

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042067**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.01.02

(51) Int. Cl. *C07C 201/08* (2006.01)
C07C 205/06 (2006.01)

(21) Номер заявки
201991832

(22) Дата подачи заявки
2017.12.14

(54) **СПОСОБ АДИАБАТИЧЕСКОГО НИТРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

(31) **102017000973.2; 102017106881.3;
102017110084.9**

(56) DE-A1-1468575
EP-A2-0373966
EP-A1-2877442

(32) **2017.02.03; 2017.03.30; 2017.05.10**

(33) **DE**

(43) **2020.01.09**

(86) **PCT/EP2017/082770**

(87) **WO 2018/141451 2018.08.09**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЙОЗЕФ МАЙССНЕР ГМБХ УНД КО.
КГ (DE)**

(72) Изобретатель:
**Пельманн Юрген, Херманн Хайнрих,
Хендель Мирко, Вернитц Софи,
Фанкель Штефан (DE)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу предпочтительно адиабатического нитрования нитруемых ароматических органических соединений (ароматических соединений), а также к соответствующей установке, в частности производственной установке (установке для нитрования), для исполнения этого способа.

042067

B1

042067
B1

Изобретение относится к технической области нитрования, в частности получения нитрованных органических ароматических соединений (далее синонимично называемых также "нитроароматическими соединениями", "продуктами нитрования", "ароматическими нитропродуктами", "ароматическими нитросоединениями", "нитрованными продуктами" и тому подобными), предпочтительно путем адиабатического нитрования.

В частности, настоящее изобретение относится к способу нитрования, в частности адиабатического нитрования, нитруемых ароматических органических соединений (ароматических соединений) с образованием соответствующих нитрованных органических ароматических соединений (нитроароматических соединений).

Кроме того, настоящее изобретение относится к производственной установке (установке для нитрования или соответственно установке) для нитрования, в частности адиабатического нитрования, нитруемых ароматических органических соединений (ароматических соединений) с образованием продуктов нитрования в форме соответствующих нитрованных органических ароматических соединений (нитроароматических соединений), в частности к производственной установке для исполнения соответствующего изобретению способа.

Наконец, настоящее изобретение относится к соответствующему изобретению применению нитрованных органических ароматических соединений (нитроароматических соединений).

Ароматические нитросоединения (например, такие как нитробензол (MNB), моонитротолуол (MNT), динитротолуол (DNT), тринитротолуол (TNT), нитрохлорбензол (MNCB) и т.д.) обычно получают нитрованием соответствующих исходных ароматических соединений (например, таких как бензол, толуол, ксилол, хлорбензол, дихлорбензолы и т.д.), в частности реакцией соответствующих исходных ароматических соединений с азотной кислотой в присутствии серной кислоты в качестве катализатора и связывающего воду компонента, то есть, таким образом, взаимодействием соответствующих исходных ароматических соединений с нитрующей кислотой (то есть нитрующей смесью азотной кислоты и серной кислоты, которая к началу взаимодействия также называется меланжем, и в конце взаимодействия называется также отработанной (нитрующей) кислотой).

Согласно прототипу, нитрование ароматических соединений нитрующей кислотной смесью азотной кислоты и серной кислоты предпочтительно проводится в виде гетерогенной жидкостно/жидкостной смеси из органической и кислотной фазы, причем происходит взаимодействие нитруемых ароматических соединений с азотной кислотой с образованием соответствующих ароматических нитросоединений в кислотной фазе. Поэтому нитруемое ароматическое соединение для этой цели должно быть сначала переведено из органической фазы в кислотную фазу, чтобы иметь возможность реагировать там. Затем образованное в кислотной фазе нитроароматическое соединение - после превышения предела растворимости - выделяется в виде органической фазы; эта органическая фаза в начале нитрования состоит главным образом из нитруемого ароматического соединения, и в конце реакции, когда либо вся азотная кислота, либо все нитруемое ароматическое соединение прореагируют, в основном состоит из желательного нитроароматического соединения.

Условием быстрого и эффективного преобразования ароматического соединения является то, чтобы постоянно достаточное количество нитруемого ароматического соединения переносилось из органической фазы в кислотную фазу. Как правило, это достигается созданием по возможности обширной поверхности обмена между обеими вышеуказанными фазами, в частности диспергированием либо органической фазы в кислотной фазе (с образованием эмульсии "масло-в-воде", или O/W-эмульсии), либо наоборот, кислотной фазы в органической фазе (до эмульсии "вода-в-масле", или W/O-эмульсии). Чем больше поверхность обмена между органической и кислотной фазами (то есть, следовательно, чем меньше размер капель диспергированной фазы), тем интенсивнее превращение при нитровании, например, таком как нитрование бензола до нитробензола или толуола до моонитротолуола и т.д. (как и при всех так называемых контролируемых массопереносом реакциях).

Например, когда нитрование проводится в непрерывном режиме и изотермически в реакторах с мешалкой или соответственно в каскадных реакторах с мешалкой в режиме прямотока и/или противотока, в каждом реакторе создаются постоянные условия, например, такие как состав органической фазы и кислотной фазы, и - в связи с этим - постоянные физико-химические условия и параметры для двухфазной смеси из органической фазы и кислотной фазы. Нитрование протекает в каждом реакторе при всегда одинаковых условиях.

Напротив, совсем по-другому протекает нитрование в реакторе с мешалкой при периодическом режиме с полным обратным смешением, или в трубчатом реакторе с поршневым течением (так называемым "течением в пробковом режиме") без обратного смешения. В обоих случаях по ходу нитрования постоянно изменяется не только состав органической фазы и кислотной фазы, но также и их физико-химические условия и соответственно параметры, в частности, такие как плотность, поверхностное натяжение на границе раздела фаз и т.д. При постоянно изменяющихся условиях и параметрах весьма затруднительно или почти невозможно создавать на протяжении всего времени взаимодействия постоянно одинаковую поверхность обмена для контролируемого превращения.

Кроме того, известно, что чистые ароматические соединения, например, такие как бензол или толу-

ол, лишь с трудом диспергируются в серной кислоте или нитрующих кислотных смесях, и что дисперсии ароматических соединений в серной кислоте или нитрующих кислотных смесях относительно быстро опять разрушаются. Например, как описано в патентном документе EP 0373966 A2, при однократном диспергировании нитруемого ароматического соединения (бензола) в меланже вследствие быстрой коалесценции органической фазы достигается степень конверсии азотной кислоты только 55,3% и соответственно бензола только 52,5%. Поэтому при нитровании, при котором в нитрующей смеси присутствуют две фазы (а именно с одной стороны, органической фазы из нитруемого ароматического соединения и образованного нитроароматического соединения и, с другой стороны, нитрующей кислотной смеси), необходимо постоянно подводить энергию для перемешивания таким образом, что остается постоянно создаваемой необходимой поверхностью обмена между обеими фазами, и тем самым при данном времени пребывания достигается желательная степень конверсии.

Прежде всего, к началу нитрования (например, в трубчатом реакторе) должна подводиться особенно большая энергия перемешивания, чтобы создавать и поддерживать достаточно обширную поверхность обмена между органической фазой и кислотной фазой, тем самым иницируя и соответственно стимулируя, и также развивая нитрование. Если это не происходит, вследствие более или менее быстрой коалесценции диспергированной фазы происходит резкое сокращение поверхности обмена, которое обуславливает резкое снижение степени конверсии нитруемого ароматического соединения в единицу времени.

Если, например, в трубчатом реакторе к однократно созданной дисперсии нитруемого ароматического соединения (например, бензола) в нитрующей смеси по всей длине реактора постоянно не подводится новая энергия перемешивания (например, как описано в патентных документах EP 1272268 A2, EP 1291078 A2 или EP 0708076 A2), чтобы затруднить возникающую коалесценцию диспергированной в нитрующей кислоте органической фазы подведением дополнительной энергии перемешивания, нитрование прекращается - что можно распознать по тому, что больше не выделяется теплота нитрования, и в органической фазе еще присутствует нитруемое ароматическое соединение.

Это соответственно справедливо для начала превращения: если к началу превращения размер образованных капель не является достаточно малым, и тем самым поверхность обмена слишком мала, например контролируемая массопереносом реакция бензола или толуола с образованием нитробензола или мононитротолуола протекает лишь медленно - это можно распознать по тому, что в реакционной смеси не наблюдается или выявляется лишь незначительное повышение температуры, поскольку взаимодействие не началось. Напротив, когда размер капель диспергированной фазы является достаточно малым, и тем самым велика поверхность обмена, при равных в остальных условиях происходит быстрое превращение нитруемого ароматического соединения - что можно распознать по тому, что наблюдается быстрое повышение температуры в реакционной смеси и связанная с этим желательная высокая степень конверсии нитруемого ароматического соединения до соответствующего нитроароматического соединения.

Прежде всего при адиабатических превращениях (например, при адиабатическом нитровании бензола до нитробензола) степень конверсии, и тем самым необходимая продолжительность - наряду с поверхностью обмена между обеими фазами и тем самым размером капель диспергированной фазы - зависит еще и от дополнительных общеизвестных параметров, например, таких как концентрация серной кислоты и азотной кислоты в нитрующей кислоте (называемой меланжем в начале взаимодействия и отработанной кислотой в конце реакции), начальная температура (например, сравни патентный документ EP 2168942 A1), фазовое соотношение между органической и кислотной фазами, и связанная с этим конечная температура и т.д.

Степень конверсии при адиабатическом нитровании (например, бензола до нитробензола) в трубчатом реакторе - исходя из определенной начальной температуры - характеризуется повышением температуры в нитрующей смеси вследствие выделяющейся теплоты нитрования (например, сравни патентные документы EP 2168942 A1 и EP 1272268 A2). Измеренная для определенной нитрующей смеси разность температур (называемая также Дельта Т, или ΔT) может быть в непосредственной, в частности линейной, корреляции со степенью конверсии азотной кислоты, как описано, например, в патентном документе EP 2168942 A1.

Для достижения по возможности высокой степени конверсии при предварительно заданном времени пребывания в трубчатом реакторе (например, более 98% используемой азотной кислоты), наряду с оптимальным диспергированием нитруемого ароматического соединения в меланже также требуется подходящая начальная температура, благодаря чему иницируется и соответственно стимулируется реакция, то есть, что после смешения исходных веществ взаимодействие происходит таким образом, что наблюдается резкий, в частности равномерный, предпочтительно экспоненциальный рост температуры в нитрующей смеси так, что, например, в первых 13 об.% реакционного объема трубчатого реактора происходит превращение по меньшей мере 60% введенной азотной кислоты (например, сравни патентный документ EP 2168942 A1). Например, это достигается специальным размещением диспергирующих элементов для необходимого повторного диспергирования поначалу быстро коалесцирующей органической фазы в трубчатом реакторе (например, сравни патентный документ EP 1272269 A1).

Начальная температура может быть выбрана, например, в диапазоне от 50 до 120°C. Смешением по-разному нагретых потоков исходных веществ (то есть серной кислоты, азотной кислоты и нитруемого ароматического соединения, например, такого как бензол, например, сравни патентные документы EP 0436443 A2 или EP 1272269 A1), создается температура смеси, причем основной вклад в начальную температуру вносится находящейся в большом избытке серной кислотой.

Но посредством начальной температуры - при данном времени пребывания - регулируется не только степень конверсии, но также образование типичных для адиабатического нитрования, например бензола до нитробензола, побочных продуктов, в частности, таких как некоторое количество ди- и тринитрофенола (пикриновой кислоты) и динитробензола (DNB).

Посредством начальной температуры от 80 до 120°C (например, сравни патентный документ US 4091042 A), предпочтительно свыше 97°C, и особенно предпочтительно от 100 до 120°C (например, сравни патентные документы EP 0436443 A2 или EP 2168942 A1), можно при продолжительностях времени пребывания в трубчатом реакторе менее 2 мин (например, максимально 25 с, например, сравни патентный документ EP 0436443 A2) достигнуть степени конверсии азотной кислоты по меньшей мере 99%.

Напротив, при более низких начальных температурах требуются значительно более длительные времена пребывания. Например, при начальной температуре около 80°C в установках согласно прототипу (трубчатом реакторе) описано как необходимое время пребывания 300 с, чтобы достигнуть полного превращения азотной кислоты (например, сравни патентные документы US 8692035 B2 или WO 2010/051616 A1).

По сравнению с установками согласно прототипу, работа в которых производится при начальной температуре от 97 до 110°C, для более низких начальных температур тем самым требуются значительно более крупногабаритные реакторы для нитрования, которые, правда, являются гораздо более дорогостоящими, поскольку обычно они выполнены из эмалированной стали.

При производительности установки, например 20 т нитробензола (NB) в 1 ч (то есть 20 т NB/ч), трубчатый реактор с диаметром 250 мм при скорости течения нитрующей смеси 1,25 м/с и времени пребывания по меньшей мере 300 с был бы в 2,5 раза длиннее (то есть около 375 м), чем стандартный реактор согласно прототипу с длиной 150 м при времени пребывания 120 с, и при прочих равных условиях (то есть таком же составе меланжа, таком же фазовом соотношении и т.д.).

Дополнительная цель оптимизации установок для адиабатического нитрования ароматических соединений, в частности бензола, состоит в том, чтобы свести к минимуму количество побочных продуктов в нитробензоле. Как уже описано в патентном документе EP 0436443 A2, образование ди- и тринитробензола резко ускоряется при растущей конечной температуре нитрующей смеси. По этим соображениям также конечная температура нитрующей смеси не должна превышать 135-145°C. Тогда содержание нитрофенолов в неочищенном нитробензоле (Roh-NB) сдвигается в диапазон от 2000 до 3000 млн⁻¹. Содержание динитробензола (DNB) при этих конечных температурах сдвигается в диапазон от 200 до 250 млн⁻¹. Удаление этих нитрофенолов из неочищенного нитробензола и их уничтожение в отработанной воде, например, посредством термолиза (как описано в патентных документах EP 0953546 A2 и EP 0005203 A2) является трудоемким и дорогостоящим.

Снижением начальной температуры и тем самым также конечной температуры можно существенно сократить образование побочных продуктов. Каждое снижение начальной температуры на величину от 20 до 25°C приводит к сокращению наполовину содержания нитрофенолов в неочищенном нитробензоле. Снижение начальной температуры от около 110 до около 80°C приводит к сокращению содержания нитрофенолов на величину до около 50%, то есть почти до 1500 млн⁻¹ и ниже (например, 1000 млн⁻¹), по сравнению с соотношениями, какие, например, описаны в патентном документе EP 0436443 A2, особенно предпочтительно на величину до 1000 млн⁻¹. Содержание динитробензола (DNB) аналогично падает на величину около 100 млн⁻¹ (сравни для этого, например, также патентные документы US 8692035 B2 или WO 2010/051616 A1).

Посредством фазового соотношения между кислотной фазой и органической фазой - при данной концентрации азотной кислоты в меланже - можно регулировать повышение температуры в нитрующей смеси между начальной температурой и конечной температурой. При постоянном фазовом соотношении и остающейся неизменной концентрации серной кислоты и начальной температуры в исходном меланже с ростом содержания азотной кислоты в меланже и при равной степени конверсии возрастает конечная температура в нитрующей смеси, и наоборот.

Как уже было описано в патентном документе EP 0771783 A1, для высокой селективности предпочтительно, чтобы в начале взаимодействия в трубчатом реакторе путем оптимального перемешивания достигалась высокая начальная степень конверсии. Согласно прототипу, описаны различные меры, как обеспечить по возможности оптимальное диспергирование нитруемого ароматического соединения в исходном меланже к началу взаимодействия и повторное диспергирование (например, сравни патентные документы EP 0373966 A2, EP 0489211 A1, EP 0771783 A1, EP 0779270 A1, EP 1272269 A1, EP 1291078 A2 и EP 2168942 A1).

Оптимальное диспергирование нитруемого ароматического соединения (например, бензола) в нит-

рующей кислоте, особенно в начале нитрования, чтобы инициировать реакцию, является условием высокой степени конверсии (сравни патентные документы EP 1272269 A1 или EP 2168942 A1). Как описано в этом отношении в патентных документах US 9284256 B2 и EP 2877442 A1, примешивание более 4% алифатических углеводов к нитруемому бензолу приводит к тому, что нитрование не начинается, то есть не наблюдается никакое заметное повышение температуры в нитрующей смеси после смешения исходных компонентов, и не наблюдается первичное диспергирование, тогда как при прочих равных в остальных условиях с бензолом при содержании менее 0,1% алифатических углеводов нитрование (как описано в патентных документах EP 1272269 A1 или EP 2168942 A1) начинается с резким ростом температуры в первых 13 об.% трубчатого реактора, и протекает, как предусмотрено.

В прототипе не было недостатка в попытках достигнуть улучшенного диспергирования нитруемого ароматического соединения в нитрующей кислоте. Известной из прототипа мерой для достижения этого является, например, большее отношение кислотной фазы к органической фазе, в результате чего должна улучшаться диспергируемость органической фазы и сокращаться коалесценция, как, например, описано в патентных документах EP 0436443 A2 и US 8692035 B2. Дополнительная известная из прототипа мера, как следует из патентных документов EP 1272268 A2 и EP 2168942 A1, состоит в проведении нитрования в трубчатом реакторе со смесительными и соответственно диспергирующими элементами, и при этом посредством неравномерного размещения и соответственно распределения смесительных и соответственно диспергирующих элементов по всей длине трубчатого реактора достижения того, что к началу взаимодействия получается равномерный, в частности экспоненциальный, предпочтительно S-образный рост температуры, и достигается по возможности более высокая степень конверсии на переднем участке трубчатого реактора. Но известные из прототипа меры не являются достаточными, чтобы постоянно достигать оптимального диспергирования нитруемого ароматического соединения в нитрующей кислоте, и нивелировать связанные с недостаточным диспергированием и обрисованные выше проблемы и недостатки.

Поэтому задача настоящего изобретения состоит в создании способа и соответствующей производственной установки (установки для нитрования или соответственно установки) для нитрования, в частности адиабатического нитрования, нитруемых ароматических органических соединений (ароматических соединений), причем должны, по меньшей мере, в значительной мере устраняться или же, по меньшей мере, нивелироваться обрисованные до сих пор недостатки и упущения прототипа.

В частности, задача настоящего изобретения может видеться в создании способа и соответствующей, пригодной для исполнения этого способа производственной установки (установки для нитрования или соответственно установки) для нитрования, в частности адиабатического нитрования, нитруемых ароматических органических соединений (ароматических соединений), посредством которой или которых нитруемые ароматические органические соединения могут взаимодействовать и соответственно реагировать технически эффективным, таким как более безопасным и простым, путем с образованием соответствующих нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений).

Кроме того, задача настоящего изобретения может видеться в создании способа и соответствующей, пригодной для исполнения этого способа производственной установки (установки для нитрования или соответственно установки) для нитрования, в частности адиабатического нитрования, нитруемых ароматических органических соединений (ароматических соединений), причем в рамках нитрования улучшается диспергирование нитруемых ароматических соединений в нитрующей кислотной смеси, в особенности в начале реакции, предпочтительно уже после смешения исходных компонентов. В частности при этом диспергирование органической фазы и кислотной фазы также должно улучшаться в неблагоприятных условиях (например, таких как присутствие загрязняющих примесей, например таких как повышенное содержание алифатических соединений в нитруемом ароматическом соединении, при слишком низкой начальной температуре или при незначительном подведении энергии диспергирования) таким образом, что нитрование еще может эффективно проводиться, в частности нитрующая смесь в течение предварительно заданного времени реакции или соответственно пребывания в реакторе может претерпевать превращение по меньшей мере на 98%.

Наконец, задача настоящего изобретения может видеться также в создании способа и соответствующей, пригодной для исполнения этого способа производственной установки (установки для нитрования или соответственно установки) для нитрования, в частности адиабатического нитрования, нитруемых ароматических органических соединений (ароматических соединений), причем в рамках нитрования улучшенное диспергирование может достигаться уже после приведения в контакт (например, смешения) реактантов, в частности, содержащей азотную кислоту фазы нитрующей кислоты, с одной стороны, и содержащей нитруемые ароматические соединения органической фазы, с другой стороны, предпочтительно с предотвращением быстрой коалесценции нитруемых ароматических соединений в нитрующей кислоте, предпочтительно с целью инициировать реакцию нитрования также при пониженных, сравнительно с прототипом, начальных температурах (а именно без того, чтобы потребовались более длительные, чем согласно прототипу с более высоким начальными температурами, продолжительности реакции и времени пребывания, но при прочих равных в остальных условиях).

Описанная выше постановка задачи решается согласно изобретению - согласно первому аспекту

изобретения - посредством способа по п.1 формулы изобретения; дополнительные благоприятные усовершенствования и варианты осуществления соответствующего изобретению способа представляют собой предмет относящихся к этому зависимых пунктов формулы изобретения.

Дополнительным предметом настоящего изобретения - согласно второму аспекту изобретения - является производственная установка (установка для нитрования или соответственно установка) согласно соответствующему независимому пункту формулы изобретения на производственную установку; дополнительные, полезные усовершенствования и варианты осуществления этого аспекта изобретения представляют собой предмет относящихся к этому зависимых пунктов формулы изобретения (зависимых пунктов формулы изобретения на производственную установку).

Наконец, предметом настоящего изобретения - согласно третьему аспекту изобретения - является соответствующее изобретению применение согласно соответствующих независимым пунктам формулы изобретения на применение; дополнительные, полезные варианты осуществления и усовершенствования этого аспекта изобретения представляют собой предмет относящихся к этому зависимых пунктов формулы изобретения (зависимых пунктов формулы изобретения на применение).

Само собой разумеется, что варианты осуществления, варианты исполнения, преимущества или тому подобные, которые далее - во избежание ненужных повторений - изложены только в одном аспекте изобретения, конечно же, также соответственно действительны в отношении всех остальных аспектов изобретения.

Кроме того, само собой разумеется, что под последующими данными значений, чисел и диапазонов должны без ограничения пониматься относящиеся к этому данные значений, чисел и диапазонов; для специалиста само собой понятно, что сообразно конкретной ситуации или соответственно варианту применения приведенные диапазоны и соответственно данные могут различаться без выхода за пределы области настоящего изобретения.

К тому же справедливо, что все указанные впоследствии данные значений и соответственно параметров, или тому подобные, в принципе могут быть выяснены или определены нормированными и соответственно стандартизированными, или явно указанными методами определения, или же привычными специалисту в этой области технологии методами определения и соответственно анализа.

С учетом вышеизложенного, далее настоящее изобретение будет описано более подробно.

Предметом настоящего изобретения - согласно первому аспекту настоящего изобретения - тем самым является способ нитрования, в частности адиабатического нитрования, нитруемых ароматических органических соединений (ароматических соединений), с образованием соответствующих нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений),

причем нитруемые ароматические органические соединения (ароматические соединения) преобразуются в реакции нитрования с нитрующей кислотной смесью азотной кислоты и серной кислоты (то есть так называемым меланжем) в соответствующие нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения),

причем соответствующий изобретению способ отличается тем,

что к исходной реакционной смеси, которая включает нитруемые ароматические органические соединения (ароматические соединения) и нитрующую кислотную смесь азотной кислоты и серной кислоты, добавляются соответствующие нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения), и взаимодействие и/или реакция нитрования начинается и/или проводится в присутствии нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений); и/или

что полученные нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения) частично возвращаются в реакцию нитрования, и последующее взаимодействие и/или реакция нитрования начинается и/или проводится в присутствии нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений).

Понятие "соответствующие нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения)", как применяемое согласно изобретению, в рамках настоящего изобретения подразумевает, в частности, те нитроароматические соединения, которые могут быть получены нитрованием, предпочтительно мононитрованием, введенных исходных ароматических соединений. Так, например, мононитробензол (MNB) представляет собой нитрованное ароматическое органическое соединение (нитроароматическое соединение), соответствующее бензолу, мононитротолуол (MNT) соответственно толуолу, мононитрохлорбензол соответственно хлорбензолу и т.д.

Соответствующий изобретению способ - равно как и подробно описываемая впоследствии соответствующая изобретению (производственная) установка для исполнения соответствующего изобретению способа - связан с многочисленными особенностями и преимуществами, которые далее будут рассматриваться детально.

Заявитель в рамках настоящего изобретения неожиданно обнаружил, что добавление нитрованного продукта к исходной реакционной смеси приводит к снижению поверхностного натяжения на границе раздела между органической фазой, с одной стороны, и кислой водной фазой, соответственно кислотной фазой, с другой стороны (причем органическая фаза включает нитруемые ароматические соединения и

добавленные нитрованные продукты, а также по обстоятельствам побочные продукты нитрования, и причем кислая водная фаза, соответственно кислотная фаза в исходной реакционной смеси к началу взаимодействия включает серную кислоту, и после добавления азотной кислоты нитрующую кислоту, соответственно меланж, и в конце взаимодействия содержит так называемую водную отработанную нитрующую кислоту, соответственно так называемую водную смесь отработанной нитрующей кислоты и, по обстоятельствам, растворенные в ней части добавленного и/или образованного при нитровании нитроароматического соединения). Таким образом, в результате этого достигается значительно улучшенная диспергируемость и соответственно эмульгируемость между органической фазой, с одной стороны, и кислой водной фазой, соответственно кислотной фазой, с другой стороны, то есть нитрованный конечный продукт, соответственно нитрованное ароматическое соединение, тем самым действует в исходной реакционной смеси как диспергатор (диспергирующее средство), и соответственно как эмульгатор. При этом, так сказать, речь идет о собственном для системы соответственно присущем системе диспергаторе, соответственно эмульгаторе, так как не применяются никакие чуждые для реакции вещества, которые могут загрязнять продукты реакции.

В целом, добавлением нитрованного продукта к исходной реакционной смеси достигается улучшенное, в особенности внутреннее смешение и диспергирование обеих фаз (то есть органической фазы и кислотной фазы), так что в совокупности происходит улучшенный и ускоренный обмен между обеими фазами. Благодаря этому обеспечивается также более быстрое превращение и соответственно более быстрая реакция нитрования, в частности, с улучшенными выходами, в частности улучшенными пространственно-временными выходами.

Также в рамках соответствующего изобретению проведения реакции образуется значительно меньшее количество побочных продуктов. В целом, добавлением нитрованного продукта к исходной реакционной смеси может лучше регулироваться проведение реакции или исполнение способа и соответственно реакции нитрования.

Наряду с сокращенными продолжительностями реакции и более быстрыми превращениями с улучшенными выходами и меньшим образованием побочных продуктов, в рамках соответствующего изобретению технологического режима - сравнительно с традиционными способами нитрования при равных в остальном условиях - также может быть значительно снижена начальная температура для начала, соответственно инициирования реакции, то есть в рамках соответствующего изобретению исполнения способа могут быть использованы значительно меньшие (реакционные) начальные температуры для реакции нитрования, как более подробно разъясняется ниже.

В целом, поэтому в рамках настоящего изобретения представлен усовершенствованный способ, в частности, адиабатического нитрования, для нитруемых ароматических соединений, который отличается в общем улучшенной эффективностью, в частности улучшенной технической эффективностью, а также улучшенной эффективностью использования энергии, и в целом улучшенной экономичностью способа, и к тому же улучшенной технологичностью в обращении.

