

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **04.04.2002**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **06.04.2001**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/10117207**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.11.2002**
(Věstník č. 11/2002)

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 1182

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 C 201/08

(71) Přihlašovatel:
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) Původce:
Gotta Matthias, Köln, DE;
Demuth Ralf, Hilden, DE;
Zirngiebl Eberhard, Köln, DE;
Weber Hans-Martin, Leverkusen, DE;
Ronge Georg, Düsseldorf, DE;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Kontinuální izotermní způsob výroby
mononitritoluenů v přítomnosti kyseliny
fosforečné**

(57) Anotace:

Řešení se týká kontinuálního izotermního způsobu výroby mononitrotoluenů v přítomnosti složky nitrační směsi sestávající ze směsi kyseliny sírové a kyseliny fosforečné, při zakoncentrovávání přitom vznikající odpadní kyseliny a vrácení zakoncentrované odpadní kyseliny do procesu.

CZ 2002 - 1182 A3

P2002-1182
05.05.02

Kontinuální izotermní způsob výroby mononitritoluenů v přítomnosti kyseliny fosforečné

Oblast techniky

Vynález se týká kontinuálního izotermního způsobu výroby mononitrotoluenů za použití směsí kyseliny sírové a kyseliny fosforečné. Odpadní kyselina přitom vznikající se podrobuje zakoncentrování, které je integrováno do postupu, a následně se vrací do procesu.

Dosavadní stav techniky

Mononitrotolueny jsou důležité meziprodukty pro výrobu optických zesvětlovačů, prostředků pro ochranu rostlin a farmaceutických výrobků. Mohou být vyrobeny v průmyslovém měřítku izotermní nitrací toluenu. Přitom se toluen nechává reagovat se směsí kyseliny sírové a kyseliny dusičné (nitrační směsí, nitrační kyselinou) (Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, sv. 17, 4. vydání, 1996, "Nitration" a "Nitrobenzenes and Nitrotoluene").

Při nitraci v čisté kyselině sírové se zpravidla získává poměr o-nitrotoluenů k para-nitrotoluenům asi 1,65 (Albright & Hanson, Industrial and Laboratory Nitrations, 1976, str. 300-312). Nahrazení kyseliny sírové čistou kyselinou fosforečnou vede k posunutí tohoto poměru k vyššímu podílu para-izomeru (Olah aj., Methods and Mechanisms, 1989, str. 15-18). Na základě toho, že kyselina fosforečná je slabší kyselina než kyselina sírová, dochází však při jejím použití zpravidla k silnému zpomalení reakce. Pro dosažení srovnatelných reakčních rychlostí se proto doporučuje použití vysoce koncentrovaných kyselin

polyfosforečných, vyrobených přimísením P_2O_5 ke kyselině orthofosforečné.

DE-A 164 36 00 při vyhodnocení tohoto způsobu poukazuje na problémy týkající se korozivity vůči technicky obvykle používaným materiálům, spojené s použitím polyfosforečných kyselin.

V DE-A 164 36 00 jsou dále popsány procesní parametry pro nitraci toluenu v kyselině fosforečné, přičemž použití 100,8% kyseliny fosforečné vede k poměru o/p-nitrotoluenu 0,90. V příkladech použité vysoké přebytky nitrační směsi a dlouhé reakční doby však odborníkovi naznačují nízké časově-prostorové výtěžky, které uvádějí v pochybnost hospodárné využití popsaného způsobu.

V DE-A 164 36 00 se na výstupu reaktoru typicky získává 97% kyselina fosforečná. Zakoncentrování nezbytné pro zpětné vedení této odpadní kyseliny vyžaduje odpaření reakční vody při teplotách asi 180 °C a při tlaku asi 20 mbar, jak je možno odvodit z diagramu bodů varu systému $H_2O-H_3PO_4$. Tyto parametry je možno realizovat jen pomocí značných nákladů, jak pokud jde o použité materiály, tak také pokud jde o aparátové požadavky, a působí proti ekonomicky výhodnému využití čisté kyseliny fosforečné jako složky nitrační směsi. Tak například izokorozní křivky emailu při těchto provozních podmínkách nedovolují očekávat žádnou odolnost proti kyselině fosforečné této koncentrace.

