



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0063644  
(43) 공개일자 2017년06월08일

- |   |   |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C07C 201/08 (2006.01) B01D 53/00 (2006.01)<br/>C07C 201/16 (2006.01) C07C 205/06 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C07C 201/08 (2013.01)<br/>B01D 53/002 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7008570</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2015년09월29일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년03월29일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/072397</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/050759<br/>국제공개일자 2016년04월07일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>14187532.8 2014년10월02일<br/>유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>코베스트로 도이칠란트 아게<br/>독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60</p> <p>(72) 발명자<br/>크나우프, 토마스<br/>독일 41542 도르마겐 발그하이머 스트라쎄 89<br/>뮌니크, 위르겐<br/>독일 41564 카르스트 도르트문더 스트라쎄 27<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>양영준, 안철균</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 디니트로톨루엔의 연속적 제조 방법에서의 배기 가스 정화

(57) 요약

본 발명은 a) 톨루엔을 질산과 황산의 혼합물로 니트로화시키고 후속적으로 니트로화 동안에 형성된 황산-함유 수성 상을 분리하여 조 디니트로톨루엔을 수득하는 단계, b) 조 디니트로톨루엔을 중성 및/또는 알칼리성 세척수를 이용하여 수 세척으로 세척하고, 여기서 마지막 세척에서 사용된 세척수를 분리한 후에 디니트로톨루엔 외에도 적어도 물을 함유하는 예비-정화된 디니트로톨루엔을 수득하는 단계, c) 예비-정화된 디니트로톨루엔으로부터 물을 분리하는 단계, d) 단계 a), b) 및/또는 c)로부터 폐수를 수집하는 단계, e) 임의로 단계 d)로부터의 수집된 폐수를 톨루엔을 이용하여 추출하고 이와 같이 하여 수득된 유기 상을 단계 a)로 복귀시키는 단계, f) 톨루엔 스트리퍼에서, 단계 d)로부터의 수집된 폐수 또는, 임의적 단계 e)가 수행되는 경우, 단계 e)로부터의 추출된 폐수로부터 톨루엔을 제거하여, 톨루엔-함유 배기 가스 흐름을 수득하는 단계, g) 단계 a), b), c), d), e) 또는 f)로부터의 적어도 하나의 배기 가스 흐름을 배기 가스 응축기에 공급하고 상기 배기 가스 응축기에서 적어도 하나의 배기 가스 흐름에 함유된 톨루엔을 제거하는 단계를 포함하고, 여기서 h) 단계 g)에서 톨루엔의 응축 제거 후에 형성된 배기 가스 흐름을 열적 배기 공기 정화에 공급하고, 여기서 질소가, 배기 가스 응축기에 공급될 배기 가스 흐름 또는 배기 가스 응축기를 떠나는 배기 가스 흐름에 첨가되고, 여기서 바람직하게는 적어도 0.1 vol%, 특히 바람직하게는 적어도 0.5 vol%의 배기 가스 흐름 중 질소 농도가 설정되는 것인 추가의 단계를 포함하는, 디니트로톨루엔의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

**C07C 201/16** (2013.01)

**C07C 205/06** (2013.01)

**B01D 2257/7027** (2013.01)

(72) 발명자

**로렌츠, 볼프강**

독일 41540 도르마겐 지크스트라쎄 17

**페네만, 베른트**

독일 51467 베르기쉬 글라드바흐 리스트스트라쎄 1

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- a) 톨루엔을 질산과 황산의 혼합물로 니트로화시키고 후속적으로 니트로화 동안에 형성된 황산-함유 수성 상을 분리하여 조 디니트로톨루엔을 수득하는 단계,
- b) 조 디니트로톨루엔을 중성 및/또는 알칼리성 세척수를 이용하여 수 세척으로 세척하고, 여기서 마지막 세척에서 사용된 세척수를 분리한 후에 디니트로톨루엔뿐만 아니라 적어도 물을 포함하는 예비정제된 디니트로톨루엔을 수득하는 단계,
- c) 예비정제된 디니트로톨루엔으로부터 물을 분리하는 단계,
- d) 단계 a), b) 및/또는 c)로부터 폐수를 수집하는 단계,
- e) 임의로 단계 d)로부터의 수집된 폐수를 톨루엔을 이용하여 추출하고 이와 같이 하여 수득된 유기 상을 단계 a)로 재순환시키는 단계,
- f) 톨루엔 스트리퍼에서, 단계 d)로부터의 수집된 폐수 또는, 임의적 단계 e)가 수행되는 경우, 단계 e)로부터의 추출된 폐수로부터 톨루엔을 제거하여, 톨루엔-함유 오프가스 스트림을 수득하는 단계,
- g) 단계 a), b), c), d), e) 또는 f)로부터의 적어도 하나의 오프가스 스트림을 오프가스 응축기에 공급하고 이러한 오프가스 응축기에서 적어도 하나의 오프가스 스트림에 존재하는 톨루엔을 제거하는 단계를 포함하고,
- h) 단계 g)에서 톨루엔의 응축-제거 후에 발생한 오프가스 스트림을 열적 배기 공기 정제에 공급하고, 여기서 질소가, 오프가스 응축기에 공급될 오프가스 스트림 또는 오프가스 응축기를 떠나는 오프가스 스트림에 첨가되고, 여기서 바람직하게는 적어도 0.1 vol%, 특히 바람직하게는 적어도 0.5 vol%의 오프가스 스트림 중 질소 농도가 확립되는 것인 추가의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 디니트로톨루엔의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 단계 g)에서 단계 f)로부터의 오프가스 스트림을 오프가스 응축기에 공급하고, 단계 a), b) 및 c) 및 또한 임의로 d) 및 임의로 e)로부터의 모든 오프가스 스트림을 합하고, 오프가스 응축기에 공급될 단계 g)로부터의 오프가스 스트림 또는 오프가스 응축기를 떠나는 오프가스 스트림에 공급하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 a)에서의 톨루엔의 니트로화를, 제1 단계에서 조 모노니트로톨루엔을 수득하고 이를 제2 단계에서 조 디니트로톨루엔으로 전환시키는 연속적 2-단계 공정으로 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서의 조 디니트로톨루엔의 세척을 초기에 중성, 이어서 알칼리성 및 마지막으로 중성 세척수를 사용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서의 분리를 분리기를 포함하는 저장 탱크에서 달성하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 g)에서 오프가스 응축기에서 10 mbar 내지 1200 mbar, 바람직

