

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 530**

51 Int. Cl.:

**C07C 201/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2013 E 13719491 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2841412**

54 Título: **Método para lavar dinitrotolueno**

30 Prioridad:

**25.04.2012 EP 12165511**

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

**18.05.2016**

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y  
JOSEF MEISSNER GMBH & CO. KG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**NETO, SAMUEL;  
FRITZ, RÜDIGER;  
HEMPEL, RENATE;  
ALLARDT, HOLGER;  
BECKER, BARBARA;  
LESCHINSKI, JULIA;  
AHRENS, SEBASTIAN;  
HERMANN, HEINRICH;  
HAENDEL, MIRKO y  
POEHLMANN, JUERGEN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 570 530 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 lavar dinitrotolueno

5 La invención se refiere a un proceso para lavar una mezcla cruda que comprende dinitrotolueno (DNT), ácido nítrico, óxidos de nitrógeno y ácido sulfúrico, obtenida durante la nitración de tolueno después que el ácido de nitración ha sido separado.

10 La presente invención se refiere principalmente a un proceso para lavar la mezcla cruda que contiene DNT (en lo sucesivo también denominada DNT crudo) de una nitración isotérmica continua de tolueno para formar DNT en una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico, lo que permite someter el agua de lavado resultante de este lavado a un tratamiento biológico en una planta de tratamiento de agua, inmediatamente o después de retirar el DNT disuelto en esta agua por extracción, sin un pretratamiento físico o químico adicional, en cuyo caso el agua residual que efluye de esta planta de tratamiento de agua cumple con los requisitos respecto de toxicidad, tales como, por ejemplo, los establecidos en la regulación de agua residual de la República Federal de Alemania, Apéndice 22: Industria Química.

15 En la nitración isotérmica o adiabática continua de tolueno para formar DNT en una o más etapas en contracorriente con mezcla de ácidos, siempre se obtiene un producto nitro-aromático crudo después de la fase de separación y éste debe liberarse de las impurezas disueltas en el mismo, antes de seguir usándolo. Aparte del ácido de nitración final que está compuesto de ácido nítrico, ácido sulfúrico y óxidos de nitrógeno, que están presentes en forma disuelta o como microemulsión en el producto nitro-aromático, también están comprendidos en el DNT crudo productos de oxidación de reacciones secundarias con los compuestos aromáticos que van a nitrarse, por ejemplo mononitrocresoles, dinitrocresoles y trinitrocresoles, o ácidos carboxílicos aromáticos, por ejemplo ácido mononitrobenzoico y ácido dinitrobenzoico (en lo sucesivo denominados ácidos nitrobenzoicos o NBA) y productos de degradación de los mismos.

20 Según el estado de la técnica, estas impurezas se retiran del producto crudo por medio de un lavado de etapas múltiples antes que los productos nitro-aromáticos pasen a un uso directo, a una separación de isómeros o a una hidrogenación para formar las aminas correspondientes.

25 Habitualmente (véase, por ejemplo, F. Meissner et al en Industrial and Engineering Chemistry Vol 46, 721 (1954), Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª Edición. Volumen 17, páginas 385-386; H. Hermann et al en ACS-Symposium Series 632, 238 (1996) página 241; ed. L.F. Albright, R.V.C Carr, R.J.Schmitt, US 6 288 289, EP 1 816 117) el lavado de los productos nitro-aromáticos crudos, tales como el DNT, para retirar los ácidos de la mezcla de nitración, los nitrocresoles y otros ácidos disueltos y suspendidos en dichos productos, y además otras impurezas extraíbles con el medio de lavado, consiste en tres pasos:

30 1. Un lavado para retirar los ácidos minerales disueltos y suspendidos, tales como ácido sulfúrico, ácido nítrico y óxidos de nitrógeno (lavado ácido);

35 2. Un lavado en presencia de una base (lavado alcalino) tal como carbonato de sodio (soda), bicarbonato de sodio, amoníaco, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, etc. (véanse US 4 482 769, US 4 597 875, US 6 288 289) para retirar las impurezas débilmente ácidas disueltas en el producto nitro-aromático crudo, por ejemplo nitrocresoles, ácidos nitrobenzoicos y productos de degradación de la descomposición por oxidación de los nitrocresoles o de hidrocarburos alifáticos o cíclicos, por ejemplo ácido oxálico;

40 3. Un lavado neutro para retirar los vestigios residuales de sustancias alcalinas y para seguir reduciendo las impurezas remanentes en vestigios en el producto. Como medio de lavado habitualmente se utiliza agua para este propósito y el lavado se lleva a cabo como un lavado líquido/líquido a la temperatura a la cual el producto nitroaromático que va a lavarse se encuentra presente como un líquido.

45 El objeto de estos lavados es obtener no solamente un producto puro sino tan poca agua residual como sea posible por tonelada de producto y lograr un nivel de impurezas retiradas por el lavado en el agua residual que permita descartar dichas impurezas de manera económica.

Por consiguiente, se obtienen tres corrientes diferentes de agua residual del lavado del DNT crudo, a saber: el agua residual del lavado ácido, del lavado alcalino y de lavado neutro.

50 El agua residual de lavado ácido contiene en el caso de DNT, por ejemplo si se emplean los procesos descritos en EP 0 736 514, y en EP 1 780 195, además del producto disuelto en una cantidad de hasta 0,5% en peso (de modo correspondiente a su solubilidad), esencialmente los ácidos minerales disueltos en el producto crudo tales como ácido sulfúrico, ácido cítrico y ácido nitroso en cantidades de 25-40% en peso de ácido total y solamente vestigios o trazas de los nitrocresoles, nitrofenoles débilmente ácidos, ácidos nitrobenzoicos u otros ácidos orgánicos como ácido oxálico (provenientes de la degradación por oxidación mediante ácido nítrico). El TOC (carbono orgánico total)

de un agua residual de este tipo, de cerca de 8-9000 mg/l, es sorprendentemente alto y menos del 50% del mismo resulta del DNT disuelto en el ácido de lavado.

5 El agua residual del lavado alcalino tiene un pH mayor que 9 y comprende, en el caso de DNT, alrededor de 500-5000 ppm de nitrato, 500-5000 ppm de nitrito y hasta algunos cientos de ppm de sulfato esencialmente junto con hasta 1300 ppm del producto disuelto, en correspondencia con su solubilidad, y los nitro-compuestos fenólicos disueltos en el producto crudo ascienden hasta 800 ppm de nitrocresoles, hasta 800 ppm de ácidos nitrobenzoicos y trazas de cianuro provenientes de la degradación por oxidación de los nitro cresoles en la etapa de DNT (véase US 4 361 712). El TOC en un agua de lavado alcalina de este tipo, proveniente de un lavado de DNT, es de 1500-3200 mg/l. Solamente hasta 50% de este TOC resulta de los nitrocresoles y NBA disueltos en el agua residual. El resto es desconocido y probablemente surge de los productos de oxidación de los nitrocresoles en la etapa de DNT. El agua residual alcalina generalmente tiene un color profundo que va desde naranja intenso hasta marrón rojizo.

10 El agua residual del lavado neutro puede ser débilmente alcalina o débilmente ácida, con un pH de 3-8, según qué tan grande ha sido el arrastre desde la etapa de lavado precedente (el lavado alcalino) y cuál base se ha utilizado en el lavado alcalino. Además del producto que se encuentre disuelto hasta la saturación, de modo correspondiente con su solubilidad a la temperatura de lavado utilizada, el agua residual del lavado neutro contiene solamente vestigios residuales de la base empleada para el lavado alcalino y de las impurezas que aún permanecen en el DNT, ante todo de los nitrocresoles.

15 Para minimizar las cantidades de agua necesarias para este lavado, el lavado se efectúa en contracorriente de tal modo que el agua utilizada para el lavado neutro se emplee en el lavado alcalino después de adicionar las bases (véase A.B. Quakenbush et.al., The Olin Dinitrotoluene (DNT) Process, Polyurethane World Congr. Proc.1993, Publish.: Technomic Lancaster, p. 485) o de modo que al lavar en medio ácido se lave con una cantidad mínima de agua de tal modo que se obtenga un ácido concentrado el cual, tal como se describe en EP 0 279 312, EP 0 736 514, y EP 1 780 195, pueda reciclarse a la nitración directamente o después de una concentración adicional. Los condensados de vapor obtenidos en la concentración de agua de lavado se hacen recircular a los respectivos lavados.

20 Antes de poder descargar el agua residual de una planta para la nitración de tolueno para formar DNT, el agua de lavado proveniente del lavado del DNT crudo y los condensados de vapor provenientes del proceso de concentración de los ácidos finales y los ácidos de lavado, deben someterse a un tratamiento complicado para lograr los parámetros aplicables de descarga tal como se establecen en las regulaciones de agua residual de la República Federal de Alemania para, por ejemplo, la demanda química de oxígeno, nitrógeno, metales pesados y parámetros biológicos antes de la introducción a un cauce de drenaje.

25 Aguas residuales que provienen de plantas de nitración y que requieren tratamiento, son los condensados de vapor de la operación de concentración de los ácidos para nitración (denominados como agua residual de SAC), que siempre son ácidos, y especialmente el agua residual proveniente del lavado con bases que tiene un pH en el intervalo de 7-10. Antes de descargar a un cauce de drenaje, todos los materiales con efectos tóxicos, genotóxicos o bacteriostáticos, pero también todas las sales inorgánicas, ante todo nitrato y nitrito, tienen que retirarse en la medida que se cumplan los parámetros de descarga establecidos.

30 El agua residual del lavado con bases del DNT, la cual contiene aparte del producto disuelto en una cantidad de hasta 0,5 % en correspondencia con su solubilidad y nitro-compuestos fenólicos, ácidos nitrobenzoicos y otros ácidos orgánicos y productos de degradación con bajo peso molecular, disueltos en el producto crudo, requiere un alto costo para retirar los compuestos nitroaromáticos tóxicos, carcinógenos, mutagénicos y bacteriostáticos e impurezas fenólicas y otras. Una gran cantidad de los más diversos métodos han sido descritos para retirar estas sustancias tóxicas antes de la descarga del agua de lavado alcalina.

