



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C07C 201/16 (2006.01)
C07C 201/06 (2006.01)
C07C 205/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0079932
(43) 공개일자 2007년08월08일

(21) 출원번호 10-2007-0010958
(22) 출원일자 2007년02월02일
심사청구일자 없음

(30) 우선권주장 10 2006 004 943.8 2006년02월03일 독일(DE)

(71) 출원인 바이엘 머티리얼사이언스 아게
독일 테-51368 레버쿠젠

(72) 발명자 크나우프, 토마스
독일 41542 도르마젠 발크하이머 스트라쎬 89
폰 겔렌, 프란츠-울리히
독일 47839 크레펠트 레르웬스트라쎬 68
슈미들러, 요르그
중국 200030 상하이 난 단 동 로드 란 223 라 씨데 블럭 2아파트먼트
2901
필라크지크, 클라우스
독일 47288 두이스부르그 오버펠트 35
드린다, 페터
독일 47829 크레펠트 스테티너 스트라쎬 82

(74) 대리인 김영
장수길

전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 니트로벤젠의 제조 방법

(57) 요약

니트로벤젠을 제조한 다음, 산성 세척, 알칼리성 세척, 중성 세척하고 중성 세척에서 형성된 분산액을 전기영동하여 니트로벤젠으로부터 물과 벤젠을 분리하고 정제된 니트로벤젠을 회수하여 정제한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

- a) 벤젠을 니트로화 산과 반응시켜 니트로벤젠을 생성하고,
 - b) a)에서 생성된 니트로벤젠을 산성 세척에서 물로 세척하고,
 - c) b)로부터의 니트로벤젠을 알칼리성 세척에서 물로 세척하고,
 - d) c)로부터의 니트로벤젠을 중성 세척에서 물로 세척하고,
 - e) d)에서 세척한 니트로벤젠으로부터 물과 벤젠을 제거하여 정제된 니트로벤젠을 얻는 것을 포함하며,
- 상기 단계 d)가
- (i) 혼합기에서 c)로부터의 니트로벤젠을 물과 혼합하여, 니트로벤젠을 실질적으로 함유하는 유기상을 물에 적어도 부분적으로 분산시켜 분산액을 생성하고,
 - (ii) 직류 전기 전압 인가에 의해 분산액이 전개되는 전기영동 장치로 분산액을 공급하는 것을 포함하는
- 니트로벤젠의 제조 방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 이전 세척 단계를 위한 물로서 후속 세척 단계로부터의 세척수를 사용하여 단계 d)(i) 및 d)(ii)을 반복하고, 최종 단계에서 새로운 물을 사용하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 미가공 니트로벤젠의 마무리 처리(work-up)를 위한 연속적인 방법에 관한 것이다. 이 방법에서, 미가공 니트로벤젠을 연속적으로 산성, 알칼리성 및 중성 세척에서 세척한다. 중성 세척에서, 니트로벤젠 함유 유기상을 먼저 분산시킨 다음 전기영동 장치에서 전개하고, 수성상과 유기상을 분리한다.

미가공 니트로벤젠의 중성 세척을 위한 종래 기술은 혼합 용기 또는 정적 혼합기를 사용하여 세척수로 유기상을 분산시키는 것이다. 상의 후속 분리는 분리 용기 (코알레서 (coalescer)가 있거나 없는 침강기)에서 탈유화제 (분리 보조제)의 가능한 조력으로 실행한다.

기초적인 전기영동 방법은 DE-A-2 808 225에 기술되어 있다. 상기 공지된 방법에서, 폐 황산에 분산된 니트로벤젠 유화액을 교반 또는 재순환에 의해 회분식 공정으로 생산하고, 그 다음에 유화액을 전극 챔버에서 전개한다.

DE-A-2 808 225에는 과량의 벤젠이 미리 분리된 니트로벤젠의 마무리 처리가 기술되어 있다. 그러나, DE-A-2 808 225에는 분산액의 전기영동 전개 전에 산성에 이은 알칼리성 세척, 이어서 중성 세척하여 벤젠으로 오염된 미가공 니트로벤젠을 처리하는 것은 개시되어 있지 않다. 또한 상기 개시물에는 분산액의 전기영동 전개 후에 생산되는 니트로벤젠의 더 높은 순도를 얻기 위한 물과 벤젠의 분리에 대해 교시되어 있지 않다. 더군다나, 전기영동 결과에 영향을 미치는 황산과 같은 필수적인 성분이 중성 세척 전 과정에서 미가공 니트로벤젠으로부터 이미 씻겨 제거되기 때문에 산성과 알칼리성 세척에 이은 중성 세척에 의한 미가공 니트로벤젠의 정제에, DE-A-2 808 225에 개시된 방법을 직접 전임시킬 수 없다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 가능한 최소량의 세척수로 탈유화제 (분리 보조제)의 첨가 없이 높은 순도의 니트로벤젠을 얻을 수 있는 단순하고 경제적인 니트로벤젠의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기한 목적은 전기영동시킬 분산액의 생성 전에 미가공 니트로벤젠을 산 세척, 염기 세척 및 중성 세척으로 처리하는 본 발명의 방법에 의해 달성된다.

