

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **156388 B**

(21) Patentansøgning nr.: **3626/83**

(51) Int.Cl.⁴ **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, Mark Berry *Jones; US**

(74) Fuldmægtig: **Firmæt Chas. Hude**

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

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

3626-83

Nitroalkaner med 1-4 carbonatomer fremstilles ved omsætning af den analoge alifatiske hydrocarbon med salpetersyre

i dampfasen i nærværelse af actinisk lys. Der kræves lavere temperaturer og tryk end der kendes i teknikken, og produktet opnås i bedre udbytter og med færre biprodukter.

DK 156388 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af nitroalkaner ved omsætning af HNO_3 og en C_{1-2} alkan i dampfasen.

5 Nitroalkaner er et vigtigt stabiliserende middel, der anvendes i 1,1,1-trichlorethan, når det anvendes til dampaffedtning og kemisk rensning. Alle fabrikanter i verden sætter nitromethan og/eller nitroethan til deres kommercielle 1,1,1-trichlor-ethanbaserede opløsningsmidler. Nitroalkaner fremstilles normalt ved en dampfasenitrering af alkanen med enten salpetersyre eller NO_2 . Der dannes en blanding af produkter på grund af opskæring 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 dannes der også andre oxygenholdige forbindelser, f.eks. aldehyder, syrer og carbondioxid. Patentskrifter, som omhandler en sådan fremgangsmåde, er US 2.844.634 og 2.905.724.

20 Forbedringer af disse dampfasenitreringer opnås ved anvendelse af salpetersyren og nitrogenoxiderne sammen med oxygenerede svovlforbindelser, f.eks. SO_2 , H_2SO_4 (US-PS 3.272.874) og ved at gennemføre nitreringen i nærværelse af ozon (US-PS 3.113.975).

25 Andre fremgangsmåder omfatter nitrering af paraffiner ved hjælp af nitrogenperoxid $(\text{NO}_2)_2$ i nærværelse af oxygen (luft) under tryk ved $150-330^\circ\text{C}$ (US-PS 3.780.115), omsætning af en olefin med salpetersyre i nærværelse af et lavere alifatisk mononcarboxylsyreanhydrid til dannelse af en nitroester og efterfølgende reduktion med et alkaliborhydrid til dannelse af nitroalkanen (US-PS 3.706.808) og omsætning af organiske amine med ozon (US-PS 3.377.387).

35 Det er formålet med den foreliggende at anvise en fremgangsmåde, der er en forbedring i forhold til kendt teknik, som reducerer mængden af biprodukter og giver forøgede udbytter af de ønskede produkter ved at gennemføre nitreringen af paraffiner ved anvendelse af salpetersyre ved lavere temperaturer og tryk i nærværelse af ultraviolet lys.

5 Dette opnås med fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er ejendommelig ved, at omsætningen gennemføres ved en temperatur under 150°C og et tryk på under 700 kPa i nærværelse af actinisk lys, og at der anvendes fra 0,75 til 3 mol alkan pr. mol HNO₃ og en kontakttid på fra 4 til 11 sekunder.

10 De ovennævnte US patentskrifter, der angiver kendte nitreeringsprocesser, har ingen antydninger eller anvisninger om, at der kan opnås nitroalkaner ud fra lavere alkaner ved lave temperaturer, dvs. temperaturer under 200°C. Hidtil var nitrering af lavere alkaner ved lave temperaturer kun mulig, hvis der er halogen eller oxygen til stede, og i så fald dannes der på grund af den forholdsvis store mængde halogen halogenerede nitrerede produkter, f.eks. chlornitromethan og chlortrinitromethan ved siden af den ønskede nitromethan. Ved anvendelse af
15 oxygen ved den omhandlede fremgangsmåde ville der fremkomme høje koncentrationer af oxidationsprodukter i stedet for nitreringsprodukter, som f.eks. aldehyder, syrer og carbonoxider.

20 Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan man fremstille nitromethan og/eller nitroethan uden urelevante, uønskede biprodukter. En vis mængde nitrogenoxider og carbonoxider vil uundgåeligt blive dannet ved en hvilken som helst reaktion, hvor der anvendes et oxidationsmiddel såsom salpetersyre, men
25 de ønskede produkter er til stede ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, og der dannes ingen af de uønskede biprodukte, som dem der fremkommer ved de tidligere kendte fremgangsmåder.

