ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204537

(11) (B_1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 14 02 79
(21) (PV 985-79)

(51) Int. Cl.[3]
C07C 76/02
C 07 C 79/10

(40) Zveřejněno 31 07 80
(45) Vydáno 29 10 82

(75)
Autor vynálezu KUNČICKÝ JIŘÍ ing. CSc., CHOCEŇ, KOPEČNÝ RUDOLF ing. a HAVLÍČEK VLADIMÍR ing., PARDUBICE

(54) Způsob nitrace aromátů

Vynález se týká způsobu nitrace aromátů obecného vzorce C_6H_5R, kde R je vodík, alkyl C_1—C_3, nebo halogen kyselinou dusičnou za katalýzy kyselinou wolframovou nebo wolframokřemičitou na pevném nosiči v plynné fázi.

Nitrace se běžně provádí tzv. nitrační směsí složenou z kyseliny sírové a kyseliny dusičné. Kyselina sírová slouží jako katalyzátor k protonizaci kyseliny dusičné a vytváření nitroniového kationtu, který je vlastním nitračním činidlem. Kyselina sírová se při reakci nespotřebovává a je ji tedy po reakci možno resp. nutno zbavit reakční vody a recyklovat, což je nákladné. Jinou variantou je využití takovéto kyseliny pro jiné účely, obvykle při výrobě umělých hnojiv. Tímto způsobem se však zanášejí do hnojiv podíly nitrovaných látek, které z kyseliny sírové nelze stoprocentně odstranit.

Jiným problémem, který vyvstává při nitraci derivátů benzenu s o-, p-dirigujícími substituenty, je relativně velký podíl vznikajících o-derivátů, pro které není využití.

Tuto druhou nesnáz se do jisté míry podařilo vyřešit tak, že se nitrace katalyzuje hetrogenním katalyzátorem, jímž je katex v kyselém cyklu, kyselina sírová, nebo kyselina fosforečná na inertním nosiči, nebo aromatické sulfokyseliny. Při tomto způsobu nitrace, který se provádí v kapalné fázi, se dosahuje lepších výtěžků p-derivátů. Způsob však neřeší odstraňování reakční vody, která se zachycuje na nitračním katalyzátoru a katalyzátor je tedy zapotřebí náročným způsobem regenerovat.

Dalším pokrokem při provádění technických nitrací je nitrace na heterogenním kyselém katalyzátoru, jímž je kyselina sírová, nebo fosforečná na nosiči, v plynné fázi. Při tomto způsobu reakční voda vznikající při nitraci je odnášena přebytkem nitrovaného substrátu a katalyzátor se takto samočinně regeneruje. Při tomto způsobu rovněž vzniká výhodný podíl p-isomeru. Nevýhodou postupu, která brání jeho plnému průmyslovému využití, je malá životnost katalyzátoru.

Vznik většího podílu p-derivátů při nitraci za katalýzy pevným kyselým heterogenním katalyzátorem lze vysvětlit tak, že se reakce odehrává na aktivním centru katalyzátoru, které je přístupnější pro p-polohu substituovaného derivátu benzenu. Poměrně rychlou desaktivaci katalyzátoru lze spojovat s dobrou rozpustností kyseliny sírové i fosforečné ve vodě a s nezanedbatelnou těkavostí těchto kyselin.

Nyní bylo nalezeno, že nitrace aromátů obecného vzorce C_6H_5R, kde R je vodík, halogen nebo alkyl s 1 až 3 uhlíky, se dá výhodně provést způsobem dle tohoto vynálezu v plynné fázi kyselinou dusičnou za heterogenní katalýzy

kyselinou wolframovou nebo wolframokřemičitou, výhodně složené 12 WO_3. $SIO_2.nH_2O$ nanesenou na křemičitém nebo hlinitokřemičitém nosiči. Množství kyseliny wolframové nebo wolframokřemičité na nosiči činí 5—30 % hmotových vztaženo na hmotnost nosiče.

Vzhledem k omezené rozpustnosti žluté kyseliny wolframové a její zanedbatelné těkavosti má wolframový katalyzátor daleko vyšší životnost než katalyzátory dosud popsané.

Tímto se tedy otevírá cesta k plnému průmyslovému využití nitrace katalyzované pevným heterogenním katalyzátorem při bezodpadovém způsobu přípravy nitroderivátů jako je nitrobenzen, o- a p-nitrotolueny a o- a p-nitrochlorbenzeny, které jsou základními látkami při výrobě nepřehledné řady organických produktů.

