



PATENTSCHRIFT 150 049

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 150 049	(44) 12.08.81	Int. Cl. 3	3 (51) C 06 B 25/36
(21) AP C 06 B / 220 305	(22) 09.04.80		
(31) 79 08.997	(32) 10.04.79	(33) FR	

(71) siehe (73)

(72) Lhonore, Pierre; Quibel, Jacques; Jacquinot, Bernard, FR

(73) Société Chimique de la Grande Paroisse, Azote et Produits Chimiques, Paris, FR

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Nitroparaffinen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nitroparaffinen durch Nitrierung eines gesättigten Kohlenwasserstoffes mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen in homogener Gasphase mit einem Nitriermittel. In diesem Verfahren wird die Nitrierungsreaktion unter Druck in einem geschlossenen Kreislauf unter Trennung der Reaktionsläufe in eine Gasphase und eine flüssige Phase und Gewinnung dieser besonders die Nitroparaffinprodukte enthaltenden flüssigen Phase durchgeführt, die Gasphase einer Reinigungsbehandlung unterzogen, der größere Teil dieser gereinigten und wieder erhitzten Gasphase in den Nitrierungskreislauf bei dem Druck dieses Kreislaufes zurückgeführt, kontinuierlich wenigstens ein Teil des anderen Teils der Gasphase, die einer Reinigung und Wiedergewinnung von Kohlenwasserstoff und Stickstoffmonoxid unterzogen wurde, abgezogen und fortgesetzt einerseits Kohlenwasserstoff und andererseits Nitriermittel dem Nitrierungskreislauf bei dessen Druck zugesetzt. Die für dieses Verfahren zu verwendende Vorrichtung besitzt außer einem Beschickungskreislauf A und einer Gasabzugsleitung C einen Hauptkreislauf B, der aus einem Nitrierungsreaktor 1, einer Wärmeübergabeeinrichtung 17 für Reaktionswärme 17, Einrichtungen zur Reinigung von Gasausflüssen 20 und 23 und zur Wiedergewinnung von Stickstoffmonoxid 21, einem Überdruckgebläse 25 für die Niedereinführung von unumgesetzten Gasen am Eintritt des Reaktors und einer Trenneinrichtung 18 für die Gewinnung von nach der Nitrierung kondensierten Produkten, die in die Nitrierungslinie zwischen der Wärmeübergabeeinrichtung 17 und den Reinigungsrichtungen 20 und 23 eingeschaltet ist, besteht. - Figur -

1

5

10

-1- 220305

15

Société Chimique de la Grande
Paroisse, Azote et Produits Chimiques,
8, rue Cognacq-Jay, F-75007 Paris

20

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Nitroparaffinen

25

Priorität: Französische Patentanmeldung
No. 79 08.997 vom 10. April 1979

2

0

30

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nitroparaffinen durch Nitrierung eines gesättigten Kohlenwasserstoffes mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen in homogener Gasphase mit einem Nitriermittel sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieser Nitrierung.

1 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Man kennt bereits verschiedene Nitrierverfahren, besonders für Äthan, Propan und deren Gemische in Gasphase, wie die-
5 jenigen, die in der Europäischen Offenlegungsschrift 4812 und in der Europäischen Patentanmeldung No. 794 008 359 auf den Namen der Firma Société Chimique de la Grande Paroisse beschrieben sind. Nach diesen Verfahren werden die Mengen-
10 verhältnisse der diversen Komponenten des Reaktionsgemi- sches, die Reaktionskontaktzeiten, die Temperaturen und die Reaktionsdrücke derart ausgewählt und eingestellt, daß die Nitrierung des Kohlenwasserstoffes oder Kohlenwasserstoff-
gemisches in homogener Gasphase und in Funktion des zu er-
wartenden Spektrums der Nitroparaffine erfolgt.

15

Eines der aktuellen industriellen Probleme besteht im Auf-
finden von Mitteln, die es gestatten, einen Prozentsatz der verschiedenen Nitroparaffine zu erhalten, welcher an den Bedarf des Marktes angepaßt ist. Es erweist sich, daß das
20 2-Nitropropan derzeit nicht das wertvollste Nitroparaffin ist. Im Gegenteil, der Bedarf an Nitromethan ist infolge zunehmender Benutzung dieses Produktes groß geworden.

