

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

30. Januar 2014 (30.01.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/016289 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 201/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/065502

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. Juli 2013 (23.07.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

12178160.3 27. Juli 2012 (27.07.2012) EP

(71) Anmelder: BAYER MATERIALSCIENCE AG
[DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: KNAUF, Thomas; Balgheimer Str.89, 41542
Dormagen (DE). RACOES, Alexandre; Ulmenstr.21,
47805 Krefeld (DE). DOHMEN, Wolfgang; Adlerstr.19,
47229 Duisburg (DE). MAIRATA, Antoni;
Schanzenstrasse 78, 40549 Düsseldorf (DE).

(74) Anwalt: BIP PATENTS; c/o Bayer Intellectual Property
GmbH, Creative Campus Monheim, Alfred-Nobel-Str. 10,
40789 Monheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NITROBENZENE BY ADIABATIC NITRIDING

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NITROBENZOL DURCH ADIABATE NITRIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to an adiabatic process for producing nitrobenzene by nitrating benzene with sulphuric acid mixtures and nitric acid mixtures using a stoichiometric excess of benzene and reusing non-reacted benzene, the content of the aliphatic organic compounds in the feed benzene being limited, by the targeted evacuation of aliphatic organic compounds to at least one step in the process, to a content of less than 1.5 mass-%, in relation to the total amount of feed benzene.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein adiabates Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol durch Nitrierung von Benzol mit Mischungen aus Schwefel- und Salpetersäure unter Einsatz eines stöchiometrischen Überschusses an Benzol unter Wiederverwendung nicht umgesetzten Benzols, bei dem der Gehalt an aliphatischen organischen Verbindungen im Einsatzbenzol durch gezielte Ausschleusung aliphatischer organischer Verbindungen an mindestens einer Stelle des Prozesses auf einen Gehalt von kleiner als 1,5 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Einsatzbenzols, beschränkt wird.



WO 2014/016289 A1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NITROBENZOL DURCH ADIABATE NITRIERUNG

Gegenstand der Erfindung ist ein adiabates Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol durch Nitrierung von Benzol mit Mischungen aus Schwefel- und Salpetersäure unter Einsatz eines stöchiometrischen Überschusses an Benzol unter Wiederverwendung nicht umgesetzten Benzols, bei dem der Gehalt an aliphatischen organischen Verbindungen im Einsatzbenzol durch gezielte Ausschleusung aliphatischer organischer Verbindungen an mindestens einer Stelle des Prozesses auf einen Gehalt von kleiner als 1,5 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Einsatzbenzols, beschränkt wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol durch adiabate Nitrierung von Benzol durch ein Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure (sog. Mischsäure). Ein solches Verfahren wurde erstmals in US 2,256,999 beansprucht und ist in moderneren Ausführungsformen in US 4,091,042, US 5,313,009 und US 5,763,697 beschrieben.

Den beschriebenen adiabaten Verfahren ist gemein, dass die Ausgangsstoffe Benzol und Salpetersäure in einem großen Überschuss an Schwefelsäure zur Reaktion gebracht werden, welche die frei werdende Reaktionswärme und das bei der Reaktion gebildete Wasser aufnimmt.

Die Reaktionsführung erfolgt im Allgemeinen so, dass die Salpetersäure und Schwefelsäure zur sogenannten Nitriersäure (auch Mischsäure genannt) vereint werden. Benzol wird in diese Nitriersäure hinein dosiert. Die Reaktionsprodukte sind im Wesentlichen Wasser und Nitrobenzol. In der Nitrierreaktion wird Benzol bezogen auf die molare Salpetersäuremenge mindestens in stöchiometrischer Menge, aber bevorzugt in 2%igem bis 10%igem Überschuss eingesetzt. Das in den Reaktionsapparaten gebildete und im Phasentrennapparat von der Säurephase abgetrennte Rohnitrobenzol wird gemäß dem Stand der Technik einer Wäsche und einer destillativen Aufarbeitung unterzogen, wie beispielsweise in EP 1 816 117 B1 (Seite 2, Zeile 26 bis 42), US 4,091,042 (siehe oben) oder US 5,763,697 (siehe oben) beschrieben. Charakteristisch für diese Aufarbeitung ist, dass nicht umgesetztes überschüssiges Benzol nach der Wäsche von Nitrobenzol in einer abschließenden Destillation abgetrennt wird und als Rückbenzol, das auch niedrig siedende, nicht-aromatische organische Verbindungen (sog. Leichtsieder) enthält (siehe DE 10 2009 005 324 A1), wieder in der Nitrierreaktion eingesetzt wird. Die Behandlung des Abgases aus der adiabaten Nitrierreaktion wird in EP 0 976 718 B1 beschrieben. Das Abgas aus Säurekreislauf und fertigem Rohnitrobenzol wird abgezogen, vereint und über einen NO_x-Absorber geschickt, um verdünnte Salpetersäure zurückzugewinnen, die in die Reaktion zurückgefahren wird. Die als Kreislaufsäure bezeichnete Schwefelsäure wird in einem Blitzverdampfer aufkonzentriert und weitestgehend von Organika befreit.

Es verbleiben hochsiedende Organika wie z. B. Nitrobenzol, Dinitrobenzol und Nitrophenole in Spuren in der Kreislaufsäure und werden somit auch zur Reaktion zurückgefahren.

Die Güte eines adiabaten Verfahrens zur Nitrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe ist einerseits definiert durch den Gehalt des Produktes an unerwünschten Nebenprodukten der Reaktion, die durch
5 mehrfache Nitrierung oder Oxidation des aromatischen Kohlenwasserstoffes oder des Nitroaromaten gebildet werden. Das Bestreben bei der Herstellung von Nitrobenzol ist es, den Gehalt an Dinitrobenzol und an Nitrophenolen, insbesondere des als brisant einzustufenden Trinitrophenols (Pikrinsäure), zu minimieren.

Andererseits ist die Güte eines adiabaten Verfahrens dadurch definiert, Nitrobenzol mit möglichst
10 geringem Einsatz an Energie herzustellen. Dies wird unter anderem dadurch gewährleistet, dass die adiabate Wärme der Reaktion zur Aufkonzentrierung der Schwefelsäure genutzt wird, oder dass der in der Reaktion benötigte stöchiometrische Benzolüberschuss in Bezug auf Salpetersäure möglichst gering gehalten wird, um die Wäschen des Rohnitrobenzols und die abschließende Destillation desselbigen energetisch nicht unnötig zu belasten.

Um Nitrobenzol mit besonders hohen Selektivitäten zu erhalten, wurde die Art der zu verwendenden
15 Mischsäure detailliert festgelegt (EP 0 373 966 B1, EP 0 436 443 B1 und EP 0 771 783 B1), sowie darauf hingewiesen, dass der Gehalt an Nebenprodukten durch die Höhe der Maximaltemperatur bestimmt wird (EP 0 436 443 B1, Spalte 15, Z. 22 bis 25). Auch ist bekannt, dass ein hoher Anfangsumsatz vorteilhaft ist für eine hohe Selektivität und dass diese dann erreicht wird, wenn zu
20 Beginn der Reaktion eine optimale Durchmischung herbeigeführt wird (EP 0 771 783 B1, Absatz [0012 bis 0014]).

Zu hervorragenden Selektivitäten gelangt man, wenn die Reaktionsstarttemperatur sehr niedrig gewählt wird (WO2010/051616 A1), was aber gleichbedeutend mit einer mehrfach verlängerten Reaktionszeit ist. Eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute ist für die industrielle Anwendung eines Verfahrens
25 von Vorteil, da dadurch kompakte Reaktionseinrichtungen gebaut werden können, die sich durch ein geringes Investitionsvolumen pro Kapazität auszeichnen. Daher ist diese Vorgehensweise kontraproduktiv.

Bezüglich der Qualität des Einsatzstoffes Benzol auf die adiabate Herstellung von Nitrobenzol beschreibt EP 2 246 320 A1, dass handelsübliches Benzol je nach Quelle mehr oder weniger stark
30 verunreinigt sein kann. Typische Verunreinigungen sind andere Aromaten, insbesondere Toluol und Xylol, die in Benzol gängiger Reinheit bis zu jeweils 0,05 Massen-% enthalten sein können. Andere für Benzol typische Verunreinigungen sind nichtaromatische organische Verbindungen, die in Summe bis zu 0,07 Massen-% ausmachen können. Insbesondere sind hier Cyclohexan (bis zu 0,03 Massen-%) und Methyleyclohexan (bis zu 0,02 Massen-%) genannt. Die vorstehend beschriebenen

Verunreinigungen stören die nachfolgenden Schritte in der MDI-Prozesskette (MDI = Di- und Polyisocyanate der Diphenylmethanreihe) in den genannten Konzentrationen entweder überhaupt nicht oder nur geringfügig, beispielsweise durch eine minimale Erschwerung der Abwasser- und Abluftaufbereitung im Nitrobenzolverfahren durch nichtaromatische Organika im Benzol. Eine aufwändige Reinigung des Benzols für den Einsatz in der MDI-Prozesskette wird daher für

5 unverhältnismäßig erachtet und kann unterbleiben. In EP 2 246 320 A1 wird nicht auf die nichtaromatischen organischen Verbindungen im nach erfolgter Reaktion vom Rohprodukt abgetrennten und in die Nitrierung zurückgeführten Benzol (sog. „Rückbenzol“) eingegangen.

DE 10 2009 005 324 A1 offenbart, dass technisches Benzol üblicherweise einen Anteil von

10 leichtsiedenden nichtaromatischen organischen Verbindungen (Leichtsieder) von 0,01 % bis 0,5 % hat. In den gängigen Verfahren der Benzolnitrierung wird jedoch nicht technisches Benzol als solches eingesetzt, sondern eine Mischung aus Rückbenzol und technischem Benzol, sodass der Gehalt an Leichtsiedern im tatsächlich eingesetzten Benzol beträchtlich höher sein kann als in handelsüblichem technischem Benzol. DE 10 2009 005 324 A1 offenbart beispielhaft einen Wert von 5 % (Abschnitt

15 [0007]). Gemäß der Lehre dieser Schrift ist ein solch hoher Leichtsiederanteil in der eigentlichen Nitrierung noch nicht nachteilig. DE 10 2009 005 324 A1 geht nur auf Probleme bei der sich anschließenden Phasentrennung ein (Abschnitt [0008]). Zur Lösung dieser Probleme wird ein spezielles Phasentrennverfahren unter Einsatz eines Druckhalte-Syphons vorgeschlagen.

