



УКРАЇНА

(19) **UA**
(51) МПК(11) **128530**(13) **C2****C01B 17/88** (2006.01)**C01B 17/90** (2006.01)**C01B 17/94** (2006.01)**C01B 21/38** (2006.01)**C07C 201/16** (2006.01)**C07C 201/08** (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: **a 2021 02003**
(22) Дата подання заявки: **17.10.2019**
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **08.08.2024**
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **10 2018 217 955.7**
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **19.10.2018**
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: **DE**
(41) Публікація відомостей про заявку: **18.08.2021, Бюл.№ 33**
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: **07.08.2024, Бюл.№ 32**
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: **PCT/EP2019/078207, 17.10.2019**

(72) Винахідник(и):
Вінтербауер Гансюрген (DE)
(73) Володілець (володільці):
ПЛІНКЕ ГМБХ,
Kaiser-Friedrich-Promenade 24, 61348 Bad
Homburg, Germany (DE)
(74) Представник:
Шляховецький Ілля Олександрович,
реєстр. №190
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
DE 112013001622 T5, 15.01.2015
US 5963878 A, 05.10.1999
US 4091042 A, 23.05.1978
DE 19512114 A1, 10.10.1996
DE 102017110084 A1, 09.08.2018

(54) СПОСІБ ОБРОБЛЕННЯ КИСЛОТНОЇ СУМІШІ ТА СТИЧНОЇ ВОДИ ПРИ НІТРУВАННІ АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК І ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЗДІЙСНЕННЯ ЦЬОГО СПОСОБУ**(57) Реферат:**

У процесі оброблення нітрувальної суміші та стічних вод, що утворюються при нітруванні ароматичних сполук, при якому азотна кислота піддається конверсії шляхом взаємодії з ароматичними сполуками в адіабатичних умовах, відбувається таке: а) вибирають щонайменше один компонент потоку відходів з відпрацьованої кислоти (нітрувальної суміші), що утворюється при нітруванні, кислоти промивної води від оброблення неочищених нітроароматичних сполук і розбавленої азотної кислоти, одержаної при обробленні відхідних газів, які утворюються в процесі нітрування, б) змішують згаданий щонайменше один компонент потоку відходів з реконцентрованою сірчаною кислотою, с) вводять ароматичну сполуку із стехіометричним надлишком відносно до азотної кислоти, d) одержану реакційну суміш піддають конверсії в адіабатичному реакторі, е) одержану органічну фракцію відділяють від фракції, яка містить сірчану кислоту, в сепараторі; f) фракцію, яка містить сірчану кислоту, концентрують у вакуумі, і

UA 128530 C2

Винахід стосується способу оброблення компонентів потоку відходів, що утворюються при нітруванні ароматичних сполук, при якому азотну кислоту, що міститься в ньому, піддають конверсії шляхом реакції з ароматичними сполуками в адіабатичних умовах. Винахід також стосується пристрою для здійснення згаданого способу.

5 При виробництві нітроароматичних сполук нітруванням нітруючою сумішшю виникають різні потоки відходів. Це, по-перше, нітруюча суміш, яку застосовують для реакції, яка розбавляється протягом реакції, кисла промивальна вода з переробки нітроароматичних сполук і розбавлена азотна кислота, яка відновлюється при обробленні вихідних газів.

10 З DE 196 36 191 A1 є відомим спосіб очищення і концентрування відпрацьованих забруднених сірчанних кислот, які утворюються при нітруванні ароматичних вуглеводнів у присутності сірчаної кислоти. В ньому леткі сполуки повністю видаляють при розкладанні азотвмісних сполук, і очищену таким чином сірчану кислоту концентрують. Забруднену сірчану кислоту попередньо нагрівають і пропускають у протитоці з повітряним потоком високої вологості з першої стадії концентрування при тиску від 200 мбар (2×10^4 Па) до 1000 мбар (1×10^5 Па), звільняючи від летких сполук. Сірчану кислоту направляють на першу стадію концентрування, на якій вона концентрується в умовах непрямого нагріву при постійному тиску, і потім сірчану кислоту концентрують одно- або багатоступеневим вакуумним концентруванням при тиску, меншому ніж на першій стадії концентрування, до 88-97 % (мас.).

20 Одержаний в результаті нітрування неочищений нітроароматичний продукт забруднений залишками нітрувальної кислоти, а також побічними продуктами, і має бути промитий кілька разів. Спочатку кислотні залишки видаляють за допомогою так званого "кислотного промивання". Стічні води, що утворюються під час "кислотного промивання", містять велику кількість азотної кислоти і сірчаної кислоти, що показано на прикладі динітротолуолу в EP 0 736 514 A1.

25 В DE 10 2006 013 579 B3 описаний спосіб зниження кількості стічних вод при виробництві динітротолуолу (DNT) з одночасною оптимізацією якості стічних вод за рахунок зменшення кількості органічних домішок, в якому відпрацьовану кислоту, яка утворюється при нітруванні на першому етапі після попереднього нагрівання до 150-170 °C в умовах атмосферного тиску, подають в колону в протитоці з водяною парою, яка утворюється в результаті концентрування сірчаної кислоти, що виходить з колони. При цьому кількість пари, що відводиться, становить від 0,25 % (мас.) до 10 % (мас.) у розрахунку на кількість відпрацьованої кислоти, і в куполі колони утворюється від 20 % (мас.) до 40 % (мас.) HNO_3 . Потім азотна кислота повертається в процес нітрування безпосередньо або після її концентрування. Попередньо очищену відпрацьовану кислоту з атмосферної відгонки на другому етапі відганяють у вакуумі 200-600 мбар (2×10^4 - 6×10^4 Па) в колоні в протитоці з водяною парою, одержаною в результаті концентрування сірчаної кислоти, що виходить з колони, в якій кількість пара при відгонці становить від 5 % (мас.) до 10 % (мас.) по масі в розрахунку на кількість попередньо очищеної відпрацьованої кислоти, в результаті чого в куполі колони виходить конденсат, який може знову бути використаний в кислотній промивці DNT. Сірчана кислота, що відходить з вакуумної відгонки, концентрується при одно- або багатоступеневому концентруванні під вакуумом 150-30 мбар ($1,5 \times 10^4$ - $3,0 \times 10^3$ Па), переважно від 100 мбар (1×10^4 Па) до 50 мбар ($5,0 \times 10^3$ Па), до концентрації від 85 % до 98 % H_2SO_4 , і при цьому виходить конденсат, який, поряд з невеликими кількостями сірчаної кислоти, містить тільки сліди нітроароматичних сполук в концентрації <100 млн-1. Нітрозні відхідні гази з окремих етапів процесу очищуються водою шляхом поглинання NO_x у протитоці, при цьому азотна кислота відновлюється, і потім безпосередньо або після концентрування повертається в процес нітрування.

