



⑤④

Sposób otrzymywania aromatycznych amin

CZYTELNIA
OGÓLNA

④③ Zgłoszenie ogłoszono:
19.07.1999 BUP 15/99

④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.12.2004 WUP 12/04

⑦③ Uprawniony z patentu:
Politechnika Warszawska, Warszawa, PL

⑦② Twórcy wynalazku:
Marek Gliński, Warszawa, PL

⑦④ Pełnomocnik:
Bocheńska Joanna, Zespół Rzeczników
Patentowych P.W

⑤⑦ Sposób otrzymywania aromatycznych amin z nitrozwiązków aromatycznych w reakcji wymiany wodoru, **znamienny tym**, że aromatyczne nitrozwiązki poddaje się reakcji wymiany wodoru z węglowodorami lub ich mieszaninami, takimi jak: alkany, alkeny i cykloalkeny zawierającymi więcej niż 5 atomów węgla w cząsteczce, w obecności tlenku magnezu, kalcynowanego w temperaturze 673-1273 K, jako katalizatora, przy czym reakcję prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym w układzie przepływowym, w temperaturze 523-723 K, na 1 mol nitrozwiązku stosuje się od 2 do 8 moli węglowodoru, a obciążenie złoża katalizatora utrzymuje się w zakresie od 1 do 6 cm³/(g·h).

Sposób otrzymywania aromatycznych amin

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania aromatycznych amin z nitro związków aromatycznych w reakcji wymiany wodoru, **znamienny tym**, że aromatyczne nitro związki poddaje się reakcji wymiany wodoru z węglowodorami lub ich mieszaninami, takimi jak: alkany, alkeny i cykloalkeny zawierającymi więcej niż 5 atomów węgla w cząsteczce, w obecności tlenku magnezu, kalcynowanego w temperaturze 673-1273 K, jako katalizatora, przy czym reakcję prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym w układzie przepływowym, w temperaturze 523-723 K, na 1 mol nitro związku stosuje się od 2 do 8 moli węglowodoru, a obciążenie złoża katalizatora utrzymuje się w zakresie od 1 do 6 cm³/(g·h).

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania amin aromatycznych z nitro związków aromatycznych.

Znane są liczne metody otrzymywania amin aromatycznych w reakcji redukcji odpowiednich nitro związków. Redukcję gazowym wodorem prowadzi się pod ciśnieniem normalnym lub zwiększonym wobec katalizatorów zawierających metale szlachetne (Rh, Pt, Pd) lub w obecności takich metali jak: Ni, Cu. Wadą tej metody redukcji jest wysoki koszt katalizatora w przypadku metali szlachetnych, okresowy charakter procesu oraz szczególna wrażliwość wszystkich katalizatorów metalicznych na zatrucia zanieczyszczeniami wprowadzanymi do procesu razem z substratem jak i dość często zatrucia spowodowane produktami ubocznymi redukcji. Redukcji nitro związków w sposób okresowy dokonuje się także przy użyciu metali nieszlachetnych (Zn, Fe, Sn) w wodzie z dodatkiem kwasów mineralnych, w tym przypadku oprócz aminy otrzymuje się jako uciążliwy odpad duże ilości zakwaszonych wodnych roztworów soli metali użytych do redukcji. Opisana jest także w literaturze metoda redukcji nitro związków kwasem mrówkowym i jego prostymi pochodnymi w obecności katalizatora palladowego. Ze względu na koszt reduktora metoda ta wzbudza jedynie zainteresowanie czysto poznawcze.

W literaturze opisana jest także katalityczna metoda redukcji nitro związków alkoholami w warunkach przepływowych w zakresie temperatur 523-723 K, w obecności tlenku magnezu. Początkowa wysoka aktywność katalizatora zanika w czasie ze względu na jego szybką dezaktywację.