본 발명은

- a) 벤젠을 니트로화 산 (nitrating acid)과 반응시켜 미가공 니트로벤젠을 생성한 후,
- b) 미가공 니트로벤젠을 산성 세척에서 물로 세척하고, 이어서
- c) 미가공 니트로벤젠을 알칼리성 세척에서 물로 세척하고,
- d) 미가공 니트로벤젠을 중성 세척에서 물로 세척한 후,
- e) 미가공 니트로벤젠으로부터 물과 벤젠을 제거하여 정제된 니트로벤젠을 수득하는

니트로벤젠의 제조 방법에 관한 것이다.

단계 d)에서, 미가공 니트로벤젠을 먼저 혼합기에서 물과 혼합하고 분산시켜 니트로벤젠 함유 유기상이 적어도 부분적으로 분산된 형태로 존재하게 한 후, 분산액을 직류 전기 전압 인가에 의해 분산액이 전개되는 전기영동 장치로 공급하고, 수성상과 유기상을 분리한다.

단계 a)에서 니트로벤젠을 생성하기 위한 니트로화 산 (질산과 황산의 혼합물)으로의 벤젠의 니트로화는 종래 기술로부터의 방법, 예를 들어 EP-A-436 443에 따라 일반적으로 일어난다. 니트로화는 반응 열 제거와 함께, 예를 들어 등온 또는 단열로 일어날 수 있다.

단계 a)에서 생산되는 미가공 니트로벤젠은 일반적으로 먼저 분리 용기에서 과량의 황산으로부터 분리한다. 이어서, 일반적으로 여전히 소량의 황산을 함유하는 미가공 니트로벤젠을 단계 b)에서 산성 세척에서 세척한 후, 바람직하게는 상 분리에 의해 산성 세척수로부터 분리한다. 바람직하게는 pH가 5 이하 (20 °C에서 측정)인 산성 세척수를 사용한다.

그 다음에 미가공 니트로벤젠을 단계 c)에서 알칼리성 세척에서 알칼리 세척한 후, 바람직하게는 상 분리에 의해 알칼리성 세척수로부터 분리한다. 바람직하게는 pH가 9 이상 (20 °C에서 측정)인 알칼리성 세척수를 사용한다. 알칼리성 폐수의 후속 마무리 처리는 임의의 공지된 방법, 예를 들어 EP-A-1 593 654에 따라 일어날 수 있다.

이와 같이 얻어지는 미가공 니트로벤젠은 온도가 바람직하게는 20 °C-60 °C, 가장 바람직하게는 30 °C-50 °C이다. 이와 같이 얻어지는 미가공 니트로벤젠은 미가공 니트로벤젠의 중량을 기준으로 4 내지 10 중량%의 벤젠 및 미가공 니트로벤젠의 중량을 기준으로 100 ppm 미만, 가장 바람직하게는 60 ppm 미만의 니트로페놀을 바람직하게는 함유한다.

단계 d)에서, 미가공 니트로벤젠을 중성 세척에서 세척한다. 이 단계에서, 미가공 니트로벤젠을 먼저 물과 혼합하고 분산시켜 니트로벤젠을 실질적으로 함유하는 유기상이 적어도 부분적으로 분산된 형태로 존재하게 한다. 분산액의 중량을 기준으로, 분산액은 바람직하게는 5 내지 20 중량%의 물을 함유한다. 이는 바람직하게는 교반기 또는 혼합기로 또는 펌프에서, 가장 바람직하게는 추진기가 최소 1450 rpm, 바람직하게는 적어도 2900 rpm으로 회전하는 원심분리 펌프에서 일어난다. 혼합기에 의한 에너지 투입은 바람직하게는 m³ 당 20 내지 30 kW이다. 물 방울이 바람직하게는 2,500 μm² 미만, 더 바람직하게는 100 μm² 미만, 가장 바람직하게는 10 μm² 미만의 면적 평균 입자 크기로 생성된다.

단계 d)에서, 바람직하게는 탈이온수 (DI 수), 더 바람직하게는 DI 수와 응축물의 혼합물, 가장 바람직하게는 증기 응축물을 세척수로 사용한다.

혼합과 분산에 이어서, 분산액이 직류 장을 통과하는 전기영동 장치로 분산액을 공급한다. 이 과정 동안, 분산액은 전개된다. 즉, 상 경계가 낮아지고 상이 다시 분리된다. 전기영동 장치에서, 분산액은 바람직하게는 100 내지 500 볼트, 더 바람직하게는 200 내지 400 볼트, 가장 바람직하게는 220 내지 300 볼트의 직류 장을 통과한다. 전류 세기는 바람직하게는 0.05 내지 3 암페어이고 가장 바람직하게는 0.1 내지 1 암페어이다. 세척 과정의 연속적인 가동이 전기영동 장치의 전극 챔버가 계속해서 넘치는 것을 보충하기 때문에 전극 간의 가능한 전기적 아크 (electrical arcing)의 경우에서조차 전극 챔버 내에서 임의의 인화성 기체 혼합물이 발화할 위험이 없다.

그 다음에 바람직하게는 분리 용기에서 유기상과 수성상을 분리한다.

분산액의 제조를 위한 펌프의 속도, 사용되는 세척수의 양 및 중성 세척을 위한 세척 단계 (펌프, 전기영동 장치 및 분리 용기 포함)의 수는 단계 d)에서 달성될 수 있는 니트로벤젠의 순도의 정도를 결정한다.

단계 e)에서, 미가공 니트로벤젠에서 물과 벤젠을 제거한다. 이는 바람직하게는 증류에 의해 일어나고, 물과 벤젠 및 임의의 가벼운 성분이 위로 스트리핑된다. 벤젠이 제거되고 여전히 소량의 디니트로벤젠을 함유할 수 있고, 전도율이 바람직하게는 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 미만, 더 바람직하게는 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 미만, 가장 바람직하게는 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 미만인 건조된 니트로벤젠이 남는다.

본 발명에 따른 방법은

적은 물 소비와 이와 관련된 폐수의 적은 양, 니트로벤젠 최종 생성물의 높은 순도, 목적하는 순도의 정도에 따라 하나 내지 두 세척 단계를 생략함으로써 인한 낮은 투자 비용, 탈유화제와 같은 화학적 보조 물질 사용 기피, 방법의 유용성과 확실성

과 같은 장점이 있다.

하기 실시예는 상기에 설명한 본 발명의 실례로서 주어진다.

<실시예>

실시예 1 (비교 실시예)

등온의 니트로벤젠 공정으로부터의 미가공 니트로벤젠을 혼합 용기에서 먼저 산성 세척액으로 공급하고 그 다음에 수산화나트륨 용액 (50%)을 첨가하여 알칼리화하였다. 그 다음에 하류 분리 용기에서, 밀도의 차이로 인해 혼합물이 유기상 (미가공 니트로벤젠)과 수성상 (폐 알칼리액)으로 분리되었다. 수성상은 분리된 알칼리성 마무리 처리로 공급하였다. 31 °C에서, 따뜻한 잔류 미가공 니트로벤젠은 95 ppm의 디니트로벤젠, 42 ppm의 니트로페놀 및 100 ppm의 모노폴 브릴리언트 오일 (Monopol brilliant oil)을 함유하였고 벤젠 함량이 4.8 중량%이었다. 상기 따뜻한 미가공 니트로벤젠을 4 단계 역류 세척에서 DI 수와 증기 응축물의 혼합물로 중성 세척하였다. 이를 위해, 하류 분리 장치 (혼합기/침강기 기술)가 있는 4개의 혼합 용기를 사용하였다. 이러한 식으로 세척한 미가공 니트로벤젠은 건조와 벤젠 및 가벼운 성분의 분리를 위해 최종적으로 마지막 분리 용기에서 증류 컬럼으로 공급하였다. 최종 생성물은 30 ppm의 잔여 수분, 99 ppm의 디니트로벤젠, 2 ppm의 니트로페놀, 10 ppm 미만의 벤젠을 함유하였고 전도율이 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이었다.

실시예 2 (비교 실시예)

단열의 니트로벤젠 공정으로부터의 미가공 니트로벤젠을 혼합 용기에서 먼저 산성 세척액으로 공급하고 그 다음에 수산화나트륨 용액 (50%)을 첨가하여 알칼리화하였다. 그 다음에 하류 분리 용기에서, 밀도의 차이로 인해 혼합물이 유기상 (미가공 니트로벤젠)과 수성상 (폐 알칼리액)으로 분리되었다. 수성상은 분리된 알칼리성 마무리 처리로 공급하였다. 40 °C에서, 245 ppm의 디니트로벤젠 및 53 ppm의 니트로페놀을 함유하고 벤젠 함량이 7.5 중량%인 따뜻한 잔류 미가공 니트로벤젠을 4 단계 역류 세척에서 중성 세척하였다. 이를 위해, 하류 분리 장치 (혼합기/침강기 기술)가 있는 (처음 3개만 교반하는) 4개의 혼합 용기를 사용하였다. 제 2 세척 단계에서, 모노폴 브릴리언트 오일을 추가로 분리 보조제 (사용량이 니트로벤젠을 기준으로 10 ppm인 모노폴 브릴리언트 오일)로서 사용하였다. 이러한 식으로 세척한 미가공 니트로벤젠은 건조와 벤젠 및 가벼운 성분의 분리를 위해 최종적으로 마지막 분리 용기에서 증류 컬럼으로 공급하였다. 최종 생성물은 30 ppm의 잔여 수분, 252 ppm의 디니트로벤젠, 3 ppm의 니트로페놀, 10 ppm 미만의 벤젠을 함유하였고 전도율이 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이었다.

실시예 3 (본 발명에 따른 실시예)

단열의 니트로벤젠 공정으로부터의 미가공 니트로벤젠을 정적 혼합기에서 먼저 산성 세척액으로 공급하고 그 다음에 수산화나트륨 용액 (32%)을 첨가하여 알칼리화하였다. 그 다음에 하류 분리 용기에서, 밀도의 차이로 인해 혼합물이 유기상 (미가공 니트로벤젠)과 수성상 (폐 알칼리액)으로 분리되었다. 39 °C에서, 179 ppm의 디니트로벤젠 및 51 ppm의 니트로페놀을 함유하고 벤젠 함량이 6.8 중량%인 따뜻한 잔류 미가공 니트로벤젠을 제 1 중성 세척에서 2900 rpm으로 가동되는 원심분리 펌프의 입구 쪽에서 제 2 중성 세척으로부터의 세척수와 합하였다. 상기 원심분리 펌프에서, 미가공 니트로벤젠의 제 1 중성 세척이 일어났다. 생성된 분산액을 0.3 A에서 280 V의 직류 전압으로 가동되는 전기영동 장치를 이용하여 전개하고 하류 분리 용기로 공급하였다. 그 다음에 이 분리 용기로부터의 미가공 니트로벤젠을 제 2 중성 세척에서 2900 rpm으로 가동되는 원심분리 펌프의 입구 쪽에 제 3 중성 세척으로부터의 세척수와 합하였다. 상기 원심분리 펌프에서, 미가공 니트로벤젠의 제 2 중성 세척이 일어났다. 생성된 분산액을 0.4 A에서 240 V의 직류 전압으로 가동되는 제 2 전기영동 장치를 이용하여 전개하고 하류 분리 용기로 공급하였다. 그 다음에 이 분리 용기로부터의 미가공 니트로벤젠을 제 3 중성 세척에서 2900 rpm으로 가동되는 원심분리 펌프의 입구 쪽에서 DI 수와 증기 응축물의 혼합물로 이루어진 세척수와 합하였다. 상기 원심분리 펌프에서, 미가공 니트로벤젠의 제 3 중성 세척이 일어났다. 생성된 분산액을 0.9 A에서 290 V의 직류 전압으로 가동되는 제 3 전기영동 장치를 이용하여 전개하고 하류 분리 용기로 공급하였다. 이러한 식으로 세척한 미가공 니트로벤젠은 건조와 벤젠 및 가벼운 성분의 분리를 위해 최종적으로 마지막 분리 용기에서 증류 컬럼으로 공급하였다. 이와 같이 얻어진 니트로벤젠은 41 ppm의 잔여 수분, 192 ppm의 디니트로벤젠, 3 ppm의 니트로페놀, 2 ppm 미만의 벤젠을 함유하였고 전도율이 6 µS/cm이었다.

