



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 0152 065

Int.Cl.³

3(51) B 01 J 23/74

C 07 C 85/11

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP B 01 J/ 222 658 (22) 16.07.80 (44) 18.11.81

- (71) VEB LEUNA-WERKE „WALTER ULBRICHT“, LEUNA, DD
(72) LAMBRECHT, WOLFGANG, DR., DIPL.-CHEM.; KIESER, HARTMUT, DIPL.-CHEM.;
THAETNER, RICHARD, DR., DIPL.-CHEM.; DUEMKE, DIETER, DIPL.-CHEM.; DD;
OHL, KLAUS; WYGODA, SIEGFRIED; IHLE, WOLFGANG, DIPL.-CHEM.; SCHIMMANG, GERD; DD;
(73) siehe (72)
(74) VEB LEUNA-WERKE „WALTER ULBRICHT“, 4220 LEUNA 3, FOIP, 4220 LEUNA 3

(54) VERFAHREN ZUR HYDRIERUNG VON NITROAROMATEN MIT RUEHRSTABILEN
SUSPENSIONSKATALYSATOREN

(57) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Hydrierung von Nitroaromaten in der Sumpffphase bei Temperaturen von 353 bis 413 K und Druucken von $5 \cdot 10^5$ bis $5 \cdot 10^6$ Pa. Dabei wird ein ruehrstabiler Suspensionskatalysator eingesetzt, der bei Belastung mit disziplerter Energie von 100 W/l nach 10 Stunden Ruehrzeit noch mehr als 90 Ma.-% der eingesetzten Katalysatormenge mit einer Korngroesse ueber $32 \mu\text{m}$ aufweist, wenn von einer Kornfraktion von 32 bis $125 \mu\text{m}$ ausgegangen wird. Der Katalysator besitzt ein Ni : SiO_2 Verhaeltnis von 4 bis 5,5 : 1. Durch die Verwendung des neuen Katalysators wird ein ueberraschend geringer Katalysatorverbrauch erreicht.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, 16. 5. 1980
Dr.L/Te

LP 7940

Titel der Erfindung

Verfahren zur Hydrierung von Nitroaromaten mit rührstabilen
Suspensionskatalysatoren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von aromatischen Nitroverbindungen in der Flüssigphase unter Verwendung eines rührstabilen Suspensionskatalysators, der Nickel und Kieselsäure enthält.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Hydrierung von aromatischen Nitroverbindungen ist eine Vielzahl von Verfahren entwickelt worden. Diese katalytischen Verfahren arbeiten üblicherweise bei Temperaturen von 353 bis 500 K und Drücken von $5 \cdot 10^5$ bis $5 \cdot 10^6$ Pa unter Zusatz von Lösungsmitteln wie Wasser, Alkohole, Kohlenwasserstoffe oder bereits hydriertes Produkt.

Bei Verfahren mit fest angeordneten Katalysatorformlingen wird die Hydrierung gewöhnlich kontinuierlich durchgeführt (DE-OS 2 106 644, DE-OS 2 519 838, DE-AS 2 214 056). Jedoch bestehen bei diesen Verfahren große Schwierigkeiten hinsichtlich der Stoff- und Wärmeübertragung am Katalysator. Die stark exotherme Hydrierreaktion macht komplizierte Einbauten für die Ableitung der Reaktionswärme vom Katalysator und die Verbesserung des Stoffaustausches notwendig (DE-AS 2 135 154; z. B. Rührscheiben, die an vibrierenden Achsen befestigt sind, DE-AS 1 262 828). Neben dem hohen apparativen Aufwand sind diese Verfahren auch deshalb ungünstig, weil bei der auftretenden mechanischen Belastung die Katalysatorformlinge zerkleinert werden und die Apparate deshalb oft zur Reinigung und zum Kontaktwechsel außer Betrieb genommen werden müssen.

Die Nutzung von feinverteiltem Katalysator in der Sumpfphase führt zu einem geringeren Katalysatorverbrauch als bei den Verfahren mit festem Katalysatorbett (DE-AS 1 227 476, DE-OS 2 456 308). Die Wärmeabführung und der Stoffaustausch ist unter diesen Verfahrensbedingungen ebenfalls einfacher zu gestalten. Während der Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit dem suspendierten Katalysator heftig gerührt. Zur Abtrennung des Katalysators müssen diese Verfahren diskontinuierlich durchgeführt werden. Während des Rührens werden bei den bekannten Verfahren jedoch die eingesetzten Katalysatoren infolge der mechanischen Belastung stark zerkleinert, so daß sich die feinen Katalysatoranteile schlecht vom Reaktionsprodukt abtrennen lassen. Dadurch entstehen Schwierigkeiten bei der Weiterverarbeitung der Reaktionsprodukte und natürlich auch beträchtliche Katalysatorverluste. Ein weiterer Nachteil der bekannten diskontinuierlichen Sumpfphasenprozesse mit suspendiertem Katalysator besteht aber auch darin, daß der ständig notwendige Chargenwechsel die reine Betriebszeit der Anlagen stark herabsetzt.

In letzter Zeit wurden deshalb Verfahren zur kontinuierlichen Reaktionsführung der Sumpffphasenhydrierung entwickelt. So wird beim Einsatz eines sogenannten Schleifenreaktors das Reaktionsgemisch umgepumpt und durch eine Düse wieder in das Reaktionsgefäß gesprüht (Firmenschrift der Firma Buss AG, Basel/Schweiz). Andere kontinuierliche Hydrierverfahren arbeiten mit einer Rührkesselkaskade (DE-AS 1 518 080). Auch bei diesen Verfahren treten jedoch große Katalysatorverluste infolge ihrer mechanischen Zerkleinerung auf. Nachteiligerweise läßt sich bei den diskontinuierlichen Verfahren der feinteilige Katalysator schlecht vom Hydrierprodukt abtrennen und verursacht Störungen bei der Weiterverarbeitung der Produkte.

Eine besonders günstige Verfahrensvariante der kontinuierlichen Hydrierung ist das Verfahren mit einem Kreislauf des Reaktionsgemisches zwischen dem Reaktor mit intensiver Rührung und einem Dekantiergefäß. Bei den bekannten Verfahren (Belg. P. 846 341) werden die dabei eingesetzten Katalysatoren unter der mechanischen Belastung im Reaktor jedoch relativ schnell zu Korngrößen zerkleinert, die im Dekantiergefäß nicht mehr sedimentiert werden können und mit dem Hydrierprodukt aus dem oberen Teil des Dekantiergefäßes zu einem hohen Anteil abgenommen werden müssen. Diese feinen Katalysatoranteile sind noch katalytisch hochaktiv. Sie können jedoch nicht mehr für die Hydrierung genutzt werden. Sie verursachen im Gegenteil erhebliche Probleme bei der Aufarbeitung der Hydrierprodukte. Ein großer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß mit dem Rohprodukt ständig relativ große Mengen an Frischkatalysator in das System gebracht werden müssen. Außerdem neigt der feinteilige Katalysator zu Verfestigungen und Ablagerungen im Röhrensystem. Dadurch werden häufig Betriebsstörungen verursacht.

Die wesentlichen Nachteile der günstigsten bekannten Verfahren zur Hydrierung von Nitroaromaten bestehen also in einem

zu hohem Katalysatorverbrauch und in Verfahrensschwierigkeiten sowohl beim Hydrierprozeß als auch bei den weiteren Verarbeitungsstufen des Reaktionsproduktes.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein für den technischen Einsatz geeignetes, verbessertes Verfahren zur Hydrierung von Nitroaromaten zu finden, das es unter Verwendung eines Katalysators gestattet, mit niedrigem Katalysatorverbrauch störungsfrei aromatische Amine mit guten Verarbeitungseigenschaften herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Hydrierung von Nitroaromaten so durchzuführen, daß die Bildung von feinteiligen Katalysatoranteilen weitgehend herabgesetzt wird und die Abtrennung des Katalysators vom Hydrierprodukt während der Sedimentation soweit geht, daß nur katalytisch inaktiver, vergifteter Katalysator in feinteiliger Form und in geringen Mengen aus dem Reaktionssystem ausgetragen wird. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Hydrierung von Nitroaromaten in der Sumpffphase mit einem Kreislauf des Reaktionsgemisches zwischen Hydrierreaktor und einem Sedimentationsgefäß bei Temperaturen von 353 bis 413 K und Drücken von $5 \cdot 10^5$ bis $5 \cdot 10^6$ Pa gelöst, indem erfindungsgemäß für die Hydrierung ein Ni-SiO₂-Katalysator eingesetzt wird, der bei Belastung mit disziplierter Energie von 100 W/l nach 10 Stunden Rührzeit noch mehr als 90 Ma.-% der eingesetzten Katalysatormenge mit einer Korngröße über 32 µm aufweist, wobei die Katalysatorkonzentration in Äthanol während der Belastung 13 g/l und die Korngrößenverteilung vor der Belastung

10 Ma.-%

32 bis 40 µm

30 Ma.-%	40 bis 63 μm
30 Ma.-%	63 bis 90 μm
30 Ma.-%	90 bis 125 μm

betragen muß.

Der eingesetzte Ni-SiO₂-Katalysator weist vorzugsweise ein Verhältnis Ni : SiO₂ von 4 bis 5,5 : 1 auf.

Der entscheidende Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß der Katalysatorverbrauch wesentlich gesenkt werden kann. Der Einsatz des rührstabilen Katalysators erlaubt es, die Durchmischung im Reaktor sehr intensiv zu gestalten. Dadurch wird ein ungehemmter Stofftransport vom und zum Katalysator ermöglicht. Der rührstabile Katalysator wird in der Suspension wesentlich langsamer zerkleinert als die bei bekannten Verfahren eingesetzten Katalysatoren. Er läßt sich deshalb gut im Dekantiergefäß sedimentieren und in den Reaktor zurückführen. Die Zerkleinerung der Katalysatorkörner und der damit verbundene Austrag aus dem Reaktionssystem erfolgt erst nach einer solch langen Nutzungsdauer, daß die katalytische Aktivität durch die unvermeidbaren Einflüsse von Katalysatorgiften bzw. Ablagerungen weitgehend geschädigt wurde. Die Gesamtmenge an ausgetragenen Katalysator sinkt infolge der mechanischen Festigkeit der Katalysatorteilchen und des dadurch stark verzögerten Abriebs deutlich ab. Dadurch werden die Verarbeitungsprobleme des Hydrierproduktes weitgehend beseitigt. Außerdem hat der ausgetragene Katalysatoranteil eine vergleichsweise große Körnung und ist leicht vom Hydrierprodukt abzutrennen. Auch die von den üblichen Verfahren bekannten Störungen durch Zusammenbacken feinsten Katalysatorteilchen im Rohrsystem werden durch die Vermeidung dieser feinsten Katalysatoranteile bei dem erfindungsgemäßen Verfahren umgangen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Für die Bestimmung der Rührstabilität der Katalysatoren wird von der jeweiligen Katalysatorprobe ein künstliches Kornfraktionsgemisch folgender Zusammensetzung hergestellt:

10 Ma.-%	32 bis 40 μm
30 Ma.-%	40 bis 63 μm
30 Ma.-%	63 bis 90 μm
30 Ma.-%	90 bis 125 μm

19,5 g dieses Gemisches werden in 1,5 l Äthylalkohol mit einer Belastung von 100 W/l disziplierter Energie 10 Stunden gerührt. Maß für die Rührstabilität der Katalysatoren ist der verbleibende Katalysatoranteil mit einer Korngröße über 32 μm .

Folgende Katalysatoren wurden hinsichtlich ihrer Rührstabilität untersucht:

Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren

Katalysator A

Zur Herstellung des Katalysators A werden in ein mit Rührer versehenes V₂A-Gefäß zu einer auf 333 K erwärmten Lösung von 1000 g wasserfreier Soda in 6 l Wasser 114 g Kieselgel (spezifische Oberfläche 150 m²/g - Korngröße < 200 μm) gegeben. Bei einer Fälltemperatur von (333 \pm 2) K wird zu dieser Suspension im Verlaufe einer Stunde eine Lösung von 2400 g Ni(NO₃)₂ · 6H₂O in 2,4 l Wasser zudosiert. Anschließend wird die Fällsuspension innerhalb von 15 Minuten auf 363 K erhitzt und 2 Stunden thermisch nach-behandelt, das Fällprodukt abfiltriert, getrocknet, gemahlen und zu Pillen verformt. Die Katalysatorpil-

len werden bei 723 K mit Wasserstoff reduziert und zur Ermittlung der Rührstabilität gemahlen.

Katalysator B

Zur Herstellung des Katalysators B werden in ein mit Rührer versehenes V₂A-Gefäß zu einer auf 333 K erwärmten Lösung von 1000 g wasserfreier Soda in 6 l Wasser eine Suspension von 86 g Kieselgel (spezifische Oberfläche 600 m²/g, Korngröße < 630 µm) in 160 ml wäßriger Metasilikatlösung, die 180 g SiO₂ je Liter enthält, gegeben. Bei einer Fälltemperatur von (333 ± 2) K wird zu dieser Aufschlämzung im Verlaufe von 45 Minuten eine Lösung von 2400 g Nickelnitrat (Ni(NO₃)₂ · 6H₂O) in 2,4 l Wasser zudosiert. Anschließend wird die Fällsuspension innerhalb von 15 Minuten auf 363 K erwärmt und 2 Stunden thermisch nachbehandelt. Nach beendetem Fällvorgang wird wie bei der Herstellung des Katalysators A verfahren.

Katalysator C

Zur Herstellung des Katalysators C werden in ein mit Rührer versehenes V₂A-Gefäß zu einer Suspension von 2,15 kg Natriumhydrogenkarbonat (NaHCO₂) in 8 l Wasser 72 g Kieselgel (spezifische Oberfläche 150 m²/g, Korngröße < 200 µm) und 75 g Kieselgur (Korngröße < 200 µm) gegeben. Bei einer Fälltemperatur von (333 ± 2) K wird zu dieser Aufschlämzung im Verlaufe einer Stunde eine Lösung von 3600 g Nickelnitrat (Ni(NO₃)₂ · 6H₂O) in 3,6 l Wasser zudosiert. Anschließend wird die Fällsuspension innerhalb von 15 Minuten auf 363 K erwärmt und 2 Stunden thermisch nachbehandelt. Nach beendetem Fällvorgang wird wie bei der Herstellung des Katalysators A verfahren.

Katalysatoren für bekannte Verfahren

Katalysator D

Die Herstellung des Katalysators D erfolgt in bekannter Weise durch Fällung von Nickel auf Kieselgel mit Soda ohne thermische Nachbehandlung der Fällsuspension.

Katalysator E

Die Herstellung des Katalysators E erfolgt in bekannter Weise durch Fällung von Nickel auf Kieselgel und SiO_2 aus Wasserglas mit Soda ohne thermische Nachbehandlung der Fällsuspension.

Katalysator F

Die Herstellung des Katalysators F erfolgt in bekannter Weise durch Fällung von Nickel auf Gemische aus Kieselgel und Kieselgur mit Natriumhydrogenkarbonat ohne thermische Nachbehandlung der Fällsuspension.

Tabelle 1 zeigt die unterschiedliche Rührstabilität der Katalysatoren.

Tabelle 1

Katalysator	Rührstabilität (Ma.-%)
A (Katalysator für das erfindungsgemäße Verfahren)	92
B - " -	92
C - " -	90
D (Katalysator für bekannte Verfahren)	80
E - " -	78
F - " -	75

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Katalysatoren zeigen deutlich höhere Rührstabilität.

Beispiel 2

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde durch folgende Versuchsdurchführung simuliert:

In einem Rührautoklaven wurde Nitrobenzol unter Verwendung von Katalysator mit einer Korngröße unter $32\ \mu\text{m}$ hydriert. Der Katalysator wurde vor dem Einsatz wie folgt vorbereitet:

Nach Suspension des reduzierten Katalysators in einem Gemisch von 50 % Anilin, 30 % Äthanol und 20 % Wasser wurde die Mischung in ein Gefäß bis zu einer Höhe von 20 cm gefüllt. Die homogenisierte Suspension wurde 60 Minuten ruhig stehen gelassen und anschließend der nichtsedimentierte Katalysatoranteil im oberen Teil des Gefäßes durch vorsichtiges Absaugen von oben bis zu einer Restfüllhöhe von 10 cm im Sedimentationsgefäß abgenommen.

Der im unteren Teil des Sedimentationsbehälters verbliebene, teilweise sedimentierte Katalysator wurde nach Homogenisierung des Gemisches für die Hydrierung eingesetzt (Ausgangskatalysator).

Die Hydrierung wurde bei folgenden Bedingungen durchgeführt:

Temperatur:	368 K
Druck:	$1,6 \cdot 10^6$ Pa

Zusammensetzung der Flüssigphase

50 % Anilin
30 % Äthanol
20 % Wasser

Anfangskonzentration an Nitrobenzol 0,02 mol/l
Katalysatorkonzentration 0,8 g/l

Der Ablauf der Hydrierung wurde durch die Druckabnahme im Autoklaven verfolgt. Unter diesen Bedingungen wurde ein Umsatz des Nitrobenzöls zu Anilin von 99,3 bis 99,5 % erreicht. Nach jeweils beendetem Hydrierzyklus wurde die Reaktionssuspension nach Homogenisierung in einem Gefäß mit einer Füllhöhe von 20 cm 60 Minuten stehen gelassen und anschließend der nicht sedimentierte Katalysator im oberen Teil der Suspension bis zu einer Füllhöhe von 10 cm vorsichtig von oben abgesaugt. Die Menge des nichtsedimentierten Katalysators wurde nach Filtration der abgenommenen Suspension bestimmt. Eine gleiche Menge des homogenisierten Ausgangskatalysators wurde zusammen mit dem im unteren Teil der Reaktionssuspension verbliebenen Katalysator für den nächsten Versuchszyklus eingesetzt. Aus mehreren Versuchszyklen wurde der Katalysatorverbrauch bestimmt.

Tabelle 2 zeigt den Katalysatorverbrauch bei Einsatz der für das erfindungsgemäße Verfahren vorgesehenen Katalysatoren A, B und C.

Tabelle 2

Katalysator	Verbrauch an Katalysator je kg Anilin (g)
A	0,76
B	0,78
C	0,8

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel).

Bei gleicher Versuchsdurchführung und gleichen Reaktionsbedingungen wie in Beispiel 2 ergibt sich bei Einsatz der bekannten Katalysatoren D, E und F, die üblicherweise bei den bekannten Verfahren zur Hydrierung von Nitroaromaten Anwendung finden, folgender Katalysatorverbrauch (Tabelle 3).

Tabelle 3

Katalysator	Verbrauch an Katalysator je kg Anilin (g)
D	1,05
E	1,04
F	1,10

Ein Vergleich zwischen dem erfindungsgemäßen Verfahren (Beispiel 2: Katalysatorverbrauch 0,76 bis 0,8 g Katalysator/kg Anilin) und den bekannten Verfahren zur Hydrierung von Nitroaromaten (Beispiel 3: Katalysatorverbrauch 1,04 bis 1,1 g Katalysator/kg Anilin) macht den Vorteil der Erfindung deutlich.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Hydrierung von Nitroaromaten in der Sumpfpphase mit einem Kreislauf des Reaktionsgemisches zwischen Hydrierreaktor und einem Sedimentationsgefäß bei Temperaturen von 353 bis 413 K und Drücken von $5 \cdot 10^5$ bis $5 \cdot 10^6$ Pa unter Verwendung von suspendiertem Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß für die Hydrierung ein Ni-SiO₂-Katalysator eingesetzt wird, der bei Belastung mit diszipierter Energie von 100 W/l nach 10 Stunden Rührzeit noch mehr als 90 Ma.-% der eingesetzten Katalysatormenge mit einer Korngröße über 32 µm aufweist, wobei die Katalysatorkonzentration in Äthanol während der Belastung 13 g/l und die Korngrößenverteilung vor der Belastung

10 Ma.-%	32 bis 40 µm
30 Ma.-%	40 bis 63 µm
30 Ma.-%	63 bis 90 µm
30 Ma.-%	90 bis 125 µm

betragen muß.

2. Verfahren nach Punkt 1., gekennzeichnet dadurch, daß der eingesetzte Ni-SiO₂-Katalysator ein Verhältnis von Ni : SiO₂ von 4 bis 5,5 : 1 aufweist.