

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 156387 B

PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3625/83

(51) Int.Cl.<sup>4</sup> C 07 C 76/02

(22) Indleveringsdag: 09 aug 1983

C 07 C 79/04

(41) Alm. tilgængelig: 10 feb 1985

(44) Fremlagt: 14 aug 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: THE \*DOW CHEMICAL COMPANY; 2030 Dow Center, Abbott Road; Midland; Michigan 48640, US

(72) Opfinder: William Verne \*Hayes; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Fremgangsmåde til katalytisk fremstilling af nitroalkaner**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

3625-83

En forbedret fremgangsmåde til dampfasenitrering af alkaner, som omfatter omsætning af alkanen med salpetersyre i nærværelse af en katalysator, som er saltet eller oxideret af et gruppe II metal fra det periodiske system.

DK 156387 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af nitroalkaner med 1-6 carbonatomer ved omsætning i dampfase af en C<sub>1-6</sub>alkan med salpetersyre.

5 Nitroalkaner er en vigtig stabiliserende bestanddel, som anvendes i 1,1,1-trichlorethan, når det anvendes ved dampaffedtn  
ning og kemisk rensning. Alle fabrikanter i hele verden tilsætter nitromethan og/eller nitroethan til deres kommercielle  
1,1,1-trichlorethanbaserede opløsningsmidler. Nitroalkaner  
10 fremstilles normalt ved dampfasenitrering af alkanen med enten salpetersyre eller NO<sub>2</sub>. Der dannes en blanding af produkter på grund af  
overskæring af en C-C-binding. Når f.eks. propan nitreres, omfatter produkterne 1-nitropropan, 2-nitropropan, nitroethan og nitromethan. På grund af de oxidative betingelser  
15 dannes der også andre oxygenholdige forbindelser, f.eks. aldehyder, syrer og carbonoxider. Patentskrifter, som beskriver en sådan fremgangsmåde, er US 2.844.634 og 2.905.724.

Forbedringer af disse dampfasenitreringer angives opnået ved  
20 anvendelse af salpetersyren eller nitrogenoxider sammen med oxygenerede svovlforbindelser, f.eks. SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (US-PS 3.272.874). og ved gennemførelse af nitreringen i nærværelse af ozon (US-PS 3.113.975).

Andre fremgangsmåder omfatter nitrering af alkaner ved hjælp  
25 af nitrogenperoxid (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> i nærværelse af oxygen (luft) under tryk ved 150-330°C (US-PS 3.780.115), omsætning af en alkan med salpetersyre i nærværelse af et lavere alifatisk monocarboxylsyreanhydrid til dannelse af en nitroester, efterfølgende  
reduktion heraf med et alkaliborhydrid til dannelse af nitro-  
30 alkanen (US-PS 3.706.808) og omsætning af organiske aminer med ozon (US-PS 3.377.387).

Det har nu vist sig, at det er muligt at gennemføre den kendte  
nitreringsreaktion ved omsætning i dampfase af en C<sub>1-6</sub>alkan  
35 med salpetersyre ved lavere temperaturer, med bedre omdannelse, med bedre selektivitet og i højere udbytter, end man hidtil har kunnet, dersom man gennemfører omsætningen ved 300-430°C i nærværelse af en katalysator i form af et salt eller

oxid af et metal af gruppe II i det periodiske system og i nærværelse af mindst 50 volumenprocent af et gasfortyndingsmiddel, idet salpetersyren tilføres som væske.

- 5 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er således ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del angivne.

10 Den forbedrede fremgangsmåde til nitrering af  $C_{1-6}$ alkaner, specielt methan og ethan i dampfasen, omfatter således anvendelsen af en inaktiv fortyndende gas, f.eks. nitrogen, og en katalysator, som er et salt eller et oxid af et metal fra gruppe II i det periodiske system, f.eks.  $CaCl_2$  eller  $Sr(NO_3)_2$ . Katalysatoren kan understøttes på et inaktivt støttelag, f.eks. aluminiumoxid med et lavt overfladeareal. Salpetersyren tilføres som en væske og fordampes på katalysatoren.

