

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4257890号
(P4257890)

(45) 発行日 平成21年4月22日(2009.4.22)

(24) 登録日 平成21年2月13日(2009.2.13)

(51) Int.Cl. F 1
C O 7 C 201/08 (2006.01) C O 7 C 201/08
C O 7 C 201/16 (2006.01) C O 7 C 201/16
C O 7 C 205/06 (2006.01) C O 7 C 205/06

請求項の数 11 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2001-336451 (P2001-336451)	(73) 特許権者	505422707
(22) 出願日	平成13年11月1日(2001.11.1)		ランクセス・ドイツランド・ゲーエムベ ーハー
(65) 公開番号	特開2002-155032 (P2002-155032A)		ドイツ・5 1 3 6 9・レーフェルクーゼン (番地なし)
(43) 公開日	平成14年5月28日(2002.5.28)		
審査請求日	平成16年9月30日(2004.9.30)	(74) 代理人	110000741
(31) 優先権主張番号	10055359.1		特許業務法人小田島特許事務所
(32) 優先日	平成12年11月8日(2000.11.8)	(72) 発明者	ラルフ・デムト
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		ドイツ4 0 7 2 4 ヒルデン・アウフデムコ ルクスブルフ5
		(72) 発明者	フランク・デベルト
			ドイツ5 0 9 3 3 ケルン・ロゲンベーク5 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モノニトロトルエンの連続恒温製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トルエンと硝酸と硫酸を恒温反応条件下で反応させてモノニトロトルエンを生じさせる連続方法であって、

(a) 75 から 93 % 濃度の硫酸と 60 から 70 % 濃度の硝酸とトルエンを反応槽に供給し、

(b) 前記反応槽の出口の所で粗ニトロトルエンを廃硫酸から分離し、

(c) 前記廃硫酸を単一段階の濃縮で 75 から 93 % になるまで濃縮し、そして

(d) 前記濃縮した廃硫酸を循環させてニトロ化反応に戻す、

ことを含んで成る方法。

【請求項 2】

84 から 89 % 濃度の硫酸を用いる請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

65 から 68 % 濃度の硝酸を用いる請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

硝酸 1 当量を基準にしてトルエンを 0.98 から 1.1 当量用いる請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

硝酸 1 当量を基準にしてトルエンを 1.01 から 1.05 当量用いる請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

10

20

前記反応槽の出口の所の硫酸の濃度が60から80%になるようにする請求項1記載の方法。

【請求項7】

前記廃硫酸の濃縮を圧力が60から200ミリバールで温度が100から200の蒸発装置内で実施する請求項1記載の方法。

【請求項8】

前記廃硫酸の濃縮をカスケード蒸発装置内で実施する請求項1記載の方法。

【請求項9】

前記蒸発装置をこれにストリップング部分を伴わせて操作する請求項7記載の方法。

【請求項10】

前記蒸発装置をこれにストリップング部分を伴わせて操作する請求項8記載の方法。

【請求項11】

前記反応の温度を20から80の範囲にする請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

本発明は、モノニトロトルエンの連続恒温製造を結果として生じる廃硫酸の濃縮に続いてその濃縮した廃硫酸を工程に再循環させることを伴わせて行う方法に関する。

【0002】

モノニトロトルエンは光学白色化剤(optical brighteners)、植物保護剤および薬剤製品を製造する時の重要な中間体である。モノニトロトルエンの産業規模製造は例えばトルエンの恒温ニトロ化で行われている。このような方法では、トルエンを硫酸と硝酸の混合物(混合酸、ニトロ化用酸)と反応させる(例えばKirk-Othmer、Encyclopedia of Chemical Technology、17巻、第4版、1996、"Nitration"および"Nitrobenzenes and Nitrotoluene"を参照)。

