

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55129

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.VIII.1964 (P 105 589)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.V.1968

Kl. 12 a, 3/01

MKP C 07 c

79/10

UKD

Współtwórcy wynalazku: Tadeusz Zdrojek, Witold Gumułka, Mieczysław Ziółko, Danuta Sawicz, Wiesław Stasiak

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób ciągły wytwarzania mononitroetylobenzenu o wysokiej czystości z etylobenzenu

1
W reakcjach nitrowania etylobenzenu powstają głównie dwa izomery: orto i para, w których tylko p-nitroetylobenzen ma szerokie zastosowanie do otrzymywania wielu produktów chemicznych. Izomery te rozdziela się przez frakcjonowaną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem w wysokiej temperaturze. Szczególnie ostre warunki panują w kotle destylacyjnym. Jeżeli surowy produkt zawiera pochodne dwunitrowe lub zanieczyszczenia typu nitrofenoli, zachodzi niebezpieczeństwo wybuchu lub zapalenia pozostałości kubowej. Znane są wypadki wybuchu nagromadzonych związków w procesie destylacji frakcjonowanej technicznego mononitroetylobenzenu.

Opisane w literaturze technicznej metody otrzymywania mononitroetylobenzenu są w przeważającej mierze metodami namiarowymi, periodycznymi. Zastosowanie w praktyce produkcyjnej tych metod w zasadzie uniemożliwia otrzymanie mononitroetylobenzenu o wysokiej czystości, gdyż obok produktu głównego powstają większe lub mniejsze ilości pochodnych wielonitrowych.

W tych warunkach zastosowanie w procesie nitrowania ciągłego ruchu reagentów ma duże znaczenie, podobnie jak opracowanie takich warunków prowadzenia reakcji nitrowania by wykluczyć powstawanie wielonitrowych pochodnych przy jednoczesnym utrzymaniu wysokiej wydajności procesu i wysokiej zawartości izomeru para w produkcie.

2
Sposób ciągły mononitrowania węglowodorów aromatycznych podaje niemiecki opis patentowy nr 201.623. Proces ten prowadzi się w kilku połączonych ze sobą naczyniach, stosując równoważnikowe ilości substratów. Opis nie precyzuje warunków prowadzenia procesu głównie takich jak skład czynnika nitrującego, temperatura i czas reakcji, najbardziej istotnych w reakcjach nitrowania, nie podaje również wydajności otrzymanego mononitroproduktu.

W sposobie ciągłym otrzymywania mononitroetylobenzenu opracowanym przez O. S. Władyczka (Żurn. prikl. chimii 32,2744 1959) zastosowano temperaturę nitrowania etylobenzenu w granicach 40—45° przy 5% nadmiarze kwasu azotowego. Stwierdzono doświadczalnie, że w tych warunkach nie można uniknąć powstawania wielonitrowych pochodnych. Jednocześnie podwyższona temperatura reakcji obniża zawartość para izomeru w mononitroetylobenzenu. W omawianym sposobie ciągłości ruchu reagentów ogranicza się jedynie do procesu nitrowania.

Wiadomo, że surowe nitrozwiązki muszą być odkwaszone, to znaczy trzeba z nich usunąć resztki kwasów ponitracyjnych. Austriacki opis patentowy nr 191.398 podaje ogólny opis urządzenia do odkwaszania surowych mononitrozwiązków oraz ogólny przebieg procesu, nie zawiera on jednak szczegółów, a mianowicie rodzaju środków

3
odkwaszających (alkalia), ich stężenia oraz czasu trwania operacji.

W przypadku obecności w surowym mononitroprodukcie związków typu nitrofenoli powstają z alkalią sole. Stwierdzono doświadczalnie, że usunąć je można dopiero przez wielokrotne odmywanie wodą. Zagadnienie to nie zostało uwzględnione w wyżej cytowanym austriackim opisie patentowym.

Wynalazek umożliwia otrzymywanie mononitroetylobenzenu z wydajnością ponad 95%, o wysokiej zawartości parą izomeru (45%), nie zawierającego pochodnych wielonitrowych ani związków typu nitrofenoli, co umożliwia bezpieczne prowadzenie procesu frakcjonowanej destylacji w celu rozdzielenia izomerów.

