



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0097749
(43) 공개일자 2013년09월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/04 (2006.01) *C02F 1/20* (2006.01)
C02F 103/36 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7006008
- (22) 출원일자(국제) 2011년08월11일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년03월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/063835
- (87) 국제공개번호 WO 2012/025393
 국제공개일자 2012년03월01일
- (30) 우선권주장
 10172647.9 2010년08월12일
 유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
 바스프 에스터
 독일 루드비히afen, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
 67056)
- (72) 발명자
 레온스키 줄리아
 벨기에 비-1050 익셀(브뤼셀) 애브뉴 데 코스 16
 데니센 레오
 벨기에 브라샤트 미크세반 228
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 김진희, 김성기

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 미정제 방향족 니트로 화합물의 후처리로부터 유래된 폐수를 정제하는 방법

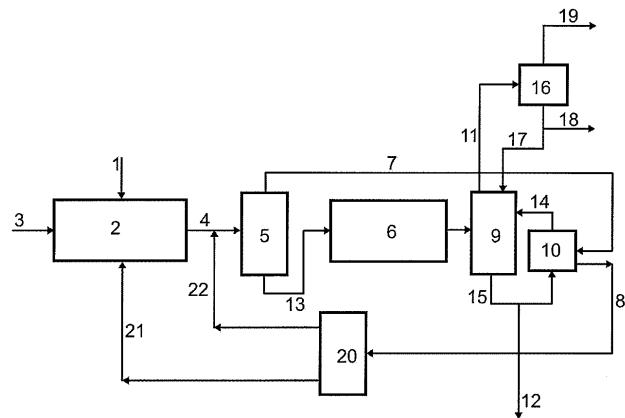
(57) 요 약

본 발명은 방향족 화합물의 니트로화 후에 미정제 방향족 니트로 화합물의 정제에서 얻어지는 폐수를 후처리하는 공정으로서, 하기 단계들:

- (a) 미정제 방향족 니트로 화합물을 일단 또는 다단 세척하여 하나 이상의 유기 상과 하나 이상의 수성 상을 얻고, 수성 상 또는 수성 상들을 제거하는 단계로서, 암모니아를 제외한 염기의 첨가를 포함하는 단계, 이어서
- (b) 단계(a)에서 얻어진 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터, 스트립핑, 바람직하게는 스텁에 의한 스트립핑에 의해, 유기 구성성분을 임의로 제거하는 단계, 이어서
- (c) 단계(a) 또는 단계(b)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터, 열적 분해 및/또는 산화적 분해에 의해, 유기 화합물을 제거하는 단계, 이어서
- (d) 단계(c)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터 암모니아를 중류적으로 고갈시키는 단계, 이어서
- (e) 단계(d)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부를 생물학적 폐수 처리에 임의로 공급하는 단계

를 포함하는 공정에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

헥크 루드비크 이.

독일 68535 에딘겐-네카르하우젠 레르헨베크 13

감미 폐터

중국 210019 난징 루스한 로드 116

반 데 보르데 바르트

벨기에 비-2060 안트베르펜 반 케르크호벤슈트라트

6

혜우슬러 안드레아스

독일 67454 하슬로흐 랑가제 26

네토 사무엘

벨기에 비-1050 브뤼셀 스퀘어 뒤 솔보쉬 37

특허청구의 범위

청구항 1

방향족 화합물의 니트로화 후에 미정제 방향족 니트로 화합물의 정제에서 얻어지는 폐수를 후처리하는 방법으로서, 하기의 단계들:

- (a) 미정제 방향족 니트로 화합물을 일단 또는 다단 세척하여 하나 이상의 유기 상과 하나 이상의 수성 상을 얻고, 수성 상 또는 수성 상들을 제거하는 단계로서, 암모니아를 제외한 염기의 첨가를 포함하는 단계, 이어서
- (b) 단계(a)에서 얻어진 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터, 스트립핑, 바람직하게는 스텁에 의한 스트립핑에 의해, 유기 구성성분을 임의로 제거하는 단계, 이어서
- (c) 단계(a) 또는 단계(b)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터, 열적 분해 및/또는 산화적 분해에 의해, 유기 화합물을 제거하는 단계, 이어서
- (d) 단계(c)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터 암모니아를 종류적으로 고갈시키는 단계, 이어서
- (e) 단계(d)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부를 생물학적 폐수 처리에 임의로 공급하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계(a)는 염기로서 알칼리 금속 수산화물의 첨가를 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 폐수는 벤젠의 니트로화 후에 미정제 방향족 모노니트로벤젠의 정제에서 얻어지는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(a) 후에 수성 상의 pH는 7 이상인 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(b)가 수행되는 것인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 단계(b)로부터 생성되는 증기 상은 단계(d)에서 간접 열 전달에 사용되는 것인 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 단계(b)로부터 생성되는 증기 상은 단계(d)의 과정에서 열 캐리어로서 증발기 내로 도입되는 것인 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 단계(d) 후에 열 캐리어는 적어도 부분적으로 단계(a)로 재순환되는 것인 방법.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(d) 후에 응축된 형태의 열 캐리어는 상 분리로 처리되어 수성 상 및 유기 상을 얻고, 유기 상은 단계(a)로 재순환되며, 그리고 수성 상은 단계(b)로 재순환되는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(d)에서 증류는 증류 컬럼의 정상부에서 측정된, 0.1 내지 10 bar의 절대 압력 하에 증류 컬럼에서 수행하는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(d)에서 암모니아의 증류적 고갈은 증류 컬럼의 정상부에서 측정된, 50 내지 160°C의 온도 하에 증류 컬럼에서 수행하는 것인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(d) 후에 수성 상내 암모니아 함량은 100 ppm 이하인 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(c)는 열분해 처리인 것인 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(c)는 50 내지 350 bar의 절대 압력 및 150 내지 500°C의 온도에서 열분해 처리로서 수행하는 것인 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(c)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들은 단계(d)로 완전 공급되는 것인 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(e)는 단계(d) 직후에 수행하는 것인 방법.

명세서**기술분야**

- [0001] 본 발명은 방향족 화합물의 니트로화 후 미정제 방향족 니트로 화합물의 정제에서 얻어지는 폐수를 후처리하는 공정(방법)으로서, 다음의 단계들:
- [0002] (a) 미정제 방향족 니트로 화합물을 일단 또는 다단 세척하여 하나 이상의 유기 상과 하나 이상의 수성 상을 얻고, 수성 상 또는 수성 상들을 제거하는 단계로서, 암모니아를 제외한 염기의 첨가를 포함하는 단계, 이어서
- [0003] (b) 단계(a)에서 얻어진 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터, 스트립핑, 바람직하게는 스텁에 의한 스트립핑에 의해, 유기 구성성분을 임의로 제거하는 단계, 이어서
- [0004] (c) 단계(a) 또는 단계(b)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터, 열적 분해 및/또는 산화적 분해에 의해, 유기 화합물을 제거하는 단계, 이어서
- [0005] (d) 단계(c)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터 암모니아를 증류적으로 고갈시키는 단계, 이어서
- [0006] (e) 단계(d)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부를 생물학적 폐수 처리로 임의로 공급하는 단계
- [0007] 를 포함하는 공정에 관한 것이다.