【0003】

このような反応では、有機化合物(例えばジニトロトルエンまたはニトロ化クレゾール)で汚染されている廃硫酸がかなりの量で生じ、その結果として、そのような酸を工程および費用に関して集約的な様式で処理する必要がある。廃酸が生じないようにする目的で、硫酸に濃縮をこの濃縮を受けさせた硫酸から水と有機化合物が除去されるように受けさせた後にそれを循環過程でニトロ化反応に戻すことを含んで成る方法を開発した。

【0004】

DE 195 39 205 Aには、芳香族のモノニトロ化の工程パラメーターが開示されており、そこでは、濃度が約70%の廃硫酸が生じるような様式で混合酸をニトロ化を受けさせるべき芳香族の特性に適合させている。加うるに、硫酸の濃度が85%から92%の範囲になるようにある程度の濃縮を受けさせた廃酸を用いることも記述されている。

【0005】

米国特許第4,772,757号にニトロベンゼンの製造方法が記述されており、その方法では、結果として生じた廃酸を75から92%に濃縮した後にニトロ化過程に再循環させて戻している。トルエンはベンゼンに比較してメチル基を有することが理由で酸化に対して顕著に敏感でニトロ化中に副生成物が生じる傾向があることから、ベンゼンのニトロ化に適した反応条件をトルエンのニトロ化に適用すると、生じる望まれない副生成物の量が多くなると予測される。

【0006】

有機化合物は硫酸に可溶なことから、濃縮してニトロ化反応に再循環させる廃酸の中に有機副生成物、例えばしゅう酸または安息香酸などが蓄積して来る。加うるに、ニトロシル硫酸の蓄積も起こり得る。そのような有機副生成物が分解を起こすと、この反応過程で放出される分解熱によって、反応生成物であるニトロトルエンが望ましくなく分解を起こす

10

20

30

40

50

。加うるに、そのような有機副生成物は硝酸と反応し、それが酸化的劣化反応で用いられ、従って硝酸のいくらかが実際のニトロ化でもはや利用され得なくなることから、空間・時間収率にも悪影響が生じる。

【 0 0 0 7 】

廃硫酸に濃縮を高度に受けさせる（即ち約 9 6 % になるまで濃縮を受けさせる）と、濃縮を受けた廃硫酸中に有機副生成物が蓄積しなくなり得る。そのような濃縮条件にすると有機副生成物が分解を起こす。前記濃縮を受けさせた廃硫酸からニトロシル硫酸を二酸化硫黄によるブラスティング (b l a s t i n g) で除去することができる。

【 0 0 0 8 】

廃硫酸の濃縮を 9 6 % になるまで行うことに関する欠点は、濃縮を約 2 5 0 の温度で実施する必要があるが産業規模の反応ではエネルギーの消費量が多大になるといった点にある。加うるに、9 6 % になるまで濃縮を受けさせた廃硫酸をニトロ化反応に再循環させる前に追加的反應段階で希釈する必要があるが、この希釈は一般にそれを濃縮を受けさせていない廃酸と一緒に混合することで実施される。追加的工程段階でニトロシル硫酸のブローイングアウト (b l o w i n g o u t) を実施する必要がある、これは不利である。

【 0 0 0 9 】

従って、廃硫酸の安価な濃縮に続いて循環過程に関連して前記濃縮を受けた硫酸に有機副生成物が蓄積することなしにそれをニトロ化反応に再循環させることを可能にする連続恒温モノニトロトルエン製造方法が求められていた。

