

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑰ PL ⑪ 189799

⑬ B1

⑳ Numer zgłoszenia: 322604

⑤① IntCl⁷
C07C 201/08
C07C 205/06
C07C 205/21

㉑ Data zgłoszenia: 14.10.1997

⑤④

Sposób wytwarzania związków nitroaromatycznych

~~CZYTELNI
OGÓLNA~~

④③ Zgłoszenie ogłoszono:
26.04.1999 BUP 09/99

④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.09.2005 WUP 09/05

⑦③ Uprawniony z patentu:
Politechnika Warszawska, Warszawa, PL

⑦② Twórcy wynalazku:
Wincenty Skupiński, Warszawa, PL
Tomasz Miłczak, Puławy, PL
Jarosław Jacniacki, Sochaczew, PL
Janusz Zawadzki, Warszawa, PL
Mariola Burstein, Warszawa, PL

⑦④ Pełnomocnik:
Padee Grażyna, Politechnika Warszawska,
Zespół Rzeczników Patentowych

⑤⑦

1. Sposób wytwarzania związków nitroaromatycznych w reakcji związków aromatycznych z kwasem azotowym o stężeniu od 40 do 100%, w fazie ciekłej, z rozpuszczalnikiem, w temperaturze do wrzenia układu i w obecności katalizatora stałego, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się tlenki metali grup IV B, V B i VI B wzajemnie osadzone lub współstrącone, a także osadzone na żelu krzemionkowym lub współstrącone z tym żelem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizatory stosuje się tlenek molibdenu, tlenek wolframu, tlenek tytanu lub tlenek wolframu i tlenek tytanu wzajemnie osadzone lub współstrącone, w ilości powyżej 10% wagowych.

PL 189799 B1

Sposób wytwarzania związków nitroaromatycznych

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania związków nitroaromatycznych w reakcji związków aromatycznych z kwasem azotowym o stężeniu od 40 do 100%, w fazie ciekłej, z rozpuszczalnikiem, w temperaturze do wrzenia układu i w obecności katalizatora stałego, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się tlenki metali grup IV B, V B i VI B wzajemnie osadzone lub współstrącone, a także osadzone na żelu krzemionkowym lub współstrącone z tym żelem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizatory stosuje się tlenek molibdenu, tlenek wolframu, tlenek tytanu lub tlenek wolframu i tlenek tytanu wzajemnie osadzone lub współstrącone, w ilości powyżej 10% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się tlenek molibdenu osadzony na żelu krzemionkowym lub współstrącony z tym żelem, w ilości powyżej 10% wagowych.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania związków nitroaromatycznych przez reakcję związków aromatycznych z kwasem azotowym w obecności katalizatorów stałych.

Stosowanie katalizatorów stałych ma bardzo ważną zaletę - eliminację kwasu siarkowego, który stosowany jest jako katalizator klasycznego nitrowania za pomocą mieszaniny nitracyjnej $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$. Kwas siarkowy jest głównym składnikiem kwasów ponitracyjnych i jego utylizacja jest kłopotliwa, kosztowna i w wielu przypadkach szkodliwa ekologicznie.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania związków nitroaromatycznych przez reakcję nitrowania związków aromatycznych w obecności katalizatorów stałych prowadzi się przeważnie w fazie gazowej, używając jako środków nitrujących tlenków azotu NO_2 , N_2O_4 lub par kwasu azotowego (G.A. Olah, R.Malhorta, S.C.Narang, „Nitration - methods and mechanism”, VCH Publisher Inc. New York, 1989; EP 184 569; EP 092 372; JP 58 157 748). Katalizatorami w tym przypadku są zeolity, żele glinokrzemionkowe, SiO_2 , siarczany, fosforany i azotany metali, sulfonowane polimery węglowodorowe i fluorowęglowodorowe, układy tlenków niektórych metali.

