



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33770

Kl. 12 o, 3/01

De Directie van de Staatsmijnen in Limburg
(Heerlen, Nederlandy)

Sposób nitrowania toluenu

Zgłoszono 29 lipca 1946 r.

Udzielono 20 lipca 1949 r.

Pierwszeństwo: 12 czerwca 1945 r. (Niderlandy)

Na początku obecnego stulecia rozpoczęto wyrób trójnitrotoluenu z toluenu w procesie ciągłym, głównie z uwagi na względne bezpieczeństwo procesu ciągłego w porównaniu z procesem przerywanym. Jednak problem powyższy nie został dotąd rozwiązany w sposób zadowalający. W skali przemysłowej nitrowanie toluenu w celu otrzymania trójnitrotoluenu jest wykonywane sposobem przerywanym.

W patencie niemieckim nr 201623 opisano sposób postępowania, według którego węglowodór i mieszanina nitrująca przepływają w tym samym kierunku przez szereg naczyń reakcyjnych. Niedogodności tej metody są jednak jasne. Wydajność obliczona w stosunku do mieszaniny nitrującej jest niska, ponieważ otrzymuje się przy tym stężony kwas odpadkowy. Oprócz tego toluen reaguje ze świeżą mieszaniną nitrującą w pierwszym naczyniu reakcyjnym, co powoduje szereg niepożądanych reakcji ubocznych.

Kubierschky proponuje w patencie niemieckim nr 287799 zastosowanie skomplikowanego aparatu działającego na zasadzie przeciwwątku w celu wytwarzania nitrotoluenu i innych nitro-

węglowodorów. Aparat ten może służyć do wprowadzania tylko jednej grupy nitrowej do cząsteczki węglowodoru. Patent amerykański nr 1297170 opisuje proces nitrowania nitrotoluenu na trójnitrotoluen o dużej liczbie stopni, przy czym aparatura każdego stopnia zawiera mieszadło i rozdzielacz. Proces ten oparty jest również na zasadzie przeciwwątku, przy czym używa się w każdym niższym stopniu kwasu odpadkowego z sąsiedniego wyższego stopnia. Niedogodnością tego procesu jest trudny nadzór i trudne prowadzenie procesu ze względu na dużą liczbę stopni. Gdyby w procesie tym wychodziło się z toluenu, z czym byłaby połączona konieczność wprowadzenia jeszcze jednej grupy nitrowej, powyższy zarzut byłby jeszcze poważniejszy.

Celem niniejszego wynalazku jest rozwiązanie zadania, pozwalające na uniknięcie wyżej podniesionych zarzutów. Zgodnie z wynalazkiem nitrowanie toluenu na trójnitrotoluen wykonuje się w procesie ciągłym za pomocą mieszaniny nitrującej, zawierającej wolny bezwodnik kwasu siarkowego, i to tylko w kilku stopniach, przy czym przy końcu każdego stopnia wydziela się z mie-

szaniny nitrującej produkt nitrowania w tym stopniu uzyskany i traktuje się go w następnym stopniu kwasem silniejszym. W stopniu najwyższym stosuje się świeżą mieszaninę nitrującą, a w stopniach niższych odpadowy kwas z jednego lub więcej wyższych stopni uzupełniony dodatkiem kwasu azotowego. W każdym poszczególnym stopniu nitrowanie prowadzone jest sposobem ciągłym przy stałym dopływie surowców.

Ścisłe zastosowanie przeciwprądu byłoby najlepsze ze względu na ekonomiczne zużycie chemikaliów i energii. Ponieważ jednak nie można go urzeczywistnić w procesie nitrowania toluenu na trójnitrotoluen, więc zastosowano zgodnie z wynalazkiem korzystną kombinację przeciwprądu ze współprądem. Niedogodności współprądów uniknięto, stosując proces stopniowany. Inna korzyść uzyskana przez ten podział na stopnie polega na możliwości dobierania w każdym stopniu najkorzystniejszych warunków, co jest szczególnie ważne w odniesieniu do temperatury. Ilość stopni według wynalazku jest nie wielka. Zatrzymując korzyści podziału na stopnie w ogólności, uniknięto w ten sposób niedogodności komplikacji i trudności prowadzenia procesu, a również trudnej kontroli, charakterystycznych dla sposobu według patentu amerykańskiego nr 1297170.

