



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1148848 A

4(51). С 07 С 63/70; 79/46;
С 07 В 39/00; 41/08

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

- (21) 3735451/40-23
(22) 18.05.84
(46) 07.04.85. Бюл. № 13
(72) В.Г.Суцев, М.М.Александров,
Е.Н.Вишневский, В.Ю.Долматов,
О.Н.Чистяков, И.А.Милицин, В.Н.Май-
оров, Г.Л.Кандыба, В.Г.Липин
и В.Г.Шкуро
(53) 547.548.7(088.8)
(56) 1. Суцев В.Г., Вишневский Е.Н.
и др. Получение *n*-нитробензойной
кислоты окислением *n*-нитротолуола
разбавленной азотной кислотой под
давлением - ЖПХ, т. 55, № 8, 1982,
1904-7.
2. Патент ФРГ № 1051840,
кл. 12014, 1959.
3. Патент ФРГ № 1046017,
кл. 12014, 1965.
4. Патент США № 3278592,
кл. 260-524, 1966.
5. Патент ФРГ № 1268131,
кл. 12014, 1968.
6. Патент США № 2970169,
кл. 260-524, 1961.
7. Патент Англии № 698157,
кл. С 2 С 1953 (прототип).
8. Патент Англии № 1322484,
кл. В 01 J 1/00, 1971.

(54)(57) 1. НЕПРЕРЫВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУ-
ЧЕНИЯ ГАЛОГЕН- ИЛИ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ
АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ жид-
кофазным окислением соответствующих
алкилзамещенных ароматических соеди-
нений 10-50%-ной водной азотной
кислотой при 170-250°C под давлением
10-40 ат, отличающийся
тем, что, с целью повышения безопас-
ности, окисление ведут до конверсии
60-90% в режиме идеального вытесне-
ния, осуществляемом в аппарате труб-
чатого типа, а после сепарации вы-
делившихся газообразных продуктов -
в режиме идеального смешения, осу-
ществляемом в объемном аппарате,
внутри которого расположен трубчатый
аппарат.

2. Способ по п.1, отличаю-
щийся тем, что давление в реак-
торе равно давлению паров водной
азотной кислоты при температуре про-
ведения окисления.

(19) SU (11) 1148848 A

Изобретение относится к химической технологии, касается, в частности, способов получения галоген- или нитрозамещенных ароматических карбоновых кислот жидкофазным окислением соответствующих алкилзамещенных ароматических соединений водной азотной кислотой при повышенной температуре под давлением и может быть использовано при получении *п*-нитробензойной, *м*-нитробензойной, 2,4-дихлорбензойной, 2-хлор-4-нитробензойной и других кислот.

Известен периодический способ получения ароматических карбоновых кислот окислением ароматических соединений 10-50%-ной водной азотной кислотой при 170-250°С под давлением 10-40 ат, осуществляемый в объемных аппаратах (автоклавах) [1].

Окисление представляет собой самоускоряющуюся реакцию, вследствие чего процесс нестационарен во времени и имеет пик тепло- и газовой выделений. Это делает процесс потенциально опасным, так как ускорение реакции может привести к неконтролируемому росту температуры и давления в автоклаве и, как следствие к его разрыву. С увеличением объема аппарата поддержание температуры и давления в нем усложняется, так как затрудняется тепло- и газоотвод при вовлечении в реакцию большого количества окисляемого вещества. Вследствие этого периодический способ не применим для крупнотоннажных производств.

При непрерывном проведении процесса уровень опасности снижается, так как при этом достигается стационарность тепло- и газовой выделений во времени и уменьшается загрузка аппарата окисляемым веществом.

Известен непрерывный способ получения одноядерных ароматических карбоновых кислот при 220-260°С под давлением выше 80 ат 15-25%-ной водной азотной кислотой, осуществляемый в горизонтальном трубчатом реакторе, снабженном секционированной теплообменной рубашкой [2].

Специфическим недостатком этого способа является высокое давление, необходимое для увеличения коэффициента заполнения реактора жидкой фазой и обеспечения тем самым доста-

точного времени пребывания реакционной массы в реакторе.

Известны непрерывные способы окисления при 100-360°С под давлением 10-100 ат 30-45%-ной водной азотной кислотой, осуществляемые в колонном аппарате с рубашкой, причем верхняя часть колонны орошается водой [3] или в верхнюю и нижнюю части колонны подают фильтрат [4]. Подача воды или фильтрата охлаждает продукты реакции, препятствует уносу паров азотной кислоты из реактора.

Специфическим недостатком этих способов является необходимость применения в начале процесса достаточно концентрированной азотной кислоты из-за необходимости ее последующего разбавления.

Известны также способы непрерывного окисления, осуществляемые в колонном аппарате с секционированной рубашкой [5] и в трубчатом аппарате, выполненном в виде змеевика [6].

Основным недостатком перечисленных непрерывных способов является неравномерность тепловыделения по длине реактора, что приводит к напряженному режиму теплообмена с внешним теплоносителем и не позволяет существенно снизить потенциальную опасность процесса.

Наиболее близким к предлагаемому является способ непрерывного окисления органических соединений для получения ароматических карбоновых кислот 10-50%-ной азотной кислотой при 170-250°С под давлением 10-40 ат, осуществляемый в вертикальном трубчатом реакторе, снабженном теплообменной рубашкой, в которую подается теплоноситель, буферной газовой камерой с запорной арматурой, штуцерами ввода азотной кислоты и окисляемого вещества в нижней части реактора и перетоком реакционной массы в верхней части реактора. Исходные реагенты подаются в реактор нагретыми, поэтому реакция начинается непосредственно в зоне их смешения. Реакционная масса вместе с выделяющимися по ходу процесса газообразными продуктами реакции движется в верх аппарата и разгружается по переток [7].

Недостатком известного способа является повышенная опасность процесса. Скорость реакции, а следова-

тельно и интенсивность тепло- и газозыделения неодинаковы по длине реактора и максимальны в начале процесса, т.е. в нижней части реактора. Условия работы - повышенная температура, давление, коррозионно-активная среда - требуют применения высокопрочной толстостенной аппаратуры. Конструкционные материалы (титан, тантал, нержавеющая сталь) обладают сравнительно невысоким коэффициентом теплопроводности. По этим причинам нижняя часть реактора испытывает значительные тепловые нагрузки. Конструктивное исполнение реактора в условиях существенной разности температур приводит к значительным механическим напряжениям в стенках реактора и рубашки. Особенно сильные напряжения реактор испытывает при пуске и остановке процесса. Поэтому вероятность механического разрушения реактора, а следовательно, и уровень опасности процесса остаются значительными.

Целью изобретения является повышение безопасности проведения процесса окисления.

Поставленная цель достигается тем, что согласно непрерывному способу получения галоген- или нитрозамещенных ароматических карбоновых кислот жидкофазным окислением соответствующих алкилзамещенных ароматических соединений 10-50%-ной водной азотной кислотой при 170-250°C под давлением 10-40 ат, окисление ведут до конверсии 60-90% в режиме идеального вытеснения, осуществляемом в аппарате трубчатого типа, а после сепарации выделившихся газообразных продуктов - в режиме идеального смешения, осуществляемом в объемном аппарате, внутри которого расположен трубчатый аппарат.

Оптимальным условием реализации предлагаемого способа является проведение процесса при давлении в реакторе, равном давлению паров водной азотной кислоты при температуре проведения окисления.

Процесс проводят в двух различных режимах: вытеснения и смешения, причем режим вытеснения организуется до конверсии 60-90%. Указанные режимы осуществляются в аппаратах двух типов, а в качестве теплоносителя выступает сама реакционная

масса, от которой отделены газообразные продукты реакции, что реализуется за счет расположения трубчатого аппарата внутри объемного аппарата.

Проведение процесса постадийно в аппаратах двух типов является новым по сравнению с известным способом и не встречается в мировой практике получения галоген- или нитрозамещенных ароматических карбоновых кислот. Организация теплового режима также является впервые применяемой, хотя объединение нескольких аппаратов с целью утилизации реакционного тепла известно [8].

Найдено, что окисляющей частицей является радикалоподобная молекула двуокиси азота. В начале процесса она образуется за счет термического распада азотной кислоты. Во время собственно окисления двуокись азота образуется при взаимодействии окиси азота, продукта реакции окисления и азотной кислоты, причем концентрация двуокиси азота прогрессивно нарастает, что обуславливает самоускоряющийся характер процесса. На этом этапе массообмен с газовой фазой, обогащенной окисью азота, благоприятствует процессу. На завершающем этапе концентрация двуокиси азота остается практически постоянной, так как избыточное ее количество переходит в газовую фазу, которая становится балластом. Поэтому, исходя из специфики процесса, его следует проводить в начале, в режиме, близком к идеальному вытеснению, а завершать в режиме, близком к идеальному смешению с промежуточной сепарацией газообразных продуктов реакции.