35 Aparte de una separación puramente mecánica de los nitrocresoles del agua residual de un lavado de DNT por medio de bases, preferiblemente carbonato de sodio, han sido descritos procesos para tratamiento con carbón activado o resinas de intercambio iónico, procesos de extracción con el material aromático que va a nitrarse, tratamiento con oxidantes tales como ozono o reactivo de Fenton o tratamiento a altas temperaturas de hasta 300 °C con el fin de retirar o degradar del agua residual, aparte de las nitro-moléculas, predominantemente del producto, especialmente las nitro-moléculas fenólicas tales como dinitrofenoles y trinitrofenoles (ácido pícrico) y los dinitrocresoles y trinitrocresoles (TNCs), antes que esta agua residual pase al post-tratamiento final en una planta de tratamiento de agua.

40 En US 4 597 875 se describe un proceso en el cual se retiran mediante precipitación los particularmente tóxicos nitrocresoles en el agua residual del lavado de DNT con carbonato de sodio. Mediante recirculación de la lejía alcalina de lavado se concentran los nitrocresoles hasta un contenido aproximado de 1% de nitrocresol. Los nitrocresoles se precipitan mediante acidificación subsiguiente de esta lejía alcalina concentrada de lavado a un pH por debajo de 1 con ácido sulfúrico o ácido residual y los nitrocresoles se separan y se descartan mediante incineración. Este proceso sólo conduce, sin embargo, a una reducción de las sustancias tóxicas en el agua residual y no a una remoción completa de las mismas del agua residual. Adicionalmente, hay un gran incremento en el

contenido de sales inorgánicas de modo que una corriente de agua residual, que aún está contaminada con nitrocresoles, así sea en pequeñas cantidades, tiene que retirarse continuamente y tratarse adicionalmente.

5 En US 4 482 769 se describe otro proceso para reducir el contenido de nitrocresoles en el agua de lavado alcalino que proviene del lavado de DNT crudo. Los trinitrocresoles disueltos en DNT crudo se retiran lavando de modo selectivo a un pH de aproximadamente 6 en la lejía de lavado alcalino mientras que los dinitrocresoles permanecen en el DNT. De esta manera se reduce significativamente la carga de nitrocresoles tóxicos en el agua residual que va a tratarse y que proviene del lavado de DNT. Los dinitrocresoles que permanecen en el DNT no interfieren en la reducción del DNT para formar la amina correspondiente.

10 En todos estos procesos, sólo se logra una remoción parcial de los compuestos nitroaromáticos y nitrocresoles presentes en el agua de lavado. Por lo tanto, el agua residual todavía está altamente contaminada después de retirar parte de las impurezas tóxicas y requiere un post tratamiento adicional complicado antes de descargarse al cauce de drenaje.

15 R. Angst y M. Brem, en *Chimia* 21, 356-360 (1967), describen un proceso para purificación de aguas residuales que contienen nitrocresoles y que provienen de una nitración de tolueno para formar TNT mediante tratamiento con carbón activado. Una purificación microbiológica de las aguas residuales en combinación con aguas residuales domésticas, de acuerdo con estos autores, no produce cambio alguno con respecto de la toxicidad y color y el agua residual se descolora mediante tratamiento con carbón activado. Una desventaja del tratamiento con carbón activado es el alto consumo de este último puesto que el carbón activado cargado con compuestos nitroaromáticos y nitrocresoles no puede regenerarse térmicamente por razones de seguridad debido al carácter explosivo de los TNCs y compuestos nitroaromáticos; y los compuestos nitroaromáticos pueden retirarse nuevamente solamente de modo parcial del carbón activado mediante extracción con solventes adecuados.

20

25 En DE 1 221 994 y DE 1 222 904 se describe un proceso para retirar los nitrocresoles tóxicos del agua de lavado proveniente de un lavado de MNT y DNT, en el cual se retiran los nitrocresoles del agua residual a un pH >7 por medio de resinas de intercambio muy básicas. Para regenerar la resina de intercambio, ésta es tratada con ácidos y acetona u otros solventes adecuados. La acetona cargada con los nitrocresoles se recupera mediante destilación y a continuación se destruyen los nitrocresoles.

Otro proceso descrito en numerosas patentes es la extracción del agua residual proveniente del lavado y del vapor proveniente de la concentración del ácido final por medio del compuesto aromático que va a nitrarse.

30 En US 4 925 565 se describe un proceso para la extracción de aguas residuales que contienen nitrofenol o nitrocresoles con tolueno. A un pH de aproximadamente 1, el agua residual se libera de manera virtualmente completa de los nitrofenoles en una extracción en contracorriente de tres etapas. El tolueno se recupera en una unidad de destilación y se hace recircular hacia la extracción. La mezcla de nitroaromáticos/nitrocresoles obtenida en el fondo de la columna es incinerada. El agua residual con vestigios de nitrofenoles, después de la destilación por extracción (stripping) y antes de la descarga al cauce de drenaje, se somete a tratamiento con carbono activado.

35 En US 3 742 072 se describe un proceso en el cual se retiran todas las moléculas nitro neutras, como DNT y TNT, de un "Mahon water" (agua de lavado proveniente del lavado de gas residual de una planta de TNT, especialmente de una planta de SAC) mediante extracción con tolueno y el tolueno cargado, proveniente de la extracción, se recicla a la nitración.

40 En EP 1 003 710 se describe un proceso para la extracción de agua residual del lavado ácido de los nitroaromáticos, preferiblemente DNT, con las sustancias aromáticas que van a nitrarse (tolueno) con el fin de retirar los compuestos nitro-aromáticos disueltos en esta agua de lavado ácida antes que esta agua residual se someta a tratamiento adicional, por ejemplo a concentración. El agente de extracción cargado con el compuesto nitroaromático extraído se recicla a la nitración.

45 En US 6 506 948 se describe un proceso con el cual, por medio de extracción de las aguas residuales individuales provenientes de una planta para la producción de DNT (condensado de vapor, agua residual ácida y finalmente alcalina) con tolueno en contracorriente se retiran selectivamente las nitro moléculas neutras tales como DNT y se hacen reciclar a la nitración con el tolueno. El agua residual que aún contiene solamente los nitrocresoles se somete a una degradación adicional para retirar los nitrocresoles, y en esta operación las moléculas nitro neutras ya no interfieren.

50 En IT 912500 y CS 206 757 se describe un proceso con el cual, de las aguas residuales purificadas, se retiran no solamente los compuestos nitro-aromáticos neutros tales como DNT y MNT provenientes del lavado de los nitro-aromáticos, sino también los nitrocresoles a valores de pH de menos de 5 por medio de la extracción con el compuesto aromático que va a nitrarse. Mediante una re-extracción del agente de extracción con una sustancia alcalina, estos nitrofenoles se obtienen como una solución altamente concentrada y los nitrofenoles se separan de esta solución después de la acidificación y se pasan a incineración. El agente de extracción, el compuesto aromático que va a nitrarse, con el DNT extraído se hacen recircular a la nitración

55

En EP 1 493 730 y EP 1 496 043 también se describe un proceso para la purificación parcial de un agua residual purificada proveniente de la producción de DNT, la cual está compuesta del agua residual proveniente de lavado ácido y del lavado alcalino del DNT y del condensado de vapor proveniente de la operación de concentración del ácido final de MNT que tiene un contenido de MNT/DNT de 0,7-13%. El pH en esta agua residual combinada debe ser de menos de 5 como resultado de una combinación adecuada de las diversas corrientes de agua residual. Hasta el 90% de los nitrocresoles y ácidos nitrobenzoicos suspendidos en el agua residual combinada se extraen por medio de la fase de MNT/DNT que se separa del condensado de vapor de la planta de SAC en un separador. La mezcla de MNT/DNT que se separa y que tiene un contenido de nitrocresoles y ácidos nitrobenzoicos de 13.8 % en peso, por ejemplo, se descarta en un paso de incineración o se degrada mediante oxidación con una mezcla de ácidos adecuada para esto (EP 1 493 730). El agua residual resultante después de la separación de la fase de MNT/DNT puede seguir extrayéndose con tolueno, en cuyo caso el MNT y DNT todavía disueltos en el agua residual purificada y otra fracción de los nitrocresoles todavía disueltos en el agua residual se retiran de la misma. Este extracto de tolueno se hace recircular hacia la nitración. El agua residual parcialmente purificada, obtenida después de la extracción con tolueno, la cual aún puede contener un máximo de 200 ppm de nitrocresoles, no puede descargarse directamente sino que tiene que tratarse adicionalmente antes de descargarse a un cauce de drenaje.

Todos estos procesos, el enriquecimiento de los contaminantes presentes en el agua residual y el subsiguiente descarte de estos, combinados con una remoción sólo parcial de las impurezas de las corrientes de agua residual, individuales o combinadas, provenientes del lavado de DNT son complicados desde el punto de vista tecnológico, requieren productos químicos adicionales y, como resultado de la acidificación de la lejía de lavado alcalina y de la re-neutralización a un pH de aproximadamente 7, conducen a una carga adicional de sal en el agua residual.

Para evitar estas tecnologías de enriquecimiento técnicamente complicadas, se han desarrollado procesos para descartar los contaminantes, especialmente los nitrocresoles, mediante degradación química sin enriquecimiento intermedio en las corrientes de aguas residuales, individuales o combinadas.

En EP 0 962 446 se describe un proceso para la remoción parcial de nitro-aromáticos y nitrocresoles disueltos en el agua residual alcalina mediante oxidación por medio de ácido nítrico. La presencia de no más de 4% en peso de ácido nítrico y hasta 4% en peso de ácido sulfúrico a un pH de menos de 3 y el calentamiento subsiguiente de hasta 180 °C da lugar a la degradación de una parte considerable de los nitrocresoles y del DNT disuelto en un agua residual originalmente alcalina proveniente del lavado del DNT. El TOC del agua residual alcalina se reduce hasta 50%. El agua residual parcialmente purificada resultante tiene que pasarse a un tratamiento adicional, por ejemplo tratamiento con carbón activado o tratamiento biológico.

En US 4 604 214 y US 5 356 539 se describe un proceso en el cual los nitrocresoles disueltos en el agua de lavado alcalina proveniente del lavado de DNT se degradan por medio de peróxido de hidrógeno en presencia de sales de hierro (II) (reactivo de Fenton). Los nitrocresoles se enriquecen a un contenido de aproximadamente 1% en peso mediante circulación múltiple del agua de lavado alcalina. Para tratar esta agua de lavado alcalina se acidifica a un pH de menos de 4.5, preferiblemente 3, se mezcla con una cantidad suficiente de peróxido de hidrógeno (7-12 mol/mol de TNC) y sales de hierro y se degrada a una temperatura de 70-90 °C. Más del 90% de los nitrocresoles y aproximadamente el 50% del DNT disuelto se degradan durante un tiempo de residencia promedio de aproximadamente 45 minutos en un reactor continuo. En este caso también ocurre solamente una purificación parcial del agua de lavado alcalina. El contenido residual de los nitrocresoles en el agua residual que ha sido tratada de esta manera, que es de hasta 200 ppm, tiene que reducirse por medio de otras medidas como, por ejemplo, tratamiento con carbón activado, en tal medida que la descarga a un cauce de drenaje es posible de acuerdo con estándares vigentes en la actualidad.

Aparte de la oxidación por medio de peróxido de hidrógeno también se ha usado ozono de una manera dirigida en calidad de oxidante para la degradación de nitrocresoles en agua de lavado alcalina proveniente de una planta de DNT.

En EP 0 634 365 se describe la aplicación de ozono después de retirar nitro moléculas neutras del agua de lavado alcalino que comprende nitrofenol y que proviene de una planta de nitrobenzeno. En EP 0 953 546, párrafo 0007, se describe un proceso combinado que comprende la adsorción de fango de tratamiento de agua para la remoción parcial de DNT, pretratamiento biológico, ozonificación y post-tratamiento biológico de agua residual que comprende nitrocresol y que proviene de una planta de DNT. El fango de tratamiento de agua cargado con DNT es incinerado.

Si bien al usar oxidantes tales como ácido nítrico, peróxido de hidrógeno u ozono no se requiere una concentración intermedia complicada de los componentes tóxicos provenientes del lavado alcalino de un DNT crudo, por ejemplo los nitro-aromáticos y nitrocresoles, antes de descartarlos, la demanda adicional de oxidantes en combinación con los pasos complicados de purificación biológica intermedia y de purificación final es compleja, laboriosa y costosa.

En EP 0 581 229 se describe una oxidación húmeda de agua residual alcalina que aún contiene todas las nitro-moléculas y nitrocresoles provenientes de un lavado de DNT en presencia de un oxidante adicional tal como oxígeno o aire por debajo del intervalo de temperatura supercrítica para agua a 325-370 °C pero a una presión supercrítica de 220-325 bar, en las cuales el oxidante se encuentra completamente en solución en el agua residual y las sales

(carbonatos) presentes en el agua residual y formadas por la oxidación se mantienen disueltas y no se separan por reacciones de evaporación (y de esta manera obstaculizan la termólisis). Los tiempos de residencia necesarios para la degradación por oxidación son breves. El agua residual se encuentra todavía coloreada de amarillo después de una termólisis en presencia de oxidante y tiene que ser post-tratada antes de la descarga a un cauce de drenaje.

5 Para evitar pasos de purificación intermedios y un consumo adicional de materiales auxiliares costosos tales como ácidos, bases y oxidantes al retirar nitromoléculas y nitrofenoles que no pueden degradarse biológicamente en agua residual proveniente de la preparación de DNT, se han descrito adicionalmente procesos por medio de los cuales pueden evitarse estas desventajas, especialmente el consumo adicional de materiales auxiliares.

10 En EP 0 005 203 se describe un proceso de termólisis para el tratamiento directo de agua residual alcalina que comprende nitrocresoles proveniente de una planta de nitración para preparar DNT, para el cual no se requieren productos químicos adicionales ni otros pasos intermedios. El agua residual conveniente de la etapa de lavado alcalino de una planta de DNT, libre de compuestos nitro-aromáticos neutros tales como DNT, es tratada directamente durante 15 minutos a 290-300 °C y una presión de aproximadamente 100-110 bar, excluyendo aire y oxígeno. Después de enfriar a temperatura ambiente, todas las sales de sodio de los nitrocresoles se han descompuesto en CO<sub>2</sub>, CO, nitrógeno y otros productos de degradación de los nitrocresoles que tienen cadena corta.

15 En EP 0 953 546 se describe un proceso que permite incluso que la termólisis se realice en presencia de nitromoléculas neutras, tales como DNT en el agua residual proveniente de una etapa de lavado alcalino de una planta de DNT. Se suprime la remoción complicada de los nitroaromáticos que no tienen un grupo hidroxilo, por ejemplo los nitrotoluenos o dinitrotoluenos, mediante extracción o desorción con vapor de agua antes de introducir a la termólisis.

20 En EP 1 132 347 se describe una termólisis en el intervalo supercrítico para agua de lavado alcalino, concentrada previamente, que proviene del lavado de nitrobenzeno. Mediante la concentración previa del agua de lavado se separa la cantidad principal de los nitroaromáticos volátiles con vapor de agua, disueltos en agua de lavado, en el presente caso nitrobenzeno. Solamente se quedan los nitrofenoles disueltos como sales y se degradan completamente a 500-600 °C y 25 MPa (250 bar). El destilado de la pre-concentración se hace recircular al lavado. El agua residual proveniente de la termólisis todavía contiene sólo pequeñas cantidades de impurezas orgánicas y puede ser post-tratada en una planta de tratamiento de agua.

25 Las aguas residuales alcalinas provenientes de un lavado de DNT en la etapa de lavado alcalino, después de dejar la termólisis, son generalmente libres de nitrocresoles y DNT, pero algunas veces tienen un color profundo debido al carbón precipitado de modo coloidal y comprenden, aparte de productos de degradación con bajo peso molecular de composición desconocida que se derivan de DNT y de los nitrocresoles, amoníaco, carbonato de sodio recién formado y vestigios de CO disuelto. En comparación con el agua no tratada, el TOC se ha reducido en aproximadamente 20% y la demanda química de oxígeno en aproximadamente 30-35% en la termólisis. Es sorprendente que los compuestos mononitroaromáticos, tales como MNT, se degraden significativamente más lento que los dinitroaromáticos y los trinitroaromáticos y que los ácidos nitrobenzoicos casi no se degraden en lo absoluto en condiciones de la termólisis y permanezcan sin modificación en el agua residual. Esta agua residual de la termólisis, por lo tanto, tiene que ser tratada posteriormente, por ejemplo en una planta de tratamiento de agua, para cumplir con las regulaciones vigentes respecto de color, demanda química de oxígeno, TOC y toxicidad antes de descargarse a un cauce de drenaje.

30 El tratamiento de aguas residuales que no se degradan biológicamente o que se degradan difícilmente, las cuales contienen compuestos nitroaromáticos neutros tales como DNT y nitrofenoles y nitrocresoles aún más tóxicos, en una termólisis es muy efectivo pero laborioso y costoso en términos tecnológicos.

35 Todos los procesos, aparatos y medidas que se han descrito previamente para el tratamiento de agua residual proveniente de la preparación de DNT, particularmente el agua residual que está contaminada con nitrocresoles tóxicos y difíciles, o imposibles, de degradar y que provienen del lavado de DNT por medio de sustancias alcalinas, comprende dos etapas, más precisamente

a) la remoción del DNT disuelto en el agua y los nitrocresoles tóxicos, tanto como sea posible,

40 b) el tratamiento posterior del agua residual que se ha purificado previamente de acuerdo con a), por ejemplo en una planta de tratamiento de agua o mediante tratamiento con adsorbentes, antes de descargar finalmente a un cauce de drenaje.

45 Todos estos procesos de aparatos para el tratamiento de esta agua residual contaminada con nitro moléculas, especialmente el tratamiento previo de acuerdo con a), son técnicamente complicados y costosos en términos de costes de capital y de operación, requieren productos químicos adicionales y algunas veces conducen a contaminación adicional con sales inorgánicas que se introducen al agua residual que va a tratarse por la acidificación y la subsiguiente neutralización. Adicionalmente, la mezcla del agua residual alcalina proveniente del

lavado de DNT con ácidos para el propósito de separar los nitrocresoles a valores de pH menores que 5 conduce a la evolución de cantidades considerables de CO<sub>2</sub>, lo cual conduce a problemas debido a la formación vigorosa de espuma combinada con contaminación considerable de gas de escape.

5 Adicionalmente también se han descrito procesos en los cuales, a fin de reducir la contaminación del agua residual para lavar DNT crudo con nitrocresoles tóxicos, parte de los nitrocresoles y nitrofenoles permanece en el producto (ENT) y se retira y se descarta junto con los "heavy ends" (extremos pesados) sólo después de hidrogenar DNT para formar diaminotolueno (TDA).

10 En US 2 976 320 y US 4 482 769 se describen procesos en los cuales solamente partes de los nitrocresoles y nitrofenoles presentes en el DNT crudo permanecen en el DNT (máximo 500 ppm, preferiblemente no más de 200 ppm). Esto da lugar a agua residual durante el lavado que también comprende la mayor parte de los "nitrofenoles" presentes en el DNT crudo. Esta agua residual, según el estado de la técnica, tiene que ser tratada adicionalmente antes de descargarse a un cauce de drenaje.

15 En CA 1 034 603 se describe un proceso en el cual el DNT crudo es lavado solamente con agua a fin de retirar, de la manera más completa posible (al menos 99.8 %), los ácidos minerales los cuales tienen un efecto adverso en la hidrogenación. Una parte de los nitrocresoles disueltos en el DNT crudo permanecen en el DNT y se separa de la etapa de TDA. Hasta casi 40% de los nitrocresoles presentes originalmente en el DNT crudo llegan al agua residual.

20 Además, todos los ácidos minerales presentes originalmente en el DNT se disuelven en esta agua residual. Especialmente el nitrato, pero también los nitrocresoles restantes, tienen que retirarse de esta agua de lavado de una manera complicada según el estado de la técnica antes que esta agua de lavado se descargue al cauce de drenaje.

25 En US 4 224 249 se describe un proceso para hidrogenar DNT, que ha sido lavado sólo de manera incompleta, con agua y comprende ácido residual (hasta 6000 ppm como ácido sulfúrico o 7700 ppm como ácido nítrico) usando níquel Raney para formar diaminotolueno (TDA). Sin embargo, tal como muestran los ejemplos, la actividad del catalizador se reduce a cero ya después de un breve tiempo a una acidez residual de aproximadamente 6000 ppm en el DNT lavado en presencia de aproximadamente 800 ppm de nitrocresoles. Incluso, en el caso del lavado que no se ha descrito con mayor detalle, cerca de una tercera parte de los "nitrofenoles" originalmente presentes en el DNT crudo pasan al agua de lavado durante el lavado y tienen que retirarse de una manera complicada según el estado de la técnica ya descrito antes de descargar el agua de lavado al cauce de drenaje.

