

3454 - 30/5.07 - 23

Verfahren zur Nitrierung von Toluol

Die Nitrierung von Toluol wird bisher praktisch ausschließlich mit Nitriersäure, d.h. einem Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisch, oder mit hochkonzentrierter Salpetersäure mit einem Gehalt von über 85 %  $\text{HNO}_3$  durchgeführt. Die Verwendung von Nitriersäure hat den Nachteil, daß für die Nitrierung ein von weiteren Kohlenwasserstoffen völlig freies, 100 %iges Toluol verwendet werden muß. Bei Anwesenheit von paraffinischen Kohlenwasserstoffen besteht insbesondere die Gefahr der Bildung von Tetranitromethan, die zu schweren Explosionen zu führen vermag. Der Verwendung von hochkonzentrierter Salpetersäure sind wegen der technischen Schwierigkeit ihrer Darstellung starke Grenzen gesetzt. Ein besonderes Interesse besteht an der Auffindung eines Verfahrens, das die Verwendung des bei verschiedenen technischen Prozessen anfallenden Roholuols ermöglicht, das einen Gehalt von mehreren Prozent an Isoparaffinen mit Siedepunkten in der Nähe des Toluolsiedepunktes aufweist und das bisher für die Nitrierung überhaupt ausfiel.

Es wurde gefunden, daß die Verwendung einer Reihe von Kontakten die Durchführung der Nitrierung von Toluol mit Salpetersäure von wesentlich niedrigerer Konzentration als 85 %  $\text{HNO}_3$  gestattet. Hierbei wird unter Temperaturerhöhung auf 50 bis 400°, zweckmäßig auf etwa 150 bis 200° gearbeitet. Durch Druckenwendung kann eine Steigerung der Ausbeute erhalten werden. Es werden jedoch bereits bei gewöhnlichem Druck gute Ausbeuten erzielt. Als Kontakte finden vorzugsweise Substanzen mit großer Oberfläche, vornehmlich  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ -haltige Stoffe wie Bimsstein und Sterchamol sowie synthetisch hergestellte Kontakte, Verwendung. Des weiteren können beispielsweise V II A und Korund benutzt werden. Es können aber auch zahlreiche andere, gegen Salpetersäure der angewandten Konzentration widerstandsfähige Substanzen als Kontakte dienen. Bei Verwendung dieser Kontakte werden schon mit einer Salpetersäure von etwa 40 bis 56 % gute Ausbeuten erhalten, die bei einer Steigerung auf beispielsweise 63 % noch verbessert werden können. Bei Verwendung großerflächiger Kontakte lassen sich die Ausbeuten durch eine Vorbehandlung der

selben, die in einer Säurebehandlung oder Erhitzung oder auch in beidem bestehen kann, gegebenenfalls erhöhen. Die Kontaktbeaufschlagung kann ziemlich hoch gewählt werden. Sie wird zweckmäßig auf 50 bis 150 % Flüssigeinsatz an Toluol und einer entsprechenden Menge Salpetersäure gehalten, wobei man vorwiegend mit einem Salpetersäureüberschuß von 25 bis 50 % arbeitet. Das anfallende Gemisch aus Mononitrotoluol, nicht umgesetztem Toluol und gegebenenfalls vorhandenen paraffinischen Kohlenwasserstoffen kann leicht durch einfache Destillation getrennt werden. Das Nitrotoluol kann gegebenenfalls weiter nitriert werden, während das nicht umgesetzte Toluol von neuem in den Prozeß eingeführt wird. Bei dieser Arbeitsweise gelingt ohne weiteres ein Umsatz des eingeführten Toluols zu 90, vornehmlich jedoch 95 % und mehr. Die beim Verfahren anfallende Restsäure kann durch Nitrose unmittelbar wieder aufkonzentriert werden. Die entweichende Nitrose kann zur Herstellung von Säuren der benötigten Konzentration durch Einleiten in verdünnte Salpetersäure dienen.

