr	Temperatura	Stosunek molowy tlenku węgla do nitrobenzenu	Przepływ objętościowy reagentów	Wydajność izocyjanianu fenylu
—	K	—	cm ³ /s	%
1	563	12,0	6,93	7,2
2	600	13,2	5,8	12,0
3	632	15,7	4,8	26,0
4	668	5,2	6,3	36,0
5	666	8,2	2,8	45,0
6	663	10,2	5,22	48,0
7	667	13,0	5,8	51,4
8	634	2,0	4,68	9,0

Przykład IX. Nitrobenzen redukuje się tlenkiem węgla do izocyjanianu fenylu w sposób opisany w przykładach I-VIII. Reakcję prowadzi się w temperaturze 674 K w pierwszej najniższej strefie i 609 K w dwóch pozostałych strefach reaktora. Tlenek węgla i nitrobenzen stosuje się w stosunku molowym równym 11,7 przy przepływie objętościowym reagentów 4,26 cm³/s. Izocyjanian fenylu otrzymuje się z wydajnością 45%.

Przykład X. Redukcję nitrobenzenu tlenkiem węgla do izocyjanianu prowadzi się w temperaturze 672 K w pierwszej strefie i 607 K w dwóch pozostałych strefach reaktora w sposób opisany w przykładach I-VIII. Utrzymuje się stosunek molowy tlenku węgla do nitrobenzenu równy 4,6 przy przepływie objętościowym reagentów 1,71 cm³/s. Izocyjanian fenylu otrzymuje się z wydajnością 36%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania izocyjanianu fenylu w reakcji nitrobenzenu z tlenkiem węgla, **znamienny tym**, że reakcję nitrobenzenu z tlenkiem węgla prowadzi się w fazie gazowej metodą ciągłą bezciśnieniową w temperaturze 470–720 K, najkorzystniej 550–680 K, w reaktorze rurowym zawierającym chlorek palladowy osadzony na sorbencie cząsteczkowym glinokrzemianu sodowego typu 13 x przy stosunku molowym tlenku węgla do nitrobenzenu 1–18, najkorzystniej 4–15 moli tlenku węgla na 1 mol nitrobenzenu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sorbent cząsteczkowy typu 13 x stosuje się jako nośnik chlorku palladowego oraz jako aktywny składnik układu katalitycznego.