



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107106961 B

(45)授权公告日 2020.08.07

(21)申请号 201580053881.6

(72)发明人 T.克瑙夫 J.明尼希 W.洛伦茨

(22)申请日 2015.09.29

B.佩内曼

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107106961 A

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(43)申请公布日 2017.08.29

代理人 刘维升 万雪松

(30)优先权数据

14187532.8 2014.10.02 EP

(51)Int.Cl.

B01D 53/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C07C 201/08(2006.01)

2017.04.01

C07C 205/06(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/072397 2015.09.29

(56)对比文件

CN 101108805 A,2008.01.23,

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 102879375 A,2013.01.16,

W0 2011/082977 A1,2011.07.14,

(73)专利权人 科思创德国股份有限公司

CN 1576236 A,2005.02.09,

地址 德国勒沃库森

审查员 张潇

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

用于连续生产二硝基甲苯的方法中的废气净化

骤g)中甲苯冷凝出之后产生的废气流送入至热废空气纯化,其中向要送入废气冷凝器的废气流中或要离开废气冷凝器的废气流中加入氮气,其中废气流中的氮气浓度优选调节为至少0.1 vol%,特别优选调节为至少0.5 vol%。

(57)摘要

本发明涉及一种生产二硝基甲苯的方法,包含以下步骤:a)用硝酸和硫酸的混合物将甲苯硝化,随后分离硝化过程中形成的含硫酸的水相,其中获得粗的二硝基甲苯,b)用中性和/或碱性水洗液洗涤粗的二硝基甲苯,其中在分离最后一次洗涤中使用的洗液之后,获得预纯化的二硝基甲苯,其除了二硝基甲苯外还至少包含水,和c)从预纯化二硝基甲苯中分离水,d)收集来自步骤a)、b)和/或c)的废水,e)任选用甲苯萃取来自步骤d)的收集废水,和将由此获得的有机相再循环进入步骤a)中,f)在甲苯汽提器中从来自步骤d)的收集废水中,或如果进行任选的步骤e),从来自步骤e)的萃取废水中去除甲苯,由此获得含甲苯的废气流,g)将来自步骤a)、b)、c)、d)、e)或f)的至少一个废气流送入废气冷凝器中,并且在该废气冷凝器中去除该至少一个废气流中存在的甲苯,其中该方法包含进一步的步骤:h)将在步

1. 生产二硝基甲苯的方法,包含以下步骤:

a) 用硝酸和硫酸的混合物将甲苯硝化,随后分离硝化过程中形成的含硫酸的水相,由此获得粗的二硝基甲苯,

b) 用中性和/或碱性水洗液洗涤粗的二硝基甲苯,其中在分离最后一次洗涤中使用的洗液之后,获得预纯化的二硝基甲苯,其除了二硝基甲苯外还至少包含水,和

c) 从预纯化二硝基甲苯中分离水,

d) 收集来自步骤a)、b) 和/或c) 的废水,

e) 任选用甲苯萃取来自步骤d) 的收集废水,和将由此获得的有机相再循环进入步骤a) 中,

f) 在甲苯汽提器中从来自步骤d) 的收集废水中,或如果进行任选的步骤e), 从来自步骤e) 的萃取废水中去除甲苯,由此获得含甲苯的废气流,

g) 将来自步骤a)、b)、c)、d)、e) 或f) 的至少一个废气流送入废气冷凝器中,并且在该废气冷凝器中去除该至少一个废气流中存在的甲苯,

特征在于该方法包含进一步的步骤:

h) 将在步骤g) 中甲苯冷凝出之后产生的废气流送入至热废空气纯化,其中向要送入废气冷凝器的废气流中或要离开废气冷凝器的废气流中加入氮气。

2. 根据权利要求1的方法,特征在于向要送入废气冷凝器的废气流中或向要离开废气冷凝器的废气流中加入的氮气的浓度调节为至少0.1 vol%。

3. 根据权利要求2的方法,特征在于向要送入废气冷凝器的废气流中或向要离开废气冷凝器的废气流中加入的氮气的浓度调节为至少0.5 vol%。

4. 根据权利要求1-3任一项的方法,特征在于在步骤g) 中,将来自步骤f) 的废气流供给至废气冷凝器,并且将来自步骤a) ,b) 和c) 以及任选d) 和任选e) 的所有废气流混合并送入要供给至废气冷凝器的来自步骤g) 的废气流中或送入要离开废气冷凝器的废气流中。

