



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

Int. Cl.³ C07C 79/10

Zgłoszono: 20.12.79 (P. 220713)

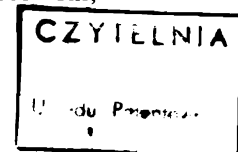
Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 24.07.81

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1985

Twórcy wynalazku: Andrzej Brzezicki, Wacław Chlebowski, Sylwester Chybowski,
Romuald Klimaszewski, Halina Krzyżanowska, Henryk Nierebiński,
Mieczysław Rogalski, Henryk Slachciak, Jan Zieliński

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy
Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle;
Zakłady Chemiczne „Organika-Zachem”,
Bydgoszcz (Polska)



Sposób wytwarzania dwunitrotoluenu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dwunitrotoluenu, przez nitrowanie toluenu mieszaniną kwasu siarkowego, kwasu azotowego i wody, metodą ciągłą.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 780 116 znany jest ciągły sposób nitrowania węglowodorów aromatycznych, polegający na barbotowaniu par węglowodorów przez roztwór kwasu azotowego w temperaturze 50–100°C. W procesie tym związki nitrowe tworzą oddzielną fazę. Mieszanina związków nitrowych i kwasu azotowego jest w sposób ciągły podawana do dekantera i rozdzielana. Warstwa kwasu azotowego zawracana jest do zbiornika reakcyjnego. Reakcję prowadzi się w nitratorze zbiornikowym napelnionym do maksymalnej objętości kwasem azotowym.

Z polskiego opisu patentowego nr 33 770 znany jest sposób nitrowania toluenu do trójnitrotoluenu. Proces prowadzi się kilkustopniowo w sposób ciągły za pomocą mieszaniny nitrującej, zawierającej bezwodnik kwasu siarkowego. Produkty nitrowania oddziela się po każdym stopniu reakcji od mieszaniny nitrującej i traktuje w następnym stopniu silniejszym kwasem, stosując świeżą mieszaninę nitrującą. W najwyższym stopniu stosuje się mieszaninę nitrującą składającą się z co najmniej 30% bezwodnego H₂SO₄ i 30% HNO₃, a po ostatnim stopniu nitrowania kwas odpadowy zawiera kilka procent kwasu azotowego i do 8% wody.

Rozwiązanie, opublikowane w japońskim opisie patentowym nr 9018 833 dotyczy wytwarzania aromatycznych nitrozwiązków, przez nitrowanie pochodnych benzenu wobec układu katalitycznego, składającego się z porowatych nośników i aromatycznych kwasów sulfonowych. W procesie tym stężony kwas azotowy wprowadza się do mieszaniny, zawierającej aromatyczne kwasy sulfonowe, odpowiednio porowate nośniki np. ziemię okrzemkową i toluen w temperaturze 0°C w czasie 2 godzin, po czym dodaje się wodę i oddziela nitrotoluen przez filtrację.

Natomiast sposób japońskiej firmy Sumitomo, znany z opisu patentowego japońskiego nr 8.086 882, związany jest z wytwarzaniem aromatycznych nitrozwiązków, przez nitrowanie

pochodnych benzenu w kontrolowanej temperaturze. Nitrowanie prowadzi się w sposób ciągły, poddając jedno- i dwupodstawione pochodne benzenu działaniu kwasów sulfonowych i kwasu azotowego na porowatym złożu. Reakcję zapoczątkowuje się w temperaturze poniżej 20°C i prowadzi w ciągu dwóch godzin, podnosząc temperaturę powyżej 40°C.

W brytyjskim opisie patentowym nr 1 081 091 nitrowanie toluenu do dwunitrotoluenu prowadzi się w kaskadzie czterech reaktorów, przy stosunku molowym kwasu azotowego do toluenu 2,01 do 2,3, w temperaturze 60 do 70°C, stosując do mononitrowania i binitrowania jedną mieszaninę nitrującą, sporządzoną z kwasu azotowego, kwasu siarkowego i wody o takim składzie, że po całkowitym wyczerpaniu kwasu azotowego kwas siarkowy zawiera 15–25% wagowych wody.

W opisie patentowym polskim nr 103 323 podano sposób wytwarzania dwunitrotoluenu przez nitrowanie toluenu mieszaniną kwasu azotowego, kwasu siarkowego i wody metodą ciągłą w kaskadowym układzie trzech reaktorów polegający na tym, że toluen oraz mieszaninę nitrującą wprowadza się do reaktora pierwszego i poddaje reakcji w temperaturze 30–95°C, korzystnie 70°C. Powstały mononitrotoluen wraz z nadmiarem mieszaniny nitrującej wprowadza się do drugiego reaktora, do którego ponadto doprowadza się świeży toluen i prowadzi nitrowanie w temperaturze 30–95°C.

