



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

219286

(11)

(B4)

(61) Patent je závislý na patentu č. 203 186

(22) Přihlášeno 15 07 80

(21) (PV 5015-80)

(32) ([31] [33] Právo přednosti od 17 08 79
(P 29 33 314.0)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 07 85

(51) Int. Cl.³
C 07 C 81/02

(72)

Autor vynálezu

ZENGEL HANS G. dr. dipl. ing., KLEINWALLSTADT, BERGFELD
MANFRED dr. dipl. chem., ERLNBACH, KLOSTERMEIER WERNER
dr. dipl. chem., KLINGENBERG/RÖLLFELD (NSR)

(73)

Majitel patentu

AKZO NV, ARNHEM (Nizozemsko)

(54) Způsob výroby nitrosobenzenu

1

2

Způsob výroby nitrosobenzenu podle vynálezu spočívá v tom, že se nitrobenzen při 250 až 450 °C redukuje na známých katalyzátorech, výhodně na směsi kysličníku manganu a olova, za použití nasycených alifatických uhlovodíků, ethylenu, propylenu, cykloalifatických uhlovodíků, benzenu, toluenu, ethylbenzenu, isopropylbenzenu, p-xyleny nebo naftalenu, v přítomnosti 0,05 až 4 mol vody na mol nitrobenzeny.

Vynález se týká způsobu výroby nitrosobenzenu redukcí nitrobenzenu.

Patent č. 203 186 se týká způsobu výroby nitrosobenzenu redukcí nitrobenzenu za použití alifatických, cykloalifatických, olefinických nebo aromatických uhlovodíků jako redukčních prostředků. Jako katalyzátor se výhodně používá směs kysličníků manganu a olova.

Redukce se provádí zejména při teplotách v rozmezí 250 až 450 °C a v přítomnosti inertního plynu, jako kysličníku uhličitého, dusíku nebo vzácného plynu. Při tomto způsobu se může jak aktivita a selektivita, tak také životnost katalyzátorů podstatně zvýšit jejich předběžným zpracováním uhlovodíkem nebo vodíkem. Tento známý způsob, při kterém se místo obvyklých, kyslík obsahujících redukčních prostředků poprvé používají bezkyslíkaté redukční prostředky, překonává starší známé způsoby ve zreagování, selektivitě a životnosti katalyzátoru, čímž byly vytvořeny všechny předpoklady pro technicky použitelný způsob výroby nitrosobenzenu redukcí nitrobenzenu. Nyní se podařilo tento známý způsob zlepšit.

Překvapivě bylo zjištěno, že při redukcí nitrobenzenu značné zvýšení zreagování působí přídavek malého množství vody k reakční směsi. Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby nitrosobenzenu redukcí nitrobenzenu v přítomnosti k tomu účelu známých katalyzátorů při 250 až 450 °C, za použití nasycených alifatických uhlovodíků s 1 až 10 atomy uhlíku, ethylenu, propylenu, cykloalifatických uhlovodíků se 4 až 12 atomy uhlíku, benzenu, toluenu, ethylbenzenu, isopropylbenzenu, p-xyleny nebo naftalenu jako redukčních prostředků podle patentu č. 203 186, který se vyznačuje tím, že se redukce provádí v přítomnosti 0,05 až 4 mol vody na mol nitrobenzenu.

Z US patentového spisu 3 504 035 je sice známa katalytická reakce nitrobenzenu v plynné fázi s nižšími uhlovodíky v přítomnosti vodní páry, při tom však jde o redukcí, která probíhá selektivně až do stupně anilinu. Při tomto způsobu se uhlovodík ve směsi s vodní párou, při teplotě 500 °C a v přítomnosti směsného hydrogenačně reformingového katalyzátoru, nechá reagovat s benzenem. Reformingový katalyzátor na bázi vzácného kovu nebo některého kovu ze skupiny nikl, železo a chrom působí vznik vodíku, který za podpory hydrogenačního katalyzátoru, například katalyzátoru na podkladě mědi, redukuje nitroskupinu na aminoskupinu.

Způsob podle vynálezu, nehledě k tomu, že vede k jinému reakčnímu produktu, má za základ jiný reakční mechanismus. Probíhá při podstatě nižších teplotách a neobsahuje pro to žádné reformingové procesy.

