

# ANWENDUNG EINES NEUARTIGEN, MIT MIKRODOSIERUNG ARBEITENDEN FADENREAKTORS BEI NITRIERUNGSREAKTIONEN

Von

M. SZABÓ, L. MÉSZÁROS und Z. BAUMANN

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

(Eingegangen am 20. November 1973)

Im Laufe unserer technologischen Forschungen haben wir eine Filmreaktorenfamilie entwickelt, zu dem auch der in der vorliegenden Arbeit beschriebene Fadenreaktor gehört. Dieser kontinuierliche Mikroreaktor ist zur Herstellung von 0,5—2,0 g Substanz pro Stunde geeignet. Die Reaktionskomponenten treten an der Fadenoberfläche unter Bildung eines feinen Films miteinander in Berührung. Mit diesem Reaktor lassen sich chemische und physikalische Prozesse in der heterogenen Phase im Mikromaßstabe verwirklichen. Es wird die Verwendbarkeit des Reaktors bei Nitrierungsreaktionen untersucht.

## *Aufbau und Funktion des Fadenreaktors*

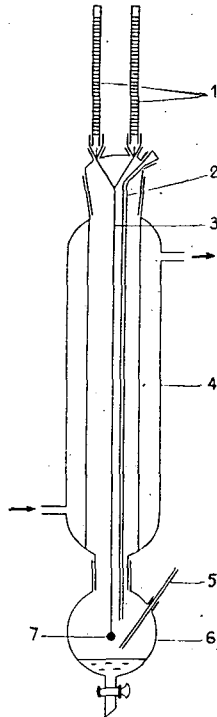
Der Reaktor besteht aus zwei Y-förmig zusammengedrehten Fäden, die in der Längsachse eines temperierbaren, doppelwandigen Glasrohres Platz nehmen (Abb. 1). Probenentnahme in verschiedener Höhe des Fadens ist im Falle der in Abb. 2 ersichtlichen Zusammenstellung möglich.

Der Fadenreaktor [1—4] ist reaktortechnisch als eindimensionaler kontinuierlicher Filmreaktor zu betrachten. Als eindimensional, weil der Durchmesser des Fadens im Verhältnis zu seiner Länge zu vernachlässigen ist und so die physikalischen und chemischen Erscheinungen — einen stationären Betrieb vorausgesetzt — sich nur entlang der Längsachse ändern; als kontinuierlich, weil die Reaktionskomponenten und die entstandenen Produkte ohne Unterbrechung zugeführt, bzw. aus dem System entfernt werden können. Die Strömung ist ständig, ohne Materialanhäufung. Ein Filmreaktor ist er insofern, als die in Reaktion tretenden Stoffe an der Oberfläche des Fadens unter Bildung eines dünnen Films miteinander in Kontakt treten.

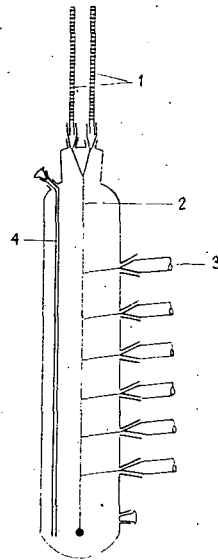
Zwecks gleichmäßiger Zuführung der Reaktionskomponenten haben wir eine Mikrodosier-Bürette konstruiert. An der Oberfläche der in der Mikrobürette befindlichen Flüssigkeit kann durch einen vorher einstellbaren Reduktor ein Luft- oder Inertgas-Überdruck von 0,1—2,0 At hergestellt werden. Am unteren Teil endet die Bürette in einer Kapillare, die die in der Bürette enthaltene Flüssigkeit auf den Y-förmigen Faden dosiert und eine gleichmäßige Zuführung von 0,1—4,0 ml pro Stunde sichert. Durch gesonderte oder simultane Änderung von Druck, Kapillarenlänge und Kapillarenquerschnitt läßt sich die gewünschte Dosierungsgeschwindigkeit reproduzierbar einstellen. Durch hydrostatische Druckänderungen wird die gleichmäßige Dosierung nicht wahrnehmbar beeinflusst.

Im Reaktor sind Reaktionen in der Flüssigkeit—Flüssigkeit- und in der Flüssigkeit—Gas-Phase gleichermaßen durchführbar.

Das Material des Fadens kann stets der Natur der jeweiligen chemischen Reaktion entsprechend gewählt werden: er kann aus Glas, imprägniertem Glas, Textilie, Quarz und Keramik bestehen.



