



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8005260**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van nitrosobenzeen.**

⑤1 Int.Cl³.: C07C81/02, C07C76/00.

⑦1 Aanvrager: AKZO N.V. te Arnhem.

⑦4 Gem.: Ir. R. Sieders c.s.
Postbus 314
6800 AH Arnhem.

②1 Aanvraag Nr. 8005260.

②2 Ingediend 22 september 1980.

③2 Voorrang vanaf 29 september 1979.

③3 Land van voorrang: Bondsrepubliek Duitsland (DE).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: P 2939692 .

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 31 maart 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor de bereiding van nitrosobenzeen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van nitrosobenzeen uit nitrobenzeen in aanwezigheid van een katalysator bij een temperatuur tussen 250 en 450°C.

5 Een dergelijke werkwijze is bekend uit de Duitse octrooiaanvraag 27 13 602. Daarbij wordt nitrobenzeen in aanwezigheid van de gebruikelijke metaalkatalysatoren en een alifatische, cyclo-alifatische, olefinische of aromatische koolwaterstof bij temperaturen tussen 250 en 450°C gereduceerd. Als koolwaterstof worden bij voorkeur methaan, benzeen, hexaan of benzinefrakties met C_4 tot C_8 -
10 koolwaterstoffen en als katalysator bij voorkeur mengsels van mangaan- en loodoxyden toegepast. Bij deze werkwijze wordt in tegenstelling tot hetgeen het geval is bij de reeds eerder bekende werkwijzen in plaats van een zuurstofhoudend reductiemiddel een zuurstofvrij reductiemiddel toegepast. Hierdoor worden wezenlijk hogere
15 opbrengsten, hogere selektiviteiten en langere gebruikstijden van de katalysator en daardoor ook de mogelijkheid van een op technische schaal uitvoerbare werkwijze voor de bereiding van nitrosobenzeen uit nitrobenzeen verkregen. Inmiddels bleek dat deze werkwijze nog
20 voor verbetering vatbaar is.

In de Duitse octrooiaanvraag 29 33 314 wordt gesteld dat bij de reductie van het nitrobenzeen de toevoeging van kleine hoeveelheden water aan het reaktiemengsel de opbrengst aanzienlijk doet toenemen. Volgens deze werkwijze wordt de reductie uitgevoerd in aanwezigheid
25 van 0,05 tot 4 mol water per mol nitrobenzeen, bij voorkeur in aanwezigheid van 0,1 tot 2 mol water per mol nitrobenzeen. Verrassend was dat onder deze omstandigheden, d.w.z. in afwezigheid van een reformingkatalysator, de toevoeging van water niet alleen de reductie doet verlopen met hoge selektiviteit tot slechts de gewenste
30 trap van het nitrosobenzeen, maar ook een in vergelijking tot de werkwijze volgens de Duitse octrooiaanvraag 27 13 602 hogere reaktiesnelheid geeft.

5 Verrassenderwijze werd nu vastgesteld dat de reductie van het nitroso-benzeen onder bepaalde omstandigheden in afwezigheid van een reductiemiddel verloopt volgens een autoredox- of disproportioneeringsmechanisme waarbij met hoog rendement en grote selektiviteit omzetting in nitrosobenzeen plaatsvindt.

10 De uitvinding bestaat hieruit dat bij een werkwijze van het in de aanhef genoemde bekende type de reactie wordt uitgevoerd in afwezigheid van de hiervoor bekende reductiemiddelen bij een druk tussen 0,01 en 40 bar, eventueel in aanwezigheid van stikstof, kooldioxyde, ammoniak, waterdamp, en edelgas of mengsels van deze gassen. Als katalysatoren komen in aanmerking de reeds bij de bereiding van nitrosobenzeen door reductie van nitrobenzeen met behulp van koolmonoxyde, aldehyden, ketonen, alkoholen of koolwaterstoffen toegepaste bekende metaalkatalysatoren.

15 In dit verband zij verwezen naar de Duitse octrooiaanvraag 1 810 828, het Britse octrooischrift 1 322 531, de Nederlandse octrooiaanvraag 7 005 588, de Britse octrooischriften 1 251 836 en 1 251 844, de Japanse octrooischriften 4 731 937 en 9 126 633 en de Duitse octrooiaanvraag 2 346 388.

