

(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
13. September 2018 (13.09.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/162427 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 201/08 (2006.01) C07C 205/06 (2006.01)
C07C 201/16 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/055376

(22) Internationales Anmeldedatum:
05. März 2018 (05.03.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
17159723.0 07. März 2017 (07.03.2017) EP

(71) Anmelder: COVESTRO DEUTSCHLAND AG
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder: CHAN, Denise; Fürstenwall 11, 40219 Düsseldorf
(DE). KNAUF, Thomas; Balgheimer Str. 89, 41542
Dormagen (DE). MÜNNIG, Jürgen; Dortmunder Str. 27,
41564 Kaarst (DE).

(74) Anwalt: LEVPAT; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365
Leverkusen (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, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,
SA, 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, ST,
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

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NITROBENZOL

(57) Abstract: The invention relates to a method for continuous production of nitrobenzene by means of nitration of benzene with nitric acid and sulphuric acid, in which load change (i.e. a reduction or increase in the quantity of nitric acid supplied to the process per time interval) is particularly advantageously developed. The invention particularly relates to a method in which, in the case of a load reduction, the ratio of the masses of benzene and nitric acid supplied per time interval is significantly increased compared to said ratio before the load change and/or the ratio of the masses of nitric acid and sulphuric acid supplied per time interval is significantly reduced compared to said ratio before the load change. In the event of a load increase, the reverse is carried out.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Nitrobenzol durch Nitrierung von Benzol mit Salpetersäure und Schwefelsäure, bei welchem Lastwechsel (d. h. eine Verringerung oder Erhöhung der dem Prozess pro Zeitspanne zugeführten Menge an Salpetersäure) besonders vorteilhaft ausgestaltet werden. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, bei welchem im Falle einer Lasterniedrigung das Verhältnis der pro Zeitspanne zugeführten Massen an Benzol und Salpetersäure im Vergleich zu diesem Verhältnis vor dem Lastwechsel signifikant erhöht und/oder das Verhältnis der pro Zeitspanne zugeführten Massen an Salpetersäure und Schwefelsäure im Vergleich zu diesem Verhältnis vor dem Lastwechsel signifikant erniedrigt wird. Im Falle einer Laststeigerung wird umgekehrt verfahren.



WO 2018/162427 A1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NITROBENZOL

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Nitrobenzol durch Nitrierung von Benzol mit Salpetersäure und Schwefelsäure, bei welchem Lastwechsel (d. h. eine Verringerung oder Erhöhung der dem Prozess pro Zeitspanne zugeführten Menge an Salpetersäure) besonders vorteilhaft ausgestaltet werden. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, bei welchem im Falle einer Lasterniedrigung das Verhältnis der pro Zeitspanne zugeführten Massen an Benzol und Salpetersäure im Vergleich zu diesem Verhältnis vor dem Lastwechsel signifikant erhöht und/oder das Verhältnis der pro Zeitspanne zugeführten Massen an Salpetersäure und Schwefelsäure im Vergleich zu diesem Verhältnis vor dem Lastwechsel signifikant erniedrigt wird. Im Falle einer Laststeigerung wird umgekehrt verfahren.

Nitrobenzol (auch Mononitrobenzol, MNB, genannt) ist ein wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie, das insbesondere zur Herstellung von Anilin (ANL) und damit auch zur Herstellung der Di- und Polyisocyanate der Diphenylmethanreihe (MDI) und den darauf basierenden Polyurethanen benötigt wird.

Die heute gängigen **Verfahren zur Nitrierung von Benzol** mit Salpetersäure zu Nitrobenzol entsprechen im Wesentlichen dem Konzept der adiabatisch betriebenen Nitrierung von Benzol durch ein Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure, welches im Allgemeinen als Mischsäure bezeichnet wird. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in EP 0 436 443 B1, EP 0 771 783 B1 und US 6 562 247 B2 beschrieben. Den beschriebenen adiabatisch betriebenen 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 in Phasentrennapparaten 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 A1 (Seite 2, Zeile 26 bis 42), US 4,091,042 (siehe oben) oder US 5,763,697 beschrieben. Charakteristisch für diese Aufarbeitung ist, dass nicht umgesetztes überschüssiges Benzol nach der Wäsche von Nitrobenzol in einer abschließenden Destillation abgetrennt wird und als sog. „Rückbenzol“ wieder in der Nitrierreaktion eingesetzt wird. Hierzu wird es mit frisch

zugeführtem Benzol („Frischbenzol“) zum sog. „Einsatzbenzol“ vermischt. Die im Wesentlichen aus Schwefelsäure bestehende Säurephase wird in einem sog. Blitzverdampfer aufkonzentriert und weitestgehend von Organika befreit. Die auf diese Weise aufkonzentrierte Schwefelsäure wird als sog. Kreislaufschwefelsäure in die Nitrierung zurückgefahren.

- 5 DE 28 21 571 A1 betrifft ein kontinuierliches adiabatisches Nitrierverfahren bei dem man einen Reaktionsstrom aus einer Mischsäure mit etwa 3 bis 7,5 % Salpetersäure, etwa 58,5 bis 66,5 % Schwefelsäure und etwa 28 bis 37 % Wasser und einen Reaktionsstrom mit bis zu einem etwa 10-prozentigen stöchiometrischen Überschuss an Benzol kontinuierlich miteinander vermischt und unter kräftigem Rühren bei einer Temperatur von etwa 80 bis 120 °C bei überatmosphärischem
10 Druck derart umsetzt, dass die Reaktionstemperatur etwa 145 °C nicht übersteigt, wodurch unter praktisch vollständiger Umwandlung der Salpetersäure Mononitrobenzol mit einem Gehalt von weniger als etwa 500 ppm an Dinitrobenzol gebildet wird.

- WO 2015/197521 A1 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Nitrobenzol durch Nitrierung von Benzol mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure, bei dem
15 während eines Produktionsstillstandes nicht die ganze Produktionsanlage abgefahren wird, sondern die Produktionsanlage ganz oder zumindest teilweise „im Kreis“ gefahren wird. Des Weiteren betrifft die Anmeldung eine Anlage zur Herstellung von Nitrobenzol und ein Verfahren zum Betrieb einer Anlage zur Herstellung von Nitrobenzol.

- WO 2014/177450 A1 beschreibt ein kontinuierlich betriebenes adiabates Verfahren zur Herstellung
20 von Nitrobenzol durch Nitrierung von Benzol mit Salpetersäure und Schwefelsäure, bei dem die nach erfolgter Nitrierung und Abtrennung des rohen Nitrobenzols von der wässrigen Phase erhaltene verdünnte Schwefelsäure zum Zwecke der Wiederverwendung in der Nitrierung aufkonzentriert und nach ihrer Aufkonzentrierung mindestens eine Minute, bevor sie wieder mit frischer Salpetersäure in Kontakt tritt, so mit einem Oxidationsmittel versetzt wird, dass sich eine
25 Konzentration des Oxidationsmittels von 10 ppm bis 5.000 ppm, bezogen auf die Gesamtmasse der in die Nitrierung zurückzuführenden aufkonzentrierten Schwefelsäure, einstellt.

- Das Anfahren des kontinuierlichen Nitrobenzolprozesses wird in WO 2014/016292 A1 beschrieben, wobei während des Anfahrvorganges entweder ein Einsatzbenzol benutzt wird, das
30 weniger als 1,5 % aliphatische organische Verbindungen, bezogen auf die Gesamtmenge des Einsatzbenzols, enthält oder nur Frischbenzol (das im Allgemeinen diesen Spezifikationsanforderungen genügt) eingesetzt wird.