Jako překvapivé je třeba označit, že za podmínek způsobu podle vynálezu, tj. v nepřítomnosti reformingového katalyzátoru,

nevede přídavek vody redukcí s vysokou selektivitou pouze ke stupni žádaného nitrosobenzenu, ale ve srovnání se způsobem podle patentu č. 203 186 působí ještě zvýšení reakční rychlosti.

Množství vody činí 0,05 až 4 mol na mol nitrobenzenu, výhodně 0,1 až 2 mol na mol nitrobenzenu. Je podivuhodné, že již tak malé množství vody, jako 0,05 až 0,1 mol na mol nitrobenzenu, působí tak značné zvýšení zreagování při současném zachování vysoké selektivity. Větší množství než 4 mol vody na mol nitrobenzenu nevede již k dalšímu zvýšení zreagování, ale snižuje selektivitu reakce tím, že vzniká více aminu. Větší množství vody, která se musí odpařovat a pak opět kondenzovat, je i z technických a ekonomických důvodů nevýhodné. Menší množství vody než 0,05 mol na mol nitrobenzenu nepůsobí žádné zvýšení reakční rychlosti, které by stálo za zmínku.

Jako v případě patentu č. 203 186 jsou jako příklady vhodných uhlovodíků sloučeniny methan, ethan, propan, butan, hexan, n-dekan, cyklobutan, cyklopentan, cyklohexan, cykloheptan, benzen, toluen, ethylbenzen, isopropylbenzen, p-xylen, naftalen, ethylen, propylen, cyklopentadien, cykloheptan a 1,3-cyklohexadien. Přednost mají uhlovodíky methan, benzen, hexan a benzinové frakce s C_4 až C_8 uhlovodíky.

Jako katalyzátory se mohou používat známé katalyzátory přicházející v úvahu u patentu č. 203 186.

V této věci se poukazuje také na DOS 1 810 828, GB patentové spisy 1 322 531 a 1 259 504, NL vs. 7 005 588, GB patentové spisy 1 251 836 a 1 251 844, JP vs. 47 31 937 a 91 26 633 a DOS 2 346 388.

Výhodně se jako v případě způsobu podle patentu č. 203 186 používají jako katalyzátory známé katalyzátory kysličník manganu/kysličník olova. Tyto katalyzátory sestávají ze směsi kysličníku manganu a kysličníku olova, nanesené na vhodném nosiči, jako na pemze, kysličníku hlinitém, aktivním uhlí, azbestu, cihelné drti, křemelině. Atomový poměr manganu k olovu se může silně měnit, obvykle je v rozmezí 20 : 1 až 2 : 1. Přednost mají katalyzátory obsahující mangan a olovo v poměru 2 atomy manganu na jeden atom olova. Co se týká výroby těchto při způsobu podle vynálezu používaných katalyzátorů, poukazuje se na příslušná provedení v patentu č. 203 186.

Jako u způsobu podle patentu č. 203 186 se může jak aktivita a selektivita, tak také životnost katalyzátorů podstatně zvýšit předběžným zpracováním katalyzátorů uhlovodíkem nebo vodíkem. Jako uhlovodíky přicházejí v úvahu sloučeniny jmenované již jako redukční prostředky. Výhodně se k tomu používá uhlovodík použitý jako redukční prostředek. Předběžné zpracování se provádí při 300 až 400 °C a může trvat 0,5 až 10 hodin. Výhodně se katalyzátor předběžně

zpracovává v nepřítomnosti nitrobenzenu 0,5 až 10 hodin, zejména 1 až 3 hodiny, zahříváním při teplotě 300 až 400 °C v uhlovodíku, používaném jako redukční prostředek, nebo ve vodíku.

Způsob podle vynálezu se provádí při teplotách v rozmezí 250 až 450 °C, výhodně při teplotách 320 až 410 °C. Při tom je zcela bezvýznamné, který katalyzátor a který uhlovodík se použije.

Obecně se způsob provádí při atmosférickém tlaku, tj. v plynné fázi. Z technických důvodů je často výhodné pracovat při mírně zvýšeném tlaku, například při tlacích do $1,5 \times 10^5$ Pa. Je však také možné provádět reakci za vyšších tlaků, až do 15×10^5 Pa, tedy v kapalně fázi.