실시예 4 (본 발명에 따른 실시예)

단열의 니트로벤젠 공정으로부터의 미가공 니트로벤젠을 정적 혼합기에서 먼저 산성 세척액으로 공급하고 그 다음에 수산화나트륨 용액 (32%)을 첨가하여 알칼리화하였다. 그 다음에 하류 분리 용기에서, 밀도의 차이로 인해 혼합물이 유기상 (미가공 니트로벤젠)과 수성상 (폐 알칼리액)으로 분리되었다. 41 °C에서, 184 ppm의 디니트로벤젠 및 55 ppm의 니트로페놀을 함유하고 벤젠 함량이 6.3 중량%인 따뜻한 잔류 미가공 니트로벤젠을 제 1 중성 세척에서 2900 rpm으로 가동되는 원심분리 펌프의 입구 쪽에서 제 2 중성 세척으로부터의 세척수와 합하였다. 상기 원심분리 펌프에서, 미가공 니트로벤젠의 제 1 중성 세척이 일어났다. 생성된 분산액을 0.3 A에서 280 V의 직류 전압으로 가동되는 전기영동 장치를 이용하여 전개하고 하류 분리 용기로 공급하였다. 그 다음에 이 분리 용기로부터의 미가공 니트로벤젠을 제 2 중성 세척에서 2900 rpm으로 가동되는 원심분리 펌프의 입구 쪽에서 DI 수와 증기 응축물의 혼합물로 이루어진 세척수와 합하였다. 상기 원심분리 펌프에서, 미가공 니트로벤젠의 제 2 중성 세척이 일어났다. 생성된 분산액을 0.6 A에서 280 V의 직류 전압으로 가동되는 제 2 전기영동 장치를 이용하여 전개하고 하류 분리 용기로 공급하였다. 이러한 식으로 세척한 미가공 니트로벤젠은 건조와 벤젠 및 가벼운 성분의 분리를 위해 최종적으로 마지막 분리 용기에서 증류 컬럼으로 공급하였다. 최종 생성물은 45 ppm의 잔여 수분, 196 ppm의 디니트로벤젠, 6 ppm의 니트로페놀, 2 ppm 미만의 벤젠을 함유하였고 전도율이 23 µS/cm이었다.

실시예의 본질적 자료 및 결과를 하기 표에 다시 나타내었다. 또한 하기 표에 단계 d)의 중성 세척에서 니트로벤젠 (NB)의 톤당 얼마나 많은 세척수가 사용되었는가를 기록하였다.

중성 세척 전에 미가공 니트로벤젠의 전도율은 모든 실시예에서 1000 µS/cm를 초과하였다.

실시예	공정	세척 단계 수	세척수 (m ³ /t NB)	전기영동 수	브릴리언트 오일	최종 생성물의 전도율
1	교반기/ 침강기	4	0.23	0	사용	20 µS/cm
2	교반기/ 침강기	4	0.3	0	사용	10 µS/cm
3	펌프/ 침강기	3	0.16	3	사용안함	6 µS/cm
4	펌프/ 침강기	2	0.16	2	사용안함	23 µS/cm

실시예 1 및 2에서 사용된 분리제는 데구사 지테 크레펠트, 스톡하우센 게엠베하 (Degussa Site Krefeld, Stockhausen GmbH)의 상품명 모노폴 브릴리언트 오일인 황산화 캐스터 오일의 나트륨염이었다.

전도율 결정법: (DIN 53779 "수성 추출물의 전기적 전도율 및 비저항 (저항도)의 결정"에 기초하여) 수성 추출물의 전기적 전도율의 결정에 의한 니트로벤젠 중의 이온성 미량 성분의 측정. 니트로벤젠의 순도는 황산나트륨, 질산나트륨 또는 니트로페놀과 같은, 최종 생성물에 함유된 이온성 미량 성분을 물로 추출한 후 전도계를 사용하여 수성 추출물의 전기적 전도율을 측정하여 결정한다. 니트로벤젠의 순도는 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 주어진다. 전도율은 닉 (Knick)의 타입 702 전도계와 같은 측정 기계로 측정할 수 있다. 방법: 500 ml의 니트로벤젠 시료를 25 ml의 탈염수로 추출한다. 이어서, 수성상을 유기상으로부터 분리한다. 수성상의 전도율을 최종적으로 전도계로 결정한다.

낮은 전도율은 니트로벤젠 시료의 높은 순도를 나타낸다.

비록 본 발명을 상기에 예시의 목적으로 상세히 기술하였지만, 이러한 상세한 설명은 오로지 예시를 위한 것이고, 특허청 구범위에 의해 제한될 수 있는 것을 제외하고 본 발명의 취지 및 범위로부터 벗어나지 않으면서 당업자는 변형시킬 수 있다는 것을 이해하여야 한다.

발명의 효과

본 발명에 따를 경우, 높은 순도의 니트로벤젠을 단순하고 경제적으로 얻을 수 있다.