(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4504044号
(P4504044)

(45)発行日　平成22年7月14日(2010.7.14)　(24)登録日　平成22年4月30日(2010.4.30)

(51)Int.Cl.　　F I
C07C 201/08 (2006.01)　C07C 201/08
C07C 201/16 (2006.01)　C07C 201/16
C07C 205/06 (2006.01)　C07C 205/06

請求項の数 2　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2004-43476(P2004-43476)
(22)出願日　平成16年2月19日(2004.2.19)
(65)公開番号　特開2004-250452(P2004-250452A)
(43)公開日　平成16年9月9日(2004.9.9)
審査請求日　平成18年11月22日(2006.11.22)
(31)優先権主張番号　10307140.7
(32)優先日　平成15年2月20日(2003.2.20)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　591063187
バイエル　アクチェンゲゼルシャフト
Ｂａｙｅｒ　Ａｋｔｉｅｎｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ジニトロトルエンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
トルエンの二段階のニトロ化によりジニトロトルエンを製造する方法において、
ａ）第１段階で
（ｉ）トルエンをニトロ化用混酸と断熱的に反応させ、その際トルエンの少なくとも９０％が反応し、使用されるトルエンの７０％以下が反応してジニトロトルエンを形成し、
（ｉｉ）モノニトロトルエンを有する有機相および硫酸を有する水性酸相を分離し、
（ｉｉｉ）硫酸を有する水性酸相をフラッシュ蒸発により濃縮し、
（ｉｖ）得られた濃縮した硫酸を第１段階の反応に循環させ、第２段階の反応に循環させ、第２段階の真空蒸発器に循環させ、またはこれらを組み合わせ、および
ｂ）第２段階で
（ｉ）第１段階からのモノニトロトルエンを有する有機相をニトロ化用混酸と等温的に完全に反応させ、
（ｉｉ）有機相および硫酸を有する水性酸相を分離し、
（ｉｉｉ）硫酸を有する水性酸相を真空蒸発により濃縮し、
（ｉｖ）得られた濃縮した硫酸を第１段階の反応に循環させ、第２段階の反応に循環させ、またはこれらを組み合わせることを特徴とするジニトロトルエンを製造する方法。
【請求項２】
トルエンの二段階のニトロ化によりジニトロトルエンを製造する方法において、
ａ）第１段階で

（ｉ）トルエンをニトロ化用混酸と断熱的に反応させ、その際トルエンの少なくとも９０％が反応し、使用されるトルエンの７０％以下が反応してジニトロトルエンを形成し、
（ｉｉ）第１段階からのモノニトロトルエンを有する有機相および硫酸を有する水性酸相をフラッシュ蒸発により一緒に濃縮し、
（ｉｉｉ）モノニトロトルエンを有する有機相および硫酸を有する水性酸相を分離し、
（ｉｖ）得られた濃縮した硫酸を第１段階の反応に循環させ、第２段階の反応に循環させ、第２段階の真空蒸発器に循環させ、またはこれらを組み合わせ、および
ｂ）第２段階で
（ｉ）第１段階からのモノニトロトルエンを有する有機相をニトロ化用混酸と等温的に完全に反応させ、
（ｉｉ）有機相および硫酸を有する水性酸相を分離し、
（ｉｉｉ）硫酸を有する水性酸相を真空蒸発により濃縮し、
（ｉｖ）得られた濃縮した硫酸を第１段階の反応に循環させ、第２段階の反応に循環させ、またはこれらを組み合わせることを特徴とするジニトロトルエンを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は二段階の工程でトルエンをニトロ化用混酸でニトロ化してジニトロトルエン（ＤＮＴ）を形成する方法に関し、その際第１段階を断熱的に実施し、第２段階を等温的に実施する。

【背景技術】

【０００２】

ジニトロトルエン（ＤＮＴ）はポリウレタンを製造する原料として使用されるトルエンジイソシアネートの前駆物質である。ジニトロトルエンを製造する通常の工業的方法は、トルエンと、ニトロ化用混酸、硝酸と硫酸の混合物との等温的二段階反応である（非特許文献１参照）。この方法において、まずモノニトロトルエンの異性体の混合物を製造し、第２の別の工程でジニトロトルエンに変換する。しかしこの方法は、２つの工程で形成される酸相（実質的に硫酸）から取り入れた水を高いエネルギー費用をかけて分離しなければならない欠点を有する。

【０００３】

トルエンを１段階で断熱法によりジニトロトルエンに変換することは公知である（特許文献１参照）。この方法において、トルエンを少なくとも２当量の所定の組成のニトロ化用混酸と断熱法により反応させ、１２０℃より高い最終温度が達成される。この温度で相を分離後、酸相を濃縮段階（真空でのフラッシュ蒸発）に供給し、酸の熱量を濃縮に利用する。濃縮した酸に硝酸を補充して、前記方法に循環する。