30 Un objeto de la invención es proporcionar un proceso para lavar la mezcla cruda que comprende dinitrotolueno obtenida durante la nitración de tolueno después de que se ha separado el ácido de nitración, lo cual permite descargar directamente el agua residual de este lavado y sin un tratamiento intermedio complicado para separar o destruir los nitrocresoles y los ácidos nitrobenzoicos en la etapa de tratamiento biológico de una planta de tratamiento de agua. El agua residual tratada en la planta biológica debe ser capaz de introducirse a un cauce de drenaje cumpliendo todos los requisitos legales relevantes, por ejemplo las disposiciones de las regulaciones de  
35 descarga de agua residual de la República Federal de Alemania. Principalmente, es un objeto de la invención proporcionar un proceso para lavar la mezcla cruda que comprende DNT, en el cual los ácidos nitrobenzoicos (ácidos mononitrobenzoico y dinitrobenzoico) presentes en la mezcla cruda que comprende DNT no llegan al agua residual del lavado. Otro objeto de la invención es proporcionar un proceso de este tipo en el cual se minimiza el contenido de ácido nítrico y ácido sulfúrico en la mezcla cruda que comprende DNT y al mismo tiempo también se  
40 minimiza la contaminación del agua residual con sulfato y nitrato. Otro objeto de la invención es proporcionar un proceso de este tipo en el cual, después de lavar, se obtiene "DNT de grado técnico", en el cual se minimizan los productos conocidos de degradación y los venenos potenciales del catalizador que provienen de la degradación por oxidación de los nitrocresoles en la etapa de DNT de la nitración, los cuales pueden interferir con la reducción catalítica de DNT con hidrógeno, tales como ácido cianhídrico (HCN), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>)  
45 y monóxido de carbono (CO).

Este objeto se logra mediante un proceso para lavar una mezcla cruda que comprende dinitrotolueno, ácido nítrico, óxidos de nitrógeno y ácido sulfúrico obtenidos durante la nitración de tolueno después que se ha separado el ácido de nitración, el cual comprende dos etapas de lavado (WS-I) y (WSII):

50 i) en un primer paso de lavado (WS-I) realizado en contracorriente, la mezcla cruda que contienen ácido nítrico, óxidos de nitrógeno y ácido sulfúrico es extraída con un ácido de lavado I en un lavado que comprende al menos dos etapas de extracción, en cuyo caso a la última etapa de extracción (WS-I<sub>n</sub>) del primer paso de lavado (WS-I) se introduce agua fresca o un ácido de lavado con un contenido de ácido total de 0,2 a 1,5 % en peso y el ácido de lavado apartado de la primera etapa de extracción (WS-I-1) del primer paso de lavado (WS-I) tiene un contenido total de ácido de 20 a 40 % en peso, en cuyo caso se obtiene una mezcla cruda, lavada previamente, que contiene  
55 dinitrotolueno,

ii) en un segundo paso de lavado (WS-II), la mezcla cruda previamente lavada es extraída con un ácido de lavado II en al menos un lavado que comprende una etapa de extracción, donde a la última etapa de extracción (WS-II-m) del

segundo paso de lavado (WS-II) se introduce agua fresca y el ácido de lavado separado de la primera etapa de extracción (WS-II-1) del segundo paso de lavado (WS-II) tiene un valor de pH de menos de o igual a 4, en cuyo caso se obtiene una mezcla que contiene dinitrotolueno, esencialmente libre de ácido nítrico y de ácido sulfúrico.

5 La mezcla cruda puede contener adicionalmente vestigios de ácido cianhídrico, óxido nitroso y monóxido de carbono.

De manera sorprendente se ha encontrado que en el lavado con ácido según la invención, que comprende un primer paso de lavado (WS-I) y un segundo paso de lavado (WS-II), se obtiene un agua residual en el segundo paso de lavado que puede introducirse, sin tratamiento intermedio para separar nitrocresoles (dinitrocresoles y trinitrocresoles) y ácidos nitrobenzoicos (ácidos mononitrobenzoico y dinitrobenzoico) y también productos de la degradación por oxidación de los nitrocresoles, a la etapa de tratamiento biológico de una planta de tratamiento de agua. El agua residual obtenida después de dejar la etapa de tratamiento biológico puede descargarse directamente a un cauce de drenaje cumpliendo los valores límites prescritos en las regulaciones relevantes de agua residual, por ejemplo aquellas de la República Federal alemana. Principalmente fue sorprendente que al mantener el valor de pH en la primera etapa de extracción del segundo paso de lavado, casi toda la cantidad de ácidos nitrobenzoicos permanece en la fase orgánica que comprende DNT y no pasa al agua residual.

10  
15

En tal caso, incluso en comparación con el estado de la técnica tal como se describe en US 2 976 320, US 4 482 769 y CA 1 034 603, se reduce significativamente la contaminación de agua residual por sulfato y, especialmente, por nitrato, los cuales tienen que retirarse de manera complicada del agua residual.

El proceso según la invención representa un desarrollo adicional de las mejores tecnologías disponibles (BAT), tal como se concretan en los documentos de referencia de BAT (BREFs) en el sentido de la directiva de la Unión Europea sobre la reducción integrada y prevención de la contaminación ambiental (IRE-D). El proceso de la invención no sólo permite que la cantidad total de agua residual proveniente de una planta de DNT se reduzca significativamente sino que se eliminan las extensas medidas que son tecnológicamente complejas para retirar total o completamente los nitrocresoles, los ácidos nitrobenzoicos y otros productos de degradación del agua residual.

20

En el primer paso de lavado (WS I) en este caso, los ácidos minerales, el ácido sulfúrico y ácido nítrico, y también los óxidos de nitrógeno disueltos en la mezcla cruda que comprende DNT se separan en una extracción de al menos una etapa utilizando un ácido de lavado como agente de extracción.

25

El primer paso de lavado se lleva a cabo preferiblemente en contracorriente en al menos dos etapas. La extracción en contracorriente de al menos dos etapas puede llevarse a cabo, en principio, tal como se describe en EP 0 279 312, EP 0 736 514 o EP 1 780 195.

30

En contracorriente, el segundo paso de lavado generalmente se efectúa tal como sigue:

I) En la primera etapa de extracción (WS-I-1) del primer paso de lavado (WS-I), la mezcla cruda que comprende dinitrotolueno, ácido nítrico, óxidos de nitrógeno y ácido sulfúrico se alimenta a un primer mezclador (M-I-1) conjuntamente con ácido de lavado reciclado (WSR-I-1) proveniente de un aparato de separación de fase (S-I-1) que pertenece a la primera etapa de extracción y un exceso de ácido de lavado (WSR-I-2) de la siguiente etapa de extracción (WS-I-2); la emulsión formada en el mezclador se divide en el primer aparato de separación de fases (S-I-1) en el ácido de lavado (WSR-I-1) y la mezcla cruda lavada una vez (DNT-I-1), y

35

II) la mezcla cruda que ha sido lavada una vez (DNT-I-1) se alimenta en la siguiente etapa de extracción (WS-I-2) del primer paso de lavado (WS-I) a un segundo mezclador (M-I-2) que pertenece a esta etapa de extracción conjuntamente con el ácido de lavado reciclado (WSR-I-2) proveniente de un segundo aparato de separación de fase (S-I-2) y, si el primer paso de lavado (WS-I) comprende más de 2 etapas de extracción, con exceso de ácido de lavado (WSR-I-3) proveniente de la etapa siguiente de extracción (WS-I-3) o, si el primer paso de lavado comprende exactamente 2 etapas de extracción, con agua fresca o ácido de lavado, en cuyo caso si el primer paso de lavado comprende más de 2 etapa de extracción, pueden seguir más pasos de extracción correspondientes a los pasos I) y II).

40  
45

La extracción en contracorriente puede tener hasta n etapas de extracción. En este caso, el agente de extracción se introduce a la última de las n etapas de extracción (WS-I-n) del primer paso de lavado (WS-I). El agente de extracción introducido, que se introduce a esta última etapa de extracción, puede ser agua fresca o un ácido de lavado que tiene un contenido de ácido total determinado. En una modalidad de la invención, el agente de extracción introducido es agua. En otra modalidad, el agente de extracción introducido es un ácido de lavado que tiene un contenido total de ácido en el intervalo de 0.2 a 1.5 % en peso. Por ejemplo, este ácido de lavado puede ser el condensado de vapor proveniente de la concentración del ácido de lavado obtenido en el primer paso de extracción (WS-I-1) de la primera etapa de lavado (WS-I). Este comprende en términos generales hasta 1.0 % en peso de ácido nítrico y hasta 0.3 % en peso de ácido sulfúrico.

50



El ácido de lavado obtenido en el primer paso de lavado en la primera etapa de extracción por lo general tiene un contenido total de ácido desde 20 hasta 40% en peso. Este contenido total de ácido es la suma de ácido nítrico, ácido sulfúrico y óxidos de nitrógeno, en cuyo caso los óxidos de nitrógeno se calculan como ácido nitroso  $\text{HNO}_2$ .

- 5 El ácido de lavado obtenido en el primer paso de lavado de la primera etapa de extracción puede hacerse reciclar a la nitración de tolueno, ya sea directamente o bien después de haberse concentrado. También puede introducirse a la operación de concentración del ácido final de la primera etapa de la nitración de tolueno (etapa de mononitrotolueno (MNT)). En este primer paso de lavado (WS-I), se minimiza esencialmente la contaminación del agua residual obtenida en el segundo paso de lavado con sulfato y nitrato. El nitrato puede retirarse del agua residual sólo por medio de una etapa complicada de desnitrificación.
- 10 La mezcla cruda, previamente lavada, que comprende DNT, obtenida después del primer paso de lavado, generalmente tiene un contenido de sulfato de no más de 300 ppm, preferiblemente no más de 100 ppm y de manera particularmente preferida no más de 50 ppm, y un contenido de ácido nítrico y de óxidos de nitrógeno no mayor que 5000 ppm, preferiblemente no mayor que 3000 ppm y de manera particularmente preferida no mayor que 1000 ppm.
- 15 En el segundo paso de lavado (WS II), los residuos remanentes de ácido nítrico, óxidos de nitrógeno y ácido sulfúrico se lavan de la mezcla cruda, prelavada, que comprende DNT, por medio de una extracción de al menos una etapa con un ácido de lavado que tiene sólo un bajo contenido de ácido total (esencialmente ácido nítrico, óxidos de nitrógeno y ácido sulfúrico) de modo que se reduzca a un mínimo el contenido de ácidos minerales y óxidos de nitrógeno en la mezcla cruda que comprende DNT.
- 20 El segundo paso de lavado se realiza preferiblemente en al menos dos etapas y en contracorriente. La extracción en contracorriente puede tener hasta m etapas de extracción. En este caso, el medio de extracción se introduce a la última de las m etapas de extracción (WS-II-m) del segundo paso de lavado (WS-II). El agente de extracción introducido es generalmente agua fresca.