40 В EP 2 295 375 B1 описаний спосіб оброблення відпрацьованої кислоти при виробництві нітроароматичних сполук, зокрема виробництві динітротолуолу (DNT) або тринітротолуолу (TNT), щоб одержати концентровану та очищену сірчану кислоту та азотну кислоту, де на першому етапі попередньо нагрівають відпрацьовану кислоту, яка містить до 80 % (мас.) сірчаної кислоти і води, і як інші компоненти азотну кислоту (HNO_3), нітрозилсерну кислоту (як HNO_2) і нітроорганіку, зокрема, DNT і мононітротолуол (MNT), у відпарній колоні в протитоці до пари, одержуваної з дна відпарної колони шляхом нагрівання попередньо концентрованої сірчаної кислоти, розділяють принаймні пароподібну фракцію, що містить азотну кислоту з нітроорганікою або без неї, і попередньо концентровану сірчану кислоту. При цьому використовуються подальші процеси (i), де попередньо концентрована сірчана кислота на дні відпарної колони проходить додаткове очищення для видалення нітроорганіки і для одержання більш високих концентрацій, і (ii) одержані в пароподібній фракції азотна кислота і нітроорганіка, в тому числі нітроорганіка, одержана при подальшому очищенні і концентруванні попередньо концентрованої сірчаної кислоти, готуються і повертаються в процес нітрування. Цей спосіб

також характеризується тим, що на першій стадії процесу, крім відгонки попередньо нагрітої відпрацьованої кислоти у відпарній колоні в протитоці до пари зі збагаченої сірчаної кислоти (V1), досягається концентрування наявної у віддувальній парі азотної кислоти в протитоці до додатково очищеної і при необхідності свіжої концентрованої сірчаної кислоти з концентрацією в діапазоні від 75 % (мас.) до 97 % (мас.), і переважно від 80 % (мас.) до 96 % (мас.). Пари азотної кислоти, одержані у верхній частині колони на першій стадії, конденсуються безпосередньо в азотну кислоту у висококонцентрованій формі, придатній для рециркуляції в процесі нітрування.

В US 4 496 782 A описаний спосіб відновлення азотної кислоти з відпрацьованої кислотної фракції змішаної реакції кислотного мононітрування, включаючи додавання достатньої кількості азотної кислоти, щоб забезпечити щонайменше приблизно 2 % (мас.) концентрації азотної кислоти у відпрацьованій кислотній фракції реакції мононітрування. За допомогою адіабатичної заміни мононітроароматичного вуглеводню в надлишковій стехіометричній кількості на азотну кислоту у відпрацьованій кислотній фракції одержують динітроароматичний вуглеводневий продукт і концентрацію азотної кислоти менше 0,25 % (мас.) у відпрацьованій кислотній фракції.

В US 4 650 912 A описаний метод денітрифікації відпрацьованої кислотної фракції з вмістом сірчаної кислоти і азотної кислоти при нітруванні ароматичного вуглеводню методом нітруючої суміші, що включає формування середовища реакції денітрифікації шляхом контакту відпрацьованої кислотної фракції з ароматичним вуглеводнем в умовах реакції нітрування для одержання азотної кислоти шляхом утворення нітроароматичного вуглеводню. При цьому подається така кількість ароматичного вуглеводню, яка трохи менше або дорівнює стехіометричній кількості, необхідній для розкладання відпрацьованої кислотної фракції азотної кислоти і формування денітрифікаційного реакційного середовища з фотометричним спостереженням появи від темно-червоного до чорного кольору, що показує молярне співвідношення ароматичного вуглеводню і азотної кислоти, і налаштовується в середовищі реакції денітрифікації для усунення кольору.

В US 8 907 144 B2 описаний спосіб безперервного адіабатичного нітрування толуолу до мононітротолуолу (MNT). Процес забезпечує якість продукту MNT, порівнянну з ізотермічним виробництвом. Метод використовує надлишковий толуол, при цьому швидкість реакції контролюється так, щоб вийшов залишок 0,003-0,102 % (мас.) азотної кислоти в використовуваній кислоті і з'явився оранжево-червоний колір використовуваної кислоти. Іншими технологічними умовами є реконцентрована сірчана кислота при 83-99°C з концентрацією сірчаної кислоти 66-70,5 % (мас.). Її змішують з азотною кислотою з утворенням нітруючої суміші з 1,0-3,8 % (мас.) азотної кислоти, і додають толуол у кількості 1,1-1,71 моль толуола/моль азотної кислоти.

Хоча процеси, описані в US 4 496 782 A і US 4 650 912 A, де переробляють азотну кислоту і не концентрують її повторно, мають бути значно дешевше, ніж процедури з відгонкою, вони не здійснюються. Обидва методи дають ароматичну сполуку тільки в субстехіометричному або максимальному стехіометричному співвідношенні з азотною кислотою, тому не відбувається повна реакція заміщення азотною кислотою. В US 4 650 912 A описана навіть поява темно-червоного до чорного забарвлення, яке виникає при надстехіометричному додаванні ароматичних сполук і ускладнює безпечно безперервне здійснення цих процесів. Крім того, обидва методи обмежуються обробленням нітруючої суміші з реакції нітрування, а інші відходи, що містять азотну кислоту, мають оброблятися окремо. У разі адіабатичного методу нітрування, описаного в US 8 907 144 B2, толуол хоч і додається у стехіометричному надлишку, але і тут реакція регулюється так, що використовується не вся азотна кислота. При цьому мова йде не про спосіб адіабатичного виробництва MNT, і не про спосіб оброблення відходів від ізотермічного нітрування ароматичних сполук.

В основі способу, наданого цим винаходом, лежить завдання: ефективно переробляти азотно-кислотні відходи при нітруванні ароматичних сполук. Перевага надається спільній переробці всіх відповідних компонентів, а саме, вхідної нітруючої суміші, розбавленої при реакції, і кислої промивної води з оброблення нітроароматичних сполук і розбавленої азотної кислоти, що утворюється при обробленні відхідних газів.