Организация данных режимов возможна в аппаратах различной конструкции. Известно, что режим вытеснения может быть осуществлен в аппаратах трубчатого типа, каскаде реакторов, пленочных аппаратах, а режим смешения - в объемных аппаратах, безградиентных реакторах, циркуляционных контурах. В соответствии с предлагаемыми условиями массопереноса наиболее приемлема комбинация трубчатого и объемного аппаратов.

Начало окисления проводится в трубчатом аппарате в режиме вытеснения. Концентрация реагентов и соответственно скорость окисления мак-

симальны. Это позволяет при относительно небольшом соотношении объема трубчатого аппарата к общему объему реактора проводить в нем реакцию до высоких степеней конверсии. На трубчатый аппарат падает основное тепловыделение. Так как трубчатый аппарат размещен внутри объемного аппарата, то он работает без перепада внешнего и внутреннего давлений. А так как съем тепла осуществляется окружающей его реакционной массой, то отпадает необходимость в теплообменной рубашке. Поэтому в нем не возникает механических напряжений и выполнение им основной функции - формирования массопотока в режиме вытеснения - возможно при минимальной толщине стенок. Это обеспечивает высокий коэффициент теплопередачи и эффективный теплообмен.

Завершение окисления происходит в объемном аппарате в режиме смешения. Для обеспечения высокого коэффициента заполнения аппарата жидкой фазой газообразные продукты реакции отделяются от остальной реакционной массы. Завершение окисления требует большего времени пребывания, поэтому объем реакционной массы в объемном аппарате больше, чем в трубчатом. Это позволяет эффективно распределять выделяющееся в трубчатом аппарате тепло, при этом часть его расходуется на нагрев смеси реагентов, вновь поступающих в трубчатый аппарат, и на покрытие теплопотерь, а избыточное тепло отводится при помощи обычных теплообменных устройств.

Поддержание в реакторе давления, равного давлению насыщенных паров водной азотной кислоты при температуре реакции, препятствует перегреву реакционной массы в обеих частях реактора, так как в этом случае происходит выкипание части реакционной массы с поглощением избыточного тепла.

Таким образом, за счет равномерного распределения тепла по всему объему от теплонагруженной зоны трубчатого аппарата достигается эффективный теплосъем. Сам трубчатый аппарат работает в условиях минимальных механических и тепловых напряжений. Поэтому уровень опасности процесса, осуществляемого по предлагаемому способу,

не превышает уровня опасности обычных процессов, проводимых под давлением.

Помещение трубчатого аппарата в объемный облегчает также пуск и остановку процесса за счет равномерности прогревания трубчатого аппарата. Это исключает возможность его "забивания" при охлаждении твердыми продуктами. Нарушение целостности трубчатого аппарата, например вследствие коррозии, не приводит к аварии, а только несколько изменяет режим окисления.

На чертеже схематически изображен реактор для осуществления предлагаемого способа.

Пример 1. Окисление проводится в реакторе, представляющем собой объемный аппарат 1, внутри которого размещен трубчатый аппарат 2. Реактор снабжен штуцерами 3 и 4 ввода окисляемого вещества и водной азотной кислоты соответственно, перетоком 5 реакционной массы и теплообменной рубашкой 6. Вход и выход теплоносителя (пара высокого давления) в рубашку не показаны.

Окисление ведут следующим образом. Через штуцера 3 и 4 дозируют соответственно 1 об.ч./ч n -нитротолуола и 5,2 об.ч./ч 3%-ной азотной кислоты, нагретых до 130°C . Смесь реагентов поступает в трубчатый аппарат 2, где нагревается до температуры реакции, и компоненты вступают в реакцию. Нагрев и охлаждение массы в трубчатом аппарате осуществляется реакционной массой объемного аппарата 1, омывающей трубчатый аппарат. Давление в реакторе поддерживают 20-22 ат избыточных, при этом температура в реакторе составляет $200 \pm 5^{\circ}\text{C}$. При объеме трубчатого аппарата, равном 9% общего объема реактора, конверсия в нем составляет 75-80%. Пройдя трубчатый аппарат 2, реакционная масса поступает в объемный аппарат 1, где разделяется на жидкие и газообразные продукты. В объемном аппарате окисление завершается. Перемешивание реакционной массы в объемном аппарате осуществляется за счет разности плотностей реакционной массы в объемном аппарате и истекающей в него реакционной массы из трубчатого аппарата, а также за счет газовыделения. Продукты реакции выводятся через переток 5. Избыточное тепло

отводится теплообменной рубашкой 6. Время пребывания в аппарате составляет 30-35 мин. Выход товарной *m*-нитробензойной кислоты составляет 95%. Примеси *o*-нитротолуола и других органических соединений инструментальными методами не обнаруживаются. Содержание основного вещества составляет 99,8%.