WO 2014/016290 A1 beschreibt ebenfalls den Anfahrvorgang eines kontinuierlichen Nitrobenzolprozesses, wobei die Kreislaufschwefelsäure weniger als 1,0 % an organischen Verbindungen, insbesondere Nitrobenzol, bezogen auf die Gesamtmasse an Schwefelsäure im

Schwefelsäure-Kreislauf, enthalten soll. Dies wird dadurch erreicht, dass man den am Ende eines oder vor einem neuen Produktionszyklus den Blitzverdampfer zur Aufkonzentrierung der Schwefelsäure bei einer erhöhten Temperatur betreibt, um auf diese Weise Nitrobenzol und Spuren von Benzol, Dinitrobenzol und Nitrophenol aus der Kreislaufschwefelsäure zu entfernen.

- 5 Daneben sind isotherme Verfahren zur Nitrierung von Benzol mit Mischsäure bekannt, wie beispielsweise in EP 0 156 199 B1 beschrieben.

Die Güte eines Reaktionsverfahrens zur Herstellung von Nitroaromaten ist also einerseits definiert durch den Gehalt des Roh-Produktes an unerwünschten Nebenkomponenten und Verunreinigungen, die durch unsachgemäße Reaktionsführung entstehen. Andererseits ist die Güte
10 eines Reaktionsverfahrens dadurch definiert, dass der gesamte Prozess ohne technischen Produktionsausfall oder Problemen, die zu einem Eingriff in den Prozess nötigen, betrieben werden kann und dass Verluste an Einsatzstoffen vermieden oder zumindest minimal gehalten werden.

Großtechnische Produktionsanlagen sind für den Betrieb bei einer definierten Nenn-Produktionskapazität (auch als „Nennlast“ bezeichnet) optimiert. Die Nenn-Produktionskapazität
15 wird definiert durch den für eine gegebene Produktionsanlage maximal möglichen Durchsatz desjenigen Reaktanten, der die Ausbeute an gewünschtem Produkt bestimmt, also bei der Nitrierung von Benzol – da das Benzol im Überschuss eingesetzt wird – durch den maximal möglichen Durchsatz an Salpetersäure (auch als Salpetersäure-Last bezeichnet) unter den für die Produktionsanlage gewählten Randbedingungen (insbesondere Benzolüberschuss und
20 Schwefelsäuremenge). Verringert man bspw. infolge gesunkener Nachfrage den Durchsatz an Salpetersäure – arbeitet man also im sog. Teillastbereich – so wird üblicherweise auch der Durchsatz der anderen Reaktanten entsprechend (also im gleichen Verhältnis) verringert. Wie die Betriebserfahrung lehrt, ist diese Vorgehensweise jedoch nicht immer frei von Problemen.

Allen oben aufgeführten Literaturstellen ist gemein, dass sie das Betreiben einer kontinuierlich
25 betriebenen Nitrieranlage im Teillastbereich und die damit verbundenen Schwierigkeiten nicht beschreiben. Auch die oben erwähnten internationalen Anmeldungen WO 2014/016292 A1 und WO 2014/016290 A1 befassen sich nicht mit Lastwechseln *während des laufenden Produktionsbetriebs*. Beide Anmeldungen gehen nämlich vom Zustand einer *außer Betrieb befindlichen* Produktionsanlage aus (d. h. die Massenströme an Benzol, Salpeter- und
30 Schwefelsäure sind im Ausgangszustand gleich null). Der Zeitraum von Beginn der kontinuierlichen Produktion (Anfahren) über die eigentliche kontinuierliche Produktion (möglichst bei Nennlast, erforderlichenfalls auch bei geringerer Last) bis zum Beenden der kontinuierlichen Produktion (Abfahren) wird auch als „Produktionszyklus“ bezeichnet. Die beiden Patentanmeldungen WO 2014/016292 A1 und WO 2014/016290 A1 befassen sich mit dem ersten

Teil eines solchen Produktionszyklus, dem Anfahren, während die vorliegende Erfindung mit dem mittleren Teil, der eigentlichen kontinuierlichen Produktion, befasst ist. Das in WO 2014/016292 A1 und WO 2014/016290 A1 beschriebene Anfahren hat zum Ziel, die Produktionsanlage möglichst rasch, dabei aber ohne Probleme, in den Zustand der angestrebten Soll-Last (Nennlast) zu bringen.

Laständerungen im laufenden Betrieb, also Lastreduzierungen insbesondere ausgehend von der Nennlast auf beispielsweise „Halblast“ (= 50 % der Nennlast) oder Laststeigerungen beispielsweise ausgehend von Halblast auf „Dreiviertellast“ (= 75 % der Nennlast), sind nicht Gegenstand der Patentanmeldungen WO 2014/016292 A1 und WO 2014/016290 A1. Solche Laständerungen können aber Herausforderungen mit sich bringen, welche über die eines gewöhnlichen Anfahrvorgangs hinausgehen. Der Grund hierfür liegt letztlich darin, dass Produktionsanlagen *für den Betrieb bei Nennlast optimiert sind* und daher jede signifikante Abweichung vom Betrieb bei Nennlast dazu führt, dass eine Produktionsanlage unter wirtschaftlichen und/oder technischen Gesichtspunkten nur noch suboptimal läuft. So erhöht sich bei einer Verringerung der Salpetersäure-Last in einer Nitrieranlage auf einen Wert signifikant unterhalb der Nennlast auch die Verweilzeit in den Reaktionsapparaten signifikant, und zwar auf einen Wert, für den die Produktionsanlage nicht optimiert wurde. Dies kann mit vermehrter Nebenproduktbildung, unter Umständen verbunden mit vermehrter Bildung von Ablagerungen in den eingesetzten Apparaten, einhergehen. Auch eine Erhöhung der Last (bspw. von 50 % auf 75 % der Nennlast) kann mit ähnlichen Problemen verbunden sein.

Bei Lastwechseln im laufenden Produktionsbetrieb muss daher im Ausgangszustand oder im Endzustand, im Extremfall in beiden Zuständen, die Produktionsanlage für einen substantiellen Zeitraum – unter Umständen für Tage oder sogar Wochen, wenn etwa die Nachfrage im Markt temporär sinkt – unter Bedingungen betrieben werden, *für die sie nicht optimiert wurde*. Diesem Problem kann man nicht einfach mit strukturellen Anpassungen der Produktionsanlage begegnen. Die vorrichtungstechnischen Gegebenheiten einer Produktionsanlage stehen nämlich nach Fertigstellung derselben fest und sind nicht mehr – jedenfalls nicht ohne aufwändige Umbauten, die man selbstverständlich zu vermeiden sucht – veränderlich.

Weitere Verbesserungen der bekannten Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol wären daher wünschenswert. Insbesondere wäre es wünschenswert, die bekannten Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol so auszugestalten, dass diese auch in Teillastbereichen ohne Probleme, insbesondere was die Bildung unerwünschter Nebenprodukte oder gar Ablagerungen angeht, betrieben werden können. Weiterhin wäre es wünschenswert, die vollständige Stilllegung einzelner

Produktionsstraßen bei reduzierter Nachfrage nach dem gewünschten Nitroaromaten möglichst vermeiden zu können, um mögliche Probleme beim An- und Abfahren sowie eventuelle Standschäden gar nicht erst aufkommen lassen zu können. Die Möglichkeit des Betriebs einer Produktionsanlage unter Teillastbedingungen unter Vermeidung oder zumindest Verringerung der oben genannten Probleme würde auch die Flexibilität erhöhen, indem etwa eine Produktionsanlage mit zwei Produktionsstraßen auch problemlos mit beispielsweise 60 % der Gesamt-Nennlast betrieben werden könnte und nicht nur mit 50 % (wie es bei vollständiger Stilllegung einer der beiden Produktionsstraßen und Betrieb der anderen Produktionsstraße bei Nennlast der Fall wäre).