В частности, в рамках настоящего изобретения при проведении реакции нитрования в адиабатическом режиме (например, адиабатического нитрования бензола до нитробензола в трубчатом реакторе) может быть так улучшено диспергирование нитруемого ароматического соединения в нитрующей кислотной смеси, в частности, уже в начале реакции, предпочтительно уже после приведения в контакт (например, смешения) исходных компонентов, что даже в неблагоприятных условиях (например, таких как присутствие загрязняющих примесей, например, таких как повышенное содержание алифатических соединений в нитруемом ароматическом соединении, или при слишком низкой начальной температуре, или при незначительном подведении энергии диспергирования) нитрование все еще может эффективно проводиться, в частности нитрующая смесь в течение предварительно заданного времени реакции или соответственно пребывания в реакторе может претерпевать превращение по меньшей мере на 98%, предпочтительно по меньшей мере на 99,5%, в каждом случае в расчете на степень конверсии азотной кислоты в нитрующей кислотной смеси.

Соответствующим изобретению способом в рамках нитрования может быть достигнуто улучшенное диспергирование уже после приведения в контакт (например, смешения) реактантов, в частности содержащей азотную кислоту нитрующей кислотной фазы, с одной стороны, и содержащей нитруемые ароматические соединения органической фазы, с другой стороны, предпочтительно с предотвращением быстрой коалесценции нитруемых ароматических соединений в нитрующей кислоте, предпочтительно с целью начинать реакцию нитрования при более низких, сравнительно также с прототипом, начальных температурах (а именно без необходимости в более длительных продолжительности реакции или времени пребывания, чем в способе согласно прототипу с более высокими начальными температурами, но при прочих равных в остальном условиях). В частности, посредством соответствующего изобретению исполнения способа можно достигнуть того, что также при (реакционных) начальных температурах ниже 100°C, предпочтительно ниже 95°C, особенно предпочтительно ниже 90°C, нитрование может быть иницировано или соответственно начато таким образом, что не потребуются более длительные продолжительности реакции или соответственно время пребывания, чем в способе согласно прототипу с более высокими начальными температурами, но при прочих равных в остальном условиях.

Таким образом, посредством настоящего изобретения нитруемые ароматические органические соединения (то есть ароматические соединения) могут быть преобразованы и соответственно введены в реакцию более технически эффективным, таким как более безопасным и простым, путем с образованием соответствующих нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений).

Таким образом, в рамках настоящего изобретения было неожиданно найдено, что примешиванием нитрованного продукта (например, нитробензола в случае нитрования бензола) к исходной реакционной смеси наблюдается значительно улучшенное первичное диспергирование нитруемого ароматического соединения (в частности, характеризуемое резким ростом температуры в нитрующей смеси после иницирующего нитрование первичного диспергирования), а также сниженная склонность к коалесценции этой дисперсии.

Другими словами, тем самым предметом изобретения является в особенности в целом улучшенный, предпочтительно адиабатический способ получения нитроароматических соединений (например, таких как нитробензол, нитротолуол, нитрохлорбензол и т.д.), предпочтительно путем адиабатического взаимодействия соответствующих исходных ароматических соединений (например, таких как бензол, толуол, хлорбензол и т.д.) с азотной кислотой в присутствии серной кислоты в качестве водотнимающего средства и катализатора, предпочтительно в трубчатом реакторе, и предпочтительно с использованием стехиометрического избытка нитруемого ароматического соединения, причем к реакционной смеси, соответственно исходной реакционной смеси, добавляется, соответственно примешивается часть соответствующего нитроароматического соединения (например, нитробензола в случае нитрования бензола).

Как более подробно описывается далее, соответствующий изобретению способ при этом может быть проведен вполне универсальным путем: так, может быть добавлена часть используемого, соответственно примешиваемого нитроароматического соединения (например, нитробензола в случае нитрования бензола), например необходимой для нитрования регенерированной или свежей серной кислоты и/или нитруемого ароматического соединения, перед первичным совместным диспергированием дополнительных исходных веществ (то есть серной кислоты и азотной кислоты), и/или только части нитруемого ароматического соединения перед первичным совместным диспергированием дополнительных исходных веществ (то есть серной кислоты и азотной кислоты, а также остальной части нитруемого ароматического соединения) и т.д., причем также возможны комбинации этих вариантов. В принципе это определяется только тем, что к началу реакции нитрования имеются достаточные количества нитроароматического соединения в исходной реакционной смеси, чтобы обеспечить эффективное диспергирование органической и кислотной фаз.

Далее описываются особенные, благоприятные или предпочтительные варианты исполнения соответствующего изобретению способа.

Как было описано ранее, в рамках соответствующего изобретению способа превращение и/или реакция нитрования предпочтительно проводится в адиабатических реакционных условиях.

Кроме того, согласно особенному варианту осуществления настоящего изобретения, превращение и/или реакция нитрования проводится, в частности, как мононитрование.

Согласно дополнительному особенному варианту осуществления настоящего изобретения, обычно действие производится так, что исходная реакционная смесь и нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения) при выбранных реакционных условиях находятся в виде жидкостно-жидкостной смеси из органической фазы, с одной стороны, и кислотной фазы, в частности кислой водной фазы, с другой стороны. В частности, при этом органическая фаза может содержать нитруемые ароматические органические соединения (ароматические соединения) и нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения), и/или, в частности, при этом кислотная фаза (то есть, в частности, кислая водная фаза) может включать азотную кислоту, серную кислоту и, по обстоятельствам, воду (а также, по обстоятельствам, растворенные в ней доли добавленного и/или образованного при нитровании нитроароматического соединения).

В рамках соответствующего изобретению способа нитруемые ароматические органические соединения (ароматические соединения) и нитрующая кислотная смесь азотной кислоты и серной кислоты, а также (добавленные или возвращенные) нитрованные ароматические органические соединения (ароматические нитросоединения) образуют (исходную) нитрующую смесь (то есть начальную нитрующую смесь, соответственно имеющуюся к началу взаимодействия и/или реакции нитрования нитрующую смесь); то есть, другими словами, нитрующая смесь включает нитрующую смесь (то есть начальную нитрующую смесь, соответственно имеющуюся к началу взаимодействия и/или реакции нитрования нитрующую смесь) в исходной реакционной смеси, которая включает нитруемые ароматические органические соединения (ароматические соединения) и нитрующую кислотную смесь азотной кислоты и серной кислоты, а также нитрованные ароматические органические соединения (ароматические нитросоединения).

Напротив, полученная или соответственно образованная после взаимодействия и/или в конце реакции нитрования нитрующая смесь включает, по меньшей мере по существу, отработанную нитрующую кислоту и нитрованные ароматические органические соединения (ароматические нитросоединения), а

также, по обстоятельствам, небольшие количества непрореагировавших нитруемых ароматических органических соединений (ароматических соединений) (наряду с имеющимися по обстоятельствам примесями и побочным продуктам).

Согласно настоящему изобретению, в принципе могут быть подвергнуты нитрованию почти любые нитруемые ароматические органические соединения (ароматические соединения).

Согласно особенному варианту осуществления настоящего изобретения, нитруемые ароматические органические соединения (ароматические соединения) в выбранных реакционных условиях могут быть жидкими. В частности, нитруемые ароматические органические соединения (ароматические соединения) при стандартном давлении (1,01325 бар) и при температуре до 70°C, в частности ниже 50°C, предпочтительно ниже 25°C, особенно предпочтительно ниже 10°C, находятся в жидком агрегатном состоянии. Это обеспечивает возможность эффективного проведения реакции.

В частности, нитруемые ароматические органические соединения (ароматические соединения) могут быть выбраны, по обстоятельствам, из галогенированных моно- или полициклических ароматических органических соединений.

Согласно особенному варианту осуществления настоящего изобретения, применяемые для нитрования нитруемые ароматические органические соединения (ароматические соединения) могут быть выбраны, в частности, из группы бензола, моонитробензола (MNB), галогенированных бензолов, в частности моно и дихлорбензолов, моонитрованных галогенированных бензолов, толуола, моонитротолуола (MNT), динитротолуолов (DNT) и ксилолов, а также их смесей и комбинаций. Особенно предпочтителен бензол.

Согласно настоящему изобретению, в принципе могут быть получены почти любые нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения).

Что касается полученных нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений), то они, в частности, в выбранных реакционных условиях могут быть жидкими. В частности, нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения) при стандартном давлении (1,01325 бар) и при температуре до 70°C, в частности ниже 50°C, предпочтительно ниже 25°C, особенно предпочтительно ниже 10°C, находятся в жидком агрегатном состоянии. Это обеспечивает возможность эффективного исполнения способа.

В частности, полученные нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения) могут быть выбраны, по обстоятельствам, из галогенированных моно- или полициклических моно-, ди- или тринитрованных ароматических органических соединений.

Согласно особенному варианту осуществления настоящего изобретения, полученные нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения) могут быть выбраны из группы моонитробензола (MNB), динитробензолов (DNB), галогенированных моно- и динитробензолов, в частности моно- и динитрованных моно- и дихлорбензолов, моонитротолуолов (MNT), динитротолуолов (DNT), тринитротолуола, и моно- и динитрованных ксилолов, а также их смесей и комбинаций. Особенно предпочтителен моонитробензол.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, в качестве нитруемого ароматического органического соединения (ароматического соединения) применяется бензол, и в качестве нитрованного ароматического органического соединения (нитроароматического соединения) получается моонитробензол (MNB).

Согласно обычному варианту исполнения соответствующего изобретению способа, взаимодействие и/или реакция нитрования может завершаться отделением кислой водной фазы (кислотной фазы) и/или разделением фаз полученной нитрующей смеси на отработанную нитрующую кислоту и неочищенные нитрованные ароматические органические соединения (неочищенные нитроароматические соединения), после чего предпочтительно следует промывание неочищенных нитрованных ароматических органических соединений (неочищенных нитроароматических соединений) промывной средой, в частности, в одной или многих стадиях промывания, предпочтительно с заключительным отделением использованной промывной среды, с получением промытых и освобожденных тем самым от примесей (то есть очищенных) нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений).

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, промывание проводится по меньшей мере в две стадии промывания, причем могут быть предусмотрены по меньшей мере одна стадия кислотного промывания ("кислотное промывание") и по меньшей мере одна стадия нейтрального промывания ("нейтральное промывание").

Наиболее предпочтительно промывание может включать (i) по меньшей мере одну первую, проводимую в кислой среде стадию промывания ("кислотное промывание"), предпочтительно водой или минеральной кислотой в качестве промывной среды, (ii) по меньшей мере одну вторую, проводимую в щелочной (основной) среде стадию промывания ("основное промывание"), предпочтительно с использованием основания в качестве промывной среды, и (iii) по меньшей мере одну третью, проводимую в нейтральной среде стадию промывания ("нейтральное промывание"), предпочтительно водой в качестве промывной среды (а именно в вышеуказанной последовательности, соответственно очередности от первого до третьего промывания).

Согласно особенному варианту осуществления настоящего изобретения, использованная промывная среда может вовлекаться в рециркуляцию и/или в циркуляционный контур, и/или опять возвращается для промывания, в частности, после очистки.

Таким образом, как подробно разъяснялось ранее, промывание неочищенных нитроароматических соединений для удаления растворенных и суспендированных в них кислот нитрующей смеси, нитрофенолов и других кислотных и прочих еще экстрагируемых промывным средством примесей обычно включает три стадии промывания (например, смотри работу авторов F. Meissner и др., *Industrial and Engineering Chemistry* ("Промышленная и инженерная химия"), т. 46, с. 718-724 (1954); *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie* ("Ульмановская энциклопедия технической химии"), 4-е изд., т. 17, с. 384-386; Н. Hermann и др., "Industrial Nitration of Toluene to Dinitrotoluene" ("Промышленное нитрование толуола до динитротолуола"), Труды Симпозиума Американского химического общества (ACS), Серия 623 (1996), страницы 234-249, редакторы: L.F. Albright, R.V.C. Carr, R.J. Schmitt; патентные документы US 6288289 B1; EP 1816117 B1). В качестве промывной среды обычно может использоваться вода, причем промывание обычно проводится как жидкостно-жидкостное промывание (то есть при температурах, при которых промываемое нитроароматическое соединение присутствует в виде жидкости). Кроме того, согласно настоящему изобретению в качестве промывной среды при кислотном промывании (стадия (i) промывания), и соответственно при щелочном промывании (стадия (ii) промывания), также может быть применен конденсат вторичного пара из последующего концентрирования отработанной нитрующей кислоты.

Как изложено выше, трехстадийное промывание обычно включает следующие стадии:

(i) кислотное промывание водой для удаления растворенных и суспендированных минеральных кислот, например, таких как серная кислота, азотная кислота и нитрозо ("кислотное промывание");

(ii) основное, соответственно щелочное промывание в присутствии основания ("щелочное промывание"), например, с использованием карбоната натрия (сода), бикарбоната натрия, сульфита натрия, гидросульфита натрия, аммиака, едкого натра, едкого кали и т.д. (например, смотри патентные документы US 4482769 A, US 4597875 A или US 6288289 B1), для удаления растворенных в неочищенном нитроароматическом соединении слабокислых загрязняющих примесей, таких как нитрофенолы, нитрокрезолы, нитробензойные кислоты, продукты разложения после окислительного расщепления фенолов, или алифатических или циклических углеводородов и т.д., например, таких как щавелевая кислота и т.д., или асимметричных изомеров в случае TNT ("основное промывание");

(iii) нейтральное промывание для удаления остаточных следов щелочи и дополнительного сокращения еще остающихся в продукте в следовых количествах примесей ("нейтральное промывание").

Цель этих стадий промывания состоит в получении, в частности, наряду с чистым продуктом, по возможности меньшего количества отработанной воды на тонну продукта, в которой вымытые загрязнения находятся так, что их устранение может проводиться экономически целесообразно.

