

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 194**

51 Int. Cl.:  
**C07C 201/16** (2006.01)  
**C07C 205/06** (2006.01)  
**B01D 3/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07726640 .1**  
96 Fecha de presentación: **06.03.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1993990**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.11.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACIÓN DESTILATIVA DE DINITROTOLUENO A PARTIR DE UN AGUA RESIDUAL DE PROCESO DE LA PREPARACIÓN DE DINITROTOLUENO MEDIANTE LA NITRACIÓN DE TOLUENO CON ÁCIDO SULFONÍTRICO.**

30 Prioridad:  
**07.03.2006 EP 06110748**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.11.2011**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:  
**PENZEL, Ulrich;**  
**FRITZ, Rüdiger;**  
**ALLARDT, Holger;**  
**ADAM, Johannes y**  
**MERTEN, Anne-Kathrin**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 369 194 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la separación destilativa de dinitrotolueno a partir de un agua residual de proceso de la preparación de dinitrotolueno mediante la nitración de tolueno con ácido sulfonítrico.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la separación destilativa de dinitrotolueno (DNT) a partir de aguas residuales de proceso, que se producen durante la preparación de DNT mediante la nitración de tolueno con ácido sulfonítrico. En el procedimiento mencionado anteriormente para la preparación de DNT se producen diferentes aguas residuales de proceso, es decir flujos que contienen agua, que ya no pueden aprovecharse en el procedimiento, o cuyo aprovechamiento no es rentable, y que se suministran al tratamiento de aguas residuales. Para ello están previstos valores límite estrictos con respecto a las concentraciones residuales admisibles de compuestos químicos; por ejemplo los valores límite para los nitrocompuestos aromáticos son especialmente muy bajos, dado que éstos sólo pueden degradarse muy difícilmente de manera biológica.

Por tanto se desarrollaron diferentes procedimientos para reducir tanto la cantidad de las aguas residuales de proceso que se producen en el procedimiento para la preparación de DNT como su carga con sustancias químicas, en particular con sustancias orgánicas.

15 El documento DE-B 103 56 499 describe un procedimiento para la concentración subazeotrópica rectificativa de ácidos mixtos y residuales, acuosos, diluidos, que contienen NOx, que se producen en general en instalaciones con consumo de ácido nítrico, pero en particular en procesos de lavado en instalaciones de nitración, y que contienen esencialmente ácido nítrico, ácido sulfúrico, agua y compuestos orgánicos en una composición subazeotrópica. Los ácidos residuales acuosos se someten a rectificación sin modificación del valor de pH de los mismos, es decir tal como se producen en la instalación con consumo de ácido nítrico, por consiguiente con un valor de pH en el intervalo ácido. Si bien el procedimiento permite también una separación de una parte de los nitrocompuestos orgánicos, en particular mononitrotolueno (MNT) y DNT a través del flujo de cabeza de la columna de rectificación, tal como se expone en los ejemplos, sin embargo en este sentido se trata de un empobrecimiento hasta aproximadamente sólo la mitad de la carga de nitrocompuestos orgánicos con respecto al flujo de ácido residual acuoso suministrado a la rectificación, en particular de desde aproximadamente el 2,0% en peso hasta aproximadamente el 1,0% en peso.

El documento US 6.506.948 describe un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales de la preparación de DNT mediante la reacción de tolueno con ácido nítrico y ácido sulfúrico, utilizándose el tolueno como medio de extracción para MNT y DNT. En este sentido es desventajoso que sea necesaria una circulación adicional para el medio de extracción, tolueno, que el procedimiento requiera un consumo de energía elevado para el procesamiento del medio de extracción así como los problemas técnicos desde el punto de vista de la seguridad, que requieren una realización segura frente a explosiones de toda la instalación.

El documento DE 101 43 800 describe un procedimiento para la reducción de la cantidad de agua residual que se produce durante la preparación de DNT, según el cual el agua residual de proceso que se producen durante la concentración de ácido sulfúrico se libera en primer lugar gravimétricamente, es decir mediante la separación de fases debido a la diferencias de densidad de la fase acuosa y la orgánica, del MNT y del DNT no disueltos, el agua residual de proceso así purificada previamente se neutraliza y a continuación se separa de la misma el MNT mediante destilación en fase de vapor con vapor de agua, tras lo cual el agua residual de proceso así purificada mediante el lavado del DNT puede recircularse a la instalación. Es un inconveniente que en las condiciones de procedimiento descritas (destilación en fase de vapor con vapor de agua de un agua residual de proceso de pH neutro) el DNT sólo se separa en una parte reducida, y permanece en el agua residual de proceso (párrafo [0016] del documento DE-C 101 43 800) y por consiguiente perturba considerablemente el funcionamiento estable duradero del pretratamiento de aguas residuales posterior.

El documento WO 97/38770 describe la destilación de aguas residuales que contienen DNT en presencia de ácido nítrico (al 25-60%). El flujo de vapor está prácticamente libre de DNT (<50 ppm en peso) y el DNT alimentado a la destilación permanece en el producto de salida residual, lo que perjudica mucho el funcionamiento estable duradero del pretratamiento de aguas residuales posterior.

Frente a esto, el objetivo de la invención era poner a disposición un procedimiento, según el cual pudiera reducirse en su mayor parte el contenido en DNT en las aguas residuales de proceso de la preparación de DNT mediante la reacción de tolueno con ácido sulfonítrico de manera sencilla, sin la utilización de flujos auxiliares orgánicos adicionales. Se pretende aumentar la durabilidad de las instalaciones de purificación de agua residual aguas abajo y reducir la demanda química de oxígeno en la instalación de depuración, con respecto a este flujo de agua residual.

La solución consiste en un procedimiento para la separación destilativa de dinitrotolueno a partir de un agua residual de proceso de la preparación de dinitrotolueno mediante la nitración de tolueno con ácido sulfonítrico, caracterizado porque

- se basifica el agua residual de proceso a un pH > 8,5,
- se suministra a una columna de destilación en fase de vapor en la parte superior de la misma y
- se somete a destilación en fase de vapor a contracorriente con vapor de agua, obteniendo un flujo de vapor, cargado con dinitrotolueno y un flujo residual, que está empobrecido en dinitrotolueno con respecto al agua residual de proceso utilizada.

Se encontró que es posible, separar en su mayor parte el DNT a partir de aguas residuales de proceso de la preparación de DNT mediante la reacción de tolueno con ácido sulfonítrico mediante destilación en fase de vapor con vapor de agua, basificando el valor de pH de las aguas residuales de proceso antes del suministro a la destilación en fase de vapor con vapor de agua.

- 10 El DNT se prepara en general en un proceso continuo mediante la nitración de tolueno con ácido sulfonítrico, una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico, obteniéndose en una primera etapa de procedimiento MNT y en una segunda etapa de procedimiento DNT. Junto con el producto principal DNT se generan como subproductos en particular nitrocresoles. El DNT se separa del ácido sulfúrico diluido con agua de reacción y se somete a un lavado de múltiples etapas con ácido nítrico diluido, disolución de carbonato de sodio y agua. El agua residual alcalina del lavado de DNT, que aún contiene en particular MNT, DNT y nitrocresoles, y presenta un valor de pH > 8,5, es un primer flujo de agua residual de proceso, que puede someterse al empobrecimiento según la invención mediante destilación en fase de vapor con vapor de agua, y que en lo sucesivo se denomina flujo 1.

- 15 El ácido sulfúrico diluido con agua de reacción que se produce durante la nitración, que presenta una concentración de aproximadamente un 71% en peso, se concentra mediante calentamiento, por regla general de múltiples etapas, en particular en una primera etapa hasta aproximadamente el 90% en peso y en una segunda etapa hasta aproximadamente el 94% en peso, para poder recircularse de nuevo a la nitración de tolueno. Las aguas residuales de proceso que se producen durante la concentración del ácido sulfúrico aproximadamente al 71% en peso se denominan en lo sucesivo flujo 2. El flujo 2 puede suministrarse al procedimiento según la invención para el empobrecimiento de DNT, basificado a un valor de pH > 8,5, o bien por separado o bien combinado con el flujo 1.

- 25 Además en algunas instalaciones se suministra ácido nítrico como disolución al 65%, porque éste puede transportarse tal como se conoce en equipos de acero de baja aleación, sin corroerlos. Este ácido nítrico debe concentrarse, para poder utilizarse en el procedimiento para la nitración de tolueno, hasta aproximadamente el 98%, por regla general mediante rectificación con ácido sulfúrico como compuesto que se une al agua. El agua residual de proceso que se produce en este sentido se denomina en lo sucesivo flujo 3 y puede someterse igualmente junto con el flujo 1 y/o el flujo 2 a la destilación en fase de vapor con vapor de agua según la invención o también suministrarse directamente al tratamiento biológico de aguas residuales.

- 30 El flujo 1 y/o el flujo 2 y/o el flujo 3 se calientan preferiblemente por medio de vapor de calentamiento en una o múltiples etapas, en particular hasta la temperatura de ebullición, es decir en el intervalo de aproximadamente 100°C a presión normal, y se suministra en la zona superior de una columna de destilación, que se utiliza como columna de destilación en fase de vapor.

Preferiblemente se atempera el agua residual de proceso antes del suministro a la columna de destilación en fase de vapor hasta una temperatura en el intervalo de desde 60 hasta 120°C.

- 40 La columna de destilación en fase de vapor se hace funcionar preferiblemente de manera continua. Ventajosamente se incorporan en la columna de destilación en fase de vapor estructuras internas, empaquetamientos o en particular lechos, con acción de separación, habituales.

En la zona inferior de la columna de destilación en fase de vapor se genera, a través de un evaporador de circulación de residuo de destilación, vapor de destilación en fase de vapor y/o se somete a destilación en fase de vapor con vapor de agua suministrado desde fuera. Éste puede tomarse preferiblemente de la instalación de conducción de vapor de agua de baja presión habitualmente existente.

- 45 La cantidad de vapor de agua utilizada, con respecto a la carga de dinitrotolueno del agua residual de proceso suministrada a la columna de destilación en fase de vapor, se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 20 hasta 1000 kg de vapor de agua por kg de dinitrotolueno, en particular entre 100 y 600 kg de vapor de agua por kg de dinitrotolueno.

- 50 Adicionalmente puede introducirse en la zona inferior de la columna de destilación en fase de vapor una cantidad reducida de gas inerte calentado previamente, en particular nitrógeno, para apoyar el funcionamiento estable de la columna.

La columna de destilación en fase de vapor se hace funcionar preferiblemente a una presión de cabeza en el intervalo de desde 500 hasta 3000 mbar absolutos, en particular a presión normal.

Preferiblemente el agua residual de proceso se suministra a la columna de destilación en fase de vapor a una temperatura en la que experimenta ebullición a la presión de funcionamiento en cada caso asociada.

- 5 De la columna de destilación en fase de vapor se extrae un flujo de vapor, que contiene vapor de agua cargado con DNT, que se condensa preferiblemente en un condensador en la cabeza de la columna y que puede separarse en un separador de fases en una fase orgánica y una acuosa. La fase orgánica (más pesada) se recircula preferiblemente al procedimiento para la preparación de DNT. La fase acuosa (más ligera) se alimenta de manera preferible parcialmente como reflujo de nuevo a la columna de destilación en fase de vapor y por lo demás se recircula preferiblemente al procedimiento para la preparación de DNT, en particular para el lavado de DNT.
- 10

Si se prescinde de la separación de fases, el flujo de vapor condensado, que no se guía de vuelta como reflujo a la columna, se recircula preferiblemente al lavado de DNT.

- Como flujo residual se extrae un agua residual empobrecida en DNT, que preferiblemente para un empobrecimiento adicional en fracciones de impurezas orgánicas aún contenidas en el mismo se trata mediante métodos oxidativos de pretratamiento de aguas residuales, por ejemplo ozonólisis, tratamiento con peróxido de hidrógeno/sulfato de hierro, termólisis. El agua residual del pretratamiento oxidativo de aguas residuales se suministra a la purificación biológica de aguas residuales.
- 15

- Mediante el procedimiento según la invención puede conseguirse un empobrecimiento en DNT de las aguas residuales de la preparación de DNT de hasta el 90%, en particular desde una carga inicial del flujo de alimentación de agua residual de proceso suministrado a la columna de destilación en fase de vapor de desde aproximadamente 400 hasta 3000 ppm en peso de DNT hasta un contenido residual del flujo residual extraído del flujo de la columna de destilación en fase de vapor de desde 20 hasta 300 ppm en peso de DNT. Esto es particularmente sorprendente, dado que la concentración de equilibrio de DNT en agua es de manera conocida reducida, y se encuentra a menos del 1% en peso.
- 20

- 25 Los nitrocompuestos aromáticos que portan grupos hidroxilo permanecen completamente en el residuo de destilación y se degradan casi completamente en la etapa de pretratamiento oxidativo de aguas residuales posterior.

- La invención se explica a continuación más detalladamente mediante un ejemplo de realización. A una columna de laboratorio con un diámetro de 60 mm, que estaba llena de material de relleno, se le suministró de manera continua en la parte superior de la misma agua residual de proceso de la instalación a escala industrial para la preparación de DNT mediante tolueno, con un contenido residual en DNT de 900 ppm en peso. Se basificó el agua residual de proceso suministrada a la columna de destilación en fase de vapor a un valor de pH de 9,4. La columna de destilación en fase de vapor presentaba dos etapas de separación teóricas. A contracorriente, en la zona inferior de la columna de destilación en fase de vapor se introdujeron 1,3 kg/h de vapor de agua a 0,5 bar. Se hizo funcionar la columna de destilación en fase de vapor a presión atmosférica y una temperatura de cabeza de aproximadamente 100°C. Con una admisión de 2,1 kg/h de agua residual quedaron 64 ppm en peso de isómeros de DNT en la evacuación residual.
- 30
- 35

El ensayo muestra que es posible un empobrecimiento en DNT superior al 90% mediante destilación en fase de vapor con vapor de agua.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la separación destilativa de dinitrotolueno a partir de un agua residual de proceso de la preparación de dinitrotolueno mediante la nitración de tolueno con ácido sulfonítrico, caracterizado porque
  - se basifica el agua residual de proceso a un pH > 8,5,
- 5 - se suministra a una columna de destilación en fase de vapor en la parte superior de la misma y
  - se somete a destilación en fase de vapor a contracorriente con vapor de agua, obteniendo un flujo de vapor, cargado con dinitrotolueno y un flujo residual, que está empobrecido en dinitrotolueno con respecto al agua residual de proceso utilizada.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agua residual de proceso antes de suministrar la misma a la columna de destilación en fase de vapor se atempera hasta una temperatura en el intervalo de desde 60 hasta 120°C.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la columna de destilación en fase de vapor se hace funcionar de manera continua.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el vapor de agua se genera a través de un evaporador de circulación de residuo de destilación y/o se suministra desde fuera.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la cantidad de vapor de agua utilizada, con respecto a la carga de dinitrotolueno del agua residual de proceso suministrada a la columna de destilación en fase de vapor se encuentra en el intervalo de desde 20 hasta 1000 kg de vapor de agua por kg de dinitrotolueno, preferiblemente entre 100 y 600 kg de vapor de agua por kg de dinitrotolueno.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el agua residual de proceso suministrada a la columna de destilación en fase de vapor antes de suministrar la misma a la columna de destilación en fase de vapor, se calienta previamente, en particular con vapor de calentamiento, preferiblemente hasta la temperatura de ebullición.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la columna de destilación en fase de vapor se hace funcionar a una presión de cabeza en el intervalo de desde 500 hasta 3000 mbar absolutos.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se suministra a la columna de destilación en fase de vapor en la zona inferior de la misma gas inerte.
- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el flujo de vapor de la columna de destilación en fase de vapor se condensa y a continuación se introduce en un separador de fases, en el que se separa en una fase orgánica, que se recircula al procedimiento para la preparación de dinitrotolueno, y en una fase acuosa, que se alimenta parcialmente como reflujo de nuevo a la columna de destilación en fase de vapor y por lo demás se recircula preferiblemente al procedimiento para la preparación de dinitrotolueno.
- 35 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el producto residual de la columna de destilación en fase de vapor se suministra a una etapa de procedimiento para el tratamiento oxidativo de las fracciones de sustancias orgánicas aún contenidas en el mismo.
- 40 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se suministra a la separación destilativa en la columna de destilación en fase de vapor un agua residual de proceso con un contenido en dinitrotolueno en el intervalo de desde 400 hasta 3000 ppm en peso y se extrae de la columna de destilación en fase de vapor un flujo residual con un contenido en dinitrotolueno en el intervalo de desde 20 hasta 300 ppm en peso.