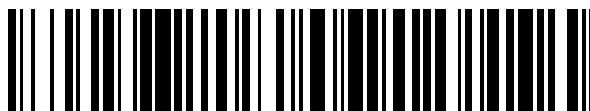


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 851**

51 Int. Cl.:

C01B 17/94 (2006.01)

C01B 21/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2009** **E 09011773 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016** **EP 2295375**

54 Título: **Procedimiento e instalación para el procesamiento de ácidos sulfúricos residuales procedentes de procesos de nitración**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.06.2016

73 Titular/es:

**DE DIETRICH PROCESS SYSTEMS GMBH
(100.0%)
Hattenbergstrasse 36
55122 Mainz, DE**

72 Inventor/es:

**DICHTL, GOTTFRIED y
STEEG, HARALD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 574 851 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento e instalación para el procesamiento de ácidos sulfúricos residuales procedentes de procesos de nitración

5 La presente invención se refiere a un procedimiento y a una instalación para el procesamiento, es decir una separación, purificación y concentración de ácido sulfúrico usado y diluido procedente de procesos de nitración, en los que se usa ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico como medio de nitración. Un ácido sulfúrico diluido de este tipo se designa en la presente solicitud por regla general de manera abreviada "ácido residual".

10 Los procedimientos de nitración desempeñan un papel central en la industria química para la preparación de compuestos nitro y se realizan a escala industrial. Los compuestos nitro preparados, debido a las numerosas posibilidades de reacción de los grupos nitro y a los productos secundarios que pueden prepararse a partir de esto, sirven en la mayoría de los casos como productos intermedios valiosos.

15 Es especialmente importante la nitración de compuestos aromáticos, por ejemplo de tolueno, con preparación de compuestos nitroaromáticos, en particular de dinitrotolueno (2,4-dinitrotolueno; DNT) o trinitrotolueno (TNT), dado que los grupos nitro aromáticos pueden transformarse mediante reducción fácilmente en grupos amino, que por su parte pueden someterse a numerosas otras reacciones. Un procesamiento especialmente importante por ejemplo de DNT es aquél para dar toluenodisocianato (TDI) tras una reducción preliminar de DNT para dar toluenodiaminas y una reacción posterior con fosgeno, o también mediante reacción directa de DNT con CO. TDI es uno de los diisocianatos aromáticos más importantes para la preparación de poliuretanos.

20 La introducción de uno o varios grupos nitro en un compuesto aromático, tal como por ejemplo tolueno, se realiza como sustitución electrófila con ayuda de ácido nítrico en mezcla con ácido sulfúrico, por ejemplo en una sola etapa con ácido de nitración (este término designa mezclas de distinta composición de ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrado) o, en el caso de una dinitración como en la preparación de DNT, eventualmente también en dos etapas con ácidos de distintas fuerzas, nitrándose tolueno para dar mononitrotolueno (MNT) en un procedimiento típico de dos etapas en la primera etapa, usando un ácido residual menos concentrado eventualmente procesado procedente de la segunda etapa, introduciéndose a continuación otros grupo nitro en este MNT en la segunda etapa usando un ácido nítrico altamente concentrado con formación de DNT (véase por ejemplo el documento EP 155 586 A1).

25 Mientras que la proporción de ácido nítrico del ácido de nitración se consume durante la introducción de los grupos nitro como sustituyentes en el anillo aromático para dar una proporción a ser posible alta, el ácido sulfúrico concentrado existente al mismo tiempo se diluye durante la nitración sólo mediante el agua de reacción producida y se impurifica. Éste forma el "ácido residual" que normalmente está compuesto principalmente de un ácido sulfúrico a aproximadamente el 70 % en masa y agua, así como proporciones más bajas de ácido nítrico, compuestos nitro orgánicos, por ejemplo mononitrotolueno (MNT) y dinitrotolueno (DNT), así como partes constituyentes nitrosas en forma de por ejemplo ácido nitrosilsulfúrico.

30 Un requerimiento obligatorio de una conducción de procedimiento moderna económica es procesar este ácido residual y transformarlo en un ácido sulfúrico más concentrado que puede usarse de nuevo en el procedimiento. Un uso de ácido sulfúrico fresco para el proceso de nitración ya no puede defenderse desde hace tiempo por motivos económicos y relevantes para el medio ambiente.

35 Por tanto se realiza actualmente de manera regular una reconcentración del flujo del ácido residual hasta obtener concentraciones de ácido sulfúrico entre el 85 % en masa y el 97 % en masa, debiendo ser el objetivo conseguir una reconcentración de este tipo con un uso energético lo más bajo posible y la formación de cantidades a ser posible bajas de flujos residuales cargados de productos químicos que deben descargarse del procedimiento.

40 Una alta concentración de ácido sulfúrico hasta como máximo un 96 % en masa de contenido en ácido sulfúrico, que debido a las condiciones previas termodinámicas del procedimiento se realiza en las últimas etapas de manera conveniente en condiciones de vacío parcial, es estado de la técnica desde hace décadas con el desarrollo de materiales altamente estables frente a la corrosión adecuados para ello, tales como tántalo, esmalte y vidrio para la evaporación a altas temperaturas. A este respecto ha de tenerse en cuenta sin embargo como limitación que el material preferente para evaporadores, tántalo, debe usarse sólo a una temperatura de ebullición máxima del ácido residual que va a concentrarse inferior a 208 °C.

45 La problemática especial en la concentración de ácidos residuales procedentes de procesos de nitración se encuentra en las partes constituyentes extrañas que proceden de la nitración en el ácido, en particular en forma de compuestos que contienen grupos nitrógeno-oxígeno, tal como el ácido nítrico, distintos compuestos orgánicos, principalmente MNT y DNT, así como las partes constituyentes nitrosas disueltas en forma de ácido nitrosilsulfúrico (NSS), cuyo contenido se indica por regla general como contenido en ácido nitroso (HNO₂).

50 Dado que las sustancias mencionadas conforme a su carácter son o bien materias primas potenciales o productos intermedios o productos no separados completamente, se tiene como objetivo naturalmente recuperarlos al igual que el ácido sulfúrico y poder alimentarlos de nuevo en su mayor parte al proceso de nitración y mantener así lo más bajo posible las pérdidas de estos productos de partida, productos intermedios y productos finales. Los

procedimientos del estado de la técnica eran con respecto a esto sin embargo aún subóptimos, en particular cuando se considera que pueden encontrarse productos potencialmente útiles de este tipo también aún en otros flujos de producto de un procedimiento para la nitración de compuestos aromáticos, por ejemplo en el agua de lavado del producto final del procedimiento aislado en forma cristalina de la nitración de tolueno, del DNT, que anteriormente se descargaron o se procesaron por separado de manera múltiple como flujos residuales procedentes del procedimiento de nitración. Un agua de lavado de DNT del tipo mencionado contiene ácido, por lo que se designa también "ácido de lavado", un término que se usa preferentemente en la presente descripción. Un ácido de lavado puede presentar por ejemplo una composición típica del 10-20 % en masa de HNO_3 , del 5-12 % en masa de H_2SO_4 (18-35 % en masa de ácido total) así como compuestos nitro orgánicos disueltos (DNT, MNT).

La presencia de los compuestos de nitrógeno-oxígeno mencionados, en particular de los compuestos nitro orgánicos, en el ácido residual conduce a que la recuperación y la concentración de la proporción de ácido sulfúrico esté asociada a dificultades técnicas especiales. Así, las proporciones de los compuestos aromáticos nitrados que representan sólidos poco volátiles, que en medios acuosos presentan una baja solubilidad y pueden precipitar en éstos, pueden depositarse en partes de instalaciones atascando éstas y debido a ello alterando todo el procedimiento. Por el contrario, las proporciones de ácido nítrico y compuestos nitrosos son relativamente volátiles y pueden transformarse en flujos de evaporación, de los que pueden recuperarse éstos sin embargo con dificultad y pueden representar un riesgo para el medio ambiente.