V DE-A 164 36 00 je vyvinuta alternativa tohoto způsobu, ve které se ke směsi přidává kyselina sírová v množství až asi 80 % použité kyseliny fosforečné. Tento přídatek kyseliny sírové nevede oproti způsobu v čisté kyselině fosforečné k žádnému významnému posunutí poměru izomerů směrem k ortho-izomeru. Přesto neposkytuje odborníkovi žádný návod k řešení problémů vznikajících při

použití čisté kyseliny fosforečné, neboť drastické procesní podmínky pro zakoncentrování odpadní kyseliny, vůči obvyklým materiálům zvýšená korozivita kyseliny a nízký prostorově-časový výtěžek dále působí proti technické realizaci ekonomicky výhodně využitelného způsobu.

Technické způsoby mononitrace toluenu za použití nitrační směsi jsou spojeny se vznikem odpadních kyselin, které jsou zatíženy značnými podíly organických sloučenin jako například dinitrotoluenu nebo nitrovaných krezolů a musí být provozně a cenově náročným způsobem zpracovány.

Tak například v případě nitrace za přidání čisté kyseliny sírové byly vyvinuty způsoby, které zahrnují zakoncentrovávání kyseliny sírové, přičemž zakoncentrovaná kyselina sírová se zbavuje vody a organických sloučenin, načež se v cirkulačním procesu opět vrací do nitrační reakce, a tak je zamezeno vzniku odpadní kyseliny.

V DE-A 195 39 205 jsou zveřejněny provozní parametry pro mononitraci aromatů, přičemž směsné kyseliny jsou uzpůsobeny vlastnostem nitridovaných aromatů tak, že vzniká asi 70% odpadní kyselina sírová. Dále je popsáno použití částečně koncentrovaných odpadních kyselin s koncentrací síry mezi 85 až 92 %.

V US 4 772 757 je popsán způsob výroby nitrobenzenu, při kterém se vznikající odpadní kyselina zakoncentrovává na 75 až 92 % a znovu se vrací do procesu nitrace. Protože toluen je na základě methylové skupiny ve srovnání s benzenem zřetelně náchylnější k oxidaci a při nitraci má sklön k tvorbě vedlejších produktů, je při přenesení reakčních podmínek nitrace benzenu na nitraci toluenu třeba počítat se zvýšením množství nežádoucích vedlejších produktů.

Na základě rozpustnosti organických sloučenin v anorganických kyselinách se zakoncentrované odpadní kyseliny, které jsou vráceny do nitrační reakce, obohacují organickými vedlejšími produkty jako je kyselina šťavelová nebo kyselina benzoová. Kromě toho může docházet k obohacení kyselinou nitrosylsírovou. Rozklad těchto vedlejších produktů a přitom uvolňované rozkladné teplo může vést k nežádoucímu rozkladu reakčního produktu nitrotoluenu. Kromě toho dochází k negativnímu ovlivnění prostorově-časového výtěžku, neboť organické vedlejší produkty mohou reagovat s použitou kyselinou dusičnou v oxidačních rozkladných reakcích, takže část kyseliny dusičné již není k dispozici pro vlastní nitraci.

Existuje tedy potřeba kontinuálního izotermního způsobu výroby mononitrotoluenu se zvýšeným výtěžkem paranitrotoluenu za použití směsí kyseliny sírové a kyseliny fosforečné, který umožní cenově příznivé zakoncentrování odpadní kyseliny s následným vrácením do nitrační reakce ve smyslu cirkulačního procesu, aniž by se zakoncentrovaná kyselina obohacovala organickými vedlejšími produkty. Dále je žádoucí použití zředěné, 60% až 70% kyseliny dusičné, neboť to vede ke značnému snížení nákladů ve srovnání s použitím vysoce koncentrované kyseliny dusičné.

Podstata vynálezu

Byl nalezen kontinuální způsob výroby mononitrotoluenu reakcí toluenu s kyselinou dusičnou, kyselinou sírovou a kyselinou fosforečnou za izotermních reakčních podmínek vyznačující se tím, že se jako složka nitrační směsi použijí směsi kyseliny sírové a kyseliny fosforečné, které sestávají ze 45 až 80 % kyseliny sírové, 9 až 45 % kyseliny fosforečné a 5 až 15 % vody.

Zvláště výhodné provedení způsobu podle vynálezu se vyznačuje tím, že se jako složka nitrační směsi použijí směsi kyseliny sírové a kyseliny fosforečné, které sestávají z 64 až 78 % kyseliny sírové, 10 až 27 % kyseliny fosforečné a 8 až 13 % vody.