Це завдання вирішується відповідно до цього винаходу способом оброблення потоків відходів нітрування ароматичних сполук, в якому присутню азотну кислоту вводять в реакцію з ароматичними сполуками в адіабатичних умовах, який характеризується тим, що:

а) надається щонайменше один компонент потоку відходів, вибраний з відпрацьованої кислоти (нітруючої суміші), кислої промивної води від оброблення нітроароматичних сполук і розбавленої азотної кислоти, одержаної при обробленні відхідних газів, які утворюються в процесі нітрування,

b) згаданий щонайменше один компонент потоку відходів змішують з реконцентрованою сірчаною кислотою,

c) ароматичну сполуку вводять в суміш із стехіометричним надлишком по відношенню до азотної кислоти,

5 d) одержану реакційну суміш піддають конверсії в адіабатичному реакторі,

e) одержану органічну фракцію відділяють від фракції, яка містить сірчану кислоту, в сепараторі,

f) фракцію, яка містить сірчану кислоту, концентрують у вакуумі, і

10 g) щонайменше парціальний потік реконцентрованої сірчаної кислоти спрямовують з етапу g) на етап b).

У варіанті здійснення цього винаходу, якому віддається перевага, щонайменше два компоненти потоку відходів, і за варіантом здійснення цього винаходу, якому віддається особлива перевага, всі вищезазначені компоненти потоку відходів попередньо змішують на стадії a) і потім змішують з реконцентрованою сірчаною кислотою.

15 Спосіб, наданий цим винаходом, дозволяє і переважно спільно із застосуванням адіабатичного нітрування і реакції з ароматичними сполуками або нітроароматичними сполуками повністю звільнити від азотної кислоти потоки, що містять азотовмісні відходи, формуючи при цьому умови реакції і реактор так, щоб не виникали описані в аналогічних процесах проблеми, і процес міг би бути здійснений на практиці. Несподівано було виявлено, що це легко зробити, використовуючи безперервно працюючий реактор і рециркуляцію парціального потоку реконцентрованої, очищеної сірчаної кислоти. При такому режимі ведення процесу несподівано виявилось, що можливо надати ароматичну сполуку в стехіометричному надлишку, ввести в неї азотну кислоту, що міститься в суміші, в результаті чого азотна кислота може повністю прореагувати. Описані в US 4 650 912 A проблеми при надстехіометричному дозуванні в способах за цим винаходом, як несподівано виявлено, не спостерігаються.

20 Нижче описаний спосіб, наведений як приклад нітрування толуолу в динітротолуол. Всі параметри тиску вказані у вигляді абсолютного тиску. Спосіб, звичайно, також застосовний до всіх інших ароматичних сполук, які можуть бути просто, подвоєно або багаторазово нітрованими. Прикладами для цього можуть бути нітрування бензолу до нітробензолу або динітробензолу, толуолу до мононітро (MNT)-, динітро (DNT)- або тринітротолуолу (TNT), нітрохлорбензолу (NCB) до мононітрохлорбензолу (MNCB) або динітрохлорбензолу (DNCB) тощо. Зазначені ароматичні сполуки наведені тут тільки як приклади і не обмежують застосування способу за цим винаходом, так що всі параметри і варіанти здійснення цього винаходу, яким віддається перевага, стосуються нітрування й інших ароматичних сполук.

35 На Фіг. 1 показана спрощена блок-схема способу виробництва DNT з кислотним обробленням відповідно до способу за цим винаходом. У процесі мононітрування з додаванням азотної кислоти і сірчаної кислоти при динітруванні толуол нітрується до мононітротолуолу MNT.

40 Одержаний неочищений MNT, суміш різних ізомерів з часткою DNT, потім нітруються динітруванням з подальшим додаванням азотної кислоти і реконцентрованої сірчаної кислоти в DNT. Одержаний при цьому неочищений динітротолуол надалі при кислотній промивці звільняється, значною мірою, від азотної та сірчаної кислоти.

45 Відповідно до цього винаходу, відпрацьовану кислоту 1, одержану при мононітруванні, переважно змішують з кислотою промивною водою з кислотного промивання та відновленою азотною кислотою, одержаною з зазвичай включеної при нітруванні NOx абсорбції. Відповідно до цього винаходу суміш може бути змішана в простому вмістищі. Як альтернатива, можуть бути застосовані змішувальні пристрої, що відповідають сучасним технологіям, такі, як мішалки, статичні змішувачі або аналогічні пристрої.

50 Суміш переважно нагрівається шляхом рекуперації енергії, одержаної при концентруванні сірчаної кислоти, від реконцентрованої сірчаної кислоти 2, яка при цьому охолоджується. Розігрів також може здійснюватися непрямим паровим нагріванням або комбінацією парового нагрівання та рекуперації енергії. Попереднє нагрівання суміші регулюється так, щоб температура після додавання реконцентрованої сірчаної кислоти 1 знаходилася в діапазоні від 70°C до 130°C. Потім додають неохолоджену реконцентровану сірчану кислоту 1. 55 Реконцентрована сірчана кислота 1, яку застосовують для адіабатичного нітрування, може мати ту або меншу концентрацію, що і реконцентрована сірчана кислота 2, яку застосовують у динітруванні. Кількість і концентрацію реконцентрованої сірчаної кислоти 1 при цьому відповідно до винаходу вибирають так, щоб одержати кислотну суміш з вмістом сірчаної кислоти від 60 % до 70 % H₂SO₄ і вмістом азотної кислоти від 1 % до 5 % HNO₃. Необхідна 60 концентрація і температура для етапу концентрування може бути задана з урахуванням

вакууму, встановленого для етапу концентрування. Для цього фахівець може використовувати поширену літературу про властивості сірчаної кислоти, наприклад, довідник інженерів-хіміків Перрі (McGraw Hill).

5 Якщо у фазі підготовки реакції не присутня в попередньому технологічному процесі реконцентрована сірчана кислота, то замість неї можна використовувати свіжу сірчану кислоту відповідної концентрації.