하계는 100 mbar 내지 1150 mbar 범위의 절대압을 확립하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 g)에서 오프가스 응축기에서 20℃ 내지 75℃, 바람직하게는 25℃ 내지 60℃, 특히 바람직하게는 30℃ 내지 45℃의 온도를 확립하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 g)에서 응축 제거된 톨루엔을 단계 a)에서의 니트로화에 공급하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 오프가스 응축기에 공급될 오프가스 스트림 또는 오프가스 응축기를 떠나는 오프가스 스트림으로부터 질소 산화물을 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서의 분리 후에 황산-함유 수성 상을 정제하고, 임의로 농축시키고/거나, 재순환시키는 것을 특징으로 하는 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은

[0002] a) 톨루엔을 질산과 황산의 혼합물로 니트로화시키고 후속적으로 니트로화 동안에 형성된 황산-함유 수성 상을 분리하여 조(crude) 디니트로톨루엔을 수득하는 단계,

[0003] b) 조 디니트로톨루엔을 중성 및/또는 알칼리성 세척수를 이용하여 수 세척으로 세척하고, 여기서 마지막 세척에서 사용된 세척수를 분리한 후에 디니트로톨루엔뿐만 아니라 적어도 물을 포함하는 예비정제된 디니트로톨루엔을 수득하는 단계,

[0004] c) 예비정제된 디니트로톨루엔으로부터 물을 분리하는 단계,

[0005] d) 단계 a), b) 및/또는 c)로부터 폐수를 수집하는 단계,

[0006] e) 임의로 단계 d)로부터의 수집된 폐수를 톨루엔을 이용하여 추출하고 이와 같이 하여 수득된 유기 상을 단계 a)로 재순환시키는 단계,

[0007] f) 톨루엔 스트리퍼에서, 단계 d)로부터의 수집된 폐수 또는, 임의적 단계 e)가 수행되는 경우, 단계 e)로부터의 추출된 폐수로부터 톨루엔을 제거하여, 톨루엔-함유 오프가스 스트림을 수득하는 단계,

[0008] g) 단계 a), b), c), d), e) 또는 f)로부터의 적어도 하나의 오프가스 스트림을 오프가스 응축기에 공급하고 이러한 오프가스 응축기에서 적어도 하나의 오프가스 스트림에 존재하는 톨루엔을 제거하는 단계

[0009] 를 포함하고, 여기서

[0010] h) 단계 g)에서 톨루엔의 응축 제거 후에 발생한 오프가스 스트림을 열적 배기 공기 정제에 공급하고, 여기서 질소가, 오프가스 응축기에 공급될 오프가스 스트림 또는 오프가스 응축기를 떠나는 오프가스 스트림에 첨가되고, 여기서 바람직하게는 적어도 0.1 vol%, 특히 바람직하게는 적어도 0.5 vol%의 오프가스 스트림 중 질소 농도가 확립되는 것인 추가의 단계

[0011] 를 포함하는, 디니트로톨루엔의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0012] 디니트로톨루엔 (DNT)은, 폴리우레탄의 제조에 있어서의 중요한 전구체인, 대량의 산업적 규모로 제조되는 톨루일렌 디이소시아네이트 (TDI)의 제조에 있어서의 중간체이다.

