

# ROZPRAWA DOKTORSKA

**Mgr inż. JOANNY MARII ADAMIAK**

„Zastosowanie stałych kwasów modyfikowanych kwasem fosforowym (V) w reakcji nitrowania”.

Promotor prof. dr hab. inż. Wincenty Skupiński

## Streszczenie

Celem pracy pt. „Zastosowanie stałych kwasów modyfikowanych kwasem fosforowym (V) w reakcji nitrowania” było zbadanie aktywności tlenków metali molibdenu i wolframu osadzonych na krzemionce i zmodyfikowanych kwasem fosforowym (V) w reakcji nitrowania związków aromatycznych.

Aromatyczne związki nitrowe są szeroko wykorzystywane w przemyśle chemicznym. Są półproduktami w syntezie leków, barwników, pestycydów, materiałów wybuchowych. Z tego powodu duże zainteresowanie budzi proces nitrowania i opracowanie optymalnych warunków tej reakcji. Nowymi katalizatorami, które spełniają nowoczesne wymagania ekologiczne stawiane dla przemysłu, są stałe katalizatory kwasowe. Takie katalizatory posiadają na swojej powierzchni silne centra kwasowe, zdolne generować kation nitroilu ( $\text{NO}_2^+$ ), właściwy czynnik nitrujący. Do zalet tych katalizatorów są zaliczane: łatwość w oddzielaniu produktu od katalizatora, wysoka aktywność i selektywność, małe ilości niebezpiecznych odpadów.

Otrzymano i zbadano nowe stałe katalizatory zbudowane z tlenków  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  i  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  zmodyfikowane za pomocą kwasu fosforowego (V). Opisano powierzchniowe domeny związków i zmiany jakim ulegają podczas wygrzewania, stosowania i przechowywania. W zależności od warunków przygotowywania katalizatora otrzymywano różne struktury na powierzchni: fazy heteropolikwasów, tlenki i polimeryczne tlenowe związki molibdenu lub wolframu.

Nowe układy katalityczne wykorzystano w procesie nitrowania związków aromatycznych za pomocą kwasu azotowego (V). Wzorcowym związkiem, na którym zostały wykonane badania był toluen. Określono wpływ powierzchniowych domen na wydajność i selektywność reakcji nitrowania. Zaproponowano mechanizm działania katalizatorów

w procesie generowania kationu nitroilu z kwasu azotowego (V). Układ  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  okazał się bardziej efektywny w reakcji nitrowania toluenu niż układ  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ . Wydajności nitrowania toluenu sięgały 100%<sub>wag.</sub> i obserwowano wzrost selektywności reakcji w stronę izomeru *para*-nitrotoluenu. Ponadto opracowano metodę regeneracji katalizatora, która umożliwia jego ponowne wydajne użycie.

Otrzymano wysokie konwersje nitrowania ksylenów, naftalenu i etylobenzenu w łagodnych warunkach. Podczas nitrowania fenolu otrzymano wysoką selektywność do izomeru *orto*-nitrofenolu, a w nitrowaniu *orto*-ksylenu otrzymano wzrost ilości izomeru 4-nitro-*orto*-ksylenu.

Katalizator  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  został wykorzystany w nitrowaniu toluenu i chlorobenzenu w układzie przepływowym. Nitrowanie toluenu do dinitrotoluenu przebiega w łagodnych warunkach: temperatura pokojowa i tylko 10-krotny nadmiar kwasu azotowego (V) względem toluenu. Katalizator nie traci aktywności przez co najmniej 20 godzin trwania procesu. Podczas nitrowania chlorobenzenu wysokie wydajności 2,4-dinitrochlorobenzenu (90%<sub>wag.</sub>) otrzymuje się dla 12-krotnego nadmiaru  $\text{HNO}_3$  w 80°C.

Zbadano wpływ rozpuszczalnika na selektywność reakcji nitrowania toluenu w różnych układach nitrujących. Zauważono, że ze zmianą rozpuszczalnika następują zmiany w składzie produktu. Prowadzenie reakcji nitrowania związków aromatycznych w nitrometanie daje selektywny układ nitrujący do izomeru *orto*-nitrotoluenu.

Modyfikacja katalizatorów za pomocą kwasu fosforowego (V) spowodowała wzrost aktywności tych katalizatorów w procesie nitrowania związków aromatycznych. Zaletą jest możliwość eliminacji z procesu nitrowania dodatkowego organicznego rozpuszczalnika poprzez prowadzenie procesu w układzie przepływowym i katalizatora w postaci kwasu siarkowego (VI), co czyni proces bardziej ekonomicznym i przyjaznym środowisku.