20 Bij voorkeur worden als katalysator de bekende mangaanoxyde- loodoxydekatalysatoren toegepast. Deze katalysatoren bestaan uit een op een geschikt dragermateriaal zoals puimsteen, aluminiumoxyde, actieve kool, asbest, baksteen of kiezelgoer aangebracht mengsel van mangaanoxyde en loodoxyde. De atoomverhouding mangaan/lood ligt tussen 20:1 en 2:1. Bij voorkeur worden katalysatoren toegepast die
25 mangaan en lood in een verhouding van twee atomen mangaan tot een atoom lood bevatten. Met betrekking tot de bereiding van deze bij de werkwijze volgens de uitvinding toe te passen katalysatoren zij verwezen naar de volgende werkwijzen:

30 a) een mogelijkheid tot bereiding van de katalysatoren bestaat hierin dat de oxyden gelijktijdig uit oplossingen van de metalen op het dragermateriaal worden geprecipiteerd. Een voorbeeld hiervan is het uitvoeringsvoorbeeld 13 van de Duitse octrooiaanvraag 1 810 828, volgens welke aan een suspensie van het dragermateriaal

8005260

-in dit geval aktieve kool- in een waterige oplossing van lood- en mangaannitraat natriumhydroxyde wordt toegevoegd en het precipitaat meerdere malen wordt gedekanteerd en gewassen en tenslotte wordt gedroogd. Als nader voorbeeld voor deze werkwijze dient te worden vermeld uitvoeringsvoorbeeld 14 van de Duitse octrooiaanvraag 19 01 202.

b) Een verdere werkwijze voor de bereiding van de katalysatoren bestaat hierin dat een innig mengsel van het dragermateriaal met mangaan- en loodhydroxyden, -carbonaten of -nitraten of met thermisch instabiele organische mangaan- en loodzouten zoals formiaten, acetaten of oxalaten op de ontledingstemperatuur van de metaalzouten wordt verhit. Een illustratie hiervoor vormt het uitvoeringsvoorbeeld 1 van de Duitse octrooiaanvraag 23 46 388, volgens welke puimsteenkorrels met een mengsel van mangaan- en loodnitraat worden geïmpregneerd en ter vorming van de oxyden op 400°C worden verhit. Het spreekt vanzelf dat ook mengsels van hydroxyden, carbonaten of nitraten met de thermisch instabiele organische zouten worden gemengd.

c) Volgens nog een andere werkwijze wordt kaliumpermanganaat in waterig alkalihydroxyde opgelost, met het dragermateriaal gedispergeerd en vervolgens met formaldehyde, acetaldehyde, methanol, ethanol of glucose gereduceerd. De hierbij verkregen massa wordt dan door wassen alkalivrij gemaakt en met een in water oplosbaar loodzout behandeld. Een en ander wordt uitgelegd aan de hand van uitvoeringsvoorbeeld 2/1 van de Duitse octrooiaanvraag 2346 388 en uitvoeringsvoorbeeld 1 van het Duitse octrooischrift 1259 504.

d) Weer een andere werkwijze voor de bereiding van de volgens de uitvinding toe te passen katalysatoren bestaat hierin dat het mangaancarbonaat, dat vooraf met een oplossing van loodnitraat of loodacetaat in de gewenste mangaan/lood-verhouding is geïmpregneerd, op ongeveer 400°C wordt verhit. In dit verband kan worden verwezen naar uitvoeringsvoorbeeld 2/2 van de Duitse octrooiaanvraag 2346 388.

8005260

5 e) Verder zij nog verwezen naar een in voorbeeld 5 van het Duitse octrooischrift 1259 504 beschreven werkwijze. Volgens deze werkwijze wordt een nog vrij alkali bevattend neerslag van mangaanoxyde, dat is verkregen door behandeling van een mangaanzout met alkalihydroxyde in aanwezigheid van een oxydatiemiddel zoals zuurstof of hypochloriet, in water gesuspenderd en zo lang met de oplossing van een loodzout gedigereerd tot de uitwisseling van alkali tegen lood is beëindigd.

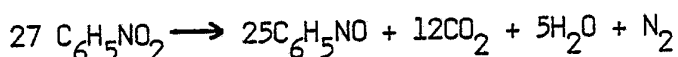
10 f) Tenslotte zij nog verwezen naar de in het Britse octrooischrift 1322 531 beschreven werkwijze, volgens welke ontleding langs thermische weg eerst een laag loodoxyde en vervolgens een laag mangaanoxyde wordt afgescheiden op een dragermateriaal.

