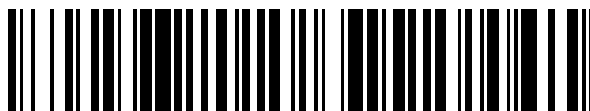


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 760**

51 Int. Cl.:

C07C 201/08 (2006.01)

C07C 205/06 (2006.01)

C07C 201/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2005 E 05701305 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 1713756**

54 Título: **Método para la producción de dinitrotolueno**

30 Prioridad:

05.02.2004 DE 102004005913

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BÜTTNER, JOHANNES;
MACKENROTH, WOLFGANG;
HERMANN, HEINRICH;
KONIECZNY, PETER y
GEBAUER, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 552 760 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

Método para la producción de dinitrotolueno

La invención se refiere a un método para la producción de dinitrotolueno (DNT) mediante nitración de tolueno con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico, en dos etapas en contracorriente.

5 El dinitrotolueno (DNT) es un producto intermedio para la producción de toluendiisocianato (TDI), aparte de metilendiisocianato (MDI) el precursor más importante para la producción de poliuretanos.

10 La nitración de tolueno hasta DNT ocurre como se describe por ejemplo en H. Hermann, J. Gebauer, P. Konieczny, Industrial Nitration of Toluene to Dinitrotoluene en ASC-Symposium, series 623, 234-249, 1996 ed. L.F. Albright, R.V.C. Carr, R.J. Schmitt, de manera predominantemente isotérmica con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico (ácido mixto) como catalizador, en dos etapas de manera continua en contracorriente en un sistema de dos fases, de modo tal que en la etapa de la nitración del tolueno hasta mononitrotolueno (MNT) (etapa de MNT), el ácido residual que surge de la etapa DNT se refuerza con el ácido nítrico, se mezcla con el tolueno, después de la reacción del tolueno hasta MNT se separan las fases y el MNT en una segunda etapa (etapa de DNT) reacciona con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico hasta DNT.

15 El ácido residual de la nitración de la primera etapa con un contenido de ácido sulfúrico de por lo menos 70 a 71 %, un contenido residual de ácido nítrico de 0,1 a 0,5 %, un contenido de nitrosa de 0,4 a 1,5 % en peso, expresado como ácido nitroso (HNO₂); MNT aún disuelto de aproximadamente 0,2 a 0,45 % y un contenido máximo de agua de 26,6 a 29,3 % es conducido a una purificación antes del nuevo uso, como recirculación al proceso de nitración después de concentración.

20 El MNT crudo, que aparte de trazas de tolueno en el rango de 0,1 a 0,3 % en peso, contiene aún ácido nítrico, dióxido de nitrógeno (NO₂), nitrocresoles y el DNT aún disuelto en el ácido residual de la nitración de la segunda etapa, es conducido a la etapa de DNT y allí reacciona completamente con una mezcla fresca de ácido nítrico y ácido sulfúrico hasta DNT de modo tal que se obtiene un DNT correspondiente a la especificación deseada, como contenido de MNT < 0,1 %, contenido de TNT < 500 ppm, isómeros orto máx. 4,5 %. Después de la separación de las fases, se lava el DNT crudo de modo que se recuperan en gran parte el ácido nítrico y ácido sulfúrico disueltos en el DNT y pueden ser inyectados en la nitración en la etapa MNT (ver EP 0 736 514).

25 El ácido residual de la etapa de DNT con una concentración de ácido sulfúrico de aproximadamente 78,0 a 79,0 por ciento, ácido nítrico de aproximadamente 1 a 1,5 % y nitrosa de la oxidación de los nitrocresoles en el MNT de aproximadamente 0,8 -1,5 % es empleado después del refuerzo con ácido nítrico fresco en la etapa MNT como ácido mixto para la nitración.

30 Como ácido sulfúrico para la nitración del MNT hasta DNT se emplea comúnmente un ácido sulfúrico con un contenido de aproximadamente 96 %, el cual es recientemente producido o recuperado mediante concentración del ácido residual de la etapa MNT en una instalación de reconcentración.