Температура на вході в реактор знаходиться в діапазоні від 70 °C до 130 °C, переважно в діапазоні від 90 °C до 110 °C, так що реакція починається відразу після додавання ароматичної сполуки. Через спеціальну систему дозування ароматичної сполуки, наприклад, толуолу або 10 MNT, для реакції нітрування в суміш сірчаної кислоти, азотної кислоти та води вона вводиться дозовано і дрібно розподіляється. Як альтернатива чистому MNT як окремому ізомеру або як суміші ізомерів тут також може бути використаний неочищений MNT з моніторингування, який містить частку DNT. При адіабатичному нітруванні потім в адіабатичному реакторі відбувається практично повна конверсія наявної в суміші азотної кислоти ароматичною сполукою в 15 нітроароматичну сполуку. У разі толуолу тут в результаті реакції одержують переважно MNT у вигляді суміші ізомерів; при використанні MNT – в основному DNT.

Як реактор переважно застосовується трубчастий реактор. Реактори з мішалкою також можна застосовувати за цим винаходом. Але перевага трубчастого реактора в тому, що він 20 займає значно менше місця. Трубчастий реактор переважно монтується модульно і включає в себе статичні елементи для перемішування реакційних середовищ. Кількість статичних змішувальних елементів становить за цим винаходом від 2 до 20. Змішувальні елементи призводять до втрати тиску в реакторі. Робочий тиск на вході в реактор за цим винаходом знаходиться в діапазоні від 1 бар (1×10^5 Па) до 10 бар (1×10^6 Па), переважно в діапазоні від 3 бар (3×10^5 Па) до 6 бар (6×10^5 Па).

25 Для забезпечення повної реакції ароматична сполука подається із стехіометричним надлишком в діапазоні 1-20 %, переважно 3-10 % по відношенню до азотної кислоти. Збільшення профіциту також можливе і не порушить реакцію, але до цього не треба прагнути, оскільки органічні субстанції на наступному етапі знову відокремлюють.

Після конверсії азотної кислоти в адіабатичному реакторі сірчану кислоту і органічну фракцію продукту розділяють. Це переважно робиться з застосуванням різниці густини сірчаної 30 кислоти і одержаної нітроароматичної сполуки, наприклад, суміші толуол-MNT або MNT-DNT. Як сепаратори можуть бути застосовані відомі прості вмістища з внутрішніми елементами або без, або центрифуги. Тиск у сепараторі, згідно з винаходом, становить переважно від 1 бар (1×10^5 Па) до 2 бар (2×10^5 Па). Це запобігає частковому випаровуванню суміші ароматичної сполуки або нітроароматичної сполуки та ускладненню сепарації випаровуванням. Втрата тиску в 35 реакторі відповідає підведеній енергії змішування. Відокремлена органічна фракція потім може окремо або разом з органічними сполуками, одержаними при концентруванні сірчаної кислоти, вводиться в моно- і/або ди-нітрування для подальшого нітрування або, як альтернатива, може бути безпосередньо оброблена.

40 Дивно, що кольорові явища, як це було описано в US 4 650 912 A при надстехіометричному додаванні ароматичної сполуки, в способі за цим винаходом не спостерігаються. Це може бути викликано підвищеною температурою і різним кислотним складом, що виникає через рециркуляцію очищеної реконцентрованої сірчаної кислоти.

Виділена сірчана кислота 2 поглинає енергію реакції адіабатичним способом, і тим самим, 45 згідно з цим винаходом, нагрівається на 10-40 °C. Відпрацьовану кислоту 2 вводять в випарник, який експлуатується переважно при тиску від 30 мбар ($3,0 \times 10^3$ Па) до 500 мбар ($5,0 \times 10^4$ Па), спінують і, тим самим, попередньо концентрують. Подальше концентрування сірчаної кислоти відбувається із застосуванням звичайного відомого обладнання для концентрування сірчаної кислоти, і може бути одно- або багаторівневим залежно від потужності установки.

50 При необхідності також, як відомо, при концентруванні сірчаної кислоти, щоб уникати зберігання нітроароматичних сполук з більш високою точкою плавлення, в систему конденсації може вводиться органічний розчинник. Реконцентрована сірчана кислота 1 повертається до адіабатичного нітрування. Сірчана кислота, яка залишилася, при необхідності, як відомо, далі концентрується і розглядається як реконцентрована сірчана кислота 2 для ди-нітрації. 55 Подальше концентрування проходить під вакуумом 150-30 мбар ($1,5 \times 10^4$ - $3,0 \times 10^3$ Па), переважно від 100 мбар (1×10^4 Па) до 50 мбар (5×10^3 Па), до необхідної кінцевої концентрації 85-98 % H_2SO_4 . Залежно від концентрації сірчаної кислоти, яка використовується в процесі нітрування, може знадобитися відповідна кількість сірчаної кислоти, необхідна для одержання реконцентрованої сірчаної кислоти 2. Зазначені концентрації вибрані тільки як приклади і не 60 призначені для обмеження способу.

Технологічний конденсат з концентрування сірчаної кислоти може бути частково використаний в кислотній промивці. Всі відхідні гази, що утворюються на етапах способу, спрямовуються на поглинання NO_x , і одержані нітрозні гази повертаються у вигляді азотної кислоти. Одержану при цьому азотну кислоту відповідно до цього винаходу змішують з відпрацьованою кислотою 1, і спрямовують для конверсії реакцією адіабатичного нітрування.

Спосіб за цим винаходом забезпечує порівняно з рівнем техніки головну перевагу, яка полягає в тому, що вся азотна кислота реагує і не потребує реконцентрації. У сучасних технологіях, відповідно з DE 10 2006 013 579 B3 і EP 2 295 375 B1, в яких азотна кислота виділяється з відпрацьованої сірчаної кислоти, для цієї відгонки і подальшого концентрування азотної кислоти необхідна енергія. Однак у разі цього винаходу згаданий спосіб не вимагає енергії, навпаки, при адіабатичному технологічному режимі навіть вивільняється енергія реакції, яку використовують для реконцентрації сірчаної кислоти. Також відповідно до винайденого способу не потрібні колони для відгонки, завдяки чому для монтажу пристрою для здійснення цього способу необхідні будівлі можуть бути побудовані значно нижчими і, отже, вартість інвестицій відповідно знижується.

Іншим предметом наданого винаходу є пристрій для здійснення способу за цим винаходом.