15 Zowel de aktiviteit als de selektiviteit van de volgens de uitvinding toe te passen katalysatoren, evenals de tijd na welke regeneratie hiervan dient plaats te vinden, kunnen door een voorbehandeling met koolwaterstof of waterstof wezenlijk worden verhoogd. Als koolwaterstof komen de in de Duitse octrooiaanvraag 27 13 602 als reductiemiddel genoemde verbindingen in aanmerking, zoals bv. methaan, hexaan, een benzinefraktie C_4 tot C_8 , ethyleen, propyleen, 20 cyclohexaan, benzeen, toluen, ethylbenzeen, isopropylbenzeen, p-xyleen of naftaline. De voorbehandeling wordt bij 300 tot 400°C uitgevoerd en kan 0,5 tot 10 uur duren.

25 De werkwijze volgens de uitvinding wordt bij temperaturen van 250 tot 450°C uitgevoerd, bij voorkeur bij temperaturen van 320 tot 410°C. Hierbij is van groot belang welke katalysator wordt toegepast.

30 Verrassend is dat onder de genoemde bijzondere omstandigheden de reductie van het nitrobenzeen plaats vindt volgens het redox- of disproportioneringsmechanisme. Van 27 mol nitrobenzeen werden 2 mol kwantitatief opgesplitst in water, stikstof en kooldioxyde en 25 mol omgezet in nitrosobenzeen. Opmerkelijk hierbij is dat geen grotere hoeveelheden neven- of splijtprodukten ontstaan. De reactie kan op de volgende manier worden weergegeven.

8005260



Zij vindt derhalve plaats in afwezigheid van een op zichzelf bekend reductiemiddel zoals koolmonoxyde, aldehyden, ketonen, alkoholen of koolwaterstoffen.

5 Volgens een van beide varianten van de werkwijze volgens de uitvin-
ding vindt de reactie plaats in aanwezigheid van stikstof, kooldio-
xyde, ammoniak, waterdamp of een van de edelgassen zoals bv. helium,
neon of argon. Ook kunnen mengsels van genoemde gassen, b.v. helium-
10 of neonghoudende stikstof of mengsels van stikstof en kooldioxyde,
van stikstof en waterdamp en van kooldioxyde en waterdamp worden
toegepast. Deze gassen resp. gasmengsels zijn zowel ten opzichte van
nitro- en nitrosobenzeen als ten opzichte van het katalysatorsysteem
inert. In het algemeen vindt deze variant bij atmosferische druk,
d.w.z. in de gasfase, plaats. Om redenen van technische aard biedt
15 het vaak voordeel bij een iets hogere druk te werken, bv. tot 1,5
bar. Ook is het mogelijk de omzetting onder een hogere druk tot 10
bar, d.w.z. in de vloeistoffase, te doen plaats vinden.
Volgens een variant van de werkwijze volgens de uitvinding vindt de
reactie plaats in afwezigheid van de bovenvermelde inerte gassen. In
20 dit geval wordt aan de reactiezone alleen nitrobenzeen toegevoerd.

De door de uitvinding voorziene reductie van het nitrobenzeen
volgens het autoredoxdisproportioneringsmechanisme vindt plaats
langs exotherme weg. Om de gewenste reaktietemperatuur te handhaven
is het hierbij noodzakelijk de overtollige reaktiewarmte zo snel
25 mogelijk uit het reaktiemengsel af te voeren. Om verdere reactie van
het nitrobenzeen te voorkomen, worden zo kort mogelijke reactie-
tijden aangehouden. Warmteafvoer en reaktieduur worden door de keuze
van de juiste procesomstandigheden geregeld. De omzetting in afwe-
zigheid van de genoemde inerte gassen vindt bij voorkeur plaats bij
30 verminderde druk, in het bijzonder tussen 0,01 en 0,5 bar. In dit
geval is het nitrobenzeen in het reaktiemengsel zodanig verdund dat
de vrijkomende reaktiewarmte zonder kostbare apparatuur kan worden
afgevoerd en de reaktietijden kort genoeg zijn om de gewenste
selektiviteit bij de omzetting van nitrobenzeen in nitrosobenzeen te
35 waarborgen.