10 Diesem Bedarf Rechnung tragend ist ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein **kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol**, umfassend die Nitrierung von Benzol (1) mit Salpetersäure (2) und Schwefelsäure (3), bei dem

(i) der Nitrierung

- 15 • ein Benzol (1) enthaltender Strom 10 eines Massenanteils an Benzol (1) von w_1 , wobei w_1 bevorzugt $\geq 0,950$, besonders bevorzugt $\geq 0,980$ ist, mit einem Massenstrom \dot{m}_{10} ,
- ein Salpetersäure (2) enthaltender Strom 20 eines Massenanteils an Salpetersäure (2) von w_2 , wobei w_2 bevorzugt im Bereich von 0,600 bis 0,750, besonders bevorzugt im Bereich von 0,650 bis 0,700 liegt, mit einem Massenstrom \dot{m}_{20} und
- 20 • ein Schwefelsäure (3) enthaltender Strom 30 eines Massenanteils an Schwefelsäure von w_3 , wobei w_3 bevorzugt im Bereich von 0,650 bis 0,750, besonders bevorzugt im Bereich von 0,690 bis 0,730 liegt, mit einem Massenstrom \dot{m}_{30}

zugeführt werden;

25 (ii) \dot{m}_{10} und \dot{m}_{20} bei gegebenen Werten für w_1 und w_2 stets so gewählt werden, dass Benzol (1) im stöchiometrischen Überschuss zu Salpetersäure (2) vorliegt, wobei

(iii) bei einer angestrebten Änderung der der Nitrierung über den Massenstrom \dot{m}_{20} zugeführten Menge an Salpetersäure (2)

- 30 • von einem Ausgangszustand A definiert durch einen Massenstrom an Salpetersäure (2) $\dot{m}_2(A) = \dot{m}_{20}(A) \cdot w_2(A)$, einem unter Beachtung von (ii) ausgewählten Massenstrom an Benzol (1) $\dot{m}_1(A) = \dot{m}_{10}(A) \cdot w_1(A)$ und einem Massenstrom an Schwefelsäure (3) $\dot{m}_3(A) = \dot{m}_{30}(A) \cdot w_3(A)$,

- in einen Endzustand E definiert durch einen Massenstrom an Salpetersäure (2) $\dot{m}_2(E) = \dot{m}_{20}(E) \cdot w_2(E)$, einem unter Beachtung von (ii) ausgewählten Massenstrom an Benzol (1) $\dot{m}_1(E) = \dot{m}_{10}(E) \cdot w_1(E)$ und einem Massenstrom an Schwefelsäure (3) $\dot{m}_3(E) = \dot{m}_{30}(E) \cdot w_3(E)$,

5 der Massenstrom \dot{m}_{20} und der Massenanteil w_2 so gewählt werden, dass sich der angestrebte Wert $\dot{m}_2(E)$ einstellt, wobei mindestens eine solche Änderung der der Nitrierung über den Massenstrom \dot{m}_{20} zugeführten Menge an Salpetersäure (2) durchgeführt wird, und wobei diese mindestens eine Änderung der der Nitrierung über den Massenstrom \dot{m}_{20} zugeführten Menge an Salpetersäure (2)

10 (I) eine Erniedrigung auf einen Wert $\dot{m}_2(E) < 0,95 \cdot \dot{m}_2(A)$ für mehr als 0,50 Stunden
oder

(II) eine Steigerung auf einen Wert $\dot{m}_2(E) > 1,05 \cdot \dot{m}_2(A)$ für mehr als 0,50 Stunden

ist, und wobei

im Fall (I),

15 (a) das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ im Vergleich zu $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ so erhöht wird, dass gilt:

$$1,03 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 1,50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A), \text{ insbesondere}$$

$$1,05 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 1,50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$$

und das Verhältnis $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$
20 maximal so geändert wird, dass gilt:

$$0,98 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1,02 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$$

oder

(b) das Verhältnis $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ so
erniedrigt wird, dass gilt:

25 $0,45 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 0,97 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$, insbesondere

$$0,45 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 0,95 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$$

und das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$
maximal so geändert wird, dass gilt:

-7-

$$0,98 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A) \leq \hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E) \leq 1,02 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$$

oder

- (c) das Verhältnis $\hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E)$ im Vergleich zu $\hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$ so erhöht wird, dass gilt:

5
$$1,03 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A) \leq \hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E) \leq 1,50 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A), \text{ insbesondere}$$

$$1,05 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A) \leq \hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E) \leq 1,50 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$$

und das Verhältnis $\hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ so erniedrigt wird, dass gilt:

10
$$0,45 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A) \leq \hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E) \leq 0,97 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A), \text{ insbesondere}$$

$$0,45 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A) \leq \hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E) \leq 0,95 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A);$$

und

im Fall (II),

- (a) das Verhältnis $\hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E)$ im Vergleich zu $\hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$ so erniedrigt wird, dass gilt:

15
$$0,45 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A) \leq \hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E) \leq 0,97 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A), \text{ insbesondere}$$

$$0,45 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A) \leq \hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E) \leq 0,95 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$$

und das Verhältnis $\hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ maximal so geändert wird, dass gilt:

$$0,98 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A) \leq \hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E) \leq 1,02 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$$

20 oder

- (b) das Verhältnis $\hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ so erhöht wird, dass gilt:

$$1,03 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A) \leq \hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E) \leq 1,50 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A), \text{ insbesondere}$$

$$1,05 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A) \leq \hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E) \leq 1,50 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$$

25 und das Verhältnis $\hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$ maximal so geändert wird, dass gilt:

$$0,98 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A) \leq \hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E) \leq 1,02 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$$

oder

- (c) das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ im Vergleich zu $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ so erniedrigt wird, dass gilt:

$$0,45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 0,97 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A), \text{ insbesondere}$$

$$0,45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 0,95 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$$

und das Verhältnis $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ so erhöht wird, dass gilt:

$$1,03 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A), \text{ insbesondere}$$

$$1,05 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A).$$

10

Vollkommen überraschend wurde gefunden, dass es vorteilhaft ist, im Falle einer **Lasterniedrigung** – Fall (I) – *das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ im Vergleich zu $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ signifikant zu erhöhen und/oder das Verhältnis $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ signifikant zu erniedrigen*, bzw. im Falle einer **Laststeigerung** – Fall (II) – *das*

15 *Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ im Vergleich zu $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ signifikant zu erniedrigen und/oder das Verhältnis $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ signifikant zu erhöhen.* Umfasst ein Produktionszyklus mehrere Laständerungen, so können im zeitlichen Ablauf des Produktionszyklus später liegende Laständerungen auch nach einer anderen Variante als zeitlich früher liegende durchgeführt werden, beispielsweise kann eine zunächst erfolgte Lasterniedrigung
20 gemäß Variante (b) und eine spätere Laststeigerung gemäß Variante (c) durchgeführt werden.