Następnie wychodząc z drugiego reaktora mieszaninę poreakcyjną rozdziela się na fazę organiczną i nieorganiczną, przy czym oddzieloną fazę organiczną, którą stanowi mieszanina mononitrotoluenu i dwunitrotoluenu poddaje się nitrowaniu do dwunitrotoluenu w trzecim reaktorze w temperaturze 30–100°C, korzystnie 80°C za pomocą świeżej mieszaniny nitrującej. Ciepło reakcji nitrowania w każdym z reaktorów odbierane jest przez czynnik pośredni o temperaturze wlotowej leżącej w granicach 30–70°C, korzystnie 40–50°C, czynnikiem o temperaturze niższej.

Mieszanina nitrująca wprowadzana do reaktora pierwszego jest składową trzech strumieni: nitrozy, kwasu ponitracyjnego i wody, przy czym ilość wody jest tak dobierana, aby skład mieszaniny nitrującej utrzymać na poziomie: HNO_3 — 12% wagowych, H_2SO_4 — 62% wagowych, H_2O — 26% wagowych zapewniającym głównie reakcję mononitracji w pierwszym i drugim reaktorze.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania dwunitrotoluenu, przez nitrowanie toluenu mieszaniną kwasu azotowego, kwasu siarkowego i wody, metodą ciągłą, w kaskadowym układzie trzech reaktorów, w temperaturze 70–80°C, polegający na prowadzeniu reakcji w ten sposób, że w pierwszym i drugim reaktorze kaskady reakcję prowadzi się z nadmiarem kwasu azotowego w stosunku do toluenu wynoszącym 1,3–1,7 moli kwasu azotowego na 1 mol toluenu, wprowadzając do pierwszego reaktora połowę toluenu przeznaczonego do nitrowania oraz mieszaninę nitrującą, w której kwas azotowy stanowi 50–60% kwasu azotowego przeznaczonego do reakcji w pierwszym i drugim reaktorze, a do drugiego reaktora wprowadza się drugą połowę toluenu i pozostałą ilość kwasu azotowego oraz mieszaninę poreakcyjną z pierwszego reaktora, po czym mieszaninę poreakcyjną z drugiego reaktora rozdziela się w znany sposób, na fazę organiczną i nieorganiczną, przy czym część fazy nieorganicznej zawraca się do pierwszego reaktora jako mieszaninę nitrującą, zaś fazę organiczną, którą stanowi mieszanina nitrotoluenu i dwunitrotoluenu nitruje się w trzecim reaktorze w znany sposób świeżą mieszaniną nitrującą, po czym produkt rozdziela się w znany sposób.

Korzystnie jest sposobem według wynalazku prowadzić proces tak, aby przy wprowadzeniu do pierwszego reaktora 55% kwasu azotowego przeznaczonego do reakcji w pierwszym i drugim reaktorze, stosować go w ilości 1,4–1,5 moli na 1 mol toluenu.

Sposobem według wynalazku można reakcji nitrowania poddać toluen czysty, toluen stosowany uprzednio do ekstrakcji dwunitrotoluenu ze ścieku wodnego, powstałego podczas mycia surowego dwunitrotoluenu, toluen pochodzący z ekstrakcji tej części fazy nieorganicznej po drugim reaktorze, która nie jest zawracana do nitrowania. Do nitrowania stosować można kwas azotowy, jak również nitrozę, to jest mieszaninę kwasu azotowego, kwasu siarkowego i wody o składzie procentowym: 88% HNO_2 , 9% H_2SO_4 i 3% H_2O .

W sposobie według wynalazku mieszanina nitrująca zawiera małe ilości wody, dzięki temu przy odpowiednich parametrach procesu reakcja nitrowania toluenu do dwunitrotoluenu w pierwszym i drugim reaktorze przebiega przy prawie całkowitym wyczerpaniu kwasu azotowego, a więc w wyższym stopniu, niż to było znane dotychczas.

