



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.³: C 01 B 21/46

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



FASCICULE DU BREVET A5

11

625 489

21 Numéro de la demande: 14644/77

22 Date de dépôt: 30.11.1977

30 Priorité(s): 30.12.1976 FR 76 39523

24 Brevet délivré le: 30.09.1981

45 Fascicule du brevet
publié le: 30.09.1981

73 Titulaire(s):
Société Nationale des Poudres et Explosifs, Paris
4e (FR)

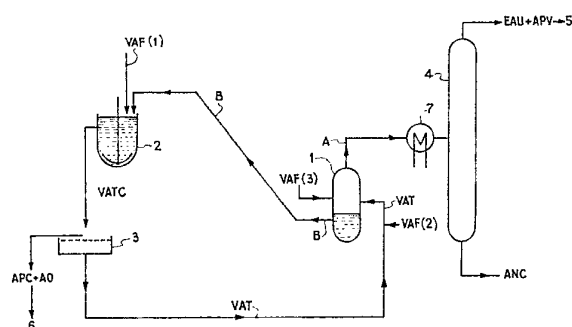
72 Inventeur(s):
Louise Molard, Avignon (FR)
Jean-Marcel Lambert, Sorgues (FR)
Thierry Jacques Maes, Entraigues sur Sorgues
(FR)

74 Mandataire:
Micheli & Cie, ingénieurs-conseils, Genève

54 Procédé pour la récupération, l'épuration et la concentration en continu de l'acide nitrique présent dans un mélange acide résiduel provenant de la fabrication des dérivés nitrés des phénols.

57 Dans un dispositif d'évaporation (1), où règne une pression comprise entre 50 et 760 mm Hg et une température de 50 à 120°C, on traite un mélange acide résiduel provenant de la fabrication des dérivés nitrés des phénols et un mélange acide prétraité et recyclé. Des vapeurs émises et des liqueurs non évaporées, on récupère dans un dispositif de rectification (2) de l'acide nitrique purifié et concentré, un acide carboxylique, de l'acide picrique et de l'acide oxalique, tous ces produits sous forme commercialisable.

Ce procédé trouve son application plus particulièrement à la rentabilisation du traitement des effluents des unités de production des dérivés nitrés des alkyl-phénols, notamment du dinitro-4,6 O-t-butyl-phénol, l'acide carboxylique formé et récupéré étant alors l'acide pivalique.



1. Procédé pour la récupération, l'épuration et la concentration en continu de l'acide nitrique présent dans un mélange acide résiduel provenant de la fabrication des dérivés nitrés des phénols et contenant de l'acide picrique et de l'acide oxalique, caractérisé en ce que, dans un dispositif d'évaporation, on évapore en continu le mélange acide résiduel et un mélange acide prétraité et recyclé, à une température comprise entre 50 et 120°, sous une pression de 50 à 760 mm de mercure, en ce qu'on soumet les vapeurs émises à une rectification pour séparer, d'une part, de l'acide nitrique purifié et concentré et, d'autre part, un mélange hétéroazéotropique d'eau et d'acide carboxylique, et en ce que, simultanément, les liqueurs non évaporées sont maintenues à une température sensiblement égale à la température d'évaporation et sont envoyées dans un dispositif de cristallisation en continu, à une température inférieure à la température d'évaporation, puis en ce qu'on extrait un mélange acide prétraité, après séparation de l'acide picrique et de l'acide oxalique, et qu'on recycle ce mélange prétraité dans le dispositif d'évaporation, ledit mélange résiduel pouvant être également introduit directement dans le dispositif de cristallisation.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ensemble de l'installation fonctionne à une pression inférieure à la pression atmosphérique.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'acide carboxylique est l'acide pivalique.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le mélange acide prétraité extrait du dispositif de cristallisation est séparé par filtration continue de l'acide oxalique et de l'acide picrique qu'il contient, et en ce que, parallèlement, l'acide oxalique est isolé de l'acide picrique par lavage de ce dernier à l'eau.

5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les vapeurs extraites du dispositif d'évaporation sont rectifiées de manière à fournir de l'acide nitrique d'une part, un mélange hétéroazéotropique d'eau et d'acide pivalique d'autre part, et en ce que ce dernier est traité par décantation, puis par strippage.

La présente invention concerne un procédé pour la récupération, l'épuration et la concentration en continu de l'acide nitrique présent dans un mélange acide résiduel provenant de la fabrication des dérivés nitrés des phénols et contenant notamment de l'acide picrique et de l'acide oxalique. Le mélange acide résiduel sera désigné dans la description qui suit par les termes vieux acides frais (VAF).

