

THERMISCHE ANALYSE DER REAKTIVITÄT VON *o*- UND *p*-CHLORNITROBENZENEN

B. Hinz und H. L. Anderson

Institut für Physikalische Chemie der Universität Greifswald, Soldtmannstr. 23,
D-17489 Greifswald, Deutschland

Abstract

Because there is risk of autocatalytic reduction, the conversion of chloronitrobenzene with alkaline alcohol is important in safety management. The influence of several parameters on the reaction will be described. The experiments were realized in a non commercial calorimeter, equipped with for the precision calorimeter ACTRON developed hard- and software. For the non-linear kinetic evaluation of the experiments the program TA-kin was used.

It could be ascertained, that the calorimetry is applicable for the investigation of the influence of parameters on the conversion of chloronitrobenzene.

Keywords: calorimetry kinetic software, chloronitrobenzene, reactor safety, reduction, substitution

Einleitung

Industrielle Bedeutung hat die vor etwa 150 Jahren erstmals beschriebene Reaktion von Chlornitrobenzol (CNB) mit alkalischem Alkohol [1] für die Herstellung der Alkoxynitrobenzole, besonders Nitroanisol und Nitrophenetol. Neben der Substitution des Chlors durch die Alkoxygruppe kann auch Reduktion der Nitrogruppe unter Bildung von Azoxybenzolen auftreten. Dies ist eine unerwünschte Nebenreaktion. Der Reaktionsweg (Substitution oder Reduktion) wird von der Starttemperatur, dem Druck, der Konzentration des CNB bzw. Alkalihydroxids, der Atmosphäre, dem Lösungsmittel, dem eingesetzten CNB-Isomeren sowie dem Alkohol bestimmt.

Mit dem Einfluß des Wassergehaltes auf die Reduktionsstärke der alkoholischen Alkalilösung befaßte sich u.a auch Richardson [2]. Er untersuchte ebenfalls den Einfluß von Temperatur, Alkalihydroxid- sowie Acetaldehydkonzentration auf die Produktzusammensetzung bei der Reaktion von ethanolischer Kaliumhydroxidlösung mit *p*-CNB. Dabei konnte er feststellen, daß eine Erhöhung der KOH-Konzentration die Reduktion fördert und sich damit der Anteil an Dichlorazoxybenzol erhöht.

Paradisi [3] fand einen Einfluß von Katalysatoren auf die Umsetzung. Basani *et al.* [4] beschrieb den Einfluß der Art des Alkohols und des Sauerstoffs auf die Reaktion von *p*-CNB und stellte fest, daß sich die Zeit für den 100%-

igen Umsatz mit steigendem Sauerstoffgehalt der Atmosphäre verkürzt. Ogata [5] verfolgte die Reduktion des Nitrobenzols mit Natriummethanolat in Methanol unter Stickstoff. Vergleichende Messungen für EtOH und *n*-PrOH wurden in so verdünnten Lösungen durchgeführt, bei denen Methanol nicht mehr zu reagieren vermochte. Auf der Grundlage der Kaliumchlorid-Konzentration wurde für *p*-CNB bis zu einem 80%-igen Umsatz (nach 20 h, $k = 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) eine Reaktionsordnung von 2 berechnet, während für *o*-CNB die Reaktionsordnung nicht eindeutig festgelegt werden konnte. Prato