Według wynalazku etylobenzen nitruje się w temperaturze 5–20° w dwóch ustawionych kaskadowo nitratorach o działaniu ciągłym przez równoczesne dozowanie do pierwszego nitratora etylobenzenu i mieszaniny nitrującej składającej się z 18–22% kwasu azotowego, 63–67% kwasu siarkowego i około 15% wody. Kwas azotowy używa się w 2%-owym nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznej. Kwaśny surowy mononitroetylobenzen uwalnia się od kwasów ponitracyjnych przez separację, przemywanie wodą, 5% roztworem wodorotlenku sodowego w ilości około 20% w stosunku do nitrozwiązku i ponownie wodą również w sposób ciągły w zespole około dziesięciu płuczek i około dziesięciu separatorów.

Przykład. Do typowego nitratora 1, wyposażonego w mieszadło mechaniczne i węzownicę chłodzącą wprowadza się w sposób ciągły etylobenzen i mieszaninę nitrującą przy zachowaniu około 2% nadmiaru kwasu azotowego w stosunku do ilości stechiometrycznej. Zawartość z pierwszego nitratora przelewa się do nitratora 2, w którym następuje donitrowanie części etylobenzenu nieznitrowanej w nitratorze pierwszym. W obydwu nitratorach stosuje się bardzo energiczne mieszanie mechaniczne z wytworzeniem emulsji oraz utrzymuje temperaturę w granicach 5–20° za pomocą wody zimnej przepływającej przez węzownicę. Czas przebywania reagentów w obu tych nitratorach łącznie wynosi 60 minut.

Masa reakcyjna przepływa z nitratora 2 do separatora 3, w którym następuje samoczynny rozdział mononitroetylobenzenu od kwasów ponitracyjnych, kierowanych do zbiornika kwasów odpadkowych 24, przy zachowaniu czasu przebywania w separatorze około 10 minut.

Kwaśny nitrozwiązek przepływa grawitacyjnie do pierwszej płuczki 4, do której jednocześnie podaje się zimną wodę w stosunku 1:1, przy czym kształt płuczki pokazano na rysunku schematycz-

4
nie. Płuczka może posiadać również kształt wydłużonego walca, kolumny lub typowego aparatu chemicznego z wyoblonym dnem. Średni czas przebywania masy reakcyjnej zarówno w pierwszej płuczce, jak i w separatorze 5 wynosi około 20 minut. Cykl odkwaszania wodą mononitroetylobenzenu jest powtórzony w płuczce 6 i separatorze 7. Wstępnie stabilizowany mononitroetylobenzen kieruje się samotokowo do aparatu 8, do którego jednocześnie wprowadza się około 5% wodny roztwór ługu sodowego w ilości 20% w stosunku do nitrozwiązku.

Reakcja zobojętniania reszty kwasów mineralnych w surowym produkcie następuje łatwo przy zachowaniu temperatury około 60° i czasu przebywania około 30 minut w płuczce 8 oraz 20 minut w separatorze 9. Proces odmycia alkalicznego mononitroetylobenzenu przeprowadza się w ustawionych kaskadowo czterech płuczkach 10, 12, 14 i 16. Do każdej z nich doprowadza się jednocześnie ciepłą wodę, zachowując czas mycia w każdej płuczce około 20 minut. Separacja następuje w separatorach 11, 13, 15 i 17.

Końcowe przemywanie odbywa się w dwóch następnych płuczkach 18 i 20, do których jednocześnie wprowadza się zimną wodę w stosunku 1:1 w odniesieniu do nitrozwiązków, przy zachowaniu czasu mycia zimnego około 30 minut w każdej płuczce podobnie jak w separatorach 19 i 21.

Oczyszczony mononitroetylobenzen kieruje się grawitacyjnie do zbiornika 22, a stąd przesyła się rurociągiem 25 do kotła destylacji frakcjonowanej w celu wyodrębnienia p-nitroetylobenzenu. Wody popłuczne, odstające w zbiorniku 23 odpływają do ścieków przemysłowych rurociągiem 26.

Zastrzeżenie patentowe

40 • Sposób ciągły wytwarzania mononitroetylobenzenu o wysokiej czystości na drodze nitrowania etylobenzenu mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego w ustawionych kaskadowo nitratorach i usuwania z produktu nitrowania kwasów ponitracyjnych przez przemywanie alkalią i wodą, **znamienny tym**, że etylobenzen poddaje się nitrowaniu w temperaturze 5–20° mieszaniną nitrującą składającą się z 18–22% kwasu azotowego, 63–67% kwasu siarkowego i około 15% wody, przy czym zawartość kwasu azotowego stanowi 2% nadmiar w stosunku do ilości stechiometrycznej i otrzymany mononitroetylobenzen uwalnia się od kwasów ponitracyjnych i związków typu nitrofenoli przez przemywanie 5% wodnym roztworem wodorotlenku sodowego, a następnie wodą ciepłą i zimną.