배경기술

- [0008] 방향족 니트로 화합물, 특히 모노니트로벤젠은 상업적인 공정에서 전형적으로 질산과 황산의 혼합물에 의한 벤젠의 직접 니트로화에 의해 제조된다. 이 반응은 2상 반응이고, 그 반응 속도는 상들 간의 질량 이동에 의해 그

리고 화학 속도론에 의해 결정된다. 연속적 공정이 산업상 매우 중요하며, 그리고 단열적 반응 방법(regime)이 최근에 특별한 중요성을 얻고 있다.

- [0009] 방향족 출발 화합물의 니트로화로부터 얻어지는 반응 생성물(미정제 생성물), 특히 모노니트로벤젠은 초기에 2상 혼합물로서 얻어지고, 그 유기 상은 유기 니트로 화합물 뿐만 아니라 추가로 유기 부산물 및 미전환된 유기 출발 물질을 포함한다. 유기 구성성분, 예를 들면 모노니트로벤젠 및 벤젠 이외에도, 물론 수성 상도 미소모된 니트로화 산(nitrating acid)을 포함한다. 선행 기술에 따르면, 산 함유 수성 상은 전형적으로 산 농축기(SAC: sulfuric acid cocentration)에서 농축되며 그리고 니트로화 반응 내로 다시 재순환된다.
- [0010] 니트로화로부터 얻어진 유기 상(이후에는 미정제 방향족 니트로 화합물이라고 칭함)은 유기 2차 성분, 예를 들면 디니트로벤젠, 벤젠, 니트로페놀 그리고 니트로화 산 둘 다에 의해 오염되고, 에너지 및 공정 비용에 관한 높은 요구사항, 수율 및 환경적 관점에서 폐 스트립의 정제를 충족해야 하는 다단 후처리를 요구한다.
- [0011] 미정제 방향족 니트로 화합물을 후처리하는 공정은 선행 기술로부터 공지되어 있다.
- [0012] 전형적으로, 산 함유 수성 상으로부터 미정제 방향족 니트로 화합물(유기 상), 특히 모노니트로벤젠을 제거하는 단계에 이어서, 그 미정제 방향족 니트로 화합물을 물 또는 수용액으로 세척하는 하나 이상의 단계가 수행된다. 세척 단계 - 제거 단계 - 세척 단계 - 제거 단계 등의 다단 수행, 즉 순차적 수행은 선행 기술로부터 공지되어 있다. 전형적으로, 하나 이상의 세척 단계에서는 염기가 첨가된다. 염기의 첨가 결과로서, 세척 후 pH는 전형적으로 8 이상이다.
- [0013] 앞서 언급된 세척 조작으로부터 생성되는 수성 상(이후에는 폐수라고 칭함)은 물 및 염 뿐만 아니라 유기 화합물, 예컨대 모노니트로벤젠, 디니트로벤젠, 니트로페놀(단일 및 다중 니트로화된 폐놀) 및 벤젠도 포함한다.
- [0014] 폐수를 생물학적 폐수 처리(폐수 처리 플랜트) 내로 도입하기 전에 그 폐수로부터 원하지 않은 유기 구성성분을 필수적으로 고갈시키는 것은 방향족 니트로 화합물을 제조하기 위한 플랜트의 설치에서 자본 비용 중 상당한 비율을 구성한다.
- [0015] 유기 구성성분은 폐수로부터, 예를 들면 벤젠에 의한 일단 또는 다단 추출에 의해 제거될 수 있다. 한가지 공지된 공정이 스텁에 의한 유기 구성성분의 일단 또는 다단 스트립핑(이는 특히 저 비등 유기 불순물을 제거함)이며, 그리고 이어서 그 유기 구성성분의 열분해 또는 산화적 분해가 그 생성된 폐수에서 여전히 존재한다.
- [0016] 실제 예를 들면, EP 0 953 546 A2에는 폐수를 10 내지 300 bar의 압력 하에 150 내지 350°C의 온도로 가열함으로써 폐수 중의 방향족 니트로 화합물을 분해하는 공정이 기술되어 있다. EP 0 953 546 A2는 그와 같이 처리된 폐수가 어떠한 문제도 없이 생물학적으로 정제될 수 있다는 점을 언급하고 있다.
- [0017] EP 1 593 654 A1에는 미정제 니트로벤젠의 세척에서 발생하는 알칼리성 폐수를 후처리하는 공정이 기술되어 있으며, 그 미정제 니트로벤젠은 니트로화 산에 의한 벤젠의 단열적 니트로화에 의해 제조되고, 이어서 산성 세척에서, 그리고 이어서 알칼리성 세척에서 세척되어 100 내지 3000 ppm의 농도로 벤젠 및 1000 내지 10,000 ppm의 농도로 니트로벤젠을 포함하는 알칼리성 폐수를 얻게 되고, 이어서 용해된 형태로 존재하지 않은 벤젠 및/또는 니트로벤젠은 그 알칼리성 폐수로부터 분리되고, 이어서 잔류 벤젠 및/또는 니트로벤젠은 스트립핑에 의해 알칼리성 폐수로부터 임의로 제거되고, 이어서 알칼리성 폐수는 산소 배제 하에 상승된 압력 하에서 150 내지 500°C의 온도로 가열된다.
- [0018] 그러나, 선행 기술에 따른 수성 폐수 중에서 니트로 화합물의 분해는 암모니아를 형성하고, 이 암모니아는 생물학적 수 처리 플랜트에서 유해한 영향을 미치게 된다. 생물학적 폐수 처리로 공급된 NH_3 함유 폐수는 제일 먼저 질화(nitrification)로 처리하게 된다. 질화는 암모니아(NH_3)에서 니트레이트(NO_3^-)로의 박테리아성 산화를 의미한다. 그것은 2개의 커플링된 공정 구성요소로 구성되어 있다: 제1 부분에서 암모니아가 니트레이트로 산화되고, 이것이 제2 공정 구성요소에서 니트레이트로 산화된다. 질화는 산의 생성(H^+ 형성)과 관련되어 있는데, 그 pH는, 형성된 산이, 실제 예를 들어 탄산칼슘(CaCO_3)과의 반응에 의해, 중화되지 않으면, 저하하게 된다. 그 형성된 산은 물의 완충 용량의 부담이 되며 그리고 물 또는 토양을 산성화할 수 있다. 질화하는 미생물이 중성 내지 약 알칼리성 범위에서만 대사하기 때문에, 그 산성화는 폐수 처리 플랜트에서 어류에 독성인 암모늄/암모니아의 완전 전환을 방해할 수 있다(자동억제).
- [0019] 이어서, 그 형성된 니트레이트는 생물학적 폐수 처리의 추가 단계에서 탈질화로 처리되어 N_2 를 생성하게 된다.