Zvláště výhodné provedení způsobu podle vynálezu se vyznačuje tím, že v následném kroku se do reaktoru uvádí složka nitrační směsi a 60% až 70% kyselina dusičná a toluen. Způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že se do reaktoru uvádí složka nitrační směsi a 60% až 70% kyselina dusičná v hmotnostním poměru 2:1 až 4:1, vztaženo na kyselinu dusičnou, a složka nitrační směsi a toluen v hmotnostním poměru 2:1 až 4:1, vztaženo na toluen.

Zvláště výhodné provedení způsobu podle vynálezu se vyznačuje tím, že v následném kroku se do reaktoru uvádí složka nitrační směsi a 60% až 70% kyselina dusičná a toluen. Způsob podle vynálezu se vyznačuje tím, že se do reaktoru uvádí složka nitrační směsi a 60% až 70% kyselina dusičná v hmotnostním poměru 2,4:1 až 3,3:1, vztaženo na kyselinu dusičnou, a složka nitrační směsi a toluen v hmotnostním poměru 2,4:1 až 3,2:1, vztaženo na toluen.

Zvláštní provedení způsobu podle vynálezu se vyznačuje tím, že v následném kroku se na výstupu z reaktoru provádí separace surového nitrotoluenu od odpadní kyseliny.

Zvláštní provedení způsobu podle vynálezu se vyznačuje tím, že odpadní kyselina na výstupu z reaktoru sestává ze 42 až 70 % kyseliny sírové, 6 až 37 % kyseliny fosforečné a 15 až 28 % vody. Odpadní kyselina je téměř bez kyseliny dusičné a může kromě toho obsahovat organické sloučeniny, jako například dinitrotolueny nebo nitrované krezoly a popřípadě kyselinu dusitou.

Zvláště výhodné provedení způsobu podle vynálezu se vyznačuje tím, že odpadní kyselina na výstupu z reaktoru sestává z 54 až 67 % kyseliny sírové, 7 až 22 % kyseliny fosforečné a 18 až 27 % vody.

Zvláštní provedení způsobu podle vynálezu se vyznačuje tím, že v následujícím kroku se odpadní kyselina podrobí jednostupňovému zakoncentrování na složení 45 až 80 % kyseliny sírové, 9 až 45 % kyseliny fosforečné a 5 až 15 % vody.

Zvláště výhodné provedení způsobu podle vynálezu se vyznačuje tím, že se odpadní kyselina podrobí jednostupňovému zakoncentrování na složení 64 až 78 % kyseliny sírové, 10 až 27 % kyseliny fosforečné a 8 až 13 % vody.

Zvláštní provedení způsobu podle vynálezu se vyznačuje tím, že v následném kroku se zakoncentrovaná odpadní kyselina v cirkulačním okruhu opět vrací do nitrační reakce.

Zvláště výhodné provedení způsobu podle vynálezu se vyznačuje tím, že

a) jako složka nitrační směsi se použijí směsi kyseliny sírové a kyseliny fosforečné, které sestávají ze 45 až 80 % kyseliny sírové, 9 až 45 % kyseliny fosforečné a 5 až 15 % vody,

b) složka nitrační směsi, 60% až 70% kyselina dusičná a toluen se uvádí do reaktoru, přičemž složka nitrační směsi a kyselina dusičná se nachází v hmotnostním poměru 2:1 až 4:1, vztaženo na kyselinu dusičnou, a složka nitrační směsi a toluen se nachází v hmotnostním poměru 2:1 až 4:1, vztaženo na toluen,

c) na výstupu z reaktoru se provádí separace surového nitrotoluenu od odpadní kyseliny,

d) odpadní kyselina, která sestává ze 42 až 70 % kyseliny sírové, 6 až 37 % kyseliny fosforečné a 15 až 28 % vody, se jednostupňovým zakoncentrováním zakoncentruje na složení 45 až 80 % kyseliny sírové, 9 až 45 % kyseliny fosforečné a 5 až 15 % vody, a

e) zakoncentrovaná odpadní kyselina se v cirkulačním okruhu opět vrací do nitrační reakce.