Согласно особенному варианту осуществления настоящего изобретения, наиболее предпочтительно предусматривается, что оставшаяся после взаимодействия и/или реакции нитрования отработанная нитрующая кислота после отделения неочищенных нитрованных ароматических органических соединений (неочищенных нитроароматических соединений) вовлекается в рециркуляцию и/или в циркуляционный контур, и/или опять возвращается в реакцию нитрования, в частности, после концентрирования и/или после добавления свежих азотной и/или серной кислоты. Этим путем еще больше повышается эффективность способа.

Кроме того, добавленное и/или возвращенное для взаимодействия и/или реакции нитрования количество нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений) также может варьировать в широких пределах.

Согласно особенному варианту осуществления настоящего изобретения, наиболее предпочтительно может предусматриваться, что добавленное и/или возвращенное для взаимодействия и/или реакции нитрования количество нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений) выбирается таким образом, что количество добавленных и/или возвращенных для взаимодействия и/или реакции нитрования нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений) обеспечивает снижение поверхностного натяжения на границе раздела между органической фазой и кислотной фазой, и/или количество добавленных и/или возвращенных нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений) обуславливает улучшенную диспергируемость, в частности эмульгируемость, органической фазы и кислотной фазы.

В равной мере, согласно опять же особенному варианту осуществления настоящего изобретения, может быть предусмотрено, что добавленное и/или возвращенное для взаимодействия и/или реакции нитрования количество нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений) выбирается таким образом, что весовое количество добавленных и/или возвращенных нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений), в расчете на подвергаемые нитрованию и/или преобразованию нитруемые ароматические органические соединения (ароматические соединения), присутствует или соответственно варьирует в диапазоне от 0,01 до 60 вес.%, в частности в диапазоне от 0,1 до 50 вес.%, предпочтительно в диапазоне от 5 до 45 вес.%, особенно предпочтительно в диапазоне от 10 до 40 вес.%.

Опять же согласно дополнительному особенному варианту осуществления настоящего изобретения может быть предусмотрено, что добавленное и/или возвращенное для взаимодействия и/или реакции нитрования количество нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений) выбирается таким образом, что весовое количество добавленных и/или возвращенных нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений), в расчете на серную кислоту в нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты, составляет величину в диапазоне от 0,01 до 10 вес.%, в частности в диапазоне от 0,2 до 5 вес.%, предпочтительно в диапазоне от 0,5 до 3 вес.%, особенно предпочтительно в диапазоне от 1 до 2 вес.%.

Также с учетом иного режима исполнения способа, соответствующий изобретению способ может быть гибко и почти как угодно адаптирован и соответственно приспособлен к данным условиям (например, связанным с оборудованием условиям).

Так, введение нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений) проводится в самых различных технологических стадиях и позициях соответствующего изобретению способа. В частности, может быть предусмотрено, что добавленные и/или возвращенные для взаимодействия и/или реакции нитрования нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения) применяются и/или вводятся по меньшей мере в одной из нижеследующих позиций (i)-(iv): (i) к исходной реакционной смеси всех остальных реактантов; и/или (ii) к серной кислоте нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты, в частности, перед получением нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты; и/или (iii) к нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты; и/или (iv) к подвергаемым нитрованию нитруемым ароматическим органическим соединениям (ароматическим соединениям). В принципе могут приниматься во внимание также комбинации двух или многих из этих вариантов.

Кроме того, отбор возвращаемых нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений) может проводиться в самых различных технологических стадиях и позициях соответствующего изобретению способа. В частности, при этом может быть предусмотрено, что добавленные и/или возвращенные для взаимодействия и/или реакции нитрования нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения) имеют происхождение по меньшей мере из одной из нижеследующих позиций (i)-(iv): (i) из неочищенных нитрованных ароматических органических соединений (неочищенных нитроароматических соединений), предпочтительно после отделения кислой водной фазы (кислотной фазы) и/или после разделения фаз полученной нитрующей смеси на отработанную нитрующую кислоту и неочищенные нитрованные ароматические органические соединения (неочищенные нитроароматические соединения); и/или (ii) из промытых нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений), в частности после кислого и нейтрального промывания; и/или (iii) из промытых, в частности полученных после кислого и нейтрального промывания, а также подвергнутых отпариванию или дистилляции нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений); и/или (iv) из выделенных из конденсата вторичного пара после концентрирования отработанной нитрующей кислоты нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений). В принципе здесь могут приниматься во внимание также комбинации двух или многих из этих вариантов.

Согласно одному особенному варианту осуществления настоящего изобретения благоприятным образом может быть предусмотрено, что добавленные и/или возвращенные для взаимодействия и/или реакции нитрования нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения) вводятся и/или добавляются как в органическую фазу, так и в кислотную фазу исходной реакционной смеси. Этим путем особенно быстро и эффективно достигается равновесное распределение добавленных и/или возвращенных нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений) в обеих вышеуказанных фазах (органической фазе, с одной стороны, и кислотной фазе, с другой стороны). В частности, в этом варианте исполнения может быть дополнительно предусмотрено, что нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения) добавляются к органической фазе, в расчете на органическую фазу, в количестве от 0,1 до 35 вес.%, в частности от 10 до 25 вес.%, и/или что к кислотной фазе, в расчете на кислотную фазу, нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения) добавляются в количестве от 0,01 до 3 вес.%, в частности от 0,1 до 2 вес.%, предпочтительно от 0,5 до 1,5 вес.%, особенно предпочтительно от 1,1 до 1,5 вес.%.

Согласно особенному варианту исполнения соответствующего изобретению способа, обработка, в частности, может проводиться таким образом, что образованная после взаимодействия и/или реакции нитрования отработанная нитрующая кислота после отделения неочищенных нитрованных ароматических органических соединений (неочищенных нитроароматических соединений) и после последующего концентрирования и, при необходимости, добавления свежей азотной и/или серной кислоты, вовлекается в рециркуляцию и/или в циркуляционный контур, и/или опять возвращается в реакцию нитрования, причем добавленные и/или возвращенные для взаимодействия и/или реакции нитрования нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения) вводятся и/или добавляются к подвергнутой концентрированию и, по обстоятельствам, пополненной свежими азотной и/или серной

кислотами, и/или к подвергаемым нитрованию нитруемым ароматическим органическим соединениям (ароматическим соединениям). В частности, в этом особенном варианте исполнения нитруемые ароматические органические соединения (ароматические соединения) предпочтительно добавляются и/или вводятся непосредственно перед началом реакции и/или одновременно с последним реакционным компонентом (реактантом), предпочтительно непосредственно перед иницирующим взаимодействием и/или реакцию нитрования первичным диспергированием.

Опять же согласно дополнительному особенному варианту исполнения соответствующего изобретению способа, обработка может проводиться таким образом, что образованная после взаимодействия и/или реакции нитрования отработанная нитрующая кислота после отделения неочищенных нитрованных ароматических органических соединений (неочищенных нитроароматических соединений) и после последующего концентрирования вовлекается в рециркуляцию и/или в циркуляционный контур в качестве рециркуляционной кислоты, и/или опять возвращается в реакцию нитрования, причем сначала создается дисперсия из сконцентрированной рециркуляционной кислоты и нитруемых ароматических органических соединений (ароматических соединений), а также нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений), причем затем к дисперсии добавляется азотная кислота, в частности диспергируется в ней, и тем самым иницируется реакция нитрования. В частности, в этом особенном варианте исполнения азотная кислота предпочтительно добавляется и/или вводится непосредственно перед началом реакции и/или одновременно с последним реакционным компонентом (реактантом), предпочтительно непосредственно перед иницирующим взаимодействием и/или реакцию нитрования первичным диспергированием.

Как было изложено выше, с учетом технологического режима соответствующий изобретению способ может быть гибко и почти как угодно адаптирован и соответственно приспособлен к данным условиям (например, связанным с оборудованием условий). В этой связи также может в широких пределах варьировать (реакционная) начальная температура.

При этом обычно может быть предусмотрено, что начальная температура для взаимодействия и/или реакции нитрования выбирается в диапазоне от 70 до 120°C, в частности от 80 до 120°C, предпочтительно от 80 до 110°C, особенно предпочтительно от 85 до 105°C.

Как было разъяснено ранее в связи с преимуществами и особенностями соответствующего изобретению способа, согласно предпочтительному варианту исполнения соответствующего изобретению способа может быть предусмотрено, что начальная температура для взаимодействия и/или реакции нитрования составляет не выше 120°C, в частности не выше 100°C, предпочтительно не выше 95°C, особенно предпочтительно не выше 90°C.

В частности, исполнение соответствующего изобретению способа приводит к тому, что реакция нитрования, также в сравнении с прототипом, может начинаться при более низких начальных температурах (а именно без необходимости в более длительных продолжительности реакции или времени пребывания, чем в способе согласно прототипу с более высокими начальными температурами, но при прочих равных в остальном условиях). В частности, в результате исполнения соответствующего изобретению способа может достигаться то, что даже при (реакционных) начальных температурах ниже 100°C, предпочтительно ниже 95°C, особенно предпочтительно ниже 90°C, нитрование может таким образом иницироваться и соответственно начинаться, причем не требуются никакие более длительные продолжительность реакции или соответственно время пребывания, чем в способе согласно прототипу с более высокими начальными температурами, но при прочих равных в остальном условиях.

Что касается применяемой согласно изобретению в качестве нитрующего агента нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты, то, в частности, речь может идти о водной нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты.

Обычно при этом предусматривается, что применяемая нитрующая кислотная смесь азотной кислоты и серной кислоты, в расчете на нитрующую кислотную смесь азотной кислоты и серной кислоты, содержит серную кислоту в количествах от 60 до 79 вес.%, в частности от 62 до 75 вес.%, предпочтительно от 65 до 72 вес.%, и азотную кислоту в количествах от 1 до 8 вес.%, в частности от 2 до 6 вес.%, предпочтительно от 3 до 5 вес.%. При этом дополняющую до 100 вес.% долю составляет вода.

Согласно особенному варианту исполнения соответствующего изобретению способа, обработка, в частности, может выполняться таким образом, что нитрующая кислотная смесь азотной кислоты и серной кислоты применяется в таких количествах, что стехиометрическое отношение подвергаемых нитрованию нитруемых ароматических органических соединений (ароматических соединений) к присутствующей в используемой нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты азотной кислоте составляет величину в диапазоне от 1,0 до 1,5, в частности в диапазоне от 1,05 до 1,15.

Соответственно одному предпочтительному варианту исполнения соответствующего изобретению способа, порядок действий, в частности, может быть таким, что нитрующая кислотная смесь азотной кислоты и серной кислоты применяется в таких количествах, что объемное фазовое отношение отработанной нитрующей кислоты к нитрованным органическим соединениям (нитроароматическим соединениям) составляет величину в диапазоне от 3:1 до 25:1, в частности в диапазоне от 4:1 до 15:1, предпочтительно в диапазоне от 5:1 до 8:1.

Согласно обычному порядку действий, соответствующий изобретению способ и соответственно взаимодействие и/или реакция нитрования может проводиться в реакторе, в частности в трубчатом реакторе.

Согласно одному варианту исполнения соответствующего изобретению способа, порядок действий, в частности, может быть таким, что способ и соответственно взаимодействие и/или реакция нитрования проводится в реакторе, в частности в трубчатом реакторе, причем продолжительность реакции и/или время пребывания реакционной смеси в реакторе, в частности трубчатом реакторе, выбирается таким образом, что азотная кислота нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты претерпевает превращение по меньшей мере на 98%, в частности по меньшей мере на 99%, предпочтительно по меньшей мере на 99,5%.

Согласно дополнительному варианту исполнения соответствующего изобретению способа, порядок действий, в частности, может быть таким, что способ и соответственно взаимодействие и/или реакция нитрования проводится в трубчатом реакторе. При этом продолжительность реакции и/или время пребывания реакционной смеси в трубчатом реакторе может составлять от 10 до 180 с, в частности от 30 до 180 с, предпочтительно от 40 до 120 с, особенно предпочтительно от 60 до 90 с. Кроме того, в этом варианте исполнения порядок действий может быть таким, что продолжительность реакции и/или время пребывания реакционной смеси в трубчатом реакторе не превышает 180 с, в частности 120 с. Кроме того, в этом варианте исполнения скорость течения реакционной смеси в трубчатом реакторе выбирается так, что создается поршневое течение (условия течения в пробковом режиме), в частности, без обратного смещения. В частности, в этом варианте исполнения может быть предусмотрено, что реакционная смесь протекает через трубчатый реактор в условиях поршневого течения (условия течения в пробковом режиме), в частности, без обратного смещения. В частности, скорость течения реакционной смеси в трубчатом реакторе может составлять от 0,01 до 10 м/с, в частности от 0,1 до 5 м/с, предпочтительно от 0,2 до 3 м/с, особенно предпочтительно от 0,5 до 2 м/с, еще более предпочтительно от 0,8 до 1,5 м/с.