En el procesamiento de ácido residual para la concentración del ácido sulfúrico, la separación del ácido nítrico del ácido sulfúrico concentrado no representa ningún problema técnico grande debido a su volatilidad comparativamente alta. Éste llega principalmente en el condensado de la fase de vapor a una separación destilativa del ácido residual ("condensado de vapores"). Actualmente se tiene como objetivo recuperar el ácido nítrico separado de esta manera lo más completamente posible de manera ventajosa y económica de procedimiento y en forma lo más altamente concentrada posible, de modo que pueda usarse de nuevo en el procedimiento de nitración.

Al mismo tiempo debe recuperarse el ácido sulfúrico del ácido residual a ser posible de manera completa y muy purificado en forma altamente concentrada y los flujos de aguas residuales y gases de escape que han de descargarse del procedimiento para el procesamiento de ácido residual deben estar cargados lo menos posible por sustancias nocivas como gases nitrosos y ácidos y deben contener también lo menos posible calor como calor residual.

Por tanto, en los últimos años se han desarrollado distintos procedimientos para el procesamiento de ácido residual, que de manera más o menos perfecta cumplen los requerimientos anteriores.

Con respecto al pertinente estado de la técnica moderno pueden mencionarse en particular procedimientos de acuerdo con los documentos EP 155 586 A1 o DE 34 09 719 A1, de acuerdo con los documentos DE 196 36191 B4, DE 10 2006 013 579 B3 así como de acuerdo con el documento EP 1 876142 B1. Al contenido de estos documentos se remite de manera expresa para completar las siguientes realizaciones y su profundización. A los documentos mencionados se hace referencia de manera repetida además en la siguiente descripción.

Tal como se describe por ejemplo en el documento DE 196 36191 A1, se proporcionaba el ácido residual en el pasado por regla general en una etapa de concentración previa en la parte superior de una columna de destilación que se hacía funcionar con vapor de agua en contracorriente, para separar el ácido nítrico casi completamente del ácido sulfúrico. Otra acción deseada de esta concentración previa por medio de una columna de destilación consistía en que podía separarse al mismo tiempo también una parte de los compuestos nitro orgánicos perturbadores mediante destilación. La energía para una etapa de concentración previa de este tipo, que se hacía funcionar predominantemente con presión normal, se proporcionaba dependiendo del procedimiento o bien indirectamente por un calentador propio, sin embargo también por un vapor directo conducido al interior de la columna de destilación.

Como producto de cabeza de la etapa de concentración previa se obtuvo tras su condensación total de manera inevitable una solución heterogénea muy acuosa, que contiene DNT/MNT y HNO_3 , de la que debían separarse mediante gravedad (dejando depositar) en primer lugar las partes constituyentes de compuestos orgánicos no solubles, que precipitan como sólidos. Para recuperar el ácido nítrico contenido en la fase líquida obtenida, debía integrarse en el procedimiento de procesamiento una etapa de rectificación subazeotrópica adicional, que se hacía funcionar en la mayoría de los casos como la etapa de concentración previa con presión normal, para obtener en el fondo de una rectificación de este tipo un ácido nítrico aproximadamente al 45 - 50 %. Éste puede usarse de nuevo en caso de muchos procedimientos de nitración sin concentración superior adicional al igual que los compuestos orgánicos separados (principalmente DNT) mediante reconducción directamente en la nitración.

Dado que en los procedimientos de nitración se requiere sin embargo también siempre aún ácido nítrico más altamente concentrado, se prevé por regla general aún una alta concentración del ácido nítrico en una parte de la instalación especial.

Como producto de cabeza de la concentración previa subazeotrópica anterior se obtiene un agua residual relativamente libre de ácidos, que puede usarse al menos en parte como agua de lavado para la etapa del lavado de

DNT en el procedimiento de nitración. El agua residual obtenida con proporciones de aproximadamente el 1 % al 2 % de ácido nítrico conduce sin embargo en un procedimiento a escala industrial a una pérdida notable de ácido nítrico que no se ha usado y a una alta carga de nitrato del agua residual, que ya no pueden tolerarse actualmente.

5 Uno de los otros inconvenientes esenciales de una concentración previa de este tipo es que para la rectificación debe evaporarse y condensarse una segunda vez el agua descargada de la columna de destilación.

Por tanto se han descrito ya procedimientos cuyo objetivo era mejorar el equilibrio de masas y energía del procesamiento del ácido residual y además reducir la cantidad de agua residual o aumentar la calidad de agua residual y en los que deben mejorarse o evitarse además determinadas etapas de procedimiento problemáticas de los procedimientos habituales.

10 En el procedimiento descrito en el documento de patente DE 10 2006 013579 B3, al igual que en el procedimiento de acuerdo con el documento EP 1 876 142 B1, se combinan distintos flujos de procedimiento a ser posible de manera material y energéticamente eficaz. En el procedimiento de acuerdo con el documento DE 10 2006 013 579 B3 se obtiene como producto de cabeza sin embargo sólo un ácido nítrico a del 20 % al 40 %. Para conseguir las
15 concentraciones más altas de ácido nítrico pretendidas en los procedimientos modernos actuales para la preparación de DNT, debe realizarse en un procedimiento de acuerdo con el documento DE 10 2006 013 579 B3 una concentración adicional antes de la reconducción del ácido nítrico al proceso de nitración. Esta concentración adicional puede realizarse en otra etapa de rectificación, obteniéndose un agua residual adicional que contiene una proporción baja de ácido nítrico, aproximadamente del 1 % al 2 % y por consiguiente conduce a una carga adicional de nitrato/nitrito en el agua residual. De acuerdo con el documento EP 1 876 142 B1 se combinan también los flujos
20 de procedimiento de la alta concentración del ácido nítrico de manera ventajosa con aquéllos del verdadero procesamiento del ácido residual.

Durante la concentración de un ácido residual acuoso, los compuestos nitro orgánicos disueltos en el mismo, sobre todo el DNT, originan grandes problemas. Debido a la limitada miscibilidad de los compuestos nitro orgánicos en el ácido de alimentación acuoso si bien son MNT y DNT volátiles en vapor de agua y pueden separarse por destilación
25 del ácido en sí en principio mediante vapor de agua a pesar de los altos puntos de ebullición de sustancia pura, sin embargo en el caso de DNT, el compuesto con punto de ebullición más alto de los compuestos nitro orgánicos, resulta sólo insuficiente la separación con vapor de destilación en la etapa de concentración previa habitual del estado de la técnica.

El hecho de que en el ácido residual estén presentes también tras su concentración previa aún cantidades considerables de DNT, conducía de acuerdo con el documento EP 0 155 586 B1 a que en las siguientes etapas de la concentración del ácido residual en el funcionamiento a vacío parcial a aproximadamente 10 kPa abs. y por debajo de esto debido a las condiciones termodinámicamente mejoradas para la volatilización del DNT llegaba DNT
30 adicional al condensado de vapores de estas etapas a vacío parcial. Dado que los vapores de las etapas a vacío parcial debido al vacío parcial en el sistema deben condensarse a temperaturas relativamente bajas de < 45 °C, precipita el DNT no disuelto como sólido en los condensados de vapores y altera considerablemente el procedimiento continuo de la concentración de ácido sulfúrico.

Para evitar los problemas que se originan mediante la precipitación de DNT en los condensados de los vapores de la concentración de ácido residual de nitración con vacío parcial, se seleccionó la vía descrita en el documento DE 196 36 191 B4, conectándose previamente en el procesamiento del ácido residual antes de la concentración con vacío
40 parcial una etapa de purificación del ácido residual mediante destilación con a ser posible mucho vapor de agua, para conseguir que los compuestos nitro orgánicos, en particular el DNT difícilmente destilable con alto punto de solidificación, se eliminen en esta etapa casi completamente del ácido sulfúrico residual que se descarga (contenido residual < 20 ppm), de modo que éstos ya no originen problemas, debido a las precipitaciones de DNT descritas, en las etapas de concentración siguientes a 10 kPa (a) y por debajo de esto en los condensados acuosos de estas
45 etapas.

