

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

**207645**  
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

[22] Přihlášeno 04 08 78  
[21] (PV 5136-78)  
[32] [31] [33] Právo přednosti od 19 08 77  
(826208) Spojené státy americké  
[40] Zveřejněno 15 09 80  
[45] Vydáno 15 02 84

[51] Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 79/10

[72]  
Autor vynálezu

ALEXANDERSON VERNER, PLAINFIELD, TRECEK JAMES BRYAN,  
BRIDGEWATER a VANDERWAART CORNELIUS MARSDEN, BASKING  
RIDGE (Sp. st. a.)

[73]  
Majitel patentu

AMERICAN CYANAMID COMPANY, WAYNE (Sp. st. a.)

## (54) Způsob výroby mononitrobenzenu

1

Vynález se týká zlepšeného kontinuálního způsobu výroby mononitrobenzenu. Týká se zejména zlepšeného kontinuálního adiabatického způsobu mononitrace benzenu na mononitrobenzen.

Nitrace nitrovatelných aromatických sloučenin je starý a dobře známý postup. Zejména nitrace benzenu se v širokém měřítku provádí průmyslově, poněvadž získaný mononitrobenzen je důležitým meziproduktem při výrobě anilinu.

Při běžných průmyslových technologiích výroby nitrobenzenu se v podstatě buď po dávkách nebo kontinuálně přidává směs kyseliny sírové a kyseliny dusičné, obvykle označovaná jako nitrační směs, k benzenu. Nitrace se obvykle provádí při teplotě v rozmezí asi od 60 do 70 °C nebo při nižší teplotě a reakční teplo se odvádí chlazením. Nitrační směs má obvykle vysoký obsah kyseliny dusičné, tj. asi 20 až 30 %, a v důsledku toho je objem nitrační směsi malý. Poměr množství nitrační směsi a benzenu je obvykle asi 2,9 až 3,6 : 1. Využitá kyselina, tj. nitrační směs po reakci, která je v podstatě úplně zbavena kyseliny dusičné, se pak znovu koncentruje na 93 až 95 % kyselinu sírovou nebo se její koncentrace zvyšuje kyslíčnickem sírovým nebo oleem na 100 až 105 %, aby se mohla recyklovat.

2

Již před mnoha lety rozpoznal Castner (patent USA č. 2 256 999) nevýhody těchto běžně používaných postupů, zejména přílišné chlazení nutné pro odvedení reakčního tepla, a navrhl adiabatický postup nitrace, při kterém se celé směšovací a reakční teplo ponechává v reakční směsi, kde se ho využívá pro zvýšení rychlosti reakce a rovněž pro zvýšení teploty vyčerpané nitrační směsi na teplotu až asi 110 °C. Tím se umožňuje účinnější koncentrování vyčerpané nitrační směsi běžnými způsoby, jako je prudké odpařování. Castnerův adiabatický postup však, pokud je autorům známo, nebyl průmyslově úspěšný, čehož je důkazem další široké využívání shora uvedených běžných průmyslových technologií.

Nevýhody Castnerova postupu byly v široké míře překonány Alexandersonem a dalšími (patent USA č. 4 021 498). V patentu USA č. 4 021 498 je popsán postup adiabatické nitrace, při kterém se používá nitrační směsi, která neobsahuje méně než 25 procent vody a reakční teploty, která nepřekračuje asi 145 °C. Jako produkt se získává nitrobenzen obsahující méně než asi 500 ppm dinitrobenzenu.

Postup, který popsali Alexanderson a další, byl založen na objevu, že když je množství vody v nitrační směsi regulováno a v

důsledku toho, když je koncentrace využitě nitrační směsi udržována asi pod 72 % kyseliny sírové, neprobíhá ve velké míře dinitrace. Uvedený postup však byl omezen na maximální teplotu reakce asi 80 °C za atmosférického tlaku.

Nyní byl v souvislosti s vynálezem nalezen zlepšený kontinuální způsob adiabatické nitrace, kterým je možno za určitých omezených podmínek, definovaných dále, vyrobit mononitrobenzen, který neobsahuje dinitrobenzen, při mnohem vyšších teplotách. Tím se značně zvyšuje jak rychlost reakce, tak výkon jednotky. Způsob podle vynálezu má velké výhody oproti stávající technologii v tom, že se při jeho využití podstatně zvýší produktivita, aniž je to doprovázeno jakýmkoli velkými nevýhodami.