Согласно особенному варианту исполнения соответствующего изобретению способа, порядок действий, в частности, может быть таким, что способ и соответственно взаимодействие и/или реакция нитрования проводится в трубчатом реакторе, причем трубчатый реактор оснащен одним или многими, предпочтительно многочисленными смесительными элементами (диспергирующими элементами), в частности, для подведения дополнительной энергии перемешивания. В этом варианте исполнения смесительные элементы могут быть выполнены как листы, в частности отбойные щитки или отражательные перегородки, как диафрагмы, как статический смеситель или как разделитель потока. В частности, может быть предусмотрено, что посредством смесительных элементов подводится энергия перемешивания от 10 до 1000 Дж/л, предпочтительно от 10 до 500 Дж/л, особенно предпочтительно от 20 до 200 Дж/л. Кроме того, в частности, может быть предусмотрено, что падение давления в расчете на смесительный элемент составляет от 0,1 бар до 3,0 бар (0,01-0,3 МПа), предпочтительно от 0,3 до 1,5 бар (0,03-0,15 МПа), особенно предпочтительно от 0,3 до 0,8 бар (0,03-0,08 МПа). В этом варианте исполнения предпочтительно может быть предусмотрено, что смесительные элементы размещаются в трубчатом реакторе таким образом, что в первых 10-30 об.% реактора степень конверсии азотной кислоты в нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты составляет по меньшей мере 40%, в частности по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 60%. В этом варианте исполнения также предпочтительно может быть предусмотрено, что смесительные элементы размещаются в трубчатом реакторе таким образом, что степень конверсии используемой азотной кислоты на конце трубчатого реактора составляет по меньшей мере 98%, предпочтительно по меньшей мере 99%, особенно предпочтительно 99,5%.

Наконец, согласно дополнительному особенному варианту исполнения соответствующего изобретению способа, может быть предусмотрено, что способ и соответственно взаимодействие и/или реакция нитрования проводится в реакторе, в частности в трубчатом реакторе, причем перед реактором, в частности трубчатым реактором, размещается диспергирующее устройство, предпочтительно смеситель, в частности, для создания дисперсии или эмульсии, в частности, исходной реакционной смеси или нитрующей смеси. В этом варианте исполнения диспергирующее устройство, в частности смеситель, выполнено в виде резервуара с мешалкой, струйного смесителя (Jet-Mixer) или насоса, в частности лопастного центробежного насоса. При этом согласно особенной конфигурации этого варианта исполнения, диспергирующее устройство, в частности смесительное устройство, может быть выполнено в виде насоса, в частности лопастного центробежного насоса. При этом согласно другой особенной конфигурации этого варианта исполнения, диспергирующее устройство, в частности смесительное устройство, может быть выполнено в форме струйного смесителя (Jet-Mixer); в частности, при этом струйный смеситель предпочтительно может создавать центральную рабочую струю и окружающую рабочую струю среду, в частности, в форме кольцеобразной струи. В частности, в этом варианте исполнения может быть предусмотрено, что диспергирующее устройство, в частности смесительное устройство, размещается перед реактором, в частности трубчатым реактором, предпочтительно непосредственно перед ним, причем диспергирующее устройство переходит в реактор, или же, в частности, при этом диспергирующее устройство встроено в реактор и/или является составной частью реактора.

В особенно предпочтительном варианте соответствующий изобретению способ выполняется следующим образом, причем способ в порядке примера описан для нитрования бензола до нитробензола. Но соответствующий изобретению способ может быть применен также для всех других с трудом диспергируемых в серной кислоте и соответственно нитрующей кислоте ароматических соединений (например, таких как толуол, ксилолы, хлорбензолы и т.д.).

Основополагающий для адиабатического нитрования бензола до нитробензола способ и применяемый для этого реактор описаны, например, в патентных документах EP 1272268 A2, в EP 1291078 A2 и в EP 2168942 A1.

В общих чертах, при адиабатическом нитровании, каковое также предпочтительно применяется в соответствующем изобретению способе, меланж (нитрующая кислотная смесь, соответственно нитрующая кислота), типично, например, с весовым содержанием серной кислоты от 60 до 79 вес.%, в частности от 62 до 75 вес.%, предпочтительно от 65 до 72 вес.%, и с весовым содержанием азотной кислоты от 1 до 8 вес.%, предпочтительно от 2 до 6 вес.%, особенно предпочтительно от 3 до 5 вес.%, смешивается с нитруемым бензолом, предпочтительно в стехиометрическом отношении бензола к азотной кислоте от 1,0 до 1,5, предпочтительно от 1,05 до 1,15, в диспергирующем устройстве. Фазовое соотношение между органической фазой и кислотной фазой в нитрующей смеси регулируется концентрацией азотной кислоты в используемом меланже: в случае меланжа с 4,5 вес.% азотной кислоты при 10%-ном избытке бензола в весовом отношении получается соотношение "меланж/бензол", равное 16,3. Тогда в конце взаимодействия нитрующая смесь, в которой накапливается вся теплота реакции, получается с соотношением "отработанная кислота/продукт", составляющим около 10,3. Рост температуры в нитрующей смеси, то есть разность (ΔT) между конечной и начальной температурой, при преобразовании азотной кислоты в продукт более чем на 99%, однозначно определяется фазовым отношением. Если фазовое отношение является меньшим, например, вследствие более высокого содержания азотной кислоты в меланже, разность (ΔT) между конечной и начальной температурой является большей, и наоборот.

После смешения реакционных компонентов двухфазная смесь из органической и кислотной фаз диспергируется таким образом, что начинается нитрование, например, в трубчатом реакторе, что различимо по резкому росту температуры в нитрующей смеси. Начальная температура получается как температура смеси отдельных потоков исходных веществ, и сдвигается для адиабатического нитрования, в частности, бензола до нитробензола, типично в диапазон от 70 до 120°C, в частности в диапазон от 80 до 120°C, предпочтительно в диапазон от 80 до 110°C, особенно предпочтительно в диапазон от 85 до 105°C. В частности, начальная температура для взаимодействия и/или реакции нитрования составляет не выше 120°C, в частности не выше 100°C, предпочтительно не выше 95°C, особенно предпочтительно не выше 90°C.

Как правило, время пребывания нитрующей смеси в трубчатом реакторе, на конце которого претерпевают превращение по меньшей мере 98%, предпочтительно свыше 99%, введенной азотной кислоты, составляет от 30 до 180 с, предпочтительно не более 120 с, особенно предпочтительно от 60 до 90 с. Скорость течения нитрующей смеси в трубе при этом может составлять от 0,1 до 5,0 м/с предпочтительно от 0,2 до 3,0 м/с, особенно предпочтительно от 0,5 до 2,0 м/с, наиболее предпочтительно от 0,8 до 1,5 м/с, тем самым в трубчатом реакторе создается так называемое поршневое течение (условия течения в пробковом режиме) без обратного смешения. Регулированием почасовой производительности продукта, величин содержания азотной кислоты в меланже, времени пребывания и скорости течения в трубчатом реакторе однозначно определяется выбор габаритов трубчатого реактора.

Согласно особенному варианту исполнения, первоначально предпочтительно может быть получен меланж объединением серной кислоты и азотной кислот. Тогда во второй стадии в этом меланже диспергируется нитруемое ароматическое соединение. Тогда начальная температура получается как температура смеси отдельных потоков исходных компонентов. Температуры потоков исходных веществ предпочтительно регулируются таким образом, что после смешения достигается желательная начальная температура.

Наряду с выбором подходящей начальной температуры, регулированием разности (ΔT) температур между конечной и начальной температурой, а также конечной температуры самой нитрующей смеси, важным условием по возможности полного превращения азотной кислоты при соблюдении предварительно заданных времен пребывания является такое диспергирование нитруемого ароматического соединения в меланже, что непосредственно после целенаправленно проведенного первичного диспергирования нитрование инициируется так, что происходит желательное повышение температуры в нитрующей смеси (что является известным из прототипа и привычным для специалиста). Для этой цели нитруемое ароматическое соединение может быть диспергировано в меланже, например, через специально сформированные сопла (например, сравни патентные документы EP 0373966 A2, EP 0436443 A2 или EP 0708076 A2), или нитрующая смесь первоначально диспергируется посредством статического смесителя (например, сравни патентные документы EP 0489211 A1 или EP 0779270 A1), или посредством струйного смесителя (например, сравни патентный документ EP 0771783 A1), или применением специально сформированных диафрагм (например, сравни патентные документы EP 1272268 A2 или EP 1291078 A2),

которые предпочтительно используются также для повторного диспергирования.

Независимо от применяемого способа диспергирования, при первичном диспергировании фаз друг в друге, например бензола в присутствующем в большом избытке меланже, возникают самые неблагоприятные поверхностные натяжения на границе раздела между фазами, вследствие чего оптимальное диспергирование затрудняется.

В дополнение, созданные подведением энергии дисперсии чистых нитруемых ароматических соединений в меланже склонны к быстрой коалесценции.

Поверхностные натяжения на границе раздела между нитроароматическим соединением и водной фазой (например, между нитробензолом и водой) являются заметно меньшими, чем поверхностные натяжения на границе раздела между нитруемым ароматическим соединением (например, бензолом) и водой. Соответствующим изобретением добавлением нитрованного продукта перед первичным, инициирующим взаимодействием первоначальным диспергированием, поверхностные натяжения на границе раздела между фазами эффективно и значительно снижаются, благодаря чему достигается улучшенное диспергирование к началу, и сокращается склонность первоначально созданной дисперсии к коалесценции.

Для дополнительного, предусмотренного согласно изобретению добавления нитрованного продукта к нитрующей смеси перед началом нитрования в качестве дополнительного компонента наряду с серной кислотой, азотной кислотой и нитруемым ароматическим соединением (например, бензолом), предпочтительно для адиабатического нитрования в трубчатом реакторе, в частности, незадолго перед началом реакции, то есть перед первым, инициирующим нитрование первичным диспергированием, возможны различные варианты последовательности добавления. В частности, введение возвращаемого продукта может быть выполнено

а) перед добавлением нитруемого ароматического соединения (например, бензола) и перед примешиванием азотной кислоты к сконцентрированной и повторно используемой серной кислоте (циркуляционной кислоте), и/или

б) перед добавлением нитруемого ароматического соединения (например, бензола) вскоре после примешивания азотной кислоты к меланжу, и/или

с) вместе с нитруемым ароматическим соединением, и/или

д) в качестве частичного потока нитрующей эмульсии перед разделением фаз в рециркуляционную кислоту или меланж, и/или

е) также в виде комбинации пунктов а)-с), в частности, таким образом, что часть вводимого нитрованного продукта (например, нитробензола) вводится в водную фазу согласно а) и/или б), и другая часть вместе нитруемым ароматическим соединением согласно с).

Добавление нитруемого ароматического соединения в качестве второго реакционноспособного компонента в нитрующую смесь наряду с азотной кислотой предпочтительно производится в случаях а)-е), в частности, всегда в заключение, предпочтительно незадолго перед инициирующим превращением первичным диспергированием.

Кроме этих вариантов, в частности, также примешивания нитруемого ароматического соединения к нитрующей смеси в качестве последнего компонента перед первичным диспергированием, является особенно благоприятным введение азотной кислоты как второго участвующего в нитровании реагента в нитрующую смесь в виде последнего компонента перед первичным диспергированием.

Оказалось особенно благоприятным, что после каждого добавления исходного вещества к сконцентрированной рециркуляционной серной кислоте основной части нитрующей смеси, подходящее смешительное устройство (например, статический смеситель, диафрагмы, струйный смеситель и т.д.) производит однородное смешение с рециркуляционной кислотой (в случае азотной кислоты) или предварительное диспергирование в рециркуляционной серной кислоте (в случае возвращаемого нитрованного продукта или нитруемого ароматического соединения) таким образом, что в этом смешительном устройстве возникает лишь незначительное падение давления.

Вводимый в сконцентрированную рециркуляционную кислоту, в меланж или в нитруемое ароматическое соединение (например, бензол) продукт (например, нитробензол) может быть равным образом отобран из различных стадий процесса, то есть:

А) в виде неочищенного нитробензола, в частности, после разделения фаз нитрующей смеси из отработанной нитрующей кислоты и нитробензола, до или после охлаждения, и предпочтительно перед обработкой промывной средой (этот неочищенный нитробензол, наряду с продуктом, содержит еще и от 2 до 10% бензола, растворенные нитрофенолы и следы серной кислоты, от около 0,2 до 0,25%, и отработанную кислоту в виде микроэмульсии, но не воду); и/или

В) в виде частично очищенного нитробензола, не содержащего кислоты, после кислого промывания (этот нитробензол из кислого промывания, кроме всех нитрофенолов, содержит еще весь избыточный бензол, и насыщен водой); и/или

С) в виде очищенного нитробензола после нейтрального промывания (этот нитробензол из нейтрального промывания содержит еще только следы нитрофенолов, от около 2 до 60 млн⁻¹, и еще весь избыточный бензол, и также насыщен водой); и/или

Д) в виде выделенного из конденсата вторичного пара после концентрирования отработанной ки-

слоты для рециркуляционной кислоты (этот нитробензол, около 10-15% продукта, из конденсата после концентрирования отработанной кислоты, в известной степени не содержит нитрофенолы, также содержит еще небольшие остатки бензола, и также насыщен водой); и/или

Е) в виде конечного продукта, после отделения избыточного бензола, не содержит воду или насыщен водой; и/или

Ф) кроме того, в виде частично отобранной нитрующей эмульсии перед разделением фаз с последующим возвращением в процесс нитрования; и/или

Г) комбинации от А) до Ф).

Благоприятным является возвращение еще содержащего бензол нитробензола согласно вышеуказанным позициям от А) до С), и особенно благоприятно еще содержащего бензол нитробензола после вышеуказанных позиций В) и С), чтобы минимизировать образование побочных продуктов, прежде всего динитробензола из нитробензола, со следами азотной кислоты в рециркуляционной кислоте.

При добавлении продукта к сконцентрированной рециркуляционной кислоте перед добавлением азотной кислоты и соответственно к меланжу, вводятся, в частности, от 0,1 до 5,0 вес.%, предпочтительно от 0,5 до 3,0 вес.%, особенно предпочтительно от 1,1 до 2,0 вес.% рециркуляционной кислоты.

Путем разбавления нитруемого бензола нитробензолом таким образом, что нитробензол добавляется в смесь "бензол/нитробензол" в количестве от 0,1 до 50%, предпочтительно от 5,0 до 45%, особенно предпочтительно от 11 до 40%, также обеспечивается эффективное снижение поверхностного натяжения на границе раздела между органической и кислотной фазами.