Metoda nitrowania w fazie gazowej ma jednak wady. Konieczne jest stosowanie toksycznych i powodujących korozję tlenków azotu lub par kwasu azotowego. Względnie wysoka temperatura reakcji powoduje często bieg reakcji ubocznych. Prowadzenie procesu w warunkach przemysłowych jest możliwe tylko w pobliżu instalacji wytwarzania tlenków azotu - zmniejsza to uniwersalność metody.

Takich niedogodności nie posiadają metody nitrowania związków aromatycznych za pomocą kwasu azotowego wobec katalizatorów stałych. Przykłady takich procesów przedstawione są w opisach patentowych: CS 204 537 i SU 171 547. Zgodnie z pierwszym opisem azeotrop: związek aromatyczny - kwas azotowy - woda preparowany jest przez złożone katalizatora $\text{WO}_3 - \text{SiO}_2$. Według drugiego opisu ksylen nitrowany jest wobec katalizatora $\text{CuSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ w czterochlorku węgla.

Znane jest również azeotropowe nitrowanie związków aromatycznych wobec sulfonowanej żywicy fluorowęglowodorowej (G.A. Olah, R. Makhorta, S.C.Narang, J.Org.Chem., 1978, 43(24), 4628).

Azeotropowe nitrowanie w układzie węglowodór - kwas azotowy - woda wymaga względnie wysokich temperatur, które zmniejszają selektywność reakcji, zaś stosowanie katalizatorów zawierających składniki rozpuszczalne w kwasie azotowym wywołuje ich powolną degradację.

Sposób wytwarzania związków nitroaromatycznych według wynalazku polegający na reakcji związków aromatycznych z kwasem azotowym o stężeniu od 40 do 100% w fazie ciekłej

z rozpuszczalnikiem, w temperaturze do wrzenia układu charakteryzuje się tym, że jako katalizatory stosuje się tlenki metali grup IV B, V B i VI B wzajemnie osadzone lub współstrącone lub osadzone na żelu krzemionkowym lub współstrącone z tym żelem. Korzystnie jako katalizator stosuje się tlenki molibdenu, tlenki tytanu i wolframu wzajemnie osadzone lub współstrącone, tlenki tytanu i tlenki wolframu, w ilości powyżej 10% wagowych. Szczególnie korzystne jest zastosowanie jako katalizatora tlenku molibdenu osadzonego na żelu krzemionkowym lub współstrąconego z tym żelem, w ilości powyżej 10% wagowych.

Przeprowadzony w takich warunkach proces nitrowania związków aromatycznych zapewnia uzyskanie w fazie ciekłej wydajności równie wysokiej, jak w fazie gazowej.

Sposób według wynalazku, w odróżnieniu od dotychczas znanych sposobów wyróżnia się stosowaniem stabilnych, wysoce selektywnych i względnie tanich katalizatorów, które dodatkowo umożliwiają prowadzenie nitrowania związków aromatycznych z różnych układach reaktorów - periodycznych, przepływowych, jak i w układach azeotropowych.

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach stosowania.

P r z y k ł a d 1

Ziarna żelu krzemionkowego (Małwy-Polska) o granulacji 0,2-0,5 mm przemywano kwasem solnym aż do wymycia jonów metali (głównie żelaza), a następnie wodą destylowaną aż do wymycia jonów chlorkowych. Tak oczyszczony żel suszono do stałej masy w 423 K. Na żel naniesiono $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczony w H_2O_2 , w takiej ilości, by otrzymać po kalcynacji w 773 K układ 15% wag. $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. W kolbie okrągłodennej wyposażonej w mieszadło magnetyczne, termometr, płaszcz grzejny i chłodnicę umieszczono 10 g tak otrzymanego katalizatora w 25 ml bezwodnego czterochlorku węgla. Do kolby dodano 0,1 g (0,0015 mola) 100% HNO_3 , a następnie 0,1 g (0,001 mola) orto-ksylenu. Całość mieszano przez 1,5 h w temperaturze pokojowej. Otrzymano 92,2% przereagowania z selektywnością 43,5 i 56,5% odpowiednio do 3 i 4 nitro orto-ksylenu.