5. 根据权利要求1-3任一项的方法,特征在于步骤a) 中甲苯的硝化以连续两步法进行,其中在第一步获得粗的一硝基甲苯,其在第二步中转化为粗的二硝基甲苯。

6. 根据权利要求1-3任一项的方法,特征在于进行步骤b) 中粗的二硝基甲苯的洗涤使得首先使用中性,然后碱性和最后中性洗液。

7. 根据权利要求1-3任一项的方法,特征在于在包含分离器的储罐中进行步骤c) 中的分离。

8. 根据权利要求1-3任一项的方法,特征在于在步骤g) 中的废气冷凝器中形成10 mbar 至1200 mbar的绝对压力。

9. 根据权利要求1-3任一项的方法,特征在于在步骤g) 中的废气冷凝器中形成20℃至75℃的温度。

10. 根据权利要求1-3任一项的方法,特征在于将步骤g) 中冷凝的甲苯供给至步骤a) 中的硝化。

11. 根据权利要求1-3任一项的方法,特征在于要供给至废气冷凝器的废气流或要离开废气冷凝器的废气流去除氮氧化物。

12. 根据权利要求1-3任一项的方法,特征在于在步骤a) 中的分离之后,将含硫酸的水相纯化和任选浓缩和/或再循环。

用于连续生产二硝基甲苯的方法中的废气净化

- [0001] 本发明涉及一种生产二硝基甲苯的方法,包含以下步骤:
- [0002] a)用硝酸和硫酸的混合物将甲苯硝化,随后分离硝化过程中形成的含硫酸水相,获得粗的二硝基甲苯,
- [0003] b)用中性和/或碱性水洗液洗涤粗的二硝基甲苯,其中在分离最后一次洗涤中使用的洗液之后,获得预纯化的二硝基甲苯,其除了二硝基甲苯外还至少包含水,以及
- [0004] c)从预纯化的二硝基甲苯中分离水,
- [0005] d)收集来自步骤a)、b) 和/或c) 的废水,
- [0006] e)任选用甲苯萃取来自步骤d) 的收集废水,和将由此获得的有机相再循环进入步骤a) 中,
- [0007] f)在甲苯汽提器中从来自步骤d) 的收集废水中,或如果进行任选的步骤e), 从来自步骤e) 的萃取废水中去除甲苯,由此获得含甲苯的废气流,
- [0008] g)将来自步骤a)、b)、c)、d)、e) 或f) 的至少一个废气流送入废气冷凝器中,并且在该废气冷凝器中去除该至少一个废气流中存在的甲苯,
- [0009] 其中该方法包含进一步的步骤:
- [0010] h)将在步骤g) 中甲苯冷凝出之后产生的废气流送入至热废空气纯化,其中向要送入废气冷凝器的废气流中或要离开废气冷凝器的废气流中加入氮气,其中废气流中的氮气浓度优选调节为至少0.1 vol%,特别优选调节为至少0.5 vol%。
- [0011] 二硝基甲苯(DNT)为生产甲苯二异氰酸酯(TDI)的中间体,甲苯二异氰酸酯是生产聚氨酯的重要前体且以工业规模大量生产。
- [0012] 通过用硝化酸(硝酸和硫酸的混合物)硝化甲苯生产二硝基甲苯已是许多出版物和专利申请的主题(Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 第4版, 17卷, 391页及其后面页, 1979, Verlag Chemie Weinheim/New York)。如H. Hermann, J. Gebauer, P. Konieczny, ACS-Symposium中的“Industrial Nitration of Toluene to Dinitrotoluene”, 序列623, 234-249, 1996, 主编L.F. Albright, R.V.C Carr, R.J. Schmitt中所述的, 在作为催化剂的硫酸存在下, 用硝酸主要以等温方式在两步中连续进行工业生产,使得
- [0013] a)通过相分离将二硝化作用(一硝基甲苯-MNT-硝化为DNT)中获得的反应混合物分离,并且再浓缩由此获得的含硝酸的废酸,然后与甲苯混合并送入至一硝基化(甲苯硝化为MNT),和
- [0014] b)在反应完成后,来自一硝基化的反应混合物在分离步骤中再分离为包含一硝基甲苯的有机相和主要包含硫酸的水相(废酸),和
- [0015] c)将b)中获得的含一硝基甲苯的有机相送至二硝化,并且一硝基甲苯在那里在硫酸存在下与硝酸反应,生产二硝基甲苯。
- [0016] 为获得商业规格,通常在下游步骤,主要是洗涤步骤中处理由此获得的粗DNT,并且由此尽可能去除溶解的硫酸和硝酸内容物以及反应步骤中形成的副组分,例如单-、二-和三硝基甲酚(下文仅简称为硝基甲酚)、苦味酸和硝基苯甲酸。通常商业DNT产品具有>

