

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3626794号  
(P3626794)

(45) 発行日 平成17年3月9日(2005.3.9)

(24) 登録日 平成16年12月10日(2004.12.10)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C07C 205/06

C07C 201/08

F I

C O 7 C 205/06

C O 7 C 201/08

請求項の数 1 (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平7-222790                  (22) 出願日 平成7年8月9日(1995.8.9)                  (65) 公開番号 特開平8-59563                  (43) 公開日 平成8年3月5日(1996.3.5)                  審査請求日 平成14年5月23日(2002.5.23)                  (31) 優先権主張番号 P4428460.8                  (32) 優先日 平成6年8月11日(1994.8.11)                  (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)</p>	<p>(73) 特許権者 591063187                  バイエル アクチエンゲゼルシャフト                  ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (番地なし)                  D-51368 Leverkusen, Germany                  (74) 代理人 100061815                  弁理士 矢野 敏雄                  (74) 代理人 100094798                  弁理士 山崎 利臣                  (74) 代理人 100099483                  弁理士 久野 琢也                  (74) 代理人 100114890                  弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト                  最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 ニトロ芳香族化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 芳香族化合物を、

- 1) a) 約 60 ~ 約 90 重量%の硫酸、
- b) 約 1 ~ 約 20 重量%の硝酸、及び
- c) 少なくとも 5 重量%の水

を含む約 80 ~ 約 100 重量%の無機物質、並びに

- 2) a) 約 70 ~ 100 重量%のニトロ化芳香族化合物、及び
- b) 0 ~ 約 30 重量%のニトロ化反応の副生成物

を含む 0 ~ 約 20 重量%の有機物質 から成るニトロ化酸と、硝酸対芳香族化合物のモル比が約 0.8 : 1 ~ 約 2.5 : 1 であるような量で反応器中で反応させること、

B) 少なくとも 80 の温度で反応器から反応混合物を取り出すこと、

C) B) からの混合物を上側有機生成物相及び下側酸相に分離すること、

D) C) において分離された有機生成物相からニトロ芳香族化合物を回収すること、

E) C) において分離された酸相をフラッシュ蒸発によって処理して、少なくとも 5 重量%の水を除去すること、

F) E) において発生した蒸気を真空中で冷却剤としての水のジェット噴霧中に導入し蒸気を凝縮させて、冷却剤としての水、凝縮した蒸気及び懸濁した有機化合物を含む凝縮液を生成させること、

G) F) において生成された凝縮液の第一部分を循環しそして冷却すること、

H) F)において生成された凝縮液の第二部分に相分離を施して、その中に存在する水及び有機化合物を除去すること、並びに

I) H)において除去された水及び有機化合物を再使用することから成る、ニトロ芳香族化合物の連続的製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ニトロ化酸による芳香族化合物のニトロ化によるニトロ芳香族化合物の連続的製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ニトロ芳香族化合物は、プラスチック前駆体、染料、植物保護剤、医薬品及び爆発物のための中間生成物である。

ニトロ芳香族化合物は、芳香族出発化合物を硝酸と反応させることによって得られる(ウルマンズ、工業化学事典、第4版、17巻、383頁)。このような方法においては硫酸を補助剤として使用する。ニトロ化反応における二次生成物として水が生成し、そして硫酸を希釈する。このようにして得られる希硫酸は、それを元の濃度で前記方法中に再導入することができるように濃縮しなければならない。

濃縮プロセスは、常圧下でポーリング-プリンケ(Pauling-Plinke)プロセスによって実施することができる(ボードンブレナー、フォンプレッセン、フォルミューラ、Dechema-Monogr. 86(1980)、197頁)。このプロセスにおいては、濃縮すべき酸を、分溜カラムを通して沸騰濃硫酸を含む加熱されたタンク反応器中に導入する。

もう一つの既知のプロセスにおいては、減圧下で真空中で実施される1以上の段階で硫酸を濃縮する(ヴィナツェル、キーヒラー、Chem. Technol. Vol. 2, Anorg. Technol.、第4版、(1982)、70~72頁)。

【0003】

この真空プロセスの一つの特定の実施態様は、しばしば断熱ニトロ化方法の後で実施される。この実施態様においては、反応器から出て来る濃縮すべき熱い硫酸を直接真空に曝し、そして水を塔頂から追い出す。濃縮された酸は塔底に集まる。

これらの濃縮プロセスの各々に共通の一つの特徴は、硫酸中に溶けた有機化合物の水と一緒に蒸留である。それ故、これらの有機化合物は水と共に凝縮される。スチームの凝縮点よりも高い温度で固化する有機化合物は、固体凝集状態に変わり、そしてその結果コンデンサーの伝熱表面を覆いそして不活性化する。これは、例えば、ジニトロトルエンの製造からの廃酸の濃縮において起こる。この場合には、優勢な(prevaling)圧力条件下で水を凝縮させるために、冷却水(好ましくは20以下の温度の)を使用する。しかしながら、ジニトロトルエン異性体混合物は、僅かに約55の温度で固化する。凝縮した有機化合物による伝熱表面の被覆は時間を定めた循環熱交換器を使用することによって回避することができることが文献から知られている。循環熱交換器は交互に使用され、作用しない相の間に(例えば、溶融によって)清掃される。しかしながら、伝熱表面はなおプロセスの間に被覆され、その結果熱の通過は妨害される。循環熱交換器のもう一つの欠点は、熱交換器を頻繁に交互しなければならないことである。

【0004】

もう一つの既知のプロセスにおいては、有機化合物を溶媒中に溶かしそしてそれらを液体に保持するために、蒸気中に適切な溶媒を噴霧する。このプロセスの欠点は、安全上の理由又は品質上の理由のために、適切な溶媒がしばしば利用可能ではなく又はプロセスにおいて許容することができないことである。かくして、ドイツ特許出願公開明細書第2,309,719号中で開示されたプロセスにおいては、例えば、ジニトロトルエンが晶出するのを防止するために、ジニトロトルエンの製造からの消費された硫酸の濃縮における蒸気流れの中にモノニトロトルエンを導入する。しかしながら、この場合には、モノニト

10

20

30

40

50

トルエンを中間生成物として含む2段階方法によってジニトロトルエンが製造され、その結果使用するモノニトロトルエンがその場で入手できるので、これが可能であるに過ぎない。例えば、欧州特許出願公開明細書第0,066,202号中で述べられたように単一の段階でジニトロトルエンが製造される場合には、中間生成物としてモノニトロトルエンは得られず、その結果蒸気流れ中に噴霧されるモノニトロトルエンは持ち込まなければならない。

凝縮させるべき蒸気を冷却媒体と直接接触させること、即ち、例えば冷たい液体中で噴霧することによって蒸気を凝結させることは、良く知られた工業的プロセスである（混合又は噴射（injection）コンデンサー、R.A.バウク、H.A.ミューラー、「化学工学の化学的基本操作」、第5版、VEBライプツィヒ1962、447頁参照）  
。この技術は、凝縮温度よりも上の点で固化する有機化合物が存在する場合には問題がある。高い固化速度のために、無定形の粘着性の堆積物が生成し、そしてパイプライン及び部品の閉塞並びに熱交換器における壁被覆の生成を導く。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ニトロ化方法からの硫酸の濃縮の間に発生する蒸気が効果的に凝縮される、ニトロ芳香族化合物を製造するための方法を提供することである。

本発明の目的はまた、伝熱表面の上の被覆の生成が回避される、ニトロ芳香族化合物を製造するための方法を提供することである。

本発明のもう一つの目的は、生成される堆積物を溶かすために溶媒を使用することが必要ではない、ニトロ芳香族化合物の製造方法を提供することである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

これらの目的及び当業者には明らかであろうその他の目的は、芳香族化合物をニトロ化酸と連続的に反応させ、反応混合物を有機相及び酸相に分離し、そして有機相から所望のニトロ芳香族生成物を回収することによって達成される。酸相にはフラッシュ蒸発を施して、その中に存在する水の少なくとも5重量%を除去する。このようなフラッシュ蒸発の間に発生した蒸気を冷却剤のジェット噴霧中に導入し、それらの蒸気を凝縮させそして冷却剤、凝縮した蒸気及び懸濁した有機化合物を含む凝縮液を生成させる。この凝縮液の一部に相分離を施して、水及び有機化合物を除去する。次に、除去された水及び有機化合物は再使用することができる。

#### 【0007】

本発明は、ニトロ芳香族化合物の連続的製造方法に関する。この方法においては、芳香族化合物を、約60～約90重量%（無機物質の総重量を基にして）の硫酸、約1～約20重量%（無機物質の総重量を基にして）の硝酸、及び少なくとも5重量%（無機物質の総重量を基にして）の水を含む約80～約100重量%（総ニトロ化酸を基にして）の無機物質、並びに約70～100重量%（有機物質の総重量を基にして）のニトロ化芳香族化合物、及び0～約30重量%（有機物質の総重量を基にして）のニトロ化反応の副生成物を含む0～約20重量%（総ニトロ化酸を基にして）の有機物質から成るニトロ化酸を使用して反応器中で反応させる。芳香族化合物及びニトロ化酸は、硝酸対芳香族化合物のモル比が約0.8:1～約2.5:1（ニトロ化方法の関数として確立される）であるような量で使用する。反応混合物は、その中でニトロ化反応が実施された反応器を少なくとも80の温度で去り、そして上側生成物相及び下側酸相に分離される。生成物相を後処理して所望のニトロ芳香族生成物を回収する。フラッシュ蒸発によって、必要に応じて同時に熱を加えて、有機化合物を含む酸相から少なくとも5重量%の水を除去する。フラッシュ蒸発の後で、このような蒸発の間に発生した蒸気を真空中で冷却剤、好ましくは水のジェット噴霧中に直接導入し、その結果蒸気を凝縮させる。凝縮液は、冷却剤、凝縮した蒸気及び懸濁した有機化合物から成る。この凝縮液の一部を循環しそして冷却する。凝縮液の残りに相分離を施す。除去された水を調整しそして除去された有機化合物を再使用する。

## 【 0 0 0 8 】

好ましい実施態様においては、相分離を施す予定の冷却剤、凝縮した蒸気及び懸濁した有機化合物から成る凝縮液を、相分離を施す前に、有機化合物が液体の形で存在するような程度まで加熱する。これは、液/液相分離を使用することを可能にする。

しかしながら、有機化合物はまた、残りの凝縮液から固体の形で除去することもできる。トルエン、ベンゼン、クロロベンゼン及びキシレンが、本発明に従ってニトロ化されるべき芳香族化合物として好ましく使用される。

本発明の方法においては、芳香族化合物はモノニトロ化又はジニトロ化される。

極端に望ましくない固化及び結晶化条件にも拘わらず、有機化合物は、本発明の方法における蒸気の凝縮の間に何ら粘着性の堆積物を生成しない。その代わりに、それらは、閉塞又は被覆を導かない安定な懸濁液を与える細かな堅い結晶を生成させる。

10

## 【 0 0 0 9 】

このようにして本発明を説明してきたが、以下の実施例をその例示であるとして与える。この実施例中で与えられるすべてのパーセントは、重量パーセントである。この実施例において本発明の方法を実施するために使用される装置を、図面中に図式的に図示する。

## 【 0 0 1 0 】

## 【 発明の実施の形態 】

3段階ジェットチューブ反応器1中で、5.1 kg/h (55.0モル/h)のトルエン(図中では流れAとして示す)及び12.4 kg/h (118.1モル/h)の60%硝酸(図中では流れBとして示す)を、酸濃縮段階3からの209 kg/hの廃酸(図中では流れCとして示す)と反応させた。160の温度で反応器1を去る反応混合物に分離器2中で相分離を施した。9.6 kg/hのジニトロトルエン(図中では流れDとして示す)が生成物として得られた。酸相(216 kg/hの80重量%硫酸)を、50 mbarの圧力下で酸濃縮器3中で82.8重量%まで濃縮した。濃縮された廃酸(流れC)を130の温度で反応器に戻した。

20

## 【 0 0 1 1 】

100リットルの体積を有するコンデンサー4においては、6.6 kg/hのスチーム及び0.4 kg/hのジニトロトルエンから成る熱い(130)の蒸気を、50 mbarのシステム圧力下で固体コーンノズルのジェット噴霧中で連続的に凝縮させた。冷却水入り口温度は25であった。ジニトロトルエンは、水の中に懸濁した結晶性固体の形で集積した。5の温度の上昇が起きた。コンデンサー4から取り出した冷却水/凝縮液混合物を熱交換器5において部分的に冷却し、そして冷却媒体としてコンデンサー4に戻した。この回路においては1 m<sup>3</sup>/hの体積流量が確立された。残りの混合物を6.89 kg/hの割合で熱交換器中で60まで加熱した。次に、重力分離器6中で有機相Fを水性相Eから分離した(液/液相分離)。ノズル中に閉塞はなくそしてパイプ及び部品中に堆積物はなかった。また、伝熱表面の上にも何ら被覆が形成されなかった。

