

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 128198

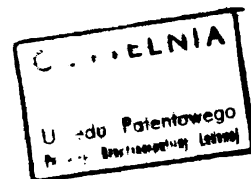
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 79 07 25 /P. 217399/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 03 13

Opis patentowy opublikowano: 1985 09 14



Int. Cl.³ C07C 79/10
C07C 76/06

Twórcy wynalazku: Antoni Płoszaj, Manfred Stajszczyk, Andrzej Brzezicki,
Andrzej Kossakowski, Andrzej Lisiecki, Józef Bańkowski,
Mieczysław Rogalski, Jerzy Kulczyński, Anna Patyk,
Mieczysław Ziółko, Andrzej Dębowski

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia",
Kędzierzyn-Koźle /Polska/

SPOSÓB OTRZYMYWANIA NITROZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nitrozwiązków aromatycznych przez nitrowanie węglowodorów aromatycznych mieszaniną zawierającą kwas azotowy, kwas siarkowy i wodę, polegający na wykorzystaniu poddawanego nitrowaniu węglowodoru aromatycznego do usunięcia nitrozwiązków i kwasu azotowego z odpadów produkcyjnych.

Według znanych i stosowanych sposobów otrzymywania nitrozwiązków aromatycznych produkt nitrowania oddzielany jest od kwasu ponitracyjnego, zawierającego niewielkie ilości nieprzereagowanego kwasu azotowego i rozpuszczone produkty reakcji na drodze separacji. Niewielkie ilości kwasu azotowego i siarkowego rozpuszczone w produkcie usuwane są na drodze ekstrakcji rozcieńczonymi wodnymi roztworami zasad, np. ługu sodowego lub amoniaku i wodą. Ścieki wodne powstające w czasie tej operacji kierowane są do oczyszczalni ścieków.

W technologii nitrobenzenu kwas azotowy i nitrozwiązki z kwasu ponitracyjnego ekstrahowane są benzenem będącym surowcem do nitrowania. W wyniku tego procesu następuje nitrowanie benzenu kwasem azotowym, znajdującym się w kwasie ponitracyjnym oraz rozpuszczanie w benzenie nitrozwiązków zawartych w kwasie ponitracyjnym. Oczyszczony na tej drodze od nitrozwiązków i kwasu azotowego kwas ponitracyjny kierowany jest do zatężenia. Benzen zawierający rozpuszczone nitrozwiązki poddaje się nitrowaniu.

W innej technologii nitrozwiązków aromatycznych np. w technologii otrzymywania dwunitrotoluenu na drodze nitrowania toluenu nie stosuje się ekstrakcji kwasu ponitracyjnego. Kwas ponitracyjny zawierający rozpuszczone nitrozwiązki i kwas azotowy regeneruje się do kwasu siarkowego przez denitrację i koncentrację.

Opisane sposoby otrzymywania nitrozwiązków są znane i cytowane w literaturze /B.B. Berkman, Przemysłowa synteza nitrozwiązków i amin, WNT W-wa 1968/. Z opisu patentowego PRL nr 110710 znany jest sposób wytwarzania mononitrotoluenu przez nitrowanie toluenu mieszaniną nitrującą, polegający na tym, że fazę nieorganiczną, zawierającą kwasy ponitracyjne wraz z rozpuszczonym w nich mononitrotoluenem poddaje się ekstrakcji toluenem, po czym pozostałą fazę nieorganiczną, zawierającą kwasy poekstrakcyjne, poddaje się zatężeniu przez dodanie oleum i stężonego kwasu siarkowego i mieszaninę tę zawraca się do procesu, a fazę organiczną, stanowiącą poekstrakcyjny toluen, zawierający zwłaszcza mononitrotoluen, również zawraca się do reakcji.

