

B III  
B II

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoff-  
Nitroverbindungen

Die Nitrierung gesättigter und/oder ungesättigter Kohlenwasserstoffe hat man bisher mit Nitriergemischen vorgenommen, die neben Salpetersäure wesentliche Mengen von Schwefelsäure enthielten. Der entstehenden Reaktionswärme wegen können derartige Reaktionen nur verhältnismässig langsam und bei sehr guter Kühlung durchgeführt werden, da andernfalls unerwünschte und gefährliche Zersetzungsreaktionen auftreten. Die Aufarbeitung der zurückbleibenden Säuregemische ist sehr umständlich, da aus den abzustossenden Restsäuren der Salpetersäuregehalt durch Denitrierung entfernt und wieder auf konzentrierter Salpetersäure verarbeitet werden muss.

Es wurde gefunden, dass sich olefinische Kohlenwasserstoffe viel einfacher und schneller in Nitroverbindungen überführen lassen, wenn man sie kurzzeitig bei höherer Temperatur mit konzentrierter oder noch besser mit rauchender Salpetersäure behandelt. Die wesentlichen Vorteile dieser Arbeitsweise bestehen darin, dass man mit geringen Säuremengen hohe Durchsätze erzielen kann, ohne dass unerwünschte Nebenreaktionen auftreten, wie z.B. Polymerisationen und Harzbildungen. Die Rückführung der nicht verbrauchten Salpetersäure kann ohne Schwierigkeit im Kreislauf erfolgen, da nur eine einfache Konzentrierung z.B. durch Eindampfung möglich und eine Abtrennung von Harzen, Polymerisaten usw. nicht erforderlich ist.

Das neue Verfahren lässt sich sowohl mit reinen Olefinen, als auch mit Olefingemischen durchführen. Anstelle von reinen Olefinen, die technisch meist nur schwer zugänglich sind, verwendet man zweckmässig olefinische Kohlenwasserstoffgemische, wie sie beispielsweise bei der thermischen oder katalytischen Spaltung oder auch bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, insbesondere über Eisenkatalysatoren, leicht gewinnbar sind. Die Olefine können rein aliphatischer Struktur sein, aber auch aromatische oder naphthenische Gruppen enthalten.

Die zur Umsetzung verwendete Salpetersäure kann in das ausreichend erwärmte Olefingemisch eingebracht werden. Man

kann aber auch in umgekehrter Weise arbeiten und das erhitzte Olefingemisch in die Salpetersäure einlaufen lassen. Bei niedrig siedenden Olefinen lässt man die Salpetersäure zweckmässig in möglichst kurzer Zeit in die Kohlenwasserstoffe einlaufen. Bei Olefinen mit einer oberhalb von  $C_8$ -liegenden Molekülgrösse lässt man die Kohlenwasserstoffe in die erhitzte Salpetersäure einfliessen. Im allgemeinen erhält man bessere Ausbeuten, wenn das Benzin in die Salpetersäure einläuft. Die anzuwendenden Salpetersäure-Mengen richten sich nach dem jeweiligen Olefingehalt des Ausgangsmaterials. Im allgemeinen sind 150 % der Theorie anzuwenden, wobei auf 1 Mol. Olefin 1 Mol. Salpetersäure zu rechnen ist, zwecks Erreichung einer besonders guten Ausbeute ist es zuweilen vorteilhaft, 200 % und mehr  $HNO_3$  anzuwenden.

Eine möglichst kurze Reaktionsdauer ist in jedem Fall anzustreben, da sich durch Nebenreaktionen die Ausbeute an erwünschten Nitroverbindungen andernfalls stark vermindert. Die Reaktion lässt sich bei beliebigem Druck ausführen. Im allgemeinen ist atmosphärischer Druck am zweckmässigsten.

Die zur Anwendung kommende Reaktionstemperatur richtet sich nach dem Siedepunkt des zur Verarbeitung kommenden Kohlenwasserstoffgemisches. Zwecks schneller Abführung der entstehenden Reaktionswärme ist für gute Aussenkühlung Sorge zu tragen, insbesondere dann, wenn Olefinreiche Kohlenwasserstoffgemische zur Verarbeitung kommen. Bei einem mittleren Olefingehalt von annähernd 30 - 60 % kann man die Zusammenmischung von Salpetersäure und Kohlenwasserstofffraktion so einregeln, dass ohne äussere Wärmezufuhr ein gleichmässiges Sieden des Reaktionsgemisches aufrecht erhalten werden kann.