Пример 2. В реактор подают 2-хлор-4-нитротолуол в количестве 1 об.ч./ч и 43%-ную азотную кислоту в количестве 2,5 об.ч./ч, предварительно нагретые до 120°C. Направление движения массопотоков аналогично примеру 1. При температуре в реакторе 195-200°C, задаваемом давлением 20-21 ат избыточных, и объеме трубчатого аппарата, равном 17% общего объема реактора, конверсия в нем составляет 85-90%. Общее время пребывания в реакторе - 40 мин. Выход 2-хлор-4-нитробензойной кислоты составляет 91% при содержании основного вещества 99%.

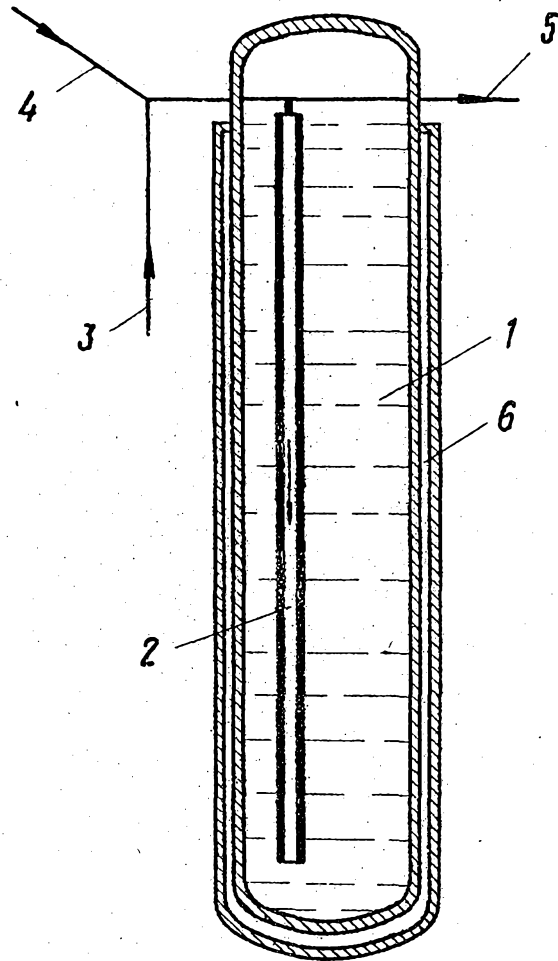
Пример 3. В реактор подают 2,4-дихлортолуол в количестве 1 об.ч./ч и 40%-ную азотную кислоту в количестве 4,5 об.ч./ч, предварительно нагретые до 120°C. Направление движения массопотоков, как в примере 1. При температуре в реакторе 208-210°C, давлении 23-24 ат избыточных, объеме трубчатого аппарата, равном 14% общего объема реактора, конверсия в нем составляет 80-85%. Общее время пребывания - 45 мин. Вы-

ход 2,4-дихлорбензойной кислоты составляет 92-93% при содержании основного вещества 99,5%.

Пример 4. В реактор подают 1 об.ч./ч *m*-нитротолуола и 4,4 об.ч./ч 32%-ной азотной кислоты, предварительно нагретых до 120°C. Направление движения массопотоков аналогично примеру 1. Давление в реакторе 22-23 ат избыточных, температура 200-205°C. Время пребывания - 35 мин. Выход *m*-нитробензойной кислоты составляет 92% при содержании основного вещества 99,5%.

При подаче в реактор 1 об.ч./ч *o*-нитротолуола и 10,5 об.ч./ч 48%-ной азотной кислоты при тех же условиях выход *o*-нитробензойной кислоты составляет 52% при содержании основного вещества 99%.

Изобретение позволяет снизить опасность процесса и создает условия для его промышленной реализации. Оно позволяет также полностью рекуперировать тепло реакции. Становится возможным использовать в качестве теплоносителя пар давления 12 ат и избежать специальных контуров теплоносителя. Реактор конструктивно прост и компактен. Снижение требований к изготовлению трубчатого аппарата позволяет изготавливать его в механических мастерских завода и использовать после несложной переделки стандартную емкостную аппаратуру. Способ может быть применен и для других окислительных процессов.



Редактор Н.Егорова Составитель Е.Устинова Техред М.Гергель Корректор В.Синицкая

Заказ 1818/14 Тираж 384 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4