Lorsque les dérivés nitrés des alkylphénols sont obtenus par nitration directe des phénols au moyen d'acide nitrique relativement dilué (60% en poids d' HNO_3), ces dérivés sont récupérés par filtration d'une liqueur mère constituée d'acide nitrique dilué à 30%, renfermant en solution de nombreuses impuretés.

On a déjà proposé des procédés pour purifier le résidu acide issu de la fabrication, par exemple, des alkyl-2-dinitro-4,6 phénols. Ainsi, dans le brevet roumain No 50171 («Chemical Abstracts» 23, 96224Z de 1968), on trouve décrit un procédé permettant de transformer tous les résidus, contenus dans les vieux acides nitriques, en acide picrique. Ce procédé, qui aboutit à l'épuisement de tout l'acide nitrique disponible, implique l'utilisation de quantités considérables d'acide sulfurique concentré ou d'oléum sulfurique et s'accompagne d'émissions de vapeurs nitreuses, substituant ainsi au problème de pollution des eaux posé par le rejet desdits vieux acides un problème de pollution atmosphérique.

Le but de cette invention consiste à fournir un procédé continu de traitement des vieux acides provenant de la fabrication des dérivés nitrés des alkylphénols, par exemple du dinitro-4,6 t-butyl-2-phénol, permettant de récupérer la totalité de l'acide nitrique sous forme pure et relativement concentrée (au-dessus de 50% en poids)

et de transformer simultanément toutes les impuretés en trois produits purs, l'acide picrique, l'acide oxalique et un acide carboxylique, et ce sans recourir à l'usage d'agents chimiques de déshydratation.

Le but est atteint par le procédé objet de la présente invention, qui est caractérisé en ce que, dans un dispositif d'évaporation, on évapore en continu le mélange acide résiduel et un mélange acide prétraité et recyclé, à une température comprise entre 50 et 120°, sous une pression de 50 à 760 mm de mercure, et qu'on soumet les vapeurs émises à une rectification pour séparer, d'une part, de l'acide nitrique purifié et concentré et, d'autre part, un mélange hétéroazéotropique d'eau et d'acide carboxylique, et en ce que, simultanément, les liqueurs non évaporées sont maintenues à une température sensiblement égale à la température d'évaporation et sont envoyées dans un dispositif de cristallisation en continu, à une température inférieure à la température d'évaporation, puis en ce qu'on extrait un mélange acide prétraité, après séparation de l'acide picrique et de l'acide oxalique, et qu'on recycle ce mélange prétraité dans le dispositif d'évaporation, ledit mélange résiduel pouvant être également introduit directement dans le dispositif de cristallisation.

Le procédé selon l'invention sera mieux compris à l'aide de la description qui va suivre, dans laquelle il sera fait référence à la figure unique annexée.

Dans un dispositif d'évaporation 1, on introduit en continu de vieux acides prétraités VAT, c'est-à-dire des acides constitués d'un mélange de vieux acides frais VAF et d'acides ayant déjà subi un passage dans l'installation. On fait régner dans le dispositif d'évaporation 1 une dépression comprise entre 50 et 760 mm de mercure et une température correspondante comprise entre 50 et 120°C. On extrait ainsi en continu des vapeurs A et une liqueur B. Les vapeurs A sont constituées d'eau, d'acide nitrique et d'acide carboxylique, qui peuvent être séparées d'une manière connue en soi. La liqueur B est constituée essentiellement d'acide picrique, d'acide oxalique et d'eau.

La liqueur B est introduite dans un dispositif de cristallisation 2 où règne une température inférieure à 30°C. On extrait en continu du dispositif 2 de vieux acides prétraités, fortement chargés d'acides picrique et oxalique cristallisés VATC, qui passent dans un dispositif de séparation 3 où l'on extrait une phase solide cristallisée, constituée d'acide picrique APC et d'acide oxalique AO et une phase liquide VAT déjà mentionnée.

Le rôle du dispositif d'évaporation 1 est double. Il permet de transformer les impuretés contenues à l'origine dans les vieux acides frais de départ VAF et présentes encore dans les vieux acides prétraités VAT, en composés utiles de trois sortes seulement: acide picrique, acide oxalique et acide carboxylique dont la chaîne alkyle est la même que celle portée par le dérivé de nitroalkylphénol de départ (par exemple l'acide pivalique, dans le cas du dinitro-4,6 o-t-butylphénol). Le dispositif 1 permet ensuite de séparer, d'un côté, l'acide carboxylique, une partie de l'eau et de l'acide nitrique sous forme de mélange de vapeurs A et, de l'autre côté, l'acide oxalique, l'acide picrique, le reste de l'eau et l'acide nitrique, sous forme de solution aqueuse B.

Il est important de noter que le rôle de ce dispositif n'est pas comparable au rôle joué par le dispositif de déshydratation à température variable, décrit dans le brevet français No 1343097, qui ne permet pas de transformer les constituants de la charge qui l'alimente, qui est limité aux acides dicarboxyliques et qui implique, enfin, l'extraction d'une masse fondue, ce qui le rend inapplicable pour résoudre le problème posé du fait de la présence d'acide picrique.

Les fluides gazeux A peuvent être maintenus ou non à la température ou au vide de l'évaporateur. On peut ainsi, par exemple, maintenir au moins la dépression existante du fait que le traitement de séparation ultérieure du fluide A s'accommode avantageusement de cet état. En effet le fluide A, constitué de vapeur d'eau, d'acide nitrique et d'acide carboxylique est facilement séparable dans une colonne de rectification 4, conduisant à la

production d'acide nitrique pur relativement concentré ANC et de mélange hétéroazéotropique d'eau et d'acide carboxylique APV. Une telle colonne 4 peut fonctionner avantageusement à une pression comparable à celle qui règne dans le dispositif d'évaporation 1 et pour une température d'alimentation, de préférence en phase vapeur, du même ordre que celle dudit dispositif d'évaporation 1. Le rendement en acide nitrique est supérieur à 90% et le titre de ce dernier supérieur à 50% en poids.

Les fluides B, constitués essentiellement d'une solution nitrique aqueuse d'acides picrique et oxalique, sont avantageusement ramenés à la pression atmosphérique dès leur sortie du dispositif d'évaporation. Par contre, il est indispensable de les maintenir à la température à laquelle ils sortent du dispositif d'évaporation 1, pour éviter la précipitation des acides dans les canalisations: un refroidissement des fluides B se traduirait, en effet, par une diminution de la solubilité desdits acides.

Le dispositif de cristallisation 2 reçoit les fluides B à la température sensiblement égale à celle qui règne dans le dispositif d'évaporation 1. Pour que la précipitation des acides picrique et oxalique adienne dans de bonnes conditions, il a été trouvé que la température dans le dispositif 2 devait être inférieure à 30°C environ, ce qui nécessite de refroidir ledit dispositif. La pression régnant dans le dispositif 2 est de préférence inférieure à la pression atmosphérique, de manière que, commodément, l'ensemble de l'unité de traitement se trouve ainsi sous dépression, mais il est aussi possible d'y faire régner la pression atmosphérique.

Le dispositif de séparation 3 doit permettre de séparer la phase liquide de la phase solide cristallisée. Commodément, on utilisera un dispositif de filtration par dépression.

La phase solide cristallisée APC + AO extraite du dispositif 3, constituée d'acide picrique et d'acide oxalique, peut être facilement traitée dans une installation 6 de type connu en soi, par exemple, dans laquelle on sépare l'acide picrique de l'acide oxalique grâce à la différence importante de solubilité dans l'eau de chacun de ces acides, notamment dans l'eau chaude. Les acides obtenus sont très purs (pureté > 98%).

Le mélange extrait en tête du dispositif de rectification 4 comprend essentiellement de l'eau et de l'acide carboxylique. Ce mélange, dont il est possible et souhaitable d'éliminer l'acide nitrique (moins de 0,5%) forme généralement un hétéroazéotrope. Ce dernier est traité de manière connue, par exemple par décantation, puis par strippage (non représentés sur la figure), la décantation ayant lieu à une température adéquate facilement déterminée par l'homme de l'art (vers 40°C pour l'acide pivalique), la phase la plus riche en eau étant réintroduite, en partie, en tête du dispositif 4 s'il s'agit d'une colonne et, en partie, introduite dans une colonne de strippage pour concentration de l'acide carboxylique présent dans cette phase, avant sa réintroduction dans ledit dispositif de décantation. La phase la plus riche en acide carboxylique donne un acide dont la pureté autorise la commercialisation, après une légère dessiccation.

Quant aux vieux acides frais VAF, ils peuvent être introduits en différents points de l'installation: dans le dispositif de cristallisation VAF (1), après le dispositif de filtration VAF (2), ou dans le dispositif d'évaporation VAF (3). On donne la préférence à un ou plusieurs de ces modes d'introduction, en fonction, notamment, de la température desdits VAF, en application des principes classiques du génie chimique. Ainsi, l'introduction des VAF à température ambiante dans le dispositif de cristallisation favorise cette dernière.

Il est bien entendu que le procédé peut, suivant le dérivé nitré d'alkylphénols qu'on a à traiter, nécessiter l'utilisation de dispositifs ou d'agents auxiliaires simples et évidents, selon l'importance des résidus à traiter: par exemple l'adjonction d'agents antimousses dans les VAT.