Der verwendeten Salpetersäure können wasserentziehende Mittel zugesetzt werden. Besonders geeignet sind in dieser Hinsicht konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpenntaoxyd, Bortrioxyd, Essigsäureanhydrid und hygroskopische Metallsalze, wie z.B. calciniertes Natriumsulfat.

Zur Gewinnung einheitlicher Nitroverbindungen sind möglichst enggeschnittene Ausgangsfraktionen erforderlich.

Das vom Restbenzin abgetrennte Nitrogemisch wird mehrmals mit Wasser oder Kochsalzlösung gewaschen. Die entstandenen Nitroverbindungen sind danach für die meisten Verwendungszwecke ausreichend rein. Wünscht man eine noch weitergehende Raffinierung, so ist eine Destillation anzuschliessen, die wegen der leichten Zersetzlichkeit der entstandenen Nitroverbindungen unter stark vermindertem Druck ausgeführt werden muss.

Lebhafte mechanische Durchrührung der Reaktionsmasse ist zur Erreichung guter Ausbeuten vorteilhaft.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachstehenden Beispielen ersichtlich:

Ausführungsbeispiel 1:

In einem mit Rückflusskühler versehenen Reaktionsgefäss wurden 40 ccm einer 25 % Olefine enthaltenden C<sub>6</sub>-Fraktion, deren spez. Gewicht sich auf 0,664 belief (20°C) und die mit Kobaltkontakt bei atmosphärischem Druck durchgeführter Kohlenoxydhydrierung entstammte, zum Sieden erhitzt. In die siedende Flüssigkeit liess man innerhalb von 2 Min. 15 ccm konzentrierte Salpetersäure einlaufen (D<sub>20</sub> = 1,48). Unmittelbar nach Beendigung der Säurezufuhr wurde die Reaktion abgebrochen und das Reaktionsgemisch abgekühlt. Es entstanden 3 übereinanderliegende Schichten, von denen die unterste aus Salpetersäure, die mittlere aus den entstandenen Nitroverbindungen, die obere aus nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen bestand. Die in der unteren Schicht enthaltene Säure kehrte nach entsprechender Auffrischung wieder in den Nitrierbetrieb zurück. Die mittlere Schicht hatte ein Volumen von 10,5 ccm und eine Dichte von 1,156 (20°C). Sie bestand praktisch völlig aus Nitroverbindungen. Die Ausbeute belief sich auf über 90 %. Aus der oberen Benzinschicht liessen sich nach dem Abdestillieren des Hexans noch geringe Mengen von Nitroverbindungen isolieren.

Man konnte die Reaktion auch in umgekehrter Richtung durchführen, wenn man die Salpetersäure in das Kohlenwasserstoffgemisch einbrachte.

Wenn für eine gute Abführung der Reaktionswärme gesorgt wird, kann man die Reaktion innerhalb von 1 Min. beenden.

Wird anstelle hochkonzentrierter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,48 (20°C) eine konzentrierte Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,40 verwendet, so dauert die Reaktion annähernd 3-5 Min.. Die Ausbeute ist in diesem Fall etwas geringer.

Ausführungsbeispiel 2:

In einem mit Rückflusskühler versehenen Reaktionsgefäß wurden 50 ccm einer C<sub>7</sub>-Fraktion, die annähernd 22 % Olefine enthielt und unter atmosphärischem Druck durch Kohlenoxydhydrierung über Kobaltkontakte gewonnen war, zum Sieden erhitzt. In das siedende Kohlenwasserstoffgemisch liess man innerhalb von 5 Minuten 20 ccm konzentrierte Salpetersäure (1,40) einlaufen. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte in der im ersten Beispiel beschriebenen Weise und lieferte etwa 80 % des theoretisch möglichen Umsatzes.

Wurden anstelle von 20 ccm gewöhnlicher Salpetersäure 12 ccm hochkonzentrierte Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,50 (20°C) verwendet, so stieg die Ausbeute auf über 90 %.

Wenn der Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,40 noch 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure oder 2 g Phosphorperoxyd zugesetzt wurden, so steigerte sich die Ausbeute auf über 90 %.

Wurde bei der Reaktion ein Arbeitsdruck von 2 atü angewandt, so steigerte sich bei Anwendung von 20 ccm konzentrierter Salpetersäure die Ausbeute von 80 % auf über 88 %.

