

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET  
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 156389 B

(21) Patentansøgning nr.: 4961/83

(22) Indleveringsdag: 28 okt 1983

(41) Alm. tilgængelig: 02 jun 1984

(44) Fremlagt: 14 aug 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 01 dec 1982 US 446076

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

C 07 C 79/04

(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 fremstilling af nitromethan**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

4961-83

Fremgangsmåde til fremstilling af nitroalkaner ved omsætning af en lavere alkanol, f.eks. methanol, med salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ ) i dampfasen i nærværelse af en katalysator, som er et oxid eller et salt af et metal fra gruppe II i det periodiske system, f.eks. calciumchlorid.

DK 156389 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af nitromethan ved omsætning i dampfasen af methanol med salpetersyre eller nitrogendioxid.

5 Nitroalkaner, såsom nitromethan, er en vigtig stabiliserende bestanddel, der anvendes i 1,1,1-trichlorethan, når det bruges til dampaffedtning og kold rensning. Alle fabrikanter over hele verden sætter nitromethan og/eller nitroethan til deres kommercielle 1,1,1-trichlorethanbaserede opløsningsmidler. Al-  
10 mindeligvis fremstilles nitroalkaner ved dampfasenitrering af alkanen med enten salpetersyre eller  $\text{NO}_2$ . Derved dannes der en blanding af produkter på grund af carbon-carbon-spaltning. Når således f.eks. propan nitreres, indeholder produkterne 1-nitro-propan, 2-nitropropan, nitroethan og nitromethan. På grund  
15 af de oxidative betingelser dannes der også andre oxygenholdige forbindelser, f.eks. aldehyder, syrer og carbonoxider. Patentskrifter, der omhandler en sådan fremgangsmåde, er US-PS 2.844.634 og 2.905.724.

20 Forbedringer i disse dampfasenitreringer hævdes opnået ved anvendelse af salpetersyre eller nitrogenoxider sammen med oxygenerede svovlforbindelser, f.eks.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (US-PS 3.272.874) og ved udførelse af nitreringen i nærværelse af ozon (US-PS 3.113.975).

25 Andre fremgangsmåder indebærer nitrering af alkaner med nitrogenperoxid ( $\text{NO}_2$ )<sub>2</sub> i nærværelse af oxygen (luft) under tryk ved 150-330°C (US-PS 3.780.115), reaktion mellem en alken og salpetersyre i nærværelse af et lavere alifatisk monocarboxylsyreanhydrid til dannelse af en nitroester, der dernæst reduce-  
30 res med et alkaliborhydrid til dannelse af nitroalkanen (US-PS 3.706.808), og omsætning af organiske aminer med ozon (US-PS 3.377.387).

35 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at reaktionen gennemføres i nærværelse af en katalysator i form af et oxid eller et salt af mindst et metal fra det periodiske systems gruppe II.

Den foreliggende opfindelse afviger således fra de kendte metoder, ved at der anvendes omsætning af methanol med salpetersyre eller  $\text{NO}_2$ -gas i dampfase over en katalysator. Da der ved fremgangsmåden ikke anvendes halogen eller oxygen, således som det gøres ved de tidligere kendte fremgangsmåder, giver fremgangsmåden ifølge opfindelsen ikke uønskede produkter, såsom halogenerede, nitrerede produkter, f.eks. chlornitromethan og chlortrinitromethan. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen giver heller ikke høje koncentrationer af oxidationsprodukter, såsom aldehyder, syrer og carbonoxider, hvilket som nævnt er tilfældet ved de fremgangsmåder, der er kendt fra US-PS 2.844.634 og 2.905.724. Den foreliggende fremgangsmåde giver nitromethan uden fremmede, uønskede biprodukter. Skønt der uundgåeligt dannes en vis mængde af nitrogenoxider og carbonoxider ved en hvilken som helst reaktion, hvor der anvendes et oxidationsreagens, såsom salpetersyre, fremstilles det ønskede produkt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, uden at der også dannes sådanne uønskede biprodukter, som dem, der dannes ved de tidligere kendte fremgangsmåder.