En contracorriente, el segundo paso de lavado se realiza por lo general tal como sigue:

- 25 I) en la primera etapa de extracción (WS-II-1) del segundo paso de lavado (WS-II), la mezcla cruda previamente lavada que comprende dinitrotolueno se introduce a un primer mezclador (M-II-1) que pertenece a esta etapa de extracción conjuntamente con ácido de lavado reciclado (WSR-II-1) de un primer aparato de separación de fase (S-II-1) que pertenece a esta etapa de extracción y el exceso de ácido de lavado (WSR-II-2) de la siguiente etapa de extracción (WS-II-2), la emulsión de lavado formada en el primer mezclador se divide en el primer aparato de separación de fase (S-II-1) en el ácido de lavado (WSR-II-1) y en la mezcla cruda (DNT-II-1) lavada una vez, y
- 30 II) la mezcla cruda que ha sido lavada una vez (DNT-II-1), se introduce en la siguiente etapa de extracción (WS-II-2) del segundo paso de lavado (WS-II) a un segundo mezclador (M-II-2) que pertenece a esta etapa de extracción conjuntamente con el ácido de lavado reciclado (WSR-II-2) proveniente de un segundo aparato de separación de fase (S-II-2) que pertenece a esta segunda etapa de extracción y, si el segundo paso de lavado (WS-II) comprende más de 2 etapas de extracción, con ácido de lavado (WSR-I-3) en exceso proveniente de la siguiente etapa de extracción (WS-I-3) o, si el paso de lavado comprende exactamente 2 etapas de extracción, con agua fresca, en cuyo caso sí el segundo paso de lavado comprende más de 2 etapa de extracción pueden seguir otros pasos de extracción correspondientes a los pasos I) y II).
- 35 En este caso, el segundo paso de lavado se lleva a cabo de manera que en la mezcla cruda permanezca esencialmente la cantidad total de nitrocresoles y nitrofenoles y, preferiblemente, hasta 95% en peso de los ácidos nitrobenzoicos presentes originalmente en la mezcla cruda y no se descargue con el ácido de lavado. Según la invención, esto se logra cuando el ácido de lavado descargado de la primera etapa de extracción (WSII-1) del segundo paso de lavado (WS-II) tiene un valor de pH de menos de o igual a 4. En el ácido de lavado de baja concentración que tiene un pH de 4 o menos, el cual se descarga como agua residual, el contenido total de nitrocresoles y nitrofenoles por lo general es de menos de 5 ppm y contenido de ácidos nitrobenzoicos es por lo general de menos de 50 ppm. Esta agua residual, que no solo comprende el DNT lavado en forma disuelta hasta el límite de saturación, puede introducirse a una planta de tratamiento de agua sin el pretratamiento hasta ahora habitual y necesario para retirar los nitrocresoles y ácidos nitrobenzoicos y también los productos tóxicos de degradación por oxidación, ya sea de manera directa o bien después de recuperación del DNT disuelto.
- 40 En cada una de los dos pasos de lavado (WS-I) y (WS-II), el lavado se realiza preferiblemente en al menos dos etapas en contracorriente. En una modalidad, el primer paso de lavado (WS-I) comprende de 2 a 4 etapas de extracción ( $n = 2 - 4$ ). En otra modalidad, el segundo paso de lavado (WS-II) comprende de 2 a 4 etapas de extracción ( $m = 2 - 4$ ). También es posible proporcionar más etapas de extracción, por ejemplo 5 o 6 por paso de lavado. En una modalidad, cada paso de lavado comprende exactamente 2 etapas de extracción.
- 45
- 50

La cantidad de agente de extracción o agua fresca que va a adicionarse en la última etapa de extracción de cada paso de lavado depende del contenido total de ácido (WS-I) o del valor de pH (WS-II) deseados en la primera etapa de extracción del paso respectivo de lavado (WS-I) o (WS-II).

- 5 La proporción del volumen de la mezcla cruda que comprende DNT (fase orgánica) al ácido de lavado (fase acuosa) que se encuentran en contacto directo entre sí en cada aparato de lavado generalmente se selecciona en el intervalo de 1 : 4 a 10 : 1, preferiblemente de 1 : 3 a 5 : 1 y particularmente preferible de 1 : 3 a 2 : 1 en ambos pasos de lavado. Dependiendo de la proporción de fase y la entrada de energía durante la dispersión, la mezcla puede estar presente como una emulsión de aceite en agua (emulsión aceite/agua) o como una emulsión de agua en aceite (emulsión agua/aceite).
- 10 Estas proporciones de fase pueden establecerse introduciendo la cantidad apropiada de agente de extracción a la última etapa de extracción, pero preferiblemente a una cantidad definida de agente de extracción mediante circulación del ácido de lavado después de la separación de fases, en cuyo caso sólo el exceso (correspondiente a la cantidad de agente de extracción recién introducida a la última etapa de extracción) se introduce a, o se descarga de, la etapa de extracción precedente.
- 15 El valor de pH del ácido de lavado que se sacó de la primera etapa de extracción (WS-II-1) del primer paso de lavado (WS II) generalmente se encuentra en el intervalo de 0 a 3, preferiblemente de 0.5 a 2 y de manera particularmente preferida de 0.8 a 1.2. El valor de pH deseado, óptimo en la primera etapa de extracción del segundo paso de lavado puede ajustarse mediante el contenido residual de ácido nítrico en la mezcla cruda previamente lavada, que se origina del primer paso de lavado y/o por medio de la cantidad de agua fresca introducida a la última etapa de extracción del segundo paso de lavado. Como una alternativa, el pH deseado también puede ajustarse por adición de un ácido mineral, por ejemplo el ácido de lavado proveniente del primer paso de lavado, o de ácido sulfúrico o, preferiblemente, de ácido nítrico.
- 20

- 25 La proporción de DNT agua fresca que se introduce a la última etapa de extracción del segundo paso de lavado, con base en el volumen, puede variar en el intervalo de 1 : 2 a 15 : 1, en correspondencia con 1.5 m<sup>3</sup> a 0.05 m<sup>3</sup> de agua fresca por tonelada de DNT, preferiblemente de 1 : 1 a 7:1, en correspondencia con 0,75 m<sup>3</sup> a 0,107 m<sup>3</sup> de agua fresca por tonelada de DNT, y de manera particularmente preferida de 1 : 1 a 2 : 1, en correspondencia con 0,75 m<sup>3</sup> a 0,38 m<sup>3</sup> de agua fresca por tonelada de DNT. En ambos pasos de lavado se opera a una temperatura por encima del punto de fusión de DNT, en general a 60-75 °C.

- 30 Como aparatos de lavado para ambos pasos de lavado es posible usar, por ejemplo, aparatos mezcladores-decantadores o columnas empacadas o de bandejas de tamices con agitación, de múltiples etapas o de pulsos, y también mezcladores estáticos en combinación con aparatos de separación adecuados. Los separadores, tanto estáticos como dinámicos (separadores de centrifuga), son adecuados para separar la dispersión de lavado compuesta por mezcla cruda que comprende DNT, que va a ser lavada, y ácido de lavado.

- 35 El ácido de lavado descargado de la primera etapa de extracción (WS-II-1) del segundo paso de lavado (WS-II), que tiene un valor de pH menor que o igual a 4, preferiblemente de 0 a 3, de manera particularmente preferida de 0.5 a 2 y en principalmente de 0.8 a 1.2, generalmente tiene un contenido de sulfato no mayor que 100 ppm, un contenido de ácido nítrico o no mayor que 2000ppm y un contenido de HNO<sub>2</sub> de máximo 50 ppm. Adicionalmente, comprende dinitrotoluenos isoméricos en una cantidad correspondiente al límite de saturación a la temperatura dada, por ejemplo de 800 a 1000 ppm. El contenido de nitrocresoles y nitrofenoles por lo general es menor que 1 ppm y contenido de ácidos nitrobenzoicos es por lo general de menos de 50 ppm.
- 40

- 45 El contenido de TOC (carbono orgánico total) de esta agua residual es, por ejemplo, sólo de aproximadamente 1100 mg/l, en comparación con aproximadamente 3000 mg/l en el agua residual proveniente del lavado alcalino de DNT usando carbonato de sodio. El contenido de DQO (demanda química de oxígeno) de esta agua residual es, por ejemplo, sólo de aproximadamente 3000 mg de O/l, en comparación con aproximadamente 6000 mg BO/l en el agua residual del lavado alcalino de DNT usando carbonato de sodio. Esta agua residual puede pasar, ya sea directamente o bien después de recuperación del DNT disuelto mediante extracción con tolueno, sin más pretratamiento como termólisis o tratamiento con oxidantes, a la etapa de tratamiento biológico de una planta de tratamiento de agua y luego generalmente cumple con todos los requisitos de las regulaciones de agua residual de la República Federal de Alemania con respecto a la toxicidad, incluyendo genotoxicidad, determinada de acuerdo con DIN EN ISO 38415 T6 (pescado), 11348-2 (bacterias luminosas), 38412 L30 (daphnia), 38412 L33 (algas) y DIN EN ISO 9888 (ensayo de Umu, genotoxicidad).
- 50

- 55 En general, el ácido de lavado descargado de la primera etapa de extracción (WS-II-1) del segundo paso de lavado (WS-II) se neutraliza y, opcionalmente después de retirar el dinitrotolueno disuelto en el mismo mediante extracción y remoción del agente de extracción, puede alimentarse sin pretratamiento adicional a la etapa de tratamiento biológico de una planta de tratamiento de agua.