Podle vynálezu se postupuje tak, že se kontinuálně mísí a nechává reagovat reakční proud nitrační směsi obsahující 1 až 8,5 procenta kyseliny dusičné, 58,5 až 66,5 % kyseliny sírové a 28 až 37 % vody s reakčním proudem tvořeným 10% stechiometrickým přebytkem benzenu za intenzivního míchání, při teplotě v rozmezí od 80 do 120 stupňů Celsia, za tlaku vyššího, než je tlak atmosférický, přičemž reakční teplota nepřestoupí 145 °C. Přitom se ve vysokém výtěžku (dochází v podstatě k úplné konverzi kyseliny dusičné) získává mononitrobenzen obsahující méně než 500 ppm dinitrobenzenu.

Pod pojmem „tlak vyšší než tlak atmosférický“ se zde rozumí tlak, který postačuje pro udržování benzenu v reakční směsi v kapalném stavu při použité reakční teplotě.

Pod pojmem „intenzivní míchání“ se zde rozumí míchání, které postačuje pro rovnoměrnou dispergaci kapalného benzenu v reakční směsi po celou dobu reakce. Dispergací benzenu v reakční směsi se povzbuzuje jeho reakce s kyselinou dusičnou.

Využitá nitrační směs po nitraci musí mít koncentraci kyseliny sírové v rozmezí od 62 do 68 %. Lze si všimnout, že ne z každé výchozí nitrační směsi, i když její složení spadá do shora uvedeného rozmezí, se může získat využitá nitrační směs s koncentrací kyseliny sírové 62 až 68 %. Tak například nitrační směs obsahující 3 % kyseliny dusičné a 58,5 % kyseliny sírové nebo nitrační směs obsahující 7,5 % kyseliny dusičné a 66,5 % kyseliny sírové mají nevyhovující obsah kyseliny sírové. Z takových nitračních směsí se získají využitě nitrační směsi s příliš nízkým nebo příliš vysokým obsahem kyseliny sírové.

Když je koncentrace kyseliny dusičné v nitrační směsi znatelně nižší než asi 3 %, zejména když je nižší než 1 %, je objem nitrační směsi vzhledem k benzenu příliš vysoký a postup se stává neekonomickým. Když je koncentrace kyseliny dusičné v nitrační směsi znatelně vyšší než asi 7,5 %, zejména když je vyšší než 8,5 %, způsobí

teplo vyvinuté při reakci prováděné ve shora uvedeném teplotním rozmezí, že teplota stoupne příliš vysoko, tj. nad 145 °C, což má za následek zvýšenou dinitraci.

Když nitrační směs obsahuje znatelně méně než asi 28 % vody, dochází při reakci ve zvýšené míře k dinitraci, a když obsahuje znatelně více než 37 %, klesá příliš reakční rychlost, což má za následek snížení stupně konverze kyseliny dusičné na nitrobenzen.

Když využitá nitrační směs obsahuje znatelně méně než asi 62 % kyseliny sírové, snižuje se značně reakční rychlost, a když obsahuje znatelně více než 68 % kyseliny sírové, dochází ve zvýšené míře k dinitraci.

Provádí-li se způsob podle vynálezu za neekonomických podmínek, tj. při koncentraci kyseliny dusičné pod 3 %, zejména pod 1 %, vody nad 37 %, nebo při koncentraci kyseliny sírové ve využitě směsi pod 62 %, nemá to sice za následek přímo škodlivý průběh reakce, ale jak je odborníkům v tomto oboru zřejmé, vedou takové podmínky ke snížení stupně konverze, pomalé rychlosti reakce. Takový průběh reakce má též za následek, že využitá nitrační směs obsahuje značné množství kyseliny dusičné, která se buď musí regenerovat, nebo se ztrácí. Proto se tedy přednostně pracuje za shora uvedených podmínek, aby se dosáhlo alespoň asi 98 % konverze a s výhodou alespoň asi 99 % konverze kyseliny dusičné. Když se na druhé straně při způsobu používá nitrační směs s vyšším obsahem kyseliny dusičné než asi 7,5 %, zejména nad 8,5 %, nižším obsahem vody než asi 28 % nebo když vzniká využitá nitrační směs s obsahem více než asi 68 % kyseliny sírové, má to za následek zvýšenou tvorbu nežádoucího dinitroderivátu, tj. vznik produktu s více než asi 500 ppm dinitrobenzenu.