Istota wynalazku polega na tym, że w procesie nitrowania węglowodorów aromatycznych mieszaninę zawierającą kwas azotowy, kwas siarkowy i wodę, węglowódor aromatyczny, będący reagentem, kieruje się do usunięcia nitrozwiązków ze ścieku wodnego, a następnie nitrozwiązków i kwasu azotowego z kwasu ponitracyjnego, a następnie ten węglowódor aromatyczny poddaje się nitrowaniu w znany sposób, przy czym do ekstrakcji ścieku wodnego i kwasu ponitracyjnego używa się węglowodoru aromatycznego w ilości 40 - 100% wagowych w stosunku do całkowitej ilości węglowodoru aromatycznego kierowanego do nitrowania. Do ekstrakcji ścieku wodnego i kwasu ponitracyjnego korzystnie jest używać węglowódor aromatyczny w ilości 70-100 % wagowych w stosunku do całkowitej ilości węglowodoru aromatycznego kierowanego do nitrowania. Jako ekstrahent korzystnie stosuje się benzen w ilości 79,1 % wagowych w stosunku do całkowitej ilości benzenu kierowanego do nitrowania lub toluen w ilości odpowiadającej całkowitej ilości toluenu kierowanego do nitracji.

Sposobem według wynalazku, poddawany nitrowaniu węglowódor aromatyczny, kierowany jest najpierw jako rozpuszczalnik do usuwania nitrozwiązków ze ścieku wodnego na drodze ekstrakcji, po czym ekstrakt zawierający rozpuszczone nitrozwiązki używany jest jako ekstrahent do ekstrakcji nitrozwiązków i kwasu azotowego z kwasu ponitracyjnego, którą prowadzi się dowolnym ze znanych sposobów. W trakcie ekstrakcji kwasu ponitracyjnego następuje również usunięcie wody rozpuszczonej w węglowodorze aromatycznym w czasie ekstrakcji ścieków. Węglowódor zawierający nitrozwiązki kierowany jest następnie do nitrowania, które prowadzi się dowolnymi znanymi sposobami. Do procesów ekstrakcji można użyć całej ilości węglowodoru aromatycznego potrzebnej do nitrowania lub jego części wystarczającej do przeprowadzenia procesów ekstrakcji ścieków i kwasu ponitracyjnego do wymaganego stopnia usunięcia nitrozwiązków. Zaletą tego sposobu jest usunięcie z odpadów produkcyjnych nitrozwiązków, dzięki czemu ścieki mogą być uzdatnione na drodze biologicznej, co nie jest możliwe przy zawartości nitrozwiązków w ścieku przed ekstrakcją, natomiast kwas ponitracyjny poddawany regeneracji do kwasu siarkowego nie wymaga denitracji. Dzięki zastosowaniu jako ekstrahenta węglowodoru aromatycznego będącego reagentem, który po ekstrakcjach zawraca się do procesu, odzyskuje się wyekstrahowane z odpadów produkty, co poprawia ekonomikę procesu.

P r z y k ł a d I. Ściek wodny z mycia nitrobenzenu surowego w ilości 18404 kg/h i składzie: benzen - 0,04 % wagowych; nitrobenzen - 0,29 % wagowych; amoniak - 0,46 % wagowych; sole nieorganiczne - 1,39 % wagowych; woda - reszta, ekstrahowano w kolumnie wypełnionej benzenem w ilości 5360 kg/h co stanowiło 79,1 % wagowych całkowitej ilości benzenu kierowanego do nitrowania.

