

Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoff-Nitroverbindungen.

B II 8  
B II 1

Umsetzungsprodukte der Salpetersäure mit olefinischen Kohlenwasserstoffen der verschiedenartigsten Struktur und Herkunft sind bereits mehrfach beschrieben worden. Der Herstellung derartiger Nitroverbindungen in größerer Menge steht im allgemeinen ihre Zersetzlichkeit und zuweilen auch Explosionsfähigkeit entgegen, worauf das Schrifttum bereits ebenfalls ausdrücklich hinweist. Daher wurde bisher praktisch fast ausschließlich bei tiefen Temperaturen ( $0^{\circ}$  und niedriger) und diskontinuierlich gearbeitet. Außerdem war unter diesen Bedingungen die Anwendung einer schwefelsäurehaltigen Nitriersäure erforderlich. Der Verbrauch an Schwefelsäure war beträchtlich, die Säure-Aufarbeitung lästig, zeitraubend und nicht ungefährlich. Alle diese Schwierigkeiten standen der Herstellung größerer Mengen der obenerwähnten Produkte entgegen.

Es wurde gefunden, daß die Umsetzung zwischen Salpetersäure und Olefinen in überraschender Weise mit sehr guter Ausbeute auch bei Anwendung höchstkonzentrierter Salpetersäure und höheren Temperaturen erfolgt. Sehr vorteilhaft und auf kontinuierlichem Wege läßt sich die Herstellung durchführen, wenn die Vereinigung des Salpetersäure-Restes mit dem Olefin über Katalysatoren erfolgt. Unter diesen Umständen befindet sich im eigentlichen Reaktionsraum nur immer eine verhältnismäßig geringe Menge von Nitroverbindungen, so daß gefahrbringende Zersetzungserscheinungen nicht auftreten können und ohne weiteres größere Mengen herstellbar sind.

Bei Zimmertemperatur sind die in Frage kommenden Nitroverbindungen praktisch völlig beständig, so daß die aus unverbrauchter Salpetersäure, Nitroverbindungen und nicht umgesetztem Restbenzin bestehenden Reaktionsprodukte ohne Gefahr in größerer Menge angesammelt und gelagert werden können. Man kann die erwähnten drei Flüssigkeitsschichten aber auch voneinander trennen und die reinen Nitroverbindungen gefahrlos in größerer Menge lagern.

Als Umsetzungskatalysatoren sind vornehmlich Silicagel, Aluminiumsilikate, aktivierte Bleicherden, calciniertes Alumi-

niunoxyd, Bauxit und andere Kontaktträgermassen, wie z.B. Kieselgur, geeignet. Daneben können aber auch beliebige andere Kontakte Verwendung finden, soweit sie unter den zur Anwendung kommenden Arbeitsbedingungen nicht in Säure löslich sind.

Die günstigste Reaktionstemperatur liegt zwischen 100 - 200°C. Bei tieferer Temperatur ist der Umsatz zu gering, während bei wesentlich höheren Temperaturen unerwünschte Nebenreaktionen auftreten, welche die Ausbeute stark herabsetzen. Diese Angaben beziehen sich jedoch nur auf Kohlenwasserstoffgemische, die neben Paraffinen etwa 25 - 70 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Olefine) enthalten. Bei höherem Olefingehalt und bei Umsetzung reiner Olefine ist die an sich exotherm verlaufende Umsetzung durch zweckmäßig bemessene Kontakt-Beaufschlagung auch unterhalb von 100°C ohne zusätzliche Heizung ausführbar. Liegt ein sehr geringer Olefingehalt vor, dann kann man in manchen Fällen auch oberhalb von 200°C arbeiten. Eine gleiche Temperatursteigerung ist bei Verwendung von Salpetersäure vorteilhaft, die weniger als 65 %  $\text{HNO}_3$  enthält.

Die Reaktion ist im weiten Umfang vom Gasdruck unabhängig. Im allgemeinen findet atmosphärischer Druck Anwendung. Man kann aber auch bei Unterdruck arbeiten, was von Vorteil ist, wenn durch lokale Überhitzungen Zersetzungen der entstandenen Nitroverbindungen zu befürchten sind. Ein weiterer Vorteil der Vakuum-Anwendung besteht darin, daß die Siedetemperatur des Ausgangsmaterials erniedrigt wird. Hierdurch wird die Ausbeute häufig wesentlich erhöht.