35 Aparte de este método estándar de la nitración isotérmica continua en dos etapas, en EP 903 336 se propuso ejecutar también la nitración de tolueno hasta DNT con ácido mixto en 3 etapas de modo continuo o ejecutar de manera adiabática en una etapa o dos etapas de modo que, como se describe en EP 597 361 y EP 696 570, el calor total de reacción de la nitración del tolueno hasta DNT o sólo de la etapa DNT, como se describe en EP 696 571, es usado para separar el agua de reacción de la nitración y el agua aplicada a través del ácido nítrico en el ácido residual. Además, en US 5 948 944 y US 2 362 743 se propuso ejecutar la nitración de tolueno hasta DNT sólo en ácido nítrico como medio de reacción y así evitar el uso de ácido sulfúrico.

40 En todos los métodos para la producción de DNT mediante nitración de tolueno, para una conducción económica del método es requerimiento que el medio de reacción, por ejemplo ácido sulfúrico o ácido nítrico, sea tratado nuevamente de modo que pueda ser empleado nuevamente como medio de reacción en el proceso de nitración, como se describe por ejemplo en EP 155 586 y US-Pat. 5,275,701.

45 También por razones de la contaminación ambiental, para la selección de un método de nitración es esencial que las pérdidas de ácidos por reacciones secundarias, tanto de ácido sulfúrico como de ácido nítrico, sean tan bajas como sea posible.

50

- Comúnmente este objetivo es alcanzado una vez removiendo en el ácido sulfúrico residual de la nitración hasta MNT después de una eliminación de los compuestos nitroaromáticos aún disueltos, cuyo contenido es de 0,15 a 0,45 % en peso dependiendo de la relación MNT/DNT en el ácido residual y de la concentración de ácido sulfúrico en el ácido residual, el ácido nítrico y la nitrosa en un proceso de una o varias etapas del agua hasta una concentración de ácido sulfúrico, permitiendo retornar este ácido sulfúrico concentrado como ácido fresco con una concentración de 88 a 94 % en ácido sulfúrico o después de otra concentración en una etapa de alta concentración a 94 a 98 % de ácido sulfúrico, a la etapa de nitración DNT, como se describe por ejemplo en EP 155 586.
- 5
- Para la reducción al mínimo de las pérdidas de ácido nítrico que no se transforma en producto terminado, se retorna a la nitración el ácido nítrico del lavado del DNT crudo, como ácido débil con un contenido total de ácido de 23,73 a 40 % de ácido total junto con el ácido nítrico del lavado de gas residual y del arrastre con vapor del ácido residual directamente o después de concentración, como se describe por ejemplo en EP 0 736 514. Mediante ello, aparte del mejoramiento a más de 98 % del rendimiento en DNT referido al uso de ácido nítrico, al mismo tiempo se reduce esencialmente la contaminación de agua residual con nitrato.
- 10
- 15
- Para el uso de ácido sulfúrico parcialmente concentrado de la nitración de tolueno hasta MNT para la producción de DNT, no es necesario eliminar completamente todas las impurezas de la nitración del ácido sulfúrico parcialmente concentrado, antes del retorno a la nitración.
- 20
- Mediante ello es posible trabajar también con bajos grados de preparación, por ejemplo un ácido sulfúrico de 88 a 94 %, que contiene aún trazas de DNT y nitrosa, sin influir negativamente en la calidad del producto. Mediante ello pueden mantenerse bajos los costos para la concentración de ácido sulfúrico, puesto que puede omitirse la costosa alta concentración del ácido sulfúrico.
- 25
- Aparte de una conducción en circuito cerrado del ácido sulfúrico en el proceso con un consumo mínimo de ácido sulfúrico y un rendimiento del ácido nítrico empleado superior a 98 % hasta el producto, para una instalación moderna para la producción isotérmica continua de DNT a partir de tolueno en dos etapas en contracorriente, son necesarias adicionalmente otras costosas medidas industriales, para poder ejecutar una "nitración controlada".
- 30
- De este modo es válido impedir durante la nitración estados indefinidos de operación y con ello excluir que ocurra una nitración "no controlada" - ligada a elevado desprendimiento de calor, lo cual en caso extremo puede conducir a la explosión. Este inventario de requerimientos aplica sobre todo entonces cuando en la mezcla de reacción aún está presente el tolueno altamente reactivo.
- 35
- Esto es logrado comúnmente mediante:
- a) trabajo en contracorriente en dos etapas definidas, de modo que en la etapa MNT sólo reacciona tolueno hasta MNT con un ácido de nitración y bajo condiciones en las cuales se excluye ampliamente una reacción no controlada diferente del MNT formado para el tiempo de residencia preestablecido, hasta DNT, y en la etapa DNT reacciona completamente el MNT hasta DNT, de modo correspondiente a la especificación.
- 40
- b) en todas las etapas de nitración, sólo ocurre la nitración a concentración tan baja como sea posible de ácido sulfúrico y ácido nítrico en el ácido residual,
- c) siempre la mezcla de nitración de dos fases está presente como emulsión homogénea en el reactor,
- 45
- d) el calor de reacción de la nitración y de la mezcla de ácido mixto concentrado hasta dar la mezcla de reacción es disipado de manera efectiva, lo cual es posible sólo cuando aparte de suficientes superficies de enfriamiento, por adición del producto que va a ser sometido a nitración como tolueno y MNT, la mezcla de nitración está presente como emulsión,
- e) la proporción de producto que aún no ha reaccionado (tolueno, MNT) en la mezcla de reacción en los reactores individuales, es tan baja como sea posible,
- 50
- f) ocurre una separación de fases de la mezcla de nitración, en fase orgánica y fase ácida en presencia de exceso de ácido nítrico, sólo cuando en la fase orgánica no hay o sólo hay pequeñas cantidades de producto que va a ser sometido a una nitración,
- g) ocurre una separación de fases de la mezcla de nitración con producto que aún no ha reaccionado completamente (tolueno, MNT) sólo cuando el contenido de ácido nítrico en el ácido de nitración es 0 o es

