

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## URKUNDE

über die Erteilung des

## Patents

Nr. 101 43 800

IPC: C07C 201/16

Bezeichnung:  
Verfahren zur Minimierung des Abwassers bei der Herstellung  
von DNT

Patentinhaber:  
Plinke GmbH, 61348 Bad Homburg, DE

Erfinder:  
Plinke, Günter, Dr., 61348 Bad Homburg, DE; Winterbauer,  
Hansjürgen, Dr., 61191 Rosbach, DE

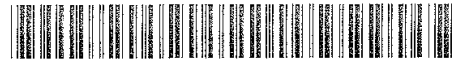
Tag der Anmeldung: 06.09.2001

München, den 22.08.2002



Der Präsident des Deutschen Patent- und Markenamts

Dr. Schade



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Patentschrift  
10 DE 101 43 800 C 1

51 Int. Cl.7:  
C 07 C 201/16  
C 07 C 205/06  
C 06 B 25/04

21 Aktenzeichen: 101 43 800.1-44  
22 Anmeldetag: 6. 9. 2001  
43 Offenlegungstag: -  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 22. 8. 2002

DE 101 43 800 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:  
Plinke GmbH, 61348 Bad Homburg, DE

72 Erfinder:  
Plinke, Günter, Dr., 61348 Bad Homburg, DE;  
Winterbauer, Hansjürgen, Dr., 61191 Rosbach, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
EP 07 36 514 A1  
EP 01 55 586 A1

54 Verfahren zur Minimierung des Abwassers bei der Herstellung von DNT

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Abwassermenge bei der Herstellung von Dinitrotoluol (DNT).  
Bei der Herstellung von DNT fallen verschiedene Abwasserströme an. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Prozesskondensat aus der Säureregenerierung neutralisiert und durch Strippen mit indirekt erzeugtem Wasserdampf von MNT befreit. Das gereinigte Kondensat kann dadurch als Washwasser zur Reinigung des Roh DNT aus der Nitrierung eingesetzt werden. Da die gesamte anfallende Wassermenge für die DNT-Wäsche eingesetzt werden kann, wird die zu behandelnde, mit Nitroaromaten belastete, Abwassermenge entsprechend reduziert. Dadurch lassen sich Investitions- und Betriebskosten der Anlagen zur Herstellung von DNT beträchtlich senken.

DE 101 43 800 C 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Abwassermenge bei der Herstellung von Dinitrotoluol (DNT).

[0002] Bei der Herstellung von DNT fallen verschiedene Abwasserströme an. DNT wird im allgemeinen durch Nitrierung von Toluol mit Nitriersäure, einem Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure, hergestellt (Chemistry and Technology of Explosives, Tadeusz Urbanski, Voll, 1983). Die in der Nitriersäure enthaltene Salpetersäure wird dabei verbraucht und die Schwefelsäure nimmt das Reaktionswasser sowie das über die Salpetersäure eingetragene Wasser auf und wird dadurch verdünnt. Die Schwefelsäure wird dann rückkonzentriert und wieder zur Nitrierung zurückgeführt.

[0003] Bei der Schwefelsäurerückkonzentrierung wird im allgemeinen MNT dem Prozesskondensat zugegeben, um Ablagerungen von DNT zu vermeiden (EP 0155586). Das bei der Schwefelsäurekonzentrierung anfallende Prozesskondensat ist entsprechend der Löslichkeit mit Mononitrotoluolisomeren (MNT) und Dinitrotoluolisomeren (DNT) belastet.

[0004] Das aus der Nitrierung kommende Roh DNT ist mit Resten der Nitriersäure sowie mit Nebenprodukten verunreinigt und muss mehrfach gewaschen werden. Zunächst werden die Säurerückstände durch die sogenannte "Saure Wäsche" entfernt. Anschließend werden Nebenprodukte durch "Alkalische Wäsche" entfernt. Im letzten Schritt wird dann durch "Neutrale Wäsche" das saubere DNT Produkt erhalten.

[0005] Das bei der "Säuren Wäsche" anfallende Abwasser enthält größere Mengen an Salpetersäure und Schwefelsäure (EP 0736514). Durch Rückkonzentrierung kann daraus wieder eine ca. 50% Mischsäure erzeugt werden, die in der Nitrierung wieder eingesetzt werden kann (Chemistry and Technology of Explosives, Tadeusz Urbanski, Vol. 1, 1983). Das dabei anfallende Kondensat hat noch geringe Säurerestgehalte und kann wieder zur "Säuren Wäsche" eingesetzt werden, so dass hier kein Abwasser entsteht.

[0006] Das Abwasser aus der "Alkalischen Wäsche" enthält die organischen Nebenprodukte und muss entsprechend behandelt werden.

[0007] Das Abwasser aus der "Neutralen Wäsche" ist entsprechend der Löslichkeit mit DNT gesättigt und muss ebenfalls behandelt werden.

[0008] Da Nitroaromaten wie MNT und DNT nur schwer abbaubar sind, muss das Abwasser in der Regel sehr energieaufwendig thermisch oder thermochemisch behandelt werden.

[0009] Dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt nun die Idee zugrunde, das bei der Schwefelsäurekonzentrierung anfallende Prozesskondensat so zu behandeln, dass dieses in der "Neutralen Wäsche" eingesetzt werden kann. Wichtig hierfür ist, dass das Prozesskondensat keine Verunreinigungen mehr enthält, die bei der "Neutralen Wäsche" vom DNT aufgenommen werden und dadurch die Produktqualität verschlechtern. Solche Verunreinigungen, wie sie bisher im Prozesskondensat vorhanden sind, sind beispielsweise  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und speziell MNT. Da die Produktqualität des DNT wesentlich von den Restgehalten an MNT beeinflusst wird, die bei der Weiterverarbeitung stören, wird in der Regel ein Rest-MNT-Gehalt angestrebt, der gegen Null geht. Daher konnte das Prozesskondensat aus der Schwefelsäurekonzentrierung bisher nicht für die DNT-Wäsche eingesetzt und musste als Abwasser behandelt werden (Abb. 1). Bei der Abwasserbehandlung wurden dann die Restgehalte an MNT und DNT thermisch oder thermo-

chemisch zerstört.

[0010] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Abb. 2 und 3) wird nun die Schwefelsäurekonzentrierung mit den bekannten Möglichkeiten prozesstechnisch so optimiert, dass die Restgehalte an  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Prozesskondensat weitestgehendst minimiert werden. Das Prozesskondensat enthält aber noch beträchtliche Mengen an MNT und DNT. Der Hauptanteil an MNT und DNT wird gravimetrisch von der wässrigen Phase getrennt. Das abgetrennte MNT/DNT-Gemisch wird in die Nitrierung zurückgeführt und an entsprechender Stelle im Nitrierprozess zugegeben. Verluste an MNT und DNT werden dadurch minimiert.

[0011] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird danach das Prozesskondensat zunächst zweistufig neutralisiert. Für die Neutralisation wird vorzugsweise Natronlauge verwendet. Andere Neutralisationsmedien wie beispielsweise Carbonatlösung oder Ammoniaklösung können ebenfalls eingesetzt werden, haben aber den Nachteil, dass sich der Gasanteil im Prozesskondensat erhöht, was sich nachteilig auf den Vakuumbetrieb der MNT-Strippung auswirken kann. Durch die Neutralisation wird die Löslichkeit von MNT und DNT reduziert. Das anfallende MNT/DNT-Gemisch wird gravimetrisch vom neutralen Prozesskondensat abgetrennt und zur Nitrierung zurückgeführt.

[0012] Prinzipiell wäre es auch möglich, das nicht neutralisierte Prozesskondensat der MNT-Strippung zuzuführen. Dann müsste aber die MNT-Strippung in entsprechend teuren säurebeständigen Materialien ausgeführt werden, was die Investitionskosten unnötig erhöhen würde. Da für die anschließende "Neutrale Wäsche" das Prozesskondensat sowieso vorher neutralisiert werden muss, wird erfindungsgemäß diese Neutralisation der MNT-Strippung vorgeschaltet.

[0013] Die Abtrennung des anfallenden MNT/DNT Gemisches vor der MNT-Strippung kann theoretisch entfallen. Dadurch erhöht sich aber die zur vollständigen Abtrennung des MNT benötigte Strippdampfmenge und die MNT-Strippung muss entsprechend größer ausgeführt werden.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Entfernung des MNT aus dem Prozesskondensat wird kurz MNT-Strippung genannt. Das neutralisierte Prozesskondensat wird erfindungsgemäß indirekt auf Siedetemperatur erhitzt und einer Rektifizierkolonne zugeführt. In der Rektifizierkolonne wird das Prozesskondensat im Gegenstrom mit Wasserdampfbrüden gestrippt. Die Brüden für die Strippung werden am Sumpf der Kolonne durch indirekte Beheizung und Wasserverdampfung erzeugt. Am Kopf der Rektifizierkolonne treten die mit MNT beladenen Wasserdampfbrüden aus und werden kondensiert. Die Kolonne kann als Füllkörper- oder Bodenkolonne ausgeführt werden. Die eingesetzten Füllkörper oder Böden sowie die gewählte Bodenzahl kann für den jeweiligen Leistungsfall im Hinblick auf Betriebs- und Investitionskosten optimal ausgelegt werden. Die organische Phase des Kopfcondensats der MNT Strippung, die überwiegend aus MNT besteht, wird gravimetrisch abgetrennt. Die wässrige Phase wird als Reflux in die Rektifizierkolonne zurückgeführt. Die separierte organische Phase wird zur Nitrierung zurückgeführt.

[0015] Die MNT-Strippung kann erfindungsgemäß bei Drücken zwischen 40 und 1200 mbar betrieben werden. Vorzugsweise wird die MNT Strippung bei einem Betriebsdruck zwischen 300 und 500 mbar betrieben. In diesem Druckbereich fällt das gereinigte Prozesskondensat mit einer Temperatur zwischen 70°C und 80°C an, mit der es direkt in der "Neutralen Wäsche" eingesetzt werden kann, so dass keine zusätzlichen Kühl- oder Beheizungsapparaturen notwendig werden. Weiterhin bietet diese Fahrweise den Vorteil, dass zur Beheizung der MNT-Strippung Nieder-

druckdampf eingesetzt werden kann, der bei der Schwefelsäurekonzentrierung als Überschussdampf anfällt. Dadurch entstehen für den Betrieb der MNT-Strippung keine zusätzlichen Betriebskosten für die Beheizung. Da das zu behandelnde Prozesskondensat bereits aus einem Vakuumprozess – der Schwefelsäurekonzentrierung – kommt, enthält es nur geringe Mengen an gelösten Gasen. Der bevorzugte Unterdruck von 300 bis 500 mbar lässt sich daher mit geringem Aufwand erreichen. Die Ablufleitung der MNT-Strippung kann vorzugsweise mit der Vakuumleitung der Schwefelsäurekonzentrierung verbunden werden, so dass nur eine entsprechende Regelung, aber keine zusätzlichen Apparate, zur Vakuumzeugung benötigt werden. Dadurch lassen sich Investitions- und Betriebskosten senken.

[0016] Mit der MNT-Strippung lässt sich das MNT vollständig aus dem Prozesskondensat entfernen. DNT wird nur zu einem geringen Teil entfernt und verbleibt im Prozesskondensat. Die Isomerenzusammensetzung des DNT im Prozesskondensat entspricht der des DNT Produktes. Daher stört der Restgehalt an DNT nicht beim Einsatz des Prozesskondensats zur "Neutralen Wäsche" des DNT-Produktes. Im Gegenteil, da das Prozesskondensat bereits annähernd mit DNT gesättigt ist, nimmt es bei der "Neutralen Wäsche" kaum zusätzlich DNT auf, so dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Verluste an DNT Produkt, verglichen zu den bisherigen Verfahren, reduziert werden.

#### Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens

[0017] Bisher wurde zur "Neutralen Wäsche" Frischwasser eingesetzt. Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann nun Prozesskondensat aus der Schwefelsäurekonzentrierung eingesetzt werden. Es wird kein zusätzliches Frischwasser benötigt und der organisch belastete Abwasserstrom wird entsprechend reduziert. Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich die Investitions- und Betriebskosten für die Abwasserbehandlung erheblich reduzieren. Anlagen zur Herstellung von DNT können bei Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens wesentlich wirtschaftlicher und umweltfreundlicher arbeiten.

[0018] Durch den Betrieb der MNT-Strippung bei leichtem Vakuum von 300 bis 500 mbar fällt das gereinigte Prozesskondensat bei einer Temperatur an, mit der es direkt in der DNT-Wäsche eingesetzt werden kann. Es werden keine zusätzlichen Heiz- oder Kühleinrichtungen benötigt. Auch kann zur Beheizung der MNT-Strippung Niederdruckdampf eingesetzt werden, der bei der Schwefelsäurekonzentrierung als Überschussdampf anfällt und somit quasi kostenlos zur Verfügung steht.

[0019] Das ausgestrippte MNT wird in die Nitrierung zurückgeführt und geht nicht verloren.

[0020] Das im Prozesskondensat verbleibende DNT führt dazu, dass bei der "Neutralen Wäsche" weniger DNT aus dem Produktstrom im Abwasser gelöst wird, wodurch sich auch hier die Verluste minimieren.

#### Beispiel

#### Laborversuche

[0021] In einer Laborkolonnen wurde die benötigte Strippdampfmenge zur Reinigung von mit MNT und DNT beladenem Wasser ermittelt. Die Lösung wurde synthetisch hergestellt. Der MNT Gehalt wurde auf 660 ppm, der DNT Gehalt auf 220 ppm eingestellt. Der MNT-Restgehalt der gestrippten Lösung wurde in Abhängigkeit der eingesetzten Strippdampfmenge ermittelt. Siehe Abb. 4.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung der Abwassermenge bei der Herstellung von Dinitrotoluol (DNT) **dadurch gekennzeichnet**, dass
  - a. das bei der Schwefelsäurekonzentrierung anfallende Prozesskondensat gravimetrisch von MNT und DNT befreit wird,
  - b. das so vorgereinigte Prozesskondensat neutralisiert wird,
  - c. aus dem neutralisierten Prozesskondensat das enthaltene MNT durch Strippung mit Wasserdampf entfernt wird und
  - d. das so gereinigte Prozesskondensat zur Wäsche des DNT aus der Nitrierung eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass die gravimetrische Abscheidung in einem statischen Abscheider erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass die gravimetrische Abscheidung in einem dynamischen Abscheider erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass für die Neutralisation Natronlaugelösung eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass für die Neutralisation Carbonatlösung oder Ammoniaklösung eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass aus dem neutralisierten Prozesskondensat nochmals MNT und DNT gravimetrisch abgeschieden werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass das neutralisierte Prozesskondensat vor Aufgabe auf die Strippkolonne vorgewärmt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Strippung in einer Rektifizierkolonne im Gegenstrom erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Strippung bei Drücken zwischen 40 und 1200 mbar durchgeführt wird, bevorzugt zwischen 300 und 500 mbar.
10. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass der bei der Strippung bevorzugt eingesetzte Unterdruck durch Verbinden der Abgasleitung der Strippung mit der Schwefelsäurekonzentrierung und Ausnutzung der dort vorhandenen Vakuumanlage erzeugt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass die für die Strippung benötigten Wasserbrüden durch indirekte Beheizung im Sumpf der Kolonne erzeugt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass die bei der Strippung über Kopf abgehenden Brüden kondensiert werden, das MNT gravimetrisch abgetrennt und die wässrige Phase als Reflux wieder in die Strippkolonne zurückgeführt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Füllkörper- oder Bodenkolonne für die Strippung eingesetzt wird.
14. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 13 **dadurch gekennzeichnet**, dass das abgetrennte MNT und DNT wieder zur Nitrierung zurückgeführt wird.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

Abbildung 1

Vereinfachtes Blockfließbild  
 Herstellung von DNT  
 Stand der Technik

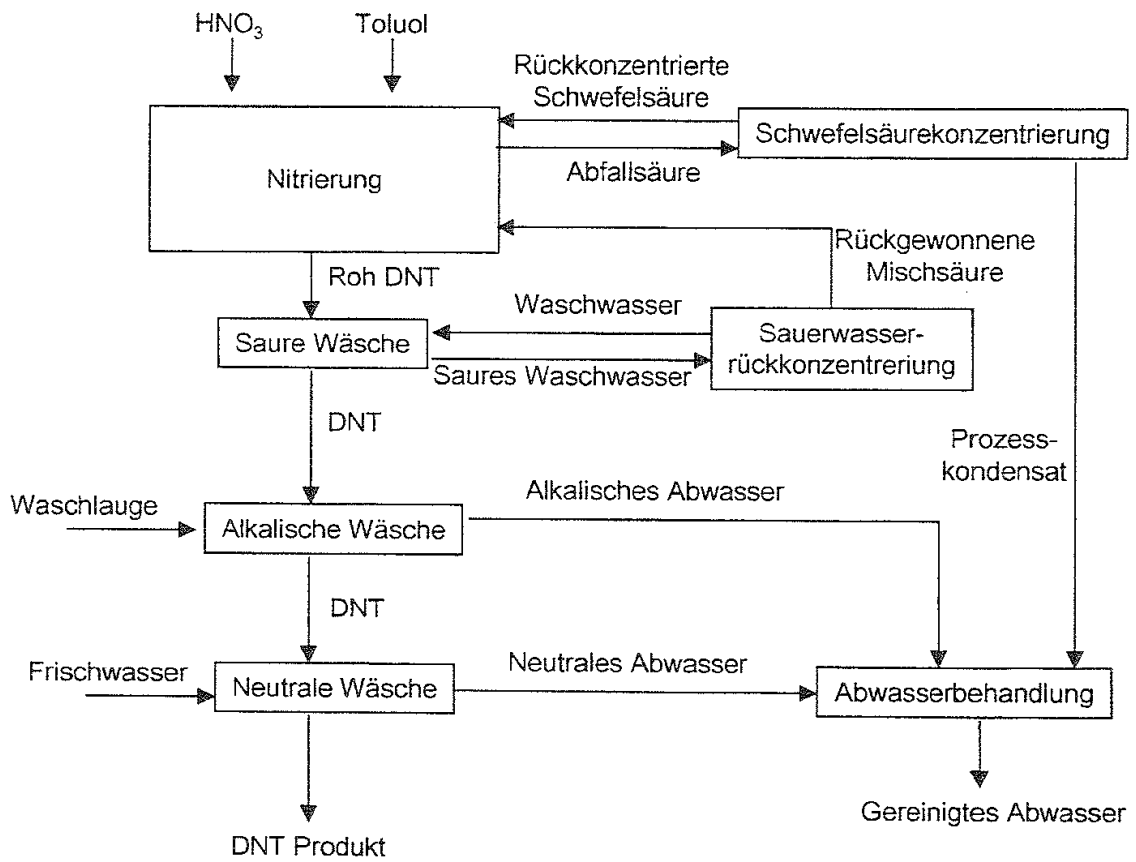


Abbildung 2

Vereinfachtes Blockfließbild  
 Herstellung von DNT  
 mit MNT-Strippung

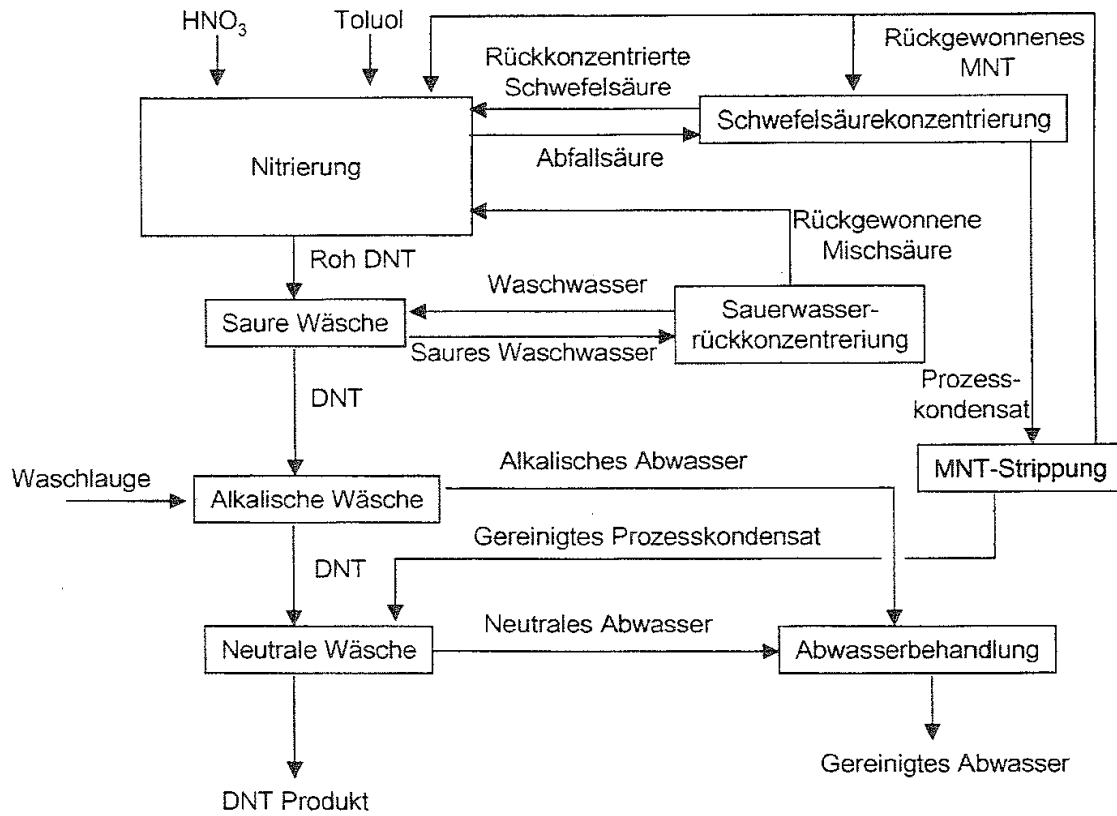


Abbildung 3  
 Blockfließbild  
 MNT-Stripping

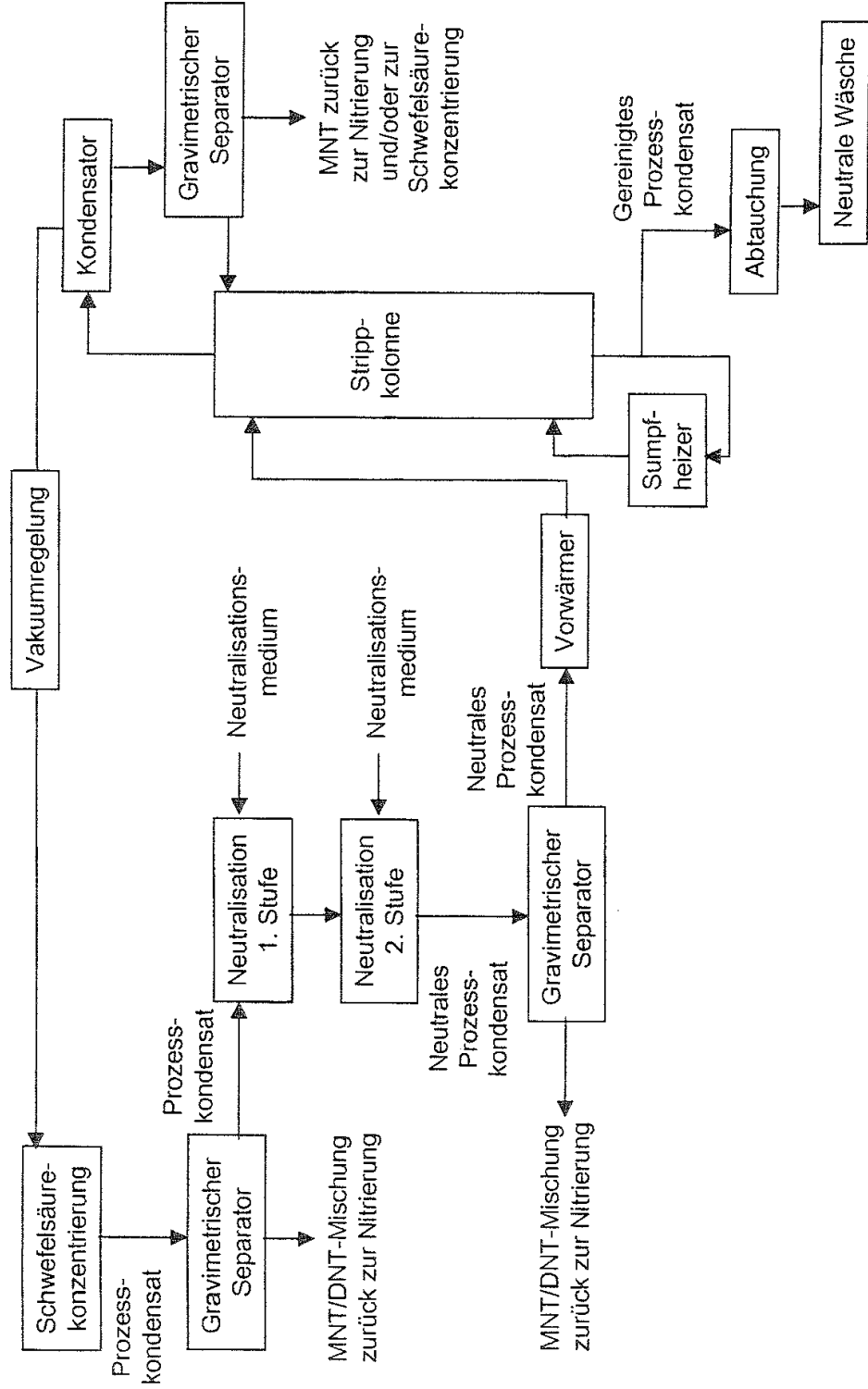


Abbildung 4