Bij de omzetting in aanwezigheid van een of meer van de genoemde inerte gassen vindt de omzetting bij voorkeur plaats bij een druk tussen 0,5 en 5 bar. De hoeveelheid toe te passen inert gas is niet kritisch. Zij wordt zo gekozen dat ook bij deze variant van de werkwijze volgens de uitvinding de partiële druk van het nitrobenzeen niet te hoog is, zodat ook hier de voor een snelle warmteafvoer en een korte reaktieduur gewenste verdunning van het reaktiemengsel gewaarborgd is. Bij toepassing van dergelijke mengsels van nitrobenzeen en een of meer van de genoemde inerte gassen bedraagt de partiële druk van het nitrobenzeen bij voorkeur eveneens 0,01 tot 0,5 bar.

De werkwijze volgens de uitvinding kan zowel kontinu als diskontinu worden uitgevoerd. Bij de voor de technische toepassing van de werkwijze in aanmerking komende continue uitvoeringswijze wordt het nitrobenzeen bijvoorbeeld in verdampte toestand en eventueel na te zijn voorverwarmd en gemengd met de inerte gassen of dampen onder de aangegeven omstandigheden van temperatuur en druk met de katalysator in aanraking gebracht.

Dit kan met voordeel plaats vinden door het reaktiegas in een buisreaktor over of door een katalysatorbed te leiden. De stromingssnelheid van de gassen wordt aan de gewenste contacttijden aangepast. Om de verdere reactie van het nitrosobenzeen zoveel mogelijk te verhinderen worden zo kort mogelijke reaktietijden en daardoor vooral bij toepassing van de wervelbedtechniek hoge stromingssnelheden toegepast. In het algemeen liggen de contacttijden tussen 5 en 40 seconden, bij voorkeur tussen 1 en 10 seconden.

De opwerking van het reaktiemengsel vindt op eenvoudige wijze plaats door afschrikken van het reaktiemengsel na het passeren van de katalysator. Het nitrosobenzeen kan door gefractioneerde destillatie van bijprodukten zoals aniline, azo- en azoxybenzeen evenals niet omgezet nitrobenzeen worden ontdaan. Bij toepassing van waterdamp, scheidt zich water als vloeistoffase af. Dit kan op eenvoudige wijze plaats vinden, waarna het water weer onmiddellijk aan de reaktor kan worden toegevoerd. Niet omgezet nitrobenzeen evenals eventueel inert gas kunnen worden gerecycleerd.

8005260

Bij toepassing van de uitvoeringsvorm volgens welke de katalysator alvorens in aanraking te komen met het nitrobenzeen aan een voorbehandeling wordt onderworpen, wordt met voordeel zodanig te werk gegaan dat de katalysator na gedroogd te zijn in de reaktor wordt gebracht en daar gedurende ongeveer 2 uur onder uitsluiting van lucht bij ongeveer 400°C met een koolwaterstof of met waterstof wordt behandeld, waarna geleidelijk het eventueel met het inerte gas gemengde nitrobenzeen wordt toegevoerd. Een na wekenlang gebruik geleidelijk aan optredende aktiviteitsvermindering van de katalysator kan gemakkelijk ongedaan worden gemaakt door tijdens het in bedrijf zijn van de reaktor onder handhaving van de reaktietemperatuur de nitrobenzeentoevoer tijdelijk stop te zetten en de katalysator dan gedurende enige uren met een koolwaterstof of waterstof te spoelen. De werkwijze volgens de uitvinding biedt ten opzichte van de bekende werkwijze voor de bereiding van nitrosobenzeen belangrijke voordelen.

Bij toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding zijn geen reductiemiddelen en hulpstoffen vereist. Dit maakt de werkwijze economisch interessant en vereenvoudigt aanmerkelijk de uitvoering van het proces en de opwerking van het reaktiemengsel. De variant van de werkwijze volgens de uitvinding waarbij de reductie plaats vindt in aanwezigheid van een inert gas biedt eveneens voordelen ten opzichte van de bekende werkwijze omdat geen reductiemiddel nodig is en er dus ook geen reactieprodukten hiervan worden gevormd, die dan weer moeten worden afgescheiden. De uitvinding zal nu worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden.

Het spreekt vanzelf dat dit uitvoeringsvoorbeelden zijn waartoe de uitvinding niet is beperkt.

Voorbeeld I (katalysatorbereiding 1)

Puimsteen, dat verkleind was tot een gemiddelde diameter van ongeveer 1 mm, werd gebruikt als dragermateriaal. Dit werd gedrenkt in een waterige oplossing van een mengsel van lood- en mangaannitraat ($\text{Pb/Mn} = 1/2 \text{ mol/mol}$) en vervolgens in vacuo gedroogd bij 500°C in een rotatieverdamer.

