

# NITRIERUNGSVERSUCHE AM BANDREAKTOR

Von

M. SZABÓ, L. MÉSZÁROS und Z. URBANICS

Institut für Angewandte Chemie der Attila-József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 20. November 1973)

Von unseren im Laufe der letzten Jahre ausgearbeiteten Reaktortypen kann der Bandreaktor durch Vergrößerung aus dem Fadenreaktor entwickelt werden. Während der Fadenreaktor für mikropräparative Zwecke im Laboratoriumsmaßstab brauchbar ist, sind die Band- und Gardinenreaktoren für präparative Laboratoriums- und Betriebszwecke geeignet. Betrieblich finden sie derzeit bei der Erzeugung organischer Phosphorsäureester und Kohlensäureester Verwendung.

In dem vorliegenden Artikel wird die Verwendbarkeit des Bandreaktors bei der Nitrierungsreaktion im Falle von Benzol und Toluol beschrieben.

## *Band- bzw. Gardinenreaktor*

Aus dem Fadenreaktor [1] können nach dem einfachsten Vergrößerungsprinzip, mittels Planparallelisierung [2], Band- bzw. Gardinenreaktoren entwickelt werden [3].

Durch Vergrößerung der Breite des Bandes nimmt die produzierbare Materialmenge fast proportional der Oberflächenvergrößerung zu, während in Längsrichtung die lineare Vergrößerung natürlich nicht anwendbar ist.

Das Hauptelement unseres Bandreaktors (Abb. 1) ist das 120 cm lange, 5 cm weite, doppelwandige Glasrohr, in dessen Achse das über eine große Oberfläche verfügbare Band aufgehängt ist. Das Material des Bandes kann den Ansprüchen bzw. Forderungen gemäß gewählt werden; in Betracht kommen Glas, Quarz, Keramik, Metall, Baumwolle oder zwischen Glasplatten gepreßte Glaswolle. Dem Reaktorkörper schließen sich oben die Dosierer an. Das Auftragen der Reaktionskomponenten auf das Band ist durch einfaches Auftropfen oder durch Zerstäubung möglich [4].

Durch Verbreiterung des Bandes gelangen wir zum Gardinenreaktor. Die Vergrößerung des Gardinenreaktors kann durch parallele Aneinanderkoppelung der einzelnen Elemente geschehen (Abb. 2). Die Wärmeableitung wird durch die zwischen den in Abständen von einigen cm angebrachten Gardinen zirkulierende Quer- oder Gegenstromluft gesichert. Die Reaktionskomponenten werden am zweckmäßigsten durch Zerstäubung auf den oberen Gardinenanteil auftragen. Der Bandreaktor gehört zur Familie der Filmreaktoren und ist so außer für chemische Reaktionen für alle Zwecke verwendbar, für die Benutzung von Filmreaktoren in Betracht kommen kann.

### Nitrierung von Benzol und Toluol am Bandreaktor

Die Nitrierung ist eine Reaktion, zu deren Durchführung der Filmreaktor besonders geeignet ist. Die Reaktion wurde früher in Riesel- wie auch in Rotations-Filmreaktoren studiert [5, 6]. Der große Vorteil unseres Bandreaktors gegenüber den früheren Riesel-Reaktoren liegt in seiner einfachen Konstruktion.

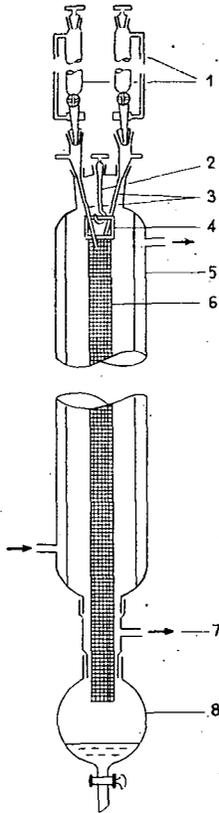


Abb. 1. Bandreaktor: 1: Dosierer; 2: Glashaken zum Aufhängen des Bandes; 3: Glasstümpfe zur Beschickung des Bandes mit Reaktionskomponenten; 4: Glasrahmen zum Aufhängen des Bandes; 5: Doppelwandiger Reaktorkörper aus Glas; 6: Glasband; 7: Öffnung zum Abführen der freierwerdenden Gase; 8: Sammelkolben mit Ablassbahn

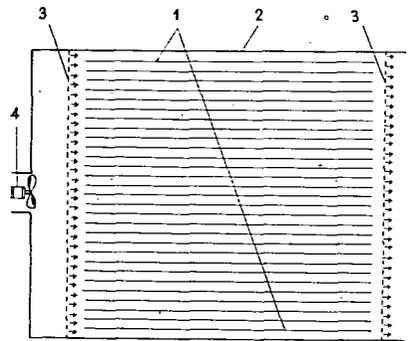


Abb. 2. Gardinenreaktor: 1: Gardinen aus Glasgewebe; 2: Reaktor; 3: Öffnungen für Luftzirkulation; 4: Ventilator