Zvláště výhodné provedení způsobu podle vynálezu se vyznačuje tím, že

a) jako složka nitrační směsi se použijí směsi kyseliny sírové a kyseliny fosforečné, které sestávají ze 64 až 78 % kyseliny sírové, 10 až 27 % kyseliny fosforečné a 8 až 13 % vody,

b) složka nitrační směsi, 60% až 70% kyselina dusičná a toluen, se uvádí do reaktoru, přičemž složka nitrační směsi a kyselina dusičná se nachází v hmotnostním poměru 2,4:1 až 3,3:1, vztaženo na kyselinu dusičnou, a složka nitrační směsi a toluen se nachází v hmotnostním poměru 2,4:1 až 3,2:1, vztaženo na toluen,

c) na výstupu z reaktoru se provádí separace surového nitrotoluenu od odpadní kyseliny,

d) odpadní kyselina, která sestává z 54 až 67 % kyseliny sírové, 7 až 22 % kyseliny fosforečné a 18 až 27 % vody, se v jednostupňovém zakoncentrování zakoncentruje na složení 64 až 78 % kyseliny sírové, 10 až 27 % kyseliny fosforečné a 8 až 13 % vody, a

e) zakoncentrovaná odpadní kyselina se v cirkulačním okruhu opět vrací do nitrační reakce.

Způsob podle vynálezu, oproti nitraci v čisté kyselině sírové obvyklé podle stavu techniky, překvapivě vede ke zvýšenému podílu para-nitrotoluenu při již malém podílu kyseliny fosforečné jako složky nitrační směsi. Para-nitrotoluen má zvláštní význam jako meziprodukt pro výrobu optických zesvětlovačů, účinných látek pro farmacii a agrotechniku, barviv a voňavek.

Ve způsobu podle vynálezu se s výhodou použije zředěná kyselina dusičná, čímž je možno způsob provádět zvláště nákladově výhodně. Navzdory poměrně velkému množství vody, podmíněnému použitím zředěné kyseliny dusičné, probíhá reakce s vysokou reakční rychlostí. Reakční rychlost závisí při způsobu podle vynálezu v podstatě na koncentraci použité kyseliny sírové. Použité množství kyseliny fosforečné tak slouží v první řadě k řízení poměru izomerů.

Při způsobu podle vynálezu se s výhodou použije 0,98 až 1,1 ekvivalentu toluenu vztaženo na jeden ekvivalent kyseliny dusičné, zvláště výhodně 1,01 až 1,05 ekvivalentu toluenu vztaženo na jeden ekvivalent kyseliny dusičné. Ani při přebytku toluenu vztaženo na kyselinu dusičnou překvapivě nedochází k nárůstu množství nečistot.

Při způsobu podle vynálezu použité složky kyselina dusičná, kyselina sírová, kyselina fosforečná a toluen se s výhodou intenzivně intenzivně míchají pomocí míchacího prostředku známého ze stavu techniky. Jako míchací prostředky mohou být s výhodou použity například statické mísiče, čerpadla, trysky, míchadla nebo kombinace těchto míchacích prostředků.

Způsob podle vynálezu se provádí kontinuálně za izotermních podmínek v reaktoru. Jako reaktory se používají s výhodou komerčně dostupné reaktory jako například trubkové reaktory, smyčkové reaktory, míchané kotle nebo také kombinace smyčkového reaktoru a míchaného kotle. Podle výhodného provedení se způsob podle vynálezu provádí ve vícestupňové kaskádě reaktorů.

Způsob podle vynálezu se provádí za izotermních podmínek, přičemž reakční teplota leží s výhodou v oblasti 20 až 80 °C, ještě výhodněji v oblasti 30 až 70 °C a nejvýhodněji v oblasti 40 až 65 °C.

Separace surového nitrotoluenu od odpadní kyseliny se provádí s výhodou pomocí statického děliče nebo separátoru. Přitom se používají odborníkovi známé způsoby statické nebo dynamické separace fází, jako například separátory nebo dělicí nádoby, s vestavbami nebo bez nich.

Prostřednictvím zakoncentrování prováděného při způsobu podle vynálezu se odpadní kyselina do značné míry zbavuje vody a organických sloučenin, přičemž organické sloučeniny se buď z odpadní kyseliny odstraňují nebo se rozkládají tak, že vznikají těkavé sloučeniny jako například CO₂, které se z odpadní kyseliny vynášejí.