8005260

De katalysator werd vervolgens gedurende ongeveer 2 uur behandeld onder toetreding van lucht bij 400°C, waarna hij in het reactieproces werd ingezet.

Voorbeeld II (katalysatorbereiding 2)

5 De bereiding geschiedde op dezelfde wijze als in voorbeeld I. Na droging in de rotatieverdamer werd de katalysator echter direkt in de reaktor gebracht en daar gedurende 2 uur bij ongeveer 400°C behandeld met methaan. Er werd met de grootste zorgvuldigheid op toe-
10 gezien dat daarbij geen lucht kon toetreden. Daarna werd het methaan door nitrobenzeen vervangen en de reaktor in bedrijf gesteld.

Voorbeeld III (katalysatorbereiding 3)

Als dragermateriaal werden "pellets" van α -aluminiumoxyde toegepast met een diameter van 0,8 tot 1,2 mm. Deze werden gedrenkt in een waterige oplossing van een mengsel van lood en mangaannitraat (mol
15 verhouding Pb/Mn = 1 : 2) en vervolgens in vacuo bij 120°C gedroogd. Vervolgens werd de katalysator in de reaktor gebracht en daar gedurende 2 uur behandeld met methaan.

Voorbeeld IV (katalysatorbereiding 4)

"Pellets" van siliciumdioxyde met een diameter van 0,8 tot 1,2 mm
20 werden gedrenkt in een waterige oplossing van een mengsel van lood- en mangaannitraat (mol verhouding Pb/Mn = 1 : 2) en in vacuo bij 100°C gedroogd. Vervolgens werd de katalysator in de reaktor gebracht en daar gedurende 2 uur bij 380°C behandeld met stikstof.

Voorbeelden V - X

25 Door een ongeveer 50 cm lange glazen buis met een inwendige diameter van 1 cm, waarin zich 16 cm³ van een vers bereide Pb/Mn-katalysator (bereid volgens voorbeeld I) in de vorm van "pellets" met een diameter van 1 mm bevond, werd kontinu een op 396°C voorverhit mengsel van nitrobenzeen en stikstof geleid.

8005260

Het debiet bedroeg 27 g/uur (0,22 mol) nitrobenzeen en 45 Nl/uur stikstof. Na verlaten van de reaktiebuis die door elektrische verwarming praktisch over de gehele lengte op 396°C werd gehouden, werd het reaktiemengsel indirect tot 250°C gekoeld en werden de weinig vluchtige bestanddelen afgescheiden. De in het resterende gas nog aanwezige hoeveelheden weinig vluchtige verbindingen werden vervolgens voorbij de koeler in een met dioxaan gevulde wasser geabsorbeerd.

Onder deze omstandigheden werd 17% van het nitrobenzeen omgezet, waarbij nitrosobenzeen met een selektiviteit van 89% werd verkregen. De rest van de oplossing bestond uit azobenzeen, azoxybenzeen en aniline. De reaktor werd kontinu gedurende in totaal 10 uur in bedrijf gehouden zonder dat een vermindering van de aktiviteit van de katalysator kon worden vastgesteld., Bij de gaschromatografische analyse van het resterende gas konden naast stikstof slechts kooldioxide, water en sporen van nitrosobenzeen en nitrobenzeen worden gevonden. In de onderstaande tabel zijn de opbrengst en de selektiviteit als funktie van de reaktietijd aangegeven.

Voorbeeld	reaktietijd	temp. °C	omzetting mol%	nitroso- benzeen mol %	selektiviteit mol % (nitrosobenzeen)	aniline mol %	azobenzeen mol %	azoxy- benzeen mol %
V	1	395	17,4	15,49	89,0	0,32	0,28	0,51
VI	2	395	17,22	15,39	89,4	0,22	0,15	0,36
VII	3	395	17,7	15,7	88,7	0,28	0,18	0,41
VIII	5	395	17,95	15,8	88,0	0,33	0,17	0,46
IX	7,5	390	17,05	15,24	89,4	0,18	0,12	0,34
X	10	398	18,0	15,98	88,8	0,26	0,20	0,41

Voorbeelden XI - XVII

In dezelfde proefinstallatie als bij de voorbeelden V-X werd 15 g van een vers bereide lood-mangaankatalysator (katalysatorbereiding 2) in de vorm van korrels met een diameter van 1 mm gebracht en werd een op 325°C verhit mengsel van nitrobenzeen en kooldioxide kontinu door de reaktor geleid.