Dzięki zastosowaniu w sposobie według wynalazku krzyżowego zasilania toluenem i kwasem azotowym pierwszego i drugiego reaktora kaskady, uzyskano zmianę składu mieszaniny nitrującej w pierwszym i drugim reaktorze, a stosując jednocześnie nadmiar kwasu azotowego w stosunku do toluenu uzyskano to, że w mieszaninie wychodzącej z drugiego reaktora stwierdza się wyższą o minimum 40% zawartość dwunitrotoluenu, niż to miało miejsce na przykład w sposobie opisanym w opisie patentowym polskim nr 103 323. Ma to duże znaczenie przemysłowe, szczególnie ze względu na równomierniejsze obciążenie cieplne pierwszego i drugiego reaktora, co w procesach nitrowania jest ważne, gdyż odbiór ciepła reakcji ma istotne znaczenie dla przebiegu procesu.

Rozwiązanie według wynalazku pozwala na prowadzenie procesu z dobrą wydajnością, dając 99% konwersję toluenu do dwunitrotoluenu; uzyskuje się produkt zawierający około 80% wagowych izomerów, 2,4 dwunitrotoluenu i około 20% wagowych izomerów 2,6 dwunitrotoluenu.

Przykład y. Nitrowanie toluenu prowadzono w kaskadzie trzech reaktorów o jednakowej konstrukcji i gabarytach. Pojemność nominalna każdego reaktora wynosiła 800 dm^3 , pojemność czynna 570 dm^3 , powierzchnia wymiany ciepła utworzona przez rurki Fielda wynosiła 23 m^2 , powierzchnia wymiany ciepła utworzona przez płaszcze wynosiła $2,7 \text{ m}^2$. W pierwszym i drugim reaktorze kaskady prowadzono reakcję nitrowania toluenu do mononitrotoluenu i dwunitrotoluenu, w trzecim reaktorze donitrowywano mononitrotoluen zawarty w fazie organicznej, powstałej po rozdzieleniu mieszaniny z drugiego reaktora. Dozowanie surowców i mieszaniny nitracyjnej, regulację odbioru ciepła reakcji, temperaturę reakcji utrzymywano za pomocą układów automatycznej regulacji. Mieszaninę nitrującą sporządzono w sposób ciągły w przeznaczonym do tego celu mieszalniku.

Przykład I. Do pierwszego reaktora kaskady wprowadza się toluen w ilości 534 kg/h oraz mieszaninę nitracyjną w ilości 3215 kg/h , zawierającą 615 kg/h kwasu azotowego, co stanowi 55% kwasu przeznaczonego do reakcji w pierwszym i drugim reaktorze, oraz 2600 kg/h kwasu ponitracyjnego, stanowiącego część fazy nieorganicznej po drugim reaktorze, a zawierającej 74% kwasu siarkowego, około 25% wody oraz około 1% nieprzereagowanego kwasu azotowego i rozpuszczalnych nitrozwiązków. W reaktorze pierwszym utrzymuje się temperaturę na poziomie $68\text{--}72^\circ\text{C}$; mieszanina reakcyjna przebywa w nim 9 min. i przelewa się do reaktora drugiego, do którego dodatkowo wprowadza się 534 kg/h toluenu oraz 497 kg/h kwasu azotowego. (Czas przebywania mieszaniny 7 minut, temperatura reakcji $68\text{--}72^\circ\text{C}$).

Następnie mieszaninę poreakcyjną rozdziela się na wirówce, fazę organiczną w ilości 1943 kg/h , stanowiącą 28% wagowych mieszaniny poreakcyjnej i zawierającą 66% wagowych mononitrotoluenu i 33% dwunitrotoluenu poddaje się donitrowaniu w trzecim reaktorze świeżą mieszaninę nitracyjną w ilości 2319 kg/h , sporządzoną z kwasu azotowego w ilości 784 kg/h , 96% kwasu siarkowego w ilości 1500 kg/h oraz wody w ilości 35 kg/h , prowadząc reakcję izotermiczną w temperaturze $80 \pm 2^\circ\text{C}$ (czas przebywania mieszaniny w trzecim reaktorze wynosi 10 minut).

Mieszaninę reakcyjną z trzeciego reaktora rozdziela się w wirówce na produkt w ilości 2200 kg/h , kierowany do mycia i fazę nieorganiczną, zwracaną do pierwszego reaktora. Konwersja toluenu do dwunitrotoluenu wynosi 99% wagowych. Produkt zawiera 80% izomerów 2,4 dwunitrotoluenu i 20% izomerów 2,6 dwunitrotoluenu.

Dla porównania produkt uzyskany sposobem, opisanym w opisie patentowym nr 103 323, zawiera 80% izomerów 2,4 dwunitrotoluenu i 20% izomerów 2,6 dwunitrotoluenu, natomiast faza organiczna po drugim reaktorze zawiera około 82% mononitrotoluenu i około 14% dwunitrotoluenu.