P r z y k ł a d 2

1 g katalizatora otrzymanego jak w przykładzie 1 zastosowano do nitrowania toluenu w 333 K stosując ilość CCl_4 i reagentów jak w przykładzie 1. Po 1,5 h reakcji toluen przereagował w 100% do mononitrotoluenów z selektywnością 50,1 i 49,9% odpowiednio do orto i para izomeru.

P r z y k ł a d 3

0,5 g katalizatora otrzymanego jak w przykładzie 1 umieszczono w kolbie okrągłodennej wyposażonej w nasadkę azeotropową, a następnie dodano 10 ml toluenu i 5 ml 65% HNO_3 . Całość ogrzewano do wrzenia i odbierano wodę z wychłodzonego, wydestylowanego azeotropu toluen-woda. Reakcję prowadzono do przereagowania dodanego kwasu azotowego. Otrzymano 75% przereagowania toluenu do mononitrotoluenów (w przeliczeniu na HNO_3) z selektywnością 48,3 i 51,7% do orto i para izomeru.

P r z y k ł a d 4

Przez złożę 10 g katalizatora otrzymanego jak w przykładzie 1 umieszczonego w rurowym reaktorze przepuszczano w 293 K przez 2 h, 0,1 100% HNO_3 i 0,1 g toluenu w 25 ml CCl_4 . Otrzymano 89,7% przereagowania toluenu z selektywnością 49,2 i 50,8 % do orto i para izomeru.

P r z y k ł a d 5

Na żel krzemionkowy otrzymany jak w przykładzie 1 naniesiono wodny 15% roztwór TiCl_3 w 10% HCl tak, by po kalcynacji w 773 K otrzymać układ 5% wag. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Na tak otrzymany układ naniesiono $((\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tak, by po kalcynacji w 773 K otrzymać układ 5% wag. $\text{TiO}_2/2\%$ wag. WO_3/SiO_2 . Prowadząc reakcję nitrowania orto-ksylenu jak w przykładzie 1 otrzymano jego 80% przereagowanie z selektywnością 52% i 48% odpowiednio do izomeru 3 i 4.

P r z y k ł a d 6

Na żel krzemionkowy otrzymany jak w przykładzie 1 naniesiono wolframian amonu w takiej ilości, by po kalcynacji w 773 K otrzymać układ 5% wag. WO_3/SiO_2 . 10 g tak otrzy-

manego katalizatora zalano 15 ml 65% HNO_3 . Niezaadsorbowany kwas azotowy został odsączony. Na katalizatorze zostało 0,015 mola kwasu. Katalizator został zalany 0,1 g (0,001 mola) fenolu w 20 ml CCl_4 . Po 15 min reakcji otrzymano 97% przereagowania fenolu do mononitrofenoli z 91% selektywnością do izomeru para.

Przykład 7

Żel krzemionkowy otrzymany jak w przykładzie 1 zaimpregnowano wanadem amnu (NH_4VO_3) w takiej ilości, by otrzymać po kalcynacji w 773 K układ 17% wag. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$. 10 g tak otrzymanego katalizatora zastosowano do nitrowania orto-ksylenu w 313 K i pozostałych warunkach jak w przykładzie 1. Otrzymano 60% przereagowania orto-ksylenu do mononitropochodnych z selektywnością 51,5 i 48,5 % odpowiednio do izomerów 3 i 4.

Przykład 8

Roztwór tetraizopropylotytanu w izopropanolu dodano mieszając do wodnego roztworu molibdenianu amonu. Ilości użytych roztworów zapewniały stosunek $\text{Mo}/\text{Ti} = 1:1$. Wytrącony osad odsączono, przemyto wodą, suszono w 423 K i następnie kalcynowano w 773 K. Otrzymany współstrącony układ tlenków zastosowano w reakcji nitrowania orto-ksylenu jak w przykładzie 1. Otrzymano 76,4% konwersję orto-ksylenu do mononitropochodnych z selektywnością 52,8 i 47,2% odpowiednio do izomeru 3 i 4.