In anderen Fällen ist die Anwendung von Überdruck möglich und zweckmäßig, vor allen Dingen dann, wenn niedrig molekulare Olefine zum Einsatz kommen. Auch im Überdruckgebiet sind die Ausbeuten recht befriedigend und die Betriebssicherheit ebenfalls ausreichend gewährleistet, falls Apparaturen zur Anwendung kommen, die aus genügend druckfesten Gefäßen bestehen.

Die Konzentration der Salpetersäure soll 50 % überschreiten; zweckmäßig arbeitet man mit oberhalb von 75 %  $\text{HNO}_3$  liegenden Konzentrationen, da die Umsetzung hierbei sehr glatt und leicht erfolgt und die Reaktionszeiten kurz bzw. die Kontaktbelastungen ziemlich hoch gehalten werden können.

Die zur Verarbeitung kommenden Olefine können beliebiger Herkunft sein. Es ist nicht erforderlich, reine Olefine

anzuwenden. Wesentlich vorteilhafter ist die Verarbeitung von Olefin-Paraffin-Gemischen, um auf diese Weise die Heftigkeit der Reaktion etwas herabzusetzen. Als Ausgangsmaterial eignen sich daher besonders gut Spaltbenzine aus synthetischen oder natürlichen Primärprodukten, ferner Benzine aus der Kohlenoxyd-Hydrierung, die über Eisen- oder Kobalt-Kontakte gewonnen wurden. Es ist nicht notwendig, eng geschnittene Fraktionen einzusetzen, da die Nitroverbindungen sich nach dem Abtrennen durch fraktionierte-Vakuum-Destillation in einzelnen entsprechenden C-Zahlen zugehörige Fraktionen unterteilen lassen. Die Olefine können sowohl rein aliphatischen als auch aromatischen oder naphthenischen Charakter besitzen.

Die einzusetzende Säuremenge richtet sich nach dem jeweils vorhandenen Olefingehalt, wobei auf 1 Mol. Olefin theoretisch 1 Mol.  $\text{HNO}_3$  entfällt. Meist kommt man mit 150 % der theoretischen Menge aus. Oft ist es jedoch von Vorteil, 200 % und mehr zu verwenden. Der Salpetersäure können geringe Mengen wasserentziehender Mittel, wie z.B. Schwefelsäure, Phosphorperoxyd, Natriumsulfat, Essigsäureanhydrid, zugesetzt werden. Es empfiehlt sich, beide Reaktionskomponenten getrennt zu verdampfen und erst in diesem Zustande in das Reaktionsrohr eintreten zu lassen. In vielen Fällen ist es vorteilhaft, Salpetersäure und Benzin voneinander getrennt zu verdampfen, meistens ist jedoch eine gemeinsame Verdampfung ausreichend. Die anfallende Salpetersäure kann durch geeignete Maßnahmen wieder auf eine für den neuen Einsatz geeignete Konzentration gebracht werden. Es ist ferner zweckmäßig, von Zeit zu Zeit den Kontakt mit Luft zu regenerieren, da trotz Anwesenheit von hochkonzentrierter Salpetersäure sich allmählich kleine Mengen von Kohlenstoff, Harz oder Polymerisaten auf dem Kontakt abscheiden.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachstehenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

#### Ausführungsbeispiel 1

Über 30 ccm Silikagel, die in einem Quarzrohr von 10 mm Lichtweite angeordnet waren, wurden bei  $200^\circ\text{C}$  stündlich 1200-ccm einer  $\text{C}_6$ -Fraktion geleitet, die aus einem mit Aktivkohle isolierten Kohlenoxydhydrierungs-Benzin gewonnen war und annähernd 25 Vol.-% Olefine enthielt. Im gleichen Zeitraum leitete man 300 ccm konzentrierte Salpetersäure nach ihrer Verdampfung durch das Reaktionsrohr. Der Druck wurde auf 500 mm Hg abs.

eingestellt. Hierbei ergaben sich drei übereinanderliegende Flüssigkeitsschichten. Die unterste Schicht bestand aus Salpetersäure, die mittlere Schicht aus Nitroverbindungen, während die oberste Schicht die nicht umgesetzten Parafinkohlenwasserstoffe des Ausgangsgemisches enthielt. An Nitroverbindungen erhielt man etwa 70 % des eingesetzten Kohlenwasserstoffgemisches.

Wurde unter sonst gleichen Bedingungen an Stelle von  $200^{\circ}\text{C}$  eine Reaktionstemperatur von  $230^{\circ}$  eingehalten, so erhöhte sich die Ausbeute auf etwa 85 %.

Eine Verlängerung der Reaktionsdauer setzte die Ausbeute wesentlich herab.

Die isolierten Nitroverbindungen bildeten gelbliche, etwas viskose Flüssigkeiten von stechendem Geruch. Dieser wurde wahrscheinlich durch vorhandene geringe Verunreinigungen bedingt. Ihr spezifisches Gewicht wurde zu  $D_{20} = 1,093$  und ihr Brechungsquotient zu  $n_{D20} = 1,4430$  ermittelt.

#### Ausführungsbeispiel 2

Über 30 ccm Silikagel wurden bei  $175^{\circ}\text{C}$  stündlich 800 ccm der im ersten Beispiel verwendeten  $\text{C}_6$ -Fraktion und 200 ccm rauchende, vorher verdampfte Salpetersäure ( $D_{20} = 1,48$ ) geleitet. Der Reaktionsdruck belief sich auf 500 mm Hg abs. Man erhielt eine 90-%ige Ausbeute an Nitroverbindungen.

Bei Anwendung von atmosphärischem Druck ließ sich die Umsetzung zwar schon bei  $160^{\circ}\text{C}$  durchführen, die Durchleitung der Einsatzmengen bereitete jedoch Schwierigkeiten, so daß man eine Pumpe anwenden mußte, um die Gasmengen mit ausreichender Geschwindigkeit durch das Reaktionsrohr zu führen.

Bei Anwendung noch tieferer Temperaturen sanken die Ausbeuten in erheblicher Weise ab.

#### Ausführungsbeispiel 3

Über 50 ccm einer in einem Quarzrohr angeordneten aktiven Bleicherde wurden stündlich 600 ccm eines Spaltbenzins geleitet, das einen Olefingehalt von 60 % und eine Dichte von  $0,735$  ( $20^{\circ}\text{C}$ ) aufwies. Die Umsetzungstemperatur wurde auf  $150^{\circ}\text{C}$  eingestellt. Gleichzeitig mit dem Spaltbenzin leitete man 190 ccm konzentrierter Salpetersäure ( $1,48$ ) durch das Reaktionsrohr. Man erhielt Nitroverbindungen in einer Ausbeute von über 90 % der Theorie.

Ausführungsbeispiel 4

Über 50 ccm geformtes und aktiviertes Aluminiumoxyd, die sich in einem Druckrohr befanden, wurden bei einem Druck von 2,5 atü und bei 140°C stündlich 660 ccm eines synthetischen Benzins geleitet, das mit Hilfe von Eisenkontakten und Gaskreislauführung auf dem Wege der Kohlenoxydhydrierung gewonnen war. Gleichzeitig leitete man 180 ccm eines aus gleichen Teilen konzentrierter und rauchender Salpetersäure (1,48) bestehenden Säuregemisches über den Kontakt. Die erhaltenen Nitroverbindungen umfaßten 90 % der theoretischen zu erwartenden Menge.

Ausführungsbeispiel 5

Über 30 ccm Bimsstein wurden bei 200°C stündlich 1000 ccm einer C<sub>8</sub>-Fraktion geleitet, die mit Hilfe von Aktivkohle aus den Restgasen der Kohlenoxydhydrierung abgeschieden war. Gleichzeitig führte man in verdampftem Zustande 240 ccm konzentrierte Salpetersäure durch das Rohr, wobei man der Salpetersäure 20 ccm Schwefelsäure zusetzte. Nach dem Abtrennen der nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe erhielt man Nitroverbindungen in einer Ausbeute, die etwa 85 % der theoretisch möglichen Menge entsprach.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoff-Nitroverbindungen aus Salpetersäure und Olefinen bzw. 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 die ganz oder teilweise verdampften Umsetzungsteilnehmer gemeinsam oder getrennt vorwärmt und bei Temperaturen, die oberhalb von 60°C, zweckmäßig oberhalb von 150°C liegen, über Katalysatoren leitet, wobei Reaktionsdrucke von bis zu etwa 5 atü Anwendung finden und die Kontaktbeaufschlagung möglichst hoch, d.h. oberhalb von stündlich 1 Raumteil, zweckmäßig oberhalb von stündlich 10 Raumteilen, flüssigen Ausgangsmaterials je Raumteil Kontaktmaterial gewählt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Umsetzungskontakte Silikagel, aktivierte Bleicherden oder andere Aluminium-Magnesium-Silikate, calciniertes Aluminiumoxyd, Bauxit oder andere Aluminiumsilikate einzeln oder in gegenseitiger Mischung, gegebenenfalls unter Zusatz von säureunlöslichen Schwermetalloxyden, Anwendung finden.