Przykład II. Do pierwszego reaktora kaskady wprowadza się toluen w ilości 536 kg/h , uprzednio wykorzystany w procesie ekstrakcji dwunitrotoluenu ze ścieku wodnego z mycia surowego dwunitrotoluenu oraz ekstrakcji części fazy nieorganicznej po drugim reaktorze, nie zwracanej do nitracji. Skład wprowadzonego toluenu jest następujący: toluen: 95,99% wagowych, nitrotoluen: 1,21% wagowych, dwunitrotoluen: 2,80% wagowych.

Ponadto doprowadza się mieszaninę nitracji w ilości 3131 kg/h , składającą się z nitrozy w ilości 531 kg/h , co stanowi 55% kwasu azotowego przeznaczonego do reakcji w pierwszym i drugim reaktorze oraz 2600 kg/h kwasu ponitracyjnego, stanowiącego część fazy nieorganicznej po drugim reaktorze, a zawierającej 72,5% kwasu siarkowego, 0,14% kwasu azotowego i 25,7% H_2O .

W reaktorze pierwszym utrzymuje się temperaturę na poziomie 68–72°C; mieszanina reakcyjna przebywa w nim 9 minut i przelewa się do reaktora drugiego, do którego dodatkowo wprowadza się toluen w ilości 536 kg/h i o takim składzie, jak do reaktora pierwszego oraz 435 kg/h nitrozy (czas przebywania mieszaniny 7 minut, temperatura reakcji 68–72°C).

Następnie mieszanina poreakcyjna rozdzielana jest w wirówce; fazę organiczną w ilości 1835 kg/h, stanowiącą 28% wagowych mieszaniny poreakcyjnej i zawierającą 68% wagowych mononitrotoluenu i 28% wagowych dwunitrotoluenu poddaje się donitrowaniu w trzecim reaktorze świeżą mieszaniną nitracyjną w ilości 2265 kg/h, sporządzoną z nitrozy w ilości 721 kg/h, 96% kwasu siarkowego w ilości 1500 kg/h i wody w ilości 44 kg/h, prowadząc reakcję izotermiczną w temperaturze 80±20°C. Czas przebywania mieszaniny reakcyjnej wynosi 10 minut.

Mieszanina reakcyjna z trzeciego reaktora rozdzielana jest w wirówce, na produkt w ilości 2152 kg/h i fazę nieorganiczną w ilości 1945 kg/h, zawracaną do pierwszego reaktora. Konwersja toluenu do dwunitrotoluenu wynosi 99% wagowych. Produkt zawiera 80% wagowych izomeru 2,4 dwunitrotoluenu i 20% izomeru 2,6 dwunitrotoluenu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dwunitrotoluenu przez nitrowanie toluenu mieszaniną zawierającą kwas azotowy, kwas siarkowy i wodę, metodą ciągłą, w kaskadowym układzie trzech reaktorów, w których reakcja przebiega w temperaturze 70–80°C, **znamienny tym**, że reakcję w pierwszym i drugim reaktorze kaskady prowadzi się z nadmiarem kwasu azotowego w stosunku do toluenu, wynoszącym 1,3–1,7 moli kwasu azotowego na 1 mol toluenu, wprowadzając do pierwszego reaktora połowę toluenu przeznaczanego do nitrowania oraz mieszaninę nitrującą, w której kwas azotowy stanowi 50–60% kwasu azotowego przeznaczanego do reakcji w pierwszym i drugim reaktorze, a do drugiego reaktora wprowadza się drugą połowę toluenu i pozostałą ilość kwasu azotowego oraz mieszaninę z pierwszego reaktora, po czym mieszaninę poreakcyjną z drugiego reaktora rozdziela się w znany sposób na fazę organiczną i nieorganiczną, przy czym część fazy nieorganicznej zawraca się do pierwszego reaktora jako mieszaninę nitrującą, zaś fazę organiczną, którą stanowi mieszanina nitrotoluenu i dwunitrotoluenu nitruje się w trzecim reaktorze w znany sposób świeżą mieszaniną nitrującą, po czym produkt rozdziela się w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku wprowadzania do pierwszego reaktora 55% kwasu azotowego przeznaczanego do reakcji w pierwszym i drugim reaktorze, stosuje się kwas azotowy w ilości 1,4–1,5 moli na 1 mol toluenu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcji poddaje się toluen, stosowany do ekstrakcji dwunitrotoluenu ze ścieku wodnego, powstałego podczas mycia surowego dwunitrotoluenu i ekstrakcji tej części fazy nieorganicznej po drugim reaktorze, która nie jest zawracana do nitrowania.