o- / *p*-chloronitrobenzene + alcohol

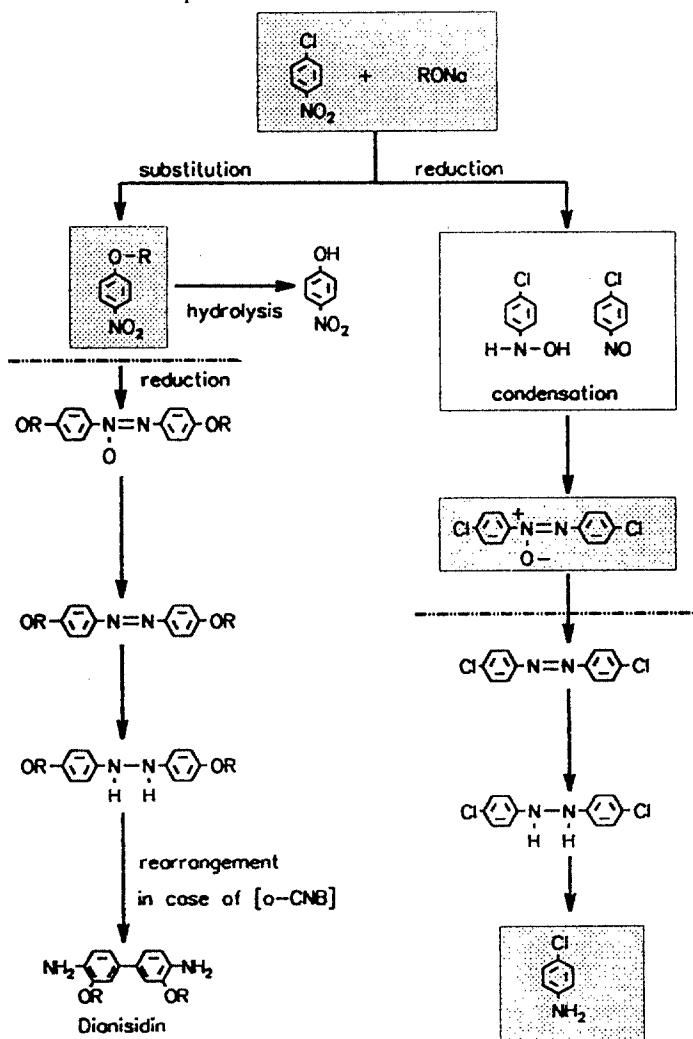


Abb. 1 Reaktionsschema der Umsetzung von CNB mit alkalischem Alkohol

[6] ermittelte die Wirkung von Ketonen (Aceton, Acetophenon, Propiophenon, Acetylaceton) auf die Reduktion von *p*-CNB bis zum *p*-Chloranilin.

Davon ausgehend wurde von uns der Einfluß der obigen Parameter kalorimetrisch ermittelt. Die Ergebnisse sollten zur Aufklärung des Industriestörfalls von Griesheim bei Frankfurt 1993 beitragen.

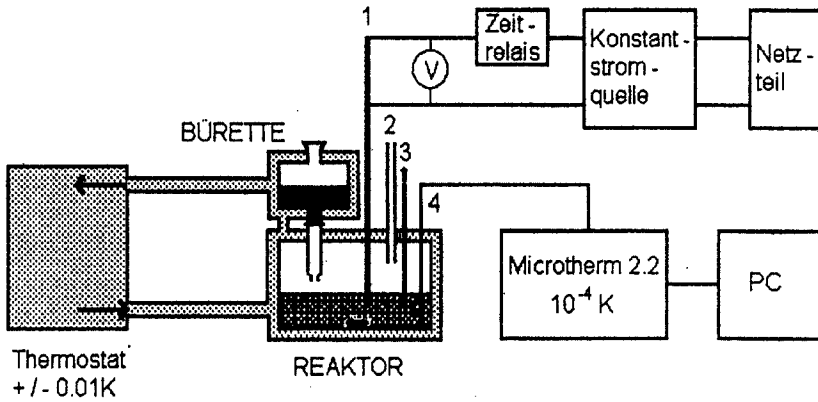
Dort kam es bei der Produktion von Nitroanisol zu einer unerwarteten Nebenreaktion, u.a. zur Bildung von Dichlorazoxybenzol mit gleichzeitiger starker Wärmeproduktion. Die beiden bei der Umsetzung von CNB mit alkalischem Alkohol möglichen Reaktionswege sind in Abb. 1 dargestellt. Die erwünschte langsame Substitution führt zu Nitroalkoxybenzolen als Hauptprodukt. Geringe Veränderungen in der Reaktorumgebung können dagegen autokatalytische Reduktion der Nitrogruppe bewirken. Diese ergibt keine einheitlichen Produkte, Azoxyverbindungen wurden neben Chloranilin gebildet.

Die kinetische Auswertung sowohl der Meß- als auch der Kalibrierkurven erfolgt mit dem an der Universität Greifswald entwickelten Programm TA-kin [7] zur nichtlinearen Auswertung thermoanalytischer (TG bzw. DSC) wie auch kalorimetrischer Kurven. Der Anwender kann aus selbst definierten Modellen das jeweils erwartete wählen. Dabei ist es möglich, einfache, Folge- bzw. Parallelreaktion zu unterscheiden oder den ablaufenden Prozeß selbst durch DGL zu definieren. Importierte Dateien können durch Datenreduzierung begrenzt und danach im ASCII-Format exportiert werden. Möglich ist auch die Simulation einer Kurve nach Wahl der Parameter. Die eigentliche Anpassung erfolgt über Minimierung der FQS nach der Routine von Marquardt/Levenberg. Das Ergebnis der nichtlinearen Parameterschätzung wird graphisch oder alpha-numerisch dargestellt.

Zur chemisch-analytischen Ermittlung der Umsatz-Zeit-Kurven werden aus dem Reaktionsgemisch in bestimmten Abständen Proben entnommen, mit PC-gesteuerter HPLC analysiert und für die kinetische Auswertung zur Verfügung gestellt. Gemeinsam mit der GC/MS kann die Zusammensetzung des Reaktions-endgemisches bestimmt werden und damit das Verhältnis von Reduktion zu Substitution ermittelt werden.

Das bei der Auswertung der Reaktionen von CNB mit alkalischem Alkohol auftretende Problem eines Dreistufenprozesses (Mischung, Substitution und Reduktion) konnte durch Veränderung der Arbeitstechnik umgegangen werden und zwar durch Begrenzung auf einen Zweistufenprozeß. Der Unterschied zur anfangs angewendeten Technik besteht darin, daß zunächst unter der Annahme eines endothermen Mischungspeaks vom Betrag $\Delta T/K$ die Thermostaten-temperatur um diesen Betrag höher eingestellt wird und nach der Zuführung der zweiten Komponente die bei der Mischung erreichte Temperatur am Thermostaten als neuer Sollwert fixiert wird.

Abbildung 2 zeigt das verwendete Kalorimeter, den Doppelmantel-Glastermostat, der gemeinsam mit einer Dosierburette im Kreislauf mit der Genauigkeit ± 0.01 K temperiert wird. In das Doppelmantelgefäß ist der Glasreaktor



- 1 Kalibrierheizer
- 2 Kapillare für den Gasaustausch
- 3 Kapillare zum Probenziehen
- 4 Sensor

Abb. 2 Schematische Darstellung des verwendeten Kalorimeters

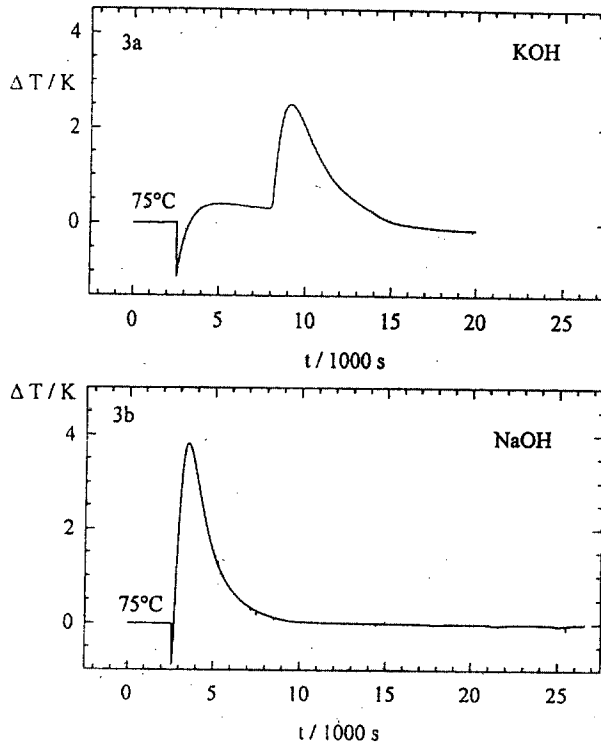


Abb. 3 Einfluß der Art des Alkali hydroxids auf die Umsetzung von 0.713 mol l^{-1} Alkali hydroxid mit 0.159 mol l^{-1} *p*-CNB in *n*-Propanol und stehender Luft bei 75°C

genau eingepaßt. Im Deckel befinden sich Durchführungen für den Kalibrierheizer, den Pt-Sensor sowie für Kapillaren, die zur Einleitung der zweiten Komponente bzw. zum Austausch der Reaktoratmosphäre bzw. Probenahme benötigt werden. Die Temperatursignale werden mit dem Microtherm 2.2 (Genauigkeit $1 \cdot 10^{-4}$ K) aufgenommen, was der beim Präzisionskalorimeter ACTRON eingesetzten Hard- bzw. Software entspricht. Zur Meßwerterfassung wird das unter Windows laufende Betriebsprogramm ACTRON eingesetzt. Mit seiner Hilfe ist es möglich, mehrere Kalorimeterkurven simultan zu verfolgen, wobei diese auch unabhängig voneinander gestartet bzw. abgeschaltet werden können. Nach jeder Messung erfolgt eine elektrische Kalibrierung mittels Vierleitertechnik zur Bestimmung der Reaktor konstanten.

Zur Erhöhung der Sicherheit eines technischen Prozesses muß die Reduktion ausreichend unterdrückt werden. An einigen ausgewählten Reaktionen des CNB mit *n*-Propanol soll gezeigt werden, wie sich die Variation der oben genannten Parameter auf das Reaktionsverhalten auswirkt.

Vorweg soll in Abb. 3 die Reaktivität von Natrium- und Kaliumhydroxid verglichen werden. Kurve 3a ist ein typisches Beispiel für eine aus Substitutions- und Reduktionsanteil bestehende Reaktion. Nach Zugabe der zweiten

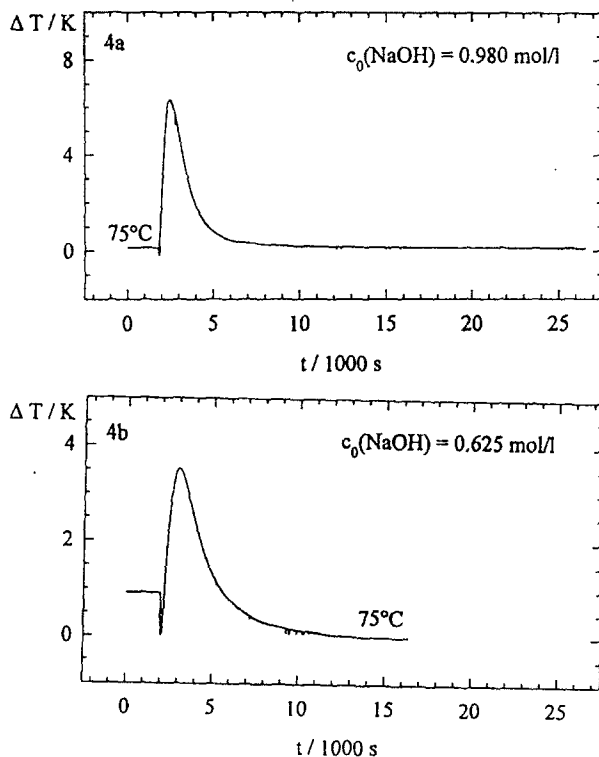


Abb. 4 Einfluß der Ausgangskonzentration auf die Umsetzung von NaOH mit 0.159 mol l^{-1} *p*-CNB in *n*-Propanol und stehender Luft bei 75°C

Komponente mit gleichzeitigem Mischungseffekt beginnt die langsame Substitution mit einer Endtemperaturdifferenz von etwa 1 K. Nach ca. 6000 s tritt autokatalytisch geführte Reduktion auf, wobei sich die Temperatur innerhalb von nur 1000 s um ca. 2 K erhöht. Im Gegensatz dazu ist in Abb. 3b NaOH eingesetzt worden, wobei erhöhte Reaktivität nun klar erkennbar ist: Reduktion setzt sofort nach Zugabe der zweiten Komponente ein, ΔT des Gesamtprozesses ist fast doppelt so groß und die Zeit bis zum Temperaturmaximum beträgt nur noch 800 s.

Für die Produktion der Nitrobenzole bedeutet dies, daß entweder als Alkalihydroxid KOH eingesetzt oder mit geringen NaOH-Konzentrationen gearbeitet werden sollte. Deren Einfluß zeigt Abb. 4, wobei im Vergleich mit Abb. 2b die NaOH-Konzentration erhöht (4a) bzw. abgesenkt (4b) wurde. Erhöhung führt dabei zur Verstärkung der Reduktion und damit zum Anstieg des Gefahrenpotentials. Mit Erniedrigung der NaOH-Konzentration wird zwar ΔT nach Abb. 4b geringer, doch tritt Substitution immer noch nicht auf. Dieses Experiment wurde mit der neuen Kalorimetrier-Technik durchgeführt.

Ein weiteres Beispiel dafür ist in Abb. 5 dargestellt und zwar der Einfluß der *p*-CNB-Konzentration auf das Reaktionsverhalten. Ausgehend von dem in Abb. 2a beschriebenen Reaktionsansatz (5a) wurde die *p*-CNB-Menge halbiert

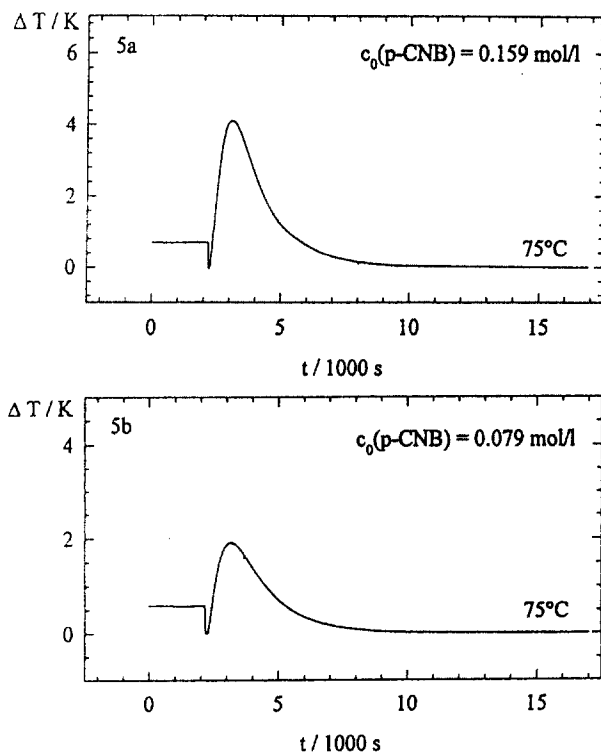


Abb. 5 Einfluß der Ausgangskonzentration auf die Umsetzung von *p*-CNB mit 0.713 mol l^{-1} NaOH in *n*-Propanol und stehender Luft bei 75°C