Erfindungsgemäß werden *der Nitrierung die Ströme 10, 20 und 30 zugeführt*. Die Nitrierung wird in einem geeigneten Reaktor durchgeführt. Beispiele für geeignete Reaktoren werden weiter unten näher erläutert. Die drei genannten Ströme werden dem Reaktor der Nitrierung mit einem jeweiligen *Massenstrom \dot{m}_i* kontinuierlich zugeführt, angegeben z. B. in kg / h. Dabei werden \dot{m}_{10}
25 *und \dot{m}_{20} bei gegebenen Werten für w_1 und w_2 stets so gewählt, dass Benzol (1) im stöchiometrischen Überschuss zu Salpetersäure (2) vorliegt.* Stöchiometrisch wird für die Einführung einer Nitrogruppe in ein Benzolmolekül ein Molekül Salpetersäure benötigt. Für die Nitrierung eines Mols Benzol zu Nitrobenzol bedarf es demnach stöchiometrisch eines Mols Salpetersäure. Den zugeführten Massenströmen an Einsatzmaterialien entsprechende Massenströme an Produkten (im
30 Wesentlichen Nitrobenzol, überschüssiges Benzol und verdünnte, d. h. das Reaktionswasser enthaltende, Schwefelsäure) werden dem Reaktor der Nitrierung kontinuierlich entnommen.

Der Massenanteil w_i einer Komponente i in einem Strom z bezeichnet den Quotienten aus dem Massenstrom der Komponente i und dem Gesamtmassenstrom des Stroms z . Beträgt beispielsweise der Massenanteil w_1 an Benzol 0,980, so besteht der *Benzol enthaltende Strom 10* zu 98,0 Massen-% aus Benzol und zu 2,0 Massen-% aus anderen Bestandteilen (z. B. aliphatische organische Verbindungen aus dem in bevorzugter Ausgestaltung vorhandenen Anteil an rezykliertem Benzol („Rückbenzol“) im Benzolstrom 10). Die *Massenanteile w_2 und w_3 des Salpetersäure- bzw. Schwefelsäurestroms 20 bzw. 30* bezeichnen den theoretischen Massenanteil an HNO₃ (2) bzw. H₂SO₄ (3) in dem jeweiligen Strom, ungeachtet der Tatsache, dass diese Säuren tatsächlich in dissoziierter Form vorliegen. Wird als Strom 30 bspw. eine 70,0%ige Schwefelsäure eingesetzt, so ist $w_3 = 0,700$.

Da Benzol (1) erfindungsgemäß im Überschuss eingesetzt wird, wird die Ausbeute an Nitrobenzol durch den Durchsatz (durch die *Last*) an eingesetzter Salpetersäure, also durch den Massenstrom \dot{m}_2 , bestimmt. **Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst mindestens eine Laständerung, d. h. eine Änderung des Massenstroms \dot{m}_2 ausgehend von einem Ausgangszustand A mit $\dot{m}_2(A)$ in einen Endzustand E mit $\dot{m}_2(E)$.** Unter einer *Änderung der der Nitrierung über den Massenstrom \dot{m}_{20} zugeführten Menge an Salpetersäure (2)*, d. h. unter einer *Änderung des Massenstroms \dot{m}_2* in diesem Sinne ist eine Änderung um mehr als 5,00 % (d. h. es gilt $\dot{m}_2(E) < 0,95 \cdot \dot{m}_2(A)$ bei Lasterniedrigungen bzw. $\dot{m}_2(E) > 1,05 \cdot \dot{m}_2(A)$ bei Laststeigerungen) für einen Zeitraum von mehr als 0,50 Stunden, bevorzugt von mehr als 2,0 Stunden, besonders bevorzugt von mehr als 6,0 Stunden, ganz besonders bevorzugt vom mehr als 12 Stunden, außerordentlich ganz besonders bevorzugt von mehr als 24 Stunden, zu verstehen. Kleinere Änderungen oder Änderungen über einen kürzeren Zeitraum sind im Sinne dieser Erfindung als unbeabsichtigte Lastschwankungen, wie sie im betrieblichen Alltag immer wieder einmal vorkommen können, anzusehen. Bevorzugt bewegen sich Laständerungen im Sinne der vorliegenden Erfindung im wie folgt definierten Bereich: $0,40 \cdot \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_2(E) \leq 2,50 \cdot \dot{m}_2(A)$, wobei natürlich der zuvor erwähnte Bereich von $0,95 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $1,05 \cdot \dot{m}_2(A)$ ausgeklammert ist, da nicht als signifikante Laständerung im Sinne der vorliegenden Erfindung aufzufassen. Selbstverständlich kann das erfindungsgemäße Verfahren auch mehrere Laständerungen umfassen, insbesondere zunächst eine Lasterniedrigung gemäß Fall (I) und zu einem späteren Zeitpunkt eine Laststeigerung gemäß Fall (II).

Beispielhaft sei folgend eine Lasthalbierung (d. h. $\dot{m}_2(E) = 0,50 \cdot \dot{m}_2(A)$) ausgehend von Produktion bei Nennlast betrachtet:

Im Betrieb bei Nennlast mit einem entsprechenden Massenstrom $\dot{m}_2 = \dot{m}_{2, \text{Nenn}}$ kann das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden wie aus dem Stand der Technik bekannt. Bei bekanntem $\dot{m}_2 = \dot{m}_{2, \text{Nenn}}$ werden w_2 (und damit \dot{m}_{20}) sowie die Parameter w_i und \dot{m}_i der Ströme 10

und 30 durch den Fachmann im Rahmen seines allgemeinen Fachwissens und unter Berücksichtigung der Randbedingungen der vorhandenen Produktionsanlage festgelegt. Die Produktionsanlage produziert so lange kontinuierlich das gewünschte Produkt, bis, z. B. aufgrund gesunkener Nachfrage, der Durchsatz an Salpetersäure (2) beispielsweise halbiert werden soll. In

5 der Terminologie der vorliegenden Erfindung bedeutet dies eine Änderung der Betriebsweise ausgehend vom *Ausgangszustand A* (= Produktion mit Nennlast) in einen *Endzustand E* (Produktion mit Halblast). Mit der Lasterniedrigung einher geht zwangsläufig eine Halbierung des in die Nitrierung geführten Salpetersäuremassenstroms \dot{m}_2 . Prinzipiell könnte diese Halbierung erreicht werden, indem w_2 halbiert und \dot{m}_{20} konstant gehalten wird. Es ist jedoch bevorzugt, den

10 Massenanteil w_2 bei der Laständerung gleich zu halten und \dot{m}_{20} zu verändern (im konkreten Beispiel zu halbieren). Gleiches gilt jeweils für die Massenanteile w_1 und w_3 . Im Unterschied zum Stand der Technik werden nun nicht einfach die Massenströme \dot{m}_{10} und \dot{m}_{30} im gleichen Maß reduziert wie \dot{m}_{20} , sondern es wird *das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ im Vergleich zu $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ signifikant erhöht und/oder das Verhältnis $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ signifikant erniedrigt*. Wird dabei nur eines der genannten Massenverhältnisse

15 signifikant erhöht bzw. erniedrigt (oben genannte Varianten (a) und (b)), so wird das jeweils andere Massenverhältnis im Wesentlichen gleich gehalten. Die Begriffe „signifikant erhöhen bzw. erniedrigen“ und „im Wesentlichen gleich halten“ sind dabei durch die bei den oben genannten Varianten (a), (b) und (c) aufgeführten numerischen Grenzwerte definiert. Hält man, wie es

20 erfindungsgemäß für alle Ausführungsformen bevorzugt ist, alle Massenanteile w_i konstant, so ist diese Vorgehensweise gleichbedeutend mit der Aussage, dass *das Verhältnis $\dot{m}_{10}(E) / \dot{m}_{20}(E)$ im Vergleich zu $\dot{m}_{10}(A) / \dot{m}_{20}(A)$ signifikant erhöht und/oder das Verhältnis $\dot{m}_{20}(E) / \dot{m}_{30}(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_{20}(A) / \dot{m}_{30}(A)$ signifikant erniedrigt* wird. Erfindungsgemäß ist es für alle Ausführungsformen bevorzugt, eine Lasterniedrigung gemäß Variante (b) durchzuführen.