Katalysatoren er et salt eller et oxid af et gruppe II metal, f.eks. calcium- eller bariumchlorid, som kan være båret eller pelletteret.

Fremgangsmåden til fremstilling af nitromethan indebærer ifølge den foreliggende opfindelse en fordampning af methanol og salpetersyre, blanding af deres damp og passage over en katalysator, som er et salt eller oxid af et metal fra gruppe II i det periodiske system. Methanolen og salpetersyren pumpes hensigtsmæssigt som væsker til individuelle fordampere, blandes og ledes til et fast katalysatorlag, over hvilket de omdannes til nitromethan. En indifferent gas, f.eks. nitrogen, anvendes fortrinsvis som fortyndingsmiddel og kan recirkuleres.

Methanol- og salpetersyredampene blandes grundigt, ønskeligt i forholdet 10 til 1, fortrinsvis 4 til 2 mol methanol pr. mol  $\text{HNO}_3$ , og denne blanding fortyndes fortrinsvis med en indifferent gas, f.eks. nitrogen, ønskeligt i en mængde fra 2 til 15 mol af den indifferente fortyndingsgas pr. mol methanol. Det

foretrukne interval er fra omkring 4 til omkring 10 mol fortyndingsgas pr. mol methanol i reaktionsblandingen. Fortyndingsgassen kan vælges blandt indifferente gasser omfattende nitrogen, argon, carbonoxider, vanddamp og blandinger deraf.

5

Gasblandingen forvarmes fortrinsvis til en temperatur fra 100 til 250°C, og katalysatorlaget skal fortrinsvis holdes ved en temperatur inden for området 150 til 350°C, mere foretrukket fra 210 til 260°C.

10

Katalysatoren er en forbindelse af metaller fra gruppe II i det periodiske system, fortrinsvis magnesium, calcium, strontium og barium. Salte af disse metaller omfattende chloriderne, sulfaterne og nitraterne kan anvendes. Disse metalleres oxider er også brugbare katalysatorer ved reaktionen. De kan anvendes hver for sig eller i kombination. En foretrukket kombination er  $\text{CaCl}_2/\text{BaCl}_2$  i et molforhold fra 1/4 til 4/1.

15

Oxiderne eller saltene kan bæres på en indifferent bærer og anvendes på denne måde. Metoder til fremstilling af bærere katalysatorer er velkendte. F.eks. kan bæreren imprægneres ved nedsenkning i en saltopløsning eller ved påsprøjtning af opløsningen på bæreren. En opslæmning anvendes i tilfælde af oxider eller uopløselige salte.

20

De tryk, der anvendes ved fremgangsmåden, er ønskeligt fra 6,9 til 1035 kPa og mest foretrukket fra 41,4 til 345 kPa.

#### Typisk eksempel på fremstilling af katalysator.

25

En katalysator blev fremstillet til brug i de følgende eksempler ved at nedsænke en aluminiumoxidbærer (en kugleformet bærer med lille overfladeareal ( $<1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) og af mediumporøsitet fremstillet af Norton og betegnet SA-5205) i en mængde vandig  $\text{CaCl}_2$ -opløsning, der var tilstrækkelig til fuldstændig befugtning deraf. Overskydende vand blev afdampet, og katalysatoren tørret. Den tilførte mængde  $\text{CaCl}_2$  var tilstrækkelig til at give en 21 vægt% belægning på bæreren. Portioner blev calcineret under en nitrogenskylning (oxygen udelukket) ved 150°C, 415°C, 500°C, 600°C og 700°C, hver i en periode af 4 timer.

30

35

Eksempel 1.