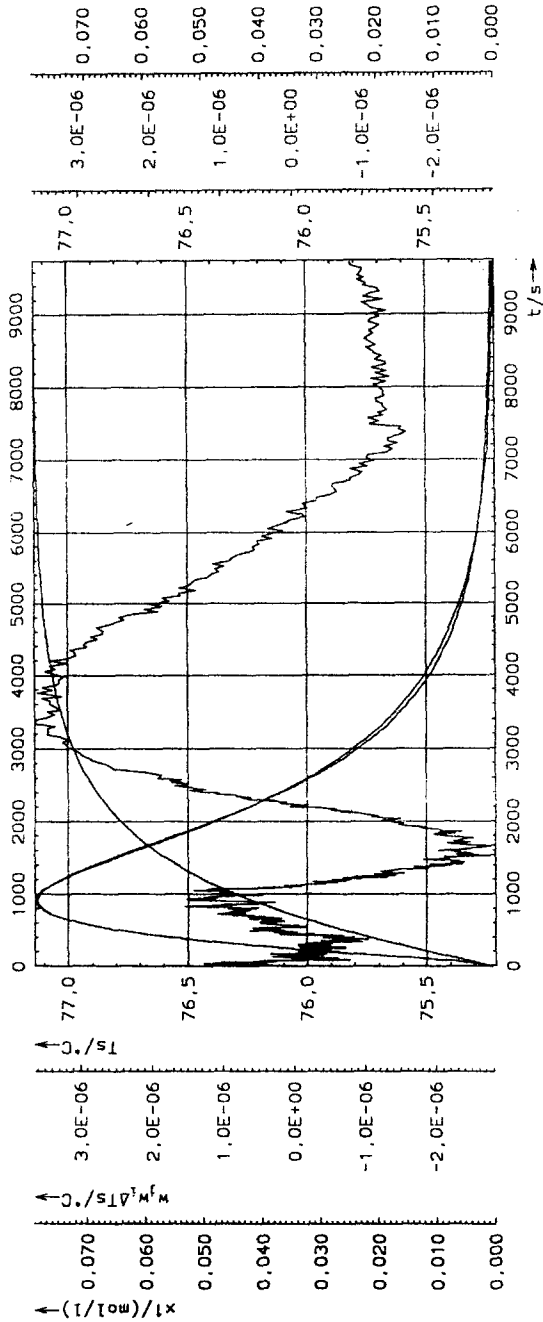


Abb. 6 Beispiel für die kinetische Auswertung von Abb. 5b mit Hilfe von TA-Kin

(5b). Dies führte zwar zu einem etwa halb so großen Temperatursprung, aber die gewünschte Substitution ist trotzdem noch nicht zu erkennen, ein Zeichen für die hohe Reaktivität des *p*-CNB. Für die kinetische Auswertung ist offensichtlich die neue Arbeitstechnik vorteilhaft, was in Abb. 6 zusammengefaßt worden ist.

p-CNB weist gegenüber *o*-CNB eine deutlich stärkere Neigung zur Reduktion auf. Aus der thermischen Analyse eines Reaktionsgemisches gemäß der Abb. 3b ergibt sich, daß *o*-CNB die Reduktion zugunsten der Substitution zurückdrängen kann. Für die industrielle Herstellung der Nitrobenzole bedeutet dies, daß bei der Umsetzung der *p*-Verbindung niedrigere Ausgangskonzentrationen an CNB und/oder Alkalihydroxid einzusetzen sind.