30 Betydningen af tilstedeværelsen af actinisk lys fremgår klart af eksempel 7, hvor der er foretaget en sammenligning under i øvrigt ens reaktionsbetingelser, men med enten 40 watt eller 500 watt som lyskilde, idet der ved lyskilden med 40 watt praktisk taget ikke sker nogen reaktion.

35 Det har således nu vist sig, at de lavere alkaner, som indeholder fra 1 til 2 carbonatomer, kan nitreres til dannelse af de analoge nitroalkaner og/eller nitroalkan med færre carbonatomer end udgangsalkanen. Ved fremgangsmåden reagerer salpe-

tersyre med en alkan i dampfasen i nærværelsen af actinisk bestråling. Man opnår således f.eks. en blanding af nitromethan og nitroethan ved at gennemføre reaktionen af salpetersyre og ethan i nærværelse af ultraviolet lys med bølgelængder i intervallet fra 3200 Å til 14000 Å ved atmosfæriske tryk og en temperatur på 130°C ved en kontakttid på ca. 8 sekunder.

Reaktionen til dannelse af nitroalkaner ved lavere tryk og temperaturer gennemføres ved at udsætte den lavere alkan og salpetersyrereaktanterne i dampfasen for actinisk lys. Temperaturerne er fortrinsvis i intervallet fra 100°C til 150°C, og trykket er hensigtsmæssigt 0-700 kPa gauge. Der anvendes et molært forhold af lavere alkan til salpetersyre fra 0,75 til 3,0 mol alkan pr. mol syre og en kontakttid på 4-11 sekunder.

Foretrukket temperatur, tryk, kontakttid og molære forhold af reaktanter er fra ca. 125 til ca. 140°C, fra 0 til 350 kPa gauge, 6,5 - 9 sekunder og fra 1,2 til 2,5 mol alkan pr. mol syre.

Selv om det ikke er nødvendigt, foretrækkes det at gennemføre reaktionen i en glasreaktor, således at reaktanten let kan udsættes for actinisk lys. Alternativt kan reaktorerne have en lysskakt til indstrømning af lyset. Konventionelle ultraviolette lamper er en egnet lyskilde.

Eksempel 1.

I et repræsentativt eksempel på opfindelsen blev salpetersyre tilført med en målepumpe med positiv fortrængning gennem en vaporiserende forvarmer blandet med nitrogen, fortyndingsmiddel og en gasformig alkan, i dette tilfælde ethan. Der molære forhold af ethan til HNO₃ var 1,2/1. Den blandede gasstrøm blev derpå indført i en reaktor forsynet med en lysskakt (i alt væsentligt et glasvindue, som giver adgang for en ultraviolet lyskilde) og vægge med dampkappe. Strømmens tryk blev reguleret til temperaturkontrol. Ved 125-130°C atmosfærisk tryk og 7,8 sekunders kontakttid blev 18,1% af det tilførte ethan omdannet til 15,3% nitromethan og 43,5% nitroethan. Af-

gangsstrømmen fra reaktoren blev skrubbet med vand i en pakket sivelejesøjle og vandet analyseret ved hjælp af gaskromatografi med hensyn til nitroalkaner. Ethanomdannelsen blev bestemt ved at udtage gasprøver af blandingen af fødestrøm og reaktor-afgangsstrøm og analysering ved hjælp af gaskromatografi.

Eksempel 2.

En ultraviolet lyskilde (Conrad-Hanovia lampe, nr. 679A-0360) blev anvendt under anvendelse af "Vycor"®-, "Pyrex"®- og kvartsglasreaktorer, som selektivt transmitterer visse sektioner af spektret, og som i eksempel 1 anvendes et ethan/ HNO_3 -molforhold på 1,2/1 ved 130°C i atmosfærisk tryk og 7,8 sekunders reaktionstid. Tabel I viser betingelserne og resultaterne af disse forsøg under anvendelse af ethan og salpetersyre.