【０００４】

しかしこの方法において、フラッシュ蒸発の間に、酸に溶解した一部の量のＤＮＴが蒸留分離する水と一緒に気相に導入し、引き続き蒸気の凝縮の間に水の凝縮条件下で固化し（異性体混合物の融点５２～５８℃）、熱交換機を被覆する問題が生じる。更にこの方法の進行中に、副生成物の存在でＤＮＴが恒常的に安定でない温度に達する。この方法の安全性を保証するために、高い温度でＤＮＴの高い割合を有する物質流の許容される滞留時間を上回ってはならない。これは安全装置にかなりの費用を必要とする。

【０００５】

交互に運転される、ずれて配置された熱交換器、接触凝縮器または注入凝縮器のような、蒸気に含まれるＤＮＴにより引き起こされる凝縮の妨害の問題に対して種々の解決手段が提案された（非特許文献２参照）。更に熱交換器の被覆を避けるために、断熱ニトロ化の反応生成物に少なくとも５％のＭＮＴを意図的に保持することによるＤＮＴの断熱的製造法が公知である（特許文献２参照）。

【０００６】

これらのすべての方法は技術的観点からまたはエネルギーの観点から費用がかかり、ま

たはきわめて少ない割合のＭＮＴを使用してＤＮＴを製造できない。更にＤＮＴまたはＤＮＴの高い割合を有する媒体がさらされる高い温度負荷の問題が残る。
【非特許文献１】Ｕｌｌｍａｎｎｓ　Ｅｎｃｙｋｌｏｐａｅｄｉｅ　ｄｅｒ　ｔｅｃｈｎｉｓｃｈｅｎ　Ｃｈｅｍｉｅ　第４版、１７巻、３９２頁、Ｖｅｒｌａｇ　Ｃｈｅｍｉｅ、Ｗｅｉｎｈｅｉｍ、１９７９年
【特許文献１】欧州特許第５９７３６１号明細書
【非特許文献２】Ｒ.Ａ.Ｖａｕｃｋ、Ｈ.Ａ.Ｍｕｅｌｌｅｒ、Ｇｒｕｎｄｏｐｅｒａｔｉｏｎ　ｃｈｅｍｉｓｃｈｅｒ　Ｖｅｒｆａｈｒｅｎｓｔｅｃｈｎｉｋ、第５版、ＶＥＢ　Ｌｅｉｐｚｉｇ　１９６２、４４７頁
【特許文献２】欧州特許第０６９６５６９号明細書
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
従って本発明の課題は、形成される反応熱の少なくとも一部を使用済みの酸を濃縮するために利用することができ、同時にＤＮＴおよびＤＮＴを含有する媒体が、安全性の観点から問題のある温度にさらされない、トルエンのニトロ化によりジニトロトルエンを製造する技術的に簡単な方法を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
前記課題は、本発明によるトルエンの二段階のニトロ化によりジニトロトルエンを製造する方法により解決される。この方法は、
ａ）第１段階で
（ｉ）トルエンをニトロ化用混酸と断熱的に反応させ、その際トルエンの少なくとも９０％、有利に少なくとも９８％が反応し、使用されるトルエンの７０％以下、有利に５０％以下が反応してジニトロトルエンを形成し、
（ｉｉ）モノニトロトルエンを有する有機相および硫酸を有する水性酸相を分離し、
（ｉｉｉ）硫酸を有する水性酸相をフラッシュ蒸発により濃縮し、
（ｉｖ）得られた濃縮した硫酸を第１段階の反応に循環させおよび／または第２段階の反応に循環させおよび／または第２段階の濃縮に循環させ、および
ｂ）第２段階で
（ｉ）第１段階からのモノニトロトルエンを有する有機相をニトロ化用混酸と等温的に完全に反応させ、
（ｉｉ）有機相および硫酸を有する水性酸相を分離し、
（ｉｉｉ）硫酸を有する水性酸相を真空蒸発により濃縮し、
（ｉｖ）得られた濃縮した硫酸を第１段階の反応および／または第２段階の反応に循環させることからなる。
【０００９】
図１は本発明の方法の１つの工程図である。この実施態様では第１工程からの有機相および水性酸相を最初に分離し、引き続き水性酸相をフラッシュ蒸発により濃縮する。
【００１０】
図２は本発明の方法の他の工程図である。この実施態様では有機相および水性酸相を最初に一緒にフラッシュ蒸発し、引き続き有機相および濃縮した水性酸相を分離する。
【００１１】
図３は本発明の方法の他の工程図である。この実施態様では有機相および水性酸相を最初に一緒にフラッシュ蒸発し、引き続き有機相および濃縮した水性酸相を分離し、第２段階からの水性酸相を第１段階からの有機蒸気凝縮物で抽出する。
【００１２】
本発明の方法において有利にトルエンの９８％が第１段階で反応し、トルエンの５０％まで、より有利に３０％までが有利にジニトロトルエンに変換する。
【００１３】