【 0 0 1 0 】

【発明の要約】

驚くべきことに、トルエンと硝酸と硫酸を恒温反応条件下で反応させてモノニトロトルエンを生じさせる連続方法を見だし、この方法は、

(a) 7 5 から 9 3 % 濃度の硫酸と 6 0 から 7 0 % 濃度の硝酸とトルエンを反応槽に供給し、

(b) 前記反応槽の出口の所で粗ニトロトルエンを廃硫酸から分離し、

(c) 前記廃硫酸を単一段階の濃縮で 7 5 から 9 3 % になるまで濃縮し、そして

(d) 前記濃縮した廃硫酸を循環させてニトロ化反応に戻す、

ことを含んで成る。

【 0 0 1 1 】

【発明の詳細な記述】

本発明の方法で濃縮を受けさせた廃硫酸は、循環を繰り返し受けさせた後でも廃硫酸に存在する有機副生成物、例えばしゅう酸または安息香酸などの蓄積も無機化合物、例えばニトロシル硫酸などの蓄積も全く示さない。更に、本発明の方法では有利に希硝酸を用い、その結果として、本方法は特に安価な様式で操作可能である。希硝酸を用いることから水を比較的多い量で用いる必要があるが、本反応は高い反応速度で進行する。加うるに、驚くべきことに、本発明の方法による濃縮を受けさせた廃硫酸を循環させると反応が加速されるといった効果も観察される。

【 0 0 1 2 】

本発明の方法では、好適には 7 5 から 9 3 % 濃度の硫酸、特に好適には 8 4 から 8 9 % 濃度の硫酸を用いる。用いる硝酸は好適には 6 0 から 7 0 % 濃度の硝酸、特に好適には 6 5 から 8 6 % 濃度の硝酸である。硫酸と硝酸の濃度を前以て設定しかつ濃縮を受けさせた硫酸の濃縮を前以て設定することで硫酸 / 硝酸混合物中の硝酸の割合を決定し、これを好適には約 1 5 から 2 5 % 、特に好適には約 1 7 から 2 0 % にする。

【 0 0 1 3 】

本発明の方法では、硝酸 1 当量を基準にしてトルエンを好適には 0 . 9 8 から 1 . 1 当量（特に好適にはトルエンを 1 . 0 1 から 1 . 0 5 当量）用いる。本発明の方法では硝酸を基準にしてトルエンを過剰量で用いるが、驚くべきことに、それでも循環させる廃硫酸が黒色に着色する（使用済み酸が黒色になる）ことはない、即ち他の様式ではそのような条

10

20

30

40

50

件下で観察される影響が起こらない。

【0014】

本発明の方法で用いる出発材料である硝酸と硫酸とトルエンの混合を好適には本技術分野で公知の混合要素を用いて強力に行う。使用可能な混合要素は、例えば固定式混合装置、ポンプ、ジェット、攪拌機またはそのような混合要素の組み合わせである。

【0015】

本発明の方法を恒温条件下の反応槽内で連続的に実施する。用いる反応槽は、好適には、商業的に入手可能な反応槽、例えば管状反応槽、ループ反応槽、攪拌タンク、またはループ反応槽と攪拌タンクの組み合わせなどである。

【0016】

好適なさらなる態様では、本発明の方法を多段階反応槽カスケード (multi-stage reactor cascades) で実施する。

【0017】

本発明の方法を恒温条件下で実施し、反応温度を好適には20から80の範囲、特に好適には30から70の範囲、非常に特に好適には40から65の範囲にする。

【0018】

反応槽の出口の所の廃硫酸に含まれる硫酸の濃度が好適には60から80%、特に好適には65から75%、非常に特に好適には69から73%になるようにする。この廃硫酸は実質的に硝酸を含まず、これは硫酸に加えて水、有機化合物 (例えばジニトロトルエンまたはニトロ化クレゾール) および適宜亜硝酸を含有する。

【0019】

このような廃硫酸から粗トルエンを好適には固定式沈降装置または分離装置を用いて分離する。

【0020】

本発明の方法を用いて前記廃硫酸の濃縮を実施すると、有機化合物が廃硫酸から除去されるか或は分解を起こす結果として生じる揮発性化合物 (例えばCO₂) が廃硫酸から出て行くことから、この廃硫酸から水と有機化合物が実質的に除去される。