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur gestattet eine propor-
25 tional höhere Produktion an Nitromethan, aber auf Kosten des Herstellungspreises infolge eines hochgradigen Abbaues der Kohlenwasserstoffe zu oxidierten Produkten.

Ziel der Erfindung

30

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Nitroparaffinen mit besserer Anpassung an die Erfordernisse des Marktes.

35 Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Nitroparaffinen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit

1 weniger als 5 Kohlenstoffatomen, das zu erhöhter Ausbeute an erwünschtem Nitroparaffin, wie Nitromethan, mit geringem Abbau der Kohlenwasserstoffe zu Oxidationsprodukten führt.

5

Es wurde ein Verfahren gefunden, das einen großen Teil dieser Schwierigkeit beseitigt, indem es eine Produktion, die mit dem Bedarf des Marktes übereinstimmt, zu einem für die herzstellenden Nitroparaffine vorteilhaften Gestehungs-
10 preis gestattet.

Gemäß dem Verfahren der Erfindung führt man die Nitrierungsreaktion in einem geschlossenen Kreislauf bzw. einer geschlossenen Schleife unter Druck mit einer Trennung der Reaktion ausläufe in die Gasphase und in flüssiger Phase durch, man extrahiert die flüssige Phase, die besonders die produzierten Nitroparaffine enthält, und behandelt diese Phase zur Wiedergewinnung dieser Nitroparaffine, man unterzieht die Gasphase einer primären Reinigungsbehandlung und
15 führt in dem Nitrierkreislauf bzw. der Nitrierschleife den größeren Teil der gereinigten und wiedererwärmten Gasphase unter dem Druck dieser Schleife bzw. dieses Kreislaufes zurück, man lässt fortgesetzt von dem anderen Teil der Gasphase etwas ab, um deren Konzentration zu vermindern, begleitet von einer Reinigung und Wiedergewinnung des Kohlenwasserstoffes und der Stickstoffoxide, und man setzt kontinuierlich einerseits Kohlenwasserstoff und andererseits Nitriermittel zu.
20
25

30 Der Druck in dem Nitrierkreislauf bzw. der Nitrierschleife liegt zwischen 1 bar und 30 bar, vorzugsweise zwischen 8 und 20 bar.

Um das Phänomen des hochgradigen Abbaues des Kohlenwasserstoffes zu oxidierten Produkten einzuschränken, ist man daran interessiert, die Reaktionstemperatur auf einem bestimmten Niveau mit einer perfekten Beherrschung der Temperaturanstiegskurve im Laufe der Nitrierung zu halten, indem

1 man die Nitrierung in einem für einen guten Wärmeaustausch eingerichteten Reaktor durchführt und indem man die Nitrierung in einem voranschreitenden und regelmäßigen thermischen Bereich mit einer Austrittstemperatur der Ausläufe am 5 Ende der Nitrierung unterhalb 400° C ablaufen lässt.

Das Verfahren paßt besonders gut zur Herstellung von Nitroparaffinen in homogener Gasphase aus gesättigten Kohlenwasserstoffen unterhalb C₅, allein oder im Gemisch, besonders 10 von Äthan und Propan. Die Nitrierung kann in Gegenwart von Sauerstoff in der Form von Luft, mit Sauerstoff angereicherter Luft oder reinem Sauerstoff durchgeführt werden. Um die Herstellung zu einem gegebenen Nitroparaffinspektrum hin zu orientieren, empfiehlt es sich, die Nitrierung in 15 Gegenwart eines aktiven Mittels durchzuführen, das eine leicht übertragbare NO- oder NO₂-Gruppe trägt, wie 2-Nitropropan und Nitroäthan allein oder im Gemisch miteinander, die Rückführungsprodukte der Reaktion sein können. Man kann gleichermaßen auch in Gegenwart von Hilfsmitteln arbeiten.

