

Pat.-Abt. Ham/Am
R 644B III y
B II nVerfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoff-
Nitroverbindungen

Im Patent (Patentanmeldung R 114 103 IVd/12 o) wurde ein Verfahren zur Herstellung von Nitroverbindungen aus Olefinen oder olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen beschrieben, bei dem hochkonzentrierte Salpetersäure gegebenenfalls in Mischung mit wasserentziehenden Zusätzen auf die erwähnten ungesättigten Verbindungen kurzzeitig zur Einwirkung kommen.

Es wurde gefunden, dass sich besonders günstige Ausbeuten ergeben, wenn man die beiden Reaktionsteilnehmer im Gegenstrom derart aufeinander einwirken lässt, dass die Olefine am Boden eines geeigneten Reaktionsgefäßes in die spezifisch schwere Salpetersäure einlaufen und dabei aufgrund ihres geringeren spez. Gewichtes nach oben steigen, während von oben durch das auf der Salpetersäure und den bereits gebildeten Nitroverbindungen liegende Benzin Salpetersäure, gegebenenfalls im Kreislauf, dem Frischprodukt entgegenströmt.

Die Heftigkeit der Reaktion wird hierdurch gemildert, weil die umzusetzenden Olefine nur in Form einzelner nach oben steigender Tropfen mit der Salpetersäure zur Einwirkung kommen. Die gebildeten Reaktionsprodukte werden durch ein oder mehrere in passender Höhe angebrachte Schöpfrohre abgezogen und einem Sammelbehälter zugeführt. Die teilweise verbrauchte Salpetersäure fließt unterhalb dieser Stelle ab. Neben einer vollständig kontinuierlichen Arbeitsweise ergeben sich erheblich verbesserte Ausbeuten. Der Salpetersäurebedarf ist gegenüber der diskontinuierlichen Arbeitsweise erheblich verringert.

Die Umsetzung kann bei gewöhnlichem Atmosphärendruck bzw. geringerem oder höheren Gasdrücken ausgeführt werden. Die Reaktionstemperaturen sind von der Art des Ausgangsmaterials abhängig und liegen zwischen 20 - 250°C. Ein gleiches gilt auch für die Reaktionsdauer, die zwischen 0,5 - 15 Min., zweckmäßig etwa 1 Min. liegt. Zur besseren Verteilung der Flüssigkeiten kann man im Reaktionsrohr Füllkörper, wie z.B. Raschigringe anbringen. Ferner kann man in Gegenwart von Katalysatoren

wie beispielsweise mit Bimsstein, kalziniertem Aluminiumoxyd, Bauxit oder Absorptionsstoffen (z.B. Sterchamol) arbeiten. Eine gute Durchmischung bzw. Durchrührung des Reaktionsgemisches ist gegebenenfalls vorteilhaft.

Weitere Einzelheiten sind dem nachstehenden Ausführungsbeispiel zu entnehmen.

Ausführungsbeispiel

Ein senkrechtes, allseits geschlossenes Reaktionsrohr aus säurefestem Werkstoff von etwa 30 mm Lichtweite und 1300 mm Länge wurde bis etwa zur Hälfte in einen Ölbehälter eingesenkt und durch eine elektrische Heizvorrichtung auf annähernd 60°C gehalten. In das Reaktionsrohr reichte von oben her bis fast zum Boden eine Leitung von etwa 6 mm Lichtweite herab, durch welche man mit Hilfe eines Tropftrichters das zur Umsetzung kommende olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemisch zuführte. Am oberen Ende des Reaktionsrohres lief aus einem weiteren Tropftrichter gleichzeitig dauernd konzentrierte Salpetersäure zu. Sie wurde durch ein kurzes Rohr eingeführt, das nur etwa 10 - 20 cm in das Reaktionsrohr hinabreichte.

Die bis zum Boden des Reaktionsgefäßes herabgeführten Olefine stiegen in der Salpetersäure nach oben und bildeten hierbei Nitroverbindungen. Durch einen seitlichen Rohransatz wurden die Reaktionsprodukte in ein Sammelgefäß abgeführt. Darüberliegend war im oberen Teil des Reaktionsrohres ausserdem noch ein weiterer seitlicher Flüssigkeitsabzug angebracht, durch den die Reaktionsprodukte abfloßen, während am oberen Reaktionsrohrende ein Rohrstutzen mit Kühler zur Kondensation der teilweise verdampfenden paraffinischen Anteile, sowie der Salpetersäure vorgesehen war. Die entweichenden nitrosen Gase durchliefen den Rückflusskühler und danach Waschgefäße, welche mit dem zu nitrierenden Kohlenwasserstoffgemisch gefüllt waren und die letzten Reste an Salpetersäure und nitrosen Gasen zurückhielten, wodurch zusätzlich noch weitere Nitroverbindungen gebildet wurden.

In eine derartige Apparatur wurden tropfenweise stündlich 1200 ccm einer C₆-Fraktion eingeleitet, die aus einem mit

Aktivkohle abgeschiedenen Benzin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung stammte und einen Olefingehalt von 22 Vol.% aufwies. Gleichzeitig wurden ebenfalls tropfenweise stündlich 180 ccm konzentrierter Salpetersäure ($D_{20} = 1,48$) zugeführt. Die Abflussöffnungen für die Reaktionsprodukte und die Restsäure, wovon die ersteren im unteren und die letzteren im oberen Teil des Reaktionsrohres entnommen wurden, waren derart eingestellt, dass der Flüssigkeitsstand im Reaktionsrohr konstant blieb. Mit dieser Einrichtung konnte im Dauerbetrieb viele Tage lang einwandfrei gearbeitet werden.

Die anfallende Restsäure kehrte nach entsprechender Konzentrierung in den Verfahrenskreislauf zurück.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoff-Nitroverbindungen durch Umsetzung olefinhaltiger Kohlenwasserstoffgemische mit konzentrierter Salpetersäure nach Patent (Patentanmeldung R 140 103 IVd/12 o) im kontinuierlichen Arbeitsgang, dadurch gekennzeichnet, dass man das olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemisch am Boden eines Salpetersäure-Volumens eintreten und nach oben aufsteigen lässt, wobei seitlich in verschiedener Höhe einerseits die fertigen Reaktionsprodukte und andererseits die Restsäure bzw. die nicht umgesetzten paraffinischen Anteile abgezogen werden.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT