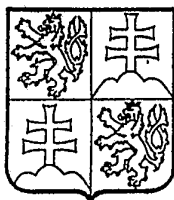


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 699

(21) PV 3604-89. S
(22) Přihlášeno 14 06 89

(40) Zveřejněno 14 05 90
(45) Vydáno 25 11 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 5
C 07 B 43/02

(75) Autor vynálezu ŠTEKL JAROMÍR ing., PARDUBICE

(54) Způsob nitrace p-xyleny na nitro-p-xylen

(57) Řešení se týká způsobu nitrace p-xy-
lenu kyselinou dušičnou v prostředí kyse-
liny sírové, zajišťujícím snížení množství
vznikajících vedlejších oxidačních pro-
duktů a pevných produktů, vylučujících se
jak z organické tak kyselinové fáze sní-
žením obsahu kyseliny dusité v recirkulo-
vané kyselině působením zředěné močoviny.

Vynález se týká způsobu nitrace p-xylenů na nitro-p-xylen se sníženým obsahem vedlejších oxidačních produktů. Nejrozšířenější a nejobvyklejší výrobní technologie aromatických nitrolátek spočívá v nitraci uhlovodíků kyselinou dusičnou v prostředí kyseliny sírové. Kyselina sírová slouží jako dehydratační činidlo. Z nitrace odpadající zředěná kyselina sírová - z výroby mononitrouhlovodíků zpravidla o koncentraci 68 až 76 % se de-nitruje, eventuálně zbavuje extrakcí původním uhlovodíkem rozpuštěných nitrolátek, a využívá se jako zředěná nebo po rekonzentraci jako koncentrovaná. Výrobní zařízení na zpracování odpadních kyselin jsou nákladná a proto výrobci aromatických nitrolátek se snaží používat u všech nitrací v závodech prováděných jen jedno dehydratační činidlo, např. v uvedeném případě kyselinu sírovou.

V praxi běžný klasický postup nitrace v prostředí kyseliny sírové zahrnuje nitrátor, separátor - gravitační nebo odstředivý, směšovací zařízení na smíchání čerstvých natékajících kyselin s recirkulovanou odpadní kyselinou. Do nitrátoru se dává uhlovodík, čerstvá kyselina sírová se směšuje s recirkulovanou odpadní kyselinou. Čerstvá kyselina dusičná se do nitrátoru uvádí buď přímo nebo se před tím směšuje s recirkulovanou odpadní kyselinou. Emulze z nitrátoru natéká do separátoru, kde se dělí na organickou a kyselinovou fázi. Kyselinová fáze se částečně recirkuluje do nitrace. Recirkulací odpadní kyseliny se zředějí čerstvé koncentrované kyseliny před nátokem do nitrace, což přispívá ke snížení tvorby výše nitrovaných derivátů. Tím je umožněno použít co nejvíce koncentrovaných kyselin při nitraci, což se příznivě projeví ve snížení množství z procesu odcházející odpadní kyseliny sírové, pro kterou se zpravidla obtížně nalézá uplatnění. V případě rekonzentrace je její uplatnění snazší, ale rekonzentrace odpadní kyseliny je energeticky náročná a vyžaduje speciální zařízení, které je z hlediska údržby značně nákladné. Recirkulace odpadní kyseliny dále zmenšuje potřebný objem nitrátoru, neboť v emulzi v nitrátoru se zvětší objemový poměr kyselinové fáze, ve které je reakční rychlost nitrace několikanásobně vyšší než v organické fázi.

Nitrace prováděná v souladu s klasickým postupem představuje dosud v celosvětovém měřítku jediný obvyklý technologický postup. Nitrace p-xylenů v prostředí kyseliny sírové je provázena velkou tvorbou oxidačních produktů jako je p-tolualdehyd, p-tolylnitrometan, p-tolylkarbinol, p-toluylová kyselina, tereftalová kyselina. Všeobecně se uvádí, že k potlačení vzniku vedlejších produktů je nutné zajistit v nitrátoru dokonalé míchání a styk obou nesmíselných fází. Je popsán nitrátor s vestavěným difusorem, který je vhodný pro nitrace aromatických uhlovodíků benzenu, toluenu, xylenů. Popsaný nitrátor zajišťuje dobrou emulgaci obou fází. Při nitraci p-xylenů s obsahem 97,6 % p-xylenů a zbytkovým obsahem ostatních xylenů a dalších stejně jako p-xylen nitrovatelných uhlovodíků, kyselinou dusičnou v prostředí kyseliny sírové se dosahuje výtěžku 90 % jako optimálního při 30 °C. Nitrační směs je připravena z koncentrovaných kyselin sírové a dusičné. Optimální výtěžek se dosahuje při dehydratační hodnotě kyseliny sírové 3 a 11 % přebytku kyseliny dusičné. Při kontinuální nitraci směsi xylenů směsí kyseliny sírové a kyseliny dusičné o složení 19,5 % kyseliny dusičné, 62,53 % kyseliny sírové a 17,97 % vody a při dehydratační hodnotě kyseliny sírové 2,66 činil výtěžek mononitroderivátů 95,5 %. Je popsána práce, ve které byla studována nitrace alkylbenzenů jednak na jádře a jednak do postranního řetězce v prostředí kyseliny dusičné, kyseliny sírové a vody v nízkých koncentracích kyseliny sírové. Při nitraci p-xylenů vzniká několik produktů oxidace metyl-skupiny. Ve 20% kyselině dusičné při 90 °C vzniká s prodlužující se dobou styku postupně 0,3 až 22 % hmotnostních uvedených produktů oxidace, přičemž nitrace na jádro prakticky neprobíhá. Z práce vyplývá i to, že pro nitraci p-xylenů na jádro je nutná přítomnost kyseliny sírové. P-xylen se nitruje snadněji na jádro než toluen a etylbenzen. Na oxidaci do postranního řetězce je p-xylen mnohem citlivější než etylbenzen, toluen a m-xylen. Podle výsledků jiné práce bylo zjištěno, že k potlačení vzniku dinitroderivátů a vedlejších produktů je nutné zaručit dokonalou emulgaci obou nesmíselných fází a tím i dokonalý styk obou fází. Při 10% molovém přebytku kyseliny dusičné a dehydratační hodnotě kyseliny sírové 2,6 až 2,95 dosažený výtěžek surového nitroxylenu činil 88 % z počátečního xylenů. Z uvedeného přehledu dosa-

vadních výsledků vyplývá, že se v průmyslovém měřítku jako výrobní způsob přípravy nitro-p-xyleny používá pouze nitrace p-xyleny kyselinou dusičnou v prostředí kyseliny sírové a že výtěžek nitro-p-xyleny se pohybuje pod 90 % teorie.

Účelem nově vypracovaného postupu kontinuální nitrace p-xyleny bylo snížit množství oxidačních produktů rozpustných i nerozpustných v organické fázi a vylučujících se z kyselinové fáze ve srovnání s běžným způsobem nitrace p-xyleny kyselinou dusičnou v prostředí kyseliny sírové.

Při reprodukování literárních údajů a technologických postupů podle zcela běžného provedení, tj. při uspořádání aparatury podle klasického postupu, byla zjištěna vysoká tvorba oxidačních produktů jak rozpustných v organické fázi, tak vylučujících se z organické fáze i kyselinové fáze v podobě pevných částic. Pevné vylučující se produkty jsou tvořeny směsí kyseliny p-toluylové a kyseliny nitro-p-toluylové.

Oxidační produkty se z kyselinové fáze vylučují velmi pomalu, tzn. že ve všech částech nitračního zařízení a navazujících aparátů na zpracování odpadní kyseliny dochází pozvolna k tvorbě pevných oxidačních produktů a k zanášení zařízení. Obtíže vznikají i při kyselém a alkalickém praní surového produktu, vyrobeného klasickým způsobem, i při jeho dopírání vodním kondenzátem. Při praní dochází k tvorbě emulzí a produkt je hnědě zbarven. Při rafinaci takového produktu ve čtyřech kontinuálních protiproudých extraktorech dvojnásobným nebo trojnásobným praním 3% roztokem louhu sodného a dvojnásobným nebo jednoduchým praním vodním kondenzátem - vše při normální teplotě - obsahoval nitro-p-xylen průměrně 0,04 % oxidačních produktů.

Nyní byl nalezen způsob kontinuální nitrace p-xyleny na nitro-p-xylen kyselinou dusičnou v prostředí kyseliny sírové s recirkulací odpadní kyseliny, který je předmětem tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se odpadní kyselina, získaná gravitační nebo odstředivou separací emulze po nitraci, podrobí denitrozaci působením vodního roztoku močoviny o koncentraci 40 až 60 % při teplotě 30 až 70 °C a její část se vrací zpět do nitrace.

Vynález vychází ze skutečnosti, že ke snížení tvorby vedlejších oxidačních produktů při výrobě nitro-p-xyleny nitrací p-xyleny kyselinou dusičnou v prostředí kyseliny sírové dochází při snížení obsahu kyseliny dusité v recirkulované nitrační směsi, čehož se podle vynálezu dosahuje rozkladem pomocí zředěné močoviny v samostatném aparátu. Postup nitrace p-xyleny zahrnuje podle vynálezu nitrátor, separátor - gravitační nebo odstředivý, denitrozační aparát, směšovací zařízení na smíchání čerstvých natékajících kyselin s recirkulovanou denitrozovanou odpadní kyselinou.

Ze separátoru odcházející kyselina natéká do míchaného aparátu, do kterého se uvádí malé množství močoviny, ve formě např. 50% vodního roztoku. V tomto reaktoru se za zvýšené teploty rozkládá kyselina dusitá na dusík a kysličník uhličitý. Ztráty kyseliny dusičné, která také reaguje s močovinou, jsou nepatrné, neboť v nitrátoru je možné udržovat velmi nízkou koncentraci kyseliny dusičné, tj. pod 0,01 % hmotnostních.

Nitrací p-xyleny postupem podle vynálezu se sníží množství vedlejších oxidačních produktů, vznikajících při výrobě nitro-p-xyleny a speciálně pevných produktů, vylučujících se jak z organické tak kyselinové fáze, což zlepší průběh protiproudých extrakcí při rafinaci nitro-p-xyleny a zvýší jeho kvalitu.

Výsledky, dosažené postupem podle vynálezu jsou uvedeny v přiložené tabulce. V tabulce 1, kde ve sloupci označeném klasický způsob nitrace jsou uvedeny výsledky kontinuální nitrace p-xyleny kyselinou dusičnou v prostředí kyseliny sírové podle dosud běžného postupu. Řádky 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 obsahují hmotnostní díly a hmotnostní procenta proudů, vstupujících do nitrátoru. Teplota nitrace je zaznamenána v řádku 9. Složení kyselinové a organické fáze je možno odečíst z řádků 10 až 19. Řádek 21 uvádí množství pevných produktů, vzniklých a vyloučených z odpadní kyseliny po 120 hodinách, přepočítaných na hmotnost vyrobené organické fáze. Součtem hmotnostních procent vedlejších produktů, tj. řádky 15, 17, 18,

19, 20, 21 se získá množství nežádoucích produktů 11,62 % hmotnostních. Tato hodnota se shoduje s údaji citovanými v literatuře.

Tabulka 1 - přehled výsledků nitrace p-xylenů

Legenda		číslo řádku	způsob nitrace	
			klasický	podle vynálezu
Dávkování do nitrace				
P-xylen	hm. díly	1	410	400
kyselina dusičná	hm. díly	2	400	410
koncentrace	hm. %	3	65,20	65,85
kyselina sírová	hm. díly	4	620	640
koncentrace	hm. %	5	98,44	97,28
Recirkulovaná odpadní kyselina	hm. díly	6	3530	3080
hustota	kg/m ³	7	1660	1660
Dávkování do denitrozace				
odpadní kyseliny				
50% vodný roztok močoviny	hm. díly	8	-	13
Teplota nitrace	°C	9	20	20
Teplota denitrozace	°C	10	-	50
Složení kyselinové fáze z nitrace				
kyselina sírová	hm. %	11	73,41	75,05
kyselina dusičná	hm. %	12	0,01	0,01
kyselina dusitá	hm. %	13	1,46	0,21
Složení organické fáze z nitrace				
kyselina dusičná	hm. %	14	0,30	0,18
oxidační produkty	hm. %	15	3,95	0,75
P-xylen	hm. %	16	5,05	6,46
Dinitroxylen	hm. %	17	0,63	1,00
P-tolualdehyd	hm. %	18	1,87	0,93
Nitro-p-tolualdehyd	hm. %	19	0,54	0,93
Pevné produkty				
V organické fázi	hm. %	20	3,72	0,20
V kyselinové fázi vyloučené po 120 hod. přepočítané na hmotnost organ. fáze	hm. %	21	0,91	0,35

V tabulce 1 ve sloupci označeném jako způsob nitrace podle vynálezu jsou uvedeny výsledky nově vyvinutého postupu. V řádku 9 je zaznamenána teplota denitrozace. Jinak význam ostatních řádek tabulky zůstává stejný jako u klasického způsobu nitrace.

Z výsledků jednoznačně vyplývá výhodnost nově vypracovaného postupu.

Součet všech v nitraci vzniklých vedlejších produktů, tj. součet řádků 15, 17, 18, 19, 20, 21 činí 4,16 % proti 11,62 % při klasické nitraci.

Další neméně důležitý přínos spočívá ve snížení tvorby pevných produktů, což vede ke zvýšení provozní schůdnosti nitrace p-xylenů a prakticky odstraňuje ucpávání potrubí v celém úseku nitrace. Dále takto vyrobený nitro-p-xylen je možno lehce bez obtíží rafinovat v protiproudých extrakčních zařízeních alkalickými zředěnými roztoky a vodním kondenzátem. Nitro-p-xylen po rafinaci na stejném zařízení a při stejném technologickém uspořádání jako

v popsaném případě rafinace nitro-p-xyleny z klasické nitrace obsahuje méně než 0,005 % oxidačních produktů a je světle žlutě zbarvený.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob kontinuální nitrace p-xyleny na nitro-p-xylen kyselinou dusičnou v prostředí kyseliny sírové s recirkulací odpadní kyseliny, vyznačující se tím, že se odpadní kyselina, získaná gravitační nebo odstředivou separací emulze po nitraci, podrobí denitrozaci působením vodného roztoku močoviny o koncentraci 40 až 60 % při teplotě 30 až 70 °C a její část se vrací zpět do nitrace.