98.5 wt%的DNT含量,低于0.1 wt%的一硝基甲苯,低于0.1 wt%的三硝基甲苯和低于0.1 wt%的其它副组分,这是基于DNT产品混合物的重量计,并且DNT产率>98%和甲苯转化率>99.9%。同样重要的是2,4-和2,6-DNT异构体总量对2,3-、3,4-、2,5-和3,5-DNT异构体总量的重量比。根据商业规格,粗DNT中2,4-和2,6-DNT异构体总量的含量为>95 wt%,这基于粗DNT的重量计。这里优选的是2,4-DNT的含量为79.0-81.0 wt%,这基于2,4-DNT和2,6-DNT的总重量计。因此,2,6-DNT的含量为19.0-21.0 wt%,这基于2,4-DNT和2,6-DNT的总重量计。

[0017] 除粗DNT之外,在将一硝基化中获得的反应混合物分离中,在方法中还产生废酸,所述废酸以第二质量流的形式离开系统。废酸通常具有70至80 wt%的硫酸含量,并且通常包含>0.1,优选>0.2至3.0 wt%的未转化硝酸,来自副反应中发生的氧化过程的硫酸硝气溶液(Nitrose),>0.2 wt%的相分离中未分离的MNT,以及浓度范围>16至<30 wt%的通常的水(包含方法中随新使用的硫酸一起引入的、硝酸中存在的和甲苯以及一硝基甲苯硝化期间形成的水),在各情况下基于废酸重量计。

[0018] EP 1 496 043 A1描述了一种处理在用硝化酸将甲苯硝化为二硝基甲苯过程中产生的水性废水的方法,其中将来自二硝基甲苯洗液的酸性和碱性废水与来自硫酸浓缩的水性馏出液混合,使得pH低于5(在70°C测量)。然后通过相分离来分离形成的水相和有机相。用甲苯萃取水相中存在的有机组分,然后将富含有机组分的甲苯相供给至甲苯的硝化。所述萃取为与粗的二硝基甲苯洗涤不同的步骤。该申请进一步公开可以将来自萃取的水相供给至汽提。将获得的水蒸汽-甲苯混合物冷凝;可以在相分离之后将冷凝液中存在的甲苯再返回硝化。该申请并未公开使来自硝化反应、洗涤和/或在DNT-水相分离中使用的装置的气体空间的废气流进行冷凝,以分离去除甲苯。

[0019] 硝化中形成的氮氧化物(NO_x)可以如US 5 313 009所述用碱金属氢氧化物水溶液处理,洗掉硝酸钠和亚硝酸钠。另外,硝化过程中形成的二氧化碳结合为碳酸钠。