W publikacji Lecorché i Jovinet (Memorial des Poudres 24,255 — 64, 1930/31) zaproponowano proces przerywany, w którym przeprowadza się nitrowanie toluenu w dwóch stopniach, przy czym kwas odpadowy stopnia wyższego stosuje się w pierwszym stopniu, po dodaniu doń stężonego kwasu azotowego. Rozdzielenie trójnitrotoluenu symetrycznego i niesymetrycznego jest ułatwione jeżeli mieszanina kwasów przy końcu drugiego stopnia zawiera małą ilość kwasu azotowego oraz mniej więcej 2% wody. W tych warunkach niesymetryczny trójnitrotoluen jest znacznie lepiej rozpuszczalny niż symetryczny, który wydzieli się w niskiej temperaturze w postaci kryształów. Odrzucając pewną część wspomnianej mieszaniny kwasów, można ograniczyć ilość trójnitrotoluenu niesymetrycznego w mieszaninie reakcyjnej oraz w produkcie końcowym do określonej wartości. W celu uzyskania mieszaniny kwasów o wymienionej sile przy końcu drugiego stopnia okazuje się rzeczą konieczną, by w tym stopniu rozpocząć działanie za pomocą dużej ilości wolnego bezwodnika kwasu siarkowego. Produkt nitrowania w pierwszym stopniu, mianowicie mieszaninę nitrotoluenu i dwunitrotoluenu można wydzielić z mieszaniny reakcyjnej przez dodanie wody.

Sposób postępowania według wynalazku ma następujące punkty wspólne ze sposobem według Lecorché i Jovinet: Proces podzielony na stopnie, wydzielanie niesymetrycznego trójnitro-

lenu, oraz zastosowanie silnej mieszaniny nitrującej, zawierającej SO_3 . Główna różnica natomiast między obiema metodami polega na tym, że według wynalazku prowadzi się proces w więcej niż dwu stopniach sposobem ciągłym w każdym z poszczególnych stopni.

Nie można prowadzić procesu składającego się z szeregu reakcji sposobem ciągłym jeżeli szybkości tych reakcji nie są jednakowe. Przy nitrowaniu toluenu stwierdzono, że mieszanina nitrująca zawierająca dużą ilość SO_3 , daje szybkość reakcji znacznie wyższą niż w przypadku użycia mieszanin o innym składzie oraz że przy zastosowaniu jej można przeprowadzić proces wielostopniowy w skali technicznej. Podział na stopnie według wynalazku umożliwia w dalszej konsekwencji użycie do nitrowania w stopniu niższym odpadowego kwasu ze stopnia wyższego po uzupełnieniu go niezbyt stężonym, np. 60% kwasem azotowym. W tym przypadku można proces przeprowadzić tak, że nie zachodzi potrzeba dodawania wody w żadnej fazie reakcji. W ten sposób pracuje się racjonalniej i oszczędniej niż według Lecorché i Jovinet, którzy w pierwszym stopniu nitrowania stosują stężony kwas azotowy, a przy końcu tego stopnia rozcieńczają mieszaninę poreakcyjną wodą.

Według wynalazku rozdzielanie symetrycznego i niesymetrycznego trójnitrotoluenu okazało się wówczas najkorzystniejszym, jeżeli skład odpadowego kwasu ze stopnia najwyższego waha się w granicach od co najwyżej kilku odsetek wolnego SO_3 , do co najwyżej 8% wody. Masę krystaliczną, wydzieloną z takiego kwasu, odwirowuje się, poczym przemywa się ją kwasem siarkowym, a wreszcie poddaje zwyktemu traktowaniu siarczynami, dzięki czemu otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia $80,6^\circ C$.

Mieszaniny nitrujące, zawierające co najmniej 30% wolnego SO_3 , i co najmniej 30% HNO_3 , najczęściej używane jako materiały wyjściowe, nie mogą być uzyskane z kwasu azotowego i oleum, bez zastosowania trójtlenku siarki (patent niderlandzki nr 49773). Przy tym zasługuje na uwagę fakt, że działanie utleniające mieszanin nitrujących zawierających SO_3 nie jest duże, mimo znacznej zawartości w nich kwasu azotowego. Podczas nitrowania za pomocą tych mieszanin następuje względnie nieznaczny wzrost temperatury, co ułatwia jej regulowanie.

Sposób postępowania dający najlepsze wyniki składa się z trzech stopni, obejmujących: wytwarzanie nitrotoluenu w stopniu pierwszym, wytwarzanie mieszaniny nitrotoluenu i dwunitrotoluenu w stopniu drugim oraz trójnitrotoluenu w stopniu trzecim.