15 Fremgangsmåden gennemføres under anvendelse af  $C_{1-6}$ alkaner, specielt methan og ethan. Disse alkaner i gasform blandes med et inaktivt fortyndingsmiddel, såsom nitrogen, argon, carbonmonoxid eller carbondioxid, og ledes over katalysatoren sammen med en flydende salpetersyre, som derpå fordampes.

20 Gasserne, men ikke salpetersyren, opvarmes fortrinsvis forud til en temperatur fra 200-400°C afhængigt af den anvendte alkan. Katalysatorlejet holdes fortrinsvis på en temperatur fra 325-390°C, når det drejer sig om ethan, og 380-425°C, når det drejer sig om methan. Det molære forhold af anvendt alkan er ønskeligt fra 0,2 til 2 mol pr. mol salpetersyre. Det foretrukne forhold er ca. 1:1.

30 Katalysatoren er fortrinsvis salte af metaller fra gruppe II i det periodiske system, nemlig magnesium, calcium, strontium og barium. Salte af disse metaller inklusive chloriderne, sulfaterne og nitraterne kan anvendes. Oxiderne af de samme metaller er også anvendelige.

35 Enten oxiderne eller saltene kan også blive anbragt på et inaktivt støttelag og anvendt på samme måde. Fremgangsmåder til fremstilling af understøttede eller bårne katalysatorer er velkendt teknik. Støttematerialet kan f.eks. imprægneres ved

neddypning heraf i en saltopløsning eller ved at sprøjte opløsningen eller i tilfældet med oxider eller uopløselige salte opløsningen på støttematerialet.

- 5 Ved fremgangsmåden anvendes der hensigtsmæssigt tryk fra 6,9 til 207 kPa gauge og fortrinsvis fra 41,4 til 68,9 kPa gauge.

På grund af denne reaktions eksoterme karakter og brandfarligheden heraf er det vigtigt at anvende et fortyndingsmiddel. Der anvendes mindst 50% fortyndingsmiddel for at komme uden  
10 for antændelighedsområdet.

Et eksempel på én fremgangsmåde til fremstilling af katalysatoren er som følger:

15 Fremstilling

300 g af en kommerciel kvalitet af aluminiumoxid (4,7 mm kugler med et overfladeareal på 0,02-0,2 m<sup>2</sup>/g) blev neddyppet i en opløsning af 100 g Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i 250 ml vand. Overskud af opløsningsmiddel blev afdampet, og det våde støttematerialer opvarmet med omrøring i en pande ved 100°C i 1 time og derefter  
20 opvarmet i en ovn ved 140°C i 2 timer for at tørre katalysatoren. Den færdige katalysator indeholdt 22,2 vægt% Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Anvendelse af katalysatoren

Eksempler 1-4

25 150 cm<sup>3</sup> af den ovenfor fremstillede katalysator blev anbragt i et 45,7 x 25,4 mm rør- (316 rustfri stål) reaktor. Røret blev opvarmet i et fluidiseret sandleje til en temperatur på 425°C, og en blanding af methan og nitrogen i et forhold på 1/2 blev forud opvarmet til ca. 250°C og ledt gennem røret ved et tryk  
30 på 48,3 kPa gauge. Koncentreret flydende salpetersyre, der ikke var forud opvarmet, blev ledt ind i gasstrømmen umiddelbart over katalysatorlejet. Strømningshastigheder var 3200 ml/min. nitrogen, 0,0625 gmol/min. methan og 0,0600 gmol/min. HNO<sub>3</sub>, og kontakttiden (C.T.) var 0,7 sek. De udstrømmende gasser blev  
35 født til en afkølet vandskrubber (10°C). Methanomdannelse (conv.) var 8,2% og selektivitet (sel.) overfor nitromethan (NM) 41,8%. Produktiviteten (prod.) af katalysatoren blev beregnet til at være 1280 kg/dag/m<sup>3</sup>.