Jednostupňové zakoncentrování se s výhodou provádí v odparce. Pro získání složení směsi kyseliny sírové a kyseliny fosforečné podle vynálezu se odparka provozuje s výhodou při tlaku 30 až 300 mbar, zvláště výhodně 60 až 200 mbar a nejvýhodněji 80 až 150 mbar. Teplota odpadní kyseliny na výstupu odparky je s výhodou 100 až 200 °C, zvláště výhodně 150 až 190 °C a nejvýhodněji 155 až 185 °C. Teplota odtékající zakoncentrované odpadní kyseliny se s výhodou používá v protiproudém tepelném výměníku k ohřátí odpadní kyseliny proudící do odparky. Přitom se odpadní kyselina

05.05.02

proudící do odparky v protiproudu ohřeje natolik, že je při tlaku v odparce přehřátá a část vody a malé množství kyseliny se může odpařit bez přívodu přídavného tepla (mžikové odpařování).

Pro jednostupňové zakoncentrování při způsobu podle vynálezu se s výhodou používá také komerčně dostupná, jednostupňově destilující a po délce kaskádově uspořádaná odparka se svazkem tantalových trubek, ve které se vycházejí od vstupu s každým stupněm kaskády zvyšuje koncentrace kyseliny, takže v prvním stupni kaskády je přítomna relativně málo koncentrovaná kyselina. Výhodou nízké koncentrace v prvním stupni kaskády je jednak to, že bod varu je ještě nízký a je tak k dispozici vysoký hnací rozdíl teplot pro přestup tepla (menší odparka) a jednak to, že při nízkých koncentracích kyseliny je z reakce dobře odstranitelná kyselina nitrosylsírová, popřípadě přítomná v odpadní kyselině. Použitím jednostupňové kaskádové odparky při způsobu podle vynálezu není třeba vyfoukávat kyselinu nitrosylsírovou oxidem siřičitým a odpadá tak dodatečný krok způsobu.

S výhodou se použije odháněcí část, aby bylo dosaženo zvláště dobrého snížení obsahu organických sloučenin a/nebo obsahu kyseliny nitrosylsírové. Jako odháněcí část se označuje úsek destilační kolony opatřený destilačními vestavbami, na který se shora vede odpadní kyselina, při tlaku v odparce kapalná nebo poněkud přehřátá, a odhání se zdola v protiproudu párou stoupající z odparky. Jako destilační vestavby se v odháněcí části používají odborníkovi známé kolonové vestavby jako například patra, výplně a výplňová tělíska. Podle výhodného provedení se použijí destilační vestavby s malou tlakovou ztrátou, jako jsou orientované výplně nebo výplňová tělíska. Doba zdržení v odháněcí části zároveň s malou koncentrací kyseliny vede

spolu s výměnou látky intenzifikovanou destilačními vestavbami výhodným způsobem k rychlému rozkladu a oddělení organických a anorganických sloučenin.

Surový nitrotoluen získaný způsobem podle vynálezu obsahuje zpravidla méně než 0,5 % dinitrovaných sloučenin a méně než 0,8 % dinitrokerzolů.

Při způsobu podle vynálezu se může odebírat dílčí proud, aby bylo zamezeno případnému zakoncentrovávání vedlejších produktů v cirkulačním okruhu kyseliny.

Při způsobu podle vynálezu existuje možnost použít jako výchozí materiál také toluen s malým obsahem dinitrotoluenů a nitrované krezoly.

Při způsobu podle vynálezu existuje možnost, pro zamezení napadení použitých materiálů složkou nitrační směsi sestávající z kyseliny sírové a kyseliny fosforečné, přidávat až 2000 ppm vodního skla.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

V miniprovozním zařízení bylo do kaskády míchaných kotlů přiváděno 1,03 kg kyseliny o složení 75 % H_2SO_4 , 13 % H_3PO_4 a 12 % H_2O , 0,33 kg 68% kyseliny dusičné a 0,33 kg toluenu za hodinu. Teplota v míchaných kotlech byla asi 45 °C. Po ukončení reakce byl surový nitrotoluen oddělen od odpadní kyseliny pomocí statického děliče. Odpadní kyselina byla přes přehříváč přivedena do odparky a při 100 mbar a 170 °C zakoncentrována na 75 % H_2SO_4 , 13 % H_3PO_4 a 12 % H_2O , přičemž organické sloučeniny byly oddestilovány nebo rozloženy. Zakoncentrovaná odpadní kyselina byla znovu přivedena do nitrační reakce.

Získaný surový nitrotoluen vykazoval následující složení: 2,23 % toluenu, 55,88 % ortho-nitrotoluenu, 4,39 % meta-nitrotoluenu, 37,16 % para-nitrotoluenu, 0,31 % dinitrotoluenu a 0,26 % dinitrokrezolu.

Ortho-nitrotoluen/para-nitrotoluen=1,50.

Příklad 2

V miniprovozním zařízení bylo do kaskády míchaných kotlů přiváděno 1,03 kg kyseliny o složení 54 % H_2SO_4 , 38 % H_3PO_4 a 8 % H_2O , 0,33 kg 68% kyseliny dusičné a 0,33 kg toluenu za hodinu. Teplota v míchaných kotlech byla asi 45 °C. Po ukončení reakce byl surový nitrotoluen oddělen od odpadní kyseliny pomocí statického děliče. Odpadní kyselina byla přes přehříváč přivedena do odparky a při 100 mbar a 170 °C zakonzentrována na 54 % H_2SO_4 , 38 % H_3PO_4 a 8 % H_2O , přičemž organické sloučeniny byly oddestilovány nebo rozloženy. Zakonzentrovaná odpadní kyselina byla znovu přivedena do nitrační reakce.

Získaný surový nitrotoluen vykazoval následující složení: 2,44 % toluenu, 54,99 % ortho-nitrotoluenu, 4,42 % meta-nitrotoluenu, 37,67 % para-nitrotoluenu, 0,19 % dinitrotoluenu a 0,29 % dinitrokrezolu.

Ortho-nitrotoluen/para-nitrotoluen=1,46.

Příklad 3

V miniprovozním zařízení bylo do kaskády míchaných kotlů přiváděno 1,03 kg kyseliny o složení 67 % H_2SO_4 , 22 % H_3PO_4 a 11 % H_2O , 0,33 kg 68% kyseliny dusičné a 0,33 kg toluenu za hodinu. Teplota v míchaných kotlech byla asi 45 °C. Po ukončení reakce byl surový nitrotoluen oddělen od odpadní kyseliny pomocí statického děliče. Odpadní kyselina byla přes přehříváč přivedena do odparky a při 100 mbar a

168 °C zakoncentrována na 67 % H_2SO_4 , 22 % H_3PO_4 a 11 % H_2O , přičemž organické sloučeniny byly oddestilovány nebo rozloženy. Zakoncentrovaná odpadní kyselina byla znovu přivedena do nitrační reakce.

Získaný surový nitrotoluen vykazoval následující složení: 2,25 % toluenu, 55,66 % ortho-nitrotoluenu, 4,36 % meta-nitrotoluenu, 37,24 % para-nitrotoluenu, 0,23 % dinitrotoluenu a 0,26 % dinitrokrezolu.

Ortho-nitrotoluen/para-nitrotoluen=1,49.

Srovnávací příklad 1

V miniprovozním zařízení bylo do kaskády míchaných kotlů přiváděno 0,80 kg 87,7% kyseliny sírové, 0,31 kg 67% kyseliny dusičné a 0,32 kg toluenu za hodinu. Teplota v míchaných kotlech byla asi 40 °C. Po ukončení reakce byl surový nitrotoluen oddělen od odpadní kyseliny pomocí statického děliče. Odpadní kyselina byla přes přehříváč přivedena do odparky a při 100 mbar a 168 °C zakoncentrována na 87,7 %, přičemž organické sloučeniny byly oddestilovány nebo rozloženy. Zakoncentrovaná odpadní kyselina sírová se může znovu přivádět do nitrační reakce.

Získaný surový nitrotoluen vykazoval následující složení: 3,27 % toluenu, 57,58 % ortho-nitrotoluenu, 4,13 % meta-nitrotoluenu, 34,68 % para-nitrotoluenu, 0,08 % dinitrotoluenu a 0,38 % dinitrokrezolu.

Ortho-nitrotoluen/para-nitrotoluen=1,66.

Srovnávací příklad 2

Do kaskády několika smyčkových reaktorů bylo přiváděno 3000 l asi 97% toluenu, který obsahoval nepatrné množství nitrovaného toluenu a krezolu, 3700 l 87% kyseliny sírové a

06.05.02

1800 l 67% až 68% kyseliny dusičné. Reaktory byly provozovány při teplotě mezi 43 až 47 °C. Po ukončení reakce byl surový nitrotoluen oddělen od odpadní kyseliny pomocí separátoru. Odpadní kyselina sírová byla při asi 170 °C a 100 mbar znovu zakoncentrována na počáteční hodnotu 87 % a vrácena do nitrační reakce.

