

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54070

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 o, 3/01

Zgłoszono: 28.V.1966 (P 114 792)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 07 c

79/04

Opublikowano: 20.X.1967

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr Jan Czerwiński, mgr inż. Wacław Świerczyński, inż. Jerzy Twardowski, inż. Sławomir Walczak, mgr inż. Wiesław Józefowicz, mgr inż. Jerzy Szczerbiński

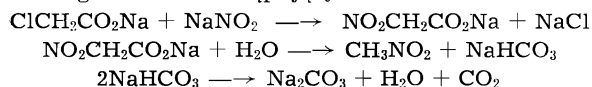
Właściciel patentu: Spółdzielnia Pracy Chemików „Xenon”, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania nitrometanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nitrometanu z zobojętnionego kwasu chlorooctowego i azotynu sodowego.

Nitrometan otrzymuje się dwoma zasadniczymi metodami, polegającymi na nitrowaniu metanu za pomocą kwasu azotowego w fazie ciekłej jak i gazowej, najczęściej przy użyciu wysokich ciśnień, oraz na metodzie Kolbego opartej na traktowaniu chlorooctanu sodowego azotynem sodowym w środowisku wodnym, przy czym reakcja przebiega według wzorów następujących:



Wytwarzający się w przebiegu tych reakcji węglan sodowy powoduje hydrolizę soli sodowej kwasu chlorooctowego oraz powstawanie produktu ubocznego w postaci kwasu metazonowego, tworzącego się z dwóch cząsteczek nitrometanu, a tym samym wpływa na znaczne zmniejszenie się wydajności reakcji.

Z tego też względu, w celu zwiększenia wydajności reakcji stosuje się dotychczas kilka modyfikowanych metod Kolbego.

Jedną z tych modyfikacji metody Kolbego polega na tym, że zmniejsza się alkaliczność środowiska reakcji przez zastosowanie nie całkowicie zobojętnionego kwasu chlorooctowego.

Ilość niezobojętnionego kwasu chlorooctowego jednak nie może być duża, ponieważ wolny kwas

2

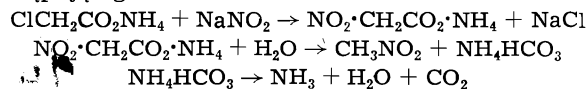
chlorooctowy powoduje rozkład azotynu sodowego. Stosowanie tej modyfikacji metody Kolbego tylko nieznacznie zwiększa wydajność procesu, na skutek czego metoda ta nie znajduje praktycznego zastosowania.

Dalsza modyfikacja metody Kolbego polega na stosowaniu niedomiaru azotynu sodowego, co wpływa na obniżenie zużycia azotynu sodowego, lecz jednocześnie nie zwiększa wydajności procesu, w odniesieniu do kwasu chlorooctowego.

Jeszcze dalsza modyfikacja metody Kolbego, polega na traktowaniu azotynem sodowym wodnych roztworów chlorooctanu barowego przy użyciu go w 45% nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznej. Przy stosowaniu soli barowych uzyskuje się obniżenie alkaliczności środowiska reakcji przy jednoczesnym znacznym zwiększeniu wydajności procesu do 93% wydajności teoretycznej, liczonej w stosunku do użytego azotynu sodowego, lecz wydajność procesu liczona w stosunku do najdroższego surowca, a mianowicie kwasu chlorooctowego wynosi tylko do 64%. Poza tym przy stosowaniu tej metody powstają odpady ściekowe, zawierające jony barowe, co przy stosowaniu tej metody na skalę techniczną wymaga dodatkowego usuwania tych szkodliwych jonów barowych ze ścieków, a poza tym stosowanie kosztownych soli barowych wpływa na zwiększenie kosztów procesu.

Przy stosowaniu wyżej opisanych metod wytwarzania nitrometanu z soli kwasu chlorooctowego i azotynu sodowego w środowisku wodnym stosuje się temperaturę podwyższoną do 80—110°C.