Пристрій складається зі змішувача, в якому змішуються відпрацьовані кислоти з нітрування, вторинна розбавлена азотна кислота з абсорбції нітрозних газів в ході процесу

і кислотна промивна вода від кислотного промивання нітроароматичних сполук. Крім того, пристрій включає в себе щонайменше один теплообмінник для попереднього нагрівання одержаної суміші, призначеної для оброблення за винайденим способом, насос, за допомогою якого зазначену суміш змішують із сірчаною кислотою, зокрема з реконцентрованою сірчаною кислотою відповідно способу за цим винаходом і який може створити тиск, необхідний на вході в реактор. Крім того, пристрій включає в себе інжекторний блок, в якому ароматична сполука дозовано потрапляє в суміш через форсунки і дрібно розподіляється. Пристрій також включає в себе модульно змонтований трубчастий реактор з 2-20 статичними змішувачами, в яких відбувається нітрування ароматичної сполуки, а також сепаратор, який підключений до трубчастого реактора і в якому суміш, що виходить з трубчастого реактора, поділяється на органічну фракцію і кислотну фракцію. Крім того, пристрій за цим винаходом включає в себе флеш-випарник і концентрувальний блок з теплообмінником з непрямым нагріванням і з'єднаний з ним випарник з конденсацією вторинного пара і вакуумний агрегат.

У рамках наданого винаходу перевага віддається тому, щоб додатково було включене однорівневе або багаторівневе концентрування сірчаної кислоти, де буде далі концентруватися залишкова сірчана кислота, що не підлягає адіабатичному нітруванню.

На Фіг. 2 показана схематично конструкція пристрою відповідно до цього винаходу для здійснення способу, наданого винаходом. Заявлений в цьому винаході пристрій складається зі змішувача M1, в якому змішуються відпрацьована кислота з нітрування, відновлена азотна кислота з абсорбції NO_x і кисла промивна вода з промивання нітроароматичних сполук. Як змішувач M1 може бути застосований простий резервуар без внутрішніх елементів. Як альтернатива може бути застосований також бак зі змішувачем або обладнання зі статичними змішувачами.

Суміш потім нагрівають в теплообміннику W1, переважно шляхом непрямого нагрівання із застосуванням реконцентрованої сірчаної кислоти 2 від концентрування сірчаної кислоти і попередньо опосередковано нагрівають парою теплообмінника W2. За бажанням може бути застосований тільки один з двох нагрівачів. Розігріту суміш подають з боку всмоктування насосу P1 разом з реконцентрованою сірчаною кислотою з флешингу F1 і з концентратору K1. Насос P1 змішує обидва потоки і створює необхідний тиск рідини на вході в реактор.

Суміш пропускають через інжекторний вузол I1, в якому в суміш подають нітровану ароматичну сполуку, і дрібно розподіляють через сопла. Реакційна суміш потім протікає через трубчастий реактор R1. Він влаштований модульно, і складається з деталей трубопроводу різної довжини. Між деталями трубопроводу відповідно до винаходу встановлено від 2 до 20 статичних змішувачів, призначених для відповідного повторного змішування реакційної суміші. Після реактора R1 слідує сепаратор S1, в якому органічна фракція відокремлюється від кислотної фракції. Одержану фракцію сірчаної кислоти потім відправляють у флеш-випарник F1, що працює під вакуумом. Відносне розташування сепаратора S1 до F1 вибирається так, щоб при заданому вакуумі кислотна фракція внаслідок різниці в тиску самостійно переходила від S1 до F1. Тут із сірчаної кислоти спонтанно випаровуються через миттєве випаровування вода, органічні компоненти і HNO_2 , що містяться в сірчаній кислоті відповідно до розчинності доти, доки вони не охолодяться до температури кипіння відповідно до заданого вакууму. Послідовним або альтернативним підключенням до флеш-випарника здійснюється непряме

нагрівання сірчаної кислоти і концентрування до бажаної концентрації реконцентрованої сірчаної кислоти 1 із застосуванням концентрувального блока K1, який в комбінації з F1 складається тільки з одного відповідного теплообмінника з непрямим нагріванням. У разі окремого концентрування після F1 K1 складається з теплообмінника з непрямим нагріванням і з'єднаного з ним випарника. Необхідну для адіабатичного нітрування частину реконцентрованої сірчаної кислоти з флеш-випарника і концентрувального блока F1+K1 спрямовують в бік всмоктування насоса P1. Одержані при випаровуванні в F1+K1 суміші водяної пари будуть конденсовані або окремо, або разом з сумішами з подальшого концентрування сірчаної кислоти (технологічний конденсат). Інертні гази виводяться через вакуумний блок. Як вакуумний блок переважно використовується вакуумний насос з непрямим охолодженням, оскільки як охолодження шляхом безпосередньої подачі води, так і застосування парових вакуумних випромінювачів збільшить загальну кількість стічних вод.

Решта сірчаної кислоти, яка не підлягає адіабатичному нітруванню, потрапляє в приєднаний концентратор сірчаної кислоти. У ньому відомим способом кислоту піддають одно- або багаторівневному концентруванню під вакуумом. Як вакуумний блок також переважно використовується один вакуумний насос (або декілька, залежно від продуктивності) з непрямим охолодженням, оскільки як охолодження шляхом безпосередньої подачі води, так і застосування вакуумних випромінювачів з використанням пари, збільшать загальну кількість стічних вод. Якщо F1+K1 і концентратор сірчаної кислоти працюють при однаковому вакуумі, може також використовуватися загальний вакуумний блок. Всі відхідні гази на кожному етапі способу спрямовуються на поглинання NOx, щоб мати можливість використовувати нітрозні відхідні гази у вигляді азотної кислоти.

Для нагрівання і концентрування кислоти застосовують традиційні типи основних випарників, такі як природні випарники, примусові випарники, горизонтальні випарники тощо. Відповідні методи концентрації сірчаної кислоти досить відомі і не описані тут більш докладно. Як матеріали для реактора R1, сепаратора S1, флеш-випарника F1, випарника при K1 і випарника для концентрування сірчаної кислоти використовують корозійностійкі матеріали, такі як сталь з облицюванням емаллю або фторопластом. Для теплообмінників з паровим нагріванням, таких як W2, нагрівача в K1 і нагрівачів в концентраторі сірчаної кислоти підходять корозійностійкі матеріали, такі як тантал, такі які зазвичай використовують для концентрування сірчаної кислоти. Для кислотних теплообмінників, таких як W1, будуть застосовані матеріали, такі як карбід кремнію або тантал. Як матеріали для трубопроводів, які контактують з гарячою сірчаною кислотою, використовують стійкі до корозії матеріали, такі як сталь з облицюванням емаллю або фторопластом. Для обладнання та апаратів, які контактують з технологічним конденсатом, використовують відповідні нержавіючі сталі.