Under anvendelse af den samme katalysatorreaktor med den samme reaktor og forvarmningstemperatur blev der anvendt forskellige fødehastigheder og kontakttider. Disse resultater er

5

10

15

20

25

30

35

TABEL I

| <u>Eks. nr.</u> | <u>CH<sub>4</sub><br/>(g/mol/<br/>min.)</u> | <u>HNO<sub>3</sub><br/>(g/mol/<br/>min.)</u> | <u>CH<sub>4</sub>/<br/>HNO<sub>3</sub><br/>forhold</u> | <u>C.T.<br/>(sek.)</u> | <u>CH<sub>4</sub><br/>conv.<br/>(%)</u> | <u>NM<br/>Sel.<br/>(%)</u> | <u>NM prod.<br/>(kg/dag/<br/>m)</u> |
|-----------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| 1               | 0,0625                                      | 0,0600                                       | 1,04                                                   | 0,7                    | 8,2                                     | 41,1                       | 1280                                |
| 2               | 0,0446                                      | 0,0630                                       | 0,71                                                   | 0,8                    | 9,1                                     | 37,2                       | 881                                 |
| 3               | 0,0446                                      | 0,0425                                       | 1,05                                                   | 1,0                    | 8,4                                     | 35,4                       | 801                                 |
| 4               | 0,0580                                      | 0,0560                                       | 1,04                                                   | 0,8                    | 8,9                                     | 38,1                       | 1169                                |

Eksempler 5-8

5 Et katalysatorstøttemateriale af det samme aluminiumoxid, som blev anvendt i de foregående eksempler, blev forsynet med 25,8%  $\text{SrCl}_2$  på samme måde som beskrevet ovenfor. Ethan blev anvendt i fødestrømmen i stedet for methan, og fødesstrømmen blev forvarmet til  $195^\circ\text{C}$  og omsat ved  $335^\circ\text{C}$ . Både nitromethan (NM) og nitroethan (NE) blev opnået som produkter. Strømningshastigheder, kontakttid (C.T.) og resultater er vist i tabel II.

TABEL II

| 15 | Eks. nr. | $\text{C}_2\text{H}_6$<br>(gmol/<br>min.) | $\text{HNO}_3$<br>(gmol/<br>min.) | $\text{C}_2\text{H}_6/\text{HNO}_3$<br>forhold | C.T.<br>(sek.) | $\text{C}_2\text{H}_6$<br>Conv. (%) | Sel.<br>(%)            |
|----|----------|-------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------|------------------------|
|    | 5        | 0,0178                                    | 0,0123                            | 1,45/1                                         | 1,93           | 7,9                                 | 23,1 (NM)<br>63,5 (NE) |
|    | 6        | 0,0178                                    | 0,0178                            | 1/1                                            | 2,06           | 8,1                                 | 22,8 (NM)<br>63,9 (NE) |
| 20 | 7        | 0,0178                                    | 0,0178                            | 1/1                                            | 2,41           | 13,5                                | 18,7 (NM)<br>51,4 (NE) |
|    | 8        | 0,0245                                    | 0,0167                            | 1,47/1                                         | 1,89           | 9,9                                 | 16,9 (NM)<br>56,9 (NE) |

Eksempler 9-11

25 På samme måde som beskrevet ovenfor blev en katalysator af  $\text{CaCl}_2$  på et sfærisk aluminiumoxidstøttemateriale (6,3 mm i diameter og med et overfladeareal på  $0,03 \text{ m}^2/\text{g}$ ) anbragt i en 1219 mm x 19 mm rørformet rustfri stålreaktor. Forvarmningstemperaturen i eksemplerne 9 og 10 var  $200^\circ\text{C}$ , og reaktortemperaturerne var henholdsvis  $355^\circ\text{C}$  og  $348^\circ\text{C}$ . Eksempel 11 blev forvarmet til  $230^\circ\text{C}$  og omsat ved  $360^\circ\text{C}$ . Ethan blev tilført i eksemplerne 9 og 10, medens methan blev tilført i eksempel 11. Fødehastigheder, kontakttider og opnåede resultater er angivet i tabel III.