前記方法の第１の断熱段階は任意の適当な反応器内で行うことができる。しかし有利には管形反応器を使用し、反応器の長さは２～２０ｍであってもよく、直径は２５～２０００ｍｍであってもよい。長さおよび直径は平均滞留時間が１０～３００秒であるように有利に選択する。二相混合物を分散する適当なインサートを有しない管形反応器または有利に二相混合物を分散するインサートを有する管形反応器を使用することができる。使用できるインサートは有利に例えば米国特許第５６１６８１８号（欧州特許第０７０８０７６号に相当）および米国特許第４９９４２４２号（欧州特許第０４８９２１１号に相当する）に記載されるようなシーブトレーまたは静的混合部品を含み、前記の特許明細書の開示内容は本発明に含まれる。

【００１４】

使用されるニトロ化用混酸は有利に無機成分８０～１００質量％を含有し、無機成分は実質的に無機成分の全質量に対して硫酸５０～９０質量％、硝酸１～２０質量％および水少なくとも５質量％から構成される。ニトロ化用混酸の残りはＭＮＴおよびＤＮＴのような有機化合物により構成される。硝酸とトルエンのモル比は有利に少なくとも０．７：１～１．８：１であり、より有利には１．５：１以下である。

【００１５】

使用される硝酸は５０～１００質量％の濃度を有することができる。有利に６２～７０質量％の硝酸を使用する。

【００１６】

ニトロ化用混酸をトルエンと反応器入口で混合し、混合を簡単な供給管またはノズルまたは所定の静的混合機のような所定の混合部品を使用して行うことができる。有利に例えばジェット分散器のような分散部品を使用してトルエンをニトロ化用混酸に分散する。

【００１７】

反応器に導入する場合に、混合物は有利に８０～１２０℃の温度であり、反応器を離れる時間までに反応熱により１２０～１７０℃に上昇する。温度の増加は有利に２０～８０℃である。

【００１８】

反応器を離れた後に、二相混合物を、硫酸を含有する水性酸相とモノニトロトルエンを含有する有機相に分離する。この分離は有利に１個以上の静的相分離器内で行う。

【００１９】

引き続き有機相を全体としてまたは部分で第２工程からの使用済みの酸を抽出するために使用することができる。引き続き有機相を第２ニトロ化段階に供給することができる。有機相は有利に有機相の全質量に対して１０質量％以下、より有利に２質量％未満のトルエンおよび有利に７０質量％以下、より有利に５０質量％未満、特に３０質量％までのＤＮＴを含有する。

【００２０】

水性酸相（使用済みの酸）から水、有利に反応の間に形成され、硝酸と一緒に供給される６０～１１０％の水を、フラッシュ蒸発により、有利に１０～４００ミリバールの圧力で、場合により適当な熱交換機を介して付加的な熱を供給して分離し、引き続き反応器入口に返送する。反応の間に形成され、硝酸と一緒に供給される水の正確な量を有利に蒸発する。しかし第１段階の循環からの硫酸の量を、第２段階の循環からの使用済みの酸および／または第２段階の酸濃縮からの濃縮した硫酸と交換することによりこの有利な平衡状態からの逸脱を補償することができる。

【００２１】

前記方法の他の実施態様において、フラッシュ蒸発および相分離工程を逆の順序で行う。言い換えると二相混合物を前記条件下でフラッシュ蒸発し、その後冷却した混合物を酸相および有機相に分離する。

【００２２】

水蒸気の揮発性により蒸気にされる有機成分は水と一緒に凝縮する。高い割合のＭＮＴのために蒸気凝縮器に形成されるＤＮＴまたはＤＮＴ／ＭＮＴの固体の堆積物の危険がな

い。二相蒸気凝縮物を有機相および水相に分離し、これを有利に１個以上の静的分離器内で行うことができる。有機相を全体としてまたは部分で、第２段階で使用済みの酸を抽出するために使用し、引き続き第２ニトロ化段階に供給することができる。

【００２３】

前記方法の第２の等温段階は適当な反応器内でまたは冷却装置を有する連続反応器内で行う。Ｕｌｌｍａｎｎｓ　Ｅｎｃｙｋｌｏｐａｅｄｉｅ　ｄｅｒ　ｔｅｃｈｎｉｓｃｈｅｎ　Ｃｈｅｍｉｅ　第４版、１７巻、３９２頁、Ｖｅｒｌａｇ　Ｃｈｅｍｉｅ、Ｗｅｉｎｈｅｉｍ、１９７９年に記載されるような撹拌容器反応器または熱交換器を有するループ反応器を有利に使用する。この場合の反応温度は一般に冷却水での熱の消失により調節し、有利に６０～９５℃、より有利に６０～８０℃である。残留時間は有利に１～１０分である。

【００２４】

モノニトロトルエン（ＭＮＴ）を含有し、すでに使用された前記方法の第１段階からの有機相を全体としてまたは部分で第２段階の水性酸相を抽出するために、反応器または反応器カスケードに供給し、ニトロ化用混酸と混合する。ニトロ化用混酸は有利に８３～９８質量％、より有利に８５～９８質量％の濃度の濃縮した硫酸と硝酸を混合することにより製造する。第２ニトロ化工程で使用されるニトロ化用混酸の量は第１および第２ニトロ化工程で使用される硝酸の合計が使用されるトルエン１モル当たり１．９～２．２モル、有利に２．０～２．０５モルであるように選択する。使用される硝酸の濃度は有利に第１ニトロ化工程で使用される硝酸の濃度と同じである。

【００２５】

第２段階の反応により形成される二相混合物は有機相および硫酸を含有する水性酸相に分離し、これを遠心分離によりまたは有利に１個以上の静的分離器内で行うことができる。有機相から適当な手段により、例えば水および／またはソーダ溶液を用いる抽出により微量の酸を分離し、こうして最終生成物、ジニトロトルエンが得られる。

【００２６】

得られた酸相（使用済みの酸）は有利にまず第１段階からのＭＮＴを含有する有機相で抽出し、溶解したＤＮＴの量を減少する。第１段階からの有機蒸気凝縮物の全部または一部および／または第１段階からの有機相の全部または一部をこの目的のために使用することができる。これは１工程または多工程で行うことができ、混合機－分離器ユニットまたは撹拌抽出カラムを使用することができる。抽出の前または後で使用済みの酸の一部を方向転換し、凝縮の前または後に第１ニトロ化段階で硫酸に添加することができる。

【００２７】

抽出後、ジニトロ化からの使用済みの酸を適当な蒸留装置で反応の間に形成され、硝酸と一緒に供給される水から分離する。適当な蒸留法は、例えば米国特許第６１５６２８８号（ドイツ特許第１９６３６１９１号に相当する）に記載され、その開示内容は本発明に含まれる。蒸留装置に流入する使用済みの酸は有利に硫酸７５～９０質量％の濃度を有し、有利に硫酸８３～９８質量％、より有利に８５～９８質量％の濃度に濃縮する。

【００２８】

場合により第１段階の硫酸のバランスを均一にするために、断熱的に運転される部分（第１段階）で形成される使用済みの酸の３０％まで、有利にフラッシュ蒸発後の硫酸をこの酸濃縮段階に供給することができる。等温的に運転される段階の硫酸のバランスを均一にするために、酸濃縮段階を離れる相当する量の硫酸を引き続き第一段階の酸循環に添加しなければならない。

【００２９】

２つの反応段階からの硫酸の損失は商業的に入手できる８０～１００質量％、有利に９０～１００質量％の硫酸と交換することができる。

【００３０】

本発明の方法を図面により以下に詳細に説明する。

【００３１】

図１に本発明の方法の１つの実施態様が示されている。図１においてＡは第１段階の反応器を示し、Ｂは反応混合物の相分離器を示し、Ｃは第１段階の水性酸相のフラッシュ蒸発器（底部に熱交換器を有するフラッシュ蒸発器）を示し、Ｄはフラッシュ蒸発器の凝縮器を示し、Ｅは第２段階の反応器および相分離器を示し、Ｆは第２段階からの水性酸相を凝縮する真空蒸発器を示す。本発明の方法のこの実施態様において、トルエン（物質流１）、硝酸（物質流２）および循環され、濃縮された硫酸（物質流３）を反応器Ａに供給し、混合する。得られた二相反応混合物（物質流４）を引き続き相分離器Ｂで有機相（物質流５）および水性酸相（物質流６）に分離する。水性酸相（物質流６）はフラッシュ蒸発器Ｃで濃縮する。フラッシュ蒸発器Ｃで形成される蒸気（物質流８）は凝縮器Ｄで凝縮し、工程から排出することができる。濃縮した水性酸相（実質的に硫酸である）（物質流３）を第１段階の反応器Ａに返送する。有機相（物質流５）を第２段階の反応器Ｅに導入し、ここでニトロ化用混酸と反応してジニトロトルエンを形成する。ジニトロトルエンを含有する有機相と水性酸相の分離は工程としてそれ自体図１に示されていない。有機相を物質流１３として排出し、更に処理する。水性酸相１２（使用済みの酸）を第２段階の真空蒸発器Ｆに搬送し、ここで使用済みの酸の濃縮を行う。濃縮した水性酸相を引き続き物質流１１として反応器Ｅの入口に返送する。硫酸の損失を補償するために新しい硫酸（物質流１０）を添加する。添加は濃縮した硫酸の物質流３および１１に行う。

【００３２】

図２は本発明の方法の選択的実施態様を示す。第１段階で反応器Ａ内でトルエン（物質流２１）、硝酸（物質流２２）および濃縮した硫酸（物質流２３）を反応させ、モノニトロトルエンおよびジニトロトルエンの混合物を形成する。得られた二相反応混合物（物質流２４）を引き続きフラッシュ蒸発器Ｃに導入する。ここで得られた蒸気（物質流２８）を凝縮器Ｄで凝縮し、凝縮物（物質流２９）を相分離器Ｂ２に供給し、ここで有機相（物質流３１）と水相（物質流３０）に分離する。水相（物質流３０）を工程から排出する。フラッシュ蒸発器Ｃで得られる液相（濃縮した硫酸および有機相）（物質流２５）を相分離器Ｂ１で有機相（物質流２６）と水相（物質流２７）に分離する。濃縮した硫酸の一部（物質流３２）を物質流１２と一緒に第２段階の真空蒸発器Ｆに搬送する。残りの量の物質流２７を第２段階からの濃縮した硫酸（物質流３３）と一緒に搬送して物質流２３として第１段階の反応器Ａに返送する。相分離器Ｂ１からの有機相（物質流２６）および相分離器Ｂ２からの有機相（物質流３１）を合わせて第２段階の反応器Ｅに供給する。ここでモノニトロトルエンを含有する有機相（物質流２６＋３１）をニトロ化用混酸と反応させ、ジニトロトルエンを形成する。ジニトロトルエンを含有する有機相と水性酸相の分離は図２に工程としてそれ自体示されていない。有機相を物質流１３として排出し、更に処理する。水性酸相１２を第２段階の真空蒸発器Ｆに搬送し、ここで使用済みの酸の濃縮が行われる。濃縮した硫酸を引き続き物質流１１として反応器Ｅの入口に返送する。硫酸の損失を補償するために新しい硫酸（物質流１０）を添加する。この添加は酸流１１に行う。

【００３３】

図３は抽出工程により補充される図２に示された方法の変形の１つの特別な実施態様を示す。抽出装置Ｇ内で第２段階からの水性酸相（物質流４３）を第１段階からの有機蒸気凝縮物（物質流４１）で抽出する。これにより水性酸相（物質流４４）のＤＮＴ含量が減少する。相分離器Ｂ１からの有機相（物質流２６）および抽出器Ｇからの有機相（物質流４２）を合わせ、第２段階の反応器Ｆに供給する。そのほか図３の符号は図２の符号と同じものを表す。

【００３４】

例

例１

図１による装置を使用した。物質流の温度および組成は表１に示される。

【００３５】

第一段階で断熱的に運転して、トルエン５０．６ｋｇ／ｈ（物質流１）、６８質量％硝酸６３．０ｋｇ／ｈ（物質流２）および７６．８質量％濃縮した使用済みの酸１０６６．６

ｋｇ／ｈ（物質流３）を反応器Ａの入口で強力に混合した。反応器Ａの寸法は以下のとおりであった。長さ（Ｌ）＝５ｍ、直径（Ｄ）＝２５／８０ｍｍ。再分散のための穿孔した円板を備えた管形反応器内で温度を１３１℃に上昇した。１５分の平均残留時間で反応混合物（物質流４）を相分離器Ｂで有機相７８．１ｋｇ／ｈ（物質流５）と水性酸相１１０２．１１ｇ（物質流６）に分離した。使用済みの酸７４．５質量％４０ミリバールで運転されるフラッシュ蒸発器Ｃで７６．８質量％の硫酸含量に濃縮した。この目的のために熱交換機を使用してフラッシュ蒸発器の底部でわずかな二次的加熱を用意した。濃縮した使用済み酸（物質流３）を再び反応に供給した。フラッシュ蒸発器Ｃで分離した蒸気（３５．７ｋｇ／ｈ、物質流８）を引き続き熱交換機Ｄで濃縮した。蒸気流の有機物の割合に対して７８質量％の高いＭＮＴ含量により蒸気凝縮器Ｄに沈積物が形成されなかった。

【００３６】

相分離器で分離した有機物（７８．１ｋｇ／ｈ、物質流５）を第２段階（反応器Ｅ）に供給した。ここで約７０℃に冷却したループ反応器Ｅ内でニトロ化用混酸の添加によりＤＮＴ９６．０ｋｇ／ｈ（物質流１３）を生じた。ここで形成される使用済み酸から真空蒸発器（または酸濃縮器）Ｆで過剰の水を分離した。

【００３７】

断熱的に反応を行うことにより使用済み酸を濃縮するために第一工程で反応熱を利用することが可能であった。等温的に行われるモノニトロ化に比べて、これは方法全体に関して約４０％の加熱蒸気の節約を生じた。１３１℃の断熱的反応最終温度での反応混合物（物質流４）の安全性の研究は最初の分解がどのようであるか示さなかった。９０分以上の負荷時間でさえも安全性の観点から問題である発熱反応が生じなかった。

【００３８】

例２

図２による装置を使用した。物質流の温度および組成は表２に示される。

【００３９】

第一段階で断熱的に運転して、トルエン５０．６ｋｇ／ｈ（物質流２１）、６８質量％硝酸６２．９ｋｇ／ｈ（物質流２２）および７８．６質量％濃縮した使用済み酸７３６．０ｋｇ／ｈ（物質流２３）を反応器Ａの入口で強力に混合した。反応器Ａの寸法は以下のとおりであった。Ｌ＝８ｍ、Ｄ＝８０ｍｍ。再分散のための穿孔した円板を備えた管形反応器内で温度を１３８℃に上昇した。反応混合物（物質流２４）を４０ミリバールで運転されるフラッシュ蒸発器Ｃにノズルを介して減圧して入れ、ここで水および有機成分の一部を蒸発した。引き続き熱交換機Ｄで蒸気を凝縮した。１８℃で冷水で冷却するにもかかわらず蒸気凝縮器Ｄに沈積物が形成されなかった。蒸気凝縮物（物質流２９）を相分離器Ｂ２で水相（２１．３ｋｇ／ｈ、物質流３０）と有機相（５７．６ｋｇ／ｈ、物質流３１）に分離した。主にＭＮＴからなる有機相を第２段階（反応器Ｅ）に供給した。

【００４０】

酸／ＤＮＴ／ＭＮＴ混合物（物質流２５）からフラッシュ蒸発により９４℃に冷却した後で相分離器Ｂ１で溶解しなかったＤＮＴ／ＭＮＴを分離した。分離した混合物（２０．２ｋｇ／ｈ、物質流２６）を物質流３１と一緒にジニトロ化に供給した。７７．１質量％に濃縮した使用済み酸（７５０．４ｋｇ／ｈ、物質流２７）の部分流（８３．８ｋｇ／ｈ、物質流３２）を第２工程の真空蒸発器（または酸濃縮器）Ｆに供給し、ここで９３質量％に濃縮し、引き続き第一段階の酸循環に返送した（物質流３３）。

【００４１】

ジニトロ化Ｅで、約７０℃に冷却したループ反応器で２つの供給流３１および２６からニトロ化用混酸の添加によりＤＮＴ９６．１ｋｇ／ｈ（物質流１３）を生じた。ここで形成される使用済み酸から真空蒸発器（または酸濃縮器）Ｆ内で過剰の水を分離した。

【００４２】

第一段階で断熱的に反応を行うことにより外部エネルギーを導入せずにこの方法により導入される水の凝縮可能な部分を分離することが可能であった。

【００４３】

例３

図３による装置を使用した、物質流の温度および組成は表３に示される。

【００４４】

第一段階で断熱的に運転して、トルエン５０．６ｋｇ／ｈ（物質流２１）、６８質量％硝酸６３．０ｋｇ／ｈ（物質流２２）および８２．４質量％濃縮した使用済み酸１３０６．６ｋｇ／ｈ（物質流２３）を反応器Ａの入口で強力に混合した。反応器Ａの寸法は以下のとおりであった。Ｌ＝５ｍ、Ｄ＝８０ｍｍ。再分散のための穿孔した円板を備えた管形反応器内で温度を１３２℃に上昇した。反応混合物（物質流２４）を４０ミリバールで運転されるフラッシュ蒸発器Ｃにノズルを介して減圧して入れ、ここで水および有機成分の一部を蒸発した。引き続き熱交換機Ｄで蒸気を凝縮した。１８℃で冷水で冷却するにもかかわらず蒸気凝縮器Ｄに沈積物が形成されなかった。蒸気凝縮物（物質流２９）を相分離器Ｂ２で水相（１８．３ｋｇ／ｈ、物質流３０）と有機相（５６．４ｋｇ／ｈ、物質流４１）に分離した。

【００４５】

酸／ＤＮＴ／ＭＮＴ混合物（物質流２５）からフラッシュ蒸発により１０９℃に冷却した後で、相分離器Ｂ１で溶解しなかったＤＮＴ／ＭＮＴを分離した。分離した混合物（２１．４ｋｇ／ｈ、物質流２６）を第２段階（反応器Ｅ）に供給した。８１．３質量％に濃縮した使用済み酸（１３２４．１ｋｇ／ｈ、物質流２７）の部分流（１３７．５ｋｇ／ｈ、物質流３２）を第２段階の真空蒸発器（または酸濃縮器）Ｆに供給し、ここで９３質量％に濃縮し、引き続き第一段階の酸循環に返送した（物質流３３）。

【００４６】

第２段階で、約７０℃に冷却したループ反応器Ｅで２つの供給流４２および２６からニトロ化用混酸の添加によりＤＮＴ９６．２ｋｇ／ｈ（物質流１３）を生じた。ここで形成される使用済み酸（物質流４３）から抽出装置Ｇで溶解したＤＮＴの一部を第一工程からの有機蒸気凝縮物（物質流４１）と一緒に除去した。抽出からの使用済み酸（物質流４４）から引き続き真空蒸発器（または酸濃縮器）Ｆ内で過剰の水を分離した。抽出装置Ｇからの有機相（５９．４ｋｇ／ｈ、物質流４２）を物質流２６と一緒にジニトロ化反応器Ｅに供給した。

【００４７】

第一段階で断熱的に反応を行うことにより外部エネルギーを導入せずに導入される水の凝縮可能な部分を分離することが可能であった。

【００４８】

例１～３に記載される物質流の温度および組成はそれぞれ表１～３に示されている。

【００４９】

【表１】

表 1

| 物質流 no. | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 13 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 温度 | °C | 20.0 | 20.0 | 100.0 | 131.3 | 131.3 | 131.3 | 100.0 | 68.0 |
| | | | | | | | | | |
| 全体流 | kg/h | 50.59 | 62.98 | 1066.60 | 1180.17 | 78.10 | 1102.08 | 35.68 | 101.55 |
| トルエン | kg/h | 50.59 | | | | | | | |
| MNT | kg/h | | | 0.12 | 57.73 | 55.13 | 2.60 | 2.48 | |
| DNT | kg/h | | | 1.81 | 25.29 | 22.76 | 2.53 | 0.72 | 95.98 |
| H2SO4 | kg/h | | | 817.25 | 817.25 | 0.16 | 817.08 | | 1.11 |
| HNO3 | kg/h | | 42.83 | 0.01 | 0.12 | | 0.12 | 0.11 | |
| H2O | kg/h | | 20.15 | 247.42 | 279.79 | 0.04 | 279.74 | 32.37 | 0.44 |

【００５０】

【表２】

表 2

| 物質流 no. | | 13 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 温度 | ℃ | 68.0 | 20.0 | 20.0 | 94.2 | 138.3 | 94.4 | 94.4 |
| | | | | | | | | |
| 全体流 | kg/h | 101.01 | 50.59 | 62.94 | 735.96 | 849.48 | 770.64 | 20.21 |
| トルエン | kg/h | | 50.59 | | | | | |
| MNT | kg/h | | | | 0.13 | 57.74 | 3.19 | 3.05 |
| DNT | kg/h | 96.12 | | | 1.70 | 25.18 | 19.07 | 17.17 |
| H2SO4 | kg/h | 0.66 | | | 577.22 | 577.22 | 577.21 | |
| HNO3 | kg/h | | | 42.80 | 0.01 | 0.08 | 0.01 | |
| H2O | kg/h | 0.34 | | 20.14 | 156.90 | 189.26 | 171.16 | |
| 物質流 no. | | 27 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | |
| 温度 | ℃ | 94.4 | 27.3 | 27.3 | 27.3 | 94.4 | 40.0 | |
| | | | | | | | | |
| 全体流 | kg/h | 750.43 | 78.84 | 21.25 | 57.59 | 83.80 | 68.51 | |
| トルエン | kg/h | | | | | | | |
| MNT | kg/h | 0.14 | 54.55 | 2.46 | 52.09 | 0.02 | | |
| DNT | kg/h | 1.91 | 6.11 | 0.61 | 5.50 | 0.21 | 0.00 | |
| H2SO4 | kg/h | 577.21 | | | | 64.46 | 63.67 | |
| HNO3 | kg/h | 0.01 | 0.08 | 0.08 | | | | |
| H2O | kg/h | 171.16 | 18.11 | 18.11 | | 19.11 | 4.83 | |

【００５１】

【表３】

表 3

| 物質流 no. | | 13 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 温度 | °C | 68.0 | 20.0 | 20.0 | 104.3 | 132.3 | 109.4 | 109.4 | 109.4 |
| 全体流 | kg/h | 101.01 | 50.59 | 63.01 | 1306.59 | 1420.19 | 1345.50 | 21.44 | 1324.07 |
| トルエン | kg/h | | 50.59 | | | | | | |
| MNT | kg/h | | | | 0.18 | 57.79 | 4.53 | 4.32 | 0.21 |
| DNT | kg/h | 96.19 | | | 1.71 | 25.21 | 19.02 | 17.11 | 1.90 |
| H2SO4 | kg/h | 0.66 | | | 1074.44 | 1074.44 | 1074.43 | | 1074.43 |
| HNO3 | kg/h | | | 42.85 | 0.02 | 0.14 | 0.02 | | 0.02 |
| H2O | kg/h | 0.34 | | 20.16 | 230.24 | 262.62 | 247.51 | | 247.51 |
| 物質流 no. | | 29 | 30 | 32 | 33 | 41 | 42 | 43 | 44 |
| 温度 | °C | 27.3 | 27.3 | 109.4 | 40.0 | 27.3 | 54.4 | 68.0 | 54.4 |
| 全体流 | kg/h | 74.69 | 18.26 | 137.47 | 119.01 | 56.43 | 59.40 | 235.97 | 233.00 |
| トルエン | kg/h | | | | | | | | |
| MNT | kg/h | 53.26 | 2.40 | 0.02 | | 50.86 | 42.72 | | 8.14 |
| DNT | kg/h | 6.19 | 0.62 | 0.20 | 0.00 | 5.57 | 16.68 | 14.29 | 3.18 |
| H2SO4 | kg/h | 0.01 | 0.01 | 111.55 | 110.61 | | | 187.70 | 187.70 |
| HNO3 | kg/h | 0.12 | 0.12 | | | | | 0.01 | 0.01 |
| H2O | kg/h | 15.11 | 15.11 | 25.70 | 8.39 | | | 33.97 | 33.97 |

【００５２】

本発明は説明の目的のためにすでに詳細に説明したが、この説明は説明の目的のためであるにすぎず、請求項により限定される以外は本発明の思想および範囲から逸脱することなく変形が行われることは当業者により理解される。

【図面の簡単な説明】

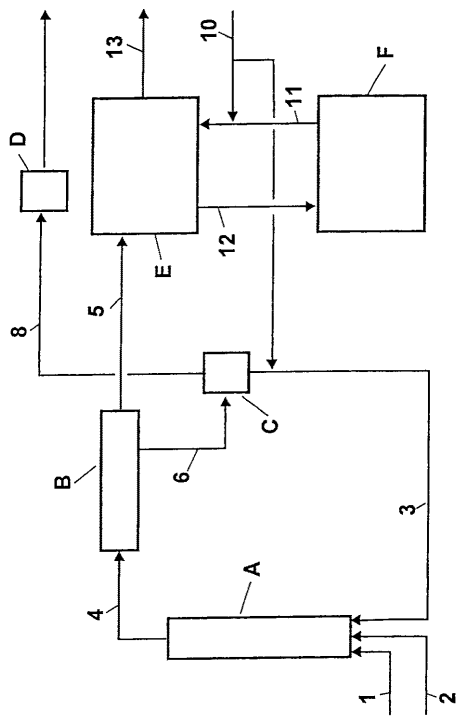
【００５３】

【図１】本発明の方法を実施するための第１の工程図である。

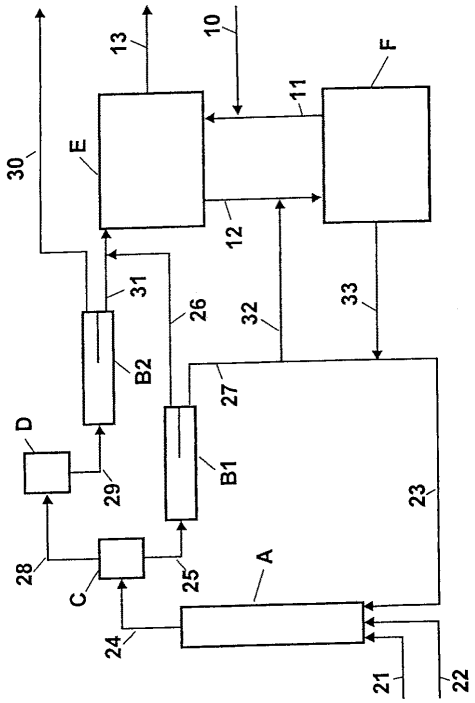
【図２】本発明の方法を実施するための第２の工程図である。

【図３】本発明の方法を実施するための第３の工程図である。

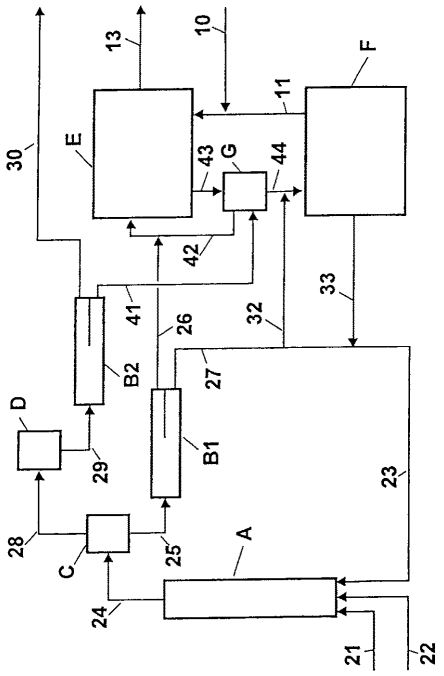
【図１】


13
10
F
11
D
E
12
5
8
C
B
6
3
A
4
1
2

【図２】


13
10
F
11
30
E
12
31
26
32
33
B2
27
D
B1
29
23
28
C
25
A
24
21
22

【図３】


13
10
F
11
30
E
43
G
44
42
33
41
26
32
B2
27
D
B1
29
23
28
25
A
C
24
21
22

フロントページの続き

(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
(74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
(72)発明者 エルヴィン ディーテリヒ
ドイツ連邦共和国 ケルン ニコラウス－フォン－ドルネ－シュトラーセ １５
(72)発明者 アンケ ヒールシャー
ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン ゲラーシュトラーセ ３
(72)発明者 ベルトールト ケゲンホフ
ドイツ連邦共和国 クレフェルト イム パラディース ３２
(72)発明者 マンフレート ケラー－キレヴァルト
ドイツ連邦共和国 ブルンスビュッテル アム アルテン ヴァル ６
(72)発明者 ユルゲン ミュニヒ
ドイツ連邦共和国 カールスト ドルトムンダー シュトラーセ ２７
(72)発明者 ディートマー ヴァスティアン
ドイツ連邦共和国 ドルマーゲン アム ノルフバッハ ４０

審査官 神野 将志

(56)参考文献 特開２００２－１５５０３２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３０９８１４（ＪＰ，Ａ）
米国特許第５９０２９１０（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ ２０１／０８、２０１／１６、２０５／０６