25 Nach einer gewissen Zeit der Produktion bei Halblast soll nun die Produktion wieder auf Nennlast (oder einen geringeren Wert, beispielsweise Dreiviertellast, wenn die Nachfrage nach dem Produkt noch nicht wieder ganz den ursprünglichen Wert erreicht hat) gesteigert werden. In der Terminologie der vorliegenden Erfindung ist nun die Produktion bei Halblast der (neue) Ausgangszustand und die Produktion bei Nennlast (oder bei einem geringeren Wert, beispielsweise

30 Dreiviertellast) der Endzustand. Erfindungsgemäß wird daher *das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ im Vergleich zu $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ signifikant erniedrigt und/oder das Verhältnis $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ signifikant erhöht*. Erfindungsgemäß ist es für alle Ausführungsformen bevorzugt, eine Laststeigerung gemäß Variante (b) durchzuführen. Die übrigen zuvor getroffenen Aussagen gelten entsprechend. Bevorzugt werden wieder die

35 Verhältnisse wie vor der ersten Laständerung eingestellt.

Es folgt zunächst eine Kurzzusammenfassung verschiedener möglicher **Ausführungsformen der Erfindung**:

In einer **ersten Ausführungsform** der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, wird die Nitrierung von Benzol zu Nitrobenzol adiabatisch betrieben.

- 5 In einer **zweiten Ausführungsform** der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der ersten Ausführungsform ist, umfasst die Nitrierung von Benzol zu Nitrobenzol die folgenden Schritte:
- (I) Nitrierung von Benzol mit Salpetersäure und Schwefelsäure unter Bildung von Nitrobenzol in einem Reaktor, wobei ein Benzol-haltiger Strom 10 mit einem Massenstrom \dot{m}_{10} , ein Salpetersäure-haltiger Strom 20 mit einem Massenstrom \dot{m}_{20} und ein Schwefelsäure-haltiger Strom 30 mit einem Massenstrom \dot{m}_{30} in den Reaktor eingetragen werden;
 - (II) Phasentrennung des Reaktionsgemisches aus Schritt (I) in einem Phasentrennapparat in eine wässrige, Schwefelsäure enthaltende Phase und eine organische, Nitrobenzol enthaltende Phase;
 - (III) Aufkonzentrierung der in Schritt (II) erhaltenen wässrigen Phase durch Verdampfung von Wasser in einem Verdampfungsapparat zu einer wässrigen Schwefelsäure-haltigen Phase mit erhöhter Schwefelsäurekonzentration, und wobei die aufkonzentrierte, Schwefelsäure-haltige, wässrige Phase in Schritt (I) zurückgeführt und als Bestandteil des Schwefelsäure-haltigen Stroms 30 eingesetzt wird;
 - (IV) mindestens zweistufiges Waschen der in Schritt (II) erhaltenen organischen, Nitrobenzol enthaltenden Phase und Abtrennung der wässrigen Phase nach jeder Stufe;
 - (V) Destillation, bevorzugt Rektifikation, der in der letzten Stufe von Schritt (IV) erhaltenen organischen, Nitrobenzol enthaltenden Phase unter Abtrennung von nicht umgesetztem Benzol, welches in Schritt (I) zurückgeführt und als Bestandteil des Benzol-haltigen Stroms 10 eingesetzt wird.
- 25 In einer **dritten Ausführungsform** der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der zweiten Ausführungsform ist, schließt sich an Schritt (V) Folgendes an:
- (VI) Aufarbeitung des Abwassers der ersten Waschstufe von Schritt (IV) umfassend Reinigung dieses Abwassers in einer Vorrichtung zur Destillation oder Strippung,
 - (VII) Aufarbeitung des Abwassers der zweiten Waschstufe von Schritt (IV) umfassend Reinigung dieses Abwassers in einer Vorrichtung zur Destillation oder Strippung, wobei
- 30

der Vorrichtung zur Destillation oder Strippung eine Vorrichtung zur thermischen Druckzerersetzung vor- und/oder nachgeschaltet sein kann.

In einer **vierten Ausführungsform** der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der zweiten und dritten Ausführungsform ist, umfasst Schritt (IV) Folgendes:

- 5 (IVa) Waschen der in Schritt (II) erhaltenen organischen, Nitrobenzol enthaltenen Phase in mindestens einer Wäsche und anschließende Phasentrennung in eine wässrige und eine organische, Nitrobenzol enthaltende Phase (erste Waschstufe);
- (IVb) Waschen der in Schritt (IVa) erhaltenen organischen Phase in mindestens einer alkalischen Wäsche mit einer wässrigen Lösung einer Base, die bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat, und anschließende Phasentrennung in eine wässrige und eine organische, Nitrobenzol enthaltende Phase (zweite Waschstufe);
- 10 (IVc) Waschen der in Schritt (IVb) erhaltenen organischen Phase in mindestens einer, bevorzugt zwei bis vier, besonders bevorzugt zwei bis drei, ganz besonders bevorzugt zwei neutralen Wäsche(n) mit Wasser und anschließender Phasentrennung in eine wässrige und eine organische, Nitrobenzol enthaltende organische Phase (dritte Waschstufe).
- 15

In einer **fünften Ausführungsform** der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, liegt das Verhältnis $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ im Bereich von 1,26 bis 1,74, bevorzugt im Bereich von 1,28 bis 1,61, besonders bevorzugt im Bereich von 1,29 bis 1,55 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,30 bis 1,49.

20

In einer **sechsten Ausführungsform** der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, erfolgt der Lastwechsel im wie folgt definierten Bereich: $0,40 \cdot \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_2(E) \leq 2,50 \cdot \dot{m}_2(A)$, wobei der Bereich von $0,95 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $1,05 \cdot \dot{m}_2(A)$ für $\dot{m}_2(E)$ ausgeklammert ist, da nicht als signifikante Laständerung im Sinne der vorliegenden Erfindung aufzufassen.

25

In einer **siebten Ausführungsform** der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der sechsten Ausführungsform ist, wird der Lastwechsel gemäß Variante (a) durchgeführt,

wobei im Fall (I) (also $\dot{m}_2(E) < 0,95 \cdot \dot{m}_2(A)$) die folgenden Beziehungen gelten:

wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $0,80 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,95 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $1,03 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$, insbesondere $1,05 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ eingestellt;

30

wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $0,65 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,80 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $> 1,20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ eingestellt;

und

- 5 wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $0,40 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,65 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $> 1,40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ eingestellt;

wobei ferner im Fall (II) (also $\dot{m}_2(E) > 1,05 \cdot \dot{m}_2(A)$) die folgenden Beziehungen gelten:

wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $> 1,05 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $0,97 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$, insbesondere $0,75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $0,95 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ eingestellt;

- 10 wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $> 1,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $2,00 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,55 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ eingestellt;

und

wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $> 2,00 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $2,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,55 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ eingestellt.