TABEL III

| 5  | <u>Eks. nr.</u> | <u>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub><br/>(gmol/<br/>min.)</u> | <u>HNO<sub>3</sub><br/>(gmol/<br/>min.)</u> | <u>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/HNO<sub>3</sub><br/>forhold</u> | <u>C.T.<br/>(sek.)</u> | <u>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub><br/>Conv. (%)</u> | <u>Sel.<br/>(%)</u>    |
|----|-----------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------|------------------------|
|    | 9               | 0,0178                                                 | 0,0117                                      | 1,5/1                                                         | 1,9                    | 14,7                                            | 13,7 (NM)<br>43,6 (NE) |
|    | 10              | 0,0178                                                 | 0,00117                                     | 1,5/1                                                         | 1,9                    | 9,9                                             | 14,7 (NM)<br>48,9 (NE) |
| 10 | 11              | 0,0134                                                 | 0,0117                                      | 1,14/1                                                        | 2,28                   | 10,9                                            | 17,2 (NM)              |

Eksempler 12-14

I disse eksempler (hvor der blev anvendt samme reaktor som i eksemplerne 9-11) blev der anvendt forskellige forhold af ethan/salpetersyre. En forvarmningstemperatur på 280°C blev anvendt i hvert eksempel, og reaktortemperaturen var henholdsvis 385°C, 390°C og 393°C i eksemplerne 12, 13 og 14. Den anvendte katalysator var 150 ml af nr. 5 mesh vandfrit CaCl<sub>2</sub>. Parametre og resultater er vist i tabel IV.

TABEL IV

| 25 | <u>Eks. nr.</u> | <u>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub><br/>(gmol/<br/>min.)</u> | <u>HNO<sub>3</sub><br/>(gmol/<br/>min.)</u> | <u>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/HNO<sub>3</sub><br/>forhold</u> | <u>C.T.<br/>(sek.)</u> | <u>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub><br/>Conv. (%)</u> | <u>Sel.<br/>(%)</u>    |
|----|-----------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------|------------------------|
|    | 12              | 0,0178                                                 | 0,013                                       | 1,37/1                                                        | 1,2                    | 11,9                                            | 8,2 (NM)<br>19,5 (NE)  |
|    | 13              | 0,0178                                                 | 0,019                                       | 0,94/1                                                        | 1,14                   | 14,8                                            | 9,6 (NM)<br>21,8 (NE)  |
| 30 | 14              | 0,013                                                  | 0,0228                                      | 0,59/1                                                        | 1,11                   | 18,9                                            | 11,0 (NM)<br>24,2 (NE) |

## P a t e n t k r a v .

-----

- 5 1. Fremgangsmåde til fremstilling af nitroalkaner med 1-6 carbonatomer ved omsætning i dampfase af en C<sub>1-6</sub>alkan med salpetersyre, k e n d e t e g n e t ved, at omsætningen gennemføres ved 300-430°C i nærværelse af en katalysator i form af et salt eller oxid af et metal af gruppe II i det periodiske system og i nærværelse af mindst 50 volumenprocent af et gasfor-  
10 tyndingsmiddel, og at salpetersyren tilføres som væske.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at metallet er calcium eller strontium.
- 15 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren er anbragt på et inaktivt støttemateriale med lavt overfladeareal.
- 20 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at det molære forhold mellem C<sub>1-6</sub>alkan og salpetersyre er 0,5-2:1.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at strømningshastigheden af C<sub>1-6</sub>alkanen er således, at der tilvejebringes en kontakttid fra 0,5 til 3 sek.

25

30

35