Získaný surový nitrotoluen vykazoval následující složení: 4,13 % toluenu, 57,12 % ortho-nitrotoluenu, 4,18 % meta-nitrotoluenu, 34,17 % para-nitrotoluenu, 0,12 % dinitrotoluenu a 0,71 % krezolu.

Ortho-nitrotoluen/para-nitrotoluen=1,67.

Ve srovnání s příklady podle vynálezu byl pro srovnatelné hodnoty obecných reakčních podmínek, při jinak obdobném spektru vedlejších produktů, menší podíl para-nitrotoluenu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kontinuální způsob výroby mononitrotoluenů reakcí toluenu s kyselinou dusičnou, kyselinou sírovou a kyselinou fosforečnou za izotermních reakčních podmínek, **vyznačující se tím**, že se jako složka nitrační směsi použijí směsi kyseliny sírové a kyseliny fosforečné, které sestávají ze 45 až 80 % kyseliny sírové, 9 až 45 % kyseliny fosforečné a 5 až 15 % vody.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se do reaktorů uvádí složka nitrační směsi a 60% až 70% kyselina dusičná a toluen.

3. Způsob podle nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že se na výstupu z reaktoru provádí separace kapalina-kapalina surového nitrotoluenů od odpadní kyseliny.

4. Způsob podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že odpadní kyselina se podrobuje jednostupňovému zakoncentrování na složení 45 až 80 % kyseliny sírové, 9 až 45 % kyseliny fosforečné a 5 až 15 % vody.

5. Způsob podle nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že zakoncentrovaná odpadní kyselina se v cirkulačním okruhu opět vrací do nitrační reakce.

6. Způsob podle nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že

a) jako složka nitrační směsi se použijí směsi kyseliny sírové a kyseliny fosforečné, které sestávají ze 45 až 80 % kyseliny sírové, 9 až 45 % kyseliny fosforečné a 5 až 15 % vody,

08.08.02

b) složka nitrační směsi, 60% až 70% kyselina dusičná a toluen se uvádí do reaktoru,

c) na výstupu z reaktoru se provádí separace surového nitrotoluenu od odpadní kyseliny,

d) odpadní kyselina se jednostupňovým zakoncentrováním zakoncentrovává na složení 45 až 80 % kyseliny sírové, 9 až 45 % kyseliny fosforečné a 5 až 15 % vody, a

e) zakoncentrovaná odpadní kyselina se v cirkulačním okruhu opět vrací do nitrační reakce.

7. Způsob podle nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že se použije složka nitrační směsi o složení 64 až 78 % kyseliny sírové, 10 až 27 % kyseliny fosforečné a 8 až 13 % vody.

8. Způsob podle nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že složka nitrační směsi, 60% až 70% kyselina dusičná a toluen se uvádí do reaktoru.

9. Způsob podle nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že se použije 65% až 68% kyselina dusičná.

10. Způsob podle nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že se použije 0,98 až 1,1 ekvivalentu toluenu vztaženo na jeden ekvivalent kyseliny dusičné.

11. Způsob podle nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že se použije 1,01 až 1,05 ekvivalentu toluenu vztaženo na jeden ekvivalent kyseliny dusičné.

12. Způsob podle nároků 1 až 11, **vyznačující se tím**, že složení odpadní kyseliny na výstupu z reaktoru je 54 až 67 % kyseliny sírové, 7 až 22 % kyseliny fosforečné a 18 až 27 % vody.

13. Způsob podle nároků 1 až 12, **vyznačující se tím**, že zakoncentrování se provádí při tlaku 30 až 300 mbar a teplotě 100 až 200 °C.

14. Způsob podle nároků 1 až 13, **vyznačující se tím**, že zakoncentrování se provádí v kaskádově uspořádané odparce.

15. Způsob podle nároků 1 až 14, **vyznačující se tím**, že odparka se provozuje s odháněcí částí.

16. Způsob podle nároků 1 až 15, **vyznačující se tím**, že reakční teplota je v rozmezí 20 až 80 °C.

17. Způsob podle nároků 1 až 16, **vyznačující se tím**, že pro zamezení napadení použitých materiálů složkou nitrační směsi se přidá až 2000 ppm vodního skla.