8005260

Het debiet bedroeg 27 g/uur (0,22 mol) nitrobenzeen en 40 Nl/uur kooldioxyde. De opwerking geschiedde op soortgelijke wijze als in de voorbeelden V-X.

In de onderstaande tabel worden de opbrengst en de selektiviteit als
5 funktie van de reaktietijd aangegeven.

Voorbeeld	reaktietijd	temp. °C	omzetting mol%	nitroso- benzeen mol %	selektiviteit mol % (nitrosobenzeen)	aniline mol %	azobenzeen mol %	azoxy- benzeen mol %
XI	1	325	12,58	11,01	87,5	0,37	0,27	< 0,1
XII	2	325	11,78	10,27	87,18	0,40	0,24	< 0,1
XIII	3	325	12,62	11,18	88,59	0,27	0,25	< 0,1
XIV	4	328	14,72	12,99	88,25	0,41	0,24	< 0,1
XV	5	325	13,88	12,23	88,11	0,32	0,23	< 0,1
XVI	6	325	13,76	12,15	88,30	0,18	0,23	< 0,1
XVII	7	328	14,35	12,56	87,53	0,33	0,23	0,16

Voorbeelden XVIII - XXII

In dezelfde proefinstallatie als in de voorbeelden XI-XVII werden
10 onder overigens gelijke omstandigheden 27 g/uur (0,22 mol)
nitrobenzeen en een mengsel van 13,33 Nl/uur stikstof en 26,66
Nl/uur kooldioxyde bij 325°C kontinu omgezet. In de onderstaande
tabel zijn de opbrengst en de selektiviteit als funktie van de
reaktietijd aangegeven. Uit deze tabel blijkt dat de opbrengst en de
selektiviteit slechts afhankelijk zijn van de hoeveelheid, maar niet
15 van de soort inert gas volgens de uitvinding (de totale hoeveelheid
van de beide inerte gassen komt overeen met die van de voorbeelden
XI-XVII).

Voorbeeld	reaktietijd	temp. °C	omzetting mol%	nitroso- benzeen mol %	selektiviteit mol % (nitrosobenzeen)	aniline mol %	azobenzeen mol %	azoxy- benzeen mol %
XVIII	1	325	11,74	10,32	87,90	0,34	0,29	< 0,1
XIX	2	335	13,07	11,49	87,91	0,36	0,25	< 0,1
XX	3	335	13,83	11,93	86,26	0,41	0,29	0,19
XXI	4	325	12,74	10,99	86,26	0,35	0,28	0,18
XXII	5	330	13,06	11,19	85,68	0,32	0,32	0,21

Voorbeelden XXIII - XXVIII

Op soortgelijke wijze als in voorbeelden V - X werd een 50 cm lange metalen buis met een inwendige diameter van 30 mm gevuld met 45 g van een vers bereide Pb/Mn-katalysator (katalysatorbereiding 3) in de vorm van "pellets" met een diameter van 0,8 mm. Het geheel werd verhit op 335°C, waarna kontinu een op dezelfde temperatuur voorverhit mengsel van nitrobenzeen en helium door de reaktor werd geleid. Het debiet bedroeg 27 g/uur (0,22 mol) nitrobenzeen en 40 Nl/uur helium. In de onderstaande tabel zijn de opbrengst en de selektiviteit eveneens als functie van de reaktietijd aangegeven.

Voorbeeld	reaktietijd	temp. °C	omzetting mol %	nitroso- benzeen mol %	selektiviteit mol % (nitrosobenzeen)	aniline mol %	azobenzeen mol %	azoxy- benzeen mol %
XXIII	1	335	13,28	11,55	86,97	0,28	0,28	0,22
XXIV	2	335	12,57	10,85	86,32	0,29	0,27	0,22
XXV	3	335	12,40	10,71	86,37	0,34	0,26	0,17
XXVI	4	335	13,05	11,32	86,74	0,32	0,25	0,20
XXVII	5	335	12,66	10,81	85,39	0,46	0,27	0,18
XXVIII	6	335	12,11	10,67	88,11	0,32	0,22	<0,1