탈질화는 특정한 종속영양 및 일부 독립영양 박테리아에 의한 니트레이트(NO_3^-) 내에 결합된 질소의 분자 질소(N_2)로의 전환을 의미하는 것으로 이해되며, 따라서 그 박테리아는 탈질화 미생물(denitrificant)이라고 칭하게 된다.

[0020] 따라서, 질소를 최소량으로 포함하는 상기 언급된 공정으로부터 유래된 폐수를, 보다 구체적으로 질화가 생물학적 폐수의 제1 단계로서 생략될 수 있도록, 제공하는 것이 바람직할 것이다. 이는 큰 경제적 및 환경적 이점을 갖게 될 것이다. 동시에, 언급된 폐수를 얻기 위한 에너지 소비는 최소가 되어야 한다.

발명의 내용

[0021] 따라서, 본 발명의 목적은 방향족 화합물의 니트로화에 있어서 폐수를 처리하는 공정을 제공하는 것이며, 이 공정은 조금이라도 앞서 언급된 단점들을 보다 낮은 정도로 갖게 된다. 보다 구체적으로, 방향족 화합물의 니트로화 및 이후 유기 구성성분의 후속 제거에서 얻어지는 폐수내 암모니아 함량은 감소되어야 한다. 후속적인 생물학적 폐수 처리의 제1 단계에서 후속적인 질화를 거의 실질적으로 생략하는 것이 가능해야 한다. 동시에, 그 공정은 최소 수준의 에너지 지출로 조작되어야 하며 그리고 산업적으로 실시할 수 있을 정도로 단순해야 한다.

[0022] 앞서 언급된 목적은 방향족 화합물의 니트로화 후에 미정제 방향족 니트로 화합물의 정제어서 얻어지는 폐수를 후처리하는 본 발명에 따른 공정에 의해 달성된다. 바람직한 실시양태는 후술하는 설명 및 특허청구범위로부터 추론될 수 있다. 바람직한 실시양태들의 조합은 본 발명의 영역, 특히 본 발명에 따른 공정의 상이한 단계들의 바람직한 실시양태들의 조합에 관한 영역을 벗어나지 않는다.

[0023] 본 발명에 따르면, 그 공정은 다음의 단계들:

[0024] (a) 미정제 방향족 니트로 화합물을 일단 또는 다단 세척하여 하나 이상의 유기 상과 하나 이상의 수성 상을 얻고, 수성 상 또는 수성 상들을 제거하는 단계로서, 암모니아를 제외한 염기의 첨가를 포함하는 단계, 이어서

[0025] (b) 단계(a)에서 얻어진 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터, 스트립핑, 바람직하게는 스텁에 의한 스트립핑에 의해, 유기 구성성분을 임의로 제거하는 단계, 이어서

[0026] (c) 단계(a) 또는 단계(b)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터, 열적 분해 및/또는 산화적 분해에 의해, 유기 화합물을 제거하는 단계, 이어서

[0027] (d) 단계(c)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터 암모니아를 증류적으로 고갈시키는 단계, 이어서

[0028] (e) 단계(d)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부를 생물학적 폐수 처리에 임의로 공급하는 단계

[0029] 를 포함한다.

[0030] 본 공정은 벤젠의 니트로화에 의해 얻어지는 미정제 니트로벤젠의 정제에서 형성되는 폐수의 후처리에 특히 적합하다. 이러한 이유로, 공정은 예를 들면 이러한 특수 정제를 참조하여 설명된다. 그러나, 해당 기술 분야의 당업자라면, 언급된 실시양태들을 어려움 없이 벤젠과는 다른 방향족 출발 물질에 또는 모노니트로벤젠과는 다른 생성물에 적용할 수 있을 것이다.

[0031] 본 발명에 따른 공정에 의해 처리될 수 있는 폐수는 방향족 화합물의 니트로화를 위한 니트로화 플랜트, 니트로벤젠 플랜트, 디니트로톨루엔 플랜트, 및 니트로톨루엔 및 니트로크실렌 플랜트로부터 유래되는 것이 바람직하다.

[0032] 방향족 출발 물질(특히 벤젠)에서 방향족 니트로 화합물(특히 모노니트로벤젠)로의 니트로화는 종래 기술로부터 공지된 공정에 의해 수행될 수 있다. 적합한 공정은 예를 들면 EP 043 6 443 A2 및 문헌[Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemistry Technology, Vol. 17, "Nitrobenzene and Nitrotoluenes"]에 기술되어 있다.

[0033] 단계(a)

[0034] 본 발명의 내용에서 용어 "세척"은 유기 상과 수성 상의 접촉을 의미하며, 이것은 유기 상의 하나 이상의 구성성분을 적어도 부분적으로 수성 상으로 이동시킨다. 유기 상의 세척 및 그 상의 후속적 또는 동시적 제거는 해당 기술 분야의 당업자에게 자체 공지되어 있으며, 자체 공지된 장치, 혼합기-분리기 유닛(혼합 유닛과 연이은 분리 유닛) 또는 추출기, 예를 들면 추출 컬럼에서 수행될 수 있다.