En el documento DE 196 36 191 B4 se describe el uso de un vapor de destilación que está constituido por los vapores del evaporador de fondo de la columna de destilación y vapor de agua adicional como vapor fresco para la destilación de los compuestos orgánicos, limitándose la cantidad adicional alimentada de vapor fresco a cantidades en el intervalo del 10 % al 30 % en masa, con respecto a la cantidad de ácido residual purificada previamente
50 afluyente.

A diferencia de esto se describe sin embargo en el documento DE 102006 013 579 B3 una cantidad de vapor de destilación esencialmente más baja que se genera mediante el evaporador de fondo de la columna, de sólo del 0,25 % al 10 % en masa, con respecto a la cantidad de ácido residual purificada previamente afluyente, lo que se encuentra en una gran contradicción con las instalaciones expuestas según el documento DE 196 36 191 B4.

55 El objetivo de la presente invención es conseguir con el procesamiento del ácido residual una concentración lo más alta posible del ácido nítrico y ácido sulfúrico recuperados del ácido residual de manera económica y al mismo tiempo garantizar una reducción de la carga orgánica del agua residual en comparación con el estado de la técnica actual.

Este objetivo se soluciona mediante un procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con la reivindicación 1 y las configuraciones ventajosas reproducidas en las reivindicaciones 2 a 14 de un procedimiento de este tipo, así como mediante una instalación para la realización de un procedimiento de este tipo, cuyas características básicas se describen en la reivindicación 15 y las siguientes reivindicaciones 16 y 17.

- 5 A continuación se describen en más detalle el procedimiento de acuerdo con la invención en distintas variantes o la instalación para su realización con referencia a dos figuras.

En las figuras muestran:

10 la figura 1 un diagrama de flujo del procedimiento simplificado de una instalación convencional para el procesamiento de un ácido residual usando una columna de destilación y para el procesamiento posterior de los flujos de procedimiento obtenidos a este respecto; y

la figura 2 un diagrama de flujo del procedimiento de una forma de realización de una instalación para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención en una primera variante de procedimiento con una columna de destilación con una parte de separación, una parte de concentración y una alimentación del ácido residual que se encuentra entremedias.

15 La presente invención se refiere en su forma más general a un procedimiento para el procesamiento de ácido residual procedente de procedimientos de la preparación de compuestos nitroaromáticos, en particular de la preparación de dinitrotolueno (DNT) o también trinitrotolueno (TNT), con recuperación de ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrado y purificado, en el que se separa en una primera etapa el ácido residual en una columna de destilación en contracorriente con vapor de agua procedente del fondo de la columna de destilación en al menos una fase en forma de vapor que contiene ácido nítrico así como eventualmente compuestos nitro orgánicos, así como un ácido sulfúrico concentrado previamente, y en el que se procesa entonces la fase en forma de vapor y el ácido sulfúrico concentrado previamente en etapas de procedimiento conectadas posteriormente, realizándose de acuerdo con la invención en la primera etapa del procedimiento adicionalmente a la destilación una concentración del ácido nítrico contenido en el vapor de destilación en presencia de ácido sulfúrico adicional, concentrado alimentado a la columna de destilación, de modo que se obtiene directamente en la primera etapa ácido nítrico en una forma altamente concentrada adecuada para una reconducción al procedimiento de nitración.

20 Sorprendentemente se encontró que mediante las medidas anteriores, así como medidas adicionales en la adaptación de determinados hechos y condiciones previas en la generación del ácido residual, tal como se describe de manera más exacta a continuación, en comparación con los procedimientos conocidos por ejemplo según los documentos DE 196 36 191 B4, DE 10 2006 013 579 B3 o de acuerdo con el documento EP 1 876 142 B1, puede elevarse la concentración del ácido nítrico obtenido de nuevo del ácido residual directamente en una primera etapa de procedimiento hasta el 99,99 %, y concretamente con reducción simultánea de las sustancias nocivas del agua residual y cantidades de agua residual.

25 El ácido nítrico súper-azeótropo que puede obtenerse así, hasta casi al 99,99 % en masa tiene, debido a la reconducción de agua más baja a la etapa de nitración, una influencia considerable sobre la magnitud y la eficacia de la nitración, lo que significa una reducción de los costes del funcionamiento de la instalación, y sobre la cantidad de ácido residual conducido en el circuito, lo que significa una reducción del consumo de energía y de las emisiones.

En el siguiente texto se usan para la explicación parcialmente los símbolos (K_x , V_x , W_x) y números de referencia, remitiéndose con respecto a su significado a las figuras, en particular la figura 2.

30 En un procedimiento de acuerdo con la invención para el procesamiento de ácido residual procedente de procedimientos de la preparación de compuestos nitroaromáticos, en particular de la preparación de dinitrotolueno (DNT) o trinitrotolueno (TNT), con recuperación de ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrado y purificado, en el que se separa en una primera etapa el ácido residual calentado previamente, que contiene además de hasta el 80 % en masa de ácido sulfúrico y agua como partes constituyentes adicionales ácido nítrico (HNO_3), ácido nitrosilsulfúrico (como HNO_2) y compuestos nitro orgánicos, en particular DNT y mononitrotolueno (MNT), en una columna de destilación en contracorriente con vapor de agua, que se obtiene del ácido sulfúrico concentrado previamente mediante calentamiento en el fondo de la columna de destilación, en al menos una fase en forma de vapor (vapores), que contiene ácido nítrico así como eventualmente compuestos nitro orgánicos, así como un ácido sulfúrico concentrado previamente y en el que en etapas de procedimiento conectadas posteriormente (i) se alimenta el ácido sulfúrico concentrado previamente obtenido del fondo de la columna de destilación a una purificación adicional para la separación de compuestos nitro orgánicos y a una concentración más alta y (ii) se procesan el ácido nítrico obtenido de la fase de ácido nítrico en forma de vapor así como los compuestos nitro orgánicos, incluyendo los compuestos nitro orgánicos obtenidos en la purificación adicional y concentración del ácido sulfúrico concentrado previamente, y se reconducen de nuevo al procedimiento de nitración, se soluciona el objetivo anterior de acuerdo con la invención básicamente porque en la primera etapa del procedimiento de procesamiento adicionalmente a la destilación del ácido residual previamente calentado en una columna de separación en contracorriente con el vapor de agua procedente de la concentración previa del ácido sulfúrico (V_1) se realiza una concentración del ácido nítrico contenido en el vapor de destilación en contracorriente con ácido sulfúrico adicional

purificado así como eventualmente fresco concentrado con una concentración en el intervalo del 75 % al 97 %, preferentemente del 80 % al 96 % en masa, y porque se condensan los vapores de ácido nítrico obtenidos de la cabeza de la columna de la primera etapa y se obtiene a este respecto un ácido nítrico directamente en una forma altamente concentrada ventajosa para una reconducción al procedimiento de nitración.

- 5 A este respecto se alimenta en la primera etapa ácido sulfúrico adicional de una concentración y cantidad tal que se eleva la presión parcial del ácido nítrico en el vapor de destilación en la cabeza de la columna de la primera etapa de modo que se obtiene una concentración de ácido nítrico en el intervalo del 40 % al 99,99 % en masa.

La primera etapa del procedimiento puede estar configurada de distinta manera, dependiendo de las condiciones de partida especiales, que se explican en detalle en la siguiente descripción.

- 10 En una primera variante pueden alimentarse el ácido residual y el ácido sulfúrico adicional esencialmente al mismo nivel, preferentemente usando un plato distribuidor adecuado, a la cabeza de una columna de separación. En este caso ascienden los vapores procedentes del evaporador de la columna de separación no sólo en contracorriente con el ácido sulfúrico adicional hacia arriba, sino también en contracorriente con el ácido residual alimentado, que fluye hacia abajo en el evaporador de la columna de separación. En esta variante del procedimiento de acuerdo con la
15 invención puede concentrarse el ácido nítrico, que se extrae en la cabeza de la columna de separación como vapor y se condensa, hasta aproximadamente el 70 % en masa.