[0020] US 5 963 878公开一种方法,其中NO_x气体由硝化系统的关键区域获得,在较高温下和在压力下例如在包含填充床的单元中与空气和水接触,其中NO_x气体被水吸收形成弱硝酸。该弱硝酸再返回反应过程中。当气体洗涤塔以酸性模式工作时,NO_x气体洗涤塔中并不吸收二氧化碳。清洁的无NO_x的排出气体以烟道气形式从包含填充床的单元中排出。

[0021] 所有方法的共同之处为没有提供进一步处理来自硝化装置的废气。

[0022] EP1880989A1描述了许多过去的关于试图改善粗DNT的质量的研究,并因此提高基于甲苯和硝酸的产率。对于用硝酸硝化甲苯制造DNT的所有方法而言,方法经济运行的前提是该方法过程中产生的废酸可以被再处理,以致于使得它们可以作为反应介质重新用于反应过程(如例如EP 155 586 A和US 5 275 701 A所述)。

[0023] 但是,影响DNT硝化过程的选择的其它重要因素还包括其内在安全性,其可以运行的稳固性(Robustheit),甲苯可以转化成二硝基甲苯的选择性和完全性,以及将甲苯转化为二硝基甲苯所需的硝酸的特殊用途。由于这些进展,现有DNT方法已经达到一定成熟度水平,允许它们都以高产率和低副产物含量制备DNT。

[0024] 但是,在用于从甲苯产生二硝基甲苯的硝化装置的运行期间发现,二硝基甲苯最后产品和与方法内在相关的副产物,例如甲酚及其分解产物以及一硝基甲苯和三硝基甲苯的分离的摩尔量低于使用的甲苯的对应量。这一损失的产生(Auslass)明显为生产装置的废气,从生态观点来看,这是不希望有的。另外,损失也与经济上的劣势相关。

[0025] 因此需要改善现有硝化技术,以减少经由废气的有机物环境污染。此外值得做的是尽可能地实现环境污染减少,使得因此与经济上的优势有关。特别值得做的是出于经济利用的目的输送废气中夹带的甲苯。

[0026] 该目的由一种制备二硝基甲苯的方法实现,该方法包含以下步骤:

[0027] a) 用硝酸和硫酸的混合物将甲苯硝化,随后分离硝化过程中形成的含硫酸水相,由此获得粗的二硝基甲苯,

[0028] b) 用中性和/或碱性水洗液洗涤粗的二硝基甲苯,其中在分离最后一次洗涤中使用的洗液之后,获得预纯化的二硝基甲苯,其除了二硝基甲苯外还至少包含水,和

[0029] c) 从预纯化的二硝基甲苯中分离水,

[0030] d) 收集来自步骤a)、b) 和/或c) 的废水,

[0031] e) 任选用甲苯萃取收集的来自步骤d) 的废水,和将由此获得的有机相再循环进入步骤a) 中,

[0032] f) 在甲苯汽提器中从来自步骤d) 的收集废水,或如果进行任选的步骤e), 从来自步骤e) 的萃取废水中去除甲苯,由此获得含甲苯的废气流,

[0033] g) 将来自步骤a)、b)、c)、d)、e) 或f) 的至少一个废气流送入废气冷凝器中,并且在该废气冷凝器中去除该至少一个废气流中存在的甲苯,

[0034] 其中该方法包含进一步的步骤:

[0035] h) 将在步骤g) 中甲苯冷凝出之后产生的废气流送入至热废空气纯化,其中向要送入废气冷凝器的废气流中或要离开废气冷凝器的废气流中加入氮气,其中废气流中的氮气浓度优选调节为至少0.1 vol%, 特别优选调节为至少0.5 vol%。