Как при добавлении нитрованного продукта (например, нитробензола) непосредственно к рециркуляционной кислоте, так и в случае добавления продукта (например, нитробензола) к нитруемому ароматическому соединению, полезно предусматривать предварительное диспергирование нитрованного продукта и соответственно смеси из нитрованного продукта и нитруемого ароматического соединения, и известное время выдерживания, длительность которого зависит от качества предварительного диспергирования вводимой в рециркуляционную кислоту органической фазы, посредством чего можно регулировать равновесное распределение нитрованного продукта между кислотой и органической фазой, прежде чем станет действовать оптимально измененное поверхностное натяжение на границе раздела между обеими содержащими нитрованный продукт фазами.

Для сокращения этого времени выдерживания перед первичным диспергированием особенно благоприятным является добавление нитрованного продукта (например, нитробензола) в рециркуляционную кислоту или соответственно в меланж, в таком количестве, что превышает предел растворимости добавленного продукта в соответствующей кислоте. Тогда образуется состоящая уже из двух фаз смесь нитрованного продукта и кислоты.

При добавлении нитруемого ароматического соединения к этой смеси не растворившаяся в кислоте часть добавленного нитрованного продукта сразу же смешивается с нитруемым ароматическим соединением, так что уже перед первичным диспергированием получается смесь из бензола и нитробензола как органическая фаза. Обе фазы, которые в каждом случае содержат нитробензол, содействуют тем самым желательному для первичного диспергирования снижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз.

Дополнительная возможность сокращения времени пребывания в трубчатом реакторе перед первичным диспергированием, и тем самым ускоренного достижения приблизительного равновесного распределения добавленного продукта между обеими фазами состоит в том, что продукт (например, нитробензол) вводится в рециркуляционную кислоту как посредством кислотной фазы, так и посредством органической фазы, а именно, в частности, таким образом, что кислотная фаза может вводить, например, от 0,1 до 2,0 вес.%, предпочтительно от 0,5 до 1,5 вес.%, особенно предпочтительно от 1,1 до 1,5 вес.% нитробензола, в расчете на количество рециркуляционной кислоты, и/или что органическая фаза из нитруемого бензола и нитробензола может добавлять, например, от 0,1 до 32 вес.%, предпочтительно от 11,0 до 25 вес.% нитробензола.

Кроме вариантов добавления нитруемого ароматического соединения в качестве последнего компонента перед первичным диспергированием полностью сформированной нитрующей смеси, как было описано выше, в равной мере является полезным сначала предварительное диспергирование смеси из рециркуляционной кислоты, нитрованного продукта и нитруемого ароматического соединения, и затем добавление к нитрующей смеси азотной кислоты как последнего компонента, а именно, в частности, таким образом, что посредством подходящего смесительного устройства азотная кислота не только за доли секунды равномерно распределяется в водной фазе, и не только остается содержащейся предварительно диспергированная нитрующая смесь, но и достигается дополнительное диспергирование и обусловленная этим еще более обширная поверхность обмена между диспергированной органической фазой и однородной кислотной фазой.

Вышеописанное изобретение и соответствующий изобретению способ в принципе применимы для любого известного из прототипа способа адиабатического нитрования, предпочтительно для способа адиабатического нитрования в сочетании с трубчатым реактором, при котором нитрование начинается с чистыми исходными веществами, в частности с трудно диспергируемыми ароматическими соединениями.

ми (предпочтительно бензолом) и с чистым меланжем (водной нитрующей кислотной смесью азотной кислоты и серной кислоты), путем подведения механической энергии перемешивания, как, например, описано в патентных документах EP 0373966 A2, EP 0436443 A2, EP 0489211 A1, EP 0708076 A2, EP 0771783 A1, EP 0779270 A1, EP 1272268 A2, EP 1291078 A2, EP 2168942 A1, EP 2354117 A1 и EP 2473477 A1.

Дополнительным предметом настоящего изобретения - согласно второму аспекту настоящего изобретения - является производственная установка (то есть установка для нитрования, соответственно установка) для нитрования, в частности адиабатического нитрования, нитруемых ароматических органических соединений (ароматических соединений) до нитрованных продуктов в форме соответствующих нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений), в частности, производственная установка для исполнения описанного до сих пор способа согласно настоящему изобретению, причем производственная установка включает следующие блоки и устройства:

(а) нитрующий блок для нитрования, в частности адиабатического нитрования, нитруемых ароматических органических соединений (ароматических соединений) с образованием нитрованных продуктов в форме соответствующих нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений), в частности, в одном или многих реакторах для проведения реакции нитрования, предпочтительно в трубчатом реакторе;

(b) при необходимости, размещенное в производственной линии ниже по потоку относительно нитрующего блока по меньшей мере одно разделительное устройство, в частности очистительное устройство (сепаратор), в частности, для отделения отработанной нитрующей кислоты от неочищенных нитрованных продуктов;

(c) размещенный в производственной линии ниже по потоку относительно нитрующего блока и, по обстоятельствам, имеющегося разделительного устройства по меньшей мере один промывной блок для проведения промывания нитрованных продуктов промывной средой, в частности, в одной или многих стадиях промывания;

(d) размещенное в производственной линии ниже по потоку относительно промывного блока разделительное устройство, в частности очистительное устройство (сепаратор), для отделения промытого нитрованного продукта от промывной среды;

причем производственная установка, кроме того, включает по меньшей мере одно возвратное устройство для частичного возвращения нитрованного продукта в нитрующий блок, в частности в исходную реакционную смесь нитрующего блока.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения предусматривается, что нитрующий блок в качестве реактора включает по меньшей мере один трубчатый реактор.

В частности, согласно предпочтительному варианту исполнения соответствующей изобретению производственной установки может быть предусмотрено, что нитрующий блок в качестве реактора включает по меньшей мере один трубчатый реактор, причем трубчатый реактор оснащен одним или многими, предпочтительно многочисленными смесительными элементами (диспергирующими элементами), в частности, для подведения дополнительной энергии перемешивания. В этом варианте исполнения смесительные элементы, в частности, могут быть выполнены как листы, в частности отбойные щитки или отражательные перегородки, как диафрагмы, как статический смеситель или как разделитель потока. Кроме того, в этом варианте исполнения смесительные элементы, в частности, могут быть сформированы так, что посредством смесительных элементов в эксплуатационном состоянии подводится энергия перемешивания от 10 до 1000 Дж/л, предпочтительно от 10 до 500 Дж/л, особенно предпочтительно от 20 до 200 Дж/л. Кроме того, в частности, в этом варианте исполнения может быть предусмотрено, что в эксплуатационном состоянии падение давления в расчете на смесительный элемент составляет от 0,1 до 3,0 бар (0,01-0,3 МПа), предпочтительно от 0,3 до 1,5 бар (0,03-0,15 МПа), особенно предпочтительно от 0,3 до 0,8 бар (0,03-0,08 МПа). Кроме того, согласно особенной конфигурации этого варианта исполнения может быть предусмотрено, что смесительные элементы размещаются в трубчатом реакторе таким образом, что в первых 10-30 об.% реактора степень конверсии азотной кислоты в нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты составляет по меньшей мере 40%, в частности по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 60%. Наконец, согласно особенной конфигурации этого варианта исполнения может быть предусмотрено, что смесительные элементы размещаются в трубчатом реакторе таким образом, что степень конверсии используемой азотной кислоты на конце трубчатого реактора составляет по меньшей мере 98%, предпочтительно по меньшей мере 99%, особенно предпочтительно 99,5%.

Кроме того, согласно особенному варианту исполнения соответствующей изобретению производственной установки может быть предусмотрено, что перед реактором или реакторами, в частности трубчатым реактором, нитрующего блока размещается диспергирующее устройство, предпочтительно смесительное устройство, в частности, для создания дисперсии или эмульсии, в частности исходной реакционной смеси или нитрующей смеси.

В этом варианте исполнения диспергирующее устройство, в частности смесительное устройство, может быть выполнено в виде резервуара с мешалкой, струйного смесителя (Jet-Mixer) или насоса, в ча-

стности лопастного центробежного насоса. При этом согласно особенной конфигурации этого варианта исполнения диспергирующее устройство, в частности смесительное устройство, может быть выполнено в виде насоса, в частности лопастного центробежного насоса. При этом согласно другой особенной конфигурации этого варианта исполнения, диспергирующее устройство, в частности смесительное устройство, может быть выполнено в форме струйного смесителя (Jet-Mixer), в частности, причем струйный смеситель предпочтительно создает предпочтительно центральную рабочую струю и окружающую рабочую струю среду, в частности, в форме кольцеобразной струи. В частности, в этом варианте исполнения может быть предусмотрено, что диспергирующее устройство, в частности смесительное устройство, размещается перед реактором, в частности трубчатым реактором, предпочтительно непосредственно перед ним, причем, в частности, диспергирующее устройство переходит в реактор или же, в частности, диспергирующее устройство встроено в реактор и/или является составной частью реактора.

Что касается размещенного в производственной линии ниже по потоку относительно нитрующего блока и, по обстоятельствам, присутствующего разделительного устройства, промывного блока, то этот промывной блок обычно может включать по меньшей мере одно диспергирующее устройство, в частности по меньшей мере одно смесительное устройство, для приведения в контакт и эмульгирования неочищенного нитрованного продукта, с одной стороны, и промывной среды, с другой стороны, и размещенный ниже по потоку относительно диспергирующего устройства трубчатый реактор для введения образованной в диспергирующем устройстве эмульсии неочищенного нитрованного продукта, с одной стороны, и промывной среды, с другой стороны, в частности, причем трубчатый реактор выполнен таким образом, что во время прохода эмульсии через трубчатый реактор возможно удаление первоначально присутствующих в неочищенных нитрованных продуктах загрязняющих примесей, и/или что во время прохода эмульсии через трубчатый реактор присутствующие в неочищенных нитрованных продуктах загрязняющие примеси переходят в промывную среду и/или в результате этого нейтрализуются.

Само собой понятно, что дополнительно могут также присутствовать еще и традиционные промывные устройства (например, устройства в виде смесителя-отстойника, экстракционные колонны и т.д.).

Как правило, промывной блок для проведения промывания может быть сформирован по меньшей мере из двух промывных ступеней, в частности по меньшей мере одного кислого промывания и по меньшей мере одного нейтрального промывания.

Согласно предпочтительному варианту исполнения, может быть, в частности, предусмотрено, что промывной блок (W) для проведения промывания сформирован по меньшей мере из трех промывных ступеней. В частности при этом включающее по меньшей мере три промывных ступени промывание может включать: (i) по меньшей мере одну первую, проводимую в кислой среде стадию промывания ("кислое промывание"), предпочтительно водой или минеральной кислотой в качестве промывной среды, (ii) по меньшей мере одну вторую, проводимую в щелочной (основной) среде стадию промывания ("основное промывание"), предпочтительно с использованием основания в качестве промывной среды, и (iii) по меньшей мере одну третью, проводимую в нейтральной среде стадию промывания ("нейтральное промывание"), предпочтительно водой в качестве промывной среды.

Как до сих пор было разъяснено в связи с соответствующим изобретению способом, с учетом исполнения способа соответствующий изобретению способ может быть гибко и почти как угодно приспособлен к данным условиям (например, связанным с оборудованием условиям). Так, в частности - как изложено выше - введение и отбор нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений) могут проводиться в самых различных технологических стадиях и позициях соответствующего изобретению способа. Это также находит свое воплощение в отношении соответствующей изобретению производственной установки.

Так, согласно особенному варианту осуществления настоящего изобретения, предусмотренное в соответствующей изобретению производственной установке возвратное устройство для частичного возвращения нитрованного продукта в нитрующий блок может быть, в частности выполнено и/или размещено таким образом, что частично возвращаемые нитрованные продукты отбираются по меньшей мере из одной из следующих позиций (i)-(iv) продуктового потока: из неочищенных нитрованных ароматических органических соединений (неочищенных нитроароматических соединений), предпочтительно после отделения кислой водной фазы (кислотной фазы), и/или после разделения фаз полученной нитрующей смеси на отработанную нитрующую кислоту и неочищенные нитрованные ароматические органические соединения (неочищенных нитроароматических соединений); и/или (ii) из промытых нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений), в частности после кислого и нейтрального промывания; и/или (iii) из промытых, в частности полученных после кислого и нейтрального промывания, а также подвергнутых отпариванию или дистилляции нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений); и/или (iv) из выделенных из конденсата вторичного пара после концентрирования отработанной нитрующей кислоты нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений). В принципе здесь могут приниматься во внимание также комбинации двух или многих из этих вариантов.

Кроме того, согласно дополнительному особенному варианту осуществления настоящего изобретения, предусмотренное в соответствующей изобретению производственной установке возвратное устрой-

ство для частичного возвращения нитрованного продукта в нитрующий блок может быть, в частности, выполнено и/или размещено таким образом, что частично возвращаемые нитрованные продукты применяются и/или добавляются по меньшей мере в одной из нижеследующих позиций (i)-(iv) продуктового потока: (i) к исходной реакционной смеси всех остальных реактантов; и/или (ii) к серной кислоте нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты, в частности, перед получением нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты; и/или (iii) к нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты; и/или (iv) к подвергаемым нитрованию нитруемым ароматическим органическим соединениям (ароматическим соединениям). В принципе могут приниматься во внимание также комбинации двух или многих из этих вариантов.

Наконец, согласно дополнительному особенному варианту исполнения соответствующей изобретению производственной установки может быть предусмотрено, что производственная установка, кроме того, включает по меньшей мере одно рециркуляционное устройство для повторного использования в рециркуляции отработанной нитрующей кислоты. Этим путем могут быть еще больше повышены экономичность способа и эффективность способа. В частности, в этом особенном варианте исполнения рециркуляционное устройство может включать устройство для концентрирования отработанной нитрующей кислоты и при необходимости устройство для добавления свежих азотной и/или серной кислот.