- En otra variante de la primera etapa, que se muestra también en la figura 2, se realiza el procesamiento del ácido residual en la primera etapa de modo que se alimenta el ácido residual calentado previamente hasta una temperatura justo por debajo de su temperatura de ebullición a la zona central de una primera columna (K1), que
20 presenta una parte de separación dispuesta por debajo de la zona central para la destilación del ácido residual en contracorriente con vapor de agua procedente del fondo (V1) y una parte de concentración dispuesta por encima de la zona central, y de modo que se alimenta el ácido sulfúrico adicional al menos parcialmente a la parte superior de la parte de concentración.

- En otra variante de la primera etapa se realiza el procesamiento del ácido residual en la primera etapa de modo que se alimenta el ácido residual calentado previamente hasta una temperatura justo por debajo de su temperatura de ebullición a la cabeza de una columna, que trabaja como columna de separación para la destilación del ácido residual en contracorriente con el vapor de agua procedente del fondo y que presenta en su cabeza un dispositivo de separación adicional para la separación de una fase líquida que contiene compuestos nitro orgánicos (MNT/DNT) de la fase de vapor que contiene el ácido nítrico, y de modo que se alimenta la fase de vapor que contiene ácido
25 nítrico, obtenida de la columna de separación con dispositivo de separación, directamente a una columna de concentración separada, a cuya parte superior se alimenta el ácido sulfúrico adicional concentrado, transfiriéndose el ácido sulfúrico que se acumula en la parte inferior de la columna de concentración a la columna de separación y combinándose finalmente con el ácido sulfúrico en el fondo de la columna de separación.

- 30 La primera etapa del procedimiento se realiza preferentemente con una presión en el intervalo de 60 kPa a 200 kPa, de manera especialmente preferente con presión atmosférica.

- El ácido sulfúrico concentrado previamente obtenido en el fondo de la columna de la primera etapa se alimenta en el contexto de un procedimiento total preferente a la parte superior de una columna de destilación adicional (K2), que se hace funcionar con vacío parcial entre 25 kPa y 55 kPa, separándose por destilación en esta columna de destilación adicional cantidades residuales de compuestos nitro orgánicos del ácido sulfúrico purificado previamente
40 en contracorriente con la fase de vapor procedente del fondo calentado (V2) de esta columna de destilación (K2) así como eventualmente con respecto al vapor directo adicional, preferentemente en una cantidad de hasta el 10 % en masa de la cantidad de ácido sulfúrico purificado previamente que se alimenta a la columna de destilación, obteniéndose mediante condensación de la fase de vapor obtenida en la cabeza de la columna de destilación adicional (K2) un condensado ácido acuoso de compuestos nitro orgánicos y de su fondo (V2) un ácido sulfúrico purificado.
45

En el procedimiento está integrado un separador (A1) para la separación del condensado ácido de la columna de destilación adicional (K2), realizándose en el separador una separación en una fase de compuestos nitro orgánicos que puede reconducirse al procedimiento de nitración y en una fase acuosa que contiene cantidades residuales de compuestos nitro orgánicos.

- 50 La fase acuosa que contiene las cantidades residuales de compuestos nitro orgánicos procedente del separador (A1) se usa parcialmente para el lavado de DNT en el procedimiento de nitración, pudiéndose alimentar la parte restante predominantemente de esta fase para su purificación adicional a una columna (K4) para la extracción líquido/líquido usando un agente de extracción orgánico aromático, por ejemplo de MNT o tolueno, preferentemente de tolueno, y la fase de agente de extracción obtenida a este respecto, cargada con compuestos nitro orgánicos se reconduce preferentemente al procedimiento de nitración.
55

Se contribuye a la eficacia del procedimiento total cuando se añade al ácido residual antes de su procesamiento en la primera etapa del procedimiento también el ácido de lavado procedente de la etapa del lavado del DNT en el procedimiento de nitración.

Las fases gaseosas que contienen óxido nítrico, obtenidas en la condensación de los vapores de ácido nítrico así como eventualmente en otras etapas del procedimiento como aireaciones se lavan preferentemente en una columna de lavado (K3) con una sobrepresión en el intervalo de 100 kPa a 700 kPa con agua y se obtiene debido a ello una cantidad adicional de ácido nítrico acuoso, que dependiendo de su concentración y las circunstancias especiales del respectivo procedimiento puede reconducirse a la nitración o se añade al ácido residual que se introduce en la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención.

La condensación de las fases de vapor (vapores) de la primera etapa y/o de la columna de destilación adicional (K2) se realiza en condensadores-intercambiadores de calor (W2, W3) alimentados con agua caliente, para impedir una deposición del DNT sólido, manteniéndose la temperatura del agua caliente para los condensadores-intercambiadores de calor (W2, W3) en el intervalo de 45 °C y 70 °C en uno o varios circuitos de agua caliente separados mediante adición de agua de refrigeración fría.

Como ácido sulfúrico adicional, que se introduce en la primera etapa del procedimiento de acuerdo con la invención, se usa preferentemente un ácido sulfúrico purificado y altamente concentrado obtenido de nuevo en el procesamiento del ácido residual. El ácido sulfúrico purificado, que se obtiene como producto de fondo de la columna de destilación adicional (K2), se concentra en al menos un evaporador adicional (V3) con un vacío entre 16 kPa y 1 kPa hasta una concentración entre el 80 % y el 97 % en masa y se usa, tal como se ha mencionado, al menos parcialmente como ácido sulfúrico adicional en la primera etapa del procedimiento. El condensado obtenido en esta etapa de la fase de vapor procedente del evaporador adicional (V3) contiene tan sólo una cantidad residual de DNT inferior a 150 ppm y por tanto puede alimentarse sin problemas a otra purificación biológica de agua residual.

El calentamiento del ácido residual antes de su entrada en la columna de la primera etapa se realiza preferentemente mediante intercambio de calor (W1) con el ácido sulfúrico concentrado caliente procedente del evaporador (V3).

Las columnas de destilación (K1, K2) y sus módulos, por ejemplo distribuidores y soportes, así como cuerpos llenadores o empaquetaduras estructuradas usados en las mismas están fabricados de materiales estables frente a la corrosión, seleccionándose los materiales preferentes estables frente a la corrosión de vidrio, materiales cerámicos y/o acero, que está cubierto o revestido con esmalte o polímeros de fluorocarbono (fluorohidrocarburo).

Una instalación típica para la realización de un procedimiento de acuerdo con la invención presenta - además de (a) una primera columna de destilación (K1) con una línea de alimentación (1) para un ácido residual que va a procesarse, un evaporador asignado (V1) para la obtención de un ácido sulfúrico concentrado previamente y una línea de salida (2) en la cabeza de la columna de destilación para una fase de vapor que contiene un ácido nítrico, (b) una columna de destilación adicional (K2) con un evaporador asignado (V2) para la preparación de un ácido sulfúrico purificado, (c) al menos un evaporador adicional (V3) para la alta concentración del ácido sulfúrico purificado, (d) condensadores-intercambiadores de calor (W2, W3, W4) para las fases de vapor que se obtienen como productos de cabeza de las columnas de destilación (K1, K2) y el evaporador (V3), eventualmente (e) una columna de lavado (K3) para el lavado de gases de escape que contienen óxidos nítricos, (f) el sistema de tuberías necesario para la alimentación de las materias primas (1, 7), para el transporte y la distribución y la descarga de las fases de vapor y fases líquidas (2, 5, 8, 10, 21) obtenidas como flujos de procedimiento y de los productos de procedimiento y gases de escape (4, 12, 13, 17, 18, 21), así como (g) los dispositivos necesarios de calentamiento, refrigeración y regulación de la presión - como característica especial que la primera columna de destilación (K1) esté dotada de una línea de alimentación (3, 3a) para un ácido sulfúrico purificado altamente concentrado, preferentemente para uno que se generó en el procesamiento del ácido residual en el al menos un evaporador (V3).

La línea de alimentación (3, 3a) está unida con a la cabeza y eventualmente la parte central de la primera columna (K1). La primera columna está dividida de acuerdo con una variante en una columna con una arte de separación que se encuentra por debajo de la línea de alimentación y una columna separada que sirve como parte de concentración, estando dispuesto en la parte superior de la parte de separación un dispositivo de separación en forma de un extintor o desflemador para la separación de una fase acuosa que contiene compuestos nitro orgánicos, y estando unida la línea de alimentación para el ácido sulfúrico purificado altamente concentrado con la parte de concentración.

La instalación puede presentar de acuerdo con una configuración especialmente preferente de manera adicional una columna de extracción (K4) con una entrada de agente de extracción (14) para una extracción líquido/líquido de una fase acuosa, que se obtuvo mediante separación de fases del condensado ácido procedente de la segunda columna de destilación (K2) en un separador (A1).

A continuación se explica aún en más detalle una forma de realización actualmente preferente del procedimiento de acuerdo con la invención con referencia a las figuras, en particular a la figura 2.

Un ácido residual 1 procedente de la nitración de compuestos aromáticos se alimenta tras calentamiento previo en un intercambiador de calor W1 a una primera columna K1 que se hace funcionar en condiciones atmosféricas, que trabaja como columna de destilación. La cantidad de vapor de agua ascendente que se genera durante la

concentración del ácido sulfúrico en el fondo V1 de la columna K1, se ajusta durante la destilación, tal como se conoce en sí, de modo que se consiga una concentración lo más alta posible de ácido nítrico en la fase de vapor (los vapores) 2, que se extrae en la cabeza de la columna.

5 Con una concentración del ácido nítrico en el ácido residual de aproximadamente el 2 % en masa se consigue en la cabeza de la columna una concentración de ácido nítrico de como máximo el 40 % en masa. Si la concentración de partida en el ácido residual se encuentra sin embargo por debajo del 1 %, lo que es el caso la mayoría de las veces, entonces pueden conseguirse en la cabeza de la columna tan sólo concentraciones de ácido nítrico inferiores al 10 % en masa.

10 Dado que en las condiciones de la práctica, sin embargo, las concentraciones del ácido residual que afluye del procedimiento de nitración no son siempre constantes y pueden oscilar mucho, se obtienen en el procedimiento convencional, tal como está representado de manera simplificada en la figura 1, concentraciones de ácido nítrico muy distintas a lo largo del tiempo, lo que tiene como consecuencia que en un procedimiento conocido por ejemplo de acuerdo con la figura 1 se requiere siempre aún una columna adicional (no mostrada) para la alta concentración del ácido nítrico diluido obtenido de la columna de destilación K1, lo que está enlazado con los problemas conocidos tal como la formación de nitrato/nitrito.

15 Los inventores han encontrado ahora que los problemas anteriores pueden solucionarse de manera sorprendente también sin uso de una columna adicional para la alta concentración, pudiéndose mantener constante en la cabeza de la columna K1 la concentración de ácido nítrico que puede conseguirse siempre cuando la concentración del ácido sulfúrico en el ácido residual no queda por debajo de un determinado valor y obteniéndose al mismo tiempo en el fondo de la columna K1 un ácido sulfúrico purificado previamente libre de ácido nítrico.

20 Mediante la reconducción de ácido sulfúrico 3 procedente de la concentración de ácido sulfúrico en V3 o eventualmente mediante la adición de ácido sulfúrico concentrado fresco en cada caso con una concentración del 75 % al 97, preferentemente del 80 % al 96 % en masa puede ajustarse el ácido residual afluyente de modo que se obtiene un ácido nítrico 4 con hasta el 99,99 % en masa.

25 A este respecto puede trabajarse de acuerdo con la invención hasta una concentración del ácido nítrico en el vapor de la columna de destilación (los vapores) del 70 % de modo que se proporcione el ácido sulfúrico esencialmente en el mismo nivel que el ácido residual que va a procesarse en la cabeza de una columna de separación, usándose un plato distribuidor para dos productos de alimentación líquidos distintos, por ejemplo un plato distribuidor de la parte solicitante con la denominación comercial "Core-Tray".

30 Cuando se desee una concentración más alta del ácido nítrico de hasta el 99,99 % en masa, debe proporcionarse el ácido sulfúrico concentrado de acuerdo con 3 en la cabeza de una columna de concentración adicional, es decir en la cabeza de una sección de columna por encima de la alimentación del ácido residual 1, que está dispuesta en la parte central de una columna (K1) dividida en una parte de separación y una parte de concentración.

35 Los gases nitrosos 5 (NOx) que se libean durante la degradación del ácido nitrosilsulfúrico contenido en el ácido residual salen con los vapores de ácido nítrico (vapores) en la cabeza de la columna K1 y se alimentan, de acuerdo con una forma de realización preferente, tras la condensación de la mezcla de ácido nítrico, agua y compuestos nitroaromáticos en el condensador-intercambiador de calor W2 a una absorción de NOx en una columna especial K3, en la que se recupera el gas NOx con agua 6 con presión elevada de nuevo como ácido nítrico 13. Una parte de este ácido 13a, o su cantidad total, puede alimentarse para la concentración adicional de nuevo a la primera columna, o el ácido 13 se alimenta sin concentración adicional como flujo a la nitración. Sin embargo, esta última variante tiene el inconveniente de que se reconduzca una cantidad de agua más alta y se eleve debido a ello la cantidad de líquido en el circuito de ácido residual.

40 Si las proporciones de compuestos nitroaromáticos en el ácido residual se encuentran en el intervalo de cantidades altas de modo que den lugar a consideraciones de seguridad, se separan casi completamente por motivos de seguridad antes de la alta concentración súper-azeotrópica en la parte de concentración, es decir entre la parte de concentración y la parte de separación, los compuestos nitro orgánicos mediante medidas adecuadas, por ejemplo mediante disposición de un extintor o de un desflemador.

Una ventaja considerable adicional de este modo de procedimiento es que no se genera agua residual adicional, que contenga nitrito/nitrato altamente tóxicos.

50 Se encuentra en el contexto de la presente invención alimentar también el ácido de lavado 7 procedente del lavado de DNT del procedimiento de nitración al menos parcialmente junto con el ácido residual a la primera columna K1 para la separación y concentración del ácido nítrico y para la concentración previa del ácido sulfúrico, tal como se ha descrito anteriormente. Debido a ello es posible de acuerdo con la invención recuperar y concentrar estos ácidos sin agua residual de nitrato/nitrito generada adicionalmente.

55 El ácido residual 8 obtenido en el fondo V1 de la primera columna K1 concentrado previamente, sin embargo libre de nitrato en forma de un ácido sulfúrico purificado previamente y concentrado previamente se alimenta ahora a una columna de destilación adicional K2 que se hace funcionar con vacío parcial para separar completamente los

compuestos nitro orgánicos residuales, en particular DNT, mediante destilación.

La columna K2 se hace funcionar, para trabajar por encima del punto de congelación o punto de solidificación de los compuestos nitroaromáticos volátiles con el vapor de agua, es decir de DNT, con un vacío parcial entre 25 kPa y 55 kPa, preferentemente entre 30 kPa y 45 kPa. A este respecto se encontró sorprendentemente que se requiere, a diferencia de la enseñanza en el documento DE 10 2006 013 579 B3, adicionalmente a los vapores procedentes del evaporador de fondo V2 de la columna K2 con la concentración simultánea del ácido sulfúrico también aún cantidades bajas de vapor directo adicional 9, un denominado *lifesteam*, para obtener en el fondo V2 un ácido sulfúrico que esté libre de DNT (menos de 20 ppm en masa). La cantidad de vapor directo usada puede ascender, dependiendo de la composición de alimentación del ácido residual concentrado previamente, a entre el 0 % y el 9,99 % del ácido residual de alimentación.

Las partes constituyentes contenidas en los vapores 10 de la columna de destilación a vacío K2, tales como principalmente agua, compuestos nitroaromáticos tales como MNT/DNT y trazas de ácido sulfúrico se condensan indirectamente en un condensador-intercambiador de calor W3 con agua caliente conducida en el circuito como medio de refrigeración y se separan en un separador A1 en una fase acuosa ácida y una fase que contiene compuestos orgánicos. El condensado acuoso obtenido a este respecto tiene un contenido en ácido sulfúrico bajo y contiene tan sólo trazas de impurezas orgánicas (aproximadamente 1500 ppm en masa de DNT). Puede usarse de nuevo al menos parcialmente, por transporte a través de un conducto 18, para el lavado ácido del DNT en la nitración. La parte restante del condensado ácido 19 con los compuestos nitroaromáticos MNT/DNT que pueden degradarse difícilmente, que podría tratarse térmica o termoquímicamente sólo con mucho gasto de energía, puede purificarse de acuerdo con una variante especial del procedimiento de acuerdo con la invención mediante una extracción conectada posteriormente en una columna para la extracción de líquidos en contracorriente con un agente de extracción líquido 14, preferentemente un agente de extracción aromático tal como tolueno o MNT, por lo que se obtiene un agua residual 16 que presenta una concentración de compuestos nitroaromáticos, tal como DNT, de sólo hasta 1 ppm en masa, y que puede alimentarse a una purificación de agua residual biológica sencilla.

El agente de extracción 15 cargado con los compuestos nitroaromáticos extraídos se reconduce preferentemente a la monoetapa de la nitración.

Los compuestos nitroaromáticos separados 12 tal como MNT/DNT procedentes del separador A1 se alimentan igualmente de nuevo a la nitración.

Se encontró además sorprendentemente que con determinadas composiciones del ácido residual, especialmente con un contenido en ácido nítrico superior al 2 % en masa, es posible incluso combinar la primera columna K1 y la columna de destilación a vacío K2, pudiéndose obtener con las condiciones previas mencionadas los mismos resultados ventajosos que en las formas de realización descritas anteriormente.

El ácido sulfúrico concentrado 20, casi libre de DNT, obtenido en el fondo de la columna K2 se alimenta a una concentración a vacío de una o varias etapas y se lleva con un vacío entre 16 kPa y 1 kPa hasta una concentración entre el 85 % en masa y el 97 % en masa. El ácido sulfúrico 21 así concentrado que está libre de DNT puede alimentarse de nuevo a la nitración, sin embargo se usa en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente al menos parcialmente como ácido sulfúrico adicional que se alimenta a través de conductos 3 o 3a a la columna K1 de la primera etapa de procedimiento del procedimiento de acuerdo con la invención.

Mediante la destilación del DNT casi completa de acuerdo con la invención en la columna K2 contiene la fase de vapor de las etapas de concentración a vacío V3 sólo cantidades muy bajas de DNT, inferiores a 150 ppm en masa, y tras la condensación en un condensador-intercambiador de calor W4 puede alimentarse el condensado acuoso a través de un recipiente de condensado B1 como flujo 17 directamente a una purificación de agua residual biológica.

Las ventajas importantes del procedimiento de acuerdo con la invención pueden resumirse tal como sigue:

con el procedimiento de acuerdo con la invención se recupera ya en la primera etapa, en la primera destilación que discurre preferentemente con presión atmosférica, todo el ácido nítrico en forma concentrada, de modo que a diferencia de un procedimiento tal como se describe en la patente DE 10 2006 013 579 B3 no se necesita ninguna concentración separada adicional del ácido nítrico diluido con el inconveniente de una generación de agua residual que contiene nitrato/nitrito.

De acuerdo con la invención se consigue una alta concentración del ácido nítrico de manera súper-azeotrópica de hasta el 99,99 % en masa mediante reconducción de una parte del ácido sulfúrico concentrado que se encuentra en el circuito de concentración, de modo que no debe usarse ningún material adicional ajeno al procedimiento total.

Según el procedimiento de acuerdo con la invención se reduce mucho además, a diferencia del procedimiento de acuerdo con la patente DE 196 36191 B4, la cantidad de vapor directo necesaria y con ello la cantidad generada de agua residual cargada. En un intervalo de concentración especialmente conveniente del ácido sulfúrico en el ácido residual de aproximadamente el 67 % en peso en la entrada a la columna de destilación K2 puede prescindirse completamente del vapor directo adicional, sin embargo debiendo estar presente de acuerdo con la invención en la

columna siempre una proporción de vapores superior al 10 % en masa de la cantidad de ácido residual afluyente, tal como se determinó de acuerdo con la invención mediante ensayos, a diferencia del documento de patente DE 10 2006 013 579 B3 que enseña una cantidad de vapor de destilación del 5 % al 10 %, con respecto a la cantidad de ácido residual afluyente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el procesamiento de ácido residual procedente de procedimientos de la preparación de compuestos nitroaromáticos, en particular de la preparación de dinitrotolueno (DNT) o trinitrotolueno (TNT), con recuperación de ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrados y purificados,
- 5 en el que se separa en una primera etapa el ácido residual calentado previamente, que además de hasta el 80 % en masa de ácido sulfúrico y agua contiene como partes constituyentes adicionales ácido nítrico (HNO_3), ácido nitrosilsulfúrico (como HNO_2) y compuestos nitro orgánicos, en particular DNT y mononitrotolueno (MNT), en una columna de destilación en contracorriente con vapor de agua, que se obtiene del fondo de la columna de destilación mediante calentamiento del ácido sulfúrico concentrado previamente, en al menos una fase en forma de vapor que
- 10 contiene ácido nítrico así como dado el caso compuestos nitro orgánicos, así como un ácido sulfúrico concentrado previamente,
- y en etapas de procedimiento conectadas posteriormente (i) se alimenta el ácido sulfúrico concentrado previamente obtenido del fondo de la columna de destilación a una purificación adicional para la separación de compuestos nitro orgánicos y a una concentración superior y (ii) se procesan el ácido nítrico obtenido de la fase de ácido nítrico en
- 15 forma de vapor así como los compuestos nitro orgánicos, incluyendo los compuestos nitro orgánicos obtenidos en la purificación y la concentración adicionales del ácido sulfúrico concentrado previamente, y se reconducen de nuevo al procedimiento de nitración,
- caracterizado porque**
- 20 en la primera etapa del procedimiento adicionalmente a la destilación del ácido residual previamente calentado en una columna de separación en contracorriente con el vapor de agua procedente de la concentración previa de ácido sulfúrico (V1) se realiza una concentración del ácido nítrico contenido en el vapor de destilación en contracorriente con ácido sulfúrico adicional purificado así como dado el caso fresco y concentrado con una concentración en el intervalo del 75 % al 97 %, preferentemente del 80 % al 96 % en masa, y **porque** se condensan los vapores de ácido nítrico obtenidos de la cabeza de la columna de la primera etapa y con ello se obtiene un ácido nítrico
- 25 directamente en una forma altamente concentrada adecuada para una reconducción al procedimiento de nitración.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la primera etapa se alimenta ácido sulfúrico adicional en una concentración y una cantidad tales que se eleva la presión parcial del ácido nítrico en el vapor de destilación en la cabeza de la columna de la primera etapa de modo que se obtiene una concentración de ácido nítrico en el intervalo del 40 % al 99,99 % en masa.
- 30 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** para la preparación de un ácido nítrico hasta una concentración de aproximadamente el 70 % en masa se proporcionan el ácido residual y el ácido sulfúrico adicional a aproximadamente el mismo nivel en la cabeza de una columna de separación y se extrae la fase de vapor que forma el ácido nítrico concentrado en la cabeza de esta columna de separación.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se realiza el procesamiento del ácido residual en la primera etapa de modo que se alimenta el ácido residual, calentado previamente hasta una temperatura justo por debajo de su temperatura de ebullición, a la zona central de una primera columna (K1) que presenta una parte de separación dispuesta por debajo de la zona central para la destilación del ácido residual en contracorriente con vapor de agua procedente del fondo (V1) y una parte de concentración dispuesta por encima de la zona central y **porque** se alimenta el ácido sulfúrico adicional al menos parcialmente a la parte superior de la
- 40 parte de concentración.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se realiza el procesamiento del ácido residual en la primera etapa de modo que se alimenta el ácido residual, calentado previamente hasta una temperatura justo por debajo de su temperatura de ebullición, a la cabeza de una columna que funciona como columna de separación para la destilación del ácido residual en contracorriente con vapor de agua procedente del fondo y que presenta en su cabeza un dispositivo de separación adicional para la separación de una fase líquida que contiene compuestos nitro orgánicos (MNT/DNT) de la fase de vapor que contiene ácido nítrico y **porque** se alimenta la fase de vapor que contiene el ácido nítrico, obtenida de la columna de separación y del dispositivo de separación, directamente a una columna de concentración, a cuya parte superior se alimenta el ácido sulfúrico concentrado adicional, transfiriéndose el ácido sulfúrico obtenido en la parte inferior de la columna de concentración
- 45 a la columna de separación y finalmente combinándose con el ácido sulfúrico en el fondo de la columna de separación.
- 50 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la primera etapa del procedimiento se realiza a una presión en el intervalo de 60 kPa a 200 kPa, preferentemente a presión atmosférica.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** se alimenta el ácido sulfúrico concentrado previamente obtenido en el fondo de la columna de la primera etapa a la parte superior de una columna de destilación adicional (K2), que se hace funcionar con vacío parcial a entre 25 kPa y 55 kPa, y **porque** en esta columna de destilación adicional en contracorriente con la fase de vapor procedente del fondo calentado (V2) de esta columna de destilación (K2), dado el caso con aumento de la proporción de vapor mediante vapor directo adicional, se separan por destilación del ácido sulfúrico purificado previamente cantidades residuales de compuestos nitro orgánicos, obteniéndose mediante condensación de la fase de vapor obtenida en la cabeza de la columna de
- 60

destilación adicional (K2) un condensado ácido acuoso de compuestos nitro orgánicos y procedente de su fondo (V2) un ácido sulfúrico purificado.

5 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** en el procedimiento está integrado un separador (A1) para la separación del condensado ácido procedente de la columna de destilación adicional (K2), realizándose en el separador una separación en una fase de compuestos nitro orgánicos, que puede conducirse al procedimiento de nitración, y en una fase acuosa que contiene cantidades residuales de compuestos nitro orgánicos.

10 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** se usa la fase acuosa que contiene cantidades residuales de compuestos nitro orgánicos procedente del separador (A1) parcialmente para el lavado de DNT en el procedimiento de nitración y se alimenta la parte restante al menos parcialmente para su purificación adicional a una columna (K4) para la extracción líquido/líquido usando un agente de extracción orgánico aromático, preferentemente de tolueno, y **porque** se alimenta la fase de agente de extracción así obtenida, cargada con compuestos nitro orgánicos, al procedimiento de nitración.

15 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** se añade al ácido residual, antes de su procesamiento en la primera etapa del procedimiento, ácido de lavado procedente de la etapa del lavado del DNT en el procedimiento de nitración.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** se lavan las fases gaseosas que contienen óxido nítrico, obtenidas en la condensación de los vapores de ácido nítrico así como dado el caso en otras etapas del procedimiento como aireaciones, en una columna de lavado (K3) con una sobrepresión en el intervalo de 100 kPa a 700 kPa con agua y de este modo se obtiene una cantidad adicional de ácido nítrico acuoso.

20 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** se realiza la condensación de las fases de vapor de la primera etapa y/o de la columna de destilación adicional (K2) en condensadores-intercambiadores de calor (W2, W3) alimentados con agua caliente para impedir una deposición de DNT sólido, manteniéndose la temperatura del agua caliente para los condensadores-intercambiadores de calor (W2, W3) en el intervalo de 40 °C a 70 °C, en uno o varios circuitos de agua caliente separados, mediante adición de agua de refrigeración fría.

25 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el ácido sulfúrico purificado, que se obtiene como producto de fondo de la columna de destilación adicional (K2), se concentra en al menos un evaporador adicional (V3) con un vacío entre 16 kPa y 1 kPa hasta una concentración entre el 85 % y el 97 % en masa y se usa al menos parcialmente como ácido sulfúrico adicional en la primera etapa del procedimiento.

30 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** las columnas de destilación (K1, K2) y sus módulos así como cuerpos de relleno o empaquetaduras estructuradas usados en las mismas están fabricados de materiales estables frente a la corrosión, seleccionándose los materiales estables frente a la corrosión preferentes de vidrio, materiales cerámicos y/o acero, que está cubierto o revestido con esmalte o polímeros de fluorocarbono (fluorohidrocarburo).

35 15. Instalación para la realización de un procedimiento para el procesamiento de ácido residual procedente de procedimientos de la preparación de compuestos nitroaromáticos, en particular de la preparación de dinitrotolueno (DNT) o trinitrotolueno (TNT), con recuperación de ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrado y purificado según una de las reivindicaciones 1 a 14 con:

40 - una primera columna de destilación (K1) con un conducto de alimentación (1) para un ácido residual que va a procesarse, un evaporador asignado (V1) para la obtención de un ácido sulfúrico concentrado previamente y un conducto de salida (2) para una fase de vapor que contiene ácido nítrico procedente de la cabeza de esta primera columna de destilación (K1),

45 - una columna de destilación adicional (K2) con un evaporador asignado (V2) para la preparación de un ácido sulfúrico purificado a partir del ácido sulfúrico concentrado previamente procedente del evaporador (V1) de la primera columna de destilación (K1), que se alimenta a la cabeza de esta otra columna de destilación (K2) así como

- al menos un evaporador adicional (V3) para la alta concentración del ácido sulfúrico purificado procedente del evaporador (V2) de la columna de destilación adicional (K2), así como

50 - condensadores-intercambiadores de calor (W2, W3, W4) para las fases de vapor, que se obtienen como productos de cabeza de las columnas de destilación (K1, K2) y el evaporador (V3), así como dado el caso

- una columna de lavado (K3) para el lavado de gases de escape que contienen óxidos nítricos así como

- el sistema de tuberías necesario para la alimentación de los materias primas (1, 7), para el transporte y para la distribución y descarga de las fases de vapor y las fases líquidas (2, 5, 8, 10, 21) obtenidas como flujos de procedimiento y productos de procedimiento y gases de escape (4, 12, 13, 17, 18, 21), y

55 - los dispositivos necesarios de calentamiento, refrigeración y regulación de la presión,

caracterizada porque

la primera columna de destilación (K1) está dotada de un conducto de alimentación (3) para un ácido sulfúrico purificado altamente concentrado procedente del evaporador adicional (V3), que está unida a la cabeza de la

primera columna de destilación (K1).

5 16. Instalación según la reivindicación 15, **caracterizada porque** la primera columna de destilación está dividida en una columna de separación y una columna de concentración, estando dispuesto en la parte superior de la parte de separación un dispositivo de separación en forma de un extintor o desflemador para la separación de una fase acuosa que contiene compuestos nitro orgánicos, y **porque** la cabeza de la columna de separación está unida a una columna de concentración que presenta en su cabeza el conducto de alimentación para el ácido sulfúrico purificado y altamente concentrado procedente del evaporador adicional (V3).

10 17. Instalación según las reivindicaciones 15 o 16, **caracterizada porque** presenta adicionalmente una columna de extracción (K4) con una entrada de agente de extracción (14) para una extracción líquido/líquido de una fase acuosa, que se obtuvo mediante separación de fases del condensado ácido de la fase de vapor de la segunda columna de destilación (K2) en un separador (A1).

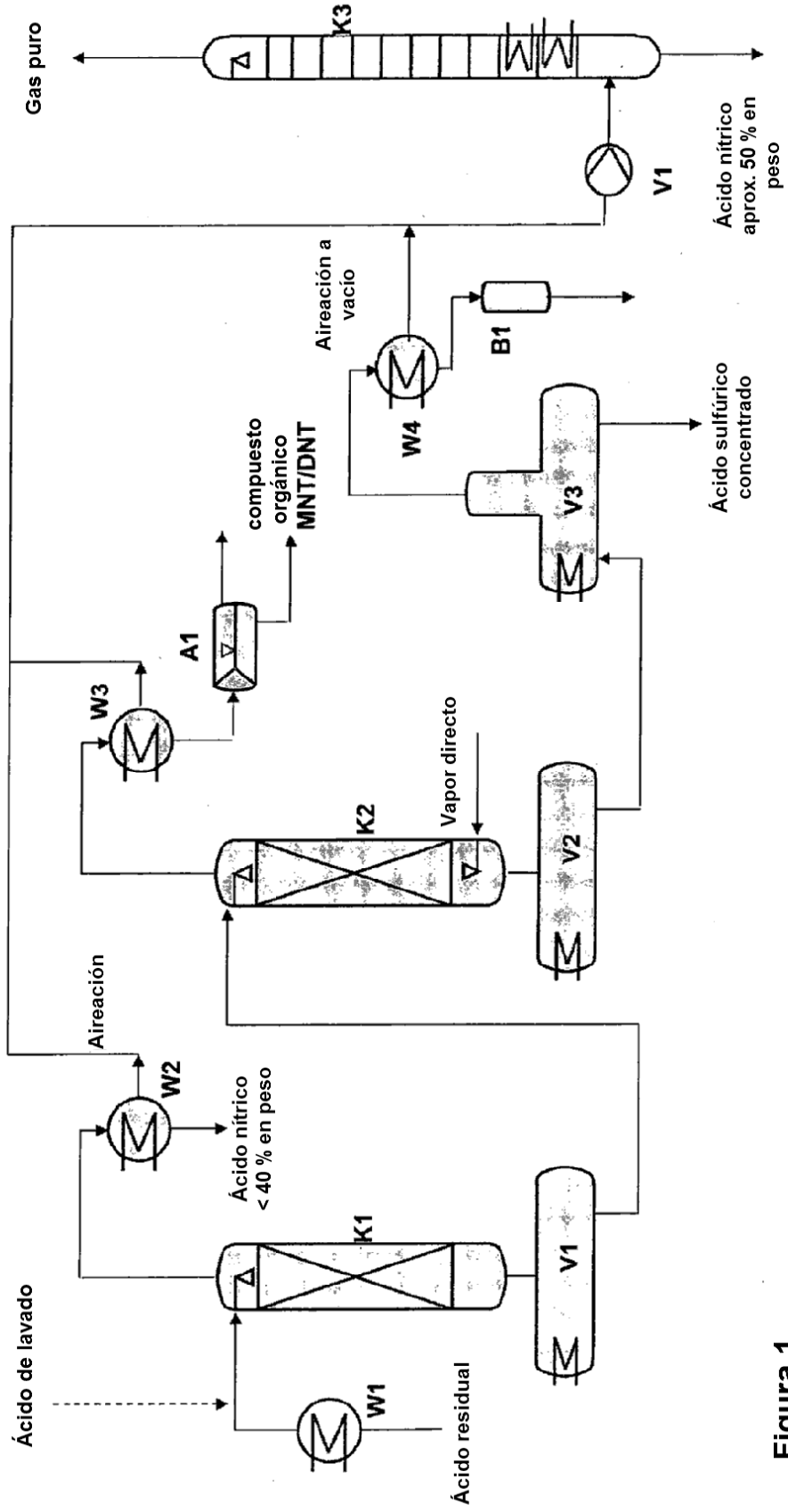


Figura 1

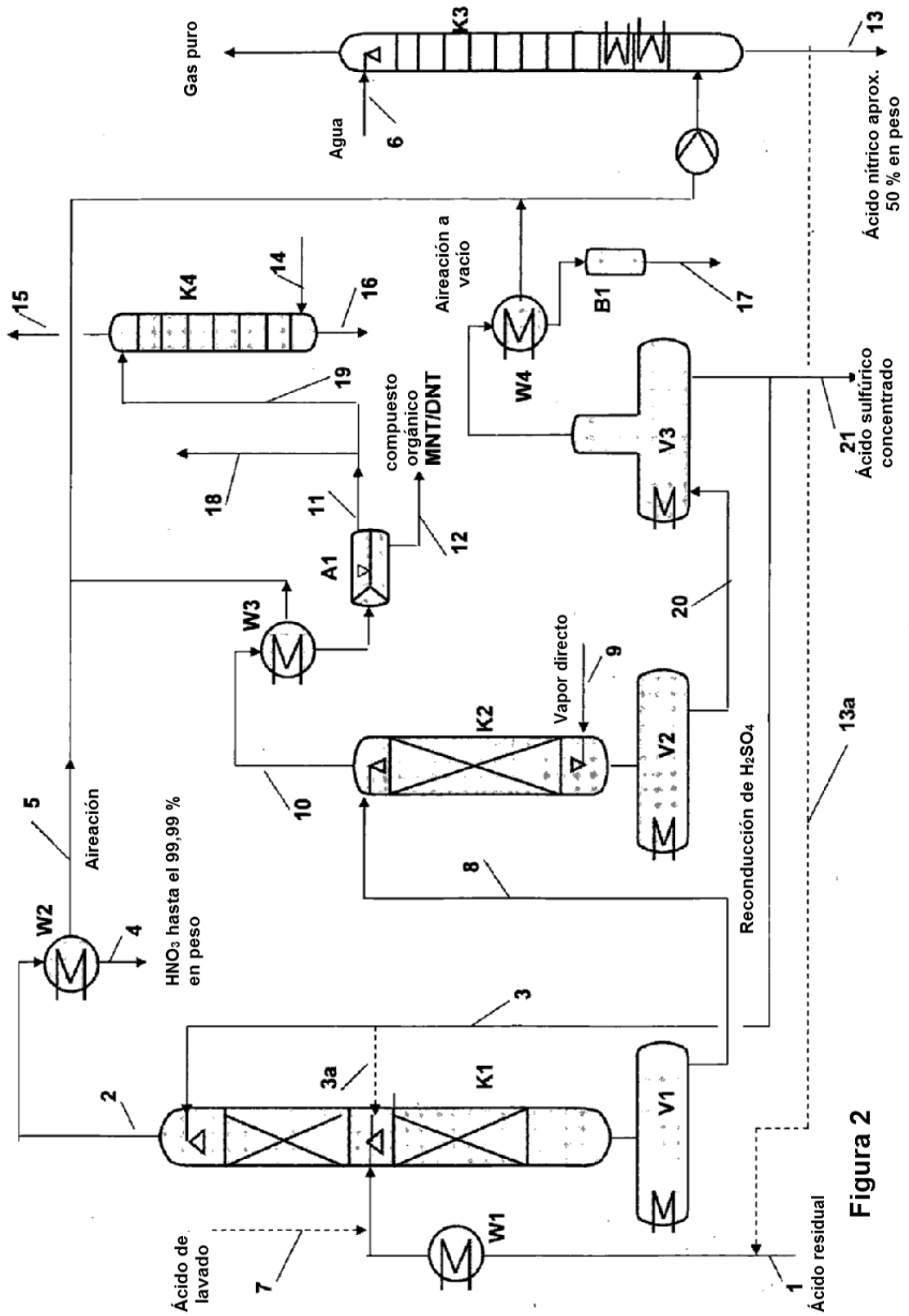


Figura 2