- 15 In einer **achten Ausführungsform** der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der sechsten Ausführungsform ist, wird der Lastwechsel gemäß Variante (b) durchgeführt,

wobei im Fall (I) (also $\dot{m}_2(E) < 0,95 \cdot \dot{m}_2(A)$) die folgenden Beziehungen gelten:

- 20 wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $0,80 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,95 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $0,97 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$, insbesondere $0,80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $0,95 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ eingestellt;

wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $0,65 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,80 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $< 0,80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ eingestellt;

und

- 25 wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $0,40 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,65 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,40 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $< 0,65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ eingestellt;

wobei ferner im Fall (II) (also $\dot{m}_2(E) > 1,05 \cdot \dot{m}_2(A)$) die folgenden Beziehungen gelten:

wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $> 1,05 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $1,03 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$, insbesondere $1,05 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ eingestellt;

5 wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $> 1,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $2,00 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $> 1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $2,00 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ eingestellt;

und

wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $> 2,00 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $2,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $> 2,00 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $2,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ eingestellt.

10 In einer **neunten Ausführungsform** der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der sechsten Ausführungsform ist, wird der Lastwechsel gemäß Variante (c) durchgeführt,

wobei im Fall (I) (also $\dot{m}_2(E) < 0,95 \cdot \dot{m}_2(A)$) die folgenden Beziehungen gelten:

15 wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $0,80 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,95 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $1,03 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$, insbesondere $1,05 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ und $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $0,97 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$, insbesondere $0,80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $0,95 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ eingestellt;

20 wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $0,65 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,80 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $> 1,20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ und $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $< 0,80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ eingestellt;

und

25 wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von bis $0,40 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,65 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $> 1,40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ und $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,40 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $< 0,65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ eingestellt;

wobei ferner im Fall (II) (also $\dot{m}_2(E) > 1,05 \cdot \dot{m}_2(A)$) die folgenden Beziehungen gelten:

wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $> 1,05 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $0,97 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$, insbesondere $0,75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $0,95 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ und $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ auf einen Wert im

Bereich von $1,03 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$, insbesondere $1,05 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ eingestellt;

wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $> 1,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $2,00 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,55 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ und $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $> 1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $2,00 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ eingestellt;

und

wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $> 2,00 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $2,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,55 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ und $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $> 2,00 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $2,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ eingestellt.

Umfasst ein Produktionszyklus zur Herstellung von Nitrobenzol mehrere Laständerungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, so können die siebte, achte und neunte Ausführungsform auch kombiniert werden. Beispielsweise kann die Last zunächst ausgehend von Nennlast gemäß der siebten Ausführungsform (*Fall (I)*) auf Halblast reduziert, zu einem späteren Zeitpunkt gemäß der achten Ausführungsform (*Fall (II)*) auf Dreiviertellast gesteigert und zu einem noch späteren Zeitpunkt gemäß der neunten Ausführungsform (*Fall (III)*) wieder auf Nennlast gebracht werden.

In einer **zehnten Ausführungsform** der Erfindung, die eine besondere Ausgestaltung der achten und neunten Ausführungsform ist, gilt: $0,98 \cdot \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_3(E) \leq 1,02 \cdot \dot{m}_3(A)$, insbesondere $\dot{m}_3(A) = \dot{m}_3(E)$.

In einer **elften Ausführungsform** der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, gilt: $w_1(A) = w_1(E)$.

In einer **zwölften Ausführungsform** der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, gilt: $w_2(A) = w_2(E)$.

In einer **dreizehnten Ausführungsform** der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, gilt: $w_3(A) = w_3(E)$.

In einer **vierzehnten Ausführungsform** der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, gilt: $w_1(A) = w_1(E)$, $w_2(A) = w_2(E)$ und $w_3(A) = w_3(E)$.

In einer **fünfzehnten Ausführungsform** der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, umfasst das Verfahren eine *Erniedrigung* der der Nitrierung über den

Massenstrom \dot{m}_{20} zugeführten Menge an Salpetersäure (2) gemäß Fall (I), wobei diese Erniedrigung gemäß Variante (b) durchgeführt wird.

In einer **sechzehnten Ausführungsform** der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, insbesondere mit der fünfzehnten Ausführungsform, umfasst das
 5 Verfahren eine *Steigerung* der der Nitrierung über den Massenstrom \dot{m}_{20} zugeführten Menge an Salpetersäure (2) gemäß Fall (II), wobei diese Steigerung gemäß Variante (b) durchgeführt wird, und zwar insbesondere nach vorhergehender Erniedrigung der der Nitrierung über den Massenstrom \dot{m}_{20} zugeführten Menge an Salpetersäure (2) gemäß der fünfzehnten Ausführungsform.

10 In einer **siebzehnten Ausführungsform** der Erfindung, die mit allen anderen Ausführungsformen kombiniert werden kann, wird

im Fall (I),

(a) das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ im Vergleich zu $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ so erhöht, dass gilt:

$$1,05 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 1,50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$$

15 und das Verhältnis $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ maximal so geändert, dass gilt:

$$0,98 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1,02 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$$

oder

20 (b) das Verhältnis $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ so erniedrigt, dass gilt:

$$0,45 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 0,95 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$$

und das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ maximal so geändert, dass gilt:

$$0,98 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 1,02 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$$

25 oder

(c) das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ im Vergleich zu $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ so erhöht, dass gilt:

$$1,05 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 1,50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$$

und das Verhältnis $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ so erniedrigt, dass gilt:

$$0,45 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 0,95 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A);$$

und

5 im Fall (II),

(a) das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ im Vergleich zu $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ so erniedrigt, dass gilt:

$$0,45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 0,95 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$$

und das Verhältnis $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ maximal so geändert, dass gilt:

10

$$0,98 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1,02 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$$

oder

(b) das Verhältnis $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ so erhöht, dass gilt:

15

$$1,05 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$$

und das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ maximal so geändert, dass gilt:

$$0,98 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 1,02 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$$

oder

20

(c) das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ im Vergleich zu $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ so erniedrigt, dass gilt:

$$0,45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 0,95 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$$

und das Verhältnis $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ so erhöht, dass gilt:

25

$$1,05 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A).$$

Die zuvor kurz geschilderten Ausführungsformen und weitere mögliche Ausgestaltungen der Erfindung werden im Folgenden näher erläutert. Verschiedene Ausführungsformen sind, sofern sich aus dem Kontext für den Fachmann nicht eindeutig das Gegenteil ergibt, beliebig miteinander kombinierbar.