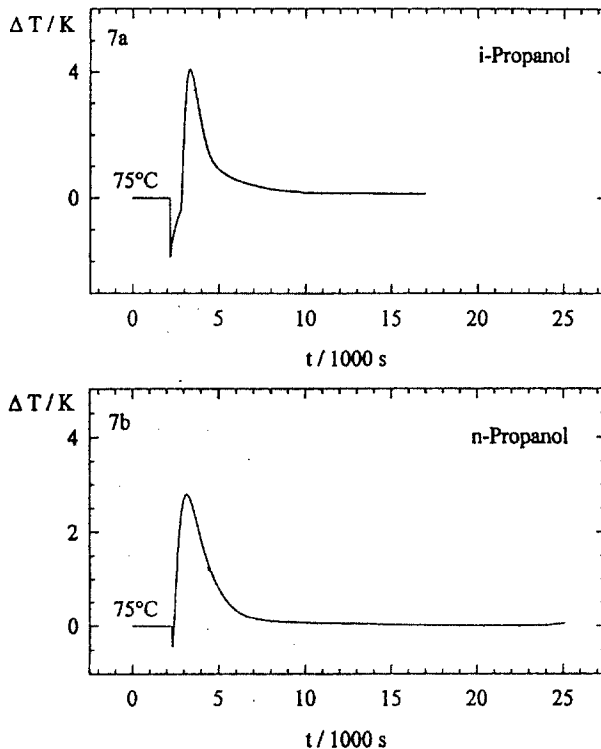


Abb. 7 Einfluß der Art des Alkohols auf die Umsetzung von 0.980 mol l^{-1} NaOH mit 0.079 mol l^{-1} *p*-CNB in stehender Luft bei 75°C

In Abb. 7 ist die Abhängigkeit des Reaktionsablaufes von der Art des eingesetzten Alkohols dargestellt. Während *i*-Propanol noch vor dem Beginn der autokatalytischen Reduktion eine Substitutionsphase (etwa 900 s) aufweist, ist dies bei *n*-Propanol nicht mehr beobachtbar. Daraus kann wiederum thermoanalytisch abgeleitet werden, daß die Reaktivität des *n*-Propanols ein höheres Gefahrenpotential in sich birgt.

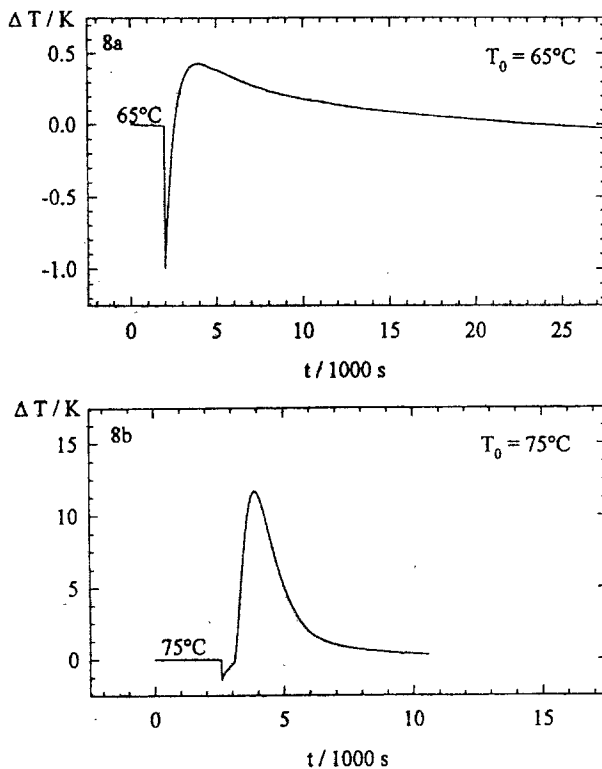


Abb. 8 Einfluß der Starttemperatur auf die Umsetzung von 0.575 mol l^{-1} NaOH mit 0.408 mol l^{-1} *o*-CNB in *n*-Propanol und stehender Luft

Will man auch mit *n*-Propanol und *p*-CNB Reduktion vollständig, ausschließen, so ist dies u.a. über die Starttemperatur möglich wie in Abb. 8 demonstriert. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen ist bei 75°C noch ein kurzer Substitutionsabschnitt erkennbar. Absenkung der Reaktortemperatur um 10°C verlangsamt die Reaktion so sehr, daß die Voraussetzungen für eine Autokatalyse nicht mehr erreicht werden können.

Die hohe Bedeutung des O_2 -Anteils in der Atmosphäre über dem reagierenden Gemisch wird aus einer Gruppe von Experimenten mit *o*-CNB abgeleitet, wie aus den Tabellen 1a/b ablesbar, siehe auch [8]. Durch Luft z.B. wird die Reduktionsgefahr gebannt, im Gegensatz dazu ist reines Argon der direkte Weg zur gefährlichen Reduktion. Die abgestuften Experimente mit steigenden O_2 -Anteilen gestatten die Festlegung einer Bedingung, durch die die Reduktion ausgeschlossen wird. Nach den Tabellen ist die Gefahrengrenze vom Alkaligehalt abhängig.