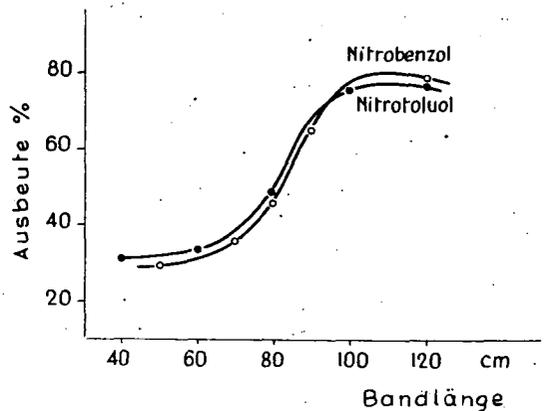


Abb. 3. Abhängigkeit der Produktion von der Bandlänge bei Benzol- und Toluolnitrierung

In unseren Versuchen haben wir die Wirkung der die Produktion beeinflussenden Parameter: der Bandlänge und der Dosierungsgeschwindigkeit, am Beispiel der Benzol- und Toluolnitrierung studiert.

Das im Reaktor verwendete Glasgewebe war 4,5 cm breit und enthielt pro Quadratcentimeter 6 Längs- und 8 Querfäden. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Mit den Messungen wurde in jedem Falle erst begonnen, wenn der stationäre Zustand im Reaktor und am Band erreicht war, d.h. aus dem Reaktor ein dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechend zusammengesetztes Gemisch abging (nach 15—20 Minuten).

Der schnelle Abbruch der Reaktion wurde durch Auffangen des nitrierten Produkts in Eiswasser gelöst. Bei der Benzolnitrierung untersuchten wir den Mono- und Dinitrogehalt des erhaltenen Produkts und bei der Toluolnitrierung die Menge der *ortho*- und *para*-Isomeren. Die Berechnung der Ausbeute geschah stets mit Bezug auf das zu nitrierende Material.

In der ersten Meßserie prüften wir — bei konstanter Benzol- und Nitriersäure- bzw. Toluol- und Nitriersäure-geschwindigkeit — den Einfluß der Bandlänge auf die Produktion. Die Meßergebnisse veranschaulicht Tab. I. Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Bandlänge hatten wir schon in früheren Arbeiten anlässlich der Sulfonierung von Dodecylbenzol bestimmt [7].

Die graphische Darstellung der Resultate zeigt den Zusammenhang zwischen Bandlänge und Produktion (Abb. 3). Es zeigt sich, daß von 100 cm Bandlänge an der Produktionswert praktisch unverändert bleibt. Zu jeder Dosierungsgeschwindigkeit gehört eine optimale Länge, über die sich die Steigerung der Länge als unzweckmäßig erweist. Bei der von uns benutzten Benzol- und Toluoldosierungsgeschwindigkeit von 50 g/Stunde betrug die optimale Bandlänge 100 cm. Beim Nitrieren von Benzol im Filmreaktor, wie auch im Bandreaktor, entsteht neben dem Nitrobenzol auch Dinitrobenzol, aber in niedrigerem Prozentsatz als bei der fraktionierten, klassischen Nitrierung. Wie aus Tab. I und II ersichtlich, ist der Dinitrobenzolgehalt zwischen 1,2 und 2,8%. Die Änderung des Dinitrophenolgehaltes in Verbindung mit der Bandlänge zeigt Abb. 4. Der Charakter der Kurve

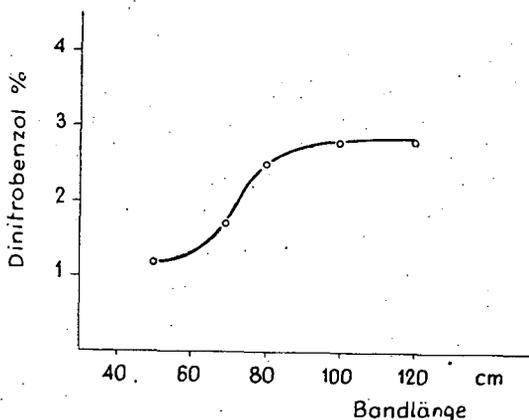


Abb. 4. Abhängigkeit des Dinitrobenzolgehaltes von der Bandlänge

erinnert an die Relationen von Bandlänge und Produktion im Falle von Nitrobenzol und Nitrotoluol.

Tab. I veranschaulicht auch deutlich, daß bei Nitrotoluol das Verhältnis der Isomeren bei den verschiedenen Bandlängen nahezu gleich ist.