Del segundo paso de lavado (WS-II), de la última etapa de extracción, se saca un DNT que tiene una acidez residual en términos generales de máximo 300 ppm (determinada como ácido sulfúrico) y un pH de 2-4 y por lo general

comprende no más de 800 ppm de nitrocresoles y nitrofenoles, no más de 600 ppm de ácidos nitrobenzoicos (ácidos dinitrobenzoico y mononitrobenzoico) y un contenido residual generalmente de no más de 300 ppm, preferiblemente no más de 200 ppm, y de modo particularmente preferido de no más de 100 ppm de ácido nítrico ( $\text{NO}_x$ , determinado como ácido nítrico), no más de 50 ppm, preferiblemente no más de 10 ppm y particularmente preferible no más de 1 ppm de ácido hidroxiciánico, no más de 200 ppm, preferiblemente no más de 50 ppm y particularmente de manera preferible máximo 25 ppm de monóxido de dinitrógeno, máximo 400 ppm, preferiblemente como máximo 200 ppm y de forma especialmente preferible un máximo de 50 ppm de CO y no más de 3 ppm de sulfato. Este DNT y los nitrocresoles, nitrofenoles y vestigios o trazas de  $\text{NO}_x$ , ácido cianhídrico, monóxido de nitrógeno (óxido nitroso) y CO disueltos en el mismo pueden hidrogenarse completamente sin problemas de una manera correspondiente al estado la técnica para formar toluendiamina (TDA) y los correspondientes aminocresoles, aminofenoles y ácidos aminobenzoicos (ácidos diaminobenzoico y monoaminobenzoico). Los aminocresoles, aminofenoles y ácidos aminobenzoicos permanecen en el residuo de destilación durante la destilación de TDA y se descartan conjuntamente con éste.

Otra ventaja es la estabilidad térmica más alta del DNT que según la invención se ha sometido a un lavado ácido. Por lo tanto, la temperatura a la cual comienza la descomposición térmica se incrementa en aproximadamente 20 °C en el caso de un DNT que se ha sometido solamente a un lavado ácido y comprende, por ejemplo, 620 ppm de nitrofenoles y nitrocresoles y 460 ppm de ácidos nitrobenzoicos, en comparación con un DNT que se ha lavado de acuerdo con el estado de la técnica en presencia de carbonato de sodio y comprende, por ejemplo, menos de 20 ppm de nitrofenoles y nitrocresoles.

La figura 1 muestra esquemáticamente un lavado de DNT crudo mediante el proceso de la invención, de acuerdo con una modalidad preferida de la invención.

El DNT crudo (C-DNT) de la nitración después de retirar el ácido final de DNT, en el paso de lavado I (WS-I), en la primera etapa de extracción (WS-I-1) ( $n=1$ ) se alimenta al mezclador (M-I-1) conjuntamente con el ácido de lavado reciclado (WSR-I-1) del aparato de separación de fases (S-I-1) junto con el exceso de ácido de lavado (WSR-I-2) de la siguiente etapa de extracción (WS-I-2), de tal manera que se ajuste la proporción de fases predeterminada del ácido de lavado a DNT. Después de la separación de fases de la emulsión de lavado en el aparato de separación de fase (S-I-1) que pertenece a la etapa de extracción, se hace recircular el ácido de lavado (WSR-I-1), que se ha separado, al mezclador (M-I-1) que pertenece a esta etapa. El exceso de ácido de lavado (WSR-I-1) se hace reciclar a la nitración, ya sea directamente o bien después de concentración.

El DNT (DNT-I-1), lavado una vez, separado en el separador (S-I-1), se introduce al mezclador (M-I-2) en la siguiente etapa de extracción (WS-I-2) ( $n=2$ ) conjuntamente con el ácido de lavado (WSR-I-2) reciclado proveniente del aparato de separación de fases (S-I-2) conjuntamente con el exceso de ácido de lavado (WSR-I-3) de la siguiente etapa de extracción (WS-I-3) de tal modo que se ajusta la proporción de fase predeterminada de ácido de lavado a DNT. Después de la separación de fases de la emulsión de lavado en el aparato de separación de fases (S-I-2) que le pertenece a esta etapa de extracción, el ácido de lavado (WSR-I-2) el cual ha sido separado se hace recircular al mezclador (M-I-2) que pertenece a esta etapa. El exceso de ácido de lavado (MSR-I-2) se introduce a la etapa de extracción (WS-I-1) precedentes. El DNT dos veces lavado (DNT-I-2), que ha sido separado en el aparato de separación de fases (S-I-2), se transfiere a la siguiente etapa de extracción (WS-I-3) ( $n=3$ ) para un tercer lavado. La cantidad de etapas de extracción puede ser preferiblemente de hasta cuatro ( $n=4$ ). A la última etapa de extracción (WS-I-4), en calidad de medio de lavado (W-I-1) se introduce agua fresca o preferiblemente el condensado de vapor proveniente de la concentración del ácido de lavado de la etapa de lavado (WS-I-1) en una cantidad tal que el ácido de lavado que ha sido separado de (S-I-1) presenta un contenido de ácido total de 20-40%.

El DNT lavado previamente (DNT-I-n), proveniente del paso de lavado (WS-I), se introduce al mezclador (M-II-1) en el paso de lavado (WS-II), en la primera etapa de extracción (WS-II-1) ( $m=1$ ) conjuntamente con el ácido de lavado reciclado (WSR-II-1) proveniente del aparato de separación de fases (S-II-1) junto con el exceso de ácido de lavado (WSR-II-2) de la siguiente etapa de extracción (WS-II-2) de tal modo que se ajusta la proporción predeterminada de fases de ácido de lavado a DNT. Después de la separación de fases de la emulsión de lavado en el aparato de separación de fases (S-II-1) que pertenece a la etapa de lavado, el ácido de lavado (WSR-II-1) separado se introduce al mezclador (M-II-1) que pertenece a esta etapa. El exceso de ácido de lavado (WSR-II-1) se introduce a un tratamiento biológico posterior final directamente o después de recuperar el producto (DNT) disuelto en el mismo.

El DNT (DNT-II-1) lavado una vez, separado en el aparato de separación de fases (S-II-1) se introduce al mezclador (M-II-2) a la siguiente etapa de extracción (WS-II-2) ( $m=2$ ) conjuntamente con el ácido de lavado reciclado (WSR-II-2) del aparato de separación de fases (S-II-2) y con el exceso de ácido de lavado (WSR-II-3) de la siguiente etapa de lavado (WS-II-3) de tal modo que se ajusta la proporción predeterminada de fases de ácido de lavado a DNT. Después de la separación de fases de la emulsión de lavado en el aparato de separación de fases (S-II-2) que pertenece a esta etapa de extracción, se introduce el ácido de lavado (WSR-II-2) separado al mezclador (M-II-2) que pertenece a esta etapa. El exceso de ácido de lavado (MSR-II-2) se alimenta a la etapa de extracción (WS-II-1) precedente. El DNT (DNT-II-2) dos veces lavado, separado en el aparato de separación de fases (S-II-2), se transfiere a la siguiente etapa de extracción (WSII-3) ( $m=3$ ) para un tercer lavado. La cantidad de etapa de extracción puede ser preferiblemente de hasta cuatro ( $m=4$ ). A la última etapa de extracción (WS-II-4), en calidad de

medio de lavado (W-II-1), se alimenta agua fresca en una cantidad tal que el ácido de lavado separado de (S-II-1) presenta un valor de pH preferiblemente de 0-3. Adicionando ácido nítrico o ácido de lavado (WSR-I-1) puede ajustarse adicionalmente después el valor de pH en la primera etapa de lavado (WS-II-1) al valor de operación óptimo.

- 5 La figura 2 muestra una representación esquemática de una planta de producción según la invención para la nitración de tolueno para formar DNT con lavado subsiguiente, según la invención, del DNT crudo en dos pasos según una modalidad preferida de la invención.

10 La mezcla isomérica de dinitrotolueno formada por medio de una nitración de tolueno, isotérmica o adiabática, continua de dos etapas, en contracorriente con una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico en la unidad de nitración (N) se alimenta después de la separación de la emulsión de nitración en el aparato de separación de fases (separador (S)), a un proceso de lavado según la invención que tiene dos pasos de lavado (WS-I) y (WS-II). En el paso de lavado (WS-I) los ácidos minerales, el ácido sulfúrico y ácido nítrico, y los óxidos de nitrógeno disueltos en el DNT crudo se retiran gracias a lavado. El ácido de lavado (WA-I-1), separado de la primera etapa de lavado (WS-I-1) en este paso de lavado, el cual tiene un contenido de ácido total de 20-40% en peso, se reintroduce a la nitración directamente a la unidad de nitración (N) o después de una concentración adicional como (WNA-2). El condensado de vapor proveniente de la concentración del ácido de lavado (WRS-I-1) y/o del ácido de nitración se reintroduce como agua de lavado (W-1 al paso de lavado (WS-I).

15 En el segundo paso de lavado (WS-II), los residuos de ácidos minerales que aún permanecen en el DNT previamente lavado de (WS-I) son retirados gracias a lavado de tal manera que resulta un ácido de lavado (WSR-II-1) con un valor de pH en el intervalo preferente de 0-3. Para completar la cantidad de ácido de lavado separado, se adiciona agua fresca en (WS-II). Este ácido de lavado del paso de lavado II (WS-II), después de ajustar a un valor de pH de 6-8, se somete directamente o incluso después de recuperar el DNT disuelto en el mismo aún tratamiento biológico posterior en una planta de tratamiento de agua (PTA).

20 El ácido de nitración obtenido en la unidad de separación (S) es concentrado en una planta de concentración de ácido sulfúrico (SAC) para obtener ácido sulfúrico (de hasta 96%) y se reintroduce a la nitración. El ácido nítrico (NA-1) recuperado en el tratamiento de gas de escape (TG), proveniente de los gases de escape combinados que comprenden óxidos de nitrógeno de la nitración y de lavado, se reintroduce a la nitración conjuntamente con el ácido de lavado (WSR-I-1) obtenido del paso de lavado (WS-I) o, después de la operación de concentración, se reintroduce igualmente a la nitración en calidad de (WNA-2).