Die geringfügige Erhöhung der Alkalität von 0.519 zu 0.538 mol l^{-1} genügt, um die O_2 -Empfindlichkeit der Reduktionsgrenze zu belegen. Während in 1a mit 3% O_2 in der Atmosphäre noch die Reduktion völlig ausgeschlossen werden konnte, ist dies bei höheren NaOH-Konzentrationen nicht mehr möglich.

Tabelle 1a/b Ergebnisse der Substitution/Reduktion bei Variation des O₂- Partialdrucks

Atmosphäre	Substitution			Reduktion		
	$\Delta t_1/$	$\Delta T_1/$	$r_1/$	$\Delta t_2/$	$\Delta T_2/$	$r_2/$
	s	K	mK s ⁻¹	s	K	mK s ⁻¹
Ar-Strom	203.9	0.44	2.158	815.5	10.52	12.900
Ar+1%O ₂	269.9	0.59	2.186	1012.3	10.44	10.313
Ar+2%O ₂	1203.1	1.38	1.149	802.1	7.15	8.914
Ar+2.5%O ₂	1426.3	1.58	1.108	713.1	7.78	10.910
Ar+3%O ₂	2443.1	1.77	0.723	–	–	–
Ar+4%O ₂	2199.2	1.67	0.759	–	–	–
stehende Luft	2764.9	1.53	0.552	–	–	–

$c_o(o\text{-CNB})=0.408 \text{ mol l}^{-1}$; $c_o(\text{NaOH})=0.519 \text{ mol l}^{-1}$; *n*-Propanol $T=75^\circ\text{C}$

Atmosphäre	Substitution			Reduktion		
	$\Delta t_1/$	$\Delta T_1/$	$r_1/$	$\Delta t_2/$	$\Delta T_2/$	$r_2/$
	s	K	mK s ⁻¹	s	K	mK s ⁻¹
Ar-Strom	594.0	0.81	1.370	1159.8	7.83	6.747
Ar+1%O ₂	623.4	0.93	1.484	1068.7	7.66	7.169
Ar+3%O ₂	770.2	1.10	1.430	1007.2	9.80	9.733
Ar+4%O ₂	2476.9	1.54	0.620	–	–	–
strömende Luft	2397.4	1.57	0.655	–	–	–

$c_o(o\text{-CNB})=0.408 \text{ mol l}^{-1}$; $c_o(\text{NaOH})=0.538 \text{ mol l}^{-1}$; *n*-Propanol; $T=75^\circ\text{C}$

werden konnte, ist dies bei höheren NaOH-Konzentrationen nicht mehr möglich.

Die Betrachtung der Gefahrenpotentiale und ihr thermoanalytischer Nachweis sind offensichtlich nur möglich, wenn man mindestens fünf Bedingungen der Reaktion berücksichtigt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die kalorimetrische Analyse in der Sicherheitstechnik ein geeignetes Mittel zur Aufklärung derartiger Störfälle ist und wesentlich zu ihrer Vermeidung beitragen kann.

Literatur

- 1 N. Zinin, *J. Prakt. Chem.*, 36 (1845) 93.
- 2 D. Richardson, *J. Chem. Soc.*, (1925) 522.
- 3 C. Paradisi et al., *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 3022.
- 4 A. Bassani et al., *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 2263.
- 5 Y. Ogata et al., *J. Chem. Soc.*, 27 (1962) 2048.
- 6 M. Prato et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* (1986) 1419.
- 7 A. Kemmler und H. L. Anderson, *J. Thermal Anal.*, in press.
- 8 B. Hinz und H. L. Anderson, *Thermochim. Acta*, (1995) in press.