Das Verfahren läßt sich unter praktisch restloser Ausnutzung der in den Prozeß eingeführten Salpetersäure durchführen. Es bietet gegenüber der Verwendung von Nitriersäure und hochkonzentrierter Salpetersäure eine Reihe wesentlicher Vorteile, da es auf der einen Seite keine Verwendung von völlig reinem Toluol benötigt und auf der andern Seite die mit der laufenden Verwendung von hochkonzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure verbundenen besonderen technischen Belastungen ausschaltet. Ein weiterer wesentlicher Vorteil besteht darin, daß die Schwierigkeiten der Temperaturlenkung, die bei Anwendung von hochkonzentrierten Säuren infolge des exothermen Verlaufs des Prozesses gegeben sind, in einfacher Weise beseitigt werden können.

#### Ausführungsbeispiele

1.) Ueber 100 ccm eines bei 1100° kalzinieren Al-Mg-Silikats das unter dem Handelsnamen Sterchamol bekannt ist, wurden stündlich 100 ccm eines Roholuols mit 2 % Isoparaffinen und 100 ccm einer 48 %igen Salpetersäure bei 150° geleitet. Die Ausbeute an Flüssigprodukt betrug 96 %. Sein Gehalt an Mononitrotoluol war etwa 30 Gew.-%.

2.) Ueber 200 ccm eines bei 1100° kalzinieren deutschen Bauxits wurden stündlich 200 ccm Roholuol mit 2 % Isoparaffinen

und 200 ccm Salpetersäure mit einem  $\text{HNO}_3$ -Gehalt von 48 % bei  $150^\circ$  geführt. Bei einer Rohausbeute von 95,5 % enthielt das Flüssigprodukt 42 Gew.-% Mononitrotoluol.

3.) Ueber 100 ccm eines weitporigen, bei  $500^\circ$  getrockneten und geformten  $\text{SiO}_2$ -Gels wurden stündlich bei  $175^\circ$  125 ccm Toluol mit einem Isoparaffingehalt von 3 % und 100 ccm 55 %ige Salpetersäure geleitet. Die Ausbeute an Flüssigprodukt lag bei 96 %. Der Gehalt an Mononitrotoluol betrug etwa 37 Gew.-%.

4.) Ueber 150 ccm Korund wurden stündlich 100 ccm Rohtoluol mit 2 % Isoparaffin und 125 ccm 48 %ige Salpetersäure geleitet. Das in einer Ausbeute von 96,5 % anfallende Flüssigprodukt enthielt etwa 24 Gew.-% Mononitrotoluol.

5.) Ueber 100 ccm eines bei  $400^\circ$  getrockneten weitporigen  $\text{SiO}_2$ -Gels wurden stündlich 125 ccm Rohtoluol und 100 ccm 60 %ige Salpetersäure geführt. Die Ausbeute an Flüssigprodukt betrug 94,5 %. Sein Gehalt an Mononitrotoluol war 62 Gew.-%.

#### Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung von Nitrotoluol durch Einwirkung von Salpetersäure auf Toluol, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Umsatz unter Verwendung von gegen Salpetersäure beständigen Katalysatoren zwischen etwa  $50$  und  $400^\circ$ , vorwiegend  $150$  und  $200^\circ$ , gegebenenfalls unter geringem Ueber- oder Unterdruck durchgeführt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als Einsatzprodukt Rohtoluol mit geringen Mengen an gesättigten Kohlenwasserstoffen verwendet wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als Kontakte großoberflächige Substanzen, vorwiegend  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ -haltige Verbindungen, sowie andere gegen Salpetersäure unempfindliche Stoffe wie V-II-A oder Korund dienen, die gegebenenfalls vor dem Einsatz einer Säurebehandlung oder Erhitzung unterworfen werden.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die im Prozeß anfallende Restsalpetersäure durch Einleiten von Nitrose, die aus dem Verfahren stammen kann, wieder aufkonzentriert und von neuem verwandt wird.