30

## 【 0 0 1 2 】

本発明を例示の目的のために上述において詳細に説明してきたけれども、このような詳細は単にその目的のためだけであること、そして本発明の特許請求の範囲によって限定して良い以外は本発明の精神及び範囲から逸脱することなく当業者が本発明において変更を加えることができることが理解されるものとする。

40

本発明の主なる特徴及び態様は以下の通りである。

## 【 0 0 1 3 】

1. A) 芳香族化合物を、
  - 1) a) 約60~約90重量%の硫酸、
  - b) 約1~約20重量%の硝酸、及び
  - c) 少なくとも5重量%の水
 を含む約80~約100重量%の無機物質、並びに
- 2) a) 約70~100重量%のニトロ化芳香族化合物、及び
- b) 0~約30重量%のニトロ化反応の副生成物

50

を含む 0 ~ 約 20 重量% の有機物質

から成るニトロ化酸と、硝酸対芳香族化合物のモル比が約 0.8 : 1 ~ 約 2.5 : 1 であるような量で反応器中で反応させること、

B) 少なくとも 80 の温度で反応器から反応混合物を取り出すこと、

C) B) からの混合物を上側有機生成物相及び下側酸相に分離すること、

D) C) において分離された有機生成物相からニトロ芳香族化合物を回収すること、

E) C) において分離された酸相をフラッシュ蒸発によって処理して、少なくとも 5 重量% の水を除去すること、

F) E) において発生した蒸気を真空中で冷却剤のジェット噴霧中に導入し蒸気を凝縮させて、冷却剤、凝縮した蒸気及び懸濁した有機化合物を含む凝縮液を生成させること、

10

G) F) において生成された凝縮液の第一部分を循環しそして冷却すること、

H) F) において生成された凝縮液の第二部分に相分離を施して、その中に存在する水及び有機化合物を除去すること、並びに

I) H) において除去された水及び有機化合物を再使用すること

から成る、ニトロ芳香族化合物の連続的製造方法。

【0014】

2. ステップ E) のフラッシュ蒸発の間に熱を加える、上記 1 記載の方法。

3. F) において生成された凝縮液の第二部分を、ステップ H) における相分離に先立って、有機化合物が液体の形で存在するような程度まで加熱する、上記 1 記載の方法。

4. ニトロ化されるべき芳香族化合物がトルエン、ベンゼン、クロロベンゼン及びキシレンから選ばれる、上記 1 記載の方法。

20

5. ニトロ化されるべき芳香族化合物がトルエンである、上記 1 記載の方法。

【図面の簡単な説明】

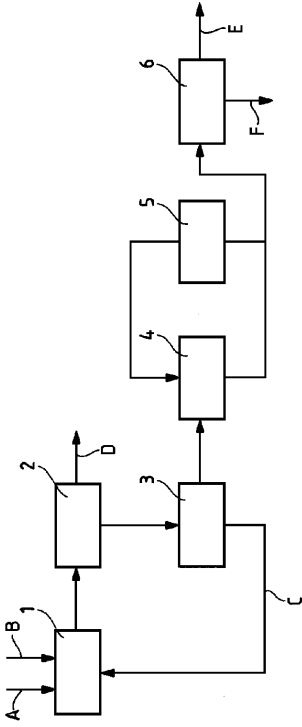
【図 1】本発明の方法を実施するために使用される装置を図式的に図示する。

【符号の説明】

- 1 反応器
- 2 分離器
- 3 酸濃縮器
- 4 コンデンサー
- 5 熱交換器
- 6 重力分離器

30

【 図 1 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 ウーヴェ・クリングラー  
ドイツ連邦共和国デー4 1 5 3 9 ドルマーゲン、ポメルナレー 1 8
- (72)発明者 トーマス・シーブ  
ドイツ連邦共和国デー5 1 5 0 3 レスラート、ホフヌングスタラー・シュトラッセ 4 1
- (72)発明者 ゲルハルト・ヴィーヒエルス  
ドイツ連邦共和国デー5 1 3 8 1 レーフエルクーゼン、アウフ・デム・ブルハ 3 3
- (72)発明者 ユルゲン・ツイーママン  
アメリカ合衆国カリフォルニア州9 4 5 9 8 ウォールナット・クリーク、クリークモア・コート  
6 0 8

審査官 星野 紹英

- (56)参考文献 特開平07 - 309814 (JP, A)  
特開昭60 - 204749 (JP, A)  
特開昭52 - 102234 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C07C201/00  
C07C205/00