Voorbeelden XXIX - XXXIII

Op soortgelijke wijze als in de voorbeelden XXIII-XXVIII werd 45 g van een vers bereide Pb/Mn-katalysator (katalysatorbereiding 4) in de vorm van "pellets" met een diameter van 1 mm op 335°C verhit en werd kontinu een op dezelfde temperatuur voorverhit gasmengsel van nitrobenzeen en ammoniak door de reaktor geleid. Het debiet bedroeg 27 g/uur (0,22 mol) nitrobenzeen en 40 Nl/uur (1,79 mol/uur) ammoniak. De opwerking vond plaats op soortgelijke wijze als in de voorbeelden V-X. In de onderstaande tabel zijn de opbrengst en de selektiviteit als functie van de reaktietijd aangegeven.

8005260

Voorbeeld	reaktietijd	temp. °C	omzetting mol%	nitroso- benzeen mol %	selektiviteit mol % (nitrosobenzeen)	aniline mol %	azobenzeen mol %	azoxy- benzeen mol %
XXIX	1	335	11,99	10,7	89,24	0,4	<0,1	<0,1
XXX	2	335	11,45	10,3	89,96	0,3	<0,1	<0,1
XXXI	3	335	10,80	9,7	89,81	0,3	<0,1	<0,1
XXXII	4	335	8,96	8,1	90,40	0,2	<0,1	<0,1
XXXIII	5	335	8,75	7,9	90,28	0,2	<0,1	<0,1

Voorbeelden XXXIV - XXXVIII

Op soortgelijke wijze als in de voorbeelden V-X werd 13,6 g van een vers bereide Pb/Mn-katalysator (katalysatorbereiding 1) in de vorm van "pellets" met de diameter van 1 mm op 337°C verhit en werd via een verdamer een op dezelfde temperatuur voorverwarmd gasmengsel van nitrobenzeen en waterdamp door de reaktor geleid. Het debiet bedroeg 27 g/uur (0,22 mol) nitrobenzeen en 2,2 mol/uur waterdamp. Het gasvormige reaktiemengsel werd na het verlaten van de reaktiezone in een koeler gekondenseerd en langs gaschromatografische weg geanalyseerd. In de onderstaande tabel zijn de opbrengst en de selektiviteit als functie van de reaktietijd aangegeven.

Voorbeeld	reaktietijd	temp. °C	omzetting mol%	nitroso- benzeen mol %	selektiviteit mol % (nitrosobenzeen)	aniline mol %	azobenzeen mol %	azoxy- benzeen mol %
XXXIV	1	337	18,14	15,8	87,10	0,8	<0,1	<0,1
XXXV	2	337	20,52	17,1	83,33	1,0	0,2	0,6
XXXVI	3	339	20,95	17,9	85,44	1,1	0,3	<0,1
XXXVII	4	332	23,76	19,7	82,91	1,4	0,3	0,5
XXXVIII	5	340	24,84	21,1	84,94	1,3	0,3	0,3

8005260

Voorbeelden XXXIX - XLII

5 In een reaktor van vanadiumstaal met een lengte van 465 cm en een
inwendige diameter van 33,5 mm werd 350 cm³ van de vers bereide
Pb/Mn-katalysator (katalysatorbereiding 2) gebracht en op 340°C
10 verhit. Vervolgens werd via een verdamper bij dezelfde temperatuur
136 g/uur (1,1 mol) nitrobenzeen en 80 g/uur (4,4 mol) water toege-
voegd. Tegelijkertijd werd met behulp van een circulatiepomp 500
l/uur gas in de reaktor teruggeleid. Via een mengventiel werd konti-
10 nu 40 Nl/uur kooldioxyde toegevoerd, waarbij de te circuleren hoe-
veelheid door het afvoeren van eveneens 40 Nl/uur kooldioxyde kon-
stant werd gehouden. Het gasvormige reaktiemengsel werd in een
koeler gekondenseerd en kontinu afgevoerd. Hierbij vormden zich een
waterige en een organische fase, die gaschromatografisch werden
15 onderzocht op hun gehalte aan nitro/nitrosobenzeen, aniline, azo- en
azoxybenzeen. In de onderstaande tabel zijn de opbrengst en de
selektiviteit als functie van de reaktietijd aangegeven.