Stwierdzono, że wytwarza się nitrometan z dużą wydajnością, jeżeli kwas chlorooctowy zobojętnia się wodą amoniakalną w temperaturze poniżej 30°C i otrzymaną sól amonową kwasu chlorooctowego traktuje się wodnym roztworem azotynu sodowego, przy czym reakcja przebiega według następującego schematu:



Proces ten prowadzi się w temperaturze podwyższonej do 80—110°C. Tworzący się w reakcji kwaśny węglan amonowy, jako związek nietrwały w podwyższonej temperaturze ulega rozkładowi na amoniak i dwutlenek węgla, które ulatniają się ze środowiska reakcji wraz z destylującym nitrometanem i wodą, tak że środowisko reakcji pozostaje, praktycznie biorąc, obojętne podczas całego przebiegu procesu.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że uprzednio zobojętniony amoniakiem kwas chlorooctowy miesza się z wodnym roztworem azotynu sodowego w temperaturze poniżej 60°C i otrzymaną mieszaninę wprowadza się stopniowo do ciekiego środowiska, które stanowi woda lub też wodne roztwory niehydrolizujących soli nieorganicznych takich jak chlorek sodu lub siarczan sodu o temperaturze powyżej 60°C.

Opisana wyżej odmiana sposobu według wynalazku umożliwia przeprowadzanie procesu zarówno metodą periodyczną, lub też metodą ciągłą.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku uzyskuje się w skali technicznej znaczne obniżenie kosztów wytwarzania nitrometanu, przy czym uzyskuje możliwość łatwej regeneracji amoniaku i eliminuje się zanieczyszczenia ścieków solami baru lub magnezu.

Przykład I. Do emaliowanego reaktora ładuje się 90 kg kwasu monochlorooctowego i następnie dozuje się powoli 20% wodę amoniakalną, tak aby temperatura środowiska reakcji nie przekraczała 30°C. Wodę amoniakalną dodaje się w ilości stechiometrycznej, koniecznej do otrzymania chloroocjanu amonowego. Równolegle przygotowuje się w naczyniu emaliowanym roztwór 66 kG azo-

tynu sodowego w 90 litrach wody i ogrzewa do temperatury 90°C, po czym wprowadza się powoli uprzednio przygotowany wodny roztwór chloroocjanu amonowego. Reakcja przebiega egzotermicznie a oddestylowujący przy tym nitrometan skrapla się w chłodnicy. Oddziela się go następnie od warstwy wodnej destylatu w ilości 34 kG, co wynosi 59% wydajności teoretycznej w stosunku do użytego kwasu chlorooctowego.

Przykład II. Przygotowuje się mieszaninę wodnego roztworu chloroocjanu amonowego z wodnym roztworem azotynu sodowego, w ilościach stechiometrycznych, przy czym mieszaninę tę utrzymuje się w temperaturze 20°C. Do reaktora emaliowanego o pojemności 500 litrów wprowadza się 100 litrów 10% wodnego roztworu chlorku sodowego i ogrzewa do temperatury 90°C, po czym wprowadza się stopniowo otrzymaną uprzednio mieszaninę chloroocjanu amonowego z azotynem sodowym. Oddestylowujący przy tym nitrometan skrapla się w chłodnicy. Oddziela się go następnie od warstwy wodnej destylatu.

Z dołu reaktora odprowadza się ciągle wodny roztwór chlorku sodowego w ilości takiej, aby poziom cieczy w urządzeniu reakcyjnym pozostawał jednakowy.

Opisany w tym przykładzie sposób wytwarzania nitrometanu przeprowadza się w sposób ciągły, przy czym otrzymuje się wydajność analogiczną jak przy metodzie periodycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nitrometanu z zobojętnionego kwasu chlorooctowego przez traktowanie w temperaturze 60—110°C wodnym roztworem azotynu sodowego, **znamienny tym**, że kwas chlorooctowy zobojętnia się amoniakiem w temperaturze poniżej 30°C, utworzoną sól amonową kwasu chlorooctowego traktuje się wodnym roztworem azotynu sodowego w ilości stechiometrycznej w temperaturze 80—110°C i oddestylowuje otrzymany nitrometan.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że uprzednio zobojętniony amoniakiem kwas chlorooctowy miesza się z wodnym roztworem azotynu sodowego w temperaturze poniżej 60°C, i otrzymaną mieszaninę wprowadza się stopniowo do wody lub wodnego roztworu elektrolitu nie dającego odczynu alkalicznego o temperaturze powyżej 60°C.