Při reakci v plynné fázi se ukázalo jako výhodné použití zředovacího prostředku. K tomu se hodí inertní plyn, jako kysličník uhličitý, dusík nebo vzácné plyny.

Způsob podle vynálezu se může provádět jak kontinuálně, tak také diskontinuálně. Například při technickém provádění způsobu kontinuálním postupem se nitrobenzen odpaří, popřípadě přehřeje a spolu s parami uhlovodíku, vodní párou a popřípadě inertním plynem se zahřeje na reakční teplotu a pak se uvede do styku s katalyzátorem. To se výhodně provádí tak, že se plynná směs vede trubicovým reaktorem buď v souproudu, nebo v protiproudu přes katalyzátorové lože nebo katalyzátorovým ložem. Při tom je možné používat obvyklé techniky pevného lože nebo lože ve vlnosu. Průtokové rychlosti plynů se přizpůsobují dobám styku. K potlačení další reakce nitrosobenzenu se pokud možno dodržují krátké doby styku a tím, zejména při použití lože ve vlnosu, vysoké průtokové rychlosti. Obecně jsou doby styku v rozmezí 0,2 až 40 sekund, výhodně 0,5 až 10 sekund.

Zpracování reakční směsi se provádí jednoduchým způsobem, prudkým ochlazením reakční směsi za katalyzátorem. Při tom se odlučuje voda jako oddělená kapalná fáze. Může se tak jednoduše oddělit a znovu použít s čerstvou vodou. Nitrosobenzen, nezreagovaný nitrobenzen, jakož i vedlejší produkty anilin, azobenzen a azoxybenzen se oddělí jako organická fáze. Z této organické fáze se pak nitrosobenzen získá frakční destilací.

Při předběžném zpracování katalyzátoru se účelně postupuje tak, že se katalyzátor po vysušení převede do reaktoru, tam se na něj asi 2 hodiny za vyloučení vzduchu působí asi při 400 °C některým ze jmenovaných uhlovodíků nebo vodíkem a pak se zvolna přivádí nitrobenzen.

Aktivita katalyzátoru, klesající pomalu po týdenním kontinuálním provozu, se může snadno obnovit tím, že se během provozu reaktoru, za dodržení reakční teploty, dočasně zastaví přívod par nitrobenzenu a vody a tímto způsobem se katalyzátor několik hodin

proplachuje čistým uhlovodíkem, popřípadě vodíkem.

Příklad 1 (Příprava katalyzátoru)

Jako nosič pro katalyzátor se použijí kuličky α -kysličníku hlinitého o průměru 0,8 až 1,2 mm. Napustí se vodným roztokem směsi dusičnanu olova a manganu (molový poměr Pb/Mn = 1 : 2) a ve vakuu se suší při 120 °C. Pak se katalyzátor vloží do reaktoru a zde se na něj 2 hodiny působí při 400 °C methanem.

Příklad 2

Skleněnou trubicí dlouhou asi 50 cm o vnitřním průměru 1 cm, ve které se nachází 16 cm³ katalyzátoru Pb/Mn ve formě kuliček průměru 1 mm, připraveného podle příkladu 1, se kontinuálně vede směs nitrobenzenu, methanu a vody, přehřátá na 343 °C. Prosazení je 19,1 g/h (0,155 mol) nitrobenzenu, 40 Nl/h (1,79 mol) methanu a 4 g/h (0,222 mol) vody. Po opuštění reakční trubice, která se elektrickým vyhříváním udržuje prakticky isothermně na 343 stupních Celsia, se reakční směs ve vodním chladiči ochladí na teplotu místnosti a těžko těkavé podíly se oddělí.

Za těchto podmínek se po jedné hodině dosáhne zreagování 23 % nitrobenzenu za vzniku nitrosobenzenu při 94% selektivitě. Zbývajících 6 % tvoří azoxybenzen, azobenzen a anilin.

Příklad 3 (Srovnávací příklad)

Provede se reakce bez vody v proudu plynu, jinak však za stejných podmínek jako v příkladu 2. Dosáhne se pouze 7 % zreagování nitrobenzenu při stejně vysoké selektivitě 95 %.