- [0013] 니트로화 산 (질산과 황산의 혼합물)을 사용하는 톨루엔의 니트로화에 의한 디니트로톨루엔의 제조는 이미 수많은 공보 및 특허 출원의 주제였다 (Ullmanns Enzyklopedie der technischen Chemie, 4th edition, volume 17, page 391 ff, 1979, Verlag Chemie Weinheim / New York). 예를 들어 문헌 (H. Hermann, J. Gebauer, P. Konieczny, "Industrial Nitration of Toluene to Dinitrotoluene" in ACS-Symposium, Series 623, 234-249, 1996, ed. L.F.Albright, R.V.C Carr, R.J. Schmitt)에 기술되어 있는 바와 같이, 산업적 제조는
- [0014] a) 디니트로화 (모노니트로톨루엔 (MNT)의 DNT로의 니트로화)에서 수득되는 반응 혼합물을 상 분리를 통해 분리하고, 이와 같이 하여 수득된 폐산(spent acid)을 질산으로 재농축시키고 이어서 톨루엔과 혼합하고 모노니트로화 (톨루엔의 MNT로의 니트로화)에 공급하고,
- [0015] b) 일단 반응이 수행되면, 모노니트로화로부터의 반응 혼합물을 분리 단계에서 모노니트로톨루엔을 포함하는 유기 상 및 주로 황산 (폐산)을 포함하는 수성 상으로 분리하고,
- [0016] c) b)에서 수득된 모노니트로톨루엔-포함 유기 상을 디니트로화에 공급하고, 거기에서 모노니트로톨루엔을 황산의 존재 하에 질산과 반응시켜 디니트로톨루엔을 제공하도록,
- [0017] 촉매로서 황산의 존재 하에 질산을 사용하여 연속적으로 2단계로 주로 등온적인 방식으로 진행된다.
- [0018] 상업적 사양을 달성하기 위해, 이와 같이 하여 수득된 조 DNT를 전형적으로 하류 단계, 주로 세척에서 처리하여, 용해된 황산 및 질산 함유물 및 또한 반응 단계에서 형성되는 부성분, 예를 들어, 모노-, 디- 및 트리니트로크레졸 (이하에 간단히 니트로크레졸이라고 지칭됨), 피크린산 및 니트로벤조산을 대거 제거한다. 전형적인 상업적 DNT 생성물은, > 98%의 DNT 수율 및 > 99.9%의 톨루엔 전환율로, DNT 생성물 혼합물의 중량을 기준으로 > 98.5 wt%의 DNT 함량, 0.1 wt% 미만의 모노니트로톨루엔, 0.1 wt% 미만의 트리니트로톨루엔 및 0.1 wt% 미만의 다른 부성분을 갖는다. 2,4- 및 2,6-DNT 이성질체의 총합 대 2,3-, 3,4-, 2,5- 및 3,5-DNT 이성질체의 총합의 중량비가 또한 중요하다. 상업적 사양에 따르면, 조 DNT 중 2,4- 및 2,6-DNT 이성질체의 총합의 함량은, 조 DNT의 중량을 기준으로 > 95 wt%이다. 2,4-DNT의 함량은 2,4-DNT 및 2,6-DNT의 중량의 총합을 기준으로 79.0 내지 81.0 wt%인 것이 바람직하다. 따라서, 2,6-DNT의 함량은, 2,4-DNT 및 2,6-DNT의 중량의 총합을 기준으로 19.0 내지 21.0 wt%이다.
- [0019] 조 DNT 외에도, 모노니트로화에서 수득되는 반응 혼합물의 분리 시에, 공정은 제2 대량 흐름으로서 시스템을 떠나는 폐산을 제공한다. 폐산은, 각각의 경우에 폐산의 중량을 기준으로, 전형적으로 70 내지 80 wt%의 황산 함량을 갖고, 전형적으로 > 0.1, 바람직하게는 > 0.2 내지 3.0 wt%의 미전환 질산, 부반응에서 일어나는 산화 공정으로부터의 니트로스, 상 분리에서 분리되지 않은 > 0.2 wt%의 MNT 및 전형적으로 > 16 내지 < 30 wt%의 농도 범위의 물 (공정에서 새로 사용되는 황산과 함께 도입되는 물, 질산에 존재하는 물, 및 톨루엔 및 모노니트로톨루엔의 니트로화 동안에 형성되는 물을 포함함)을 포함한다.
- [0020] EP 1 496 043 A1에는 니트로화 산을 사용하는 톨루엔의 디니트로톨루엔으로의 니트로화 동안에 발생한 수성 폐수의 후처리 공정이 기술되어 있는데, 여기서 디니트로톨루엔 세척으로부터의 산성 및 알칼리성 폐수 및 황산 농축으로부터의 수성 증류물을 합쳐서 (70°C에서 측정된) 5 미만의 pH를 확립한다. 이어서 형성된 수성 상 및 유기 상을 상 분리를 통해 분리한다. 수성 상에 존재하는 유기 성분을 톨루엔을 이용하여 추출하고 이어서 유기 상 성분을 풍부하게 갖는 톨루엔 상을 톨루엔의 니트로화에 공급한다. 기술된 추출은 조 디니트로톨루엔 세척과는 상이한 단계이다. 상기 출원에는 추출로부터의 수성 상을 스팀 스트리핑에 공급할 수 있다고 추가로 개시되어 있다. 수득된 수증기-톨루엔 혼합물을 응축시키고 응축물에 존재하는 톨루엔을 상 분리 후에 니트로화로 재순환시킬 수 있다. 상기 출원에는 니트로화 반응, 세척 및/또는 DNT-물 상 분리에서 사용되는 장치의 기계 공간으로부터의 오프가스 스트림을 응축에 적용하여 톨루엔을 제거하는 것이 개시되어 있지 않다.
- [0021] 니트로화에서 형성된 질소 산화물 ( $\text{NO}_x$ )을, US 5 313 009에 기술되어 있는 바와 같이, 수성 알칼리 금속 수산화물 용액으로 처리할 수 있고 질산나트륨 및 아질산나트륨으로서 세척 제거할 수 있다. 게다가, 니트로화 공정에서 형성되는 이산화탄소가 탄산나트륨으로서 결합된다.
- [0022] US 5 963 878에는  $\text{NO}_x$  가스를 니트로화 시스템의 중점적 영역으로부터 수득하고, 예를 들어, 충전된 베드를 포함하는 장치에서, 비교적 높은 온도 및 압력 하에서 공기 및 물과 접촉시키고, 여기서  $\text{NO}_x$  가스는 물에 의해 흡수되어 약한 질산을 형성하는 것인 공정이 개시되어 있다. 약한 질산은 반응 공정으로 재순환된다. 가스 스크러빙 탭이 산성 모드로 운용될 때, 이산화탄소는  $\text{NO}_x$  가스 스크러빙 탭에서 흡수되지 않는다. 청정한  $\text{NO}_x$ -비함유 배출 가스는 충전된 베드를 포함하는 장치로부터 연도 가스로서 배출된다.