Нижченаведені приклади ілюструють винахід.

Приклад 1 показує, як окремі потоки мас взаємодіють один з іншим. Окремі масові потоки, звичайно, також можуть варіювати в їх співвідношеннях кількості і складу, залежно від того, з якого процесу приходить потік мас і як відбувається відповідне нітрування, промивання і NOx поглинання. Приклад 1 має більш детально описувати наданий цим винаходом спосіб, але наведені значення не призначені для обмежування способу за цим винаходом. Всі значення % означають масовий відсоток. У процесі нітрування для одержання DNT утворювалося: 9859 кг/год. відпрацьованої кислоти з 71 % H₂SO₄, 0,8 % HNO₃, 1,6 % HNO₂, 0,5 % DNT, 26,1 % H₂O. Крім того, утворювалося 2260 кг/год. промивної води такого складу: 8 % H₂SO₄, 17 % HNO₃, 1 % HNO₂, 1 % DNT, 73 % H₂O. З поглинання NOx поверталось 811 кг/год. азотної кислоти з 55 % HNO₃ і 45 % H₂O. З потоки змішували і нагрівали до 90 °C. Потім у суміш подавали 16086 кг/год. без охолодження реконцентрованої сірчаної кислоти 1 з 75 % H₂SO₄ і 25 % води при температурі приблизно 112 °C, що відповідає температурі кипіння сірчаної кислоти на відповідному етапі реконцентрації при 80 мбар (8,0×10³ Па). В одержану суміш, яка мала потім температуру приблизно 102 °C, впорскували 1462 кг/год. толуолу, і суміш прямувала

в адіабатичний трубчастий реактор. В адіабатичному трубчастому реакторі суміш перемішувалася послідовно статичними змішувачами, щоб одержати тут повноцінну реакцію. У прикладі 1 використовувалося 10 елементів змішування. При виході з адіабатичного реактора одержували суміш з 63,14 % H₂SO₄, 0,59 % HNO₂, 6,45 % MNT, 0,24 % DNT, 0,44 % толуолу і 29,1 % H₂O. HNO₃ прореагувала і, якщо взагалі залишилася, то тільки в слідових кількостях. Температура реакційної суміші збільшувалася через виділену реакційну енергію і адіабатичну реакцію приблизно до 130 °C. Реакційну суміш подавали в сепаратор. На поверхні органічну фракцію відокремлювали і відводили. Потім фракцію сірчаної кислоти подавали в випарник при 80 мбар (8×10³ Па), і в результаті випаровування води відповідним чином попередньо концентрували. Потім кислоту концентрували при 80 мбар (8×10³ Па) до 75 % H₂SO₄ шляхом

непрямого нагрівання відповідно до відомих сучасних методів концентрування сірчаної кислоти. При концентруванні сірчаної кислоти розчинені органічні сполуки, а також HNO_2 , що містився в ній, разом з водою випарювалися із сірчаної кислоти. Пари конденсувалися, а органічну фракцію відокремлювали з одержаної водної фракції відомими методами. Щоб уникнути відкладень DNT в конденсатну систему додавали відомий розчинник, тут – це MNT. Сірчану кислоту, що залишалася та не була повернена у реакцію адіабатичного нітрування, під вакуумом 80 мбар (8×10^3 Па) шляхом непрямого нагрівання з парою відповідно до відомих сучасних методів концентрування сірчаної кислоти додатково концентрували до 93 % H_2SO_4 .

Потім цю реконцентровану сірчану кислоту 2 охолоджували, причому частина енергії, як описано вище, використовувалася для попереднього нагрівання вхідної суміші, а також для процесу ди-нітрування.

Приклад 2 також має показати, як окремі потоки маси взаємодіють один з іншим. Тут використовується MNT замість толуолу як ароматична сполука для конверсії азотної кислоти. У процесі нітрування для одержання DNT утворювалося 24951 кг/год. відпрацьованої кислоти такого складу: 72 % H_2SO_4 , 1 % HNO_3 , 1,3 % HNO_2 , 0,6 % DNT, 25,1 % H_2O . Крім того одержували 51650 кг/год. води для промивання такого складу: 6 % H_2SO_4 , 15 % HNO_3 , 1 % HNO_2 , 1 % DNT, 77 % H_2O . З поглинання NO_x відновлювали 1598 кг/год. азотної кислоти з 55 % HNO_3 і 45 % H_2O . З потоки змішували і нагрівали до температури 85 °C. Потім до суміші додавали 50033 кг/год. не охолодженої реконцентрованої сірчаної кислоти 1 з 74 % H_2SO_4 і 26 % води з температурою приблизно 114 °C, що відповідає температурі кипіння сірчаної кислоти на етапі реконцентрування при 100 мбар (1×10^4 Па). В одержану суміш, яка потім мала температуру приблизно 102,6 °C, впорскували 3630 кг/год. толуолу, і суміш прямувала в адіабатичний трубчастий реактор. В адіабатичному трубчастому реакторі тривало перемішування послідовними статичними змішувачами для досягнення повної реакції.

У прикладі було застосовано 15 елементів змішування. На виході з адіабатичного реактора одержували суміш 63,78 % H_2SO_4 , 0,44 % HNO_2 , 0,25 % MNT, 6,82 % DNT і 28,71 % H_2O . HNO_3 прореагувала і, якщо взагалі залишилася, то тільки в слідових кількостях. Температура реакційної суміші змінилася через виділену енергію реакції та адіабатичну реакцію і збільшилася до приблизно 125 °C. Реакційну суміш подавали у сепаратор. На поверхні органічну фракцію відокремлювали і відводили. Потім фракцію сірчаної кислоти подавали в випарник при 100 мбар (1×10^4 Па), і в результаті випаровування води відповідним чином попередньо концентрували. Потім кислоту продовжували концентрувати при 100 мбар (1×10^4 Па) до 74 % H_2SO_4 шляхом непрямого нагрівання, наприклад, парою, відповідно відомим сучасним методам концентрування сірчаної кислоти. Сірчану кислоту, яка не була повернена у реакцію адіабатичного нітрування, додатково концентрували до 94 % H_2SO_4 під вакуумом 50 мбар (5×10^3 Па) через непрямий нагрівач з парою за відомими сучасними методами концентрування сірчаної кислоти.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб оброблення відходів, що утворюються при нітруванні ароматичних сполук, в якому присутню азотну кислоту вводять в реакцію з ароматичними сполуками в адіабатичних умовах, який **відрізняється** тим, що:

а) надають щонайменше один компонент потоку відходів, вибраний з нітрувальної суміші, утвореної при зазначеному нітруванні, кислої промивної води, утвореної при обробленні ароматичних сполук, і розбавленої азотної кислоти, утвореної при обробленні відхідних газів, які утворюються при зазначеному нітруванні,

б) згаданий щонайменше один компонент потоку відходів змішують з концентрованою сірчаною кислотою,

с) до отриманої суміші вводять ароматичну сполуку із стехіометричним надлишком відносно азотної кислоти,

д) проводять адіабатичну реакцію одержаної реакційної суміші в адіабатичному реакторі,

е) одержану органічну фракцію відділяють від фракції, яка містить сірчану кислоту, в сепараторі,

ф) фракцію, яка містить сірчану кислоту, концентрують у вакуумі, з одержанням реконцентрованої сірчаної кислоти, і

г) щонайменше частину реконцентрованої сірчаної кислоти з етапу ф) спрямовують на етап б) для її використання на цьому етапі як концентрованої сірчаної кислоти.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що на етапі а) надають змішаними щонайменше два зі згаданих компонентів потоку відходів, переважно всі ці компоненти.

3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що додатково згаданий щонайменше один

компонент потоку відходів на етапі b) попередньо нагрівають перед додаванням реконцентрованої сірчаної кислоти.

4. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що попереднє нагрівання регулюють так, щоб температура після додавання реконцентрованої сірчаної кислоти знаходилася в діапазоні від 70 до 130 °С, а переважно в діапазоні від 90 до 110 °С.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що кількість і концентрацію реконцентрованої сірчаної кислоти вибирають так, що на етапі b) виходить суміш з вмістом сірчаної кислоти від 60 до 70 % (мас.) H_2SO_4 і вмістом азотної кислоти від 1 до 5 % (мас.) HNO_3 .

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що ароматичну сполуку на етапі c) додають із стехіометричним надлишком в діапазоні 1-20 % (мас.), переважно 3-10 % (мас.), відносно азотної кислоти.

7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, який **відрізняється** тим, що робочий тиск на вході в адіабатичний реактор знаходиться в діапазоні від 1 бар ($1 \cdot 10^5$ Па) до 10 бар ($1 \cdot 10^6$ Па), переважно в діапазоні від 3 бар ($3 \cdot 10^5$ Па) до 6 бар ($6 \cdot 10^5$ Па).

8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що робочий тиск у сепараторі становить від 1 бар ($1 \cdot 10^5$ Па) до 2 бар ($2 \cdot 10^5$ Па).

9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що на етапі d) температура реакційної суміші в адіабатичному реакторі в результаті адіабатичної реакції збільшується на 10-40 °С.

10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, який **відрізняється** тим, що фракцію, яка містить сірчану кислоту, концентрують у вакуумі при тиску від 30 мбар ($3,0 \cdot 10^3$ Па) до 500 мбар ($5,0 \cdot 10^4$ Па).

11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, який **відрізняється** тим, що частину реконцентрованої сірчаної кислоти з етапу f), яку не спрямовують на етап b), додатково концентрують у вакуумі від 150 мбар ($1,5 \cdot 10^4$ Па) до 30 мбар ($3,0 \cdot 10^3$ Па), переважно від 100 мбар ($1 \cdot 10^4$ Па) до 50 мбар ($5,0 \cdot 10^3$ Па), до кінцевої концентрації 85-98 % H_2SO_4 .

12. Пристрій для здійснення способу за будь-яким з пп. 3-11, який включає: змішувач для приймання утвореної при нітруванні ароматичних сполук нітрувальної суміші, кислої промивної води, утвореної при оброблянні ароматичних сполук, і розбавленої азотної кислоти, утвореної при оброблянні відхідних газів, які утворюються в процесі нітрування, для змішування цих компонентів та видачі одержаної суміші;

щонайменше один теплообмінник для попереднього нагрівання суміші, утвореної змішувачем, для одержання підігрітої суміші;

насос для змішування отримуваної з теплообмінника підігрітої суміші з першою реконцентрованою сірчаною кислотою і одержання на вході адіабатичного реактора необхідного тиску;

інжекторний блок з одним або більше соплами, розташований нижче за потоком від згаданого насоса, для введення до утвореної суміші, що надходить від згаданого насоса, ароматичної сполуки, яку нітрують, через згадані сопла і її рівномірного розподілення;

модульний трубчастий адіабатичний реактор з 2-20 статичними змішувачами, виконаний з можливістю приймання підігрітої суміші з сірчаною кислотою та ароматичною сполукою, яку нітрують;

встановлений нижче за потоком від модульного трубчастого адіабатичного реактора сепаратор для відділення одержаної органічної фракції від фракції, яка містить сірчану кислоту;

а також, нижче за потоком від сепаратора, флеш-випарник і концентрувальний блок для концентрування сірчаної кислоти, який включає теплообмінник з непрямым нагріванням і з'єднаний з ним випарник, з яким з'єднані блок конденсації пари і вакуумний блок, при цьому концентрувальний блок для концентрування сірчаної кислоти виконаний з можливістю утворення реконцентрованої сірчаної кислоти для використання як зазначеної першої реконцентрованої сірчаної кислоти.

13. Пристрій за п. 12, який **відрізняється** тим, що він додатково включає в себе додатковий одностадійний або багатостадійний концентратор сірчаної кислоти, розташований нижче за потоком від згаданого концентрувального блока для концентрування сірчаної кислоти, для додаткової концентрації тієї частини реконцентрованої сірчаної кислоти з зазначеного концентрувального блока, яку не використовують як зазначену першу реконцентровану сірчану кислоту.