*Abb. 1.* Fadenreaktor. 1: Mikrodosier-Bürette; 2: Gasableitungsröhr; 3: Glasfaden; 4: Doppelwandiger Reaktorkörper aus Glas; 5: Kapillare zur Probenentnahme des Produkts; 6: Sammelkolben mit Abfließbahn; 7: Glaskugel zum Fixieren des Fadens



*Abb. 2.* Fadenreaktor mit Probenentnahme-Kapillaren in verschiedenen Höhen. 1: Mikrodosier-Bürette; 2: Glasfaden; 3: Probenentnahme-Kapillaren; 4: Gasableitungsröhr

Im Reaktor spielt der Faden eine sehr wichtige Rolle; deshalb ist es im Interesse der Reproduzierbarkeit der Reaktionen zweckmäßig, folgende Eigenschaften konstant zu halten:

a) die chemische Zusammensetzung des Fadenmaterials (um Änderungen eventueller heterogener katalytischer Wirkungen zu vermeiden)

b) die physikalischen und geometrischen Eigenschaften des Fadens (Festigkeit, Zwirnung, Fadenlänge und -dicke, Rauheit der Oberfläche), die hinsichtlich der Kontaktdauer, des Diffusionsquerschnittes sowie der Stabilisierung des Vermischungsgrades wesentlich sind.

Im Falle von nicht mischbaren Flüssigkeiten konnten wir anhand mikroskopischer Untersuchungen feststellen, daß am Faden eine vorwiegend laminare Strömung zustandekommt [5].

Wir haben die Anwendbarkeit des Reaktors in chemischen Reaktionen erprobt und bei den Versuchen einen Glasfaden benutzt, der aus 100 Einzelfäden von je 20–30  $\mu\text{m}$  Durchmesser bestand. Die Länge des Fadens wurde der optimaler Umwandlung entsprechend gewählt.

#### *Nitrierung von Chlorbenzol am Fadenreaktor*

Der Fadenreaktor ist — seinem Mikrofilm-Reaktor-Charakter entsprechend — besonders zur Durchführung von stark exothermischen Reaktionen in heterogener Phase, wie z. B. Nitrierung und Sulfonierung, geeignet. Als Modellverbindung bei der Untersuchung der Nitrierungsreaktion wählten wir Chlorbenzol.

Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen und Dosierungsgeschwindigkeiten, sowie bei Verwendung von zwei  $\text{HNO}_3$ /Chlorbenzol-Molverhältnissen unternommen. Die Reaktion wurde von dem Zeitpunkt verfolgt, als im Reaktor und am Faden der stationäre Zustand erreicht war, d.h. als ein dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechend zusammengesetztes Reaktionsgemisch den Reaktor verließ.

Die zum Erreichen des Gleichgewichtes erforderliche Zeit wird vor allem von dem Verhältnis der Reaktionskomponenten, von ihrer Mischbarkeit, im Falle von nicht-mischbaren Flüssigkeitsphasen von der Größe der Berührungsfläche der Phasen und von der Zuführungsgeschwindigkeit bestimmt.

Bei Erhöhung der Dosierungsgeschwindigkeit des Chlorbenzols wurde auch die Zufuhr der Nitriersäure proportional erhöht. Das quantitative Verhältnis der *ortho*- und *para*-Isomeren im Reaktionsgemisch wurde mittels IR Spektroskopie bestimmt.

Die Länge des bei den Versuchen benutzten Fadens betrug 44 cm.

Die verwendete Nitriersäure hatte folgende Zusammensetzung: 1 ml konz.  $\text{HNO}_3$  (spez. Gew.: 1,54) und 1,2 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Meßergebnisse sind in Tab. I und II zusammengefaßt. Die Ausbeutewerte wurden auf Chlorbenzol bezogen berechnet.

Wie die Tabellen I und II deutlich zeigen, nimmt bei Erhöhung der Temperatur und des  $\text{HNO}_3$ /Chlorbenzol-Molverhältnisses die Ausbeute zu, bei Steigerung der Dosierungsgeschwindigkeit dagegen ab. Letzteres erklärt sich daraus, daß mit höherer Dosierungsgeschwindigkeit der Film dicker wird, das Material schneller am Faden entlang rinnt und so die Komponenten einander kürzere Zeit berühren, was einen geringeren Umwandlungsgrad zur Folge hat.

Aus Tabelle II geht hervor, daß das Verhältnis der Isomere unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen unverändert blieb, aber von den in der Literatur angegebenen Mengen [6] — nämlich 30,1% *o*-Nitrochlorbenzol und 69,9% *p*-Nitrochlorbenzol — abwich.

Tabelle I

Produktion bei einem  $\text{HNO}_3$ /Chlorbenzol Molverhältnis von 1:3 und verschiedenen Dosierungsgeschwindigkeiten und Reaktionstemperaturen

Reaktions- temperatur °C	Dosierungsgeschwindigkeit		Reaktionsdauer Min.	Gewicht des isolierten Nitrochlorbenzols g	Ausbeute %
	Chlorbenzol cm <sup>3</sup> /h	Nitriergemisch cm <sup>3</sup> /h			
25	2	2,4	30	0,6211	40,7
	1,7	2	35	0,6623	41,9
	1,5	1,8	40	0,7004	43,1
	1,3	1,6	45	0,7012	43,4
	1,2	1,44	50	0,7125	44,1
40	2	2,4	30	0,7475	48,5
	1,7	2	35	0,7595	49,7
	1,2	1,4	50	0,7805	50,7
60	2	2,4	30	0,8495	55,0
	1,5	1,8	40	0,8688	56,4
	1,2	1,4	50	0,8717	57,1

Tabelle II

Produktion im Falle eines  $\text{HNO}_3$ /Chlorbenzol Molverhältnisses von 2,5 und verschiedenen Temperaturen und Dosierungsgeschwindigkeiten

Reaktions- temperatur °C	Dosierungsgeschwindigkeit		Reaktions- dauer Min	Gewicht des Nitrochlor- benzols g	Ausbeute %	Gehalt des Produktes an	
	Chlorbenzol cm <sup>3</sup> /h	Nitriersäure cm <sup>3</sup> /h				o-Nitrochlor- benzol %	p-Nitrochlor- benzol %
25	2	4,4	30	0,7817	51,3	20,65	75,54
	1,3	2,9	45	0,8613	55,8	21,52	74,58
	1,2	2,6	50	0,8939	58,11	—	—
40	2	4,4	30	0,9247	60,1	21,62	74,48
	1,7	3,8	35	0,9617	62,3	22,1	75
	1,5	3,3	40	0,9981	64,8	—	—
60	1,7	3,8	35	1,1586	75,2	21,5	75,2
	1,5	3,3	40	1,1738	76,2	22,09	74,01
	1,2	2,6	50	1,2569	81,6	—	—

Die durchgeführten Versuche beweisen, daß der Fadenreaktor zur kontinuierlichen Nitrierung von Mikromengen geeignet ist und bei optimaler Auswahl der Reaktionsparameter die Umwandlung sich im gewünschten Maß erreichen läßt.

## Literatur

- [1] *Mészáros, L., I. Mészáros*: Fette, Seifen, Anstrichmittel 70, 940 (1968).  
 [2] *Mészáros, L.*: Fette, Seifen, Anstrichmittel 72, 549 (1970).  
 [3] *Mészáros, L., I. Mészáros*: *Chemia Analityczna* 14, 235 (1969).  
 [4] *Mészáros, L.*: A specifikus felületnövelés hatása folyamatos kémiai átalakulásokra. Komplet katalitikus laboratóriumok, II. (Einfluß der Steigerung der spezifischen Oberfläche auf kontinuierliche chemische Umwandlungen, in Ungarisch) *Acta Phys. et Chem. Szeged* 16, Supplementum I. (1970).  
 [5] *Mészáros, I.*: Doktor-Dissertation, Szeged, 1968.  
 [6] *Groggins, P. H.*: A szintetikus szerves vegyipar alapeljárásai. (Die Grundverfahren der synthetischen organisch-chemischen Industrie, in Ungarisch). Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1958, S. 12.

ПРИМЕНЕНИЕ НИТЕВОГО РЕАКТОРА, ИМЕЮЩЕГО  
 МИКРОДОЗАТОР НОВОЙ КОНСТРУКЦИИ, В РЕАКЦИЯХ НИТРОВАНИЯ

*М. Сабо, Л. Месарош, З. Бауман*

При исследовании технологии химических процессов разработана серия реакторов нового типа. Описанный в данной работе нитевой реактор, является одним из представителей этой серии. Этот микрореактор непрерывного действия пригоден для получения 0,5—2 г. вещества в час. Компоненты реакции приходят в соприкосновение на поверхности нити в образующейся тонкой пленке. Реактор пригоден для проведения гетерогенных физических и химических процессов в микроразмерах. В данной работе рассмотрено применение реактора в процессе нитрования.