- [0023] 모든 공정에 대해 공통적인 점은 니트로화 설비로부터의 오프가스의 추가의 처리가 제공되지 않는다는 것이다.
- [0024] EP1880989A1에는 수많은 과거의 연구는 조 DNT의 품질을 개선하여 톨루엔 및 질산을 기준으로 하는 수율을 증가시키는 것을 추구했다고 기술되어 있다. 질산을 사용하는 톨루엔의 니트로화를 통해 DNT를 제조하는 모든 공정의 경우에, 공정의 경제적인 실행을 위한 필수 조건은 (예를 들어 EP 155 586 A 및 US 5 275 701 A에 기술되어 있는 바와 같이) 공정 동안에 발생한 폐산이 반응 공정에서 반응 매질로서 재사용될 수 있도록 재처리될 수 있다는 것이다.
- [0025] 그러나, DNT 니트로화 공정의 선택에 영향을 미치는 다른 중요한 인자는 또한 그것의 고유한 안전성, 그것이 운용될 수 있게 하는 견고성, 톨루엔이 디니트로톨루엔으로 전환될 수 있게 하는 선택성 및 정도, 및 톨루엔의 디니트로톨루엔으로의 전환에 필요한 질산의 특정 사용을 포함한다. 현재의 DNT 공정이 모두 DNT를 높은 수율 및 낮은 부산물 함량으로 제조하는 것을 허용하는 성숙도에 이르게 된 것은 이들 발전 덕분이다.
- [0026] 그러나, 톨루엔으로부터 디니트로톨루엔을 제조하기 위한 니트로화 설비의 운용 동안에 디니트로톨루엔 최종 생성물 및 공정과 고유하게 연관되어 있는 부산물, 예컨대 크레졸 및 그것의 분해 생성물 및 또한 모노니트로톨루엔 및 트리니트로톨루엔의 개별 물량은 사용된 톨루엔의 상응하는 양보다 더 적다는 것이 밝혀졌다. 이러한 손실을 위한 출구는 분명히 생태학적 관점에서 바람직하지 못한 제조 설비 오프가스이다. 손실은 또한 경제적 단점과 연관되어 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0027] 그러므로 오프가스를 통한 유기물에 의한 환경 오염을 저감하기 위해 기존 니트로화 기술을 개선할 필요가 있었다. 더욱이, 환경 오염의 저감을 경제적 이점과 연관시켜 이상적으로 수행하는 것이 추구되었다. 특히 오프가스에 비말동반된 톨루엔을 경제적 회수를 위해 보내는 것이 추구되었다.

### 과제의 해결 수단

- [0028] 상기 목적은
- [0029] a) 톨루엔을 질산과 황산의 혼합물로 니트로화시키고 후속적으로 니트로화 동안에 형성된 황산-함유 수성 상을 분리하여 조 디니트로톨루엔을 수득하는 단계,
- [0030] b) 조 디니트로톨루엔을 중성 및/또는 알칼리성 세척수를 이용하여 수 세척으로 세척하고, 여기서 마지막 세척에서 사용된 세척수를 분리한 후에 디니트로톨루엔뿐만 아니라 적어도 물을 포함하는 예비정제된 디니트로톨루엔을 수득하는 단계,
- [0031] c) 예비정제된 디니트로톨루엔으로부터 물을 분리하는 단계,
- [0032] d) 단계 a), b) 및/또는 c)로부터 폐수를 수집하는 단계,
- [0033] e) 임의로 단계 d)로부터의 수집된 폐수를 톨루엔을 이용하여 추출하고 이와 같이 하여 수득된 유기 상을 단계 a)로 재순환시키는 단계,
- [0034] f) 톨루엔 스트리퍼에서, 단계 d)로부터의 수집된 폐수 또는, 임의적 단계 e)가 수행되는 경우, 단계 e)로부터의 추출된 폐수로부터 톨루엔을 제거하여, 톨루엔-함유 오프가스 스트림을 수득하는 단계,
- [0035] g) 단계 a), b), c), d), e) 또는 f)로부터의 적어도 하나의 오프가스 스트림을 오프가스 응축기에 공급하고 이러한 오프가스 응축기에서 적어도 하나의 오프가스 스트림에 존재하는 톨루엔을 제거하는 단계
- [0036] 를 포함하고, 여기서
- [0037] h) 단계 g)에서 톨루엔의 응축 제거 후에 발생한 오프가스 스트림을 열적 배기 공기 정제에 공급하고, 여기서 질소가, 오프가스 응축기에 공급될 오프가스 스트림 또는 오프가스 응축기를 떠나는 오프가스 스트림에 첨가되고, 여기서 바람직하게는 적어도 0.1 vol%, 특히 바람직하게는 적어도 0.5 vol%의 오프가스 스트림 중 질소 농도가 확립되는 것인 추가의 단계
- [0038] 를 포함하는, 디니트로톨루엔의 제조 방법에 의해 달성된다.



### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 본 발명은 단계 a), b), c), d), e) 또는 f)로부터의 오프가스 스트림 또는 복수의 오프가스 스트림을 공급하고 유기 기체상 구성성분을 응축 제거하면 오프가스 스트림 중 유기 화합물의 비율을 저감할 수 있을 뿐만 아니라 톨루엔이 그것에 존재하는 화합물의 큰 부분을 차지하며 응축-제거 및 정제 후에 공정에 다시 공급될 수 있거나 아니면 소각될 수 있다는 인식에 기반을 둔다. 본 발명에 따르면 용어 "오프가스 스트림"은 본 발명에 따른 단계 중 하나에서 각각의 공정 단계의 액체 공정 생성물 위에 있는 기체 공간으로부터 배출되거나 기체상 공정 생성물로서 발생한 가스 스트림을 의미하는 것으로 이해된다. 단계 a)에서의 니트로화는 예를 들어 화학 반응이 일어나는 액체 상을 함유하는 반응기에서 일어날 수 있다. 액체 상은 반응기의 내부 부피를 완전히 채우지 않기 때문에 이러한 액체 상 위에는 기체 공간이 존재한다. 액체 상 및 그것 위의 기체 공간은 마찬가지로 각각의 단계 b)의 장치 (예를 들어 교반 세척 용기), 단계 c)의 장치 (예를 들어 상 분리기) 및 단계 d)의 장치 (예를 들어 저장 탱크) 내에 존재한다. 단계 f)는 본 발명에 따라 오프가스 스트림이라고 지칭되는 톨루엔-보유 스트리핑 가스를 발생시킨다.
- [0040] 단계 g)에서 톨루엔의 제거는 본 발명에 따라 가능한 한 완전히 수행된다. 오프가스 응축기에 공급되는 오프가스 스트림에 존재하는 톨루엔의 양의 10% 이하인, 오프가스 응축기를 떠나는 오프가스 스트림 중 톨루엔의 잔여 함량을 확립하는 것이 바람직하다.
- [0041] 본 발명의 절차는 또한 질소 산화물-함유 톨루엔 오프가스의 취급에서의 공정 및 설비 안전성을 보장한다. 공정은 바람직하게는 연속적으로 운용된다.
- [0042] 가산 요소와 관련하여 본 발명의 문맥에서 단수 표현은 이것이 (예를 들어 표현 "정확히 1개"에 의해) 명확하게 언급될 때에만 숫자 "1개"를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 표현 "응축기"는 (직렬로 또는 병렬로 연결된) 복수의 응축기의 존재를 배제하지 않는다.
- [0043] 본 발명의 문맥에서 비-응축성 기체는 표준 조건에서 기체상 형태를 갖고 대규모 산업에서 통상적인 응축기 (-20℃까지의 온도)에 의해 액화될 수 없는 물질을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 전형적인 예는 질소 산화물 (NO<sub>x</sub>) 및 이산화탄소이다.
- [0044] 본 발명에 따른 단계 h)에서 질소의 첨가는 오프가스 스트림에 존재하는 질소 산화물과 톨루엔의 혼합물이 오프가스 스트림의 주요 온도 및 압력에서 폭발성 혼합물을 형성하는 농도 범위를 벗어나게 하는 효과를 갖는다. 열적 배기 공기 정제에 공급되는, 오프가스 응축기를 떠나는 오프가스 스트림에 질소를 첨가하는 것이 바람직한데, 왜냐하면 응축 전에 오프가스 스트림은 일반적으로 여전히 폭발성 혼합물의 형성을 저지하는 물을 포함하기 때문이다. 질소를 바람직하게는 응축기를 떠난 직후의 오프가스 스트림에 첨가한다.
- [0045] 본 발명에 따른 공정에서, 단계 g)에서 단계 f)로부터의 오프가스 스트림을 오프가스 응축기에 공급하고, 단계 a), b) 및 c) 및 또한 임의로 d) 및 임의로 e)로부터의 모든 오프가스 스트림을 합하고 오프가스 응축기에 공급될 단계 f)로부터의 오프가스 스트림 또는 바람직하게는 오프가스 응축기를 떠나는 오프가스 스트림에 공급하는 것이 바람직하다.
- [0046] 톨루엔의 니트로화를 예를 들어, 제1 단계에서 조 모노니트로톨루엔을 수득하고 제2 단계에서 조 디니트로톨루엔으로 전환시키는 연속적 2-단계 공정에서 그 자체로 공지된 방식으로 달성할 수 있다.
- [0047] 조 디니트로톨루엔의 세척을 중성 세척수, 이어서 알칼리성 세척수 및 마지막으로 중성 세척수의 순서대로 수행할 수 있다. 단계 c)에서의 분리를 예를 들어 분리기를 포함하는 저장 탱크에서 수행할 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따른 공정의 바람직한 실시양태에서 10 mbar 내지 1200 mbar, 바람직하게는 100 mbar 내지 1150 mbar의 범위의 절대압이 단계 g)에서 오프가스 응축기에서 확립된다. 그것과는 무관하게, 20℃ 내지 75℃, 바람직하게는 25℃ 내지 60℃, 특히 바람직하게는 30℃ 내지 45℃의 온도가 단계 g)에서 오프가스 응축기에서 확립될 수 있다. 사용되는 오프가스 응축기는 예를 들어 열 교환기일 수 있다. 오프가스의 온도는 바람직하게는 오프가스 응축기의 바로 상류에서 공급 파이프에서 측정된다. 응축 후의 오프가스의 온도는 예를 들어 10℃ 내지 30℃, 바람직하게는 15℃ 내지 25℃이다.
- [0049] 본 발명에 따른 공정의 문맥에서 사용될 수 있는 오프가스 응축기는 예를 들어 냉각 코일 또는 나선형 관, 이중 관 냉각기 또는 관다발 열 교환기를 포함하는 응축기를 포함한다. 배기 공기 응축기의 제작에 적합한 물질은 예를 들어 유리 및 금속, 예컨대 강, 특히 내식성의 합금화된 강 또는 에나멜 처리된 강이다. 유리는 응축기의

생성물 측에서 형성된 임의의 침착물이 용이하게 감지될 수 있다는 이점을 갖는 반면에, 강은 압력의 측면에서 더 많은 자유도를 제공한다. 사용되는 냉각 매질은 바람직하게는 적합한 온도의 냉각수 스트림이다. 그러나, 예를 들어 열 전달 오일 또는 유기 용매와 같은 다른 열 전달 매질이 마찬가지로 사용될 수 있다. 본질적으로 물, 톨루엔 및 가능하다면 용해된 질소 산화물로 이루어지는, 배기 공기 응축기 내의 오프가스 스트림으로부터 액화된 혼합물은 배출물로서 수집되고 추가의 처리를 위해 보내진다.

[0050] 본 발명에 따른 공정의 유리한 구성에서 단계 g)에서 응축 제거된 톨루엔을 단계 a)에서의 니트로화에 공급할 수 있다. 톨루엔을 니트로화에 공급하기 전에 원한다면 정제에 적용할 수 있다. 톨루엔을 모노니트로화 단계로, 바람직하게는 모노니트로화의 폐수 후처리로 재순환시키는 것이 바람직하다.