5

Der Benzol (1) enthaltende Strom 10 eines Massenanteils an Benzol (1) von w_1 besteht im Wesentlichen, d. h. bevorzugt zu mindestens 95,0 Massen-%, besonders bevorzugt zu mindestens 98,0 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Stroms 10, aus Benzol, mit anderen Worten beträgt der Massenanteil an Benzol (1) im Strom 10, w_1 , bevorzugt mindestens 0,950, besonders
10 bevorzugt mindestens 0,980. Da Benzol erfindungsgemäß im Überschuss eingesetzt wird (vgl. (ii)), verbleibt immer ein Anteil an nicht umgesetztem Benzol, der bevorzugt, ggf. nach Aufreinigung, in die Nitrierung zurückgeführt und Bestandteil des Stroms 10 wird. Die in diesem rückgeführten Benzolstrom enthaltenden Verunreinigungen zusammen mit den im frisch zugeführten Benzol ggf. enthaltenden Verunreinigungen machen den übrigen Teil des Stroms 10 aus. Ebenso verbleibt nach
15 der Reaktion Schwefelsäure, die lediglich verdünnt, aber nicht chemisch verbraucht ist. Bevorzugt wird diese Schwefelsäure aufkonzentriert und, ggf. nach Aufreinigung, in die Nitrierung zurückgeführt und als Bestandteil des Stroms 30 eingesetzt.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird im Ausgangszustand im kontinuierlichen Betrieb bevorzugt ein stöchiometrischer Benzolüberschuss im Bereich von 2,00 %
20 bis 40,0 %; besonders bevorzugt im Bereich von 3,00 % bis 30,0 %, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 4,00 % bis 25,0 % und außerordentlich ganz besonders bevorzugt im Bereich von 5,00 % bis 20,00 % eingehalten. Dies entspricht einem Verhältnis $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ im Bereich von bevorzugt 1,26 bis 1,74, besonders bevorzugt 1,28 bis 1,61, ganz besonders bevorzugt 1,29 bis 1,55 und außerordentlich ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,30 bis 1,49. (Höhere
25 Benzolüberschüsse als 20,00 % (wie etwa 45,00 %, 40,00 % oder 30,00 %) sind zwar im Allgemeinen nicht erstrebenswert, aber selbstverständlich möglich.) Diese Ausführungsform eignet sich bevorzugt für eine Verfahrensführung *unter Lasterniedrigung* (insbesondere für den Betrieb bei *Nennlast im Ausgangszustand* und *Teillast im Endzustand*). In jedem Fall ist es bevorzugt, den stöchiometrischen Benzolüberschuss so niedrig wie möglich zu halten (jedoch auch nicht zu
30 niedrig, weil sonst vermehrt Dinitrobenzol entstehen kann). Hierdurch wird zum einen die Bildung unerwünschter Nebenprodukte (insbesondere feste Ablagerungen) verringert und zum anderen Energie eingespart, da weniger Benzol zurückgewonnen werden muss. Es ist daher insbesondere bevorzugt, im Ausgangszustand (insbesondere Produktion bei Nennlast) das Verhältnis $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ auf einen Wert im Bereich von 1,26 bis 1,49 (entsprechend einem
35 stöchiometrischen Benzolüberschuss im Bereich von 2,00 % bis 20,00 %) einzustellen.

Wenn nun die Salpetersäure-Last *erniedrigt* werden soll, geschieht dies in der **Variante (a)**, in dem $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ im Vergleich zu $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ *erhöht* wird. Das Ausmaß der Erhöhung ist abhängig vom Ausmaß des Lastwechsels. Bevorzugt gilt:

Ausmaß des Lastwechsels: $\dot{m}_2(E)$ liegt im Bereich	Ausmaß der Erhöhung: $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ liegt im Bereich
von $0,80 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,95 \cdot \dot{m}_2(A)$	von $1,03 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$, insbesondere $1,05 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$
von $0,65 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,80 \cdot \dot{m}_2(A)$	von $> 1,20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$
von $0,40 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,65 \cdot \dot{m}_2(A)$	von $> 1,40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$

- 5 Wenn in der Variante (a) die Salpetersäure-Last von einem Betriebszustand mit geringerer als Nennlast (Teillast) *erhöht* werden soll (insbesondere wieder auf Nennlast), so wird erfindungsgemäß das Verhältnis \dot{m}_1 / \dot{m}_2 erniedrigt. Das Ausmaß der Erniedrigung ist abhängig vom Ausmaß des Lastwechsels. Bevorzugt gilt:

Ausmaß des Lastwechsels: $\dot{m}_2(E)$ liegt im Bereich	Ausmaß der Erniedrigung: $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ liegt im Bereich
von $> 1,05 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_2(A)$	von $0,75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $0,97 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$, insbesondere $0,75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $0,95 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$
von $> 1,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $2,00 \cdot \dot{m}_2(A)$	von $0,55 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$
von $> 2,00 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $2,50 \cdot \dot{m}_2(A)$	von $0,45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,55 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$

- 10 Zu beachten ist hierbei, dass Ausgangs- und Endzustand gegenüber der ursprünglichen Situation der Lasterniedrigung ausgehend von Nennlast vertauscht sind.

Wenn die Salpetersäure-Last ausgehend von einem Ausgangszustand mit einem bevorzugten stöchiometrischen Benzolüberschuss im Bereich von 2,00 % bis 40,0 %; besonders bevorzugt im Bereich von 3,00 % bis 30,0 %, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 4,00 % bis 25,0 % und

außerordentlich ganz besonders bevorzugt im Bereich von 5,00 % bis 20,00 % (entsprechend einem Verhältnis $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ im Bereich von bevorzugt 1,26 bis 1,74, besonders bevorzugt 1,28 bis 1,61, ganz besonders bevorzugt 1,29 bis 1,55 und außerordentlich ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,30 bis 1,49; siehe oben) erniedrigt werden soll, kann dies in der

- 5 **Variante (b)** auch geschehen, in dem *das Verhältnis $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ im Vergleich zu $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ erniedrigt wird. Bevorzugt gilt:*

Ausmaß des Lastwechsels: $\dot{m}_2(E)$ liegt im Bereich	Ausmaß der Erniedrigung: $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ liegt im Bereich
von $0,80 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,95 \cdot \dot{m}_2(A)$	von $0,80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $0,97 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$. insbesondere $0,80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $0,95 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$
von $0,65 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,80 \cdot \dot{m}_2(A)$	von $0,65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $< 0,80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$
von $0,40 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,65 \cdot \dot{m}_2(A)$	von $0,40 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $< 0,65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$

In der Variante (b) ist es besonders bevorzugt, den Absolutwert \dot{m}_3 konstant oder zumindest im Wesentlichen ($\pm 2,0\%$) konstant zu halten (*d. h. es gilt besonders bevorzugt $0,98 \cdot \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_3(E) \leq 1,02 \cdot \dot{m}_3(A)$*). Wird, wie bevorzugt, auch w_3 konstant gehalten, bedeutet dies, dass der Massenstrom \dot{m}_{30} bevorzugt beibehalten oder im Wesentlichen ($\pm 2,0\%$) beibehalten wird. Wird \dot{m}_3 gleichgehalten, so entspricht die prozentuale Lasterniedrigung der prozentualen Erniedrigung des Verhältnisses \dot{m}_2 / \dot{m}_3 . Bei einer Lasterniedrigung auf beispielsweise 75 % des Ausgangswerts (d. h. $\dot{m}_2(E) = 0,75 \cdot \dot{m}_2(A)$) wird dann das Verhältnis \dot{m}_2 / \dot{m}_3 ebenfalls auf 75 % des Ausgangswerts erniedrigt (d. h. $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) = 0,75 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$).

10

- 15 Wenn in der Variante (b) die Salpetersäure-Last von einem Betriebszustand mit geringerer als Nennlast (Teillast) erhöht werden soll (insbesondere wieder auf Nennlast), so wird erfindungsgemäß das Verhältnis \dot{m}_2 / \dot{m}_3 erhöht. Bevorzugt gilt:

Ausmaß des Lastwechsels: $\dot{m}_2(E)$ liegt im Bereich	Ausmaß der Erhöhung: $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ liegt im Bereich
von $> 1,05 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_2(A)$	von $1,03 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$, insbesondere $1,05 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$
von $> 1,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $2,00 \cdot \dot{m}_2(A)$	von $> 1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $2,00 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$

von $> 2,00 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $2,50 \cdot \dot{m}_2(A)$	von $> 2,00 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $2,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$
---	---

- Auch hier ist es besonders bevorzugt, \dot{m}_3 konstant oder zumindest im Wesentlichen konstant zu halten (*d. h. es gilt besonders bevorzugt $0,98 \cdot \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_3(E) \leq 1,02 \cdot \dot{m}_3(A)$*). Wird \dot{m}_3 gleichgehalten, so entspricht die prozentuale Laststeigerung der prozentualen Erhöhung des Verhältnisses \dot{m}_2 / \dot{m}_3 . Bei einer Laststeigerung auf beispielsweise 125 % des Ausgangswerts (d. h. $\dot{m}_2(E) = 1,25 \cdot \dot{m}_2(A)$) wird dann das Verhältnis \dot{m}_2 / \dot{m}_3 ebenfalls auf 125 % des Ausgangswerts erhöht (d. h. $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) = 1,25 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$).