20

Die Variationen des Molverhältnisses von aktivem Mittel zu Nitriermittel ergeben eine große Anpassungsfähigkeit des Verfahrens an den Bedarf des Marktes. Und dieses Molverhältnis wird in Funktion des erwarteten Nitroparaffinspektrums 25 eingestellt.

30

Das Nitriermittel wird unter Stickstoffperoxid, Salpetersäure, allein oder im Gemisch, oder irgendwelchen Mitteln, die eine leicht übertragbare NO- oder NO₂-Gruppe tragen,

35 ausgewählt.

30

Andererseits kann die Durchführung der Nitrierung in Gegenwart eines oder mehrerer Inertgase im Hinblick auf die Reaktion und die Umsetzungsprodukte die Wiedergewinnung des Restkohlenwasserstoffes am Ende der Nitrierung erleichtern. Dieses Inertgas kann unter Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff, Methan, Argon oder einem Gemisch dieser Gase ausgewählt werden.

- 1 Darüberhinaus wird die Reaktionstemperatur in den oben angegebenen Grenzen unter Gewährleistung der Nitrierung in homogener Dampfphase für einen bestimmten Druck in Funktion des behandelten Kohlenwasserstoffes oder Kohlenwasserstoffgemisches, der rückgeführten Hilfsmittel, der Verhältnisse der Bestandteile des Reaktionspartnergemisches am Eintritt in die Reaktionszone so ausgewählt, daß man ein Nitroparaffingemisch eines vorbestimmten Spektrums bekommt.
- 10 Die Gase, die die Reaktionszone der Nitrierung verlassen, werden so schnell wie möglich und auf eine möglichst niedrige, aber mit dem Druck vereinbarte Temperatur abgekühlt, wobei man jegliche Kondensation des nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffes vermeidet. Nach diesem Abschrecken bekommt 15 man zwei Phasen, die flüssige Phase und die Gasphase. Die flüssige Phase, die aus dem Kreislauf oder der Schleife abgegeben wird, enthält besonders die Nitroparaffine, die man mehreren Reinigungsbehandlungen vor der Destillation unterzieht. Die Gasphase dagegen unterzieht man einer ersten Be-20 handlung einer Wasserwaschung, die eine Beseitigung der oxidierten Produkte, der Aldehyde und Ketone und diverser Nitroprodukte gewährleistet. Dann wird sie unter Absorption von Stickstoffmonoxid einer Waschung mit einer Lösung von Metallsulfat unterzogen, das unter den Metallsulfaten von 25 Fe^{++} , Co^{++} und Cu^{++} ausgewählt wird. Der größere Teil dieser gereinigten Gasphase wird in dem Nitrierkreislauf zurückgeführt, nachdem er wieder erwärmt und erneut auf den Nitrierdruck gebracht wurde.
- 30 Gemäß dem Verfahren entläßt man die brauchbaren erzeugten Produkte in flüssiger Form und die gasförmigen Produkte, die nur auf Kosten einer Anreicherung des Kreislaufes mit unerwünschtem Gas zurückgeführt werden könnten, aus dem Nitrierkreislauf. Eine fortgesetzte Abgabe zur Konzentrations-35 vermindeung gestattet eine Beseitigung von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickstoff, die eingeführt oder in der Reaktion gebildet wurden. Um die Verluste an Nitroparaffingewinnung auf ein Minimum herabzusetzen, stellt diese Abgabe

1 10 bis 20 % der Gasmenge des Nitrierungskreislaufes dar.

Dieser Teil der Gasphase, der die kontinuierliche Abgabe zur Konzentrationsverminderung darstellt, wird unter Druck einer sekundären Reinigung unterzogen, die eine Behandlung

5 zur Wiedergewinnung von Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffen in einem aliphatischen Lösungsmittel mit einem Molekulargewicht zwischen 100 und 200, wie einem gesättigten Kohlenwasserstoff mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen, und dann eine Waschung mit einer Lösung, die die oben genannten
10 Metallsulfate enthält, um Stickstoffmonoxid zurückzugewinnen, unterzogen. Die Lösungen, die diesen absorbierenden Waschungen gedient haben, werden regeneriert, und die Kohlenwasserstoffe einerseits und das Stickstoffmonoxid andererseits werden nach Oxidationsbehandlung mit Stickstoffper-

15 oxid zurückgeführt.