[0051] 본 발명에 따른 공정에서 오프가스 응축기에 공급될 오프가스 스트림 또는 바람직하게는 오프가스 응축기를 떠나는 오프가스 스트림으로부터 질소 산화물을 제거할 수 있다. 질소 산화물의 분리를 특히 바람직하게는, 오프가스 응축기를 떠나는 가스 스트림에 질소를 첨가한 후에, 수행한다. 질소 산화물 분리를 예를 들어, US 5,963,878에, 특히 칼럼 2 라인 12 내지 칼럼 3 라인 27에 기술된 바와 같이, NO<sub>x</sub> 흡수제를 사용하여 수행할 수 있다.

[0052] 단계 g)에서 톨루엔의 응축-제거 후에 발생한 오프가스 스트림을 후속적으로 열적 배기 공기 정제에, 예를 들어 소각로에 적용할 수 있다. 오프가스 스트림을, 열적 배기 공기 정제에 공급되기 전에 오프가스 응축기를 통과한 후의 니트로화 공정으로부터의 NO<sub>x</sub>-함유 오프가스와 합칠 수 있다. 이어서 이들 NO<sub>x</sub>-함유 오프가스의 첨가 후에 임의의 질소 산화물 분리를 수행한다. 대안으로서, 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 바와 같이, 질소 산화물을 포함하는 오프가스를 조성에 적합한 열적 배기 공기 정제로 보낼 수 있다.

[0053] 본 발명에 따른 공정의 문맥에서, 추가로, 황산-함유 수성 상을 정제할 수 있고 원한다면 분리 후에 농축시키고/거나 재순환시킬 수 있다.

[0054] 본 발명에 따른 공정의 단계 d)에서, 니트로화, 세척 및/또는 예비정제된 디니트로톨루엔으로부터의 물 분리로부터의 폐수/임의로 수행된 추출에서 수득된 수성 상, 즉 단계 a), b) 및/또는 c)로부터의 폐수를 수집한다. SAC 황산 농축으로부터의 폐수는 마찬가지로 톨루엔을 포함할 수 있기 때문에, 또한 단계 d)에서 이들 폐수를 잔류 폐수와 합칠 수 있다. 후속적으로 톨루엔 스트리퍼에서, 단계 d)로부터의 수집된 폐수, 또는 임의적 단계 e)를 수행한 경우에 단계 e)로부터의 추출된 폐수로부터 스팀 스트리핑을 통해 톨루엔을 제거한다 (단계 f)). 발명의 바람직한 구성에서, 이어서 톨루엔 스트리퍼로부터의 습한 오프가스로부터만, 응축기, 예컨대 관다발 열교환기에서 톨루엔 및 물을 제거한다 (단계 g)). 이어서 이러한 본질적으로 유기물을 갖지 않는 오프가스에 질소를 공급한다 (단계 h)). 후속적으로 이러한 오프가스 스트림을 단계 a), b) 및 c) 및 또한 임의로 d) 및 임의로 e)로부터의 오프가스 스트림과 합하고, 바람직하게는 공정에서 발생한 NO<sub>x</sub> 가스와 함께 소각한다.

[0055] 본 발명은 이후에 상세하게 설명될 것이다. 다양한 실시양태는, 그와 반대되는 내용이 문맥으로부터 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 명백하게 드러나지 않는 한, 원하는 대로 서로 합쳐질 수 있다.

[0056] 본 발명에 따른 공정의 단계 a)를 원칙적으로 톨루엔의 니트로화를 위한 임의의 선행 기술 공정에 따라 수행할 수 있다. 특허대상이 본 개시내용에 포함되는 것인 EP 1 880 989 A1 및 그것에 인용된 문헌에 기술된 바와 같은 공정의 연속적이고 등온적인 2-단계 실행을 통한, 질산과 황산의 혼합물과 톨루엔의 반응이 바람직하다. 니트로화 공정에서의 재사용을 위한, 발생한 황산의 정제 및 농축 (SAC)을 확립된 선행 기술 공정을 통해 수행할 수 있다. 그것을 위한 한 가지 바람직한 공정은 특허대상이 본 개시내용에 포함되는 것인 DE 196 36 191 B4에 기술되어 있다. 특히 농축 단계의 상류에서 발생한 오프가스 스트림은, US 5 963 878에 따른, 질산을 제공하기 위해 질소 산화물을 수득하고 처리하는 절차에 적합하다.

[0057] 본 발명에 따른 공정의 단계 b)에서 개별 세척 단계를 원칙적으로 임의의 원하는 순서대로 수행할 수 있다. 그러나 (1) 중성 세척 - (2) 알칼리성 세척 - (3) 중성 세척의 순서가 바람직하다 (상 분리 후에 제1 세척 단계에서 수득된 폐수는 그것의 세척-제거된 산의 함량 때문에 산성이다. 그러므로 이러한 제1 세척은 때때로 "산성 세척"이라고도 지칭된다). 그러나 모든 다른 고려 가능한 조합이 가능한데, 알칼리 세척이 없는 세척 순서가 그러하다. 따라서 중성 및 알칼리성 DNT 세척 및 바람직하게는 또한 황산 농축으로부터 발생한 폐수 스트림을 바람직하게는 합친다 (단계 d)). 상술된 스트림들을 합친 후에, 유기 상의 분리를 수행한다. 이러한 유기 상은 MNT 및 DNT 및 또한 니트로화의 부산물, 주로 니트로크레졸, 피크린산 및 니트로벤조산으로 이루어진다. 이어서, 형성된 유기 상을 분리하기 위해, 합쳐진 폐수 스트림을 적합한 분리 용기에 보낸다. 단계 b)를 본 개시



내용에 포함된 EP 1 496 043 A1에 기술된 절차에 따라 수행하는 것이 특히 바람직하다. NO<sub>x</sub>-함유 배기 공기가 단계 b)의 장치에서 산성 및 중성 매질에서 발생할 수 있다.