EP 2 155 655 B1 geht nur auf aromatische Verunreinigungen (Alkyl-substituierte Aromaten) im

20 Benzol ein.

DE-AS-1 129 466 beschreibt ein Verfahren zum Mononitrieren von technischem Benzol, Xylol und Toluol, die die üblichen Gehalte an aliphatischen Kohlenwasserstoffen aufweisen, bei dem der in der Destillation des Nitroaromaten anfallende Vorlauf an nicht umgesetztem Aromaten, der reich an aliphatischen Verunreinigungen ist, mit frischem Aromaten vermischt, der Nitrierung zugeführt und

25 der erneut anfallende Vorlauf beliebig oft im Kreis geführt wird. (Im Falle von Benzol als Ausgangsstoff entspricht der Aromatenvorlauf dieser Schrift dem oben erwähnten Rückbenzol.) Der Fachmann entnimmt dieser Schrift mithin die technische Lehre, dass ein erhöhter Anteil an aliphatischen Verunreinigungen im einzusetzenden Aromaten die Nitrierung nicht stört.

EP 0 976 718 A2 offenbart ein Verfahren bei dem das Abgas in einem NO_x-Absorber behandelt und dann verbrannt wird. Die dadurch entstehenden Benzolverluste und die auf diesem Wege ausgeschleusten Leichtsieder werden nicht angesprochen.

30

Den beschriebenen Verfahren des Standes der Technik gelingt es zwar, ein Nitrobenzol herzustellen, das einen geringen Gehalt an Nebenprodukten aufweist, also nur von etwa 100 ppm bis 300 ppm an Dinitrobenzol und 1500 ppm bis 2500 ppm an Nitrophenolen enthält, wobei Pikrinsäure einen Anteil

von 10 Massen-% bis 50 Massen-% der Nitrophenole annehmen kann. Die Verfahren zeichnen sich auch durch eine hohe Raum-/Zeitausbeute aus.

Neben der Reinheit des Rohnitrobenzols ist von entscheidender Bedeutung für die industrielle Produktion, dass die Herstellung des Nitroaromaten in möglichst kompakten Reaktionseinrichtungen unter energetisch günstigen Bedingungen (wie geringem Benzolüberschuss) durchgeführt werden kann. Ebenfalls wünschenswert sind möglichst günstige Rohstoffe, die jedoch gegebenenfalls unerwünschte Nebenkomponenten enthalten.

Verunreinigungen im frisch zugeführten Benzol und/oder im Rückbenzol erniedrigen die insgesamt verfügbare Konzentration an Benzol. Hierdurch wird die Reaktion verlangsamt. Die verringerte Benzolkonzentration kann zur Folge haben, dass eine zu große Menge an Salpetersäure eingesetzt wird. Dies wiederum erhöht die Menge an unerwünschten mehrfach nitrierten Produkten und NO_x-Gasen. Letzteres hat die Bildung weiterer Nebenprodukte zur Folge. In diesem Sinne kritische Verunreinigungen sind insbesondere aliphatische organische Verbindungen (Leichtsieder, siehe oben). Diese können während der Reaktion gemeinsam mit NO_x-Gasen ausgasen und dadurch weitere Nachteile hervorrufen wie bspw. eine schlechtere Durchmischung der Reaktanden und ein reduziertes Reaktionsvolumen. Es bestand daher ein Bedarf an einer Methode den Gehalt an aliphatischen organischen Verbindungen im tatsächlich eingesetzten Benzol eines adiabaten Nitrierprozesses zu minimieren oder im Idealfall ganz zu verhindern.

Dem vorstehend Gesagten Rechnung tragend befasst sich die vorliegende Erfindung damit, den negativen Einfluss aliphatischer organischer Verbindungen zu minimieren. Zu diesem Zweck wurden zwei grundsätzliche Varianten entwickelt:

In der **ersten Variante** ist ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein kontinuierlich betriebenes adiabates Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol durch Nitrierung von Benzol in einer Nitrieranlage, bei dem

- a) ein Benzol-haltiger Strom (a.1), der mindestens 90 Massen-%, bevorzugt mindestens 95 Massen-%, und besonders bevorzugt mindestens 99 Massen-% Benzol, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse von (a.1), umfasst, in einem Reaktor mit einem Gemisch aus Schwefelsäure (a.2) und Salpetersäure (a.3) unter adiabaten Bedingungen umgesetzt wird, wobei Benzol in einem stöchiometrischen Überschuss bezogen auf Salpetersäure (a.3) von bevorzugt 2,0 % bis 20 %, besonders bevorzugt von 5,0 % bis 10 % der Theorie eingesetzt wird,

- b) das in Schritt a) erhaltene Verfahrensprodukt in einem Phasentrennapparat in eine wässrige, Schwefelsäure umfassende Phase (b.1) und eine organische, Nitrobenzol umfassende Phase (b.2) getrennt wird,
- c) die in Schritt b) erhaltene wässrige Phase (b.1) durch Verdampfung von Wasser zu einer wässrigen Phase (c.1) mit gegenüber (b.1) erhöhter Schwefelsäurekonzentration aufkonzentriert wird, und wobei die Phase (c.1) teilweise bis vollständig in Schritt a) zurückgeführt und als Bestandteil von (a.2) eingesetzt wird,
- d) die in Schritt b) erhaltene organische Phase (b.2) zu Rein-Nitrobenzol (d.1) aufgearbeitet wird, bevorzugt durch Waschen mit wässrigen Medien und sich daran anschließender Rektifikation, wobei ein Benzol-haltiger Strom (d.2) gewonnen wird (das sog. „Rückbenzol“), der bevorzugt 40,0 Massen-% bis 99,9 Massen-%, besonders bevorzugt 60,0 Massen-% bis 99,9 Massen-%, ganz besonders bevorzugt 80,0 Massen-% bis 99,9 Massen-% Benzol, außerordentlich ganz besonders bevorzugt von 90,0 Massen-% bis 99,9999 Massen-% Benzol, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse von (d.2), umfasst, und der teilweise bis vollständig als Bestandteil von (a.1) in der Nitrieranlage aus Schritt a) verwendet wird,

und bei dem

aliphatische organische Verbindungen an mindestens einer Stelle gezielt so aus dem Prozess ausgeschleust werden, dass dem Reaktor nur ein solcher Benzol-haltiger Strom (a.1) zugeführt wird, der einen Gehalt an aliphatischen organischen Verbindungen von kleiner als 1,5 Massen-%, bevorzugt von kleiner als 0,50 Massen-%, besonders bevorzugt von kleiner als 0,20 Massen-%, ganz besonders bevorzugt von kleiner als 0,10 Massen-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse von (a.1), aufweist.

In der **zweiten Variante** ist ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein adiabates Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol durch Nitrierung von Benzol in zwei hintereinander geschalteten Nitrieranlagen (100, 200) mit mindestens je einem Reaktor (1, 1*), wobei

- a) im Reaktor (1) der ersten, kontinuierlich betriebenen, Nitrieranlage (100) ausschließlich Benzol (a.1.1), das einen Gehalt an aliphatischen organischen Verbindungen von kleiner als 1,5 Massen-%, bevorzugt von kleiner als 0,50 Massen-%, besonders bevorzugt von kleiner als 0,20 Massen-%, ganz besonders bevorzugt von kleiner als 0,10 Massen-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse von (a.1.1), aufweist, mit einem Gemisch aus Schwefelsäure (a.2.1) und Salpetersäure (a.3.1) unter adiabaten Bedingungen umgesetzt wird, wobei Benzol in einem stöchiometrischen Überschuss bezogen auf Salpetersäure (a.3.1) von bevorzugt 2,0 % bis 20 %, besonders bevorzugt von 5,0 % bis 10 % der Theorie, eingesetzt wird;

- b) das in Schritt a) erhaltene Verfahrensprodukt in einem Phasentrennapparat (2) in eine wässrige, Schwefelsäure umfassende Phase (b.1.1) und eine organische, Nitrobenzol umfassende Phase (b.2.1) getrennt wird,
- c) die in Schritt b) erhaltene wässrige Phase (b.1.1) durch Verdampfung von Wasser zu einer wässrigen Phase (c.1.1) mit gegenüber (b.1.1) erhöhter Schwefelsäurekonzentration aufkonzentriert wird, und wobei die Phase (c.1.1) teilweise bis vollständig in Schritt a) zurückgeführt und als Bestandteil von (a.2.1) eingesetzt wird,
- d) die in Schritt b) erhaltene organische Phase (b.2.1) zu Rein-Nitrobenzol (d.1.1) aufgearbeitet wird, wobei ein Benzol-haltiger Strom (d.2.1) gewonnen wird, der bevorzugt 40,0 Massen-% bis 99,9 Massen-%, besonders bevorzugt 60,0 Massen-% bis 99,9 Massen-%, ganz besonders bevorzugt 80,0 Massen-% bis 99,9 Massen-% Benzol, außerordentlich ganz besonders bevorzugt von 90,0 Massen-% bis 99,9999 Massen-% Benzol, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse von (d.2.1), umfasst

und bei dem der Benzol-haltige Strom (d.2.1) in der zweiten, kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen, Nitrieranlage (200) in einem Reaktor (1*) mit einem Gemisch aus Schwefelsäure (a.2.2) und Salpetersäure (a.3.2) unter adiabaten Bedingungen zu Nitrobenzol umgesetzt wird, wobei Benzol in einem stöchiometrischen Überschuss bezogen auf Salpetersäure (a.3.2) von bevorzugt 2,0 % bis 20 %, besonders bevorzugt von 5,0 % bis 10 % der Theorie, eingesetzt wird, und wobei das so gebildete Nitrobenzol anschließend zu Rein-Nitrobenzol aufgearbeitet wird.

