



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월10일
(11) 등록번호 10-2176381
(24) 등록일자 2020년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/02 (2006.01) C02F 1/20 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01) C02F 9/00 (2006.01)
C07C 201/16 (2006.01) C07C 205/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/025 (2013.01)
C02F 1/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7032602
(22) 출원일자(국제) 2014년04월15일
심사청구일자 2019년04월12일
(85) 번역문제출일자 2015년11월13일
(65) 공개번호 10-2015-0143743
(43) 공개일자 2015년12월23일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/057591
(87) 국제공개번호 WO 2014/170309
국제공개일자 2014년10월23일
(30) 우선권주장
13164306.6 2013년04월18일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2012025393 A1
EP1593654 A
US6288289 B1

(73) 특허권자
코베스트로 도이칠란트 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
(72) 발명자
크나우프, 토마스
독일 41542 도르마겐 발크하이머 슈트라쎄 89
마이라타, 안토니
독일 40549 뒤셀도르프 산첸슈트라쎄 78
(74) 대리인
양영준

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 윤민정

(54) 발명의 명칭 **니트로벤젠 제조로부터의 폐수의 후처리 방법**

(57) 요약

본 발명은, (i) 벤젠의 니트로화에 의해 얻어진 조 니트로벤젠의 세척 동안 생성된 알칼리 폐수를, 산소를 배제시키며 대기압 초과압의 압력에서 150℃ 내지 500℃의 온도로 가열하고; (ii) (i)에서 얻어진 폐수와 염기를 혼합하고; (iii) (ii)에서 얻어진 폐수를, 스트리핑 가스를 사용하여 스트리핑함으로써 추가로 정제하고, 불순물이 로딩된 스트리핑 가스 플로우를 10℃ 내지 60℃의 온도로 냉각시키는, 벤젠의 니트로화에 의해 얻어진 조 니트로벤젠의 세척 동안 생성된 알칼리 폐수를 재가공하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C02F 1/66 (2013.01)
C02F 9/00 (2013.01)
C07C 201/16 (2013.01)
C07C 205/06 (2013.01)
C02F 2101/322 (2013.01)
C02F 2101/38 (2013.01)
C02F 2103/18 (2013.01)
C02F 2301/066 (2013.01)

(72) 발명자

슬루이츠, 에릭

벨기에 베-2930 브라스샛트 플로리스 베르브레켄라
이 24

반 트리호트, 얀

벨기에 베-2180 에케렌 레에르회크란 57

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 벤젠의 니트로화에 의해 얻어진 조 니트로벤젠의 세척 동안 형성된 알칼리 폐수를, 산소를 배제시키며 대기압에 대해 증가된 압력 하에 150℃ 내지 500℃의 온도로 가열하고,

(ii) 상기 단계 (i)에서 얻어진 폐수에 염기를 첨가하고,

(iii) 상기 단계 (ii)에서 얻어진 폐수를, 스트리핑 가스를 사용하여 스트리핑함으로써 추가로 정제하고, 이어서 불순물이 로딩된 스트리핑 가스 스트림을 10℃ 내지 60℃의 온도로 냉각시키는,

벤젠의 니트로화에 의해 얻어진 조 니트로벤젠의 세척 동안 형성된 알칼리 폐수를 후처리하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (i)에서의 알칼리 폐수의 가열을 50 bar 내지 350 bar의 절대 압력 하에 수행하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (i)에서의 알칼리 폐수의 가열을 5분 내지 120분의 기간 동안 수행하는 것인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 가열 후에 알칼리 폐수를 60℃ 내지 100℃의 온도로 냉각시키는 것인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (ii)에서 사용되는 염기가 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화 루비듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 염기의 수용액인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (ii)에서 염기를 첨가하여 12 이상의 pH가 확립되도록 하는 것인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (iii)에서 스트리핑을 0.5 bar 내지 2 bar의 절대 압력 하에 80℃ 내지 120℃의 온도에서 수행하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 스트리핑 가스가 스팀인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 불순물이 로딩된 스트리핑 가스 스트림을 10℃ 내지 60℃의 온도로 냉각시킨 후 단계 (iii)에서 얻어진 스트림으로부터 유기 구성성분을 퍼징하여, 유기 구성성분이 고갈된 스트림이 얻어지도록 하는 것인 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 유기 구성성분이 고갈된 스트림을 부분적으로 내지 완전히 스트리핑 (iii)으로 복귀시키는 것인 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 유기 구성성분이 고갈된 스트림을 직접 폐수 처리로 보내는 것인 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (iii)에서 얻어진 스트리핑된 폐수를 직접 폐수 처리로 보내는 것인 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (i)에서 사용되는 알칼리 폐수가,

- a) 질산 또는 질산과 황산의 혼합물을 사용하여 벤젠을 니트로화시키고, 수성 상을 분리하는 단계;
- b) 상기 단계 a)에서 얻어진 유기 공정 생성물을 세척하는 단계;
- c) 상기 단계 b)에서 얻어진 세척된 유기 공정 생성물을 알칼리 세척하는 단계;
- d) 임의로, 상기 단계 c)에서 얻어진 알칼리 폐수로부터 벤젠 및/또는 니트로벤젠을 분리하는 단계;
- e) 임의로, 상기 단계 c) 또는 단계 d)에서 얻어진 알칼리 폐수를 스트리핑하는 단계