Lze si rovněž všimnout, že ne každé výchozí nitrační směsi, i když její složení spadá do shora uvedeného rozmezí, je možno použít při každé teplotě ve shora uvedeném rozmezí 80 až 120 °C. Maximální reakční teplota by neměla překročit asi 145 °C, aby nevznikaly dinitrované vedlejší produkty. Nitračních směsí s vysokým obsahem kyseliny dusičné se tedy obvykle používá při nižších teplotách a nitračních směsí s nízkým obsahem kyseliny dusičné při vyšších teplotách.

Při provádění postupu podle vynálezu je důležité regulovat množství vody v nitrační směsi a v důsledku toho i v odpadající kyselině sírové na hodnotách spadajících do shora uvedených rozmezí. Pracuje-li se za těchto podmínek, je totiž možno nitrovat benzen na mononitrobenzen při podstatně vyšších teplotách, než bylo až dosud možné adiabatickým postupem, aniž současně vzniká dinitrobenzen. Způsob podle

vynálezu má proto výhodu v tom, že se při něm značně zvýší rychlost reakce a prosazení a dosáhne se vysokého výtěžku, vztaženo na konverzi kyseliny dusičné, mononitrobenzenu o vysoké kvalitě.

Způsob podle vynálezu není omezen na nějaké určité zařízení nebo sestavu. Pouze pro ilustraci je způsob blíže popsán na příkladu zařízení tvořeného sérií čtyř kontinuálních pracujících míchaných nádržových reaktorů vybavených přepady. Při provádění způsobu podle vynálezu v této jednotce se proud benzenové násady o teplotě místnosti a proud nitrační směsi zahřátý na teplotu v rozmezí 80 až 120 °C dávkuje do spodní části prvního z reaktorů. Vzniklá nitrační směs, která přepadá, se uvádí do spodní části druhého reaktoru a tak dále. Nitrační směs se tvoří kontinuálně ve směšovací T-kusu mísením 68,5% kyseliny sírové a 60% kyseliny dusičné. Obsah reaktorů se udržuje za přetlaku, který postačuje pro udržení benzenu v kapalně fázi. Doba setrvání v každém reaktoru závisí na objemu reakční směsi, na rychlosti dávkování a na reakční teplotě.

Reakční směs, která přepadá ze čtvrtého nitračního reaktoru, se kontinuálně uvádí do separátoru fází, kde se využitá kyselina odděluje od organické fáze. Využitá kyselina se pak znovu koncentruje mžikovými odpařeními, ve vakuové odparce, při kterém se využívá tepla vyvinutého v reakční směsi. Koncentrace kyseliny po koncentrování za použití odparek pro mžikové odpařování nebo jiných odparek je běžná a známá.

Organická fáze se kontinuálně uvádí do čtyřstupňového protiproudého skrubru-extraktoru, kde se kyselé složky, jako stržená kyselina sírová, dinitrofenol a kyselina pikrová, odstraňují vypíráním roztokem uhličitanu sodného. Promytá organická fáze se pak stripuje vodní párou, aby se odehnal přebytek benzenu. Benzen a zkoncentrovaná kyselina sírová se recyklují. Získaný produkt obsahuje méně než 500 ppm dinitrobenzenu.