【0021】

この濃縮を好適には蒸発装置を用いて単一段階で実施する。本発明の濃度である75から93% (好適には84から89%) を得る目的で、前記蒸発装置を好適には50から300ミリバール、特に好適には60から200ミリバール、非常に特に好適には80から150ミリバールの圧力で操作する。この蒸発装置の出口の所の廃硫酸の温度が好適には100から200、特に好適には150から190、非常に特に好適には160から180になるようにする。好適には、向流熱交換器において、前記濃縮を受けさせた廃硫酸流出液の温度を前記蒸発装置に流れ込む廃硫酸を加熱するのに用いる。このような変法では、好適には、前記蒸発装置に流れ込む廃硫酸を向流で流すことでそれを加熱することから、追加的熱供給なしに前記蒸発装置の圧力下で過熱されることで水の一部と少量の酸が蒸発 (瞬間蒸発) する。

【0022】

本発明の方法の単一段階濃縮では、好適には、タンタル製の管の束が備わっている市販の単一段階カスケード蒸発装置を入り口から入って来る酸の濃度が各カスケード毎に高くなって行くように、即ち1番目のカスケードにおける酸の濃度が相対的に低くなるように用いる。1番目のカスケードにおける濃度が低いことの利点は、1番目として、沸点がまだ低いことで伝熱を推進する温度差が高い (蒸発装置をより小型にすることができる) 点と、2番目として、酸の濃度が低いことから廃硫酸にいくらか存在するニトロシル硫酸を反応物から容易に除去することができる点にある。このように、本発明の方法では単一段階のカスケード蒸発装置を用いることから、二酸化硫黄を用いてニトロシル硫酸をブローイングアウトしなくてもよくなり、従って追加的工程段階を回避することができる。

【0023】

有機化合物含有量の低下および/またはニトロシル硫酸含有量の低下を特に良好に達成す

10

20

30

40

50

る目的で好適にはストリップング部分 (stripping part) を用いる。蒸留内部構造物 (distillation internals) が与えられている蒸留塔部分をストリップング部分と呼び、この部分に廃硫酸 (これは液状であるか或は蒸発装置の圧力下でいくらか過熱されている) を上部から入れそして前記廃硫酸が前記蒸発装置から来て下部から上昇して来る蒸気に対して向流で流れるように操作する。このようなストリップング部分で使用可能な蒸留内部構造物は、本分野の技術者に公知の塔内部構造物、例えばトレイ、配置された詰め物および投入された詰め物 (dumped packings) などである。好適な態様では、圧力降下が低い (low pressure-drop) 蒸留内部構造物、例えば配置された詰め物または投入された詰め物などを用いる。このようなストリップング部分内の滞留時間に加えて、それと同時に酸の濃度が低いこと

10

【0024】

本発明の方法で得た粗ニトロトルエンが含有するジニトロ化合物の量は一般に 0.5% 未満でありかつジニトロクレゾールの量は一般に 0.8% 未満である。

【0025】

以下に示す実施例で本発明の方法を更に詳細に説明する。この上で行った開示に示した発明を精神の点でも範囲の点でも本実施例で限定するものでない。本分野の技術者は以下に示す手順の条件の公知変形を用いることができることを容易に理解するであろう。特に明記しない限り、温度は全部摂氏度でありかつパーセントは全部重量パーセントである。

20

【0026】

【実施例】

実施例 1

ミニプラント設備内の攪拌タンクカスケードに 87.7% 濃度の硫酸を 1 時間当たり 0.80 kg、67% 濃度の硝酸を 1 時間当たり 0.31 kg およびトルエンを 1 時間当たり 0.32 kg 供給した。前記攪拌タンク内の温度を約 40 にした。反応を停止させた後、固定式沈降装置を用いて粗ニトロトルエンを廃硫酸から分離した。この廃硫酸を予熱装置に通して蒸発装置に送り込んで、これに濃縮を 100 ミリバール下 168 で受けさせることで 87.7% にすることに加えて有機化合物を留出または分解させた。この廃硫酸をニトロ化反応に戻した。

30

【0027】

前記の結果として得た粗ニトロトルエンは下記の組成を有していた：トルエンが 3.27%、オルソ - ニトロトルエンが 57.58%、メタ - ニトロトルエンが 4.13%、パラ - ニトロトルエンが 34.68%、ジニトロトルエンが 0.08%、そしてジニトロクレゾールが 0.38%。