Příklad 4

Reaktorem popsaným v příkladu 2 se při 330 °C vede plynná směs nitrobenzenu, benzenu, vody a dusíku. Prosazení činí 18 g/h (0,146 mol) nitrobenzenu, 8 g/h (0,103 mol) benzenu, 8 g/h (0,444 mol) vody a 50 Nl/h (2,23 mol) dusíku. Po jedné hodině nastává zreagování 17 % nitrobenzenu, vzniká nitrosobenzen při 96% selektivitě.

Příklad 5 (Srovnávací příklad)

Reakce se provádí za stejných podmínek jako v příkladu 4, avšak bez vody v proudu plynů. Zreagování nitrobenzenu je pouze 6 %, přičemž vzniká nitrosobenzen při selektivitě 96 %.

Příklady 6 až 9

Ve VA-ocelovém reaktoru délky 465 cm

a vnitřního průměru 33,5 mm se uloží 380 cm³ Pb/Mn katalyzátoru, čerstvě připraveného podle příkladu 1 na 3 mm kuličkách nosiče α -Al₂O₃. Katalyzátor se nejdříve 2 hodiny aktivuje při 400 °C v proudu methanu. Potom se teplota v reaktoru sníží na 300 °C a přes odparku se při 300 °C dává 136 g/h (1,1 mol) nitrobenzenu a 8 g/h (0,44 mol) vody.

Cirkulačním čerpadlem se přes směšovací

ventil reaktorem vede 500 l/h plynu a 32,5 Nl/h (1,45 mol) methanu.

Plynná reakční směs se kondenzuje v chladiči, kontinuálně se odebírání a zkouší se na obsah nitrobenzenu a nitrosobenzenu, anilinu, azobenzenu a azoxybenzenu.

V tabulce je uvedeno zreagování a selektivita, vztaženo na nitrosobenzen v závislosti na reakční době.

Příklad	Doba (h)	Zreagování (%)	Selektivita %
6	5	11,2	95
7	10	11,1	96
8	50	10,5	96
9	100	10,4	95

Příklady 10 až 13

V reaktoru popsaném v příkladech 6—9, naplněném 380 cm³ čerstvě připraveného Pb/Mn katalyzátoru na 3 mm kuličkách nosiče α -Al₂O₃, se zreaguje nitrobenzen na nitrosobenzen v přítomnosti různého množství vody. Reakční teplota je 320 °C. Dávkuje se 136 g/h (1,1 mol) nitrobenzenu a 500 l cirkulačního plynu na hodinu, do kterého se stále dává 32,5 Nl/h (1,45 mol) methanu.

Voda se dávkuje, jak popsáno v příkladech 6—9. Plynná reakční směs se kondenzuje a zkouší se na obsah nitrobenzenu, nitrosobenzenu, anilinu, azobenzenu a azoxybenzenu.

V tabulce jsou uvedeny zreagování a selektivita, vztaženo na nitrosobenzen v závislosti na dávkování vody. Ke srovnání je v příkladu 10 uvedeno měření bez přídavku vody.

Příklad	Dávkování vody		Zreagování %	Selektivita %
	g/h	mol/h		
10 (srovnávací příklad)	0	0	10	95
11	2	0,11	14	95
12	20	1,11	16	94
13	80	4,44	18	92

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby nitrosobenzenu redukcí nitrobenzenu v přítomnosti katalyzátorů při 250 až 450 °C a za použití nasycených alifatických uhlovodíků s 1 až 10 atomy uhlíku, ethylenu, propylenu, cykloalifatických uhlovodíků se 4 až 12 atomy uhlíku, benzenu, toluenu, ethylbenzenu, isopropylbenzenu, p-xyleny nebo naftalenu jako redukčního prostředku podle patentu č. 203 186, vyznačený tím, že se redukce provádí v přítomnosti 0,05 až 4 mol vody na mol nitrobenzenu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že množství vody činí 0,1 až 2 mol na mol nitrobenzenu.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se redukce provádí v přítomnosti inertního plynu, výhodně v přítomnosti kyslíčnicku uhličitého, dusíku nebo vzácného plynu.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se použije katalyzátor zpracovaný předběžně v nepřítomnosti nitrobenzenu zahříváním 0,5 až 10 hodin v uhlovodíku, používaném jako redukční prostředek, nebo ve vodíku, při teplotách 300 až 400 °C.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačený tím, že se předběžné zpracování provádí 1 až 3 hodiny.