[0058] 정제된 습한 DNT를 중간에 저장 탱크에 저장하고, 단계 c)에서 스며나온 물을 분리기를 사용하여 제거한다. 이러한 분리된 물을 바람직하게는 단계 d)에서 상기에 언급된 수성 스트림과 합친다.

[0059] 지금까지 기술된 공정 단계 a) 내지 d)에서, 기체상 오프가스 스트림이 발생하는데, 이는 각각의 공정 단계의 액체 공정 생성물 위에 있는 기체 공간으로부터 배출된다. 각각의 공정 단계 a), b), c) 또는 d)를, 본 발명에 따른 공정에서의 모든 이들 단계에 대해 바람직한 바와 같이, 공기의 부재 하에서 수행하는 경우에, 기체 공간은 불활성화를 위해 사용되는 각각의 불활성 기체 (바람직하게는 질소)를 포함한다. 그렇지 않다면, 기체 공간은 공기를 포함한다. 모든 경우에 기체 공간은 또한 각각의 액체 공정 생성물의 구성성분을 포함한다. 이는, 개별 공정 단계의 액체 공정 생성물로부터, 액체 상에 대한 제한된 기체 용해도 때문에, 비응축성 기체가 이러한 액체 상으로부터 기체 공간으로 배기되기 때문이다. 게다가 유기 화합물은 증기압에 따라 부분적으로 기체 상으로 전환된다. 개별 오프가스 스트림은 비응축성 기체 (일산화탄소, 이산화탄소, 산소, 질소 산화물, 질소), 톨루엔, 모노니트로톨루엔, 디니트로톨루엔 및 가능하다면 물을 다양한 조성으로 포함한다. 공정 오프가스를 바람직하게는 단계 a)에서 톨루엔의 디니트로톨루엔으로의 니트로화, 상 분리, 황산 정제 및 농축과 관련된 장치로부터, 단계 b)에서 DNT 세척 및 폐수 처리와 관련된 장치 및 용기로부터, 및 또한 단계 c)에서 저장과 관련된 용기 및 탱크로부터, 및 단계 d)에서 폐수 수집과 관련된 용기 및 탱크로부터 뽑아내어, 단계 g)에서 오프가스 응축에 공급하거나 바람직하게는 오프가스 응축을 떠나는 오프가스 스트림에 공급한다. 오프가스 스트림/질소 산화물의 오프가스 스트림의 정제를 선행 기술로부터 공지된 임의의 공정에 따라 수행할 수 있다. US 5,963,878에, 특히 칼럼 2 라인 12 내지 칼럼 3 라인 27에 기술된 바와 같은 NO<sub>x</sub> 흡수제를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 질소 산화물 분리를 단계 g)에 뒤이은 단계 g.1)에서 수행한다. 이는 NO<sub>x</sub> 흡수를 위해 산소를 오프가스 스트림에 도입시킬 때 형성되는 톨루엔/산소 오프가스 혼합물의 폭발 한계를 회피하기 위해 특히 바람직하다.

[0060] 단계 e)로부터의 수집된 폐수를 톨루엔을 이용하여 임의로 추출하는 것을 바람직하게는 EP 1 496 043 A1에 기술된 바와 같이 수행한다.

[0061] 본 발명에 따른 공정의 단계 g)에서 비말동반된 톨루엔을 회수하기 위해 오프가스 스트림을 오프가스 응축기에서 처리한다.

[0062] 단계 g)에서 사용되는 오프가스 응축기 내의 압력은 바람직하게는 톨루엔 및 물이 최적으로 응축 제거될 수 있도록 선택된다. 따라서 본 발명은 특히 또한 단계 g)를 10 mbar 내지 1200 mbar, 바람직하게는 100 mbar 내지 1150 mbar, 특히 바람직하게는 100 mbar 내지 500 mbar의 절대압에서 운용하는 것인 공정에 관한 것이다. 이러한 압력은 바람직하게는 오프가스 응축기 (열 교환기)의 입구에서 측정된다.

[0063] 단계 g)에서 열 교환기로서 운용되는 오프가스 응축기에서 오프가스로부터 톨루엔 및 부분적으로 물을 응축-제거를 통해 제거하고 또한 유기 상으로부터 물을 제거하고 유기 응축물을 적합한 후처리, 예를 들어 단계 b)에서의 폐수 후처리 또는 단계 a)에서의 톨루엔의 모노니트로화에 공급하는 것인 공정이 바람직하다.

[0064] 적합한 장치는 예를 들어 문헌(Reinhard Billet; "Verdampfung und ihre technischen Anwendungen"; Verlag Chemie Weinheim - Deerfield Beach, Florida - Basel; 1981, chapter 4.1.2, pages 208 to 230)에 기술되어 있다.

[0065] 오프가스 응축기를 운용하기 위한 바람직한 실시양태는 하기에 기술된다:

[0066] 단계 f)로부터의 톨루엔 스트리퍼로부터의 오프가스를 열 교환기에서 응축시켜 그것으로부터 톨루엔을 제거한다 (단계 g)). 이어서 이렇게 처리된 오프가스를 질소와 혼합하고, 문헌에 확립된 공정에 의해 임의로 NO<sub>x</sub>가 제거된, SAC로부터의, DNT 반응으로부터의 및 DNT 탱크로부터의 다른 비-톨루엔-함유 오프가스와 합하고 열적 배기 공기 정제 ("TAREX")에서 소각한다 (단계 h)).

[0067] 본 발명은 이하에 실시예를 참조하여 더욱 상세하게 기술된다.