Als Oxidationsmittel, in dessen Gegenwart man die Nitrierung durchführt, können Luft oder Sauerstoff verwendet werden. Jedenfalls führt der Sauerstoff zu der technisch elegantesten Lösung. Tatsächlich führt die Gegenwart von großen Mengen Stickstoff entweder zu merklichen Verlusten an Kohlenwasserstoffen, die mit dem abgelassenen Gas mitgerissen werden, oder sie erfordert ein System zur Wiedergewinnung von Kohlenwasserstoffen, das komplex sein kann.

25

Die Sauerstoffanlage gestattet leicht, das in der Nitrierungsreaktion verbrauchte Stickstoffperoxid zu erzeugen und andererseits das nach der Nitrierung wiedergewonnene und regenerierte Stickstoffmonoxid wieder zu oxidieren.

30

Das Stickstoffmonoxid, welches in der Nitrierungsreaktion verbrauchtem Stickstoffperoxid entspricht, wird durch Oxidation von Ammoniak mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasserdampf hergestellt. Nach der Kondensation und dem Waschen wird das gebildete Stickstoffmonoxid zu dem Stickstoffmonoxid zugesetzt, das aus dem Hauptnitrierungskreislauf durch die beschriebene geeignete Waschung der Gasphase mit dann regenerierten Metallsulfaten extrahiert wurde. Die Gesamt-

1 heit des Stickstoffmonoxids wird dann unter dem Druck des
Nitrierungskreislaufes mit dem Sauerstoff in konzentrierter
Phase in einem Reaktor oxidiert, der besonders angepaßt ist,
um die Beherrschung und die Steuerung der Reaktion unter
5 Vermeidung von jedwedem Durchgehen derselben und die Wieder-
gewinnung der sehr exothermen Reaktionswärme zu gewährlei-
sten.

Es ist vorteilhaft, die Oxidation des Ammoniaks mit Sauer-
10 stoff in Gegenwart von Wasserdampf und unter Katalyse mit
Platingewebe bei einer Temperatur zwischen 780 und 900° C,
vorzugsweise zwischen 820 und 850° C durchzuführen. Diese
Oxidationsart erzeugt Stickstoffmonoxid mit einer mittleren
Ausbeute, berechnet auf Stickstoff, von 80 bis 90 %. Nach
15 der Kondensation des Wassers wird das Stickstoffmonoxid auf
den Druck des Kreislaufes komprimiert und in Gegenwart von
überschüssigem Sauerstoff, um den Kreislauf gleichzeitig mit
dem Sauerstoff auch mit dem Zusatzperoxid zu beliefern, oxi-
diert. Diese Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoff-
20 peroxid erfolgt bei einer Temperatur zwischen 750° C und
der Umgebungstemperatur, vorzugsweise zwischen 550 und
100° C, in einem Reaktor, der speziell im Hinblick auf die
schnelle Beseitigung der Reaktionswärme angepaßt ist. Die-
ser Reaktor kann ein Kessel mit schnellem Effekt sein, der
25 mehrere Sauerstoffeinführungen in das Stickstoffmonoxid be-
sitzt.

Eine Anlage zur Nitroparaffinherstellung, die an das Verfah-
ren nach der Erfindung angepaßt ist, ist in der beiliegen-
30 den Zeichnung dargestellt. Sie umfaßt einen Hauptnitrie-
rungskreislauf (B), der aus einem Nitrierungsreaktor (1),
einer Wärmewiedergewinnungseinrichtung zur Gewinnung der
Reaktionswärme (17), einer Extraktionstrenneinrichtung (18),
die kondensierte Produkte, welche nach der Nitrierung durch
35 die Leitung (19) abgezogen werden, und Gasauslauf ex-
trahiert und in die Nitrierungslinie zwischen der Wärmege-
winnungseinrichtung und den Vorrichtungen zur Reinigung der
Gasausflüsse (20 und 23) und zur Wiedergewinnung von Stick-

1 stoffmonoxid (21) eingeschaltet ist, und eine Extraktionsleitung (24) für den größeren Teil der ausfließenden gereinigten und von Stickstoffmonoxid befreiten Gasphase, in welche ein Überdruckgebläse (25) eingeschaltet ist, das die 5 nicht umgesetzten Gase auf den Druck des Kreislaufes komprimiert und sie durch die Leitung (26) über (2B) zu dem Reaktor (1) zurückschickt, besteht.