Il est, par ailleurs, tout à fait surprenant que le procédé selon l'invention permette d'atteindre les résultats suivants: à la fois concentration et purification de l'acide nitrique, et transformation et valorisation de toutes les impuretés à l'état d'acides oxalique,

picrique et carboxylique purs. On aurait pu penser a priori que la dégradation desdites impuretés conduirait, du fait de leur variété, soit à un plus grand nombre de sous-produits difficiles à séparer et à purifier, donc non valorisables, soit à un nombre restreint de sous-produits, mais au prix d'une émission d'importantes quantités d'incondensables riches en vapeurs nitreuses. On aurait pu, enfin, également penser que la séparation de l'acide oxalique et de l'acide picrique s'effectuant à partir d'une solution comprenant les vieux acides frais chargés d'impuretés, on obtiendrait des produits cristallisés impurs.

Dans l'installation permettant de mettre en œuvre le procédé qui vient d'être décrit, le dispositif d'évaporation 1 est, par exemple, un évaporateur du type thermosiphon, le dispositif de cristallisation 2 est, par exemple, un cristalliseur agité à double enveloppe avec soutirage continu, le dispositif de séparation 3 est avantageusement un filtre à bande, permettant simultanément la séparation ultérieure de l'acide oxalique de l'acide picrique par lavage continu, le dispositif 4, enfin, est une colonne de rectification.

Enfin, on peut également introduire un échangeur de chaleur 7 entre l'évaporateur 1 et la colonne 4, de manière que la charge d'alimentation de cette dernière soit en phase vapeur (ce qui est préférable) ou en phase liquide.

L'invention est applicable, notamment, à la purification et à la concentration des acides nitriques provenant de la fabrication des dérivés nitrés des alkylphénols, notamment des alkyl-2 dinitro-4,6 phénols et plus particulièrement du dinitro-4,6 t-butyl-2-phénol. Il convient seulement, pour que l'invention soit applicable à un dérivé nitré d'un alkylphénol, que l'acide carboxylique formé possède un point d'ébullition inférieur à celui de l'acide nitrique, pour la pression de fonctionnement de l'évaporateur.

Dans l'exemple suivant, on a appliqué l'invention aux vieux acides obtenus dans la fabrication du dinitro-4,6 o-t-butylphénol. Il est bien entendu que cet exemple ne saurait limiter en rien la portée de l'invention qui est applicable avec succès à de nombreux dérivés.

Exemple:

Les vieux acides issus des fabrications de dinitro-4,6 o-t-butylphénol contiennent en solution, notamment, les impuretés suivantes:

acides picrique et pivalique,
dinitro-4,6 o-t-butylphénol,
dinitro-4,6 phénol, et
polyphénols nitrés.

La proportion relative de ces impuretés entre elles est assez variable, mais leur somme est comprise entre 3 et 7% du poids total de l'acide nitrique qui titre quant à lui de 27 à 32% d'HNO₃ pur.

On connaît la toxicité des phénols en général, ainsi que leur faible dégradabilité. Par conséquent, le rejet des VAF étant impossible, on procédait, avant l'invention, à une décantation en bassins, suivie d'une incinération des résidus.

On a introduit dans un cristalliseur à double enveloppe, placé à la pression atmosphérique et à 29°C, à raison de 1 t/h, de vieux acides ayant les compositions précédentes (densité 1,2 environ).

Dans l'évaporateur 1, qui était du type thermosiphon, on a fait régner une pression de 150 mm de mercure et une température de 80°C.

Le débit de vieux acides prétraités VAT introduits dans l'évaporateur 1 était de 1,48 t/h. On extrayait 0,98 t/h de vapeurs A et 0,5 t/h de liqueurs B à 80°C.

Les vapeurs A étaient traitées dans une colonne de rectification fonctionnant sous pression atmosphérique, avec une température de bouilleur de 120°C.

On a extrait 528 kg/h d'acide nitrique à 55% et 40 kg/h d'acide pivalique, densité 0,9 à 3,2% d'eau, grâce à une colonne de strippage fonctionnant sous pression atmosphérique avec injection de 160 kg/h de vapeur d'eau.

Les effluents étaient constitués d'eau directement rejetable, après refroidissement, à raison de 0,56 t/h.

L'acide picrique (13 kg/h) et l'acide oxalique (10 kg/h) étaient récupérés sur filtre à bande, et séparés sur la bande par lavage continu à l'eau à 60 °C (50 kg/h). L'acide oxalique avait une pureté

de 98% (impuretés: acide picrique 0,4%), et l'acide picrique une pureté de 99,6% (impuretés: dinitrophénol 0,12%).

On a utilisé de plus comme agent antimousse du Rhodorsil R 426 de Rhône-Poulenc qui est une huile silicone. Il est introduit
5 dans les VAT à raison de 35 cm³/t de VAT.