Způsob podle vynálezu je blíže charakterizován následujícími příklady:

Příklad 1

Do 500 ml baňky, umístěné na elektrickém topném hnízdě bylo předloženo 200 g benzenu a 50 g 65% kyseliny dusičné. Směs pak byla destilována přes kolonku naplněnou 100 g porézního nosiče připraveného vysrážením ekvivalentních množství kysličníku křemičitého a hlinitého a vyžíhaného na 1 000 °C. Destilát byl zbavován vodné vrstvy v azeotropním nástavci. Organická vrstva byla navrácena zpět. Při konstantním příkonu do vařáku bylo takto destilováno, dokud nebyl destilát čirý. Po skončení destilace byl stanoven obsah kyseliny dusičné v destilátu. V destilátu bylo nalezeno 28,5 g kyseliny dusičné, což bylo 87,6 % nasazeného množství. Hodnost byla pokládána za slepý pokus a bylo ji možno reprodukovat s přesností ± 2 %.

Příklad 2

100 g nosiče, stejného jako v příkladu 1 bylo nasyceno 20 g dihydrátu wolframanu sodného rozpuštěného ve 25 ml vody a nosič byl při teplotě 100 °C smíšen s 58 ml 50% kyseliny sírové. Tím se na nosiči vysrážela žlutá kyselina wolframová. Katalyzátor byl pak promyt postupně asi 1000 ml destilované vody k úplnému odstranění kyseliny sírové a vysušen zahřátím na 140 °C. Tímto katalyzátorem byla naplněna kolonka v zařízení dle pokusu 1 a pokus 1 byl opakován. Získalo se 11,6 g kyseliny dusičné, což odpovídá konverzi 59,3 %. Z vařáku bylo izolováno ekvivalentní množství nitrobenzenu.

Příklad 3

Proces podle příkladu 2 byl opakován se stále stejným katalyzátorem. Výsledky osmi po sobě jdoucích pokusů jsou vyznačeny v tabulce. Je vidět, že konverze kyseliny dusičné a tedy i účinnost katalyzátoru se prakticky neměnily.

Poř. číslo pokusu	dosažená konverze %
1	59,3
2	60,1
3	61,2
4	59,2
5	60,2
6	59,3
7	58,3
8	60,1

Příklad 4

100 g nosiče katalyzátoru, stejného jako v příkladě 2, bylo smíšeno s roztokem 20 g dihydrátu wolframanu sodného a 6,1 g vodního skla. Na nosiči pak byla postupem popsaným v příkladu 1 vysrážena kyselina wolframokřemičitá s poměrem $WO_3 : SiO_2 12 : 1$. Katalyzátor pak byl vysušen a použit k nitraci. Nitrace byla zavedena podle pokusu 2. Bylo dosaženo konverze 63,7 % vztaženo na kyselinu dusičnou.

Příklad 5

Pokus podle příkladu 2 byl opakován s tím rozdílem, že na místo 200 g benzenu bylo vzato 236 g toluenu. Bylo pracováno za mírného vakua, aby toluen destiloval při 80 °C. Bylo dosaženo konverze 69,1 % vztaženo na kyselinu dusičnou. Deriváty o- a p-nitrotoluenu byly v produktu zastoupeny ve váhovém poměru 0,77 : 1.

Příklad 6

Pokus podle příkladu 2 byl opakován, namísto benzenu bylo vzato 287 g chlorbenzenu. Opět bylo pracováno za mírného vakua, jímž se snížil bod varu chlorbenzenu na 80 °C. Bylo dosaženo 63% konverze na kyselinu dusičnou.

Poměr o- : p-nitrochlorbenzenu v produktu byl váhově 0,34 : 1.

Příklad 7

100 g kysličníku křemičitého bylo smíšeno s roztokem 5 g dihydrátu wolframanu sodného a způsobem popsaným v příkladě 2 na něm byla vysrážena kyselina wolframová. Při nitraci benzenu podle postupu v příkladu 2 bylo dosažené konverze 48,5 %.

Příklad 8

100 g kysličníku křemičitého bylo upraveno podle příkladu 2 roztokem 40 g dihydrátu wolframanu sodného. Při nitraci benzenu způsobem popsaným v témže příkladě bylo dosaženo konverze 60,2 %.

Předmět vynálezu

1. Způsob nitrace aromátů obecného vzorce C_6H_5R, kde R je vodík, halogen nebo alkyl s 1 až 3 uhlíky kyselinou dusičnou na pevném katalyzátoru v plynné fázi vyznačený tím, že se provádí za heterogenní katalýzy kyselinou wolframovou nebo wolframokřemičitou nanesenou na křemičitém nebo hlinitokřemičitém nosiči.

2. Způsob nitrace aromátů podle bodu 1. vyznačený tím, že kyselina wolframová nebo wolframokřemičitá je nanesena na křemičitém nebo hlinitokřemičitém nosiči v množství 5—30 % hmotových, vztaženo na hmotnost nosiče.