De forskellige portioner af de som ovenfor anført fremstillede katalysatorer blev ført ind i et 1220 mm x 19 mm rørformet reaktorsystem af rustfrit stål udstyret med fluidiseret sand som varmeregulator, tryk- og strømningsregulatorer, kølevands-  
 5 skrubbekolonne og et alarmsystem. En Brooks termisk masseregulator anvendtes til at måle nitrogenstrømningen. Milton Roy positive fortrængningspumper anvendtes til at måle methanol- og salpetersyrestrømningerne. Methanolomdannelsen afveg kun  
 10 lidt, varierende fra 13% til 22%, når reaktionen blev gennemført ved 245°C, 5,5 sek. kontakttid og med et MeOH/HNO<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>-forhold på 4/1/24. Reaktionenens selektivitet varierede, som det vises nedenfor i tabelform, betydeligt under de ovennævnte betingelser.

Calcinerings- temperatur (°C)	% Selektivitet til CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
150	27
415	35
500	40
600	44
700	67

Således er den foretrukne metode til fremstilling af katalysatoren at calcinere saltet eller oxidet af metallet på bæreren i et tidsrum fra 2 til 10 timer ved en temperatur fra  
 25 500°C til 700°C.

Eksempel 2.

En mængde (370 ml) katalysator fremstillet i henhold til ovennævnte beskrivelse, calcineret ved 700°C i 4 timer og bestående af en 1/1 (atomforhold Ca/Ba) blanding af calciumchlorid og bariumchlorid påført i en mængde på 17,6 vægt% på en aluminiumoxidbærer med lille overfladeareal (SA-5205) blev anbragt i den 1220 mm rørreaktor af rustfrit stål, der er beskrevet ovenfor, og opvarmet til 270°C med en fortyndingsgas (nitrogen), der skyllede gennem systemet. Trykket blev reguleret til 48,3 kPa, forvarmertemperaturen til 185°C og nitrogen-

strømmen til  $4000 \text{ cm}^3/\text{min.}$ , og dernæst påbegyndes salpetersyretilsætningen med en hastighed på  $0,0076 \text{ mol/min.}$ . Methanoltilførslen blev derefter påbegyndt med en hastighed på  $0,0301 \text{ mol/min.}$  ( $4/1/24 \text{ CH}_3\text{OH}/\text{HNO}_3/\text{N}_2$  molforhold).

5

Analyse af den kondenserede reaktorudstrømning viste en 17% omdannelse af methanol og en 60% selektivitet til nitromethan.

Eksempler 3-7.

10

En bærer katalysator indeholdende  $\text{CaCl}_2/\text{CaO}$  (molforhold 1/1) blev anvendt ved forskellige reaktantforhold, kontakttider og temperaturer til opnåelse af de omdannelser og selektiviteter, der er vist i tabel I. Bæreren var den samme, som anvendtes i eksempel 1 og 2 ovenfor, og katalysatormængden var 19,7% baseret på vægten af den færdige katalysator.

15

Tabel I.

Eks. nr.	Temp. (°C)	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{HNO}_3/\text{N}_2$ molforhold	Kontakt-tid (sek.)	Methanolom-dannelse (%)	Nitromethan selektivitet (%)
3	263	4,74/1/24	7,0	16,1	57,1
4	250	4,73/1/24	4,6	11,9	63,5
5	256	3,16/1/24	3,6	18,7	53,0
6	255	4/1/24	3,6	21,7	45,7
7	284	4/1/24	6,2	17,0	71,5

20

25

Eksempler 8-14.

30

I andre forsøg blev der anvendt vandfri  $\text{CaCl}_2$ -piller (5 mesh) med betingelser og resultater som vist i tabel II.

35

Tabel II.