#### Příklad 1

Benzen (10% stechiometrický přebytek) a nitrační směs obsahující 5,2 % kyseliny dusičné, 62,5 % kyseliny sírové a 32,3 %

vody se kontinuálně mísí a uvádějí do spodní části prvního ze čtyř kontinuálních míchaných nitračních nádržových reaktorů, opatřených přepady. Benzen se uvádí při teplotě místnosti a nitrační směs se předem zahřívá na 90 °C. Přetlak v reaktoru je 446,6 kPa. Po době setrvání 2,8 min. v prvním reaktoru má reakční směs teplotu 132 st. Celsia ( $\Delta T = 42$  °C) a stupeň konverze kyseliny dusičné na nitrobenzen je 91 %. Reakční směs se uvede do spodní části druhého reaktoru a po době setrvání 2,8 min má teplotu 135 °C ( $\Delta T = 45$  °C). Stupeň konverze je 98 %. Stejným způsobem se reakční směs vede do třetího a čtvrtého reaktoru, kde setrvává vždy 2,8 min. Na výstupu z třetího reaktoru má směs teplotu 135,5 °C a na výstupu ze čtvrtého reaktoru teplotu 136 °C. Odpovídající stupně konverze jsou 99 a 99,5 %. Celková doba setrvání v reakčním systému je 11,2 min.

Proud ze čtvrtého reaktoru se vede do kontinuálního separátoru fází, kde se odděluje 65% kyselina sírová od organické fáze.

Využitá kyselina se znovu koncentruje na 68% kyselinu sírovou ve vakuovém mžikovém odpařováku, který pracuje při teplotě 90 °C a tlaku 8 kPa. Kyselina se recykluje.

Organická fáze se kontinuálně uvádí do čtyřstupňového protiproudého skrubru-extraktoru, kde se stykem s roztokem uhličitanu sodného zbavuje stržené kyseliny sírové, dinitrofenolu (0,1 %) a kyseliny pikrové (0,1 %). Promytá vodná fáze se pak stripuje vodní párou, aby se odehnal nezureagovaný přebytečný benzen. Nitrobenzen, získaný jako produkt, obsahuje méně než 100 ppm dinitrobenzenu.

#### Příklad 2

Způsobem popsaným v příkladě 1 se nechá spolu reagovat za přetlaku 446,6 kPa benzen a nitrační směs, která se skládá z 3% kyseliny dusičné, 66,5% kyseliny sírové a 30,5 % vody, zahřátá na 120 °C. Doba setrvání v každém z reaktorů je 0,3 min a koncentrace využitě kyseliny (nitrační směsi) je 68 %. Stupeň konverze a teplota v každém z reaktorů jsou uvedeny v následující tabulce:

Reaktor č.	Stupeň konverze (%)	Teplota (°C)
1	90	142
2	96	144
3	98	144,5
4	99	145

Produkt obsahuje méně než 100 ppm dinitrobenzenu.

## Příklad 3

Způsobem popsaným v příkladu 1 se nechá spolu reagovat za přetlaku 446,6 kPa benzen a nitrační směs, která se skládá z 7,4 % kyseliny dusičné, 58,6 % kyseliny

sírové a 34 % vody, zahřátá na 80 °C. Do-  
ba setrvání v každém reaktoru je 5 minut.  
Jako využitá nitrační směs odpadá 62% ky-  
selina sírová. Stupeň konverze a teploty v  
jednotlivých reaktorech jsou uvedeny v ná-  
sledující tabulce:

Reaktor č.	Stupeň konverze (%)	Teplota (°C)
1	82	133
2	94	141
3	98	144
4	99	145

Produkt obsahuje méně než 100 ppm di-  
nitrobenzenu.

## Příklady 4 až 9

Podobným způsobem jako v příkladě 1 se  
za intenzivního míchání kontinuálně mísí a  
nechá reagovat proud benzenu a proud  
nitrační směsi o složení 67,02 % kyseliny  
sírové, 5,95 % kyseliny dusičné a 27,03 %

vody. Rychlost dávkování nitrační směsi je  
116 ml/min (poměr benzen : kyselina dusič-  
ná je 1,05). Do-  
ba setrvání v reaktoru je 2  
min. V následujících pokusech se nitrační  
směs ředí vodou (viz následující tabulka)  
a rychlost dávkování nitrační směsi se u-  
pravuje tak, aby se zachoval stejný poměr  
benzenu a kyseliny dusičné. Do-  
ba setrvání  
zůstává bez změny.