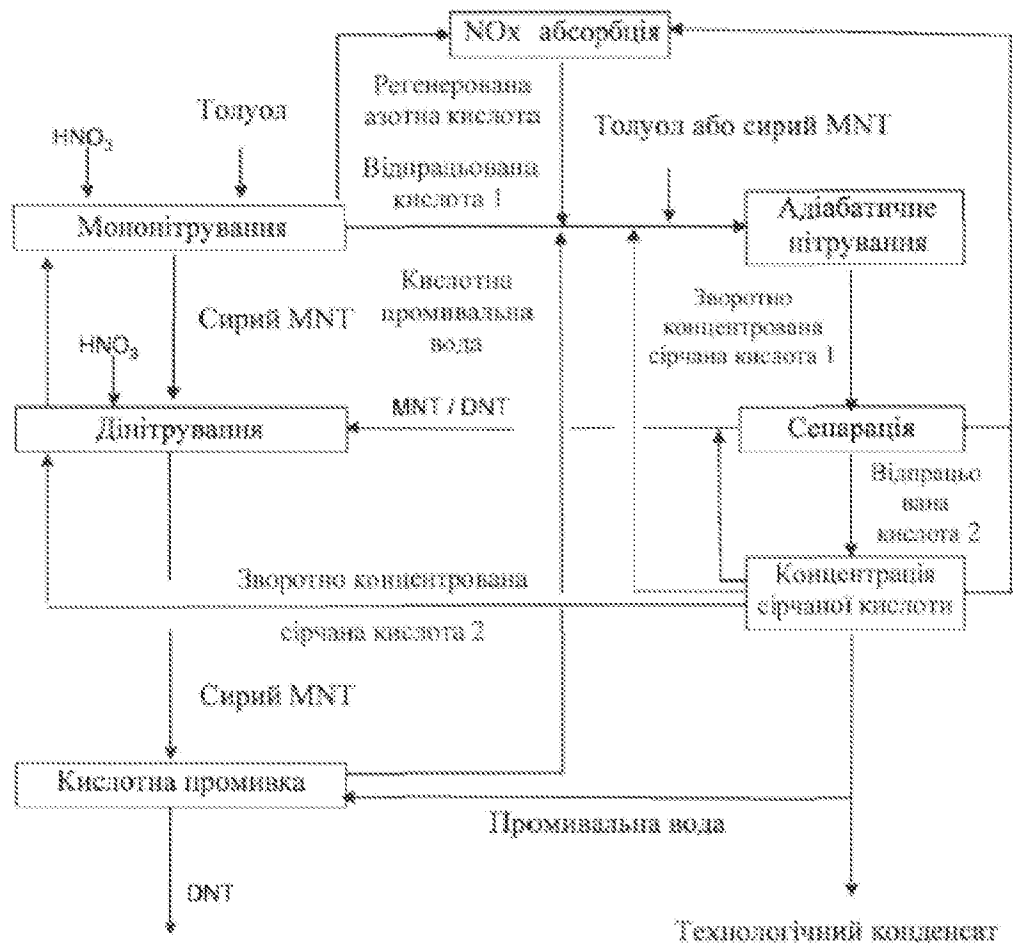


Fig. 1

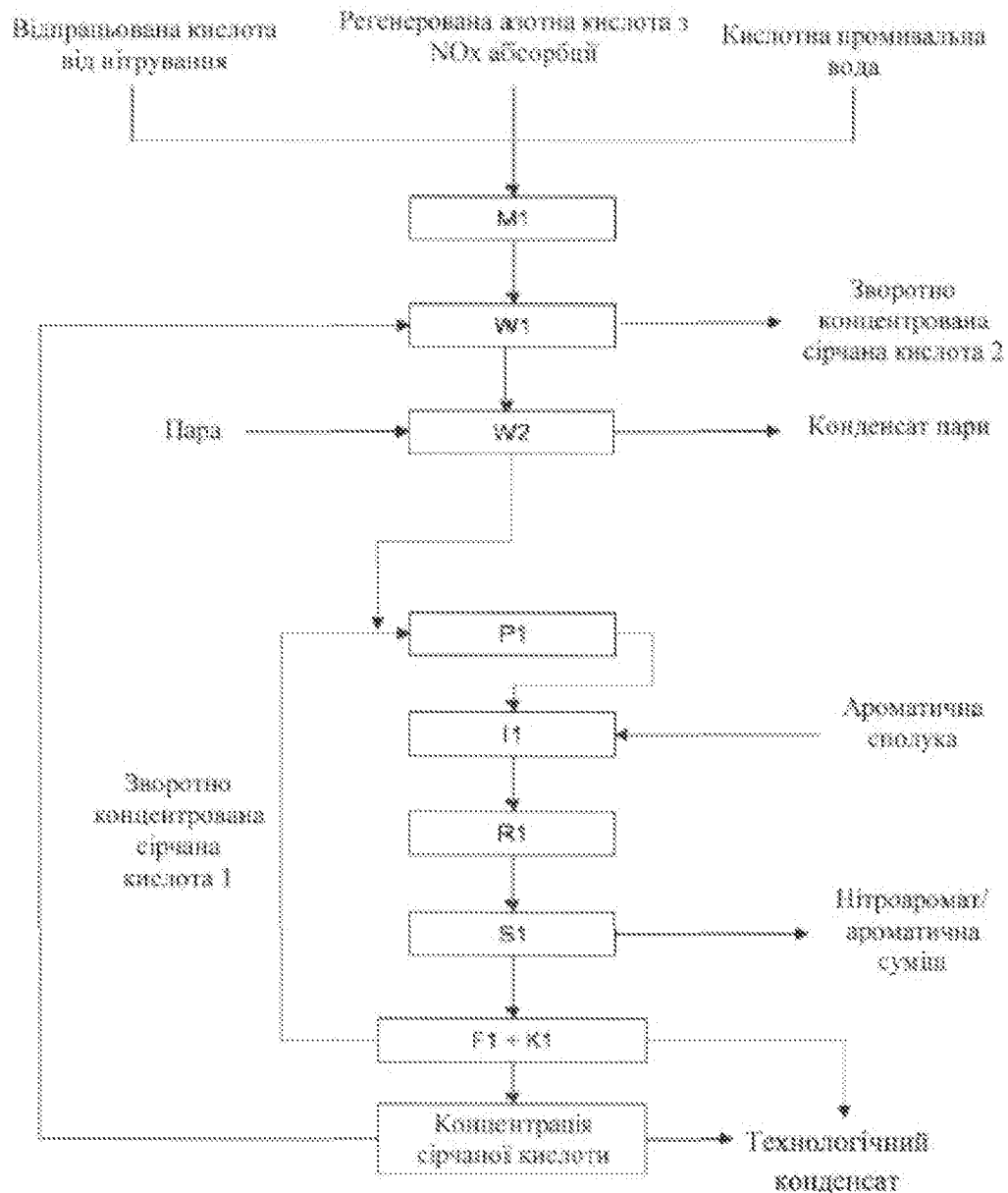


Fig. 2