Die Anlage umfaßt eine Leitung für fortgesetztes Ablassen 10 (C), in welche die Einrichtungen 27, 28, 29 und 30 eingeschaltet sind, nämlich eine Anlage zum Waschen des abgeblasenen Gases mit einem aliphatischen Lösungsmittel (27), eine Anlage zur Wiedergewinnung von unumgesetztem Kohlenwasserstoff (28), welcher zurückgeführt und in der Anlage 15 durch die Leitung (3) wieder eingeführt wird, eine Einrichtung zur Waschung der Gase mit einer Lösung von Metallsulfat (29) und eine Einrichtung zur Wiedergewinnung von Stickstoffmonoxid (30), und nach der Druckentlastung können die Gase, die die Leitung (31) verlassen, in einer Fackel ver- 20 brannt werden.

Die Anlage umfaßt ein Einspeissystem (A) für die verschiedenen Bestandteile des Reaktionsgemisches. Der Kohlenwasserstoff wird durch die Leitung (3) eingeführt, die Hilfsstoffe 25 durch (4) und die rückgeführten Produkte durch (5). Diese Bestandteile werden in der Leitung (2A) vereinigt und durch (2B) in den Reaktor (1) eingeführt. Die Anlage umfaßt außerdem den Kreislauf für die Wiedergewinnung von Stickstoffmonoxid, das den Hauptkreislauf bei der Einrichtung 30 (21) verläßt. Das wiedergewonnene Monoxid wird durch die Leitung (22) zu einer Regeneriereinrichtung (16), durch die Leitungen (15) und (12) zu einem Überdruckgebläse (13) und durch (14) befördert. Das auf den Druck des Hauptkreislaufes komprimierte Monoxid wird in dem Oxidationsreaktor (7) 35 oxidiert, und das gebildete Stickstoffperoxid wird in den Nitrierungshauptkreislauf durch die Leitung (6) wieder eingeführt und sodann durch die Leitung (2B) zu dem Nitrierungsreaktor geführt.

1 Gegebenenfalls kann die Anlage einen Reaktor für die Ammoniakoxidation (10) umfassen, in welchem Ammoniak und Sauerstoff durch die Leitungen (8) bzw. (9A) eingeführt werden. Das gebildete Stickstoffmonoxid, das durch die Leitung (11) 5 abgezogen wurde, wird zu dem Stickstoffmonoxid zugesetzt, das in der Leitung (12) regeneriert wurde. Der in dem Nitrierungsreaktor (1) vorhandene Sauerstoff wird durch die Leitung (9B) zu dem Reaktor für die Oxidation von Stickstoffmonoxid (7) befördert, von wo er durch die Leitung (6) 10 gleichzeitig mit dem hergestellten und regenerierten Stickstoffperoxid in den Nitrierungskreislauf eingeführt wird.

Das folgende Beispiel dient der weiteren Erläuterung der Erfindung.

15

Ausführungsbeispiel

Man realisiert die Nitrierung eines Gemisches von Äthan und Propan mit Stickstoffperoxid in Gegenwart von Sauerstoff unter Rückführung von 2-Nitropropan sowie in Gegenwart von 20 Inertgas, das aus Kohlenmonoxid und Kohlendioxid besteht, und in Gegenwart von Hilfsstoff. Der Druck in dem Nitrierungshauptkreislauf beträgt 10 bar und die Nitrierungstemperatur 332°C und die Kontaktzeit 5,5 Sekunden.