В отношении дальнейших подробностей относительно соответствующей изобретению производственной установки, во избежание ненужных повторений можно сослаться на вышеуказанные варианты исполнения соответствующего изобретению способа, которые соответственно действительны для соответствующей изобретению производственной установки.

Дополнительным предметом настоящего изобретения - согласно третьему аспекту настоящего изобретения - является применение нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений) в качестве диспергатора (диспергирующего средства), в частности эмульгатора, для нитрования, в частности реакций нитрования, соответствующих ненитрованным ароматическим органическим соединениям.

С другой стороны, дополнительным предметом настоящего изобретения согласно этому аспекту изобретения является применение нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений) для снижения поверхностного натяжения на границе раздела органической фазы и кислотной фазы, и/или для улучшения диспергируемости органической фазы и кислотной фазы при нитровании, в частности в реакциях нитрования, соответствующих ненитрованным ароматическим органическим соединениям.

Наконец, опять же, дополнительным предметом настоящего изобретения согласно этому аспекту изобретения является применение нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений) для повышения выходов, и/или для уменьшения образования побочных продуктов, и/или для сокращения общих продолжительностей реакции, и/или для снижения начальных температур реакции при нитровании, в частности в реакциях нитрования соответствующих ненитрованным ароматическим органическим соединениям.

При этом в рамках соответствующих изобретению вариантов применения в общем порядок действий может быть таким, что нитруемые ароматические органические соединения (ароматические соединения) в реакции предпочтительно адиабатического нитрования преобразуются под действием нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты в соответствующие нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения);

причем в исходную реакционную смесь, которая включает нитруемые ароматические органические соединения (ароматические соединения) и нитрующую кислотную смесь азотной кислоты и серной кислоты, вводятся соответствующие нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения), и превращение и/или реакция нитрования начинается и/или проводится в присутствии нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений); и/или причем полученные нитрованные ароматические органические соединения (нитроароматические соединения) частично возвращаются в реакцию нитрования, и последующее превращение и/или реакция нитрования начинается и/или проводится в присутствии нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений).

В отношении дальнейших подробностей относительно соответствующих изобретению вариантов применения, во избежание ненужных повторений можно сослаться на вышеуказанные варианты исполнения соответствующего изобретению способа и соответствующей изобретению производственной установки, которые соответственно действительны для соответствующих изобретению вариантов применения.

Дополнительные преимущества, свойства, аспекты и признаки настоящего изобретения следуют из нижеследующего описания приведенных на чертежах изображений согласно фиг. 1, 2a-d и 3, предпочтительных согласно изобретению вариантов осуществления.

Как показано:

фиг. 1 представляет схематическое изображение соответствующего изобретению способа и соответственно соответствующей изобретению производственной установки согласно предпочтительному

варианту осуществления настоящего изобретения;

фиг. 2a-d представляют схематические изображения различных вариантов соответствующего изобретению способа и соответственно соответствующей изобретению производственной установки согласно дополнительным предпочтительным вариантам осуществления настоящего изобретения (фиг. 2b, c) в сравнении с прототипом (фиг. 2a);

фиг. 3 опять же представляет дополнительное схематическое изображение соответствующего изобретению способа и соответственно соответствующей изобретению производственной установки согласно опять дополнительному предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 1 показывает схематическое изображение одного варианта исполнения соответствующего изобретению способа для различных вариантов возвращения продукта в нитрующую смесь на примере нитрования бензола до нитробензола, тогда как в фиг. 2b-d схематически представлены важнейшие из различных возможных вариантов и последовательностей добавления различных исходных веществ на примере нитрования бензола до нитробензола.

Как представлено в фиг. 1, в блоке РМ дозирования и предварительного смешения трубчатого реактора TR, который непосредственно соединен с этим трубчатым реактором, в сконцентрированную рециркуляционную серную кислоту 3, которая подается через подходящий насос Р (например, центробежный насос) под определенным входным давлением P1 (по меньшей мере, равным сумме всех величин падения давления в трубчатом реакторе, включая конечное давление P2) в блок РМ дозирования и предварительного смешения, вводятся исходные азотная кислота 1, бензол 2 и возвращаемый нитробензол 9, 12, 13, 14 и 15 в предварительно заданной и соответственно определенной последовательности. Азотная кислота полностью и однородно растворяется в рециркуляционной кислоте. Бензол 2 и возвращаемый нитробензол 9, 12, 13, 14 или 15 образуют с рециркуляционной кислотой (серной кислотой)/азотной кислотой (=меланжем) состоящую из двух фаз исходную нитрующую смесь 4, и предварительно диспергируются. Температура в этой нитрующей смеси 4 из меланжа, бензола и нитробензола получается как температура смеси (то есть начальная температура) из температур отдельных потоков исходных веществ (1, 2, 3 и/или 9, 12, 13, 14, 15), и выбирается в диапазоне от 80 до 120°C так, что после первичного диспергирования в диспергирующем устройстве FD начинается нитрование. Предварительно смешанные в блоке РМ дозирования и предварительного смешения исходные вещества затем диспергируются друг в друге таким образом, что образуется достаточно обширная поверхность обмена (граница раздела фаз) между органической и кислотной фазами, тем самым нитрование инициируется и соответственно начинается или стартует, что может быть выявлено по наибольшему резкому росту температуры в нитрующей смеси 4 после диспергирующего устройства FD. Посредством дополнительных распределенных в трубчатом реакторе TR диспергирующих элементов RD₁ и RD_n обеспечивается противодействие обусловленной сокращением поверхности раздела фаз между органической и кислотной фазами коалесценции в процессе прохода нитрующей смеси через трубчатый реактор TR. На выходе из трубчатого реактора получается нитрующая смесь 5 (теперь смесь из отработанной кислоты и продукта) с конечной температурой обычно в диапазоне от 120 до 145°C, и с давлением P2 в устройстве S для разделения фаз. Давление P2 выбирается так, что надежно предотвращается мгновенное испарение легколетучих компонентов в нитрующей смеси 5, прежде всего в неочищенном нитробензоле (смеси алифатических соединений, бензола и нитробензола в случае нитрования бензола до нитробензола), в устройстве для разделения фаз.

Кроме того, как показано в фиг. 1, после разделения фаз в устройстве S для разделения фаз частичный поток 13 неочищенного нитробензола, который, кроме серной кислоты, растворенной и в виде микроэмульсии, содержит также еще все загрязняющие примеси (например, такие как непрореагировавший бензол, нитрофенолы и т.д.), до или после охлаждения может быть через блок РМ дозирования и предварительного смешения возвращен в нитрование. Основное количество неочищенного нитробензола 6 в промывании W водой (с добавления оснований или без него) в от одной до трех стадий промывания очищается от всех кислотных соединений (например, минеральных кислот, нитрофенолов и т.д.). Частичный поток 14 этой смеси 7 нитробензола и бензола, отведенный из состоящего из одной или многих промывных стадий промывания, предпочтительно возвращается в нитрование. Основное количество смеси 7 нитробензола и бензола, которое освобождено от всех минеральных кислот и нитрофенолов до уровня следовых количеств, затем может быть, например, очищено от непрореагировавшего бензола 10 и легколетучих алифатических примесей дистилляцией или отпариванием в очистительном блоке DS. Выделенный бензол 10 после отделения избыточных алифатических соединений возвращается в нитрование. От полностью очищенного нитробензола 8 также может быть отведен частичный поток 9 для возвращения в нитрование.

Наконец, как представлено в фиг. 1, из выделенной в устройстве S для разделения фаз отработанной кислоты 11 с температурой от 120 до 145°C (например, мгновенным испарением в испарителе AR) полностью удаляются образованная при нитровании и содержащаяся в азотной кислоте вода и растворенный до предела растворимости нитробензол, а также следы других летучих компонентов (например, таких как бензол, азотная кислота, алифатические соединения и т.д.). Образованный при мгновенном испарении отработанной кислоты конденсат вторичного пара, который представляет собой смесь воды и чисто-

го нитробензола 12 (который составляет от около 10 до 15% в целом образованного нитробензола), обычно объединяется с неочищенным нитробензолом 6 из устройства S для разделения фаз и подвергается дополнительной обработке. Согласно соответствующему изобретению способу, этот чистый нитробензол 12 из конденсата вторичного пара также может быть после разделения фаз полностью возвращен в нитрование.

В дополнение, нитробензол из нитрования может быть возвращен в циркуляционный контур нитрования таким образом, что частичный поток 15 нитрующей смеси 5 возвращается перед разделением фаз.

Дополнительный, но не представленный вариант соответствующего изобретению способа состоит в том, что нитробензол возвращается из стадии обработки отработанной воды, например из отпаривания отработанной воды.

В отношении представленных в фиг. 2a-d изображений приведены, в частности, следующие пояснения.

В фиг. 2a представлено для сравнения соответствующая прототипу обычная последовательность примешивания к рециркуляционной серной кислоте исходных компонентов, азотной кислоты и бензола. Сначала к рециркуляционной кислоте 3 добавляется азотная кислота 1 и однородно смешивается с рециркуляционной кислотой 3. К полученному меланжу (поток 3+1) примешивается нитруемый бензол 2, и полученная исходная нитрующая смесь 4 или исходная реакционная смесь (меланж/бензол) диспергируется в диспергирующем блоке FD друг с другом так, что возникает достаточно большая поверхность обмена (граница раздела фаз), тем самым запускается нитрование, различимое по наибольшему резкому подъему температуры в исходной нитрующей смеси 4 после диспергирующего устройства FD.

В фиг. 2b добавление исходных азотной кислоты 1, бензола 2 и нитробензола из различных источников 9, 12, 13, 14 или 15 к рециркуляционной серной кислоте производится согласно изобретению, а именно в последовательности сначала нитробензола из источников 9, 12, 13, 14 или 15, затем азотной кислоты 1, и в заключение бензола 2. Нитробензол перед добавлением азотной кислоты может быть предварительно диспергирован в рециркуляционной серной кислоте 3. Азотная кислота настолько быстро, насколько возможно, однородно смешивается, и после добавления бензола к смеси меланжа/нитробензола исходная нитрующая смесь 4 так диспергируется в диспергирующем устройстве FD, что создается достаточно большая поверхность обмена (граница раздела фаз), тем самым начинается нитрование, что можно различить по наибольшему резкому подъему температуры в исходной нитрующей смеси 4 после диспергирующего устройства FD.

В фиг. 2c добавление исходных азотной кислоты 1, бензола 2 и нитробензола из различных источников 9, 12, 13, 14 или 15 к рециркуляционной серной кислоте 3 производится в последовательности сначала нитробензола из источников 9, 12, 13, 14 или 15, азотной кислоты 1, и в заключение бензола 2, который представляет собой смесь бензола и нитробензола из источников 9, 12, 13, 14 или 15. Нитробензол перед добавлением азотной кислоты к рециркуляционной кислоте 3 может быть предварительно диспергирован в рециркуляционной серной кислоте 3. Азотная кислота настолько быстро, насколько возможно, однородно смешивается, и после добавления бензола к смеси меланжа (нитрующей кислоты) и нитробензола исходная нитрующая смесь 4 так диспергируется в диспергирующем устройстве FD, что создается достаточно большая поверхность обмена (граница раздела фаз), тем самым начинается нитрование, что можно различить по наибольшему резкому подъему температуры в исходной нитрующей смеси 4 после диспергирующего устройства FD.

Наконец, в фиг. 2d добавление исходных веществ, то есть азотной кислоты 1, бензола 2 и нитробензола из различных источников 9, 12, 13, 14 или 15, к рециркуляционной серной кислоте 3 производится в такой последовательности: добавление к рециркуляционной кислоте нитробензола из источников 9, 12, 13, 14 или 15, затем самого бензола 2 и/или в виде смеси с нитробензолом, или в отдельных потоках из источников 9, 12, 13, 14 или 15. Смесь нитробензола/бензола перед добавлением азотной кислоты подвергается предварительному диспергированию в рециркуляционной кислоте. В заключение, добавляется азотная кислота, и по возможности быстро однородно смешивается. Эта исходная нитрующая смесь так диспергируется в диспергирующем устройстве FD, что создается достаточно большая поверхность обмена (граница раздела фаз), тем самым начинается и соответственно запускается нитрование, что можно различить по наибольшему резкому подъему температуры в исходной нитрующей смеси 4 после диспергирующего устройства FD.

Фиг. 3 показывает дополнительное схематическое изображение соответствующего изобретению способа и соответственно соответствующей изобретению производственной установки согласно настоящему изобретению в соответствии с особенным вариантом осуществления настоящего изобретения: согласно фиг. 3, в нитрующем блоке N сначала проводится нитрование, в частности, в адиабатических условиях, нитруемых ароматических органических исходных соединений (ароматических соединений) до соответствующих нитрованных ароматических органических соединений (нитроароматических соединений), согласно описанной до сих пор реакционной смеси (то есть исходной реакционной смеси из нитруемых ароматических соединений и нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты, а также добавки соответствующего нитрованного продукта). В производственной линии размещенным ниже по потоку относительно нитрующего блока N находится разделительное устройство S, в частности

очистительное устройство (сепаратор), для отделения отработанной нитрующей кислоты и соответственно смеси отработанной нитрующей кислоты, от нитрованных неочищенных продуктов. В производственной линии размещенным ниже по потоку относительно нитрующего блока N и разделительного устройства S находится промывное устройство W для проведения промывания нитрованного неочищенного продукта, как описано выше, так что впоследствии (после отделения промывной среды и, при необходимости, высушивания промытого нитрованного продукта) получают промытые и очищенные нитрованные продукты NP.