- 25 La presente invención es ilustrada por medio del siguiente ejemplo de realización.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1 (estado de la técnica)

35 4500 kg/h de DNT con un contenido residual de 0,94 % en peso de ácido sulfúrico, 1,43 % en peso de ácido nítrico y 1,15 % en peso de dióxido de nitrógeno, después de retirar el ácido de nitración final, se lavaron en contracorriente en 2 etapas en un lavado ácido (paso de lavado I). En la primera etapa de extracción, el lavado se llevó a cabo utilizando un ácido de lavado que comprendía 7.58 % en peso de ácido sulfúrico, 19.52 % en peso de ácido nítrico y alrededor de 0.45 % en peso de óxidos de nitrógeno (como HNO<sub>2</sub>) en una proporción de fases de DNT a ácido de lavado de 1:1. En la segunda etapa de extracción del paso de lavado I, el lavado se llevó a cabo utilizando un ácido de lavado que comprendía un máximo de 0.5 % en peso de óxido de nitrógeno, asimismo a una proporción de fase de 1:1. La cantidad de agua o de condensado adicionados de la operación de concentración adicional del ácido de lavado (en el presente ejemplo alrededor de 450 l/h), que se alimentó a la última etapa de extracción, se seleccionaron de tal modo que la concentración del ácido de lavado que estaba en contacto con el DNT crudo que iba a lavarse en la primera etapa de extracción del lavado ácido no excedía la fuerza del ácido y la densidad establecidas. Para mantener la proporción de fases predeterminada, que se había separado el ácido de lavado en el separador (aparato de separación de fases) de la respectiva etapa de extracción se hizo recircular y solamente se transfirió o se descargó el exceso a la etapa de lavado precedente.

40 El ácido de lavado que tenía un contenido total de ácido de 27.55 40% en peso, descargado del lavado ácido, se hizo recircular a la nitración después de concentración adicional.

45 El DNT de lavado ácido, que estaba casi libre de ácidos minerales, se liberó en el lavado alcalino de residuos del ácido de lavado que aún estaban disueltos o arrastrados en el DNT pre-lavado y de los nitrofenoles y nitrocresoles.

50 Aproximadamente 4350 kg de DNT lavado previamente, proveniente del paso de lavado I (lavado ácido) que tenían un contenido residual no mayor que 100 ppm de ácido sulfúrico y no más de 3000 ppm de ácido nítrico/óxido de nitrógeno se lavaron en una proporción de fase de 1:1 en una etapa en presencia de una base (carbonato de sodio) en un paso de lavado alcalino (lavado alcalino), en cuyo caso se estableció un valor de pH de 9-10. Después de la separación de fases de la emulsión de lavado de lavado alcalino, el DNT que se había separado fue lavado

asimismo en una proporción de fases de 1:1 para retirar los vestigios o trazas arrastrados desde lavado alcalino mediante adición de agua fresca en un lavado neutro de una sola etapa. Después de la separación de fases, el agua de lavado que se había separado en el lavado neutral se alimentó como agua de lavado a lavado alcalino. Para mantener las proporciones predeterminadas de fases en los dos pasos de lavado (lavado alcalino y lavado neutral), el agua de lavado separada en el separador de la respectiva etapa de lavado se hizo recircular y solamente se transfirió el exceso desde el lavado neutro al lavado alcalino o se descargó del lavado alcalino.

La lejía de lavado alcalina descargada del lavado alcalino, la cual tenía un valor de pH de 9-10, un contenido de 40 ppm de sulfato, 580 ppm de nitrato, 2500 ppm de nitrito, 990 ppm de DNT y 740 ppm de trinitrocresoles, se alimentó directamente a una termólisis a 290 °C y 90 bar a fin de degradar los nitrofenoles y nitrocresoles y también además los nitro-compuestos y el DNT disuelto. El agua que salía de la termólisis en la cual habían sido destruidos los nitrofenoles y los nitrocresoles y el DNT disuelto, se sometió a un tratamiento biológico posterior en una planta de tratamiento de agua antes de descargarse al cauce de drenaje.

### Ejemplo 2 (según la invención)

4500 kg/h de DNT con un contenido residual de 0.94 % en peso de ácido sulfúrico, 1.43 % en peso de ácido nítrico y 1.15 % en peso de dióxido de nitrógeno se lavaron en contracorriente en 2 etapas después de separar el ácido de nitración en el paso de lavado I (WS-I). En la primera etapa de extracción (WS-I-1), se lavó con un ácido de lavado que tenía 7.58 % en peso de ácido sulfúrico, 19.52 % en peso de ácido nítrico y aproximadamente 0.45 % en peso de óxidos de nitrógeno (como HNO<sub>2</sub>) en proporción de fases de DNT ácido de lavado de 1 : 1. En la segunda etapa de extracción (WS-I-2) del paso de lavado I se lavó con un ácido de lavado que tenía máximo 0.5 % en peso de ácido sulfúrico, cerca de 6 % en peso de ácido nítrico y cerca de 0.15 % en peso de óxidos de nitrógeno. La cantidad del agua o condensado adicionada proveniente de la operación de concentración adicional del ácido de lavado (en el presente ejemplo cerca de 450 l/h), que había sido alimentado a la última etapa de extracción, se seleccionó de tal manera que la concentración del ácido de lavado en la primera etapa de extracción (WS-I-1), en contacto con el DNT crudo que iba lavarse, no sobrepasaba la fuerza de ácido y densidad establecidas. Para mantener la proporción de fases predeterminada, el ácido de lavado separado en el separador (aparato de separación de fases) de la respectiva etapa de extracción se hizo recircular y solamente se transfirió o se descargó el exceso a la etapa precedente de lavado.

El ácido de lavado descargado en el paso de lavado (WS-I), que tenía un contenido de ácido total de 27.55 % en peso, se reintrodujo a la nitración después de la operación de concentración adicional.

El DNT previamente lavado, liberado casi completamente de ácidos minerales en el paso de lavado (WS-I), en el paso de lavado II (WS-II) se liberó de los residuos del ácido de lavado del paso de lavado I (WS-I) los cuales todavía estaban disueltos en el DNT o habían sido arrastrados al DNT.

Aproximadamente 4350 kg de DNT previamente lavado del paso de lavado I (WS-I), que tenían un contenido residual no mayor que 100 ppm de ácido sulfúrico y no más de 2000 ppm de ácido nítrico/óxido de nitrógeno, se lavaron en contracorriente en dos etapas. En la primera etapa de extracción del paso de lavado II (WS-II), el lavado se llevó a cabo utilizando un ácido de lavado que tenía un valor de pH de 0-3, particularmente preferible 0.8-1.2, a una proporción de fases de DNT : ácido de lavado de 1 : 2. En la segunda etapa de extracción del paso de lavado II (WS-II), igualmente en proporción de fases de 1 : 2, el lavado se llevó a cabo utilizando un ácido de lavado que comprendía solamente vestigios o trazas de ácido mineral, principalmente ácido nítrico. La cantidad de agua fresca adicionada (en el presente ejemplo aproximadamente 2000 l/h), que se había alimentado a la última etapa de extracción (WS-II-n) (n=2), se seleccionó de tal manera que el valor de pH en la primera etapa de extracción (WS-II-1), en la cual el DNT se extrajo del paso de lavado I, se mantuvo como el valor óptimo establecido en el intervalo de 0.8-1.2. Para mantener las proporciones de fase en las etapas de extracción, el ácido de lavado separado en el separador de la respectiva etapa de extracción se hizo recircular y solamente se transfirió o se descargó el exceso a la etapa precedente.

El ácido de lavado descargado de la primera etapa de extracción (WS-II-1) en el paso de lavado II (WS-II), que tenía un valor de pH de 1.0, un contenido de 85 ppm de ácido sulfúrico, 1800 ppm de ácido nítrico, 40 ppm de óxidos de nitrógeno, 980 ppm de DNT, menos de 1 ppm de trinitrocresoles y menos de 10 ppm de ácidos nitrobenzoicos, se alimentó directamente a un tratamiento biológico. El agua residual obtenida después de este tratamiento biológico cumplido todos los requisitos con respecto de la toxicidad que se establecieron en las regulaciones de agua residual de la República Federal de Alemania.

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para lavar una mezcla cruda que contiene dinitrotolueno, ácido nítrico, óxidos de nitrógeno y ácido sulfúrico, obtenida durante la nitración de tolueno después de la separación del ácido de nitración, el cual comprende dos pasos de lavado (WS-I) y (WS-II), en cuyo caso
- 5 i) en un primer paso de lavado (WS-I), realizado en contracorriente, la mezcla cruda se extrae en un lavado que comprende al menos dos etapas de extracción con un ácido de lavado 1 que contiene ácido nítrico, óxidos de nitrógeno y ácido sulfúrico, en cuyo caso a la última etapa de extracción (WS-1-n) del primer paso de lavado (WS-I) se introduce agua fresca o un ácido de lavado que tiene un contenido total de ácido de 0,2 a 1,5 % en peso y el
- 10 ácido de lavado separado de la primera etapa de extracción (WS-I-1) del primer paso de lavado (WS-I) tiene un contenido total de ácido de 20 a 40% en peso, en cuyo caso se obtiene una mezcla cruda previamente lavada,
- ii) en un segundo paso de lavado (WS-II), realizado en contracorriente, la mezcla cruda previamente lavada que contiene dinitrotolueno se extrae en un lavado que comprende al menos dos etapas de extracción con un ácido de lavado II, en cuyo caso a la última etapa de extracción (WS-II-m) del segundo paso de lavado (WS-II) se introduce
- 15 agua fresca y el ácido de lavado, separado de la primera etapa de extracción (WS-II-1) del segundo paso de lavado (WS-II), tiene un valor de pH de menos de o igual a 4, en cuyo caso se obtiene una mezcla esencialmente libre de ácido nítrico, ácido sulfúrico y óxidos de nitrógeno, que contiene dinitrotolueno, la cual se saca de la última etapa de extracción (WS-II-m) del segundo paso de lavado (WS-II) y tiene máximo 300 ppm de ácido nítrico y óxidos de nitrógeno y máximo 3 ppm de sulfato.
2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer paso de lavado (WS-I) comprende 2 a 4 etapas de extracción.
- 20 3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el segundo paso de lavado (WSII) comprende 2 a 4 etapas de extracción.
4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el ácido de lavado, separado de la primera etapa de extracción (WS-II-1) del segundo paso de lavado (WS-II), tiene un valor de pH de 0 a 3.
- 25 5. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el ácido de lavado separado de la primera etapa de extracción (WS-II-1) del segundo paso de lavado (WS-II), tiene un valor de pH de 0,5 a 2.
6. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque a la última etapa de extracción (WS-I-n) del primer paso de lavado (WSI) se introduce agua o un ácido de lavado con un contenido total de ácido de 0,2 a 1,5 % en peso.
- 30 7. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque a la última etapa de extracción (WS-II-n) del segundo paso de lavado (WS-II) se introduce agua.
8. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque
- I) en la primera etapa de extracción (WS-I-1) del primer paso de lavado (WS-I) la mezcla cruda que contiene dinitrotolueno, ácido nítrico, óxidos de nitrógeno y ácido sulfúrico se alimenta a un primer mezclador (M-I-1)
- 35 conjuntamente con ácido de lavado reciclado (WSR-I-1) de un primer aparato de separación de fases (S-I-1) que pertenece a esta primera etapa de extracción y exceso de ácido de lavado (WSR-I-2) de la siguiente etapa de extracción (WS-I-2); la emulsión de lavado formada en el mezclador se divide en el primer aparato de separación de fases (S-I-1) en el ácido de lavado (WSR-I-1) y en la mezcla cruda lavada una vez (DNT-I-1), y
- II) la mezcla cruda lavada una vez (DNTI-1) se alimenta en la siguiente etapa de extracción (WSI-2) del primer paso de lavado (WS-I) a un segundo mezclador (M-I-2) que pertenece a esta etapa de extracción junto con el ácido de lavado reciclado (WSR-I-2) que proviene de un aparato de separación de fases (S-I-2) que pertenece a esta etapa de extracción y, si el primer paso de lavado (WS-I) comprende más de 2 etapas de extracción, con ácido de lavado en exceso (WSR-I-3) proveniente de la siguiente etapa de extracción (WS-I-3) o, si el primer paso de lavado comprende exactamente 2 etapas de extracción, con agua fresca o ácido de lavado.
- 40 9. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque
- I) en la primera etapa de extracción (WS-II-1) del segundo paso de lavado (WS-II) la mezcla cruda lavada previamente que contiene dinitrotolueno se alimenta a un primer mezclador (M-II-1) que pertenece a esta etapa de extracción, conjuntamente con ácidos de lavado reciclado (WSR-II-1) proveniente de un primer aparato de separación de fases (S-II-1) que pertenece a esta etapa de extracción y ácido de lavado en exceso (WSR-II-2) de la
- 50 siguiente etapa de extracción (WS-II-2); la emulsión de lavado formada en el primer mezclador se divide en el primer aparato de separación de fases (S-II-1) en el ácido de lavado (WSR-II-1) y en la mezcla cruda lavada una vez (DNT-II-1), y

## ES 2 570 530 T3

- 5 II) la mezcla cruda lavada una vez (DNTII-1) en la siguiente etapa de extracción (WSII-2) del segundo paso de lavado (WS-II) se alimenta a un segundo mezclador (M-II-2) que pertenece a esta etapa de extracción conjuntamente con el ácido de lavado reciclado (WSR-II-2) proveniente de un segundo aparato de separación de fases (S-II-2) que pertenece a esta etapa de extracción y, si el segundo paso de lavado (WS-II) comprende más de 2 etapa de extracción, con ácidos de lavado en exceso (WSR-I-3) de la siguiente etapa de extracción (WS-I-3) o, si el paso de lavado comprende exactamente 2 etapas de extracción, con agua fresca.
10. Proceso según una de las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque la proporción de volumen entre la mezcla cruda que contiene dinitrotolueno y el ácido de lavado en las etapas de extracción de los pasos de lavado (WS-I) y (WS-II) es de 1:4 a 10 : 1.
- 10 11. Proceso según una de las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque la proporción del volumen de la mezcla cruda que contiene dinitrotolueno a agua fresca en la última etapa de extracción (WS-II<sub>n</sub>) del segundo paso de lavado (WS-II) es de 1 : 2 a 15 : 1.
- 15 12. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 11 caracterizado porque una mezcla que contiene dinitrotolueno y que tiene en total máximo 800 ppm de nitrocresoles y nitrofenoles y máximo 600 ppm de ácidos nitrobenzoicos se saca de la última etapa de extracción (WS-II-<sub>n</sub>) del segundo paso de lavado (WS-II).
13. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el ácido de lavado separado de la primera etapa de extracción (WS-II-1) del segundo paso de lavado (WS-II) tiene un contenido de sulfato máximo de 100 ppm, un contenido de ácido nítrico máximo de 2000 ppm y un contenido de óxidos de nitrógeno (calculado como HNO<sub>2</sub>) máximo de 50 ppm.
- 20 14. Proceso según la reivindicación 1 a 13 caracterizado porque el ácido de lavado, separado de la primera etapa de extracción (WS-II-1) del segundo paso de lavado (WS-II), tiene un contenido de nitrocresoles y nitrofenoles en total menor que 5 ppm y un contenido de ácidos nitrobenzoicos menor que 50 ppm.
- 25 15. Proceso según la reivindicación 13 o 14 caracterizado porque el ácido de lavado, separado de la primera etapa de extracción (WS-II-1) del segundo paso de lavado (WS-II) se neutraliza y, opcionalmente después de la separación del dinitrotolueno disuelto en el mismo mediante extracción y separación del agente de extracción, se introduce a la etapa de tratamiento biológico de una planta de tratamiento de agua sin un pretratamiento adicional.

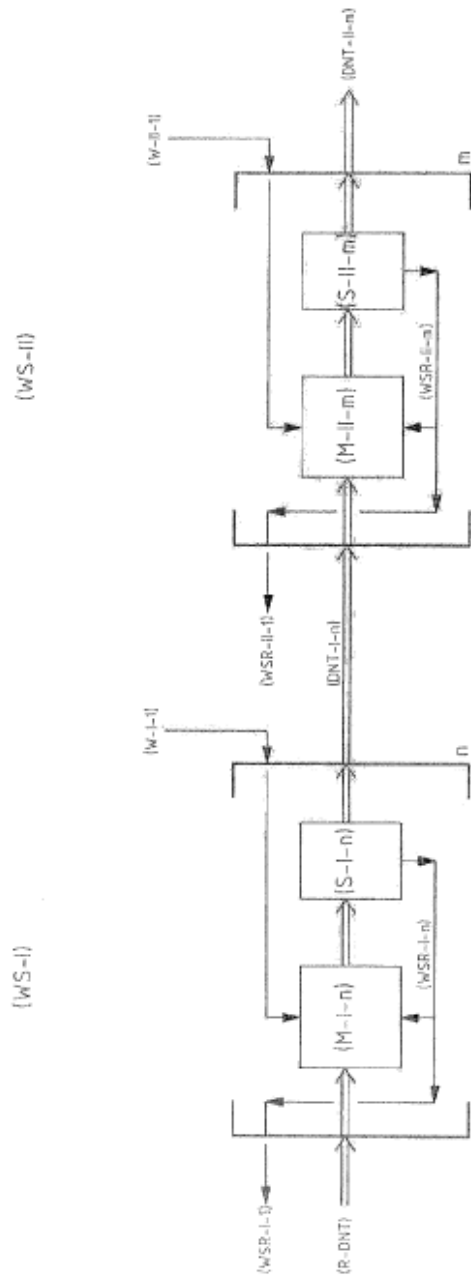
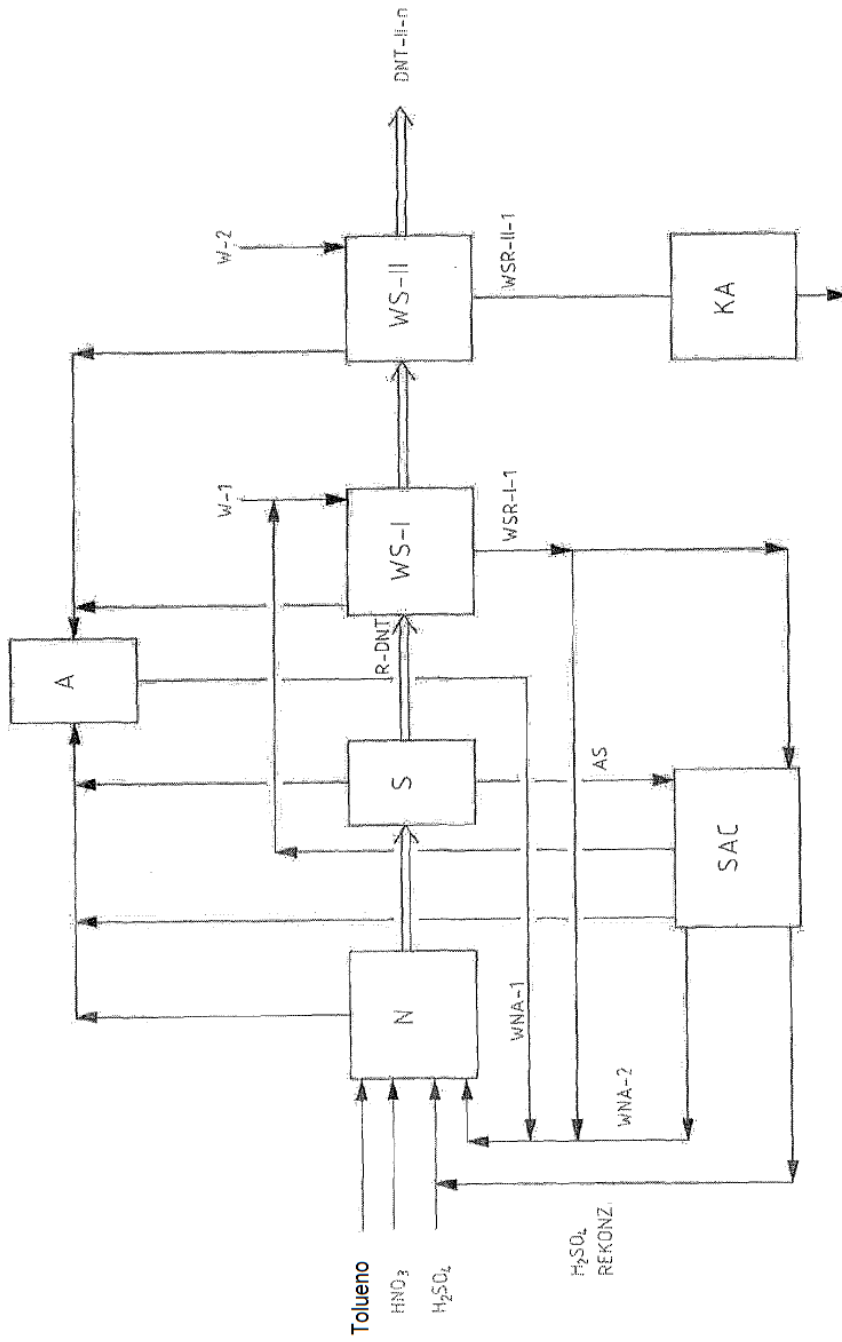


Figura 1





**Figura 2**