Sposób otrzymywania amin według wynalazku charakteryzuje się tym, że nitro związek poddaje się w sposób ciągły reakcji wymiany wodoru z węglowodorami lub ich mieszaninami, takimi jak: alkany, alkeny, cykloalkeny zawierającymi więcej niż 5 atomów węgla w cząsteczce, w obecności tlenku magnezu kalcynowanego w temperaturze 673-1273 K jako katalizatora, przy czym reakcję prowadzi się w układzie przepływowym, w temperaturze 523-723 K, a na 1 mol nitro pochodnej stosuje się od 2 do 8 moli węglowodoru. Obciążenie złoża katalizatora wynosi od 1 do 6 cm³/(g·h).

Zalety tej metody są następujące: reakcja prowadzona jest w sposób ciągły w warunkach przepływowych, koszt katalizatora jest niski a jego skład wyklucza starzenie się w czasie, czas życia katalizatora wynosi co najmniej 50 godzin pracy. Dezaktywacja złoża katalizatora polegająca na powolnym odkładaniu się depozytu węglowego na jego powierzchni jest łatwo usuwalna, kalcynacja w powietrzu odtwarza poprzednią wysoką aktywność i wielokrotne powtarzanie tej operacji nie ma wpływu na aktywność.

Proces przebiega pod normalnym ciśnieniem. Węglowodory zastosowane jako reduktory są tanie, mogą być stosowane ich handlowe mieszaniny np. benzyny.

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład I.

W przepływowym reaktorze umieszczono 5 gramów tlenku magnezu o granulacji 0.5-1.0 mm, kalcynowanego uprzednio w strumieniu powietrza ($20 \text{ dm}^3/\text{h}$) przez 3 godziny. Na złożu tlenku nasypało się słuczkę kwarcową o tej samej granulacji co MgO w ilości 3 gramy, służącą jako przegrzewacz strumienia substratów. Mieszaninę (roztwór) nitrobenzenu w n-dodekanie w stosunku molowym 1:6 dozowano pompą do reaktora. Temperatura redukcji 673 K, obciążenie złoża $2 \text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{h})$. Wydajność aniliny wyniosła 57%, przy całkowitej konwersji nitrobenzenu.

Przykład II.

Warunki redukcji i katalizator takie same jak w przykładzie I. Do reaktora dozowano mieszaninę nitrobenzenu i n-heksadekanu o stosunku molowym 1:6. Wydajność aniliny wyniosła 66%, przy całkowitej konwersji nitrobenzenu.

Przykład III.

Warunki redukcji, katalizator takie same jak w przykładzie I. Reaktor zasilano mieszaniną nitrobenzen-1-dodecen o stosunku molowym 1:6. Otrzymano anilinę z wydajnością 84%, przy całkowitej konwersji nitrobenzenu.

Przykład IV.

Katalizator taki sam jak w przykładzie I. Reaktor zasilano mieszaniną nitrobenzen-1-okten o stosunku molowym 1:6. Temperatura redukcji 623 K, obciążenie złoża $2 \text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{h})$. Otrzymano anilinę z wydajnością 60%, przy całkowitej konwersji nitrobenzenu.

Przykład V. Katalizator taki sam jak w przykładzie I. Reaktor zasilano mieszaniną nitrobenzen-cykloheksen o stosunku molowym 1:1.5. Temperatura redukcji 673 K, obciążenie złoża $2 \text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{h})$. Otrzymano anilinę z wydajnością 56%, przy konwersji nitrobenzenu wynoszącej 94%.

Przykład VI. Katalizator przed reakcją kalcynowano w temperaturze 673 K w ciągu 8 godzin. Do reaktora dozowano roztwór p-nitrotoluenu w n-dodekanie, o stosunku molowym 1:8. Temperatura redukcji 698 K, obciążenie złoża $3 \text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{h})$. Otrzymano p-toluidynę z wydajnością 44%, przy całkowitej konwersji p-nitrotoluenu.

Przykład VII. Katalizator taki sam jak w przykładzie I. Reaktor zasilano mieszaniną p-nitrokumen-1-dodecen o stosunku molowym 1:6. Otrzymano p-izopropyloanilinę z wydajnością 78%, przy 92% konwersji p-nitrokumenu.

188 140