Tabelle I  
Abhängigkeit der Produktion von der Bandlänge bei Nitrierung von Benzol und Toluol

Nitriersäure	HNO <sub>3</sub> /Benzol Molverhältnis	Dosierungs- geschwindigkeit		Bandlänge cm	Nitro- benzol- ausbeute %	Dinitrobenzol- gehalt %	
		Benzol cm <sup>3</sup> /h	Nitriersäure cm <sup>3</sup> /h			<i>o</i> -Nitro- toluolgehalt %	<i>p</i> -Nitro- toluolgehalt %
55 ml 65% HNO <sub>3</sub> 65 ml cc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	57,5	120	50	29,8	1,2	
				70	36,0	1,7	
				80	46,6	2,5	
				90	64,7	2,55	
				100	77,6	2,75	
				120	78,0	2,8	
35,2 ml 65% HNO <sub>3</sub> 40,2 ml cc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,9	58	75,5	40	31,6	73,3	26,6
				60	33,3	73,0	27,0
				80	48,1	73,6	26,4
				100	75,2	73,3	26,7
				120	76,2	72,8	27,2

In der nächsten Versuchsreihe wurde bei Verwendung eines 100 cm langen Bandes die Wirkung der Änderung der Dosierungsgeschwindigkeit auf die Produktion untersucht. Die Meßergebnisse sind in Tab. II dargestellt. Mit der Veränderung der Dosierungsgeschwindigkeit des Benzols wurde natürlich auch die Dosierungsgeschwindigkeit der nitrierenden Säure proportional geändert, um die Beständigkeit des HNO<sub>3</sub>/Benzol-Molverhältnisses zu sichern.

Tabelle II  
Abhängigkeit der Produktion  
von der Dosierungsgeschwindigkeit  
bei 100 cm Bandlänge

Dosierungsgeschwindigkeit cm <sup>3</sup> /h		Nitrobenzol- ausbeute (%)
Benzol	Nitriersäure	
50	101,5	85,1
60	125	74,9
70	146	64,2
90	188	50,5
120	249	40,8
140	292	37,1

Aus dem Zusammenhang von Dosierungsgeschwindigkeit und Produktion (Abb. 5) ist ersichtlich, daß mit der Steigerung der Dosierungsgeschwindigkeit in dem von uns angewandten Benzoldosierungsintervall von 50—140 cm<sup>3</sup>/h die Produktion nachläßt. Dies erklärt sich daraus, daß an einer gegebenen Bandoberfläche die größere Dosierungsgeschwindigkeit einen dickeren Film, eine größere Laufgeschwindigkeit zeitigt, wodurch die Intensität der Mischung und die Verweil-

zeit am Bande verringert werden, also das Ausmaß der Umwandlung kleiner wird.

Die Ergebnisse zusammenfassend ist zu sagen, daß der Bandreaktor zur Verwirklichung von Nitrierungsreaktionen gut verwendbar ist. In jedem Falle muß im Interesse der Erzielung einer maximalen Umwandlung die optimale Länge und Dosierungsgeschwindigkeit ermittelt werden.

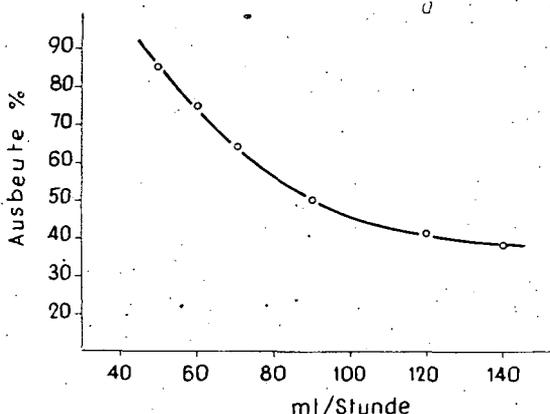


Abb. 5. Abhängigkeit der Produktion von der Dosierungsgeschwindigkeit bei Benzolnitrierung

#### Literatur

- [1] Szabó, M., L. Mészáros, Z. Baumann: Acta Phys. et Chem. Szeged **20**, 177 (1974).
- [2] Mészáros, L., S. A. Gilde: Acta Phys. et Chem. Szeged **15**, 67 (1969).
- [3] Mészáros, L., S. A. Gilde: Fette, Seifen, Anstrichmittel **71**, 559 (1969).
- [4] Mészáros, L., F. Sirokmán, S. A. Gilde: Acta Phys. et Chem. Szeged, Supplement, im Druck.
- [5] Újhidy, A., B. Babos: Filmbepárlók, Filmreaktorok (Filmverdunster, Filmreaktoren, in Ungarisch), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1967.
- [6] Dahmen, E. A. M.: Chem. Weekblad **38**, 275 (1941).
- [7] Sohár, I., L. Mészáros: Vortrag am V. Internationalen Kongress über Oberflächenaktivität. A Química de los Agentes Tensio-Activos. Barcelone, 9th to 13th Sept. 1968. A III 232, 7. p.: Compt. rend, 1969

#### ИЗУЧЕНИЕ НИТРОВАНИЯ В ЛЕНТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

М. Сабо, Л. Месарош, Ж. Урбанич

Из серии новых типов реакторов, созданных нами за последние годы, увеличением размеров нитевого реактора изготовлен ленточный реактор. Если нитевой реактор пригоден для микропрепаративных лабораторных целей, то ленточный и пленочный реакторы могут служить для препаративных лабораторных и производственных процессов. В настоящее время применяются эти реакторы в промышленном масштабе при производстве органических эфиров фосфорной и угольной кислот. В данной работе рассмотрено применение ленточного реактора в процессах нитрования бензола и толуола.