Następujące temperatury odpowiadają najlepiej tym stopniom 20° — $30^\circ C$ w stopniu pierwszym, 40° — $50^\circ C$ w stopniu drugim i 55° —

85°C w stopniu trzecim. Skład kwasu odpadkowego wynosi przy końcu stopnia pierwszego 71% H_2SO_4 , 25% H_2O , 1% HNO_3 i 3% HNO_2 ; przy końcu stopnia drugiego: 78% H_2SO_4 , 15% H_2O , 2% HNO_3 , 2% HNO_2 i 3% produktów nitrowania; wreszcie w końcu stopnia trzeciego: 81% H_2SO_4 , 3% H_2O , 6% HNO_3 3% HNO_2 , oraz 7% rozpuszczonych trójnitrotoluenów. Powyższe liczby procentowe podane są tytułem przykładu.

Nie jest wskazane, by jakakolwiek część toluenu pozostała nie przerobioną w pierwszym stopniu, ponieważ toluen nieprzerobiony przeszkadza przede wszystkim w wydzielaniu nitrotoluenu, a następnie po przejściu do drugiego stopnia, w którym temperatura jest wyższa, może on ulec częściowemu utlenieniu. Również nie jest wskazane otrzymywanie nawet częściowe dwunitrotoluenu już w pierwszym stopniu. Do osiągnięcia tego należałoby użyć silniejszej mieszaniny nitrującej, co spowodowałoby otrzymanie stosunkowo stężonego kwasu odpadkowego.

W drugim stopniu nitrowanie na dwunitrotoluen nie zostaje ukończone. Silna mieszanina nitrująca może z łatwością zamienić w trzecim stopniu nitrotoluen na trójnitrotoluen. Oprócz tego temperatura topnienia produktu wzrasta w drugim stopniu w miarę wzrostu ilości dwunitrotoluenu. W każdym razie produkt drugiego stopnia powinien pozostać w stanie ciekłym, w którym może on łatwiej być oddzielony i przetransportowany. Oprócz tego wysoka temperatura topnienia produktu wymagałaby również wyższej temperatury, a to spowodowałoby zwiększenie utleniania. Najlepiej jest postępować tak, aby w końcu drugiego stopnia średnio 1,4 do 1,6 grup nitrowych zostało wprowadzonych do jednej cząsteczki toluenu.

W warunkach opisanych wprowadza się do toluenu w drugim stopniu mniej grup nitrowych aniżeli w stopniu pierwszym. Wskutek tego w drugim stopniu wchodzi do reakcji mniej kwasu azotowego aniżeli w stopniu pierwszym. Z tej przyczyny zaleca się używać mniej mieszaniny nitrującej w stopniu drugim niż w stopniu pierwszym. Można to osiągnąć wprowadzając kwas odpadkowy ze stopnia trzeciego częściowo do stopnia drugiego, a częściowo bezpośrednio do pierwszego. W ten sposób używa się w stopniu pierwszym kwas odpadkowy nie tylko ze stopnia drugiego, lecz również i z trzeciego.

W stopniu trzecim wskazane jest podnoszenie temperatury w miarę postępu nitrowania, np. za pomocą przeprowadzania mieszaniny reakcyjnej przez pewną liczbę naczyń o temperaturach np. 55°C, 75°C, i 85°C. Wówczas zamiana nitrotoluenu na dwunitrotoluen odbywa się głównie przy 55°C, a główna część trójnitrotoluenu powstaje przy 75°C. Jest również możliwe nitrowanie w 4-ch lub 5-ciu stopniach, przy

czym rozdziela się pierwszy i ewentualnie trzeci stopień opisanego sposobu. Odmiana ta jednak nie jest godną polecenia.

W systemie opisanym wydzielany jest kwas odpadkowy w dwóch miejscach, mianowicie przy końcu najwyższego stopnia i przy końcu pierwszego. W stopniu najwyższym wydziela się do 30% kwasu celem usunięcia rozpuszczonego w nim niesymetrycznego trójnitrotoluenu. Ten kwas wydzielony rozcieńcza się wodą, celem wytrącenia rozpuszczonych w nim produktów nitrowania. Po wydzieleniu tychże kwas rozcieńczony razem z kwasem odpadkowym ze stopnia pierwszego, zawierającym jedynie ślady nitrotoluenu, można użyć w wieży Glovera w fabryce kwasu siarkowego.