25

Die Nitrierung wird unter Rückführung des unumgesetzten Gases, Wiedergewinnung von Stickstoffmonoxid, Umwandlung in Stickstoffperoxid und Zusatz von Stickstoffperoxid, das von einer Anlage zur Oxidation von Ammoniak mit Sauerstoff herkommt, durchgeführt. Der Sauerstoffzusatz erfolgt mit Sauerstoff, der im Überschuß in die Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffperoxid eingeführt wird.

Bei diesem Betrieb der Nitrieranlage bläst man kontinuierlich 35 20 % der Gasmenge des Nitrierkreislaufes ab. Gleichermaßen gibt man kontinuierlich Propan/Äthan, 2-Nitropropan, Hilfsstoff, Stickstoffperoxid und Sauerstoff zu.

-10- 220305

1 Die gewichtsmäßigen Zusammensetzungen der verschiedenen Bestandteile, Reaktionspartner und Ausläufe an den verschiedenen Punkten der Anlage sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

5

Die Bestandteile sind durch folgende Abkürzungen wiedergegeben:

10 C_2H_6 Äthan, C_3H_8 Propan, O_2 Sauerstoff, NO_2 Stickstoffperoxid, NO Stickstoffmonoxid, NH_3 Ammoniak, CO Kohlenmonoxid, CO_2 Kohlendioxid, $2NC_3$ 2-Nitropropan, NC_1 Nitromethan, NC_2 Nitroäthan, $1NC_3$ 1-Nitropropan. Die Anlage entsprach der Zeichnung, wobei in der Tabelle die Zusammensetzungen in den Leitungen 2B, 2C, 19, 24, 31, 8, 9 und 2A der Zeichnung 15 aufgeführt sind. Die Mengen sind in Kilogramm angegeben.

Tabelle

	<u>Bestandteile</u>	2B	2C	19	24	31	8	9	2A
20	C_2H_6	1070	1000		804	2,2			105
	C_3H_8	1181	917		726	0,6			212
	O_2	92	0					535	
	NO_2	448	0						
	NO	0	158		37	0,4			
25	NH_3	0					107		
	CO	213	262		213	44,8			
	CO_2	429	584		429	5,5			
	$2NC_3$	133	171	165				133	
	NC_1		61	56					
30	NC_2		37	36					
	$1NC_3$		22	21					
	Hilfsstoff (Äthanal)		7					7	

1 Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Nitroparaffinen durch Nitrierung eines gesättigten Kohlenwasserstoffes mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen in homogener Gasphase mit einem Nitriermittel, gekennzeichnet dadurch, daß man die Nitrierungsreaktion unter Druck in einem geschlossenen Kreislauf unter Trennung der Reaktionsausläufe in eine Gasphase und eine flüssige Phase und Gewinnung dieser besonderen die Nitroparaffinprodukte enthaltenden flüssigen Phase durchführt, die Gasphase einer Reinigungsbehandlung unterzieht, den größeren Teil dieser gereinigten und wieder erhitzten Gasphase in den Nitrierungskreislauf bei dem Druck dieses Kreislaufes zurückführt, kontinuierlich wenigstens einen Teil des anderen Teils der Gasphase, die einer Reinigung und Wiedergewinnung von Kohlenwasserstoff und Stickstoffmonoxid unterzogen wurde, abzieht und fortgesetzt einerseits Kohlenwasserstoff und andererseits Nitriermittel dem Nitrierungskreislauf bei dessen Druck zusetzt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man den Druck des Nitrierungskreislaufes zwischen 1 bar und 30 bar, vorzugsweise zwischen 8 und 20 bar hält.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß man die Nitrierung in einem voranschreitenden und regelmäßigen Wärmebereich mit einer Temperatur des Ausgangs der Ausläufe am Ende der Nitrierung unterhalb 400°C durchführt.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man den gesättigten Kohlenwasserstoff mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen allein oder im Gemisch, besonders Äthan und Propan allein oder im Gemisch miteinander verwendet.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch,