Eine *Nitrieranlage* umfasst erfindungsgemäß mindestens einen Nitrierreaktor und mindestens einen Phasentrennapparat sowie die zu deren Betrieb erforderlichen Peripheriegeräte wie Leitungen, Pumpen, ggf. Wärmeaustauscher etc. Die für die weitere Verarbeitung der nach der Phasentrennung des Rohprodukts der Nitrierung erhaltenen organischen, Nitrobenzol umfassenden Phase und der wässrigen, Schwefelsäure umfassenden Phase erforderlichen Apparate (Verdampfungsapparat und Aufarbeitungsvorrichtungen wie Wäscher und eine Destillationskolonne) können in der Ausführungsform mit zwei hintereinander geschalteten Nitrieranlagen (100, 200) von beiden Nitrieranlagen (100, 200) gemeinsam benutzt werden (vgl. auch Fig. 2). Ist nur eine Nitrieranlage vorhanden (vgl. auch Fig. 1), sind diese Apparate natürlich auch Bestandteil derselben.

Der *auf Salpetersäure bezogene Benzolüberschuss* von 2,0 % bis 20 %, bevorzugt von 5,0 % bis 10 % der Theorie, bezieht sich auf das molare Verhältnis von Benzol und Salpetersäure. Theoretisch reagiert ein Mol Salpetersäure mit einem Mol Benzol zu einem Mol Nitrobenzol.

Aliphatische organische Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen bevorzugt Cyclohexan, Heptan, Methylcyclohexan, Bicycloheptan, Isomere des Dimethylcyclopentans,

Ethylcyclopentan, Pentan, Cyclopentan und 2-Methylhexan. Erfindungsgemäß muss der Gehalt an aliphatischen organischen Verbindungen im Benzol-haltigen Strom (a.1) (dem sog. „Einsatzbenzol“) kontrolliert werden. Zu diesem Zweck sind analytische Messungen erforderlich. Gemessen werden das Frischbenzol im Tank, das Einsatzbenzol und das Rückbenzol (d.2), und zwar bevorzugt durch Probenahme an den entsprechenden Stellen und Analyse der Proben mittels Gaschromatographie. Andere Bestimmungsmethoden (z. B. spektroskopische Methoden), ggf. auch online oder inline, können, wenn auch nicht bevorzugt, grundsätzlich ebenfalls angewandt werden. Maßgeblich für die erfindungsgemäße Obergrenze des Gehalts an organischen aliphatischen Verbindungen ist jedoch der durch Gaschromatographie ermittelte Wert. Die Analyse des Stroms (d.2) erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform, nämlich der Aufarbeitung mittels Rektifikation, am Kopf der Rektifikationskolonne.

Das Wort „*ein*“ ist im Rahmen dieser Erfindung im Zusammenhang mit zählbaren Größen nur dann als Zahlwort zu verstehen, wenn dies ausdrücklich gesagt wird. Bspw. schließt der Ausdruck „*ein Reaktor*“ die Möglichkeit des Vorhandenseins mehrerer (in Reihe ~~seriell~~ oder parallel geschalteter) Reaktoren innerhalb einer Nitrieranlage nicht aus.

Erfindungswesentlich ist nun, dass der Gehalt an aliphatischen organischen Verbindungen im Benzol-haltigen Strom (a.1) bzw. (a.1.1) (dem sog. „Einsatzbenzol“ der Nitrieranlage bzw. der ersten von zwei hintereinander geschalteten Nitrieranlagen) den zuvor genannten Konzentrationen entspricht. Dieses Ziel wird in beiden Varianten letztlich durch gezielte Ausschleusung der aliphatischen organischen Verbindungen an mindestens einer Stelle des Prozesses erreicht.

In der ersten Variante der vorliegenden Erfindung erfolgt diese Ausschleusung, die kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden kann, derart, dass der in Schritt a) derselben Nitrieranlage zurückgeführte Benzol-haltige Strom (d.2) eine solche Konzentration an aliphatischen organischen Verbindungen aufweist, dass das Einsatzbenzol (a.1) den erfindungsgemäßen Anforderungen genügt. Details zur Ausgestaltung der gezielten Ausschleusung werden weiter unten beschrieben.

In der zweiten Variante der vorliegenden Erfindung verbleiben die aliphatischen organischen Verbindungen überwiegend bis vollständig im Benzol-haltigen Strom (d.2.1) der ersten Nitrieranlage (100) und werden mit diesem aus der ersten Nitrieranlage (100) ausgeschleust. Dieser Benzol-haltige Strom (d.2.1) dient als – bevorzugt einziger – Bestandteil des Einsatzbenzols (a.1.2) der zweiten Nitrieranlage (200). Da in der zweiten Nitrieranlage (200) im Wesentlichen nur das Überschussbenzol der ersten Nitrieranlage (100) verarbeitet wird, fällt diese wesentlich kleiner aus als die erste Nitrieranlage (100). Hier fallen die Nachteile eines ggf. erhöhten Gehalts an aliphatischen organischen Verbindungen im Einsatzbenzol weit weniger ins Gewicht. Diese Vorgehensweise erlaubt es, als Einsatzbenzol (a.1.1) der ersten Nitrieranlage (100) ausschließlich (d. h., ohne Beimischungen rezyklierten „Rückbenzols“) kommerziell erhältliches Benzol zu verwenden (sofern dieses den

erfindungsgemäßen Anforderungen im Hinblick auf den maximalen Gehalt an aliphatischen organischen Verbindungen genügt, was jedoch in der Regel der Fall ist); eine Vorgehensweise, die bei den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren unwirtschaftlich wäre.

- 5 Nachstehend werden für beide Varianten Ausführungsformen näher beschrieben. Verschiedene Ausführungsformen sind dabei beliebig miteinander kombinierbar, solange sich für den Fachmann aus dem Kontext nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

Erste Variante:

- 10 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die gezielte Ausschleusung der aliphatischen organischen Verbindungen in Schritt b). Zu diesem Zweck wird die Phasentrennung in Schritt b) unter solchen Bedingungen durchgeführt, dass die aliphatischen organischen Verbindungen überwiegend in der Gasphase des eingesetzten Phasentrennapparates verbleiben und mit dieser ausgeschleust werden. Der relativ zum Atmosphärendruck in der Gasphase des Phasentrennapparats gemessene Druck („Überdruck“) wird daher bevorzugt auf einen Wert von 20 mbar bis 200 mbar, 15 ganz bevorzugt von 30 mbar bis 100 mbar eingestellt, und die Temperatur im Phasentrennapparat wird bevorzugt auf einen Wert von 100 °C bis 140 °C, besonders bevorzugt von 120 °C bis 140 °C, eingestellt. Diese Gasphase (nachfolgend Leichtsiederstrom) wird dann über eine an den Gasraum des Phasentrennapparats angeschlossene Abgasleitung aus dem Prozess ausgeschleust und weiter behandelt. Insbesondere aufgrund der Möglichkeit der Anwesenheit von nitrosen Gasen (Stickoxiden) 20 neben den aliphatischen organischen Verbindungen ist es bevorzugt, ein Inertgas, bevorzugt Stickstoff, in den Phasentrennapparat einzuspeisen, um dadurch die gasförmigen Stickoxide effektiv mit dem Leichtsiederstrom ausschleusen zu können. Gegenstand der Erfindung ist daher insbesondere auch ein Verfahren, bei dem zur Unterstützung der Ausschleusung der aliphatischen organischen Verbindungen und ggf. Stickoxiden ein Inertgas in den Phasentrennapparat eingespeist wird, mit dem zusammen 25 aliphatische organische Verbindungen und ggf. Stickoxide über eine an den Gasraum des Phasentrennapparats angeschlossene Abgasleitung ausgeschleust werden.

- Die Art der Weiterbehandlung des Leichtsiederstroms ist abhängig von seiner Zusammensetzung, d. h., insbesondere vom Anteil des mitgerissenen Benzols. Bei geringem Benzolgehalt wird der Leichtsiederstrom bevorzugt verbrannt. Ist der Benzolgehalt des Leichtsiederstroms hinreichend hoch, 30 kann jedoch eine Wiedergewinnung oder Nutzbarmachung des darin enthaltenen Benzols wirtschaftlich sinnvoller sein. Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem ausgeschleuste aliphatische organische Verbindungen teilweise bis vollständig zur Rückgewinnung von mit den aliphatischen organischen Verbindungen gemeinsam ausgeschleustem Benzol destillativ aufgearbeitet werden. Der abgetrennte Leichtsiederstrom wird zu diesem Zweck

bevorzugt durch ein- oder mehrstufige Kondensation verflüssigt und einem Phasentrennapparat zugeführt, um gleichfalls kondensiertes Wasser abzutrennen. Bevorzugt werden die aliphatischen organischen Verbindungen aus der so erhaltenen organischen Phase abdestilliert, wobei Benzol als Sumpfstrom der Destillation gewonnen wird. Das zurückgewonnene Benzol wird bevorzugt dem Strom (a.1) zugeschlagen. Diese Vorgehensweise ist dann bevorzugt, wenn der Benzol-Gehalt im Leichtsiederstrom größer als 50,0 Massen-%, bevorzugt größer als 70,0 Massen-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Leichtsiederstroms, ist. Die abgetrennten aliphatischen organischen Verbindungen werden bevorzugt verbrannt oder der petrochemischen Industrie wieder zur Verfügung gestellt. Diese Variante hat den Vorteil, dass die abgetrennten aliphatischen organischen Verbindungen die Aufarbeitung in Schritt d) nicht durchlaufen. Insbesondere kann es in der bevorzugten Aufarbeitungsvariante durch Waschen mit wässrigen Medien und anschließender Rektifikation bei Vorhandensein von zu großen Mengen an aliphatischen organischen Verbindungen zu Phasentrennproblemen kommen, und zwar insbesondere in der Phasentrennung der sog. „neutralen Wäsche“ (siehe unten bei „Schritt d(iii)“ für Details). So wurde beobachtet, dass bei zu hohem Gehalt an aliphatischen organischen Verbindungen die Phasentrennzeit stark ansteigt.

In einer weiteren Ausführungsform erfolgt die gezielte Ausschleusung der aliphatischen organischen Verbindungen in Schritt d). Dabei wird der Brüdenstrom der in Schritt d) bevorzugt eingesetzten Benzol-Rektifikationskolonne umfassend Benzol, aliphatische organische Verbindungen und Restwasser aus dem Nitrobenzol abdestilliert und dabei das Nitrobenzol-Produkt (d.1) als Sumpfstrom erhalten. Die Mischung aus Benzol und aliphatischen organischen Verbindungen wird von dem Restwasser getrennt. Das abgetrennte Restwasser wird zur Wäsche zurückgefahren. Ein Teil des Gemisches aus Benzol und aliphatischen organischen Verbindungen wird ausgeschleust, bevorzugt aus dem Tank, in dem das „Rückbenzol“ (d.2) bis zu seiner Verwendung zwischengelagert wird, um die Gesamtmenge der in den Prozess zurückgeführten aliphatischen organischen Verbindungen zu verringern. Die Ausschleusung kann dabei kontinuierlich oder diskontinuierlich vorgenommen werden, bevorzugt aus dem Tank, in dem das „Rückbenzol“ (d.2) bis zu seiner Verwendung zwischengelagert wird oder aus dessen zu- oder abführenden Leitungen. Die Menge des auszuschleusenden Gemisches aus Benzol und aliphatischen organischen Verbindungen wird so gewählt, dass die erfindungsgemäß geforderte Spezifikation des Einsatzbenzols (a.1) im Hinblick auf aliphatische organische Verbindungen eingehalten wird. Die Menge des auszuschleusenden Gemisches aus Benzol und aliphatischen organischen Verbindungen ist daher vom Gehalt des frischen zugeführten Benzols an aliphatischen organischen Verbindungen abhängig. Die Hauptmenge des Gemisches aus Benzol und aliphatischen organischen Verbindungen wird in die Nitrierung zurückgeführt. Das ausgeschleuste, nicht in die Nitrierung zurückgeführte organische Material kann verbrannt oder zur Rückgewinnung von Benzol destillativ aufgearbeitet werden oder der petrochemischen Industrie zur Verfügung gestellt werden. Destillativ zurückgewonnenes Benzol wird bevorzugt dem Strom (a.1) zugeschlagen.

Die Abtrennung der Leichtsieder kann durch Einsatz einer geeigneten, selektiv-permeablen Membran unterstützt werden.

Zweite Variante:

5 In der zweiten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Nitrierung in zwei hintereinander geschalteten Nitrieranlagen, wobei in der zweiten Nitrieranlage (Nebenanlage, 200) als Einsatzbenzol überwiegend bis vollständig das in der ersten Nitrieranlage (Hauptanlage, 100) anfallende „Rückbenzol“ eingesetzt wird.

10 Die erste Nitrieranlage (100) umfasst bevorzugt mehrere parallel laufende Reaktionsstraßen, besonders bevorzugt zwei bis vier parallel laufende Reaktionsstraßen. Die zweite Nitrieranlage (200) umfasst bevorzugt nur eine Reaktionsstraße. Die erste Nitrieranlage wird kontinuierlich betrieben. Die zweite Nitrieranlage kann, muss jedoch nicht, ebenfalls kontinuierlich betrieben werden. Aufgrund des geringeren Durchsatzes (das Einsatzbenzol der zweiten Nitrieranlage besteht überwiegend bis vollständig aus dem „Rückbenzol“ der ersten Reaktionsstraße, also nur dem überstöchiometrisch
15 eingesetzten Benzol) kann die zweite Nitrieranlage auch diskontinuierlich betrieben werden. Im Falle einer Produktionsunterbrechung in der zweiten Nitrieranlage während des Betriebs der ersten Nitrieranlage wird das anfallende Rückbenzol in einem Puffertank zwischengelagert.

20 In der ersten Nitrieranlage besteht das Einsatzbenzol (zur Unterscheidung vom Einsatzbenzol der zweiten Nitrieranlage im Folgenden mit (a.1.1) bezeichnet; für die anderen Verfahrensströme wird analog verfahren) aus Benzol, das einen Gehalt an aliphatischen organischen Verbindungen von kleiner als 1,5 Massen-%, bevorzugt von kleiner als 0,50 Massen-%, besonders bevorzugt von kleiner als 0,20 Massen-%, ganz besonders bevorzugt von kleiner als 0,10 Massen-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse von (a.1.1), aufweist, . Bevorzugt handelt es sich hierbei um solches Benzol, das nicht zuvor bereits als Edukt einer Nitrierung diente (sog. „Frischbenzol“). Auf die zusätzliche Verwendung
25 von „Rückbenzol“ wird hier bewusst verzichtet. Da kommerziell erhältliches Frischbenzol in der Regel einen Gehalt an aliphatischen organischen Verbindungen aufweist, der den erfindungsgemäßen Anforderungen genügt, kann dieses meist direkt eingesetzt werden. Sollte jedoch nur solches Frischbenzol zur Verfügung stehen, dessen Reinheit den erfindungsgemäßen Anforderungen nicht genügt, so muss dieses vor seinem Einsatz in Schritt a) der ersten Nitrieranlage gereinigt werden,
30 bevorzugt durch Destillation. Aufgrund des geringen Gehalts an aliphatischen organischen Verbindungen im Einsatzbenzol (a.1.1) und dem bewussten Verzicht auf die Verwendung von rezykliertem Benzol kann die erste Nitrieranlage ohne Probleme betrieben werden, und zwar selbst dann, wenn in der ersten Nitrieranlage auf eine gezielte Ausschleusung von aliphatischen organischen Verbindungen verzichtet wird, was bevorzugt ist. Wenn jedoch auch in der ersten Nitrieranlage

aliphatische organische Verbindungen gezielt ausgeschleust werden sollen, kann dies bevorzugt wie oben für die erste Variante geschildert über die Ausschleusung eines Leichtsiederstroms aus der Gasphase des in Schritt b) eingesetzten Phasentrennapparats geschehen. Die erste Nitrieranlage kann, mit Ausnahme der Besonderheit des Verzichts auf die Verwendung von Rückbenzol als Bestandteil des Einsatzbenzols, nach einem beliebigen aus dem Stand der Technik bekannten adiabaten Nitrierverfahren betrieben werden. Das in Schritt d) der ersten Nitrieranlage erhaltene „Rückbenzol“ (d.2.1) wird nicht in Schritt a) *der ersten Nitrieranlage* rezykliert, sondern, ggf. vermischt mit anderem Benzol, bevorzugt Frischbenzol, als Einsatzbenzol (a.1.2) *der zweiten Nitrieranlage* verwendet. Die Einhaltung der oben definierten erfindungsgemäßen Anforderungen an den Gehalt an aliphatischen organischen Verbindungen im Einsatzbenzol (kleiner als 1,5 Massen-%, bevorzugt von kleiner als 0,50 Massen-%, besonders bevorzugt von kleiner als 0,20 Massen-%, ganz besonders bevorzugt von kleiner als 0,10 Massen-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Einsatzbenzols) ist für das Einsatzbenzol der zweiten Nitrieranlage (a.1.2) nicht zwingend erforderlich. Mit Ausnahme dieser Besonderheit kann die zweite Nitrieranlage nach einem beliebigen aus dem Stand der Technik bekannten adiabaten Nitrierverfahren betrieben werden. Das in der zweiten Nitrieranlage nach Abtrennung der wässrigen, Schwefelsäure umfassenden Phase (b.1.2) in einem Phasentrennapparat erhaltene Roh-Nitrobenzol (b.2.2) wird bevorzugt mit dem Roh-Nitrobenzol der ersten Nitrieranlage (b.2.1) vereint und gemeinsam weiter in den Schritten c) und d) aufgearbeitet. In dieser bevorzugten Ausgestaltung der Variante mit zwei Nitrieranlagen gibt es also nur einen „Rückbenzolstrom“ (d.2) aus Schritt d), welcher aus der Destillation der vereinigten Roh-Nitrobenzolströme (b.2.1) und (b.2.2) stammt. Die gezielte Ausschleusung der aliphatischen organischen Verbindungen aus der ersten Nitrieranlage (100) erfolgt in dieser Ausführungsform – mit Ausnahme einer ungezielten Ausschleusung, die über das Abgas immer bis zu einem gewissen Grad erfolgt und die daher auch in der ersten Nitrieranlage vorkommt – über die Ausschleusung (anstelle der sonst üblichen *Rückführung*) des „Rückbenzols“ (d.2.1). Zur Ausgestaltung der Ausschleusung von aliphatischen organischen Verbindungen aus der zweiten Nitrieranlage stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung:

Das Roh-Nitrobenzol aus der zweiten Nitrieranlage (b.2.2) kann vor der Vereinigung mit dem Roh-Nitrobenzol der ersten Nitrieranlage (b.2.1) in einer Destillationskolonne von aliphatischen organischen Verbindungen und überschüssigem Benzol befreit werden. Eine solche Destillationskolonne wird aufgrund der Möglichkeit des Vorhandenseins von Säureresten im Strom (b.2.2) bevorzugt korrosionsbeständig ausgelegt. Der hierbei erhaltene Leichtsiederstrom aus aliphatischen organischen Verbindungen und überschüssigem Benzol kann auf verschiedene Arten weiter behandelt werden. Bei geringem Benzolgehalt wird der Leichtsiederstrom bevorzugt verbrannt. Ist der Benzolgehalt des Leichtsiederstroms hinreichend hoch, kann jedoch eine Wiedergewinnung oder Nutzbarmachung des darin enthaltenen Benzols wirtschaftlich sinnvoller sein. Ein Gegenstand

der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren, bei dem ausgeschleuste aliphatische organische Verbindungen teilweise bis vollständig zur Rückgewinnung von mit den aliphatischen organischen Verbindungen gemeinsam ausgeschleustem Benzol destillativ aufgearbeitet werden. Bevorzugt werden die aliphatischen organischen Verbindungen abdestilliert, wobei Benzol als Sumpfstrom der Destillation gewonnen wird. Das zurückgewonnene Benzol wird bevorzugt dem Strom (a.1.1) zugeschlagen. Diese Vorgehensweise ist dann bevorzugt, wenn der Benzol-Gehalt im Leichtsiederstrom größer als 50,0 Massen-%, bevorzugt größer als 70,0 Massen-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Leichtsiederstroms, ist. Die abgetrennten aliphatischen organischen Verbindungen werden bevorzugt verbrannt. Ganz besonders bevorzugt ist die Rückgabe dieses Leichtsiederstromes an den Lieferanten des Frischbenzols. Daneben besteht die Möglichkeit, da die zweite Nitrieranlage wesentlich unempfindlicher ist gegen erhöhte Gehalte an aliphatischen organischen Verbindungen, den Leichtsiederstrom direkt, also ohne destillative Auftrennung in aliphatische organische Verbindungen und Benzol, zumindest teilweise als zusätzlichen Bestandteil des Einsatzbenzols (a.1.2) einzusetzen.

Die oben für die erste Variante geschilderten Möglichkeiten der gezielten Ausschleusung aliphatischer organischer Verbindungen können grundsätzlich auch in der Nitrieranlage (200) der zweiten Variante eingesetzt werden. Dies ist jedoch nicht zwingend erforderlich, da ggf. erhöhte Gehalte an aliphatischen organischen Verbindungen in der kleinen Nebenanlage (200) weit weniger stark stören als in der Hauptanlage (100).

Eine mögliche Ausführungsform der zweiten Variante wird im Folgenden mit Hilfe der beigelegten Zeichnung Fig. 2 näher erläutert:

Erste Nitrieranlage (Hauptanlage)

Einem Reaktor (1) werden ein Schwefelsäure- (11) = (a.2.1), ein Salpetersäure- (12) = (a.3.1) und ein Frischbenzolstrom (13) = (a.1.1) zugeführt. Nach vollständiger Umsetzung der Salpetersäure mit dem Benzol zu Nitrobenzol unter adiabater Reaktionsführung wird das nunmehr ca. 130 °C heiße Reaktionsprodukt (14) einem Phasentrennapparat (2) zugeführt, in dem das Reaktionsprodukt (14) in eine organische Phase ((15) = (b.2.1) = Roh-Nitrobenzol, enthaltend neben Nitrobenzol noch Benzol und Leichtsieder) und eine wässrige Phase ((16) = (b.1.1) = Absäure, enthaltend neben Schwefelsäure noch geringe Anteile an Nitrobenzol und Benzol) zerfällt. Die wässrige, hauptsächlich Schwefelsäure umfassende Phase (16) wird im Verdampfer (3) durch plötzliche Druckerniedrigung einer Blitzverdampfung von Wasser unterzogen und auf diese Weise aufkonzentriert. Die aufkonzentrierte Schwefelsäure (17) wird im Schwefelsäuretank (4) zur erneuten Verwendung gelagert. Nach dem Abtrennen im Phasentrennapparat wird das Rohnitrobenzol (15) = (b.2.1) in der Rohnitrobenzolkühlung (5) auf ca. 50 °C abgekühlt und der Wäsche (6) zugeführt. Der so erhaltene

von Nitrophenolen und Salzen weitgehend befreite Strom des vorgereinigten Nitrobenzols (18) wird wieder aufgeheizt und in einer Destillationskolonne (7) von Wasser, Benzol und noch vorhandenen Leichtsiedern, welche über Kopf abgetrennt werden (19), befreit, wodurch Rein-Nitrobenzol (20) = (d.1.1) erhalten und in Tank (8) gelagert wird. Das kondensierte Kopfprodukt (19) der Destillationskolonne (7) wird einem Phasentrennapparat (9) zugeführt, in dem das Kopfprodukt in eine organische Phase ((21) = (d.2.1), enthaltend Benzol) und eine wässrige Phase (22) zerfällt. Die organische Phase (21) = (d.2.1) wird in Tank (10) gefahren.

Zweite Nitrieranlage (kleinere, einstraßige Nebenanlage)

Einem Reaktor (1*) werden ein Schwefelsäure- (11*) = (a.2.2), ein Salpetersäure- (12*) = (a.3.2), optional ein Frischbenzolstrom (13*) und die organische Phase (21) = (d.2.1) aus Tank (10) zugeführt. Nach vollständiger Umsetzung der Salpetersäure mit dem Benzol zu Nitrobenzol unter adiabater Reaktionsführung wird das nunmehr ca. 130 °C heiße Reaktionsprodukt (14*) einem Phasentrennapparat (2*) zugeführt, in dem das Reaktionsprodukt (14*) in eine organische Phase ((15*) = (b.2.2) = Roh-Nitrobenzol, enthaltend neben Nitrobenzol noch Benzol und Leichtsieder) und eine wässrige Phase ((16*) = (b.1.2) = Absäure, enthaltend neben Schwefelsäure noch geringe Anteile an Nitrobenzol und Benzol) zerfällt. Die wässrige, hauptsächlich Schwefelsäure umfassende Phase (16*) = (b.1.2) wird mit der hauptsächlich Schwefelsäure umfassende Phase (16) = (b.1.1) der vor gelagerten Frischbenzol-Nitrierung in der ersten Nitrieranlage vereinigt und gemeinsam im Verdampfer (3) durch plötzliche Druckerniedrigung einer Blitzverdampfung von Wasser unterzogen und auf diese Weise ebenfalls aufkonzentriert. Die so aufkonzentrierte Schwefelsäure (17) wird im Schwefelsäuretank (4) zur erneuten Verwendung gelagert. Nach dem Abtrennen im Phasentrennapparat (2*) wird das Rohnitrobenzol (15*) = (b.2.2) in einer Destillationskolonne (7*) von Leichtsiedern und anteilig Benzol befreit. Dies kann durch direkte oder indirekte Beheizung mit Dampf geschehen. Das an aliphatischen organischen Verbindungen arme Sumpfprodukt (24) = (b.2.2) enthaltend Nitrobenzol, das nicht über Kopf der Destillationskolonne (7*) abgezogen wurde, wird mit dem Rohnitrobenzolstrom (15) = (b.2.1) vereinigt und gemeinsam in der Rohnitrobenzolkühlung (5) auf ca. 50 °C abgekühlt und der Wäsche (6) zugeführt. In dieser Variante gibt es also keinen Rückbenzolstrom *im klassischen Sinne*. Es gibt jedoch einen Rückbenzolstrom (d.2) = (21) aus Schritt d), welcher aus der Destillation der vereinigten Roh-Nitrobenzolströme (b.2.1) = (15) und (b.2.2) = (24) stammt und in der zweiten Nitrieranlage verarbeitet wird. Das Kopfprodukt (23) (der Leichtsiederstrom) der Destillationskolonne (7*) wird im Puffertank (25) zwischengelagert.

In allen Ausführungsformen können zusätzlich auch Teilmengen der aliphatischen organischen Verbindungen über das Abgas der anderen Betriebseinheiten wie Wäschen, Destillation, etc. einer Nitrieranlage ausgeschleust werden.

In allen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, die gezielte Ausschleusung der aliphatischen organischen Verbindungen so auszugestalten, dass der Gehalt an aliphatischen organischen Verbindungen im Rückbenzol (d.2) von 0,1 Massen-% bis 60,0 Massen-%, besonders bevorzugt von 0,1 Massen-% bis 40,0 Massen-%, ganz besonders bevorzugt von 0,1 Massen-% bis 20,0 Massen-%, außerordentlich ganz besonders bevorzugt von 0,0001 Massen-% bis 10,0 Massen-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse von (d.2), beträgt.

Nachstehend werden die Schritte der Erfindung, die für beide Varianten und alle oben genannten Ausführungsformen der gezielten Ausschleusung der aliphatischen organischen Verbindungen gleich sind, detailliert erläutert. Verschiedene Ausführungsformen sind dabei beliebig miteinander kombinierbar, solange sich für den Fachmann aus dem Kontext nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

Schritt a) kann grundsätzlich nach allen aus dem Stand der Technik bekannten adiabaten Nitrierverfahren durchgeführt werden, solange mit diesen die spezifizierten Randbedingungen bzgl. des Benzolüberschusses und der Reinheit der Einsatzstoffe eingehalten werden können. Für die Ausführung dieses Schritts des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt ein Rohrreaktor eingesetzt, in dem mehrere Dispergierelemente über die Länge des Reaktors verteilt angeordnet sind, die eine intensive Dispergierung und Durchmischung von Benzol, Salpetersäure und Schwefelsäure gewährleisten. Ein solcher Reaktor, sowie die Form einsetzbarer Dispergierelemente, sind beispielsweise in EP 0708 076 B1 (Figur 2) und EP 1 291 078 A2 (Figur 1) beschrieben. Bevorzugt wird Schritt a) in einer Verfahrensführung ausgeführt, wie sie in DE 10 2008 048 713 A1, insbesondere Absatz [0024], beschrieben ist.

Die Phasentrennung in **Schritt b)** erfolgt ebenfalls nach aus dem Stand der Technik an sich bekannten Verfahren in einem dem Fachmann bekannten Trennbehälter. Die wässrige Phase (b.1) enthält im Wesentlichen (infolge der Bildung von Reaktionswasser und durch das Einschleppen von Wasser in die Reaktion aus der eingesetzten Salpetersäure verdünnte) Schwefelsäure neben anorganischen Verunreinigungen, die organische Phase (b.2) enthält im Wesentlichen Nitrobenzol neben überschüssigem Benzol und organischen Verunreinigungen.

Die Aufkonzentrierung der wässrigen Phase (b.1) in **Schritt c)** erfolgt grundsätzlich wie aus dem Stand der Technik bekannt. Die Schwefelsäure in der wässrigen Phase wird in einem Entspannungsverdampfer (auch als Blitzverdampfer bezeichnet) aufkonzentriert, indem Wasser in einen Bereich reduzierten Druckes hinein verdampft wird. Bei richtiger Wahl der Reaktionsbedingungen in der adiabaten Nitrierung von Benzol mit Mischsäure erzielt man mit der Reaktionswärme der exothermen Reaktion eine so starke Erhitzung der Schwefelsäure enthaltenden wässrigen Phase (b.1), dass im Entspannungsverdampfer gleichzeitig wieder die Konzentration und Temperatur der Schwefelsäure enthaltenden wässrigen Phase eingestellt werden kann, die diese vor

der Reaktion mit Benzol und Salpetersäure bei Eintritt in den Reaktorraum hatte, d. h., (c.1) entspricht hinsichtlich Temperatur und Konzentration (a.2). Dies ist beschrieben in EP 2 354 117 A1, insbesondere Absatz [0045].

- 5 Die Aufarbeitung der organischen Phase (b.2) in **Schritt d)** erfolgt grundsätzlich wie aus dem Stand der Technik bekannt. Eine bevorzugte Verfahrensweise wird nachstehend geschildert:

Die organische Phase (b.2), die üblicherweise noch Spuren an Säure enthält, wird in einer bis zwei Wäschen, bevorzugt einer Wäsche, mit einer wässrigen Waschflüssigkeit gewaschen und dann von der sauren wässrigen Phase durch Phasentrennung getrennt (bei mehreren Wäschen nach jeder einzelnen Wäsche). Bei diesem Vorgang werden die Säurereste, die das rohe Nitrobenzol (b.2) enthält, ausgewaschen; daher wird dieser Verfahrensschritt auch als *saure Wäsche* bezeichnet. Dieser Schritt ist aus dem Stand der Technik hinlänglich bekannt und wird daher hier nur kurz umrissen. Bevorzugt werden zur Durchführung dieser sauren Wäsche im Betrieb anfallende wässrige Ströme rezykliert. (Schritt d(i).)

- 15 Die so erhaltene organische Phase wird anschließend in einer bis zwei, bevorzugt einer alkalischen Wäsche(n) mit einer wässrigen Lösung einer Base, bevorzugt ausgewählt aus Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, gewaschen und anschließend von dem alkalischen Waschwasser durch Phasentrennung getrennt (bei mehreren Wäschen nach jeder einzelnen Wäsche). Besonders bevorzugt wird als wässrige Baselösung Natronlauge eingesetzt. Dieser Schritt ist aus dem Stand der Technik hinlänglich bekannt und wird daher hier nur kurz umrissen. Der pH-Wert der eingesetzten Natronlauge und ihr Massenverhältnis zur organischen Phase werden so eingestellt, dass acide Verunreinigungen (z. B. als Nebenprodukte gebildete Nitrophenole und in Schritt d(i)) nicht vollständig entfernte Säurereste) in dieser/diesen alkalischen Wäsche(n) weitgehend bis vollständig, bevorzugt vollständig, neutralisiert werden. Die anschließende Aufarbeitung des alkalischen Abwassers kann nach den Verfahren des Standes der Technik, z. B. gemäß EP 1 593 654 A1 und EP 1 132 347 A2 erfolgen. (Schritt d(ii).)

- Die so erhaltene organische Phase wird schließlich in mindestens einer, bevorzugt zwei bis vier, besonders bevorzugt zwei bis drei, ganz besonders bevorzugt zwei, neutralen Wäsche(n) mit Wasser gewaschen und anschließend von der wässrigen Phase durch Phasentrennung getrennt (bei mehreren Wäschen nach jeder einzelnen Wäsche). Dies kann grundsätzlich nach allen im Stand der Technik üblichen Verfahren geschehen. Als Waschwasser wird dabei bevorzugt vollentsalztes Wasser (VE-Wasser), besonders bevorzugt eine Mischung aus VE-Wasser und Dampfkondensat (d. i. ein Kondensat von Wasserdampf, welcher durch Wärmeaustausch von Wasser mit beliebigen exothermen Verfahrensschritten erhalten wurde) und ganz besonders bevorzugt Dampfkondensat eingesetzt.

Bevorzugt ist eine Verfahrensweise, bei der in der letzten neutralen Wäsche eine Elektrophorese eingesetzt wird (siehe WO 2012/013678 A2). (**Schritt d(iii).**)

Das gewaschene Nitrobenzol wird schließlich von gelöstem Wasser, nicht umgesetztem Benzol und ggf. organischen Verunreinigungen durch weitere Aufarbeitung befreit. Diese Aufarbeitung erfolgt bevorzugt durch Destillation, wobei über Kopf die Brüden Wasser und Benzol und ggf. organische Verunreinigungen ausgetrieben werden. Die Brüden werden gekühlt und in einen Trennbehälter gefahren. In der unteren Phase setzt sich Wasser ab, das abgetrennt wird. In der oberen Phase befinden sich Benzol und Leichtsieder, die als Rückbenzol (d.2) wieder der Reaktion zugeführt werden. Bevorzugt wird als Destillationsapparat eine Rektifizierkolonne eingesetzt. Das Sumpfprodukt der Destillation wird, ggf. nach einer weiteren Destillation, in welcher Nitrobenzol *als Destillat* (also als Kopf- oder Seitenstromprodukt) erhalten wird, als Rein-Nitrobenzol (d.1) weiteren Anwendungen (wie der Hydrierung zu Anilin) zugeführt. (**Schritt d(iv).**)

Wird der Gehalt an aliphatischen organischen Verbindungen im Einsatzbenzol (a.1 bzw. a.1.1) minimiert, so ergeben sich die folgenden Vorteile:

- i) Das im Trennbehälter von Schritt b) anfallende an aliphatischen organischen Verbindungen arme Rohnitrobenzol bedarf weniger Kühlmedium zum Abkühlen vor dem Eintritt in die saure Wäsche.
- ii) Die Aufheizung des an aliphatischen organischen Verbindungen armen Rohnitrobenzols Rohnitrobenzols, wie sie bei der Destillation nach der Wäsche erforderlich ist, benötigt weniger Heizmedium.
- iii) Die Bildung von Nebenprodukten in der Reaktion wie Pikrinsäure wird minimiert.
- iv) Die Schwefelsäureverluste in der sauren Wäsche fallen geringer aus.
- v) Die aliphatenfreie Nitrierung von Benzol hat außerdem den Vorteil, dass die hydraulische Belastung in der Reaktion geringer ausfällt und somit eine höhere Produktionskapazität zur Verfügung steht.
- vi) Phasentrennprobleme in Schritt d(iii) werden durch verkürzte Phasentrennzeiten minimiert, wodurch der Investaufwand für einen Apparat geringer ist.
- vii) Die Bildung von Nebenprodukten in der Reaktion wie Stickoxide (NO_x) wird minimiert.

Bei der Herstellung von Nitrobenzol durch adiabate Nitrierung von Benzol mit einer kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Austragung von aliphatischen organischen Verbindungen aus dem Prozesskreislauf werden eine höhere Anlagenproduktivität, geringere Energiekosten und eine bessere Produktqualität erreicht, wenn die Nitrierung mit Einsatzbenzol, das der erfindungsgemäßen Spezifikation genügt, durchgeführt wird.

Beispiele

Gehaltsangaben in ppm oder % sind, sofern nicht anders angegeben, Massenanteile bezogen auf die Gesamtmasse des jeweiligen Stoff(strom)s. Analysenwerte wurden mittels Gaschromatographie bestimmt.

Beispiele 1 bis 5

Die Nitrierung wurde mit einem Verfahren wie in Fig. 1 gezeigt durchgeführt. Fig. 1 zeigt ein Verfahren, bei dem nur die erste Nitrieranlage (Hauptanlage) aus Fig. 2 eingesetzt wird. Die Bezugszeichen der Fig. 1 haben die gleiche Bedeutung wie weiter oben für die Hauptanlage von Fig. 2 erläutert. Das Frischbenzol enthielt organische aliphatische Verbindungen (nachfolgend Aliphaten) im Bereich von 200 ppm bis 2000 ppm. Der auf Salpetersäure bezogene stöchiometrische Benzolüberschuss wurde auf Werte von 4,0 % bis 10 % der Theorie eingestellt. Das Rückbenzol (21) = (d.2) enthielt von 10 Massen-% bis 50 Massen% Aliphaten, bezogen auf die Gesamtmasse des Rückbenzols. Aus dem jeweiligen Aliphatengehalt im Frischbenzol und dem entsprechenden Aliphatengehalt im Rückbenzol ergibt sich der resultierende Aliphatengehalt im Einsatzbenzol. Es zeigt sich, dass mit steigendem Aliphatengehalt im Einsatzbenzol der Schwefelsäureverlust ansteigt und sich die Pikrinsäurewerte erhöhen. Die Aliphaten wurden im Phasentrennapparat bei einem Stickstoffüberdruck von 53 mbar ausgeschleust. Die Temperatur der Nitrierlösung betrug 130 °C bis 133 °C. Die Kondensation des Abgases des Phasentrennapparates erfolgte einstufig.

Beispiel 6

Die Nitrierung wurde in einer ersten Nitrieranlage (der Hauptanlage) mit dahinter geschalteter zweiter Nitrieranlage (der Nebenanlage) mit einem Verfahren wie in Fig. 2 gezeigt durchgeführt.

Die Hauptanlage wurde ausschließlich mit Frischbenzol (13), das organische aliphatische Verbindungen (nachfolgend Aliphaten) von 1013 ppm enthielt, betrieben. Das dabei entstehende Rückbenzol (21) = (d.2.1) enthielt ca. 1,818 Massen-% Aliphaten, bezogen auf die Gesamtmasse des Rückbenzols und wurde in die Reaktion (1*) der Nebenanlage gefahren. Ferner wurden in dem Reaktor (1*) der Nebenanlage noch ein Schwefelsäure- (11*) = (a.2.2) und ein Salpetersäurestrom (12*) = (a.3.2) zugeführt. Der auf Salpetersäure bezogene stöchiometrische Benzolüberschuss wurde in Haupt- und Nebenanlage auf Werte von 4,0 % bis 10 % der Theorie eingestellt. Es zeigt sich, dass in der Hauptanlage mit dem sehr geringen Aliphatengehalt von ca. 1000 ppm im Einsatzbenzol nur sehr geringe Schwefelsäureverluste vorliegen und die Pikrinsäurewerte im Roh-Nitrobenzol sehr niedrig sind. In der Nebenanlage wurde im Phasentrennapparat (2*) die Kreislaufsulfonsäure als untere Phase abgetrennt (16*) und mit der Kreislaufsulfonsäure aus der Hauptanlage (Strom 16) vereinigt und im Verdampfer (3) der Hauptanlage aufkonzentriert. Die obere organische Phase im

5 Trennapparat wurde in die Destillationskolonne (7*) der Nebenanlage gefahren, in der das Nitrobenzol von Benzol, Aliphaten und Spuren von Wasser befreit wurde und als Strom (24) in die Hauptanlage zurückgeführt wurde und dort mit dem Rohnitrobenzol (Strom 15) vereinigt wurde und im Wärmetauscher (5) der Hauptanlage abgekühlt wurde. Die Brüden der Destillationskolonne wurden in einem Phasentrennapparat von Wasser befreit und die organische Phase (23) wurde in einen Puffertank (25) gefahren.

Nachfolgende Tabelle 1 beschreibt die Beispiele 1 bis 6.

Tabelle 1

Beispiel	Benzolüberschuss [% der Theorie bezogen auf Salpetersäure] ^[a]	Aliphaten- Gehalt im Frischbenzol ^[a] [ppm]	Aliphaten-Gehalt im Rückbenzol, das Reaktor 1 zugeführt wird [%]	Aliphaten-Gehalt im Einsatzbenzol von Reaktor 1 ^[b] [%]	Schwefelsäure- verlust über Strom 15 ^[c] [%]	Pikrinsäure- Gehalt in Strom 15 [ppm]
1 (Vergleich)	5,565	788	48	4,43527	1,7	431
2 (Vergleich)	4,880	894	41	3,11981	1,5	357
3 (Vergleich)	5,612	993	31	2,38824	1,0	228
4 (erfindungsgemäß)	6,502	975	19	1,49768	0,5	95
5 (erfindungsgemäß)	5,231	953	12	0,76915	0,4	113
6 (erfindungsgemäß), mit Haupt- und Nebenanlage (ohne Rückbenzol in der Hauptanlage)	5,899	1013	--- (kein Rückbenzolstrom in Reaktor 1 (Hauptanlage))	0,1013	0,3	87

[a] In Beispiel 6 gilt die Angabe jeweils für Haupt- und Nebenanlage.

[b] Der Aliphatengehalt im Einsatzbenzols des Reaktors 1* (Beispiel 6, Nebenanlage) betrug 1,818 Massen-%.

[c] Bei zu hohem Gehalt an Aliphaten in Strom 14 kann es infolge deren geringen Siedepunktes zum „Sprudeln“ im Phasentrennapparat 2 kommen. Hierdurch gelangt Schwefelsäure in die organische Phase Strom 15 und geht über die Wäsche verloren, anstatt über Strom 16 rezykliert zu werden.

Die Beispiele zeigen, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Schwefelsäureverluste minimiert und der Pikrinsäuregehalt des Roh-Nitrobenzols deutlich reduziert werden können.

Beispiel 7: Illustration des Zusammenhanges zwischen Phasentrennung und Aliphatengehalt

Zur Untersuchung des Einflusses des Aliphatengehalts auf die Phasentrennung einer Mischung aus Nitrobenzol, ggf. Benzol und Aliphaten wurden Nitrobenzol und Nitrobenzol-Benzol-Gemische mit Aliphaten bis zu einem Gehalt von 3,89 Massen-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der organischen Mischung, versetzt. Der Aliphatengehalt des verwendeten Nitrobenzols war vernachlässigbar gering (< 100 ppm) und wurde daher bei den folgenden Betrachtungen nicht berücksichtigt. Das Nitrobenzol war frei von Nitrophenolen und Säure. Damit wurde also der Fall einer neutralen Wäsche von Rohnitrobenzol (Schritt d(iii)) nachgestellt. Durch die Variation des Aliphatengehaltes wurde geprüft, ob sich eine vorherige Aliphatenabtrennung in der Wäsche bemerkbar macht.

Beispiel 7a: In einem beheizbaren Scheidetrichter wurden Nitrobenzol und vollentsalztes Wasser (VE-Wasser; Massenverhältnis organische Phase zu VE-Wasser = 2,8) 10 min bei 40 °C und 600 U/min mit einem Scheibenrührer gerührt. Anschließend wurde der Rührer abgestellt und die Zeit bis zur vollständigen Phasentrennung ermittelt.

Beispiel 7b: In einem beheizbaren Scheidetrichter wurden Nitrobenzol und Benzol (8,74 % der Masse des Nitrobenzols) und VE-Wasser (Verhältnis organische Phase zu VE-Wasser = 2,8) 10 min bei 40 °C und 600 U/min mit einem Scheibenrührer gerührt. Anschließend wurde der Rührer abgestellt und die Zeit bis zur vollständigen Phasentrennung ermittelt.

Beispiele 7c und 7d: In einem beheizbaren Scheidetrichter wurden Nitrobenzol und ein Benzol-/Aliphatengemisch und VE-Wasser (Verhältnis organische Phase zu VE-Wasser = 2,8) 10 min bei 40 °C und 600 U/min mit einem Scheibenrührer gerührt. Anschließend wurde der Rührer abgestellt und die Zeit bis zur vollständigen Phasentrennung ermittelt.

Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, dass sich ein niedriger Aliphatengehalt in der neutralen Wäsche positiv auf die Phasentrennzeit auswirkt und damit bereits durch eine teilweise Abtrennung der Aliphaten eine Verringerung der für die Phasentrennung erforderlichen Behältergröße bewirkt werden kann.

Tabelle 2: Phasentrennzeiten in der Wäsche von Nitrobenzol-/Benzol-/Aliphaten-Gemischen mit VE-Wasser

Beispiel	Nitrobenzol [g]	Benzol [g]	Zugesetzte Aliphaten		Aliphatengehalt im Rückbenzol [%] ^[a]	Phasentrennzeit [sec]
			[g]	[%]		
7a	299,98	0	0	0	---	16
7b	299,97	26,22	0	0	0	18
7c	299,95	24,82	1,16	0,36	4,46	21
7d	299,99	20,99	4,92	1,51	18,99	27
7e	299,98	20,88	12,47	3,72	37,39	42

[a] Berechnet für den Fall, dass das in der Mischung aus Nitrobenzol, ggf. Benzol und Aliphaten enthaltene Benzol vollständig einer Nitrierung zugeführt wird.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Phasentrennzeit mit dem Aliphatengehalt ansteigt.

Patentansprüche

1. Kontinuierlich betriebenes adiabates Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol durch Nitrierung von Benzol in einer Nitrieranlage, bei dem
 - a) ein Benzol-haltiger Strom (a.1), der mindestens 90 Massen-%, Benzol, bezogen auf die Gesamtmasse von (a.1), umfasst, in einem Reaktor mit einem Gemisch aus Schwefelsäure (a.2) und Salpetersäure (a.3) unter adiabaten Bedingungen umgesetzt wird, wobei Benzol in einem stöchiometrischen Überschuss bezogen auf Salpetersäure (a.3) eingesetzt wird,
 - b) das in Schritt a) erhaltene Verfahrensprodukt in einem Phasentrennapparat in eine wässrige, Schwefelsäure umfassende Phase (b.1) und eine organische, Nitrobenzol umfassende Phase (b.2) getrennt wird,
 - c) die in Schritt b) erhaltene wässrige Phase (b.1) durch Verdampfung von Wasser zu einer wässrigen Phase (c.1) mit gegenüber (b.1) erhöhter Schwefelsäurekonzentration aufkonzentriert wird, und wobei die Phase (c.1) teilweise bis vollständig in Schritt a) zurückgeführt und als Bestandteil von (a.2) eingesetzt wird,
 - d) die in Schritt b) erhaltene organische Phase (b.2) zu Rein-Nitrobenzol (d.1) aufgearbeitet wird, wobei ein Benzol-haltiger Strom (d.2) gewonnen wird, der teilweise bis vollständig als Bestandteil von (a.1) in der Nitrieranlage aus Schritt a) verwendet wird,dadurch gekennzeichnet, dass

aliphatische organische Verbindungen an mindestens einer Stelle gezielt so aus dem Prozess ausgeschleust werden, dass dem Reaktor nur ein solcher Benzol-haltiger Strom (a.1) zugeführt wird, der einen Gehalt an aliphatischen organischen Verbindungen von kleiner als 1,5 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse von (a.1), aufweist.
2. Adiabates Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol durch Nitrierung von Benzol in zwei hintereinander geschalteten Nitrieranlagen (100, 200) mit mindestens je einem Reaktor (1, 1*), wobei
 - a) im Reaktor (1) der ersten, kontinuierlich betriebenen, Nitrieranlage (100) ausschließlich Benzol (a.1.1), das einen Gehalt an aliphatischen organischen Verbindungen von kleiner als 1,5 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse von (a.1.1), aufweist, mit einem Gemisch aus Schwefelsäure (a.2.1) und Salpetersäure

- (a.3.1) unter adiabaten Bedingungen umgesetzt wird, wobei Benzol in einem stöchiometrischen Überschuss bezogen auf Salpetersäure (a.3.1) eingesetzt wird;
- b) das in Schritt a) erhaltene Verfahrensprodukt in einem Phasentrennapparat (2) in eine wässrige, Schwefelsäure umfassende Phase (b.1.1) und eine organische, Nitrobenzol umfassende Phase (b.2.1) getrennt wird,
- c) die in Schritt b) erhaltene wässrige Phase (b.1.1) durch Verdampfung von Wasser zu einer wässrigen Phase (c.1.1) mit gegenüber (b.1.1) erhöhter Schwefelsäurekonzentration aufkonzentriert wird, und wobei die Phase (c.1.1) teilweise bis vollständig in Schritt a) zurückgeführt und als Bestandteil von (a.2.1) eingesetzt wird,
- d) die in Schritt b) erhaltene organische Phase (b.2.1) zu Rein-Nitrobenzol (d.1.1) aufgearbeitet wird, wobei ein Benzol-haltiger Strom (d.2.1) gewonnen wird,

und bei dem der Benzol-haltige Strom (d.2.1) in der zweiten, kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen, Nitrieranlage (200) in einem Reaktor (1*) mit einem Gemisch aus Schwefelsäure (a.2.2) und Salpetersäure (a.3.2) unter adiabaten Bedingungen zu Nitrobenzol umgesetzt wird, wobei Benzol in einem stöchiometrischen Überschuss bezogen auf Salpetersäure (a.3.2) von bevorzugt 2,0 % bis 20 %, besonders bevorzugt von 5,0 % bis 10 % der Theorie, eingesetzt wird, und wobei das so gebildete Nitrobenzol anschließend zu Rein-Nitrobenzol aufgearbeitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die aliphatischen organischen Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexan, Heptan, Methylcyclohexan, Bicycloheptan, Isomeren des Dimethylcyclopentans, Ethylcyclopentan, Pentan, Cyclopentan und 2-Methylhexan.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem der relativ zum Atmosphärendruck in der Gasphase des in Schritt b) eingesetzten Phasentrennapparats gemessene Druck auf einen Wert von 20 mbar bis 200 mbar eingestellt wird, und bei dem die Temperatur in im Schritt b) eingesetzten Phasentrennapparat auf einen Wert einen Wert von 100 °C bis 140 °C, eingestellt wird, und bei dem aliphatische organische Verbindungen mit der Gasphase des in Schritt b) eingesetzten Phasentrennapparats ausgeschleust werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem zur Unterstützung der Ausschleusung der aliphatischen organischen Verbindungen ein Inertgas in den Phasentrennapparat eingespeist wird, mit dem zusammen aliphatische organische Verbindungen über eine an den Gasraum des Phasentrennapparats angeschlossene Abgasleitung ausgeschleust werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, bei dem das in der adiabaten Umsetzung in Reaktor (1*) erhaltene Verfahrensprodukt in einem Phasentrennapparat (2*) in eine wässrige, Schwefelsäure umfassende Phase (b.1.2) und eine organische, Nitrobenzol umfassende Phase (b.2.2) getrennt wird, und wobei die organische Phase (b.2.2) = (15*) in einer Destillationskolonne (7*) von aliphatischen organischen Verbindungen und überschüssigem Benzol befreit und danach mit der organischen Phase (b.2.1) = (15) der ersten Nitrieranlage (100) vermischt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 3 bis 6, bei dem ausgeschleuste aliphatische organische Verbindungen teilweise bis vollständig zur Rückgewinnung von mit den aliphatischen organischen Verbindungen gemeinsam ausgeschleustem Benzol destillativ aufgearbeitet werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das zurückgewonnene Benzol teilweise bis vollständig als Bestandteil von Strom (a.1) oder (a.1.1) eingesetzt wird.

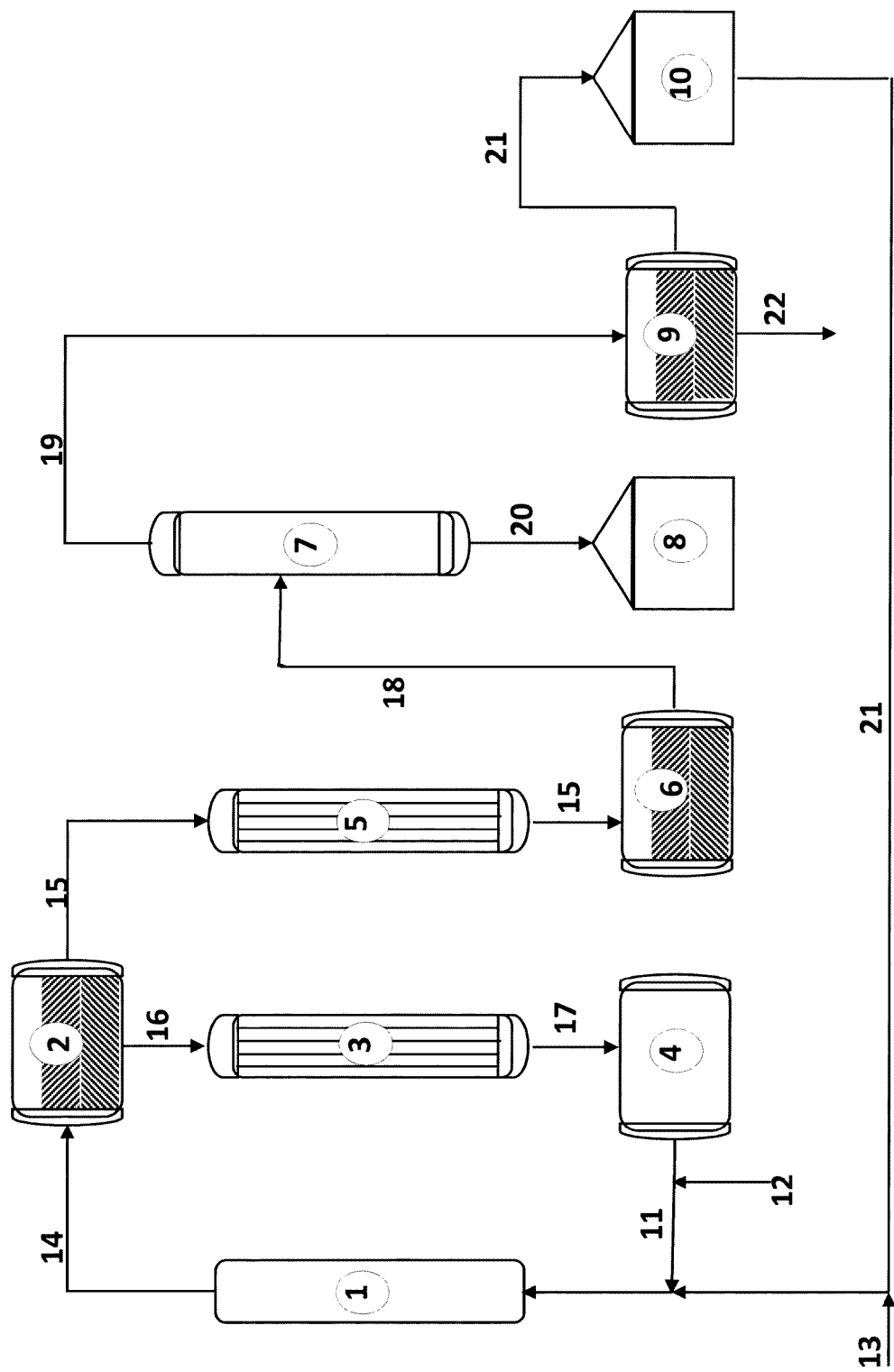


Fig. 1

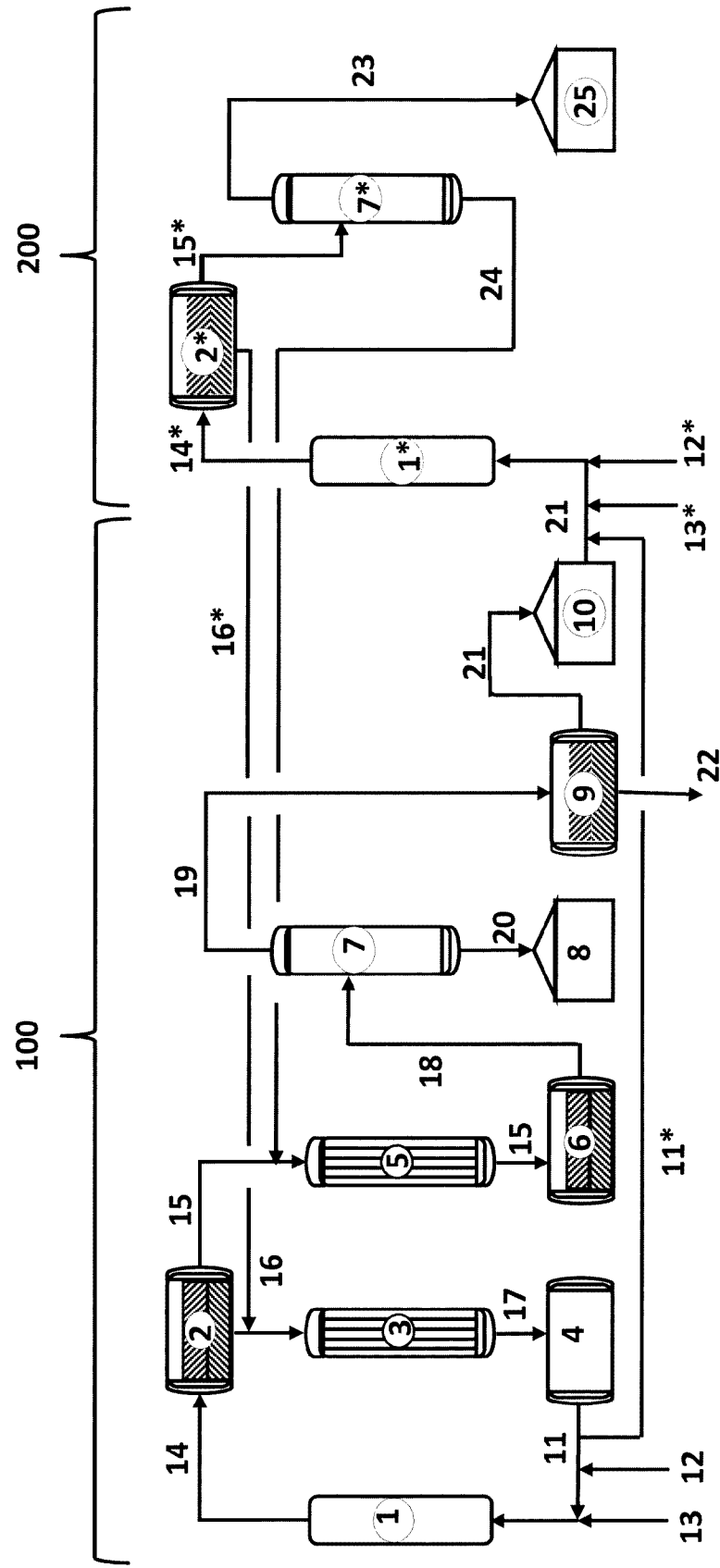


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/065502

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C201/08
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2009 005324 A1 (PLINKE GMBH [DE]) 22 July 2010 (2010-07-22) cited in the application paragraph [0007]; claim 1 -----	1-8
A	EP 2 246 320 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 3 November 2010 (2010-11-03) cited in the application paragraph [0004] -----	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 2013

Date of mailing of the international search report

28/10/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Scheid, Günther

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/065502

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102009005324 A1	22-07-2010	NONE	

EP 2246320	A1	03-11-2010	CN 101875610 A 03-11-2010
			DE 102009019436 A1 04-11-2010
			EP 2246320 A1 03-11-2010
			JP 2010260858 A 18-11-2010
			KR 20100118949 A 08-11-2010
			US 2010280271 A1 04-11-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C201/08
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2009 005324 A1 (PLINKE GMBH [DE]) 22. Juli 2010 (2010-07-22) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0007]; Anspruch 1 -----	1-8
A	EP 2 246 320 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 3. November 2010 (2010-11-03) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0004] -----	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Oktober 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/10/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Scheid, Günther

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/065502

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102009005324 A1	22-07-2010	KEINE	

EP 2246320	A1	03-11-2010	CN 101875610 A 03-11-2010
			DE 102009019436 A1 04-11-2010
			EP 2246320 A1 03-11-2010
			JP 2010260858 A 18-11-2010
			KR 20100118949 A 08-11-2010
			US 2010280271 A1 04-11-2010