実施例 2

複数のループ反応槽から成るカスケードに約 97% 濃度のトルエン (ニトロ化トルエンとクレゾールを少量含有) を 1 時間当たり 3,000 リットル、87% 濃縮の硫酸を 1 時間当たり 3,700 リットル、および 67 から 68% 濃度の硝酸を 1 時間当たり 1,800 リットル供給した。これらの反応槽を 43 から 47 で操作した。反応を停止させた後、分離装置を用いて粗ニトロトルエンを廃硫酸から分離した。この廃硫酸に濃縮を 100 ミリバール下約 170 で受けさせることで 87% の初期値に戻した後、ニトロ化反応に再循環させた。

40

【0028】

前記の結果として得た粗ニトロトルエンは下記の組成を有していた：トルエンが 4.13%、オルソ - ニトロトルエンが 57.12%、メタ - ニトロトルエンが 4.18%、パラ - ニトロトルエンが 34.17%、ジニトロトルエンが 0.12%、そしてクレゾールが 0.71%。

比較実施例 1

管状反応槽に 70% 濃度の硫酸を 1 時間当たり 188 kg、67% 濃度の硝酸を 1 時間当

50

たり 8 . 1 k g およびトルエンを 1 時間当たり 8 . 6 k g 連続供給した。この反応を断熱条件下で実施した。粗ニトロトルエンを分離した後、廃硫酸に濃縮を蒸発装置内で 6 0 ミリバール下 9 0 で受けさせることで出発濃度である 7 0 % にした。この濃縮を受けさせた廃硫酸をニトロ化反応に戻した。

【 0 0 2 9 】

本発明の実施例に比較して、その循環させた酸に有機化合物（主成分としてのしゅう酸）が数時間後に顕著に蓄積することを観察した。

比較実施例 2

連続反応槽カスケードに約 7 2 から 7 3 % 濃度の使用した硫酸を 1 時間当たり 2 , 9 4 0 リットル、9 8 % 濃度の硝酸を 1 時間当たり 1 , 8 3 0 リットルおよびトルエン（ニトロ化トルエンとクレゾールを約 3 % 含有）を 1 時間当たり 4 , 7 0 0 リットル供給した。この反応を 4 4 から 5 4 で実施した。粗ニトロトルエンを分離した後、廃硫酸の一部をニトロ化反応に戻しそしてその残りに 2 段階濃縮を 9 6 % 硫酸になるまで受けさせた後、これもまたニトロ化反応に戻した。

10

【 0 0 3 0 】

前記の結果として得た粗ニトロトルエンは下記の組成を有していた：トルエンが 4 . 4 8 %、オルソ - ニトロトルエンが 5 6 . 3 8 %、メタ - ニトロトルエンが 4 . 2 8 %、パラ - ニトロトルエンが 3 4 . 2 0 %、ジニトロトルエンが 0 . 5 8 %、そしてジニトロクレゾールが 0 . 7 3 %。この得た粗ニトロトルエンには望まれないジニトロトルエンが本発明の実施例に比較して有意に多い量で存在していた。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 ハラルト・ペーターゼン
ドイツ4 1 5 4 0 ドルマゲン・ピゼントシュトラーセ1 3
- (72)発明者 ゲオルク・ロンゲ
ドイツ4 0 5 4 9 デュツセルドルフ・カルメンシュトラーセ1 1
- (72)発明者 ハンス - マルティン・ベバー
ドイツ5 1 3 7 3 レーフエルクーゼン・カール - ドウイスベルク - シュトラーセ3 2 1
- (72)発明者 トマス・ピュルミングハウゼン
ドイツ5 1 3 8 1 レーフエルクーゼン・アムメンクスホフ1 1
- (72)発明者 エベルハルト・ツイルンギーブル
ドイツ5 1 0 6 1 ケルン・レオボルト - グメリン - シュトラーセ8 4

審査官 山田 泰之

- (56)参考文献 特開平07 - 258173 (JP, A)
特開昭60 - 204749 (JP, A)