- [0035] 방향족 출발 물질(특히 벤젠)의 앞서 언급된 니트로화에서 제조된 미정제 방향족 니트로 화합물(특히 모노니트로벤젠)은, 본 발명에 따르면, 제일 먼저 물 또는 수용액과 일단 또는 다단 공정으로 접촉되어 하나 이상의 유기 상 및 하나 이상의 수성 상을 얻게 된다(세척 조작). 동시적으로 또는 바람직하게는 후속적으로, 수성 상 또는 수성 상들이 제거된다.
- [0036] 세척은, 혼합 및/또는 교반하면서, 유기 상과 수성 상 간의 충분한 접촉이 존재하도록, 수행하는 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명에 따르면, 세척은 일단 또는 다단 공정으로, 바람직하게는 물 또는 수용액에 의한 세척 조작 및 수성상으로부터의 분리 조작을 통해 연속적으로 1회 또는 2회 이상으로 통과하는 미정제 방향족 니트로 화합물에 의해, 수행될 수 있다. 후자의 경우, 단계(a)는 2회 이상 연속적으로 통과된다. 용어 "연속적으로 2회 이상의 단계(a)의 수행"은 본 발명의 내용에서 "단계(a)의 다단 수행"과 동의어로 사용된다. 단계(a)가 복수의 단으로 수행된다면, 단일의 수성 상 또는 복수의 수성 상이 발생할 수 있으며, 이들은 추출된 화합물 또는 가능하게는 상이한 화합물의 상이한 함량을 포함한다.
- [0038] 바람직한 실시양태에서, 단계(a)는 단일 수성 상을 유기 상과 반복적으로 접촉시킴으로써 세척 단과 분리 단의 반복 수행을 포함한다. 이 실시양태에서, 단계(a)로부터 결과로 생성된 하나의 수성 상만이 발생하는데, 왜냐하면 그것이 복수의 단으로 연속적으로 유기 상과 접촉되고 결국 단계(a)로부터 유래된 폐수를 구성하기 때문이다.
- [0039] 추가의 바람직한 실시양태에서, 복수, 특히 2개의 개별 폐수 스트림이 발생되는데, 이는 단계(a)의 다단 수행으로부터 결과로 생성된다. 단계(a)로부터 결과로 생성된 수성 상들의 단지 일부, 특히 하나를 본 발명에 따라 수행되는 단계들로 공급하는 것이 가능하다. 대안으로, 또한 언급된 복수의 수성 상들을 조합하고 이어서 그 상들을 본 발명에 따라 수행되는 단계들에 공급하는 것도 가능하다.
- [0040] 단계(a)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들은 이후에 포괄적으로 폐수라고 칭한다.
- [0041] 본 발명에 따르면, 단계(a)는 암모니아를 제외한 염기의 첨가를 포함한다. 단계(a)는 염기로서 탄산나트륨과 같은 알칼리 금속 탄산염 또는 알칼리 금속 수산화물의 첨가를 포함하는 것이 바람직하고, 염기로서는 알칼리 금속 수산화물, 특히 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및/또는 수산화루비듐이 특히 바람직하다. 염기로서는 수산화나트륨이 가장 바람직하다.
- [0042] 언급된 염기는 하나 이상의 세척 단의 내용에서 특히 첨가된다. 염기의 첨가에 의한 세척 단은 알칼리 세척이라고 칭한다. 단계(a)의 내용에서 염기로서 암모니아의 첨가는 바람직하지 못하는데, 그 이유는 본 발명에 필수적인 단계(d)가 이후 암모니아의 농후화 결과로서 현저히 복잡하게 되기 때문이다.
- [0043] 단계(a) 후 폐수의 pH는 7 내지 14, 바람직하게는 8 내지 14, 특히 9 내지 13이다. 염기는 염기의 수용액의 형태로 첨가되는 것이 바람직하고, 단계(a)에서 사용된 수용액의 적어도 일부는 언급된 염기를 포함한다. 염기는, 과량으로 첨가되는 것이 바람직하며, 결과로 생성된 니트로화 산을 중화하여 용해성 염을 형성한다.
- [0044] 단계(a)의 하나의 실시양태에서, 미정제 방향족 니트로 화합물의 초기 산성 세척이 존재한다. 이것은 수성 상을 기준으로 하여 0.5 내지 2 중량%의 산 농도를 달성하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로, 염기의 첨가에 의한 알칼리성 세척이 바로 뒤따라 수행된다. 알칼리성 세척은 상기 언급된 조건 하에 수행되는 것이 바람직하다.
- [0045] 단계(a)로부터 결과로 생성된 폐수는 전형적으로 물 뿐만 아니라 잔류량의 벤젠 및 니트로벤젠, 그리고 또한 니트로페놀을 포함한다. 단계(a)로부터 생성되는 폐수는 전형적으로 10 내지 3000 ppm, 바람직하게는 100 내지 1000 ppm의 농도로 벤젠을, 그리고 500 내지 10,000 ppm, 바람직하게는 1200 내지 8000 ppm의 농도로 니트로벤젠을 포함한다. 그 폐수는 전형적으로 1000 내지 20,000 ppm, 특히 2000 내지 8000 ppm의 농도로 니트로페녹사이드를 추가로 포함한다. 본 발명의 내용에서 ppm 단위는 항상 중량부를 의미한다.
- [0046] 구체적으로 언급되는 것은 다음의 니트로페놀: 모노-, 디- 및 트리-니트로페놀, 모노-, 디- 및 트리-니트로크레졸, 모노-, 디- 및 트리-니트로레조르시놀, 모노-, 디- 및 트리-크실렌올이 있으며, 이들은 또한 수용성 염의 형태로도 존재할 수 있다. 유용한 염 형성체는 니트로페놀과의 수용성 염을 형성할 수 있는 모든 금속을 포함한다. 바람직한 것은 알칼리 금속, 예를 들면 리튬, 나트륨, 칼륨 및 루비듐이다.
- [0047] 바람직한 실시양태에서, 단계(a)를 수행한 후에 그리고 단계(b) 또는 단계(c)를 수행하기 전에, 여전히 미용해된 상태로 존재하는 벤젠 및/또는 니트로벤젠은 폐수로부터 제거된다.

- [0048] 그 미용해된 니트로벤젠의 제거는 분리기, 침강 용기 또는 다른 상 분리 장치에 의해 수행될 수 있다. 바람직한 것은 침강 용기를 사용하는 것이다. 대안으로, 그 언급된 제거는 WO 2009/027416에 기술된 바와 같은 추출의 형태로 수행될 수 있으며, 상기 공개물의 내용은 전부가 본원에 참고 인용되어 있다.
- [0049] 이어서, 이와 같이 제거된 벤젠 및/또는 니트로벤젠은 니트로화 공정 또는 미정제 니트로벤젠으로 다시 공급되는 것이 바람직하다.
- [0050] 단계(b)
- [0051] 바람직한 실시양태에서, 단계(b)에서는, 단계(a)에서 얻어진 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터 유기 구성성분의 제거가 스트립핑에 의해 수행된다.
- [0052] 스트립핑은 기체(공기, 스텀 등)의 통과에 의해 액체로부터 특정한 휘발성 구성성분의 제거를 의미하는 것으로, 언급된 구성성분은 기체 상으로 이동되거나, 또는 기체 상에 의해 액체로부터 배출된다.
- [0053] 본 발명의 내용에서 스트립핑은 스텀에 의해 수행되는 것이 바람직하다. 스트립핑은 스트립핑 컬럼에서 수행되는 것이 바람직하고, 이 경우에는 유기 구성성분, 특히 벤젠 및 니트로벤젠이 오버헤드에서 제거된다. 스트립핑 컬럼은 기체 상 및 액체 상의 강력한 질량 이동을 위한 내부 부품을 지닌 관형 장치인 것이 바람직하다. 액체는 바람직하게는 역류로 통과되고, 즉 기체의 흐름 방향과는 반대로 스트립핑 컬럼을 통과하게 된다. 상응하는 공정 및 컬럼은 해당 기술 분야의 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들면 문헌[W. Meier, Sulzer, Kolonnen fuer Rektifikation und Absorption(Columns for Rectification and Absorption)], 문헌[Technische Rundschau Sulzer, 2 (1979), page 49 ff]에 기술되어 있다.
- [0054] 바람직한 공정은 예를 들면 랜덤한 팩킹의 랜덤한 층으로, 구조화된 팩킹으로 또는 질량 이동 트레이, 예를 들면 시브 트레이, 버블-캡 트레이, 터널 캡 트레이 또는 토르만 트레이로 충전되는 것이 바람직한 컬럼에서의 스트립핑이다. 단계(b)에서 스트립핑은 0.1 내지 10 bar, 특히 1 내지 5 bar의 절대 압력 및 35 내지 180°C, 특히 100 내지 160°C의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0055] 단계(b)의 과정에서 얻어지고 방향족 출발 화합물 및 방향족 니트로 화합물, 그리고 또한 비방향족 유기 화합물을 포함하는 응축물은 후속적으로 상 분리기로 공급되며, 유기 상은 단계(a)에서의 세척으로 재순환되며, 그리고 수성 상은 단계(b)로 다시 공급된다. 바람직한 실시양태에서, 유기 성분을 비롯한, 스트립핑 컬럼에 있어서 오버헤드에서 얻어진 스텀은 단계(d)에서 열 캐리어로서 사용되고, 얻어진 응축물은 상 분리기에 공급되고, 유기 상은 단계(a)에서의 세척으로 재순환되는 것이 바람직하며, 수성 상은 단계(b)로 다시 공급되는 것이 바람직하다. 이러한 바람직한 실시양태는 단계(d)의 내용에서 상세히 설명된다.
- [0056] 안전성 이유로, 단계(b)의 무오류 작동이 바람직하다. 스트립핑 컬럼의 오작동은 모니터링, 예를 들면 여분의 안전 장치에 의해 모니팅될 수 있다.
- [0057] 바람직하게는, 단계(b)에서는, 알칼리성 폐수가 사용되고, 이것은 최대 30 ppm, 특히 최대 5 ppm의 농도로만 벤젠을, 그리고 최대 50 ppm, 특히 최대 20 ppm의 농도로 니트로벤젠을 포함한다.
- [0058] 단계(b)는 소포제의 존재 하에 수행되는 것이 바람직하다. 적합한 소포제의 예는 해당 기술 분야의 당업자에게 공지되어 있다. 대안으로는, 탈포하는 기계적 수단이 제공될 수 있다. 상응하는 수단은 마찬가지로 해당 기술 분야의 당업자에게 공지되어 있다.
- [0059] 단계(c)
- [0060] 본 발명의 내용에서, 단계(c)의 과정에서는 유기 화합물이 단계(a) 또는 단계(b)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터, 열적 및/또는 산화적 분해에 의해 제거된다.
- [0061] 열적 분해에 의한 단계(a) 또는 단계(b)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터 유기 화합물의 제거는 이후에 열분해라고 칭한다. 대안으로, 분해는 산화적으로, 특히 오존에 의해 수행된다(오존 분해).
- [0062] 바람직하게는, 단계(c)에서, 단계(a) 및 단계(b)로부터 얻어지며 그리고 니트로히드록시방향족의 유기 염이 여전히 용해되어 있는 폐수는 상승된 압력 하에서 산소의 배제와 함께 150 내지 500°C, 바람직하게는 250 내지 350°C, 보다 바람직하게는 250 내지 300°C의 온도로 가열된다. 또한, 그 폐수를 불활성 기체 분위기 하에 또는 불활성 기체 공급 압력, 예를 들면 0.1 내지 100 bar의 압력 하에 폐수를 가열하는 것도 가능하다. 적합한 불활성 기체로는 예를 들면 질소 및/또는 아르곤이 있다. 폐수의 가열 과정에서, 온도 및 임의 불활성 기체 공급 압

력에 따라, 바람직하게는 50 내지 350 bar, 보다 바람직하게는 50 내지 200 bar, 가장 바람직하게는 70 내지 130 bar의 범위에 있는 절대 압력이 달성되는 것이 바람직하다. 알칼리성 폐수의 가열 및 유기 구성성분, 예컨대 벤젠, 니트로벤젠 및 니트로페놀의 분해는 전형적으로 5 내지 120 분, 바람직하게는 20 내지 45 분 동안 수행된다.

- [0063] 폐수는 압력 용기에서 150 내지 350°C, 바람직하게는 250 내지 300°C의 온도, 10 내지 200 bar, 바람직하게는 70 내지 150 bar의 압력 및 8 내지 14, 바람직하게는 9 내지 13의 폐수 pH에서 열중성자화된다.
- [0064] 사용된 압력 용기는 해당 기술 분야에 공지된 모든 압력 용기일 수 있으며, 그리고 상기 언급된 온도 및 압력에 대하여 설계되어 있다. 연속적 공정 방법을 위해서, 적합한 예로는 케스케이드로 연결된 관형 반응기 및 오토클레이브가 있다.
- [0065] 바람직한 구성에서, 폐수는 이것이 예열, 예를 들면 280°C로 예열되는 열 교환기를 지나도록 펌프에 의해 이송된다, 이어서, 예열된 폐수는 100 bar 스트림의 직접 주입에 의해 또는 간접 가열에 의해 300°C로 가열된다. 20 분 내지 60 분의 체류 시간 후에, 반응 용액은 공급물에 대하여 역류로 냉각되고 감압된다.
- [0066] 공정의 연속적인 구성에 있어서, 액체의 흐름이 역흔합이 전혀 존재하지 않도록 조정되는 관형 반응기를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0067] 바람직하게는, 단계(c)는 50 내지 350 bar의 절대 압력 및 150 내지 500°C의 온도에서 불활성 기체의 부재 하에 열분해로서 수행된다.
- [0068] 대안적인 실시양태에서, 유기 화합물, 특히 니트로페놀은 단계(a) 및 단계(b)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들의 적어도 일부로부터 산화적 분해에 의해, 바람직하게는 오존분해에 의해 제거된다.
- [0069] 방향족 화합물의 니트로화로부터 유래된 폐수의 오존 분해 공정은 마찬가지로 해당 기술 분야의 당업자에게 공지되어 있다. 20 내지 100°C의 온도, 1.5 내지 10 bar의 압력 및 3 내지 12의 pH에서 오존 처리에 의한 산화적 분해를 수행하는 것이 바람직하다. 오존 분해는 역류로 연결되어 있는 반응기들의 케스케이드에서 연속적으로 수행되는 것이 바람직하다. 이러한 방식으로, 오존은 기체 스트림으로부터 완전 제거되므로, 잔류 오존 파괴 없이 진행하는 것이 가능하다. 상응하는 공정은 특히 EP 0 378 994 A1에 기술되어 있으며, 그 내용은 전체가 본원에 참고 인용되어 있다.
- [0070] 단계(c)의 종료 후, 폐수 중의 니트로페놀의 함량은 최대 100 ppm, 특히 최대 30 ppm인 것이 바람직하다. 단계(c)로부터 생성되는 폐수 중의 암모니아 함량은 전형적으로 100 내지 3000 ppm, 특히 500 내지 1500 ppm이다. 단계(c)로부터 생성되는 폐수 중의 니트레이트 함량은 전형적으로 5 내지 500 ppm, 특히 20 내지 300 ppm이다. 단계(c)로부터 생성되는 폐수 중의 니트라이트 함량은 전형적으로 200 내지 10,000 ppm, 특히 500 내지 3000 ppm이다. 단계(c)로부터 생성되는 폐수 중의 유기적으로 결합된 질소(원자 용어로 계산됨)은 전형적으로 5 내지 2000 ppm, 특히 5 내지 40 ppm이다.
- [0071] 단계(d)
- [0072] 본 발명에 따르면, 단계(d)는 단계(c)로부터 생성되는 수성 상 또는 수성 상들로부터 암모니아의 증류적 고갈(distillative depletion)을 수반한다. 암모니아는 본 발명에 따른 공정의 선행 단계, 특히 단계(c)로부터 결과로 생성되는 적어도 미량으로 피할 수 없는 원하지 않은 반응 생성물이다. 암모니아는 암모니아에 의해 오염된 수성 상들의 사용에 의해 공정 내로 추가적으로 비말동반될 수 있다.
- [0073] 단계(c)로부터 생성되는 수성 상(들)은 자체 공지된 공정에 의해 증류될 수 있다.
- [0074] 단계(d)에서 0.1 내지 10 bar, 특히 1 내지 5 bar의 절대 압력에서 증류를 수행하는 것이 바람직하고, 언급된 압력은 증류 장치의 정상부에 존재한 것이다.
- [0075] 바람직하게는, 80 내지 140°C의 온도에서 단계(d) 후 암모니아의 증류적 제거를 수행하는 것이 바람직하고, 언급된 온도는 증류 장치의 정상부에 존재한 것이다.
- [0076] 바람직하게는, 단계(d) 후에 수성 상 내의 암모니아 함량은 100 ppm 이하, 특히 20 ppm 이하, 보다 바람직하게는 10 ppm 이하이다.
- [0077] 단계(b)로부터 생성되는 수성 상(들)으로부터 암모니아의 증류적 고갈은 50 내지 160°C의 온도에서 그리고 0.1 내지 10 bar, 특히 1 내지 5 bar의 절대 압력에서 수행되는 것이 바람직하다.

- [0078] 암모니아의 증류적 고갈은 공지된 장치에서 수행될 수 있다. 암모니아의 증발은 증류 컬럼에서 수행되는 것이 적합하다. 이 컬럼은 해당 기술 분야의 당업자에 공지된 미구조화 팩킹, 예를 들면 랜덤한 팩킹의 랜덤한 층으로, 구조화 팩킹으로 또는 질량 이동 트레이, 예를 들면 시브 트레이, 베블-캡 크레이트, 터널-캡 트레이 또는 토르만 트레이로 충전될 수 있다. 매우 바람직한 실시양태에서, 미구조화 또는 구조화 팩킹 및 질량 이동 트레이이는 최적 분리 효과를 달성하기 위해서 서로 조합된다.
- [0079] 증류 컬럼 내로의 열 도입은 부착된 증발기에 의해 수행되는 것이 바람직하다. 이는 단계(d)가 에너지적으로 특히 바람직한 방식으로 공정 내로 통합되는 것을 가능하게 한다.
- [0080] 공정 기술에서 증발기는 액체를 그의 증기 상태로 전환시키기 위한 장치이다. 액체의 증발의 경우, 열적 에너지의 공급이 요구된다. 그러므로, 증발기는 일반적으로 열 캐리어, 바람직하게는 액체로부터 유래된 열이 증발하고자 하는 액체로 전달되는 표면으로 구성된다. 본 발명의 내용에서 요구된 열을 간접(열 캐리어와 증발시키고자 하는 액체 간의 비-직접적 접촉) 전달하는 증발기는 바람직하다. 상응하는 증발기는 특히 해당 기술 분야의 당업자에게 자체 공지되어 있다. 적합한 증발기는 특히 자연 순환 증발기, 강제 순환 증발기, 케틀 증발기, 스텀 보일러, 강하 막 증발기 및 박막 증발기이다. 특히 적합한 증발기는 판다발을 기초로 한 것이다. 특히 바람직한 것은 강하 막 증발기이다.
- [0081] 특히 바람직한 실시양태에서, 단계(d)는 열 제어 목적으로 하나 이상의 선행 단계, 특히 단계(b)에 커플링된다.
- [0082] 단계(b)로부터 결과로 생성되는 증기 상은 단계(d)에서 간접 열 전달에 사용되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 단계(b)로부터 생성되는 증기 상은 단계(d)의 과정에서 증발기 내로 열 캐리어로서 도입된다.
- [0083] 바람직하게는, 단계(d) 후에 열 캐리어는 적어도 부분적으로 단계(a) 내로 재순환된다. 특히 바람직한 실시양태에서, 단계(d) 후 열 캐리어는 상 분리로 처리되어 유기 상 및 수성 상을 얻게 되고, 결과로 생성되는 유기 상은 단계(a) 내로 재순환된다. 그 결과로 생성되는 수성 상은 단계(b)로 공급되는 것이 바람직하다.
- [0084] 본 발명에 따른 공정에 의해 얻어질 수 있고 암모니아를 완전 함유하지 않거나 일부 함유하는 폐수는 직접, 즉 추가 분리 단계 없이, 생물학적 폐수 처리, 특히 물 처리 플랜트로 공급될 수 있다. 여기서 얻어지는 암모니아 함유 정상부 생성물은 해당 기술 분야의 당업자에게 자체 공지된 방법에 의해 응축되는 것이 바람직하고, 단계(d) 내에 있는 증류 컬럼 내로 응축물 복귀 스트림으로서 부분적으로 재순환되고 부분적으로 추가의 후처리, 바람직하게는 소각으로 이송된다. 미응축된 구성성분들은 추가의 오프가스 처리로 공급된다.
- [0085] 단계(e)
- [0086] 바람직하게 수행되는 단계(e)의 내용에서, 단계(d)에 이어서 단계(d)로부터 생성되는 수성 상의 적어도 일부를 생물학적 폐수 처리 단으로 공급하는 것을 수행하게 된다. 단계(d)로부터 생성되는 수성 상의 적어도 일부는 또한 단계(d) 직후에, 즉 생물학적 폐수 처리 단에 공급된 수성 상의 정제를 위한 임의의 추가 수단의 수행 없이, 보다 구체적으로 질화의 수행 없이도, 생물학적 폐수 처리 단에 공급되는 것이 바람직하다.
- [0087] 생물학적 폐수 처리에 대한 상응하는 공정은 마찬가지로 해당 기술 분야의 당업자에게 자체 공지되어 있으며, 예를 들면 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th edition (Chapter Waste Water), 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim]에 상세히 기술되어 있다.
- [0088] 본 발명의 바람직한 실시양태는 도 1에 도시되어 있다.
- [0089] 도 1에서 라벨들은 다음을 의미한다:
- [0090] 1 - 염기 및 물의 공급물
- [0091] 2 - 세척 및 분리 유닛(들)
- [0092] 3 - 미정제 니트로벤젠의 스트림
- [0093] 4 - 폐수 스트림
- [0094] 5 - 스트립핑 유닛
- [0095] 6 - 열분해 유닛
- [0096] 7 - 스트립핑으로부터 유래된 스텀 스트림

- [0097] 8 - 증발기로부터 유래된 응축물 스트림
- [0098] 9 - 증류 컬럼(암모니아 증류)
- [0099] 10 - 증발기
- [0100] 11 - 컬럼의 정상부 응축기로의 스트림
- [0101] 12 - 생물학적 폐수 처리로의 스트림
- [0102] 13 - 스트립핑으로부터 유래된 바닥부 생성물
- [0103] 14 - 증발기로부터 유래된 스팀 스트림
- [0104] 15 - 암모니아 증류로부터 유래된 바닥부 생성물
- [0105] 16 - 암모니아 증류로부터 정상부 응축기
- [0106] 17 - 컬럼으로의 응축물 복귀 스트림
- [0107] 18 - 암모니아 증류의 정상부 생성물
- [0108] 19 - 정상부 생성물의 미응축성 성분
- [0109] 20 - 상 분리기
- [0110] 21 - 상 분리기로부터 유래된 유기 상
- [0111] 22. 상 분리기로부터 유래된 유기 상
- [0112] 벤젠의 니트로화로부터 유래된 미정제 모노니트로벤젠(3)의 스트림은 세척 및 분리 유닛(2)에 공급된다. 세척 및 분리 유닛(2)은 수성 상의 세척 및 후속적인 분리의 단들이 반복적으로 수행되는 복수의 유닛으로 구성되는 것이 바람직하다. 세척 및 분리 유닛(2)에는 염기, 특히 수산화나트륨 및 물이 함께 또는 별도로 공급되고(1), 이는 폐수 스트림(4)의 pH를 8 내지 14, 특히 9 내지 13로 조정하게 된다. 세척 및 분리 유닛(2)에서 수성 상의 분리 단계로부터 생성되는 폐수 스트림(4)은 유기 화합물이 실질적으로 제거되는 스트립핑 유닛(5)으로 공급된다. 이어서, 스트립핑 유닛으로부터 결과로 생성되며 그리고 유기 화합물을 실질적으로 함유하지 않은 폐수 스트림인 바닥부 생성물(13)은 잔류 유기 구성성분이 실질적으로 분해되는 열분해 유닛(6)으로 공급된다. 이어서, 폐수 스트림은 암모니아의 증류적 고갈을 위해 증류 컬럼(9)으로 공급된다. 열 통합의 목적으로, 스트립핑(7)으로부터 유래된 스팀 스트림은 열 캐리어 스트림으로서 증발기(10)로 공급되어 암모니아 증류(15)로부터 유래된 바닥부 생성물의 일부를 증발시키는데 사용되고, 이것은 암모니아 증류의 증류 컬럼(9) 내로의 증발기(14)로부터 유래된 스팀 스트림으로서 재순환된다. 증발기(8)로부터 유래되는 냉각된 응축물의 스트림은 제일 먼저 상 분리기(20)에 공급된다. 결과로 생성된 유기 상(21)은 세척 및 분리 유닛(2)으로 재순환된다. 결과로 생성된 수성 상(22)은 스트립핑 유닛(5)에 공급된다. 증류 컬럼(11)의 정상부 생성물은 응축기(16)에서 응축되고, 암모니아 증류(9)의 응축물(17)의 일부는 다시 복귀 스트림으로서 공급된다. 재순환되지 않은 응축물(18)은 예를 들면 소각에 의해 처분된다. 정상부 생성물(19)의 미응축된 구성성분은 추가 오프가스 세정에 공급된다. 암모니아 증류로부터 유래된 바닥부 생성물은 생물학적 폐수 처리에 공급된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0113] 실시예
- [0114] 실시예 1
- [0115] 우선, 미정제 모노니트로벤젠은 후속적인 상 분리를 수반한 출원 WO 0164333(A2)의 실시예 1에 따라 얻었다.
- [0116] 이와 같이 얻어진 미정제 모노니트로벤젠의 다단 세척(본 발명에 따른 공정의 단계(a))은 2개의 폐수 스트림을 생성하였다. 모노니트로벤젠에 대한 물의 질량비 0.4에 의한 제1 세척은 폐놀성 이차 성분 6500 중량 ppm 및 다른 방향족 성분, 예컨대 벤젠 및 모노니트로벤젠 3100 중량 ppm을 지닌 폐수를 유도하였다. 모노니트로벤젠에 대한 물의 비율 0.3에 의한 제2 세척으로부터 유래된 폐수는 벤젠 및 모노니트로벤젠 총 3225 ppm을 포함하였다. 둘 다의 폐수 스트림의 유기 이차 구성성분은 스팀에 의한 스트립핑(본 발명에 따른 공정의 단계(b))에 의해 제거하였다. 스트립핑에서 절대 압력은 3.5 bar이었다. 단계(b)에서 스팀의 소비량은 시간 당 8.3 톤이었고, 스트립핑에는 시간 당 58 톤의 폐수 흐름을 공급하였다.

- [0117] 스트립핑에 사용된 컬럼의 정상부에서는, 시간 당 7.4 톤의 혼합물을 얻었는데, 이 혼합물은 특히 물, 벤젠, 비방향족 유기 구성성분 및 모노니트로벤젠을 포함하였다. 언급된 정상부 생성물은 암모니아 증류를 위한 증류 컬럼의 증발기에 공급하여 거기에서 응축하였다. 정상부 생성물의 응축 후, 결과로 생성되는 액체를 수집하여 40 °C로 냉각하였다. 이어서, 액체를 분리기에 공급하였다. 분리기에서, 모노니트로벤젠, 벤젠 및 비방향족 유기 구성성분은 유기 상을 형성하였는데, 이것은 세척 유닛으로 재순환시켰다. 유기 구성성분에 의해 포화된, 분리기로부터 유래된 수성 상을 스트립핑 유닛으로 재순환시켰다.
- [0118] 본 발명에 따른 공정의 단계(b)로부터 유래된 정상부 생성물에 의해 전적으로 가열되는 암모니아 증류 컬럼의 정상부에서는, 기본적으로 물 및 암모니아를 포함하는 스트림을 1.2 bar(절대압)에서 시간 당 6.1 톤의 속도로 얻었다. 정상부 생성물을 응축하였다. 이 스트림을 시간 당 6.0 톤으로 하여 환류로서 컬럼으로 복귀시켰다. 20 중량%의 암모니아 농도를 포함하는 시간 당 0.1 톤의 잔량을 소각하였다. 컬럼의 바닥부에서는 암모니아 농도 10 ppm인 59.3 t/h의 물을 얻었다.
- [0119] **비교예 2**
- [0120] 모노니트로벤젠은 후속적인 상 분리를 수반한 출원 WO 0164333(A2)의 실시예 1에 따라 제조하였다.
- [0121] 이렇게 얻은 모노니트로벤젠의 다단 세척(본 발명에 따른 공정의 단계(a))은 2개의 폐수 스트림을 생성하였다. 모노니트로벤젠에 대한 물의 질량비 0.4에 의한 제1 세척은 폐놀성 이차 성분 6500 중량 ppm 및 벤젠 및 모노니트로벤젠과 같은 방향족 성분 3100 중량 ppm를 지닌 폐수를 유도하였다. 모노니트로벤젠에 대한 물의 비율 0.3에 의한 제2 세척으로부터 유래된 폐수는 총 3225 중량 ppm의 벤젠 및 모노니트로벤젠을 포함하였다. 양쪽 폐수 스트림의 유기 이차 구성성분은 스텁에 의한 스트립핑(본 발명에 따른 공정의 단계(b))에 의해 제거하였다. 스트립핑에서 절대 압력은 3 bar이었다. 단계(b)에서 스텁의 소비량은 시간 당 8.3 톤이었고, 동시에 스트립핑에는 시간 당 58 톤의 폐수 흐름을 공급하였다.
- [0122] 스트립핑에 사용된 컬럼의 정상부에서는, 시간 당 7.4 톤의 혼합물을 얻었는데, 그 혼합물은 특히 물, 벤젠, 비방향족 유기 구성성분 및 모노니트로벤젠을 포함하였다. 언급된 정상부 생성물을 응축시키고 40 °C로 냉각하였다. 이어서, 액체를 분리기에 공급하였다. 분리기에서, 모노니트로벤젠, 벤젠 및 비방향족 유기 구성성분은 유기 상을 형성하였는데, 이 유기 상은 세척 유닛으로 재순환시켰다. 유기 구성성분에 의해 포화된, 분리기로부터 유래된 수성 상은 스트립핑 유닛으로 재순환시켰다. 스트립핑 컬럼의 바닥부에서는, 시간 당 59.4 톤의 폐수를 얻었고, 이 폐수는 시간 당 500 중량 ppm의 암모니아를 함유하였다.
- [0123] **실시예 3**
- [0124] 모노니트로벤젠은 후속적인 상 분리를 수반한 출원 WO 0164333(A2)의 실시예 1에 따라 제조하였다.
- [0125] 이렇게 얻은 모노니트로벤젠의 다단 세척(본 발명에 따른 공정의 단계(a))은 2개의 폐수 스트림을 생성하였다. 모노니트로벤젠에 대한 물의 질량비 0.4에 의한 제1 세척은 폐놀성 이차 성분 6500 중량 ppm 및 벤젠 및 모노니트로벤젠과 같은 다른 방향족 성분 3100 중량 ppm를 지닌 폐수를 유도하였다. 모노니트로벤젠에 대한 물의 비율 0.3에 의한 제2 세척으로부터 유래된 폐수는 총 3225 중량 ppm의 벤젠 및 모노니트로벤젠을 포함하였다. 둘 다의 폐수 스트림의 유기 이차 구성성분은 스텁에 의한 스트립핑(본 발명에 따른 공정의 단계(b))에 의해 제거하였다. 스트립핑에서 절대 압력은 3 bar이었다. 단계(b)에서 스텁의 소비량은 시간 당 8.3 톤이었고, 동시에 스트립핑에는 시간 당 58 톤의 폐수 흐름을 공급하였다.
- [0126] 스트립핑에 사용된 컬럼의 정상부에서는, 시간 당 7.4 톤의 혼합물을 얻었는데, 그 혼합물은 특히 물, 벤젠, 비방향족 유기 구성성분 및 모노니트로벤젠을 포함하였다. 언급된 정상부 생성물을 응축시키고 40 °C로 냉각하였다. 이어서, 액체를 분리기에 공급하였다. 분리기에서, 모노니트로벤젠, 벤젠 및 비방향족 유기 구성성분은 유기 상을 형성하였는데, 이 유기 상은 세척 유닛으로 재순환시켰다. 유기 구성성분에 의해 포화된, 분리기로부터 유래된 수성 상은 스트립핑 유닛으로 재순환시켰다.
- [0127] 1.2 bar(절대)에서 시간 당 7.4 톤의 새로운 스텁에 의해 가열된 암모니아 증류 컬럼의 정상부에서는, 기본적으로 물 및 암모니아를 포함하는 스트림을 시간 당 6.1 톤의 속도로 얻었다. 정상부 생성물을 응축하였다. 이 스트림을 시간 당 6.0 톤으로 하여 환류로서 컬럼 내로 재순환시켰다. 20 중량%의 암모니아 농도를 포함한 잔량 시간 당 0.1 톤을 소각하였다. 컬럼의 바닥부에서는, 10 ppm의 암모니아 농도를 지닌 59.3 t/h의 물을 얻었다.
- [0128] 본 발명의 실시예 1 내지 3은, 비교예 2와 비교할 때, 500 ppm에서 10 ppm로의, 폐수내 암모니아 함량 감소를 유도하였다.

- [0129] 실시예 1에서, 스텀의 소비량은 실시예 3에서보다 더 적은, 시간 당 7.4 톤이었다.
- [0130] 실시예 1 및 3으로부터 생성되는 폐수 스트림은 생물학적 폐수 처리에 직접 공급할 수 있었고, 질화는 비교예 2 와 대조적으로 생략할 수 있었다.

도면

도면1