Eks. nr.	Tryk (kPa)	Lag-temp. (°C)	MeOH/HNO <sub>3</sub> /N <sub>2</sub> molforhold	Kontakt-tid (sek.)	Methanol-omdannelsen (%)	Selektivitet til nitromethan (%)
5	8	58,6	285	1,58/1/24	2,61	28,5
	9	"	"	"	2,15	22,0
	10	"	"	"	1,83	25,2
	11	"	"	2,37/1/24	2,69	17,1
	12	48,3	342	4,39/1/24	1,00	22,0
	13	"	332	"	1,16	30,1
	14	"	"	"	"	30,9

10 Eksempler 15-21.

Andre gruppe II metaller blev undersøgt i en 305 mm x 25,4 mm rørformet rustfri stålreaktor, der var udstyret ligesom den længste reaktor. Betingelserne, under hvilke reaktionen blev gennemført, var forvarmertemperatur 185°C, nitrogenstrømning 4000 ml/min. og tryk 48,3 kPa. Tabel III viser reaktionsparametrene og resultaterne:

20 Tabel III.

Eks. nr.	Temp. (°C)	Katalysator-sammensætning	Kontakt-tid (sek.)	CH <sub>3</sub> OH/HNO <sub>3</sub> /N <sub>2</sub> molforhold	CH <sub>3</sub> OH omd. (%)	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> selekt. (%)	Vægt%* mængde
15	215	BaCl <sub>2</sub>	3,7	4/1/24	12,0	64,6	18
25	230	SrCl <sub>2</sub>	4,2	3,7/1/24	20,8	40,9	15,5
19	200	(BaCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /	3,4	4/1/24	33,0	28,0	21,3
30	230	CaCl <sub>2</sub>	5,2	3,9/1/24	14,0	23,0	19,7

\*Katalysatormængden er baseret på total vægt af salt og bærer (aluminiumoxid med lille overflade).

35 Eksempel 22.

En katalysator af 16% CaCl<sub>2</sub> på aluminiumoxidkugler, der var calcineret ved 700°C i 4 timer og benyttet i reaktoren på

1220 mm ved forskellige temperaturer, blev anvendt ved et MeOH/HNO<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>-forhold på 3,8/1/24, kontakttid 4 sek. og et tryk på 55,2 kPa. Ligesom i eksempel 1 blev der anvendt en katalysatormængde på 370 ml. Resultaterne vises i tabel IV.

5

Tabel IV.

	Temp. (°C)	% Methanol- omdannelselse	% Selektivitet til nitromethan
10	245	8,3	68,0
		9,7	60,5
	260	11,6	53,1
		10,0	63,1
	272	14,6	47,7
15		16,3	45,3

P a t e n t k r a v .

-----

1. Fremgangsmåde til fremstilling af nitromethan ved omsætning i dampfasen af methanol med salpetersyre eller nitrogen-dioxid, k e n d e t e g n e t ved, at reaktionen gennemføres i nærværelse af en katalysator i form af et oxid eller salt af mindst ét metal fra det periodiske systems gruppe II.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren er et oxid eller salt af calcium, barium, strontium eller magnesium.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at en indifferent, fortyndende gas anvendes, og at reaktantgassen og den fortyndende gas er forvarmet.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at gasserne er forvarmet til en temperatur fra 100°C til 250°C , og at reaktionstemperaturen er fra 150°C til 350°C.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at molforholdet mellem methanol og salpetersyre er fra 10/1 til 1/1.

35

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, kendetegnet ved, at den indifferente fortyndede gas foreligger i en mængde fra 2 til 15 mol, regnet i forhold til tilstedeværende antal mol methanol.

5

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at katalysatoren er et oxid eller salt af calcium og barium i kombination.

10

8. Fremgangsmåde ifølge krav 3, kendetegnet ved, at den indifferente, fortyndede gas er nitrogen, argon, CO, CO<sub>2</sub>, vanddamp eller blandinger deraf.

15

9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, kendetegnet ved, at reaktionstemperaturen er fra 210°C til 260°C.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 7, kendetegnet ved, at molforholdet mellem CaCl<sub>2</sub> og BaCl<sub>2</sub> er fra 1/4 til 4/1.

20

25

30

35