[0068] 실시예

[0069] 실시예 1 (비교 실시예): 미처리 오프가스 (톨루엔 응축기를 사용하지 않음)

- [0070] 습하고 순수한 DNT를 본 발명에 따른 공정의 단계 a) 내지 b)에 따라 초기에 시간당 26 톤의 제조 용량으로 제조하고 단계 c)에서 저장 탱크에서 분리기를 사용하여 이것으로부터 물을 제거한다. 이렇게 하여 순수하고 습한 DNT를 제공한다. 단계 b)로부터 잔류한 69 t/h의 세척수를 스트리핑 칼럼에 보내고 3.5 t/h의 6 bar 스팀에 적용한다. 스트리핑 칼럼으로부터의 저부 배출물은 온수 및 약 0.5 kg/h의 톨루엔으로 이루어지며, 이는 생물학적 후처리로 배출된다. 대기압에서 스트리핑 칼럼의 상부에서의 증기는 물뿐만 아니라 75 kg/h의 톨루엔을 포함하며, 이는 오프가스와 함께 소각된다.
- [0071] 오프가스 스트림의 분석을 기체 크로마토그래피를 통해 수행하였다.
- [0072] 실시예 2 (비교 실시예): 질소의 첨가 없는, 오프가스로부터의 톨루엔의 회수
- [0073] 습하고 순수한 DNT를 본 발명에 따른 공정의 단계 a) 내지 b)에 따라 초기에 시간당 26 톤의 제조 용량으로 제조하고 단계 c)에서 저장 탱크에서 분리기를 사용하여 이것으로부터 물을 제거한다. 이렇게 하여 순수하고 습한 DNT를 제공한다. 단계 b)로부터 잔류한 61℃의 온도를 갖는 69 t의 세척수를 스트리핑 칼럼에 보내고 3.5 t/h의 3.5 bar 스팀에 적용한다 (스팀 스트리핑, 단계 f)). 스트리핑 칼럼으로부터의 저부 배출물은 67℃의 온도를 갖는 69.4 t의 물로 이루어지며, 이는 생물학적 후처리로 배출된다. 2.91 t의 물 및 81 kg/h의 톨루엔을 포함하는 3 t/h의 증기가 65℃의 온도에서 스트리핑 칼럼의 상부에서 250 mbar의 압력에서 발생한다. 이들 증기를 단계 g)에서 오프가스 응축에 공급한다. 제1 응축기에서 2.9 t/h의 물 및 1.9 kg/h의 톨루엔을 응축시킨다. 이어서 잔류한 79.2 kg/h의 톨루엔 및 14 kg/h의 물의 증기상 스트림을 1 bar의 압력에서 스팀 이젝터 (steam ejector)를 통해 제2 응축 단계로 보내서 19℃에서 75 kg/h의 톨루엔 및 잔여 물을 응축시킨다. 4 kg/h의 양의 잔여 톨루엔을 포함하는 잔류 가스 스트림을 열적 배기 공기 정제에서 소각한다.
- [0074] 오프가스 스트림의 분석을 기체 크로마토그래피를 통해 수행하였다.
- [0075] 실시예 3 (발명 실시예): 오프가스로부터의 톨루엔의 회수 및 오프가스 라인의 안전한 운용
- [0076] 습하고 순수한 DNT를 본 발명에 따른 공정의 단계 a) 내지 b)에 따라 초기에 시간당 26 톤의 제조 용량으로 제조하고 단계 c)에서 저장 탱크에서 분리기를 사용하여 이것으로부터 물을 제거한다. 이렇게 하여 순수하고 습한 DNT를 제공한다. 단계 b)로부터 잔류한 61℃의 온도를 갖는 69 t의 세척수를 스트리핑 칼럼에 보내고 3.5 t/h의 3.5 bar 스팀에 적용한다 (스팀 스트리핑, 단계 f)). 스트리핑 칼럼으로부터의 저부 배출물은 67℃의 온도를 갖는 69.4 t의 물로 이루어지며, 이는 생물학적 후처리로 배출된다. 2.91 t의 물 및 81 kg/h의 톨루엔을 포함하는 3 t/h의 증기가 65℃의 온도에서 스트리핑 칼럼의 상부에서 250 mbar의 압력에서 발생한다. 이들 증기는 단계 g)에서 오프가스 응축에 공급된다. 제1 응축기에서 2.9 t/h의 물 및 1.9 kg/h의 톨루엔을 응축시킨다. 이어서 잔류한 79.2 kg/h의 톨루엔 및 14 kg/h의 물의 증기상 스트림을 1 bar의 압력에서 스팀 이젝터를 통해 제2 응축 단계로 보내서 19℃에서 75 kg/h의 톨루엔 및 잔여 물을 응축시킨다. 즉시 제2 응축 단계의 출구에서, 질소의 첨가를 통해 적어도 0.6 vol%의 오프가스 스트림 중 질소 농도를 확립하기에 충분한 양의 질소를 열적 오프가스 정제로 공급될 오프가스 라인에 계량 투입한다 (단계 h)). 이렇게 비폭발성으로 된, 4 kg/h의 양의 잔여 톨루엔을 포함하는 가스 스트림을 열적 배기 공기 정제에서 소각하여, 제2 응축 단계의 출구를 열적 배기 공기 정제와 연결하는 오프가스 라인의 특히 안전한 운용을 보장한다. 단계 a), b) 및 c)로부터의 오프가스 스트림을 합하고, 이는 < 5 ppm의 톨루엔을 포함한다. 합쳐진 오프가스 스트림을 제2 응축 단계를 열적 배기 공기 정제의 바로 상부에서 열적 배기 공기 정제와 연결하는 오프가스 라인에 공급한다.
- [0077] 오프가스 스트림의 분석을 기체 크로마토그래피를 통해 수행하였다.
- [0078] 실시예 4 (발명 실시예): 오프가스로부터 수득된 톨루엔의 추가의 활용
- [0079] 75 kg/h의 톨루엔을 포함하는, 실시예 3에서 제2 응축 단계에서 발생한 톨루엔/물 혼합물을 경사분리기에 흘려 넣는다. 유기 상을 새로운 톨루엔과 합하고 니트로화에 보내고 수성 상을 폐수 스트리핑 칼럼에 보낸다.