인 공정 단계의 단계 c) 또는 단계 d) 또는 단계 e)로부터 유래하는 것인 방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

유기 구성성분이 고갈된 스트림을 부분적으로 스트리핑 (iii)으로 복귀시키고,

스트리핑 (iii)으로 복귀되지 않은, 유기 구성성분이 고갈된 스트림의 일부를 직접 폐수 처리로 보내는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은,
- [0002] (i) 벤젠의 니트로화에 의해 얻어진 조 니트로벤젠의 세척 동안 형성된 알칼리 폐수를, 산소를 배제시키며 대기 압에 대해 증가된 압력 하에 150°C 내지 500°C의 온도로 가열하고;
- [0003] (ii) (i)에서 얻어진 폐수에 염기를 첨가하고;
- [0004] (iii) (ii)에서 얻어진 폐수를, 스트리핑 가스를 사용하여 스트리핑함으로써 추가로 정제하고, 이어서 불순물이 로딩된 스트리핑 가스 스트림을 10°C 내지 60°C의 온도로 냉각시키는,
- [0005] 벤젠의 니트로화에 의해 얻어진 조 니트로벤젠의 세척 동안 형성된 알칼리 폐수를 후처리하는 방법을 제공한다.

배경 기술

- [0006] 니트로벤젠은, 특히 아닐린의 제조에 요구되며, 따라서 디페닐메탄 계열의 디- 및 폴리이소시아네이트 및 이를 기재로 하는 폴리우레탄의 제조에 요구되는 화학 산업의 중요한 중간 생성물이다.
- [0007] 질산을 사용하여 벤젠을 니트로화시켜 조 니트로벤젠을 제공하는 것은 이미 많은 공개 문헌 및 특허 출원의 대상이 되어 왔다. 본 발명의 방법은 실질적으로, 황산과 질산의 혼합물 (소위 혼합 산)에 의한 벤젠의 단일 니트로화의 개념에 상응한다. 이러한 방법은 US 2,256,999에서 최초로 청구되었고, 이는 현재의 실시양태에, 예를 들어 EP 0 436 443 B1, EP 0 771 783 B1 및 US 6 562 247 B2에 기재되어 있다. 단일 반응 절차를 갖는 방법은 특히, 반응 혼합물에 열을 공급하기 위해 또는 그로부터 열을 제거하기 위해 기술적 수단이 사용되지 않는다는 점에서 구별된다.
- [0008] 예를 들어 EP 0 156 199 B1에 기재된 바와 같은 혼합 산을 사용하여 벤젠을 니트로화시키는 등온 방법이 또한 기재되어 있다.
- [0009] 황산의 사용 없이 관리되는 벤젠의 니트로화 방법이 또한 공지되어 있다. 이들은, 예를 들어 US 2 739 174 또는 US 3 780 116에 기재되어 있다.
- [0010] 질산 또는 질소 산화물을 사용하여 벤젠을 니트로화시키는 기체 상 방법이 원칙적으로 또한 가능하지만, 이로써

달성될 수 있는 수율은 여전히 낮다 (EP 0 078 247 B1, EP 0 552 130 B1).