Соответствующая изобретению установка и технологический режим согласно фиг. 3 отличаются - как описано выше - тем, что дополнительно предусматривается возвратное устройство R для частичного возвращения нитрованного продукта в исходную реакционную смесь, что обеспечивает возможность вышеописанного соответствующего изобретению исполнения способа. При этом соответствующее изобретению возвратное устройство выполнено таким образом, что нитрованный продукт отбирается из самых различных участков соответствующей изобретению производственной установки и соответственно из самых различных областей соответствующего изобретению исполнения способа, и может быть возвращен, как подробно описано раньше (например, в виде двухфазной нитрующей смеси непосредственно после нитрования и/или также в виде нитрованного неочищенного продукта после отделения отработанной нитрующей кислоты, и/или перед промыванием, из промывания или после промывания, в частности после кислого или после нейтрального промывания, и/или в виде чистого нитробензола из стадии концентрирования отработанной нитрующей кислоты в рециркуляционном блоке RA, или в виде очищенного и при необходимости высушенного нитрованного конечного продукта, причем могут быть предусмотрены комбинации этих возможностей).

Частичное возвращение нитрованного продукта в исходную реакционную смесь связано с подробно описанными ранее преимуществами, в частности, с улучшением диспергируемости органической фазы и кислотной фазы, и тем самым с улучшением условий проведения реакции в целом (то есть с улучшенными выходами, снижением образования побочных продуктов, более низкими начальными температурами, улучшенной эффективностью использования энергии, улучшенной технологичностью и т.д.).

Как показано в фиг. 3 и уже разъяснено ранее, согласно дополнительному особенному варианту исполнения соответствующей изобретению производственной установки может быть предусмотрено, что производственная установка, кроме того, включает по меньшей мере одно рециркуляционное устройство RA для повторного использования отработанной нитрующей кислоты. В частности, как разъяснено ранее, в этом особенном варианте исполнения рециркуляционное устройство RA включает устройство для концентрирования отработанной нитрующей кислоты и, при необходимости, устройство для добавления свежих азотной и/или серной кислот.

Поэтому в общем и целом, в рамках настоящего изобретения представлен улучшенный способ нитрования нитруемых ароматических органических соединений (ароматических соединений), а также соответствующая изобретению (производственная) установка для исполнения этого способа, которые отличаются в целом улучшенной эффективностью, в частности улучшенной технической эффективностью, а также улучшенной эффективностью использования энергии, и в целом улучшенной экономичностью способа, и к тому же улучшенной технологичностью.

Дополнительные варианты исполнения, изменения, вариации, модификации или тому подобные настоящего изобретения могут быть без труда ясными и осуществимыми для специалиста по прочтении описания, без выхода за рамки настоящего изобретения.

Настоящее изобретение наглядно поясняется посредством следующих примеров осуществления, однако без того, чтобы настоящее изобретение ограничивалось ими.

Примеры осуществления

Пример 1. Сравнительный пример.

В трубчатый реактор с внутренним объемом 231 мл, который оснащен 17 смесительными элементами (комбинацией из статических смесительных элементов и диафрагм) на неравномерных расстояниях друг от друга, дозируются при начальной температуре 80°C 762 г/ч бензола (10%-ный избыток) и 15,4 кг/ч меланжа с содержанием серной кислоты 65,73% и азотной кислоты 4,99%. Бензол для первичного диспергирования вводится в реактор через сопло при внутреннем давлении около 9 бар (0,9 МПа). При 80-секундном времени пребывания нитрующей смеси (с фазовым соотношением "отработанная кислота/продукт" 11,7 по весу и соответственно 9,6 по объему) в реакторе скорость течения нитрующей смеси составляет 0,42 м/с. Температура в реакторе после пятого смесительного элемента после первичного диспергирования составляет 98°C, и в конце реактора 121°C. Остаточное содержание азотной кислоты в отработанной нитрующей кислоте составляет 1200 млн⁻¹ (соответственно степени конверсии азотной кислоты 97%). Рост температуры в нитрующей смеси составляет 41°C. Неочищенный нитробензол содержит - наряду с избытком введенного бензола - менее 120 млн⁻¹ динитробензола (DNB) и менее 1200 млн⁻¹ нитрофенолов, с очень малой долей пикриновой кислоты.

Пример 2 (согласно изобретению).

В трубчатый реактор, как описанный в примере 1, при начальной температуре 80°C дозируется смесь из 762 г/ч бензола (10%-ный избыток) и 190,5 г/ч возвращаемого из образованного при нитровании

нитробензола (соответственно 25% вводимого бензола), а также 15,4 кг/ч меланжа с содержанием серной кислоты 65,73% и азотной кислоты 4,99%. Смесь бензола/нитробензола для первичного диспергирования вводится в реактор через сопло при внутреннем давлении около 9 бар (0,9 МПа). При 78-секундном времени пребывания нитрующей смеси (с фазовым соотношением "отработанная кислота/продукт" 10,2 по весу и соответственно 8,0 по объему) в реакторе скорость течения нитрующей смеси составляет 0,43 м/с. Температура в реакторе после пятого смесительного элемента после первичного диспергирования составляет 102°C, и в конце реактора 122,1°C. Остаточное содержание азотной кислоты в отработанной нитрующей кислоте составляет менее 200 млн⁻¹ (соответственно степени конверсии азотной кислоты 99,5%). Рост температуры в нитрующей смеси составляет 42,1°C. Неочищенный нитробензол содержит - наряду с избытком введенного бензола - около 80 млн⁻¹ динитробензола (DNB) и менее 900 млн⁻¹ нитрофенолов, с очень малой долей пикриновой кислоты.

Пример 3 (согласно изобретению).

В трубчатый реактор, как описанный в примере 1, при начальной температуре около 80°C дозируется смесь из 15,4 кг/ч меланжа с содержанием серной кислоты 65,73% и азотной кислоты 4,99%, а также 190,5 г/ч возвращаемого из образованного при нитровании нитробензола (соответственно 1,31% меланжа), и 762 г/ч бензола (10%-ный избыток), причем нитробензол перед добавлением бензола предварительно диспергируется в меланже. Бензол для первичного диспергирования вводится в реактор через сопло в смесь меланжа и нитробензола при внутреннем давлении около 9 бар (0,9 МПа). При 78-секундном времени пребывания нитрующей смеси с фазовым соотношением "отработанная кислота/продукт" 10,2 по весу и соответственно 8,0 по объему, в реакторе скорость течения нитрующей смеси составляет 0,43 м/с. Температура в реакторе после пятого смесительного элемента после первичного диспергирования составляет 102°C, и в конце реактора 122,1°C. Остаточное содержание азотной кислоты в отработанной нитрующей кислоте составляет менее 200 млн⁻¹ (соответственно степени конверсии азотной кислоты 99,5%). Рост температуры в нитрующей смеси составляет 42,1°C. Неочищенный нитробензол содержит, наряду с избытком введенного бензола, от около 80 до 90 млн⁻¹ динитробензола (DNB) и менее 900 млн⁻¹ нитрофенолов, с очень малой долей пикриновой кислоты.

Пример 4 (согласно изобретению).

В трубчатый реактор, как описанный в примере 1, при начальной температуре около 80°C дозируется смесь из 15,4 кг/ч меланжа с содержанием серной кислоты 65,73% и азотной кислоты 4,99%, и 160 г/ч нитробензола (соответственно 1,1% рециркуляционной кислоты), а также смесь из 762 г/ч бензола (10%-ный избыток) и 76 г/ч нитробензола (соответственно 10% дозируемого бензола), причем нитробензол перед добавлением бензола предварительно диспергируется в меланже. Смесь бензола/нитробензола для первичного диспергирования вводится в реактор через сопло в смесь меланжа и нитробензола при внутреннем давлении около 9 бар (0,9 МПа). При 78-секундном времени пребывания нитрующей смеси с фазовым соотношением "отработанная кислота/продукт" 10,2 по весу и соответственно 8,0 по объему, в реакторе скорость течения нитрующей смеси составляет 0,43 м/с. Температура в реакторе после пятого смесительного элемента после первичного диспергирования составляет 102°C, и в конце реактора 122,1°C. Остаточное содержание азотной кислоты в отработанной нитрующей кислоте составляет менее 200 млн⁻¹ (соответственно степени конверсии азотной кислоты 99,5%). Рост температуры в нитрующей смеси составляет 42,1°C. Неочищенный нитробензол содержит, наряду с избытком введенного бензола, от около 80 млн⁻¹ динитробензола (DNB) и менее 900 млн⁻¹ нитрофенолов, с очень малой долей пикриновой кислоты.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ адиабатического нитрования нитруемых ароматических органических соединений с образованием соответствующих нитрованных ароматических органических соединений,

причем нитруемые ароматические органические соединения преобразуются в реакции нитрования с нитрующей кислотной смесью азотной кислоты и серной кислоты в соответствующие нитрованные ароматические органические соединения,

к исходной реакционной смеси, которая включает: (i) нитруемые ароматические органические соединения и (ii) нитрующую кислотную смесь азотной кислоты и серной кислоты, добавляются соответствующие нитрованные ароматические органические соединения, и реакция нитрования начинается и проводится в присутствии нитрованных ароматических органических соединений; и

полученные нитрованные ароматические органические соединения частично возвращаются в реакцию нитрования, и последующая реакция нитрования начинается и проводится в присутствии нитрованных ароматических органических соединений;

реакция нитрования проводится в адиабатических условиях реакции;

реакция нитрования проводится в трубчатом реакторе, и

количество добавленных для реакции нитрования нитрованных ароматических органических соединений выбирают так, что весовое количество добавленных в реакцию нитрования нитрованных ароматических органических соединений, в расчете на серную кислоту нитрующей кислотной смеси азот-

ной кислоты и серной кислоты, составляет величину в диапазоне от 0,2 до 10 вес.%;

образованная после реакции нитрования отработанная нитрующая кислота после отделения неочищенных нитрованных ароматических органических соединений и после последующего концентрирования и добавления по меньшей мере одной из свежей азотной и серной кислоты используется повторно и опять возвращается в реакцию нитрования,

в котором добавленные для реакции нитрования нитрованные ароматические органические соединения имеют происхождение по меньшей мере из одной из нижеследующих позиций (i)-(iv):

(i) из неочищенных нитрованных ароматических органических соединений после отделения кислоты водной фазы (кислотной фазы) полученной нитрующей смеси,

(ii) из промытых нитрованных ароматических органических соединений,

(iii) из промытых, а также подвергнутых отпариванию или дистилляции, или высушенных нитрованных ароматических органических соединений,

(iv) из выделенных из конденсата вторичного пара после концентрирования отработанной нитрующей кислоты нитрованных ароматических органических соединений,

причем нитрующая кислотная смесь азотной кислоты и серной кислоты применяется в таких количествах, что стехиометрическое отношение подвергаемых нитрованию нитруемых ароматических органических соединений к присутствующей в используемой нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты азотной кислоте составляет величину в диапазоне от 1,05 до 1,15;

нитрующая кислотная смесь азотной кислоты и серной кислоты применяется в таких количествах, что объемное фазовое отношение отработанной нитрующей кислоты к нитрованным органическим соединениям составляет величину в диапазоне от 3:1 до 25:1,

время пребывания реакционной смеси в трубчатом реакторе выбирается таким образом, что азотная кислота нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты претерпевает превращение по меньшей мере на 99%, при этом время пребывания реакционной смеси в трубчатом реакторе составляет от 10 до 180 с,

трубчатый реактор оснащен многочисленными смесительными элементами для подведения дополнительной энергии перемешивания, причем падение давления в расчете на смесительный элемент составляет от 0,1 до 3,0 бар.

2. Способ по п.1, в котором добавленные для реакции нитрования нитрованные ароматические органические соединения добавляются по меньшей мере в одной из нижеследующих позиций (i)-(iv):

(i) к исходной реакционной смеси всех реагентов;

(ii) к серной кислоте нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты,

(iii) к нитрующей кислотной смеси азотной кислоты и серной кислоты;

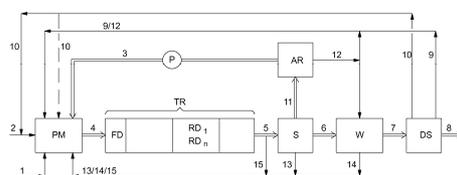
(iv) к подвергаемым нитрованию нитруемым ароматическим органическим соединениям.

3. Способ по п.1, в котором добавленные для реакции нитрования нитрованные ароматические органические соединения добавляются как в органическую фазу, так и в кислотную фазу исходной реакционной смеси.

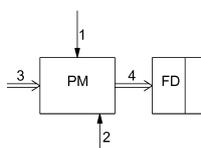
4. Способ по п.1,

в котором добавленные для реакции нитрования нитрованные ароматические органические соединения добавляются как в органическую фазу, так и в кислотную фазу исходной реакционной смеси, причем нитрованные ароматические органические соединения добавляются к органической фазе, в расчете на органическую фазу, в количестве от 0,1 до 35 вес.%, и

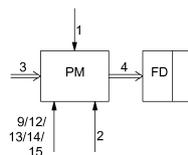
нитрованные ароматические органические соединения добавляются к кислотной фазе, в расчете на кислотную фазу, в количестве от 0,01 до 3 вес.%.



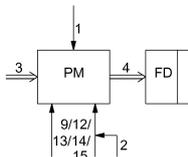
Фиг. 1



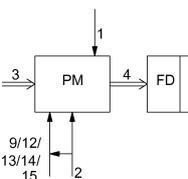
Фиг. 2а



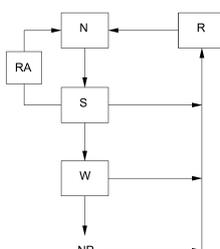
Фиг. 2b



Фиг. 2c



Фиг. 2d



Фиг. 3