[0036] 本发明基于发现:供给来自步骤a)、b)、c)、d)、e) 或f) 的一个或多个废气流和冷凝出有机气态成分,使得不仅可以减少废气流中有机化合物的比例,而且甲苯构成其中存在的化合物的大部分,并且在冷凝和纯化之后,可以将甲苯再次供给至工艺中或者另外将其焚烧。根据本发明,术语“废气流”应理解为表示在本发明的步骤之一中在各个方法步骤的液态工艺产物之上的气体空间中排出的或者作为气态工艺产物产生的气体流。例如步骤a) 中的硝化在含有液相的反应器中进行,在该液相中发生化学反应。该液相上方存在气体空间,因为液相并未完全充满反应器的内容积。其上方具有气体空间的各液相同样存在于步骤b) (例如搅拌的洗涤容器), c) (例如相分离器) 和d) (例如储罐) 的各个装置中。步骤f) 产生载有甲苯的汽提气体,其被认为是本发明的废气流。

[0037] 根据本发明,在步骤g) 中尽可能完全去除甲苯。优选调节离开废气冷凝器的废气流中的甲苯的残留含量不超过供给至废气冷凝器的废气流中存在的甲苯量的10%。

[0038] 本发明的方法还确保含氮氧化物的甲苯废气处理中的工艺和装置安全性。该方法优选连续运行。

[0039] 在本发明的上下文中,当其明确说明时(例如措辞“正好一个 (genau ein)”),与可数参数有关的措辞“ein”应理解为表示数词“一个”,而不是仅仅表示不定冠词。例如,措辞“冷凝器”并没有排除存在多个冷凝器(串联或并联连接)的可能性。

[0040] 在本发明的上下文中,不可冷凝气体理解为表示在标准条件下为气态形式,并且用大规模工业中通常的冷凝器(温度降至-20°C)不能液化的物质。典型实例为氮氧化物(NO_x) 和二氧化碳。

[0041] 根据本发明，在步骤h) 中添加氮气具有以下效果：废气流中存在的氮氧化物和甲苯的混合物在废气流中占优势的温度和占优势的压力下处于形成爆炸混合物的浓度范围之外。优选向供给至热废空气纯化的离开废气冷凝器的废气流中添加氮气，因为冷凝之前，废气流通常仍然包含抑制爆炸混合物形成的水。优选在离开冷凝器之后立即向废气流中添加氮气。

[0042] 在本发明的方法中，优选在步骤g) 中将来自步骤f) 的废气流供给至废气冷凝器，由此将来自步骤a), b) 和c) 以及任选d) 和任选e) 的所有废气流混合并送入将要供给至废气冷凝器的来自步骤f) 的废气流中，或优选送入要离开废气冷凝器的废气流中。

[0043] 甲苯的硝化可以例如以本身已知的方式，在连续的两步法中进行，其中在第一步中获得粗的一硝基甲苯，其在第二步中转化为粗的二硝基甲苯。

[0044] 可以依次在中性洗液，然后碱性洗液和最后中性洗液中洗涤粗的二硝基甲苯。可以例如在包含分离器的储罐中完成步骤c) 中的分离。

[0045] 根据本发明方法的优选实施方案，在步骤g) 中的废气冷凝器中形成10 mbar至1200 mbar，优选为100 mbar至1150 mbar的绝对压力。与此独立地，可以在步骤g) 中的废气冷凝器中形成20°C至75°C，优选25°C至60°C和特别优选30°C至45°C的温度。使用的废气冷凝器可以为例如热交换器。这里废气温度优选在紧接着废气冷凝器上游的供给管中测量。冷凝之后的废气温度例如为10°C至30°C，优选为15°C至25°C。

[0046] 在本发明的方法中，可以使用的废气冷凝器包括例如包含冷却盘管或螺旋管的冷凝器、双层管冷却器以及管束式热交换器。用于构造废空气冷凝器的合适的材料为例如玻璃和金属，例如钢，特别是抗腐蚀合金钢或搪瓷钢。玻璃具有可以容易识别出冷凝器的产物侧上可能产生的沉积的优点，与之不同，钢提供对于压力更多的自由度。使用的冷却介质优选为适当温度的冷却水流。但是，也可以使用其它传热介质，例如传热油或有机溶剂。在废气冷凝器中从废气流液化的混合物主要由水，甲苯和任选溶解的氮氧化物构成，其以排出物的形式收集并送入进一步的处理中。

[0047] 在本发明方法的一种有利方案中，步骤g) 中冷凝出的甲苯可以供给至步骤a) 中的硝化。供给至硝化之前，如果需要，可以对该甲苯进行纯化。优选将甲苯再返回一硝基化步骤中，更具体地说优选进入一硝基化的废水处理中。

[0048] 在本发明的方法中，要供给至废气冷凝器的废气流或优选要离开废气冷凝器的废气流可以去除氮氧化物。特别优选在要离开废气冷凝器的气体流中添加氮气之后进行氮氧化物的分离。氮氧化物分离可以例如使用如US 5,963,878，特别是第2栏，第12行至第3栏，第27行中所述的NO_x吸收器进行。

[0049] 冷凝出甲苯之后，步骤g) 中产生的废气流可以随后供给至热废空气纯化，例如焚烧炉。这里，在供给至热废空气纯化之前，穿过废气冷凝器之后，废气流可以与来自硝化过程的含NO_x废气混合。然后在添加这些含NO_x废气之后进行任选存在的氮氧化物分离。或者，如本领域技术人员已知的，包含氮氧化物的废气可以通入适用于该组合物的热废空气纯化中。

[0050] 在本发明的方法中，可以进一步规定：将含硫酸水相在分离之后纯化，和如果需要，浓缩和/或再循环。

[0051] 在本发明方法的步骤d) 中，收集来自硝化、洗涤和/或得自预纯化的二硝基甲苯的

水分离和/或任选进行的萃取中获得水相的废水,即来自步骤a), b) 和/或c) 的废水。因为来自硫酸浓缩SAC的废水也可包含甲苯,所以也可以将这些废水在步骤d) 中与其余的废水混合。来自步骤d) 的收集的废水,或如果进行任选的步骤e), 来自步骤e) 的萃取的废水随后通过汽提在甲苯汽提器中去除甲苯(步骤f))。然后,在本发明的优选方案中,仅将来自甲苯汽提器的潮湿废气在冷凝器,例如管束式热交换器中去除甲苯和水(步骤g))。然后向该基本上无有机物的废气供入氮气(步骤h))。该废气流随后与来自步骤a), b) 和c) 以及任选d) 和任选e) 的废气流混合,以及优选与方法中产生的NO_x气体一起焚烧。

[0052] 以下详细阐明本发明。这里各种实施方案可以根据需要彼此组合,除非对于本领域技术人员来说是明显相反的。

[0053] 本发明方法的步骤a) 原则上可以根据用于甲苯硝化的所有现有技术已知方法进行。优选甲苯与硝酸和硫酸的混合物的反应如在EP 1 880 989 A1及其中引用文献所描述的以连续等温两步运行的方法进行,在此将该文献所述主题引入本发明公开内容。可以通过通常的现有技术方法纯化和浓缩(SAC)产生的硫酸,以便在硝化过程中重新使用。对此一种优选的方法在DE 196 36 191 B4中描述了,在此将其所述主题引入本发明公开内容。特别是浓缩步骤上游产生的废气流适合用于根据US 5 963 878获得和处理氮氧化物以生产硝酸。

[0054] 在本发明方法的步骤b) 中,原则上可以以任何所需顺序进行各个的洗涤步骤。但是优选顺序为(1) 中性洗涤-(2) 碱性洗涤-(3) 中性洗涤。(因为其洗出的酸含量,在第一个洗涤步骤中在相分离之后获得的废水是酸性的。该第一个洗涤因此有时也称为“酸性洗涤”)。但是所有其它可想象的组合都是可能的,就如没有碱性洗涤的洗涤顺序。优选将来自中性和碱性DNT洗涤以及同样优选来自硫酸浓缩的由此产生的废水流混合(步骤d))。合并所述流之后,分离有机相。该有机相由MNT和DNT,以及主要为硝基甲酚、苦味酸和硝基苯甲酸的硝化副产物组成。为分离形成的有机相,将混合的废水流然后通入合适的分离容器中。特别优选的是根据EP 1 496 043 A1中所述的方法进行步骤b), 该文献在此引入本发明公开内容。含有NO_x的废空气可以在步骤b) 的装置中在酸性和中性介质中产生。

[0055] 纯化的潮湿DNT中间存储在储罐中,其中利用分离器去除步骤c) 中脱出的水。该分离的水优选在步骤d) 中与前述的水流混合。

[0056] 在迄今描述的方法步骤a) 至d) 中,产生气态废气流,其从在各个方法步骤的液态工艺产物之上的气体空间排出。如果在没有空气存在下进行各个方法步骤a), b), c) 或d), 正如这对于本发明方法中的所有这些步骤是优选的,则气体空间包含用于惰性保护(Inertisierung)的各种惰性气体(优选氮气)。另外,气体空间包含空气。在所有情况下,气体空间还包含各种液态的工艺产物的成分。这是因为从各个方法步骤的液态的工艺产物开始,由于在液相中气体溶解度有限,不可冷凝的气体从液相脱气进入气体空间。另外,有机化合物取决于蒸气压而部分转化成气相。各个废气流包含不同组成的不可冷凝气体(一氧化碳,二氧化碳,氧气,氮氧化物,氮气),甲苯,一硝基甲苯,二硝基甲苯和任选的水。工艺废气优选从步骤a) 中与甲苯硝化为二硝基甲苯、相分离、硫酸纯化和浓缩有关的装置,从步骤b) 中DNT洗涤和废水处理中的装置和容器,以及从步骤c) 中存储和从步骤d) 中废水收集的容器和罐取出,以及供给至步骤g) 中的废气冷凝或优选供给至要离开废气冷凝的废气流中。任选地,氮氧化物的一个或多个废气流的纯化可以根据现有技术已知的方法进行。优选

使用NO_x吸收器,例如US 5,963,878,特别是第2栏,第12行至第3栏,第27行中所述的。该氮氧化物分离在步骤g)之后的步骤g.1)中完成。这是特别优选的,以避免在氧气引入至NO_x吸收的废气流中时产生的甲苯/氧气废气混合物的爆炸极限。

[0057] 优选如EP 1 496 043 A1中所述的用甲苯任选萃取来自步骤e)的收集废水。

[0058] 在本发明方法的步骤g)中,在废气冷凝器中处理废气流,以回收夹带的甲苯。

[0059] 优选选择步骤g)中使用的废气冷凝器中的压力,使得可以最佳地冷凝甲苯和水。本发明因此特别还涉及一种方法,其中步骤g)在10 mbar至1200 mbar,优选100 mbar至1150 mbar,特别优选100 mbar至500 mbar的绝对压力下进行。这里,优选在废气冷凝器(热交换器)入口处测量该压力。

[0060] 优选一种方法,其中在步骤g),在作为热交换器的废气冷凝器中,废气通过冷凝去除甲苯和部分去除水,有机相再次除水,有机冷凝物被供给至进行合适的处理,例如步骤b)中的废水处理或步骤a)中的甲苯一硝基化。

[0061] 合适的装置例如在Reinhard Billet; "Verdampfung und ihre technischen Anwendungen"; Verlag Chemie Weinheim–Deerfield Beach, Florida–Basel; 1981, 4.1.2 章, 208至230页中描述。

[0062] 用于操作废气冷凝器的优选实施方案在下文描述:

[0063] 来自步骤f)的甲苯汽提器的废气在热交换器中冷凝并且去除甲苯(步骤g))。由此处理的废气然后与氮气混合,并与来自任选根据文献中通常的方法去除NO_x的SAC,来自DNT反应和来自DNT罐的其它不含甲苯的废气混合,并且在热废空气纯化("TAREX")中焚烧(步骤h))。

[0064] 本发明在下文根据工作实施例加以更具体地描述。

[0065] 实施例

[0066] 实施例1 (对比例):未处理的废气(无甲苯冷凝器)