- [0011] 모든 이들 방법은 최초로 형성된 반응 생성물이, 질산 및 (니트로화가 혼합 산을 사용하여 수행된 경우) 황산, 뿐만 아니라 디니트로벤젠 및 벤젠의 니트로화된 산화 생성물, 특히 니트로화된 페놀 (니트로페놀)을 유기 불순물로서 포함하는 조 니트로벤젠이라는 공통의 특징을 갖는다. 이는 또한, 사용된 벤젠이 불순물로서 함유한 화합물로부터 형성된 유기 화합물을 포함한다 (WO 2008/148608 A1). 또한, 조 니트로벤젠은, 산 잔류물 중에 또는 조 니트로벤젠 중에 용해된 형태로 존재할 수 있는 금속 염을 또한 포함한다 (DE 10 2007 059 513 A1).
- [0012] 과거의 많은 조사는 조 니트로벤젠의 품질을 향상시키고, 따라서 벤젠 및 질산에 대한 수율을 증가시키는 것을 목표로 하였다. 이들 개발 덕분에, 현재의 단일 액체 상 방법은, 이들이 모두 저함량의 부산물을 갖는, 즉 일반적으로 단지 100 ppm 내지 300 ppm의 디니트로벤젠 및 1,500 ppm 내지 2,500 ppm의 니트로페놀을 포함하는 (여기서, 피크르산을 니트로페놀의 10% 내지 50%의 함량으로 가정하는 것이 가능함) 조 니트로벤젠을 제조하는 것에 있어서 성공할 정도로 개발되었다.
- [0013] 조 니트로벤젠은 여전히 불순물로서 물, 벤젠 및 니트로페놀 및 디니트로벤젠 및 (니트로화가 혼합 산을 사용하여 수행된 경우) 황산을 함유한다. 이들 불순물은, 예를 들어 아닐린의 제조와 같은 니트로벤젠이 사용되는 후속 공정에서 불리한 영향을 줄 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 세척 및 증류 단계를 포함하는 적합한 후처리 방법이, 예를 들어 US 6,288,289 B1, EP 1 593 654 A1, EP 1 816 117 B1 및 WO 2011/021057 A1에 기재되어 있다.
- [0014] EP 1 816 117 B1에는 산 세척, 수산화나트륨 수용액을 사용하는 알칼리 세척, 중성 세척 및 증류에 의한 최종 정제로 조 니트로벤젠을 후처리하는 것이 기재되어 있다. 원칙적으로, 예를 들어 탄산나트륨 수용액 또는 암모니아 수용액(WO 2011/082 977 A1) 또는 수산화칼륨 또는 암모니아 (DE 60 113 579 T2)와 같은, 수산화나트륨 용액 이외의 염기가 물론 또한 사용될 수 있다.
- [0015] 알칼리 세척으로부터의 알칼리 폐수의 후처리는, 예를 들어 소위 "열 압력 분해" (또한 하기에서 TPD)에 의해 수행될 수 있다. 방향족 니트로 화합물을 포함하는 폐수의 처리를 위한 TPD의 기본적인 방법은 하기 특허에 기재되어 있다:
- [0016] EP 0 005 203 B1에는, 니트로-히드록시방향족 화합물을 포함하는 폐수를, 공기 및 산소를 배제시키며 150°C 내지 500°C의 온도에서 50 bar 내지 250 bar의 압력 하에 처리하는, 니트로-히드록시방향족 화합물을 포함하는 폐수를 후처리하는 방법이 기재되어 있다.
- [0017] EP 0 503 387 B1에는, 유사하지만, 상기 알칼리 폐수를 질산의 첨가에 의해 후처리하고, 40 bar 내지 250 bar의 압력 범위 하에 180°C 내지 350°C의 온도 범위에서 후속 처리하는 것을 특징으로 하는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 두 방법 모두 상당한 단점을 갖는다:
- [0018] EP 0 005 203 B1은, 최신 기술에 상응하는 단일 니트로화 방법에서 생성되는 벤젠 또는 니트로벤젠과 같은 유기 탄화수소의 제거를 기재하지 않았다. 따라서, EP 0 005 203 B1의 교시내용에 따른 폐수의 정제가 불충분하거나, 또는 TPD에서의 수산화나트륨 용액의 소비가 매우 높다.
- [0019] EP 0 503 387 B1에서는, 니트로벤젠의 완전한 분해가 이어지지 않아서, 폐수의 추가 처리가 필수적이다. 폐수 중에 함유된 니트로벤젠은 또한 TPD에서 분해되고, 따라서 달성되는 수율을 감소시킨다. 또한, EP 0 503 387 B1의 교시내용에 따라 요구되는 TPD에서의 질산의 존재는 하기 2가지 관점에서 공정 비용을 상승시킨다: 한편으로는 질산의 소비로 인해, 및 다른 한편으로는 질산의 부식에 기인하는 높은 재료 스트레스 및 이와 관련된, 예를 들어 티타늄으로 라이닝된 내부식성 관형 반응기에 대한, 높은 투자 비용으로 인해. 또한, 기재되지 않은 추가의 단점은, (예를 들어, 추가의 질산을 사용하여) 초기에 중화되어야 하며, 그 후에 질산의 첨가에 의해 산 pH 범위로 전환될 수 있는 알칼리 폐수에 대한 필요성이다. 따라서, 비교적 다량의 산이 필수적이다.
- [0020] EP 1 593 654 A1에는, 니트로화 산에 의한 벤젠의 단일 니트로화에 의해 조 니트로벤젠을 제조하고, 이어서 산 세척으로 세척하고, 그 후에 알칼리 세척으로 세척하고, 여기서 100 ppm 내지 3,000 ppm 농도의 벤젠 및 1,000 ppm 내지 10,000 ppm 농도의 니트로벤젠을 포함하는 알칼리 폐수를 얻고, 이어서 용해되지 않은 형태로 존재하는 벤젠 및/또는 니트로벤젠을 알칼리 폐수로부터 분리하고, 이어서 임의로, 스트리핑에 의해 잔류 벤젠 및/또는 니트로벤젠을 알칼리 폐수로부터 제거하고, 이어서 알칼리 폐수를, 산소를 배제시키며 증가된 압력 하에 150°C 내지 500°C의 온도로 가열하는, 조 니트로벤젠의 세척 동안 형성된 알칼리 폐수를 후처리하는 방법이 기재되어 있다. 따라서, 이러한 방식으로 처리된 폐수는 회석 없이 생물학적 처리 플랜트로 직접 공급될 수 있다. 그러나, 최신 기술에 따른 수성 폐수 중 니트로 화합물의 분해에 의하면, 암모니아가 형성되고, 이는 생물학적

처리 플랜트에서 불리한 효과를 갖는다 (또한, WO 2012/025393 A1과 관련된 하기 단락 참조).

[0021] WO 2012/025393 A1에는, 방향족 화합물의 니트로화 후 조 방향족 니트로 화합물의 정제에서 얻어지는 폐수의 후 처리가 기재되어 있고, 이는 특히 니트로 화합물의 열 분해 동안 형성되는 암모니아의 제거에 대한 문제를 다루고 있다. 기재된 방법은 하기 단계를 제공한다: (a) 조 방향족 니트로 화합물을 1단계 또는 다단계 세척하여 하나 이상의 유기 상 및 하나 이상의 수성 상을 얻고, 수성 상 또는 수성 상들을 분리하는 단계이며, 여기서 단계 (a)는 암모니아와 상이한 염기의 첨가를 포함하는 것인 단계, 및 이어서 (b) 임의로, 바람직하게는 스팀을 사용하는 스트리핑에 의해, 단계 (a)에서 얻어진 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터 유기 구성성분을 제거하는 단계, 후속적으로 (c) 열 및/또는 산화성 분해에 의해, 각각 단계 (a) 또는 단계 (b)로부터 생성된 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터 유기 화합물을 제거하는 단계, 후속적으로 (d) 증류에 의해, 단계 (c)로부터 생성된 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터 암모니아를 고갈시키는 단계, 및 후속적으로 (e) 임의로, 단계 (d)로부터 생성된 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부를 생물학적 폐수 처리에 공급하는 단계. 특히, 방향족 화합물의 니트로화 및 유기 구성성분의 후속 제거에서 생성되는, 단계 (d)에서의 폐수 중 암모니아 함량은 감소되어야 한다. 이와 관련하여, WO 2012/025393 A1은, 생물학적 폐수 처리에 공급되는, TPD 후 폐수 중 용해되지 않은 암모늄 이온 및 유리 암모니아를 언급하고 있다. 알칼리 폐수 중에 존재하는 이산화탄소 및 암모니아로부터, 사실상 탄산암모늄이 항상 특정 정도로 또한 형성되며, 이는 그의 염 특성으로 인해 암모니아처럼 스트리핑에 의해 제거될 수 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0022] 따라서, 벤젠의 단일 니트로화에 의해 제조된 조 니트로벤젠의 세척 동안 형성된 알칼리 폐수의 진보된 후처리 방법에 대한 필요성이 존재하였다. 특히, 추가의 후처리, 예를 들어 생물학적 처리 플랜트에서 문제를 일으키는 열 압력 분해 (TPD)에 의해 형성된 폐수 중 암모니아 및 암모늄 이온의 함량이 없는, 열 압력 분해 (TPD)에 대해 그 자체로 입증된 방법을 사용하는 것이 가능해야 한다.

과제의 해결 수단

- [0023] 이러한 필요성을 고려하여, 본 발명은,
- [0024] (i) 벤젠의 (바람직하게는 단일) 니트로화에 의해 얻어진 조 니트로벤젠의 세척 동안 형성된 알칼리 폐수를, 산소를 배제시키며, 대기압에 대해 증가된 압력 하에, 바람직하게는 50 bar 내지 350 bar, 특히 바람직하게는 50 bar 내지 200 bar, 매우 특히 바람직하게는 70 bar 내지 130 bar의 절대 압력 하에, 바람직하게는 5분 내지 120분, 특히 바람직하게는 15분 내지 30분의 기간 동안, 150℃ 내지 500℃, 바람직하게는 250℃ 내지 350℃, 특히 바람직하게는 270℃ 내지 290℃의 온도로 가열하고, 이어서 바람직하게는 60℃ 내지 100℃의 온도로 냉각시키고;
- [0025] (ii) (i)에서 얻어진 폐수에, 염기, 바람직하게는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화루비듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 염기의 수용액, 특히 바람직하게는 수산화나트륨 수용액을 첨가하여, 사실상 바람직하게는 12 이상, 바람직하게는 12 내지 13의 pH가 확립되도록 하고;
- [0026] (iii) (ii)에서 얻어진 폐수를, 바람직하게는 0.1 bar 내지 5 bar, 특히 바람직하게는 0.5 bar 내지 2 bar의 절대 압력 하에, 바람직하게는 40℃ 내지 160℃, 특히 바람직하게는 80℃ 내지 120℃의 온도에서, 스트리핑 가스, 바람직하게는 스팀을 사용하여 스트리핑함으로써 추가로 정제하고, 이어서 불순물이 로딩된 스트리핑 가스 스트림을 10℃ 내지 60℃, 바람직하게는 20℃ 내지 50℃, 특히 바람직하게는 25℃ 내지 45℃, 매우 특히 바람직하게는 30℃ 내지 40℃의 온도로 냉각시키는,
- [0027] 벤젠의 (바람직하게는 단일) 니트로화에 의해 얻어진 조 니트로벤젠의 세척 동안 형성된 알칼리 폐수를 후처리하는 방법을 제공한다.
- [0028] 본 발명에 따라, 스트리핑은, 스트리핑 가스 (공기, 스팀 등)를 통과시킴으로써 액체로부터 특정 휘발성 구성성분을 제거하는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 하며, 여기서 상기 구성성분은 기체 상으로 이동한다 (즉, 통과되는 기체와 함께 액체로부터 배출됨).
- [0029] 본 발명의 실시양태는 하기에 보다 상세히 기재되어 있다. 이와 관련하여, 반대의 것이 문맥으로부터 명백하게

드러나지 않는 한, 다양한 실시양태는 원하는 경우에 서로 조합될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 특히 바람직한 실시양태에서, 전체 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0031] a) 질산 또는 (바람직하게는) 질산과 황산의 혼합물 (또한 하기에서는 혼합 산으로 칭함)을 사용하여 벤젠을 니트로화시키고, 수성 상을 분리하는 단계;
- [0032] b) 단계 a)에서 얻어진 유기 공정 생성물을 세척하는 단계;
- [0033] c) 단계 b)에서 얻어진 세척된 유기 공정 생성물을 알칼리 세척하여, 바람직하게는 100 ppm 내지 3,000 ppm 농도의 벤젠 및 1,000 ppm 내지 10,000 ppm 농도의 니트로벤젠을 포함하는 알칼리 폐수를 얻는 단계;
- [0034] d) 임의로, 단계 c)에서 얻어진 알칼리 폐수로부터 벤젠 및/또는 니트로벤젠을 분리하는 단계;
- [0035] e) 임의로, 잔류량의 벤젠 및/또는 니트로벤젠을 제거하기 위해, 단계 c) 또는 단계 d)에서 얻어진 알칼리 폐수를 스트리핑하는 단계;
- [0036] f) 상기 기재된 단계 (i) 내지 (iii)을 포함하는, 단계 c) 또는 단계 d) 또는 단계 e)에서 얻어진 알칼리 폐수를 후처리하는 단계.
- [0037] 이와 관련하여, 단계 a)에서 질산 또는 질산과 황산의 혼합물 (혼합 산)을 사용하여 벤젠을 니트로화시켜 니트로벤젠을 제공하는 것은, 예를 들어 EP 0 436 443 B1, EP 0 771 783 B1, US 6 562 247 B2 또는 EP 0 156 199 B1에 기재된 바와 같은, 통상의 기술자에게 공지된 최신 기술로부터의 임의의 원하는 방법에 의해 수행된다. 최신 기술의 모든 방법에서 과량의 산, 미반응 벤젠, 물 및 유기 부산물을 포함하는 조 니트로벤젠이 얻어지기 때문에, 단계 a)에서 얻어진 조 니트로벤젠의 본 발명에 따른 정제는 원칙적으로 모든 방법에 적용될 수 있다. 예를 들어, 니트로화는 반응 열의 소산과 함께 (즉, 등온 또는 대략 등온적으로), 또는 또한 바람직하게는 고립 반응기에서 반응 열의 소산 없이 (즉, 단열적으로) 수행될 수 있다. 그러나, 특히 DE 10 2008 048 713 A1, 특히 그의 단락 [0024]에 기재된 바와 같은, 단열 방법 절차를 사용하는 질산과 황산의 혼합물을 사용하는 벤젠의 반응이 바람직하다. 단계 a)에서 제조된 조 니트로벤젠을 최종적으로 분리 탱크에서 과량의 산 (혼합 산이 사용된 경우에는 실질적으로 황산)으로부터 분리한다.
- [0038] 상 분리 후 단계 a)에서 얻어진, 통상적으로 여전히 미량의 산을 포함하는 유기 상을, 단계 b)에서 1 내지 2회, 바람직하게는 1회 세척(들)으로 세척하고, 이어서 이를 (수회 세척의 경우에 각각의 개별 세척 후) 상 분리에 의해 산 수성 상으로부터 분리한다. 단계 b)에서, 조 니트로벤젠이 함유하는 산 잔류물을 세척하며; 따라서, 이러한 공정 단계는 또한 산 세척으로 칭한다. 바람직하게는, 이와 관련한 절차는, 상 분리 후에 얻어진 수성 상에서 < 5의 pH (20°C에서 측정)가 확립되도록 하는 것이다. 임의의 유형의 물, 예를 들어 탈이온수 또는 스팀 응축물을 단계 b)에서 세척액으로서 사용할 수 있다. 물은 또한 용해된 염을 함유할 수 있다. 바람직하게는, 플랜트에서 얻어진 수성 스트림을 단계 b)의 수행을 위해 재순환시킨다.
- [0039] 이어서, 이러한 방식으로 얻어진 유기 상을 단계 c)에서, 염기, 바람직하게는 수산화나트륨, 탄산나트륨 및 중탄산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 염기의 수용액으로, 바람직하게는 1 내지 2회, 특히 바람직하게는 1회 알칼리 세척(들)으로 세척하고, 이어서 이를 (수회 세척의 경우에 각각의 개별 세척 후) 상 분리에 의해 알칼리 세척수로부터 분리한다. 염기 수용액으로서 수산화나트륨 용액이 바람직하게 사용된다. 하기에 수산화나트륨 용액에 의한 알칼리 세척이 기재되어 있으며; 필요에 따라 다른 염기가 사용되는 경우에 적절한 변형을 수행하는 것은 통상의 기술자에게 용이한 사안이다.
- [0040] 바람직하게는, 사용되는 수산화나트륨 용액은 9.0 내지 14의 pH (20°C에서 측정)를 갖는다. 수산화나트륨 용액 대 유기 상 (실질적으로 니트로벤젠)의 중량비는 단계 a)에서 사용되는 과량의 벤젠에 따라 달라지며, 바람직하게는 1 : 80 내지 1 : 500이다. 사용되는 수산화나트륨 용액의 pH 및 유기 상에 대한 그의 중량비는, 산 불순물 (예를 들어 부산물로서 형성된 니트로페놀 및 단계 b)에서 완전히 제거되지 않은 산 잔류물)이 단계 c)에서 거의 내지 완전히, 바람직하게는 완전히 중화되도록 확립된다.
- [0041] 임의적인 단계 d)에서, 단계 c)로부터의 알칼리 폐수 중에 여전히 존재하는 용해되지 않은 벤젠 및/또는 니트로벤젠을 분리한다. 이어서, 바람직하게는 이러한 방식으로 분리된 벤젠 및/또는 니트로벤젠을 니트로화 공정에, 특히 바람직하게는 조 니트로벤젠으로 다시 공급한다. 이와 관련하여, 용해되지 않은 형태로 존재하는 니트로벤젠의 분리는 세퍼레이터, 침강 탱크 또는 다른 상 분리 장치에 의해 수행될 수 있다. 침강 탱크가 바람직하

게 사용된다. 바람직하게는, 100 ppm 내지 1,000 ppm 농도의 벤젠 및 1,200 ppm 내지 3,000 ppm 농도의 니트로벤젠을 포함하는 알칼리 폐수가 단계 d)에서 얻어진다. 단계 d)를 수행하는 것이 바람직하다.

[0042] 이어서, 임의로, 단계 e)에서 스트리핑에 의해 벤젠 및 적절한 경우에 잔류 니트로벤젠을 단계 c)로부터 및 단계 d)의 수행 여부에 따라 단계 d)로부터 얻어진 알칼리 폐수로부터 제거할 수 있다. 이와 관련하여 스트리핑은 바람직하게는 스트리핑 칼럼에서, 스팀을 사용하여 오버헤드에서 잔류량의 벤젠 및 니트로벤젠을 스트리핑함으로써 수행된다. 이어서, 벤젠 및 니트로벤젠을 포함하는 얻어진 증기를 바람직하게는 단계 c)에서의 알칼리 세척으로 재순환시킨다. 스트리핑 칼럼의 고장은, 예를 들어 중복 안전 장비에 의해 모니터링될 수 있다. 바람직하게는, 여전히 단지 10 ppm 이하의 농도의 벤젠 및 10 ppm 이하의 농도의 니트로벤젠을 포함하는 알칼리 폐수가 단계 e)에서 얻어진다.

[0043] 단계 f) (i) (TPD)에서, 단계 c), d) 및 e)로부터 얻어지며 니트로-히드록시방향족 화합물의 유기 염이 여전히 로딩된 알칼리 폐수를, 산소를 배제시키며, 대기압에 대해 증가된 압력 하에, 바람직하게는 50 bar 내지 350 bar, 특히 바람직하게는 50 bar 내지 200 bar, 매우 특히 바람직하게는 70 bar 내지 130 bar의 절대 압력 하에, 150°C 내지 500°C, 바람직하게는 250°C 내지 350°C, 특히 바람직하게는 270°C 내지 290°C의 온도로 가열한다. 또한, 알칼리 폐수를 불활성 기체 분위기 하에 또는 예를 들어 0.1 bar 내지 100 bar의 불활성 기체 도입 압력 하에 가열하는 것이 또한 가능하다. 적합한 불활성 기체는, 예를 들어 질소 및/또는 아르곤이다. 온도 및 적절한 경우에 불활성 기체 도입 압력에 따라, 상기 언급된 압력은 바람직하게는 폐수의 가열 동안 확립된다. 이와 관련하여, 알칼리 폐수의 가열 및 유기 구성성분, 예컨대 벤젠, 니트로벤젠 및 니트로히드록시방향족 화합물의 열 압력 분해는 통상적으로 5분 내지 120분, 바람직하게는 15분 내지 30분 동안 수행된다. 이어서, 바람직하게는, 알칼리 폐수를, 60°C 내지 100°C의 온도를 갖는 TPD가 남도록 냉각시킨다.

[0044] 단계 d), e) 및 f) (i)은 관련 기술분야의 기술 수준에 따라, 바람직하게는 EP 1 593 654 A1의 개시내용에 따라 수행될 수 있다.

[0045] 단계 f) (ii)에서, f) (i)에서 얻어진 폐수에, 염기, 바람직하게는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화루비듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 염기의 수용액, 특히 바람직하게는 수산화나트륨 수용액을 첨가하여, 바람직하게는 12 이상, 바람직하게는 12 내지 13의 pH가 확립되도록 한다. 이로써, 단계 f) (i)에서 얻어진 폐수 중에 존재하는 탄산염이 폐수 중에, 사실상 바람직하게는 > 99.999%의 정도로 유지되며 이산화탄소가 형성되지 않는 것이 보장된다. 본 발명에 따른 방법은, 단계 f) (ii)에서 얻어진 폐수 중 이산화탄소 함량을, 단계 f) (ii)에서 얻어진 폐수의 총 중량을 기준으로 하여 < 10 ppm으로 제한하는 것을 가능하게 한다. 단계 f) (ii)에서의 높은 pH로 인해, 암모니아가 탄산암모늄으로부터 유리된다. 탄산암모늄과 달리, 암모니아는 스트리핑에 의해 용이하게 제거될 수 있다.

[0046] 단계 f) (iii)에서, f) (ii)에서 얻어진 폐수를 최종적으로 스트리핑함으로써 추가로 정제하고, 이어서 불순물이 로딩된 스트리핑 가스 스트림을 10°C 내지 60°C, 바람직하게는 20°C 내지 50°C, 특히 바람직하게는 25°C 내지 45°C, 매우 특히 바람직하게는 30°C 내지 40°C의 온도로 냉각시킨다. 여전히 존재하는 암모니아 및 유기 구성성분이 이러한 절차에 의해 제거된다. 바람직하게는, 본 발명과 관련하여 스트리핑은 스트리핑 칼럼에서 역류로 수행되고, 사용되는 스트리핑 가스 (바람직하게는 스팀) 및 스트리핑된 휘발성 구성성분의 가스 스트림은 바람직하게는 스트리핑 칼럼의 헤드에서 방출되고 (증기), 스트리핑된 폐수는 바람직하게는 스트리핑 칼럼의 저부에서 제거된다. 스트리핑 칼럼의 헤드에서 제거되는 가스 스트림 (증기)을 응축기에서 10°C 내지 60°C, 바람직하게는 20°C 내지 50°C, 특히 바람직하게는 25°C 내지 45°C, 매우 특히 바람직하게는 30°C 내지 40°C의 온도로 냉각시키고, 이어서 이러한 방식으로 형성된 액체 스트림을 상 분리 장치로 이동시켜, 이로부터 분리된 유기 성분을 퍼징한다. 유기 성분을 거의 함유하지 않는 이러한 방식으로 얻어진 스트림 (바람직한 실시양태에서는 스트리핑 가스로서의 스팀, 소위 수증기 포함)을 바람직하게는 부분적으로 내지 완전히 스트리핑 칼럼의 헤드로 되돌린다. 유기 성분을 거의 함유하지 않는 스트림의 나머지 부분을 바람직하게는 직접 (추가적 중간 정제 단계 없이) 폐수 처리, 바람직하게는 생물학적 처리 플랜트에 공급한다. 스트리핑 칼럼은 바람직하게는 기체 및 액체 상의 집중적 물질 이동을 위한 여러 배플 (예를 들어, 패킹 층, 구조화 패킹 또는 물질 이동 트레이)을 갖는 관형 장치이다. 적절한 방법 및 칼럼은 통상의 기술자에게 공지되어 있고, 예를 들어 문헌 [W. Meier, Sulzer, Kolonnen fuer Rektifikation und Absorption, in: Technische Rundschau Sulzer, 2 (1979), page 49 to 61]에 기재되어 있다. 바람직하게는, 단계 f) (iii)에 따른 스트리핑은 0.1 bar 내지 5 bar, 특히 바람직하게는 0.5 bar 내지 2 bar의 절대 압력 하에, 바람직하게는 40°C 내지 160°C, 특히 바람직하게는 80°C 내지 120°C의 온도에서 수행된다.

- [0047] 단계 f) (iii)에서 스트리핑된 암모니아를, 스트리핑 칼럼의 헤드에서 버블링시킴으로써 불활성 기체, 바람직하게는 질소에 의해 폐기 가스 시스템으로 유도하고, 기술적 배출 공기 오염제거에 공급할 수 있다.
- [0048] 최신 기술에 따라, 통상의 기술자는, 탄산암모늄의 침전 문제를 피하기 위해 TPD 후의 모든 단계에서 온도를 60 °C 초과로 항상 유지한다. 그 결과로, 그럼에도 불구하고, 유기 물질이 승온에서 물 중에 더 잘 용해되고, 결과적으로 증가된 수준의 유기 구성성분이 생물학적 처리 플랜트로 보내지는 폐수 중에서 확립되기 때문에, 상 분리 장치 내 스트리퍼의 헤드에서의 유기 물질의 분리 가능성이 손상된다.
- [0049] 본 발명에 따른 방법은 선행 기술에서 발견되지 않은 많은 특징을 특징으로 한다. 따라서, 알칼리 폐수의 본 발명에 따른 후처리에서는, TPD 후 염기를 첨가하며 따라서 매우 높은 pH를 보장한 후에, 이산화탄소가 수성 상 중에서 탄산염으로서 유지된다. 따라서, 스트리핑에서의 추가의 후처리 단계에서, 예를 들어 스트리핑 칼럼의 배기 가스 시스템에서의 폐색을 초래할 수 있는 어떠한 탄산암모늄도, 이산화탄소와 암모니아의 반응에 의해 형성되지 않을 수 있다. 또한, 문제가 되는 탄산암모늄을 형성하지 않으면서, 스트리핑 칼럼의 헤드에서의 증기를 냉각시킬 수 있다. 유기 상과, 암모니아를 포함하는 수성 상 사이의 보다 우수한 상 분리가 스트리핑 칼럼의 상 분리 장치에서 달성된다.
- [0050] 본 발명에 따라 정제된 폐수 (즉, 바람직한 실시양태에서는 스트리핑 칼럼의 저부로부터 제거되는, 단계 (iii)에서 스트리핑된 폐수)는 직접, 즉 추가의 중간 정제 단계 없이, 폐수 처리, 바람직하게는 생물학적 처리 플랜트로 보내질 수 있다.
- [0051] **실시예**
- [0052] **측정 방법**
- [0053] 유기 성분의 함량: 기체 크로마토그래피 (GC), 면적%가 언급됨.
- [0054] 암모늄 이온 함량: DIN 38406에 따른 광도계 측정; ppm 단위의 중량 함량이 언급됨.
- [0055] **니트로벤젠 제조의 일반적 조건**
- [0056] 니트로벤젠을 EP 2 168 942 A1에 기재된 바와 같은 단일 방법으로 제조하였다. 이러한 절차에서 최종 알칼리 세척에서 얻어진 폐수를 하기 실시예에서 사용하였다.
- [0057] **실시예 1 (비교예 - 높은 응축 온도, TPD 후 염기를 첨가하지 않음):**
- [0058] 알칼리 세척으로부터의 폐수를 침강 탱크로 전달하고, 여기서 용해되지 않은 벤젠 및 니트로벤젠을 분리하였다. 2,293 ppm의 니트로벤젠, 212 ppm의 벤젠 및 16,244 ppm의 니트로페놀의 함량 및 13.4의 pH (니트로페놀의 함량에 비해 2% NaOH 과량)를 갖는 폐수를 3.5 톤/시간으로 이로부터 TPD로 전달하고, 20 min의 체류 시간, 290°C의 온도 및 90 bar의 절대 압력으로 처리하였다. 이어서, TPD 후, 형성된 폐수를 88°C로 냉각시켰다. 이러한 폐수는 10.3의 pH (0.1% NaOH, 폐수를 기준으로 함) 및 매우 높은 함량의 유리 암모니아 (2,300 ppm) 및 탄산염 (1.58%)을 가졌다. 이어서, 이러한 폐수를 직접적 스트림에 의해 스트리핑하였다. 실질적으로 물, 암모니아, 이산화탄소 및 유기물을 포함하는 스트림이 3.9 톤/시간으로 스트리퍼 칼럼에서 1.02 bar의 절대 압력 하에 스트리핑 칼럼의 저부에서 얻어졌다. 스트리핑 칼럼의 헤드 생성물을 응축시키고, 65°C로 냉각시켰다. 유기 물질의 퍼지 스트림을 응축물로부터 퍼지하였다. 유기 물질이 고갈된 수성 응축물 스트림을 0.25 톤/시간으로 스트리핑 칼럼으로 환류로서 재순환시켰다. 생물학적 처리 플랜트로 보내진, 얻어진 폐수 (스트리핑 칼럼의 저부 스트림) 중 TOC (총 유기 탄소)로서 측정된 유기 물질의 함량은 5,945 ppm이었다. 이러한 폐수 중 암모늄의 함량은 182 ppm이었다.
- [0059] **실시예 2 (비교예 - 낮은 응축 온도, TPD 후 염기를 첨가하지 않음):**
- [0060] 실시예 2는 실시예 1과 같이 수행하되, 차이점은 스트리핑 칼럼의 헤드 생성물을 응축시키고, 35°C로 냉각시키는 것이었다. 생물학적 처리 플랜트로 보내진, 얻어진 폐수 중 유기 물질의 함량은 5,661 ppm이었다. 스트리핑 칼럼의 배기 가스 시스템에서의 폐색을 갖는 심각한 문제가 존재하였고, 이는 배기 가스 시스템의 밸브 상의, 또한 배관 내의 탄산암모늄의 침착에 기인하는 것이었다. 이러한 폐수 중 암모늄의 함량은 212 ppm이었다.
- [0061] **실시예 3 (비교예 - 높은 응축 온도, TPD 후 염기 첨가):**
- [0062] 실시예 3은 TPD의 공정 단계까지 (이를 포함함) 실시예 1과 같이 수행하였다. 88°C로 냉각된 TPD로부터의 폐수

에 30% 농도의 수산화나트륨 용액 (100 l/h)을 첨가하였다. 그 후 pH는 12.5였다. 그 후, 폐수를 직접적 스팀으로 스트리핑하였다. 실질적으로 물, 암모니아, 이산화탄소 및 유기물을 포함하는 스트림이 4.0 톤/시간으로 1.02 bar의 절대 압력 하에 스트리핑 칼럼의 저부에서 얻어졌다. 탑정 생성물을 응축시키고, 65℃로 냉각시켰다. 유기물의 퍼지 스트림을 응축물로부터 퍼징하였다. 유기물이 고갈된 수성 응축물 스트림을 0.25 톤/시간으로 스트리핑 칼럼으로 환류로서 재순환시켰다. 생물학적 처리 플랜트로 보내진, 폐수 중 유기물의 함량은 5,894 ppm이었다. 암모늄의 함량은 91 ppm 미만이었다.

[0063] **실시예 4 (본 발명에 따름 - 낮은 응축 온도, TPD 후 염기 첨가)**

[0064] 실시예 4는 실시예 3과 같이 수행하되, 차이점은 스트리핑 칼럼의 헤드 생성물을 응축시키고, 35℃로 냉각시키는 것이었다. 생물학적 처리 플랜트로 보내진, 얻어진 폐수 중 유기물의 함량은 4,726 ppm이었다. 폐수 중 암모늄의 함량은 87 ppm 미만이었다. 스트리핑 칼럼의 배기 가스 영역에서의 침착물을 갖는 문제가 전혀 없었다.

[0065] 실시예는, 염기의 첨가 (단계 (ii)) 및 낮은 응축 온도 (단계 (iii))를 갖는 본 발명에 따른 절차만이 5,000 ppm 미만의 낮은 유기물 함량 및 90 ppm 미만의 낮은 암모늄 함량을 제공한다는 것을 보여준다.