Na załączonym rysunku przedstawiono schematycznie przebieg procesu. Liczbami 1 i 2 oznaczono naczynia do nitrowania w stopniu pierwszym, w których odbywa się wytwarzanie nitrotoluenu. Mieszanina reakcyjna, po przebyciu naczyń 1 i 2, płynie do rozdzielacza 3, z którego nitrotoluen odpływa przelewem do naczynia do nitrowania 4 w stopniu drugim. Mieszanina reakcyjna z tego stopnia, podlega rozdzielaniu w rozdzielaczu 5. Górną warstwę, stanowiącą mieszaninę nitro- i dwunitrotoluenu, doprowadza się do naczynia 6 do nitrowania — w stopniu trzecim. W tym stopniu wprowadza się świeżą mieszaninę nitrującą. Mieszanina reakcyjna płynie do naczyń do nitrowania 6, 7 i 8, poczym podlega ona chłodzeniu w krystalizatorach 9 i 10. Wydzielenie produktów krystalizacji odbywa się w wirówce 11. Pozostały kwas wraca do stopni niższych przez przewód 12 z wyjątkiem części wydzielonej przewodem 13. Resztę przeprowadza się częściowo przez przewód 14 do naczynia 4, a częściowo przez przewód 15 do naczynia 1. W naczyniu 4 mieszanina nitrująca składa się z kwasu odpadkowego, dostarczonego z trzeciego stopnia przez przewód 14, i z kwasu azotowego, dopływającego przewodem 17. Kwas odpadkowy ze stopnia drugiego płynie z rozdzielacza 5 przez przewód 16 do naczynia 1, przy czym miesza się go z częścią kwasu odpadkowego ze stopnia trzeciego, dostarczoną przewodem 15 oraz z kwasem azotowym z przewodu 17. Kwas odpadkowy z trzeciego stopnia odpływający przewodem 13, podlega rozcieńczeniu wodą w mieszalniku 18, przy czym wydzielają się rozpuszczone w nim produkty nitrowania. Po wydzieleniu ich w zbiorniku 19, dodaje się pozostały rozcieńczony kwas do kwasu odpadkowego z pierwszego stopnia, wydzielonego przewodem 20. Mieszadła w naczyniach do nitrowania i w krystalizatorach, zbiorniki pomocnicze przy przewodach kwasów oraz przewody bocznikowe, przez które część kwasu odpadkowego, uzyskaną w danym stopniu, można skierować z powrotem do mieszaniny

reakcyjnej tego samego stopnia, nie zostały uwidocznione na rysunku.

Przebieg procesu jest prosty, a oprócz tego zupełnie odpowiedni do sterowania samoczynnego. Tak np. przewody wylotowe rozdzielaczy można regulować za pomocą mechanizmu wprowadzającego w ruch przez pływak, znajdujący się na powierzchni cieczy w rozdzielaczu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób nitrowania toluenu na trójnitrotoluen, znamienny tym, że nitrowanie przeprowadza się w kilku stopniach w sposób ciągły w każdym stopniu, za pomocą mieszaniny nitrującej, zawierającej bezwodnik kwasu siarkowego, przy czym produkt nitrowania uzyskany w każdym stopniu, oddziela się od mieszaniny nitrującej i traktuje się go w stopniu następnym silniejszym kwasem, stosując świeżą mieszaninę nitrującą w stopniu najwyższym, zaś kwas odpadkowy z jednego lub więcej wyższych stopni, wraz z dodatkiem kwasu azotowego w stopniach niższych, przy czym w poszczególnych stopniach procesu ciecz płynie współprądowo.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że słabo stężony kwas azotowy dodaje się do kwasu odpadkowego wyższego stopnia, w celu otrzymania mieszaniny nitrującej odpowiedniej dla stopnia niższego.
3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że w najwyższym stopniu stosuje się mieszaninę nitrującą zawierającą co najmniej 30% wolnego bezwodnika kwasu siarkowego i co najmniej 30% kwasu azotowego, w następstwie czego skład kwasu odpadkowego z najwyższego stopnia waha się w granicach od kilku odsetek wolnego bezwodnika kwasu siarkowego do co najwyżej 8% wody.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że nitrowanie prowadzi się w trzech stopniach, przy czym w pierwszym z nich tworzy się nitrotoluen, w drugim — mieszaninę nitro- i dwunitrotoluenu, a w trzecim trójnitrotoluen.
5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że część kwasu odpadkowego z trzeciego stopnia wprowadza się do stopnia drugiego, a część bezpośrednio do stopnia pierwszego.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że kwas wydzielony ze stopnia pierwszego i kwas wydzielony ze stopnia trzeciego, po rozcieńczeniu tego ostatniego i po usunięciu wytrąconych dzięki temu produktów nitrowania stosuje się razem lub oddzielnie w wieży Glovera przy fabrykacji kwasu siarkowego.

De Directie van de Staatsmijnen
in Limburg

Zastępca: inż. Wacław Suchowiak
rzecznik patentowy