[0067] 首先以26吨每小时的生产量,根据本发明方法的步骤a)至b)制备潮湿的纯净的DNT,并且在步骤c)中使用分离器使其在储罐中除去水。这样产生纯净的潮湿的DNT。将69 t/h步骤b)中还保留的洗液通入汽提塔并施加3.5 t/h的6巴蒸汽。来自汽提塔的底部排出料由温水和约0.5 kg/h的甲苯构成,其被排出以进行生物处理。大气压下汽提塔顶部的蒸汽不仅包含水,而且包含75 kg/h的甲苯,其与废气一起被焚烧。

[0068] 通过气相色谱法分析废气流。

[0069] 实施例2 (对比例):在不添加氮气下从废气中回收甲苯

[0070] 首先以26吨每小时的生产量,根据本发明方法的步骤a)至b)制备潮湿的纯净的DNT,并且在步骤c)中使用分离器使其在储罐中除去水。这样产生纯净的潮湿的DNT。将温度为61°C的69 t的步骤b)中还保留的洗液通入汽提塔,并施加3.5 t的3.5巴蒸汽(汽提,步骤f))。来自汽提塔的底部排出料由温度为67°C的69.4 t的热水构成,其被排出以进行生物处理。在250毫巴压力下,在汽提塔顶部在65°C产生3 t/h的包含2.91 t的水和81 kg/h的甲苯的蒸汽。这些蒸汽供给至步骤g)中的废气冷凝。在第一个冷凝器中,2.9 t/h的水和1.9 kg/h的甲苯被冷凝。留下的79.2 kg/h的甲苯和14 kg/h的水的蒸汽流然后经由蒸汽喷射器通入1巴压力下的第二个冷凝步骤,由此在19°C冷凝75 kg/h的甲苯和剩余水。包含4 kg/h的剩余甲苯量的保留的气体流在热废空气纯化中焚烧。

[0071] 通过气相色谱法分析废气流。

[0072] 实施例3 (本发明实施例) :从废气中回收甲苯和废气线路的安全操作

[0073] 首先以26吨每小时的生产量,根据本发明方法的步骤a) 至b) 制备潮湿的纯净的DNT,并且在步骤c) 中使用分离器使其在储罐中除去水。这样产生纯净的潮湿的DNT。将温度为61°C的69 t的步骤b) 中还保留的洗液通入汽提塔,并施加3.5 t的3.5巴蒸汽(汽提,步骤f))。来自汽提塔的底部排出料由温度为67°C的69.4 t的热水构成,其被排出以进行生物处理。在250毫巴压力下,在汽提塔顶部在65°C产生3 t/h的包含2.91 t的水和81 kg/h的甲苯的蒸汽。这些蒸汽供给至步骤g) 中的废气冷凝。在第一个冷凝器中,2.9 t/h的水和1.9 kg/h的甲苯被冷凝。留下的79.2 kg/h的甲苯和14 kg/h的水的蒸汽流然后经由蒸汽喷射器通入1巴压力下的第二个冷凝步骤中,由此在19°C冷凝75 kg/h的甲苯和剩余水。从第二个冷凝步骤的出口中立即在要供给至热废气纯化的废气线路中计量供入适量的氮气,使得通过添加该氮气在废气流中形成至少0.6 vol%的氮气浓度(步骤h))。在热废空气纯化中焚烧包含4 kg/h的剩余甲苯量的由此赋予防爆性的气体流,由此确保将第二个冷凝步骤的出口与热废空气纯化连接的废气线路特别安全的操作。将来自步骤a), b) 和c) 的废气流混合,包含<5 ppm的甲苯。混合的废气流在热废空气纯化前直接供入将第二个冷凝步骤与热废空气纯化连接的废气线路中。

[0074] 通过气相色谱法分析废气流。

[0075] 实施例4 (本发明实施例) :由废气获得的甲苯的进一步利用

[0076] 将包含75 kg/h的甲苯的、在第二个冷凝步骤中由实施例3产生的甲苯/水混合物送入倾泻器(Dekanter)中。有机相与新鲜的甲苯混合并通入至硝化,和水相通入废水汽提塔。