Ausführungsbeispiel 3:

Von einem bei atmosphärischem Druck gewonnenen Syntheseprodukt der katalytischen Kohlenoxydhydrierung wurden 50 ccm der C<sub>9</sub>-Fraktion, die 16 % Olefine enthielt, innerhalb von 3 Minuten mit 15 ccm konzentrierter Salpetersäure (1,40) versetzt. Die entstandenen Nitroverbindungen umfassten 80 % der theoretisch möglichen Ausbeute. Liess man die Reaktion bei einem Unterdruck von 500 mm Hg ablaufen, so erhöhte sich die Ausbeute auf 85 % der Theorie. Besonders vorteilhaft ist die Anwendung von unteratmosphärischen Reaktionsdrücken bei der

Verarbeitung von Kohlenwasserstoffgemischen, die oberhalb von  $150^{\circ}\text{C}$  sieden.

Ausführungsbeispiel 4:

Von einem katalytischen Spaltbenzin, das 74 % Olefine enthielt, wurden 25 ccm der  $\text{C}_6$ -Fraktion bei  $30^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 3 Min. mit 20 ccm Salpetersäure ( $D_{20} = 1,48$ ) vermischt. Unter starker Erwärmung trat eine lebhaftere Reaktion ein. Die Ausbeute an Nitroverbindungen erreichte über 90 % der Theorie.

Wurde mit einer Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,40 ( $20^{\circ}\text{C}$ ) gearbeitet, so belief sich die Ausbeute an Nitroverbindungen nur auf annähernd 80 %.

Wenn die Reaktion in einem Druckgefäß innerhalb von 3 Minuten bei einem Überdruck von 5 atü durchgeführt wird, so erhöhte sich die Ausbeute an Nitroverbindungen auf 95 %.

Ausführungsbeispiel 5:

Von einem katalytischen Spaltbenzin, dessen Olefingehalt sich auf 57 % belief, wurden 25 ccm der  $\text{C}_7$ -Fraktion innerhalb von 3 Min. zu 20 ccm Salpetersäure ( $D_{20} = 1,48$ ) zugegeben, wobei die Säure vorher auf  $90^{\circ}\text{C}$  erhitzt wurde. Nach Beendigung der Reaktion konnte man die Nitroverbindungen in einer Ausbeute von über 90% der Theorie abtrennen.

Bei Anwendung eines Reaktionsdruckes von 5 atü liess sich die Ausbeute auf 95 % der Theorie steigern.

Ausführungsbeispiel 6:

Von einem bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung über Eisenkontakte gewonnenen Benzin, das 70 % Olefine enthielt, eine Siedekennziffer von 133 und eine Dichte von 0,732 ( $20^{\circ}\text{C}$ ), besass, wurden 25 ccm bei annähernd  $40^{\circ}\text{C}$  in 20 ccm Salpetersäure ( $D_{20} = 1,48$ ) eingetragen. Nach 5 Minuten war die Reaktion beendet. Die Ausbeute belief sich auf über 90 % der Theorie. Die entstandenen Nitroverbindungen konnten bei stark vermindertem Druck (z.B. 2 mm Hg) durch Destillation in ihre Einzelfraktionen zerlegt werden.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoff-Nitroverbindungen aus Salpetersäure und olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man eine konzentrierte Salpetersäure, deren Dichte oberhalb von 1,30, zweckmässig oberhalb von 1,40 ( 20°C ) liegt, bei Temperaturen zwischen 20 - 250°C kurzzeitig auf die olefinischen Kohlenwasserstoffe einwirken lässt, wobei Reaktionszeiten unterhalb von 15 Min., zweckmässig unterhalb von 5 Min. eingehalten werden.

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 man der zur Anwendung kommenden Salpetersäure kleine Mengen wasserentziehender Mittel, wie z.B. Schwefelsäure, Phosphorpen-taoxyd, Bortrioxyd, Natriumsulfat oder Essigsäureanhydrid zusetzt.

3.) Verfahren nach Anspruch 1-2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die entstandenen Nitroverbindungen nach Abtrennung der Salpetersäure und der paraffinischen Kohlenwasserstoffanteile unter vermindertem Druck fraktioniert werden, und der Rest der entstandenen Nitroverbindungen aus der Paraffinschicht durch unmittelbare Vakuumdestillation oder durch Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln, z.B. mit Methylalkohol und anschliessende Vakuumdestillation isoliert und mit entsprechenden Fraktionen der Nitriersäure-Aufarbeitung vereinigt wird.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT