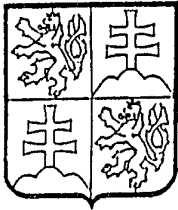


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu :

277105

(21) Číslo přihlášky : 2841-90
(22) Přihlášeno : 07.06.90
(30) Prioritní data : 08.06.89 - JP -
- 89/147614
(40) Zveřejněno : 15.04.92
(47) Uděleno : 30.09.92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 18.11.92

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.³ :

C 07 C 201/06

C 07 C 205/04

(73) Majitel patentu : SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED, Osaka, JP

(72) Původce vynálezu : Sato Hiroshi, Niihama-shi, JP;
Nagai Koichi, Niihama-shi, JP;
Yoshioka Hiroshi, Niihama-shi, JP;
Nagaoka Yoshihiko, Niihama-shi, JP

(54) Název vynálezu : Způsob výroby nitrobenzenů

(57) Anotace :

Nitrobenzeny se připravují nitrací benzenů v parní fázi za použití kyseliny dusičné jakožto nitrčního činidla a za kontinuálního nebo přetržitého zavádění kyseliny sírové jakožto katalyzátoru v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího kyselinu sírovou na nosiči nebo v přítomnosti pouhého nosiče. Při způsobu se dosahuje velmi vysoké a prodloužené nitrční účinnosti.

Vynález se týká způsobu výroby nitrobenzenů a především se týká způsobu výroby nitrobenzenů nitrací benzenů v parní fázi za použití kyseliny dusičné jakožto nitračního činidla a kyseliny sírové jakožto katalyzátoru.

Nitrobenzeny jsou důležitými klíčovými průmyslovými chemikáliemi, používanými jakožto suroviny pro výrobu barviv, léčiv, zemědělských a jiných chemikálií.

Jedním ekonomickým výrobním procesem, stále používaným, je způsob, který navrhl E. Mitscherlich v roce 1834, totiž nitrace benzenů v kapalně fázi směsí koncentrované kyseliny dusičné a koncentrované kyseliny sírové. Tento proces vyžaduje použití velkého množství kyseliny sírové, takže se vytváří velké množství odpadní kyseliny sírové a odpadní vody. To je z průmyslového hlediska závažným problémem. Pro řešení tohoto problému byl navržen způsob, při kterém se používá aromatických sulfonových kyselin na nosičích místo koncentrované kyseliny sírové. /Japonský patentový spis Kokai, číslo 48-18239, 49-18833 a 50-4030./ Avšak procesy, prováděné v kapalně fázi, jsou stále spojeny s problémy potřeby velkého množství katalyzátoru, přičemž vytvářející se voda deaktivuje katalyzátor. Proto se používá koncentrovaná kyselina dusičná alespoň 90% nebo dýmavá kyselina dusičná a katalyzátor pro opětovné použití se podrobuje azeotropické dehydrataci.

Jiným řešením problému je nitrace v parní fázi. Nitrace se tedy provádí kyselinou dusičnou v přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího anorganickou kyselinu, jako je kyselina sírová nebo kyselina fosforečná, na nosičích /japonský patentový spis Kokai číslo 50-126626, 50-126627, 51-63134 a 53-12823/. Tyto procesy však mají také své problémy, například nedostatečnou katalytickou účinnost a krátkou životnost katalyzátorů.

Proto bylo vynaloženo úsilí při výzkumné práci k vývoji způsobu výroby nitrobenzenů v plynné fázi za použití kyseliny dusičné jako nitračního činidla. Zjistilo se, že snížení účinnosti katalyzátorů na bázi kyseliny sírové na nosičích je způsobeno eliminací kyseliny sírové z nosičů a že ke snížení katalytické účinnosti nedochází vůbec, jestliže se kyselina sírová doplňuje v množství, odpovídajícím množství kyseliny sírové, které se eliminuje z nosiče a že se mimořádně vysoká nitrační účinnost může také udržet kontinuálním nebo přerušovaným zaváděním katalytického množství, jmenovitě malého množství kyseliny sírové v přítomnosti pouze nosičů.

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby nitrobenzenů nitrací benzenů v parní fázi za použití kyseliny dusičné jako nitračního činidla, přičemž se nitrace provádí za kontinuálního nebo přetržitého zavádění kyseliny sírové jakožto katalyzátoru v přítomnosti nosičů pro kyselinu sírovou.

Jakožto nosičů se při způsobu podle vynálezu používá například křemičitých nosičů, jako silikagelu, křemeliny, křemičitého písku a křemičité vlny a anorganických sloučenin, jako karbidu křemíku, oxidu křemičitého-oxidu hlinitého, zeolitu, oxidu titaničitého, oxidu zirkoničitého, oxidu hlinitého, aktivního uhlíku a grafitu. Výhodné jsou křemičité nosiče, jako například silika-

gel, zvláště vysušený silikasol, křemelina, křemičitý písek a křemičitá vlna a karbid křemíku, se zřetelem na jejich nitrační účinnost a sílu bránit eliminace kyseliny sírové z katalyzátoru a sílu retence kyseliny sírové.

Nosiče s výhodou nesou kyselinu sírovou, protože se tak zkracuje indukční perioda před nastartováním reakce.

Množství kyseliny sírové, které se má zavádět jakožto katalyzátor, je zpravidla přibližně 1/10 až 1/50 000, s výhodou přibližně 1/100 až 1/50 000 a především přibližně 1/500 až 1/10 000, vztaheno na hmotnost kyseliny dusičné. Kyselina sírová se jakožto katalyzátor zavádí kontinuálně nebo přetržitě. Kyselina sírová se může zavádět samotná nebo ve formě směsi s jakýmkoliv výchozími látkami. Například se katalytické množství kyseliny sírové rozpouští v kyselině dusičné před jejím zaváděním.

V případě přetržitého zavádění kyseliny sírové se například dané množství kyseliny sírové zavede samotné nebo ve formě směsi s jakýmkoliv jinými výchozími látkami jednou za den. Protože katalytická účinnost a retence kyseliny sírové se mění v závislosti na měnicích se nosičích, mění se frekvence zavádění kyseliny sírové a množství na dávku v závislosti na používaném nosiči. Tyto faktory se stanovují na základě změny katalytické účinnosti při reakci v oboru množství kyseliny sírové na shora uvedené množství kyseliny dusičné.

Koncentrace kyseliny dusičné jakožto nitračního činidla nemá rozhodující význam. Může se používat koncentrované i zředěné kyseliny dusičné. Výhodou způsobu podle vynálezu ve srovnání se způsoby, známými ze stavu techniky, je možnost používání zředěné kyseliny dusičné, což je výhodné nejen z hlediska nákladů ale také z hlediska používaných konstrukčních materiálů pro zařízení k provádění způsobu podle vynálezu.

Jakožto benzeny, které jsou jedněmi z výchozích látek, se příkladně uvádějí benzen, chlorbenzen a toluen.

Nitrace v parní fázi se provádí vedením par výchozích benzenů a pak kyseliny dusičné přes katalyzátor. Páry se mohou ředit inertními plyny, jako jsou dusík, helium, argon, oxid uhličitý a vzduch.

Molární poměr kyseliny dusičné k benzenům je zpravidla přibližně 5/1 až 1/10, s výhodou přibližně 2/1 až 1/5, reakční teplota je zpravidla přibližně 100 až 300 °C, s výhodou přibližně 120 až 200 °C. Podmínky zavádění výchozích materiálů (W/F) nemají rozhodujícího významu, zpravidla se však volí obor přibližně 0,1 až 100 g - katalyzátor. h/mol.

Způsob podle vynálezu se provádí v běžných aparaturách pro reakce v plynné fázi s pevnou nebo se zviřenou vrstvou. Reakční produkt se promývá alkálií a pak se získá destilací.

Protože se při způsobu podle vynálezu nitrační účinnost udržuje zaváděním kyseliny sírové, nedochází v podstatě ke snížení

účinnosti a nitrobenzeny se produkují selektivně ve vysokém vý-
těžku po dlouhou dobu. Kromě toho skutečnost, že je jako nitrační
činidlo použitelná zředěná kyselina dusičná, zvyšuje ekonomickou
hodnotu způsobu podle vynálezu.

Následující příklady praktického provedení vynález objasňují
avšak nijak jej neomezují.

Referenční příklad 1

Směr vodného silikasolu (300 ml, SNOWTEX N; oxid křemičitý
20% vyráběný společností Nissan Chemical Industries, Ltd) 97% ky-
seliny sírové /3,6 ml/ se vysuší ve vakuu při teplotě 120 °C
v průběhu tří hodin na rotační odparce, čímž se připraví kataly-
zátor obsahující 10 % kyseliny sírové na silikagelu. Tento kataly-
zátor se označuje jako katalyzátor číslo 1.

Referenční příklad 2

Směs každého nosiče /vždy 20 g/ podle následující tabulky I
a 97% kyseliny sírové /vždy 1,2 ml/ se vakuově suší při teplotě
120 °C po dobu tří hodin za použití rotační odparky pro přípravu
katalyzátoru obsahujícího vždy 10 % kyseliny sírové na nosiči.
Výsledné katalyzátory jsou označovány jako katalyzátor číslo 2 až
9.

Tabulka I

Katalyzátor číslo	Nosič
2	křemelina
3	křemičitý písek
4	křemičitá vlna
5	karbid křemíku
6	oxid titaničitý
7	oxid křemičitý
8	τ - oxid hlinitý
9	α - oxid hlinitý

Příklad 1

Nitrace benzenu zředěnou kyselinou dusičnou /70%/ v parní
fázi se provádí za použití karbidu křemíku /35 ml/ jakožto nosi-
če. Zředěná kyselina dusičná, ve které je rozpuštěna kyselina sí-
rová v množství 1/100 /hmotnostní poměr ve vztahu ke kyselině du-
sičné/ se zavádí jakožto katalyzátor. Reakce se provádí v zaříze-
ní pro reakce v parní fázi s pevnou vrstvou; materiálem zařízení
je pyrex. Jako nosičového plynu se používá dusíku. Reakční pod-
mínky jsou následující:

složení vsázky (mmol/h)

benzen/kyselina dusičná/voda/kyselina sírová = 40/20/30/110/0,128
celková vsázka = 200 mmol/h)

. . W/F = 175 /ml-nosič .h/mol vsázky jako celek

. . SV /prostorová rychlost/ = 128 ml/ml.h

reakční teplota /teplota v zařízení/ = 140 °C

Produkt se zachycuje při teplotě 0 °C a pak se zachycený roztok analyzuje kapalinovou chromatografií a plynná směs parní fáze se analyzuje plynovou chromatografií. Alkalimetrií zachyceného roztoku se získá nezměněná kyselina dusičná a vypočte se konverze kyseliny dusičné. Reakční doba a reakční výsledky jsou uvedeny v tabulce II. Reakční výsledky jsou vztaheny na kyselinu dusičnou.

Tabulka II

Doba dny	Konverze HNO ₃ %	Výtěžek NB ⁺¹ %	Selektivita pro NB STY NB ⁺² %
2	96,3	94,3	97,9
10	98,4	94,6	96,2
60	98,0	95,6	97,6

+1 NB : nitrobenzen

+2 STY: výtěžek na prostor a čas /kg-NB/1 - nosič.h/

Příklad 2

Nitrace se provádí stejným způsobem jako podle příkladu 1 s tou výjimkou, že množství karbidu křemíku jakožto nosiče je 3 g místo 35 ml a množství zaváděné kyseliny sírové je 1/1000 místo 1/100 /hmotnostní poměr se zřetelem na hmotnost kyseliny dusičné/. Reakční podmínky jsou následující:

složení vsázky (mmol/h)

benzen/kyselina dusičná/voda/dusík/kyselina sírová = 40/20/30/110/0,128

celková vsázka = 200 mmol/h

. . W/F = 1500 /ml-nosič.h/mol vsázky jako celek

. . SV /prostorová rychlost/ = 1500 /l/h/

reakční teplota /teplota v zařízení/ = 140 °C

Reakční doba a reakční výsledky jsou uvedeny v tabulce III.

Reakční výsledky jsou vztaheny na kyseliny dusičnou.

Tabulka III

Doba dny	Konverze HNO ₃ %	Výtěžek NB ⁺¹ %	Selektivita pro NB %	STY NB ⁺²
1	21,8	21,7	99,7	0,18
2	88,5	87,3	98,7	0,72
3	96,3	94,6	98,3	0,77
10	96,8	96,4	99,6	0,79
60	96,0	93,0	96,9	0,76

+1 NB = nitrobenzen

+2 STY = výtěžek na prostor a čas /kg-NB/1-nosič.h/

Příklad 3

Nitrace benzenu 70% zředěnou kyselinou dusičnou se provádí stejně jako podle příkladu 1 za použití katalyzátoru podle referenčního příkladu 2, který obsahuje 10 % kyseliny sírové na oxidu křemičitém místo na karbidu křemíku. Množství zaváděné kyseliny sírové je 1/1000 místo 1/100 /hmotnostní poměr se zřetelem na hmotnost kyseliny dusičné/. Reakční doba a reakční výsledky jsou uvedeny v tabulce IV. Výsledky jsou vztaženy na kyselinu dusičnou.

Tabulka IV

Doba dny	Konverze HNO ₃ %	Výtěžek NB ⁺¹ %	Selektivita pro NB %	STY NB ⁺²
1	96,9	94,3	97,4	0,77
5	96,5	92,8	96,1	0,76
10	96,1	92,3	96,0	0,76
60	96,2	92,6	96,2	0,76

+1 NB : nitrobenzen

+2 STY : výtěžek na prostor a čas /kg-NB/1-nosič.h/

Příklad 4

Nitrace se provádí stejným způsobem jako podle příkladu 3 s tou výjimkou, že se kyselina sírová zavádí v množství 1/5000 místo 1/1000 /hmotnostní poměr se zřetelem na kyselinu dusičnou/. Reakční doba a reakční výsledky jsou uvedeny v tabulce V. Výsledky jsou vztaženy na kyselinu dusičnou.

Tabulka V

Doba dny	Konverze HNO ₃ %	Výtěžek NB ⁺¹ %	Selektivita pro NB %	STY NB ⁺²
1	97,1	94,1	97,0	0,77
5	96,1	94,3	98,1	0,77
10	96,5	93,8	97,2	0,77
60	96,2	92,9	96,6	0,76

+1 NB : nitrobenzen

+2 STY : výtěžek na prostor a čas /kg-NB/1-nosič.h/

Příklad 5

Provádí se nitrace stejným způsobem jako podle příkladu 3 za použití katalyzátorů obsahujících 10 % kyseliny sírové na různých nosičích, jak je uvedeno v referenčním příkladu 2 /tabulka I/. Kyselina sírová se zavádí v množství 1/1000 /hmotnostní poměr se zřetelem na kyselinu dusičnou/. Reakční doba a reakční výsledky jsou uvedeny v tabulce VI. Výsledky jsou vztaženy na kyselinu dusičnou.

Tabulka VI

Pokus číslo	Katalyzátor číslo	Doba dny	Konverze HNO ₃ %	Výtěžek NB ⁺¹ %	Selektivita pro NB %
1	2	1	97,5	96,0	98,5
		10	97,0	95,2	98,1
2	3	1	97,1	94,4	97,3
		10	96,7	94,7	98,0
3	4	1	97,4	96,1	98,6
		10	95,3	93,6	98,2
4	5	1	97,5	95,6	98,0
		10	97,4	95,1	97,6
5	6	1	92,0	90,0	97,8
		10	83,8	81,5	97,3
6	7	1	95,1	92,0	96,7
		10	84,4	82,5	97,8
7	8	1	42,2	40,7	96,4
		10	43,9	42,7	97,2
8	9	1	34,0	33,2	97,7
		10	22,9	22,2	97,0

+1 NB : nitrobenzen

Srovnávací příklad 1

Nitrací benzenu se provádí stejným způsobem jako podle příkladu 5 za použití katalyzátoru číslo 2 /10 % kyseliny sírové na křemelině/, přičemž se nezavádí žádná kyselina sírová. Výsledky jsou uvedeny v tabulce VII.

Tabulka VII

Doba dny	Konverze HNO ₃ %	Výtěžek NB ⁺¹ %	Selektivita pro NB %
1	97,5	96,0	98,5
3	57,3	56,1	98,0
5	0	0	-

+1 NB : nitrobenzen

Příklad 6

Nitrace chlorbenzenu v parní fázi se provádí stejným způsobem jako podle příkladu 3 za použití katalyzátoru číslo 1 /10 % kyseliny sírové na oxidu křemičitém/ a za použití chlorbenzenu místo benzenu. Reakční teplota je 160 °C místo 140 °C. Výsledky, vztažené na kyselinu dusičnou, jsou uvedeny v tabulce VIII.

Tabulka VIII

Doba dny	Konverze HNO ₃ %	Výtěžek CNB ⁺¹ %	Selektivita pro CNB %	P/O poměr CNB ⁺²
1	93,5	87,0	93,0	2,2
10	93,1	86,8	93,2	2,2

+1 CNB : chlornitrobenzen

+2 p/para//0/orto poměr CNB isomerů

Příklad 7

Nitrace toluenu v parní fázi se provádí stejně jako podle příkladu 3 za použití katalyzátoru číslo 1 /10 % kyseliny sírové na oxidu křemičitém/ a za použití toluenu místo benzenu. Reakční teplota je 140 °C. Výsledky, vztažené na kyselinu dusičnou, jsou uvedeny v tabulce IX.

Tabulka IX

Doba dny	Konverze HNO ₃ %	Výtěžek NT ⁺¹ %	Selektivita pro NT %	P/O poměr NT ⁺²
1	98,5	53,1	54,0	0,95
10	97,2	53,3	54,8	0,95

+1 NT:nitrotoluen +2 p/para//0/orto/ poměr NT isomerů

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby nitrobenzenů nitrací benzenů v parní fázi kyselinou dusičnou v přítomnosti kyseliny sírové, vyznačený tím, že se nitrace provádí za kontinuálního nebo přetržitého zavádění kyseliny sírové v přítomnosti nosiče pro kyselinu sírovou.
2. Způsob podle nároku 1, vyznačený tím, že se jako nosiče používá nosiče pro kyselinu sírovou.
3. Způsob podle nároku 1, vyznačený tím, že se jakožto benzeny nitrují benzen, chlorbenzen nebo toluen.
4. Způsob podle nároku 1, vyznačený tím, že se jako nosiče používá silikagelu, křemeliny, křemičitého písku, křemičité vlny, karbidu křemíku, oxidu křemičitého-oxidu hlinitého, zeolitu, oxidu titaničitého, oxidu zirkoničitého, oxidu hlinitého aktivního uhlí nebo grafitu.
5. Způsob podle nároku 1, vyznačený tím, že se jako nosiče používá silikagelu, křemeliny, křemičitého písku, křemičité vlny nebo karbidu křemíku.
6. Způsob podle nároku 1, vyznačený tím, že zaváděné množství kyseliny sírové je 1/10 až 1/50 000 se zřetelem na hmotnost kyseliny dusičné.
7. Způsob podle nároku 1, vyznačený tím, že molární poměr kyselina dusičná a benzenu je 5/1 až 1/10.
8. Způsob podle nároku 1, vyznačený tím, že se reakce provádí při teplotě 100 až 300 °C.
9. Způsob podle nároku 1, vyznačený tím, že se výchozí materiál zavádí za 0,1 až 100 g-kat.h/mol.

Konec dokumentu