Tabel I

Reaktor- materiale	UV-bølgelængde interval	% omdannelse af C_2H_6	% selektivitet NM*	overfor NE*
Quarts	2200Å-14000Å	8,8	12,6	35,9
"Vycor"®	2800Å-14000Å	11,6	12,6	37,5
"Pyrex"®	3200Å-14000Å	18,9	14,3	40,5

*NM = nitromethan, NE = nitroethan.

Eksempel 3.

I et andet forsøg gennemført under de samme betingelser blev methan og 30% salpetersyre anvendt, og det molære forhold af reaktanterne blev varieret for at bestemme virkningen på omdannelsen og selektiviteten. De anvendte forhold og resultater er vist i tabel II.

Tabel II

	<u>CH₄/HNO₃ molforhold</u>	<u>% omdannelse af CH₄</u>	<u>% selektivitet overfor CH₃NO₂</u>
5	0,89/1	19,0	18,9
	1,06/1	16,1	23,6
	1,48/1	14,6	21,5
	2,97/1	3,8	51,8

Eksempel 4.

10

Kontakttiden blev varieret for at bestemme dens virkning på omdannelse og selektivitet under anvendelse af en temperatur på 130°C og atmosfærisk tryk. HNO₃, anvendt som 68% salpetersyre, blev anvendt ved et forhold på 1,2 mol methan pr. mol

15 syre. Tabel III viser resultaterne.

Tabel III

	<u>Kontaktid (sekunder)</u>	<u>% omdannelse af CH₄</u>	<u>% selektivitet overfor NM</u>
20	5,0	4,3	50,7
	6,5	13,1	21,2
	7,0	15,9	17,6
	9,4	17,3	17,0

25 Eksempel 5.

Kontakttiden blev varieret ved et molforhold på 1,76 mol ethan pr. mol HNO₃ under anvendelse af en temperatur på 130°C og et tryk på 0 ato. Resultaterne er vist i tabel IV.

30

Tabel IV

	<u>Kontaktid (sekunder)</u>	<u>% omdannelse af C₂H₅</u>	<u>% selektivitet overfor NM NE</u>	
	8,4	5,8	18,0	51,6
35	9,2	7,4	16,5	45,5
	10,2	10,0	15,4	41,9

Eksempel 6.

Under de samme betingelser med hensyn til molforhold og tryk som i eksempel 5, blev ethan og HNO_3 omsat ved i alt væsentligt den samme kontakttid, men ved andre temperaturer. Resultaterne er vist i tabel V.

Tabel V

10	Temperatur (°C)	Kontakttid (sekunder)	% omdannelse af C_2H_6	% selektivitet overfor	
				NM	NE
	128	8,4	6,0	17,5	48,5
	135	8,6	19,7	8,9	22,1

Eksempel 7.

15 I en kvartslyskilde indsættes en 40 watt klartskinnende, matteret pære. Dette gav kun spor af nitreringsprodukter, hvilket betyder, at der i det væsentlige ingen reaktion var. Ved gentagelse af forsøget med en 500 watt lampe opnåedes derimod 19% omdannelse af ethan med en selektivitet på henholdsvis 6,3% og
20 10,7% til nitromethan og nitroethan. Ved begge forsøg var der de samme betingelser, 130°C, 3,2 sekunders kontakttid og et molforhold for ethan/ HNO_3 på 2/1.

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

1. Fremgangsmåde til fremstilling af nitroalkaner ved omsætning af HNO_3 og en C_{1-2} alkan i dampfasen, k e n d e t e g n e t ved, at omsætningen gennemføres ved en temperatur under
30 150°C og et tryk på under 700 kPa i nærværelse af actinisk lys og at der anvendes fra 0,75 til 3 mol alkan pr. mol HNO_3 , og en kontakttid på fra 4 til 11 sekunder.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at
35 reaktionstemperaturen holdes ved 125-140°C.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at reaktionens tryk holdes fra 0 til 350 kPa.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, 2 eller 3, k e n d e t e g -
n e t ved, at det anvendte lys har en bølgelængde indenfor
intervallet fra 2200 til 14000Å.

5 5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at
det anvendte lys har en bølgelængde i intervallet fra 3200 til
14000Å.

10

15

20

25

30

35