	Příklad číslo					
	4	5	6	7	8	9
Složení nitrační směsi (g)						
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	125,94	—	—	—	—	—
HNO <sub>3</sub>	11,18	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O	50,79	—	—	—	—	—
Přídavek vody (g)	0	2,6	5,3	8,06	13,86	20,03
Celková hmotnost nitrační směsi (g)	187,91	190,51	193,21	195,97	201,77	207,94
obsah H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	67,02	66,11	65,18	64,26	62,42	60,57
obsah HNO <sub>3</sub> (%)	5,95	5,87	5,79	5,70	5,54	5,38
obsah H <sub>2</sub> O (%)	27,03	28,02	29,03	30,03	32,04	34,06
Obsah H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve využitě kyselině (%)	70,00	69,00	67,99	67,00	64,99	62,99
Teplota na výstupu z reaktoru (°C)	133	134	134	132	127	123
Složení získaného produktu (%)						
benzen	0,28	0,65	0,43	4,95	4,00	10,4
MNB*	98,71	98,8	99,12	95,6	96,94	89,5
DNB**	0,12	0,06	0,029	0,012	⊖	⊖
DNP***	0,18	0,18	0,18	0,15	0,13	0,10

## Poznámka:

\* mononitrobenzen

\*\* dinitrobenzen

\*\*\* směs dinitrofenolu a kyseliny pikrové v poměru 50:50

⊖ nezjištěn

Data zjištěná v příkladech 4 a 5, kde by-  
la koncentrace využitě kyseliny vyšší než  
68 %, ukazují, že produkt obsahoval 1200  
a 600 ppm dinitrobenzenu. V příkladu 6 se  
dosáhlo velmi vysokého stupně konverze a  
nízkého obsahu dinitrobenzenu (290 ppm).

V příkladech 7 až 9 byly postupně koncen-  
trance využitě kyseliny a konverze nižší, což  
ukazuje, že by bylo potřeba prodloužit re-  
akční dobu nebo zvýšit reakční teplotu. Pří-  
klady ilustrují důležitou úlohu vody při  
způsobu podle vynálezu.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby mononitrobenzenu adiabatickou mononitrací benzenu kyselinou dusičnou, při kterém se reakční proud tvořený benzenem uvádí při zvýšené teplotě do styku s reakčním proudem tvořeným nitrační směsí, která se skládá z kyseliny dusičné, kyseliny sírové a vody, za vzniku nitrační reakční směsi, přičemž se přitom uvolněné směšovací a reakční teplo absorbuje v uvedené reakční směsi a používá se ho při nitrační reakci, načež se produkt reakce, který se skládá z organické fáze obsahující mononitrobenzen a z vodné fáze tvořené v podstatě horkou vodnou kyselinou sírovou, rozdělí a organická fáze se promytím zbaví kyselých vedlejších produktů za získání mononitrobenzenu, vyznačený tím, že se reakční proud tvořený stechiometrickým přebytkem benzenu uvede do styku s reakčním proudem tvořeným nitrační směsí obsahující 1 až 8,5 % hmotnostního kyseliny dusičné, 58,5 až 66,5 % hmotnostního kyseliny sírové a 28 až 37 % hmotnostních vody za vzniku nitrační reakční směsi,

přičemž se reakce provádí při teplotě v rozmezí 80 až 120 °C, za tlaku vyššího, než je tlak atmosférický, který postačuje pro udržení benzenu v reakční směsi v kapalném stavu, vzniklá reakční směs se podrobí intenzivnímu míchání po dobu postačující pro převedení v podstatě celého množství kyseliny dusičné na mononitrobenzen, získaný reakční produkt se rozdělí při teplotě nepřevyšující 145 °C na organickou fázi a vodnou fázi kyseliny sírové, přičemž tato vodná fáze kyseliny sírové neobsahuje kyselinu dusičnou a obsahuje 62 až 68 % hmotnostních kyseliny sírové a ze získané organické fáze se izoluje mononitrobenzen, přičemž tento mononitrobenzen obsahuje méně než 500 ppm dinitrobenzenu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije nitrační směsi obsahující 3 až 7,5 % hmotnostního kyseliny dusičné.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se alespoň 98 % kyseliny dusičné převede na mononitrobenzen.