- 1 daß man als Nitriermittel Stickstoffperoxid, Salpetersäure allein oder im Gemisch oder irgendein Mittel, das eine leicht übertragbare NO- oder NO₂-Gruppe aufweist, verwendet.
- 5
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß man die Nitrierung in Gegenwart eines Oxidationsmittels, wie Sauerstoff, von Rückführungsprodukten der Nitrierung, wie 2-Nitropropan und Nitroäthan allein oder im Gemisch, von Hilfsstoff und einem gegenüber dem Reaktionsgemisch inerten Gas durchführt.
- 10
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß man als primäre Reinigung der Gasphase wenigstens eine Behandlung mit Wasser und eine Waschung mit einer Lösung von Metallsulfat aus der Gruppe der Sulfate von Eisen, Kobalt und Kupfer anwendet.
- 15
8. Verfahren nach Punkt 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß man den Teil der Gasphase, der kontinuierlich abgezogen wird, unter Druck einer sekundären Reinigung unterzieht, indem man sie mit einem aliphatischen Lösungsmittel vom Molekulargewicht zwischen 100 und 200 behandelt und dann mit einer Lösung von Metallsulfat aus der Gruppe der Sulfate von Eisen, Kobalt und Kupfer wäscht.
- 20
9. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man das Stickstoffmonoxid, das aus dem Nitrierungskreislauf durch Waschen der Gasphase mit einer Metallsulfatlösung extrahiert wurde, regeneriert, auf den Druck des Nitrierungskreislaufes komprimiert, sodann bei diesem Druck zu Stickstoffperoxid oxidiert und dieses in den Nitrierungskreislauf wieder einführt.
- 25
- 30
- 35 10. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß man als Nitriermittel Stickstoffperoxid verwendet, wobei man Stickstoffperoxid zugibt, das aus einer Oxidation von Ammoniak mit Sauerstoff stammt, daß man das auf

1 diese Weise erzeugte Stickstoffmonoxid und das regene-
rierte Stickstoffmonoxid bei dem Druck des Nitrierungs-
kreislaufes in Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff
oxidiert und daß man das gebildete Stickstoffperoxid
5 mit überschüssigem Sauerstoff in den Nitrierungskreis-
lauf einführt.

11. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Punkt
1 bis 10, gekennzeichnet durch einen Hauptkreislauf (B),
10 der aus einem Nitrierungsreaktor (1), einer Wärmewieder-
gewinnungseinrichtung für Reaktionswärme (17), Einrich-
tungen zur Reinigung von Gasausflüssen (20 und 23) und
zur Wiedergewinnung von Stickstoffmonoxid (21), einem
Überdruckgebläse (25) für die Wiedereinführung von un-
15 umgesetzten Gasen am Eintritt des Reaktors und einer
Trenneinrichtung (18) für die Gewinnung von nach der
Nitrierung kondensierten Produkten, die in die Nitrie-
rungslinie zwischen der Wärmegewinnungseinrichtung (17)
und den Reinigungseinrichtungen (20 und 23) eingeschal-
20 tet ist, besteht, eine Einrichtung für kontinuierlichen
Gasabzug (C) hinter den Reinigungseinrichtungen, die
selbst Einrichtungen zur Reinigungsbehandlung des abge-
zogenen Gases (27) und zur Entfernung wiedergewonnener
Produkte (28) einschließt, und einen Beschickungskreis-
25 lauf (A) für die verschiedenen Bestandteile des Reak-
tionsgemisches und einen Kreislauf des Nitriermittels,
der aus einem Kreislauf für die Wiedergewinnung von
Stickstoffmonoxid aus der gereinigten Gasphase (22),
einer Einrichtung zur Regenerierung dieses Stickstoff-
30 monoxids (16), einem Überdruckgebläse für Stickstoff-
monoxid (13), einem Reaktor (7) zur Oxidation von Stick-
stoffmonoxid zu Stickstoffperoxid und einem Kreislauf
zur Einführung von Stickstoffperoxid in den Hauptkreis-
lauf (6 und 2B) besteht.

35 12. Vorrichtung nach Punkt 11, gekennzeichnet dadurch, daß
ein Reaktor (10) für die Oxidation von Ammoniak zu
Stickstoffmonoxid und eine Beschickungsleitung (9B) für

-14- 220305

- 1 Sauerstoff mit dem Kreislauf des Nitriermittels verbunden sind.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