- Ściek po ekstrakcji kierowany do oczyszczalni biologicznej zawierał ślady nitrobenzenu /poniżej 0,0005 % wagowych i benzen w ilości 0,09 % wagowych/. Ekstraktem /benzen/ zawierającym 1 % wagowy nitrobenzenu i 0,22 % wagowych wody ekstrahowano następnie kwas ponitracyjny w dwóch stopniach ekstrakcji w aparatach typu mieszalnik-odstojniki z niezależnym, krzyżowym zasilaniem każdego stopnia benzenem, podzielonym na dwie równe części. Kwas ponitracyjny do ekstrakcji w ilości 8619 kg/h zawierał 0,80 % wagowych nitrobenzenu, 0,99 % wagowych kwasu azotowego, 0,21 % wagowych tlenków azotu i 68,6 % wagowych kwasu siarkowego; resztę stanowiła woda. Po ekstrakcji otrzymano kwas ponitracyjny o składzie: nitrobenzen - 0,11 % wagowych; kwas azotowy - 0,15 % wagowych; tlenki azotu - 0,40 % wagowych; kwas siarkowy - 69,40 % wagowych; woda - reszta, który kierowano do koncentracji. Benzen po ekstrakcji zawierający 1,91 % wagowych nitrobenzenu, 0,22 % wagowych wody przed skierowaniem do nitracji uśredniono z benzenem świeżym i zawracanym z destylacji surowego nitrobenzenu.

P r z y k ł a d II. Ściek wodny z mycia surowego dwunitrotoluenu w ilości 1048 kg/h o składzie: dwunitrotoluen - 0,4 % wagowych; kwas siarkowy - 1,15 % wagowych; kwas azotowy - 0,60 % wagowych; sole nieorganiczne - 3,30 % wagowych; woda - reszta, ekstrahowano w kolumnie wypełnionej całą ilością toluenu kierowanego do nitrowania, tj. 758 kg/h. Ściek po ekstrakcji kierowany do oczyszczalni biologicznej zawierał ślady dwunitrotoluenu /poniżej 0,0005 % wagowych/ i toluen w ilości 0,1 % wagowych. Ekstraktem /toluen/ zawierającym 0,24 % wagowych dwunitrotoluenu i 0,04 % wagowych wody ekstrahowano następnie w przeciwnym kierunku kwas ponitracyjny w dwóch stopniach ekstrakcji w aparatach typu mieszalnik-odstojnik. Kwas ponitracyjny do ekstrakcji w ilości 2479 kg/h zawierał: 0,25 % wagowych dwunitrotoluenu, 1,5 % wagowych kwasu azotowego, 69 % wagowych kwasu siarkowego, 0,08 % tlenków azotu, resztę stanowiła woda. Po ekstrakcji otrzymano kwas ponitracyjny o składzie: dwunitrotoluen - 0,006 % wagowych; kwas azotowy - 0,10 % wagowych; tlenki azotu - 0,10 % wagowych; kwas siarkowy - 0,15 % wagowych; woda - reszta, który kierowano do koncentracji. Toluen po ekstrakcji zawierający: dwunitrotoluen 1,30 % wagowych, mononitrotoluen 0,40 % wagowych, wodę 0,04 % wagowych kierowano w całości do nitrowania.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób otrzymywania nitrozwiązków aromatycznych przez nitrowanie węglowodoru aromatycznego mieszaniną zawierającą kwas azotowy, kwas siarkowy i wodę, z n a m i e n n y t y m, że węglowódor aromatyczny przeznaczony do nitrowania kieruje się do usunięcia nitrozwiązków ze ścieku wodnego, a następnie nitrozwiązków i kwasu azotowego z kwasu ponitracyjnego, po czym ten węglowódor aromatyczny poddaje się nitrowaniu w znany sposób, przy czym do ekstrakcji ścieku wodnego i kwasu ponitracyjnego stosuje się węglowódor aromatyczny w ilości 40-100 % wagowych w stosunku do całkowitej ilości węglowodoru aromatycznego kierowanego do nitrowania.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do ekstrakcji ścieku wodnego i kwasu ponitracyjnego stosuje się węglowódor aromatyczny w ilości 70-100 % wagowych w stosunku do całkowitej ilości węglowodoru aromatycznego kierowanego do nitrowania.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako ekstrahent stosuje się benzen w ilości 79,1 % wagowych w stosunku do całkowitej ilości benzenu kierowanego do nitrowania.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako ekstrahent stosuje się toluen w ilości odpowiadającej całkowitej ilości toluenu kierowanego do nitrowania.