Voorbeeld	reaktietijd	temp. °C	omzetting mol%	nitroso- benzeen mol %	selektiviteit mol % (nitrosobenzeen)	aniline mol %	azobenzeen mol %	azoxy- benzeen mol %
XXXIX	1	340	29,48	23,4	79,37	2,2	0,6	1,1
XL	2	338	20,78	23,8	77,32	2,4	0,7	1,6
XLI	3	341	32,40	25,6	79,01	2,3	0,7	1,4
XLII	4	342	33,26	26,1	28,47	2,6	0,7	1,4

Voorbeeld XLIII

20 De in de voorbeelden XXIII - XXVIII beschreven proefinstallatie werd
gevuld met 45 g van een vers bereide Pb/Mn-katalysator in de vorm
van "pellets" met een diameter van 1,2 mm (katalysatorbereiding 4).
Na verhitting op 366°C werd vervolgens onder een druk van 0,1 bar
een op de reaktietemperatuur voorverhitte nitrobenzeendamp (330°C)
door de reaktor geleid.

8005260

Na verlaten van de reaktor werd het reaktiemengsel door middel van een waterkoeler afgeschrikt, waarna de nog vluchtige bestanddelen door middel van een aantal in een rij geschakelde koelers, die gevuld waren met koolzuursneeuw, werden afgescheiden. De analyse geschiedde ook nu langs gaschromatografische weg. Hierbij werd vastgesteld dat bij een debiet van 13,5 g/uur (0,11 mol) nitrobenzeen, 59% van het ingezette nitrobenzeen was omgezet, terwijl aan opbrengsten 44,8% nitrobenzeen, 1,57% aniline, 2,93% azobenzeen en 0,5% azoxybenzeen werden verkregen.

10 Voorbeeld XLIV

In dezelfde proefinstallatie als in voorbeeld XLIII, waarin zich ook dezelfde hoeveelheid van dezelfde katalysator bevond, werd onder overigens ook gelijke omstandigheden een op 335°C verhit mengsel van nitrobenzeen en helium kontinu bij een druk van 3 bar omgezet. Het debiet bedroeg 54 g/uur (0,44 mol) nitrobenzeen en 120 Nl/uur helium. De opwerking geschiedde op dezelfde wijze als in de voorgaande voorbeelden. Een gaschromatografische analyse na 1 uur bedrijf toonde de volgende samenstelling van het reaktiemengsel:

	nitrobenzeen	15,1 mol %
20	aniline	0,3 mol %
	azobenzeen	<0,1 mol %
	azoxybenzeen	<0,1 mol %

De omzetting bedroeg 16,2%.

Voorbeeld XLV

25 De in de voorbeelden XXIII-XXVIII beschreven proefinstallatie werd gevuld met 45 g van een vers bereide Pb/Mn-katalysator in de vorm van "pellets" met een diameter van 1,2 mm (katalysatorbereiding 4). Het geheel werd verhit op 345°C, waarna een op de reaktietemperatuur voorverhitte nitrobenzeendamp (330°C) onder een druk van 0,5 bar door de reaktor werd geleid.

30

8005260

5 Na verlaten van de reaktor werd het reaktiemengsel door middel van een waterkoeler afgeschrikt, waarna de nog vluchtige bestanddelen door middel van een aantal in rij geschakelde koelers, die waren gevuld met koolzuursneeuw, werden afgescheiden. De analyse geschiedde ook hier langs gaschromatografische weg. Hierbij werd vastgesteld dat bij een debiet van 13,5 g/uur (0,11 mol) nitrobenzeen, 52% van het ingezette nitrobenzeen was omgezet, terwijl aan opbrengsten 36,4% nitroso- benzeen, 1,5% aniline, 2,75% azobenzeen en 0,6% azoxybenzeen werden verkregen.

8005260

CONCLUSIES

- 5 1. Werkwijze voor de bereiding van nitrosobenzeen uit nitrobenzeen in aanwezigheid van een katalysator bij een temperatuur tussen 250 en 450°C, met het kenmerk dat de reactie plaatsvindt in afwezigheid van een reductiemiddel bij een druk tussen 0,01 en 40 bar, eventueel in aanwezigheid van stikstof, kooldioxyde, ammoniak, waterdamp, een edelgas of mengsels van deze gassen.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat de reactie plaatsvindt in afwezigheid van de genoemde gassen bij een partiële druk van het nitrobenzeen tussen 0,01 en 0,5 bar.
- 10 3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat de reactie plaatsvindt in aanwezigheid van een of meer van de genoemde gassen bij een partiële druk van het nitrobenzeen tussen 0,01 en 0,5 bar.

8005260