tan bajo, que para una nitración no controlada el calor liberado no puede conducir a condiciones indefinidas de operación como descomposición, emisión de gases.

Este listado de requerimientos aplica sobre todo entonces cuando en la mezcla de reacción está presente aún tolueno que no ha reaccionado.

5 Se da una nitración controlada, que satisface estos requerimientos de seguridad industrial, cuando una separación de fases de la mezcla de nitración es ejecutada sólo cuando ya no hay presente producto para ser sometido a la nitración, en la correspondiente fase orgánica, en la respectiva etapa de nitración (tolueno en la etapa MNT y MNT en la etapa DNT) y el contenido de ácido nítrico es tan bajo como sea posible.

10 De allí que para los métodos industriales conocidos, en la etapa MNT ocurre la separación de fases comúnmente entonces cuando el tolueno ha reaccionado en más de 99,5 %, descrito por ejemplo en EP 903 336, US 3,092,671 y EP 066 202, correspondiente con un contenido de tolueno de aproximadamente 0,1 a 0,5 %, por ejemplo ver H. Hermann, J. Gebauer, P. Konieczny, Industrial Nitration of Toluene to Dinitrotoluene in ASC-Symposium, series 623, 234-249, 1996 ed. L.F. Albright, R.V.C. Carr, R.J. Schmitt, Tab. II,).

15 El contenido de ácido nítrico en el ácido residual de MNT está entonces comúnmente en aproximadamente 0,4 a 1,0 % de ácido nítrico. Bajo estas condiciones ya no es posible una nitración no controlada, por ausencia de tolueno en la fase orgánica. El calor total de reacción, que surge de la transformación de tolueno hasta MNT, fue disipado de manera definida en las condiciones de una nitración controlada.

20 Por el contrario, cuando en el MNT en la etapa MNT aún está presente un contenido notable de tolueno, por ejemplo de 3,5 a 5 % en el MNT, se ejecuta primero la separación de fases, cuando para el momento de la separación de fases en el ácido residual no está presente ya ácido nítrico, sino que éste fue consumido completamente antes de la separación de fases, ver US 2,947,791.

25 Aparte de este método industrial continuo con condiciones definidas para cada etapa del método, en PL 126 069 se propuso producir ya en la etapa MNT una mezcla de MNT/DNT y primero entonces ejecutar la separación de fases, para transformar completamente el MNT remanente en la mezcla MNT/DNT en la etapa DNT.

Para estas condiciones, con el MNT esencialmente poco reactivo en la mezcla con DNT y en presencia de un ácido residual con una concentración de ácido sulfúrico que permite sólo una lenta transformación de MNT en DNT, se reduce esencialmente el peligro de reacciones no controladas.

30 Para alcanzar un rendimiento selectivo tan completo como sea posible del tolueno en la etapa MNT, en los métodos industriales conocidos se elige la concentración de ácido sulfúrico en el ácido de nitración y la temperatura de reacción, de modo que sólo se forma MNT, pero no ocurre en absoluto otra reacción hasta DNT o bien ocurre tan lentamente como es posible.

35 Este modo de operación de dos etapas con rendimiento selectivo del tolueno hasta MNT a una temperatura de reacción de preferiblemente 35 a 45°C, un ácido residual con preferiblemente 70 a 72 % de ácido sulfúrico y un contenido de ácido nítrico de preferiblemente 0,3 a 0,7 % en la etapa MNT y en la etapa DNT a una temperatura de reacción de preferiblemente 60 a 70°C, un ácido residual con preferiblemente 80 a 82 % de ácido sulfúrico (sin el DNT disuelto en el ácido residual de DNT) y un contenido de ácido nítrico de preferiblemente 1,0 a 1,5 % en la etapa DNT, ofrece como ventaja que la adición de asociados de reacción tolueno y ácido nítrico en la etapa MNT o bien ácido nítrico y ácido sulfúrico en la etapa DNT, puede ocurrir de manera estequiométrica mediante una dosificación sencilla de masa y puede omitirse en las etapas individuales un costoso control analítico de la mezcla de reacción durante la nitración, como son necesarios cuando ocurre la nitración en mezcla hasta mezclas MNT/DNT en la etapa MNT con concentraciones de ácido sulfúrico en el ácido residual de MNT, con los cuales en presencia de tolueno que no ha reaccionado, es ya posible un rendimiento notable de MNT hasta DNT.

50 Para esta transformación completamente selectiva del tolueno en la etapa MNT o bien del MNT en la etapa DNT, para la nitración isotérmica continua del tolueno hasta DNT en dos etapas en contracorriente, comúnmente se ejecuta la nitración en cascada de vasijas con agitación en las etapas individuales. Así, en US 3,434,802, EP 903 336, EP 066 202, PL 126 089 y US 2,947,791, se propuso ejecutar la nitración industrial de tolueno hasta MNT en una cascada de vasijas con agitación en dos a cuatro etapas, y ejecutar la transformación del MNT hasta DNT igualmente en una cascada de vasijas con agitación en dos a cuatro etapas.

ES 2 552 760 T3

- 5 En esta forma de trabajar se alcanza, en unión con los correspondientes ácidos de nitración, no sólo un rendimiento del tolueno en la etapa MNT superior al 99,5 %, sino también un DNT, que satisface las especificaciones estipuladas de pureza (MNT <0,1 %, TNT <0,1 %) con tiempos de residencia industrialmente practicables de la mezcla de nitración, en las etapas continuas de nitración de corriente en el mismo sentido, conducidas de manera individual en contracorriente.
- Fue objetivo de la invención el método para simplificar más la producción de DNT, en particular respecto al número de los equipos empleados en conexión con una disminución del volumen de reacción y en particular reducir el número de los reactores utilizados.
- 10 Se ha mostrado ahora sorprendentemente que es posible ejecutar la nitración isotérmica de tolueno hasta DNT, desviándose de las condiciones de nitración del estado de la técnica, de modo que en la etapa MNT hasta el momento de la separación de fases en el MNT está presente aún un elevado contenido de tolueno y al mismo tiempo también en el ácido de nitración un contenido de ácido nítrico, sin que ocurran estados indefinidos de operación con correspondientes riesgos de seguridad, en tanto la separación de fases del MNT del ácido residual ocurra de modo que se prevenga de modo confiable la reacción adicional del tolueno con el ácido nítrico.
- 15 Con ello, es objetivo de la invención un método para la producción de dinitrotolueno, que incluye las etapas:
- a) reacción de tolueno con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico hasta mononitrotolueno
 - b) separación del producto de reacción de la etapa a) en una fase orgánica que contiene mononitrotolueno y una fase acuosa que contiene ácido sulfúrico,
 - 20 c) reacción de la fase orgánica que contiene mononitrotolueno con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico hasta dinitrotolueno,
 - d) separación del producto de reacción de la etapa c) en una fase orgánica que contiene dinitrotolueno y una fase acuosa que contiene ácido sulfúrico,
- 25 caracterizado porque el producto de reacción de la etapa a) exhibe un contenido de tolueno de 3.5 - 8 % en peso, preferiblemente 3,5 a 5 % en peso, referido a la fase orgánica, y un contenido de ácido nítrico de 0,1 a 1,2 % en peso, referido a la fase acuosa, y la separación de fases en la etapa b) ocurre de modo que se impide una reacción adicional del tolueno con el ácido nítrico.
- Puede impedirse la reacción adicional mediante una separación rápida y efectiva de las fases orgánica e inorgánica. Tal separación es ejecutada por medio de separadores dinámicos.
- 30 Para esto, la fase orgánica de la etapa b) puede ser transferida sin más procesamiento a la etapa c).
- Las fases acuosas de las etapas b) y d) pueden, dado el caso después de un procesamiento y concentración, ser usadas nuevamente en la etapa a) y etapa c). La concentración ocurre comúnmente por separación del agua, en particular mediante destilación. Después de la concentración, el ácido sulfúrico tiene preferiblemente una concentración en el rango entre 85 y 96 %.
- 35 La temperatura de la etapa a) está preferiblemente en el rango entre 35 y 70°C, preferiblemente entre 45 y 55°C.
- La relación molar de ácido nítrico a tolueno en la etapa a) está preferiblemente en el rango entre 0,95 y 1,12. La relación molar de ácido nítrico a MNT en la etapa c) está preferiblemente entre 1,03 y 1,10.
- 40 La temperatura en la etapa c) está mayormente en el rango entre 60 y 85°C, preferiblemente en el rango entre 65 y 80°C.
- La concentración del ácido nítrico empleado en las etapas a) y c) está comúnmente entre 58 y 100 %. En la práctica es común trabajar bien sea con una concentración de ácido nítrico en el rango entre 58 y 68 % o con una concentración de ácido nítrico en el rango entre 95 y 99,9 %.
- 45 Puede obtenerse un MNT con el contenido residual de acuerdo con la invención de tolueno y ácido nítrico en el momento de la separación de fases, con el número común de 2 a 4 vasijas con agitación con las otras condiciones de nitración iguales, cuando se trabaja a bajas temperaturas de la nitración, como se describe

por ejemplo en US Pat. 3 708 546, o se ejecuta la nitración a una concentración de ácido sulfúrico de 62 a 64 % en el ácido residual.

Ambos procedimientos son poco adecuados para una producción a gran escala industrial de DNT.

5 Otra posibilidad para alcanzar el contenido de acuerdo con la invención de tolueno y ácido nítrico consiste, contra los procedimientos comunes, en no ejecutar la nitración del tolueno hasta MNT en una cascada de vasijas con agitación en varias etapas, sino sólo en una vasija con agitación, y entonces realizar la separación de fases. Con las otras condiciones de reacción iguales, como en la cascada de vasijas con agitación en varias etapas, por la reducción del tiempo de residencia en aproximadamente 50 %, el tolueno no reacciona completamente.

10 Por variación de la temperatura de nitración en la etapa a), por ejemplo un aumento de la temperatura en el reactor hasta 55°C, puede ajustarse de modo focalizado el contenido tolueno en el MNT y el contenido de ácido nítrico en el ácido de nitración.

15 Comúnmente, en el estado de la técnica, para la nitración del tolueno hasta DNT en dos etapas en contracorriente, según el método estándar en la etapa MNT se emplean por lo menos dos reactores, en donde por ejemplo el tolueno, ácido nítrico y el ácido final de DNT, bien sea son inyectados sólo en un reactor de la etapa a) y el otro reactor sirve para mantener el tiempo de residencia, o el ácido nítrico es inyectado junto con una parte del tolueno en un reactor de la etapa a) y el resto del tolueno es inyectado en el segundo reactor de la etapa a), para optimizar la relación de isómeros 2.4-, 2.6-DNT.

20 Se muestra ahora de modo sorprendente que es posible transformar aproximadamente 85 a 95 % del tolueno empleado, en el primer reactor de la etapa MNT. Un MNT así está en equilibrio con ácido de nitración de aproximadamente 72 a 73 % de ácido sulfúrico y un contenido de ácido nítrico de máx. 1,2 %, para una temperatura de nitración de 55°C.

25 Si en la etapa a) se trabaja solo con un reactor y se ejecuta la separación de fases de la mezcla de nitración directamente después del reactor, de modo que no pueda ocurrir ninguna reacción adicional no controlada y se inyecta el MNT así obtenido con hasta 8 % en peso de tolueno directamente en la etapa DNT, se muestra de modo sorprendente que en comparación con el método estándar, en el cual se trabaja con un MNT después de la separación de fases con un contenido de tolueno < 0,2 %, también puede transformarse un MNT con un contenido residual de tolueno de hasta 8 % en peso hasta un DNT, que satisface todos los parámetros de especificación. Tampoco se cambia la formación de productos secundarios, nitrocresoles y nitrosa.

30 De modo sorprendente, no es necesario un ajuste de la dosificación de ácido nítrico en la etapa MNT y en ácido sulfúrico y ácido nítrico en la etapa DNT, correspondiente a los rendimientos modificados en las etapas individuales.

35 Este inesperado comportamiento muestra el elevado poder de amortiguación de la mezcla de nitración contra ligeras fluctuaciones en la dosificación de tolueno, ácido nítrico y ácido sulfúrico. El rendimiento no completo de tolueno de hasta 15 % de la cantidad empleada en la etapa MNT hace innecesario cambiar las relaciones de dosificación óptimas de seguridad industrial, para las etapas individuales.

40 Se ha mostrado adicionalmente que en lugar de un reactor, en particular una cascada de vasijas con agitación en tres a cuatro etapas para la etapa DNT, es posible sin ninguna objeción la transformación completa de un MNT con un contenido de tolueno de hasta 8 % en peso también en un reactor, en particular una cascada de vasijas con agitación, que consiste en máximo dos reactores con tiempo reducido de residencia. También, aquí adicionalmente puede ajustarse el contenido residual de MNT en el DNT a <0,1 %, mediante variación de la temperatura de nitración, por ejemplo un aumento de la temperatura hasta 85°C en el primer y segundo o también sólo en el segundo reactor. Una ventaja adicional del trabajo con sólo dos reactores en la etapa DNT es que se reduce significativamente el contenido trinitrotolueno (TNT) en el DNT y concretamente puede descender por debajo del límite de detección.

45 El contenido residual ligeramente elevado de ácido nítrico en comparación con una transformación completa del tolueno en dos reactores, de aproximadamente 1,2 % en el ácido residual de la etapa MNT, es así mismo recuperado mediante reproceso del ácido sulfúrico residual con el propósito de retornarlo a nitración y enviado de nuevo a la nitración.

50 La invención debería ser aclarada en más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Condiciones generales de nitración para el Ejemplo 1 (ejemplo de comparación, ilustración 1) y Ejemplo 2 (Ejemplo de acuerdo con la invención, ilustración 2):

5 Para el Ejemplo 1 se trabajó en la etapa MNT con 2 vasijas con agitación y en la etapa DNT con tres vasijas con agitación. En el Ejemplo 2 en la etapa MNT se trabajó con una vasija con agitación y en la etapa DNT se trabajó con dos vasijas con agitación.

Se inyectan 870 kg de ácido sulfúrico al 94,5 % del reproceso de un ácido residual de MNT, junto con 372 kg de ácido nítrico 99,7 % y el MNT de la etapa MNT después de la separación de fases en el separador S1 en el reactor DNT-1 de la etapa DNT.

10 Después del paso de la mezcla de reacción a través de la cascada de vasijas con agitación en la etapa DNT (DNT-1 a DNT-n), se separó la mezcla DNT/ácido residual de DNT en el separador S2.

En un lavado subsiguiente, se liberó el DNT (1000 kg) de todos los contaminantes ácidos (ácido nítrico, ácido sulfúrico, nitrosa) y los nitrocresoles.

15 El ácido residual fue inyectado en la etapa MNT en el reactor MNT-1 con 519 kg de tolueno y 341 kg de ácido nítrico al 99,7 % junto con el ácido nítrico recuperado del lavado del DNT y del reproceso del ácido residual de MNT.

20 Después del paso de la mezcla de reacción a través de la cascada de vasijas con agitación de la etapa MNT (MNT-1 a MNT-n), se separó la mezcla MNT/ácido residual de MNT en el separador S1. Se inyectó en la etapa DNT el MNT crudo, como se describió previamente. El ácido residual de MNT fue liberado de los compuestos nitroaromáticos disueltos, del ácido nítrico residual y de la nitrosa, y retornado al proceso después de concentración hasta ácido sulfúrico al 94,5 %.

En la Tabla 1 se compilan las composiciones del ácido residual y de los productos para una nitración según el método estándar (2 reactores en la etapa MNT, 3 reactores en la etapa DNT, ilustración 1) y para el método de acuerdo con la invención (1 reactor en la etapa MNT, 2 reactores en la etapa DNT, ilustración 2).

25 La comparación de los parámetros de nitración y parámetros de producto para una nitración de tolueno hasta DNT según el método estándar con en total 5 reactores, con el método mejorado con sólo 3 reactores muestra que sin modificación de los parámetros de dosificación para tolueno, ácido nítrico y ácido sulfúrico, en las etapas individuales de nitración se produce un MNT con hasta 5 % de tolueno en la etapa MNT y en la etapa DNT puede transformarse sin problema hasta un DNT conforme con la especificación, sin que en comparación con el método estándar tengan que modificarse las condiciones generales de nitración desarrolladas como óptimas para una nitración industrial.

30

Los ácidos residuales en las etapas MNT y DNT como indicador para un procedimiento libre de objeción de la nitración, tienen en el método mejorado con un número reducido de reactores la misma composición que en el método estándar.

Tabla 1

	Ejemplo 1 (Comparación)	Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)		Ejemplo 1 (Comparación)	Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)
Etapa MNT			Etapa DNT		
Número de reactores	2	1	Número de reactores	3	2
Temperatura de nitración ácido residual MNT	45°	55°	Temperatura de nitración ácido residual DNT	60-70°	65-80°
Ácido sulfúrico %	71.52	71.55	Ácido sulfúrico %	78.44	78.36
Ácido nítrico %	0.41	0.96	Ácido nítrico %	1.20	1.19
Ácido nitroso producto (MNT) %	1.19	1.28	Ácido nitroso producto (DNT) %	1.05	1.23
Tolueno %	<0.15	3.5	MNT %	n.n.	n.n.
MNT %	91.1	88.7	TNT %	0.01-0.02	<0.01

ES 2 552 760 T3

	Ejemplo 1 (Comparación)	Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)		Ejemplo 1 (Comparación)	Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)
DNT %	8.8	7.8	2,4 DNT %	79.3	79.3
			2,6 DNT %	20.7	20.7
			Otros isómeros %	4.79	4.82

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de dinitrotolueno en contracorriente, que incluye las etapas de
- a) reacción de tolueno con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico hasta mononitrotolueno,
- 5 b) separación del producto de reacción de la etapa a) en una fase orgánica que contiene mononitrotolueno y una fase acuosa que contiene ácido sulfúrico,
- c) reacción de la fase orgánica que contiene mononitrotolueno con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico hasta dinitrotolueno,
- d) separación del producto de reacción de la etapa c) en una fase orgánica que contiene dinitrotolueno y una fase acuosa que contiene ácido sulfúrico,
- 10 caracterizado porque el producto de reacción de la etapa a) exhibe un contenido de tolueno de 3,5 - 8 % en peso, referido a la fase orgánica, y un contenido de ácido nítrico de 0,1 a 1,2 % en peso, referido a la fase acuosa y la separación de fases en la etapa b) es ejecutada por medio de separadores dinámicos.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de reacción de la etapa a) exhibe un contenido de tolueno de 3,5 a 5 % en peso, referido al peso de la fase orgánica de la etapa a).
- 15 3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase orgánica de la etapa b) que contiene mononitrotolueno es transferida sin proceso adicional a la etapa c).
4. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque las fases acuosas de las etapas b) y d) que contienen ácido sulfúrico, son empleadas nuevamente en las etapas a) y c) dado el caso después de un acondicionamiento y concentración.
- 20 5. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque como equipo de reacción para las etapas a) y c) se emplean vasijas con agitación y/o reactores de corriente.
6. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa a) es ejecutada en sólo un equipo de reacción.
7. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa c) es ejecutada en máximo dos equipos de reacción conectados en serie.
- 25 8. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa a) es ejecutada a una temperatura en el rango entre 35 y 70°C.
9. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa c) es ejecutada a una temperatura en el rango entre 60 y 85°C.
- 30 10. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de ácido nítrico a tolueno en la etapa a) está en el rango entre 0,95 y 1,12.
11. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de ácido nítrico a mononitrotolueno en la etapa c) está en el rango entre 1,03 y 1,10.
- 35 12. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase acuosa que contiene ácido sulfúrico de la etapa b) es concentrado hasta un ácido sulfúrico con una concentración de 85 a 96 % y retornado a la etapa a).
13. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque a la fase acuosa que contiene ácido sulfúrico de la etapa d) se añade ácido nítrico y se retorna a etapa a).
- 40 14. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido nítrico suministrado en la etapa a) y etapa c) exhibe una concentración de 58 a 100 %.