Die **Variante (c)** der Erfindung ist eine Kombination der zuvor genannten Varianten (a) und (b), d. h.,

- 10
- bei einer Lasterniedrigung wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ signifikant erhöht *und* $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ wird signifikant erniedrigt,
 - bei einer Laststeigerung wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ signifikant erniedrigt *und* $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ wird signifikant erhöht.

Ansonsten gilt das oben bei den Varianten (a) und (b) Gesagte entsprechend.

- 15 Bei einer Lasterniedrigung gilt demnach bevorzugt:

Ausmaß des Lastwechsels: $\dot{m}_2(E)$ liegt im Bereich	Ausmaß der Erhöhung: $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ liegt im Bereich	Ausmaß der Erniedrigung: $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ liegt im Bereich
von $0,80 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,95 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis	von $1,03 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$, insbesondere $1,05 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$	von $0,80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $0,97 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$, insbesondere $0,80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $0,95 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$
von $0,65 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,80 \cdot \dot{m}_2(A)$	von $> 1,20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$	von $0,65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $< 0,80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$
von $0,40 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,65 \cdot \dot{m}_2(A)$	von $> 1,40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$	von $0,40 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $< 0,65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$

Bei einer Lasterhöhung gilt bevorzugt:

Ausmaß des Lastwechsels: $\dot{m}_2(E)$ liegt im Bereich	Ausmaß der Erniedrigung: $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ liegt im Bereich	Ausmaß der Erhöhung: $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ liegt im Bereich
von $> 1,05 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_2(A)$	von $0,75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $0,97 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$, insbesondere $0,75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $0,95 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$	von $1,03 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$, insbesondere $1,05 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$
von $> 1,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $2,00 \cdot \dot{m}_2(A)$	von $0,55 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$	von $> 1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $2,00 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$
von $> 2,00 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $2,50 \cdot \dot{m}_2(A)$	von $0,45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,55 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$	von $> 2,00 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ bis $2,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$

Von den drei Varianten (a), (b) und (c) ist die Variante (b) die am stärksten zu bevorzugende, da der Einfluss des Parameters \dot{m}_2 / \dot{m}_3 deutlich größer ist als der Einfluss des Parameters \dot{m}_1 / \dot{m}_2 .

5

Unabhängig von der gewählten Variante wird die **Nitrierung von Benzol zu Nitrobenzol** bevorzugt adiabatisch betrieben und umfasst besonders bevorzugt die folgenden Schritte:

- (I) Nitrierung von Benzol mit Salpetersäure und Schwefelsäure unter Bildung von Nitrobenzol in einem Reaktor, wobei ein Benzol-haltiger Strom 10 mit einem Massenstrom \dot{m}_{10} , ein Salpetersäure-haltiger Strom 20 mit einem Massenstrom \dot{m}_{20} und Schwefelsäure-haltiger Strom 30 mit einem Massenstrom \dot{m}_{30} in den Reaktor eingetragen werden;
- (II) Phasentrennung des Reaktionsgemisches aus Schritt (I) in einem Phasentrennapparat in eine wässrige, Schwefelsäure enthaltende Phase und eine organische, Nitrobenzol enthaltende Phase;
- 15 (III) Aufkonzentrierung der in Schritt (II) erhaltenen wässrigen Phase durch Verdampfung von Wasser in einem Verdampfungsapparat (dem sog. „Blitzverdampfer“) zu einer wässrigen Schwefelsäure-haltigen Phase mit erhöhter Schwefelsäurekonzentration, und wobei die

aufkonzentrierte, Schwefelsäure-haltige, wässrige Phase in Schritt (I) zurückgeführt und als Bestandteil des Schwefelsäure-haltigen Stroms 30 eingesetzt wird;

(IV) mindestens zweistufiges Waschen der in Schritt (II) erhaltenen organischen, Nitrobenzol enthaltenden Phase und Abtrennung der wässrigen Phase nach jeder Stufe;

5 (V) Destillation, bevorzugt Rektifikation, der in der letzten Stufe von Schritt (IV) erhaltenen organischen, Nitrobenzol enthaltenden Phase unter Abtrennung von nicht umgesetztem Benzol, welches in Schritt (I) zurückgeführt und als Bestandteil des Benzol-haltigen Stroms 10 eingesetzt wird,

(VI) optional und bevorzugt, Aufarbeitung des Abwassers der ersten Waschstufe von
10 Schritt (IV) umfassend Reinigung dieses Abwassers in einer Vorrichtung zur Destillation oder Strippung,

(VII) optional und bevorzugt, Aufarbeitung des Abwassers der zweiten Waschstufe von Schritt (IV) umfassend Reinigung dieses Abwassers in einer Vorrichtung zur Destillation oder Strippung, wobei der Vorrichtung zur Destillation oder Strippung eine Vorrichtung zur thermischen
15 Druckzerersetzung vor- und/oder nachgeschaltet sein kann.

Schritt (I) kann grundsätzlich nach allen aus dem Stand der Technik bekannten adiabatisch betriebenen Nitrierverfahren durchgeführt werden. Für die Ausführung dieses Schritts des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt ein Rohrreaktor eingesetzt, in dem mehrere
20 Dispergiererelemente 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 Dispergiererelemente, sind beispielsweise in EP 0708 076 B1 (FIG. 2) und EP 1 291 078 A2 (FIG. 1) beschrieben. Bevorzugt wird Schritt (I) in einer Verfahrensführung ausgeführt, wie sie in DE 10 2008 048 713 A1, insbesondere Absatz
25 [0024], beschrieben ist.

Die Phasentrennung in **Schritt (II)** erfolgt ebenfalls nach aus dem Stand der Technik an sich bekannten Verfahren in einem dem Fachmann bekannten Trennbehälter. Die wässrige Phase enthält im Wesentlichen (infolge der Bildung von Reaktionswasser verdünnte) Schwefelsäure
30 neben anorganischen Verunreinigungen, die organische Phase enthält im Wesentlichen Nitrobenzol neben überschüssigem Benzol und organischen Verunreinigungen.

Die Aufkonzentrierung der wässrigen Phase in **Schritt (III)** 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
5 einen Bereich reduzierten Druckes hinein verdampft wird. Bei richtiger Wahl der Reaktionsbedingungen in der adiabatisch durchgeführten Nitrierung von Benzol mit Mischsäure erzielt man mit der Reaktionswärme der exothermen Reaktion eine so starke Erhitzung der Schwefelsäure enthaltenden wässrigen Phase, dass im Entspannungsverdampfer gleichzeitig wieder die Konzentration und Temperatur der Schwefelsäure enthaltenden wässrigen Phase eingestellt
10 werden kann, die diese vor der Reaktion mit Benzol und Salpetersäure bei Eintritt in den Reaktorraum hatte. Dies ist beispielsweise beschrieben in EP 2 354 117 A1, insbesondere Absatz [0045]. Die so erhaltene aufkonzentrierte Schwefelsäure wird rezykliert und als Bestandteil des Stroms 30 eingesetzt.

15 Bevorzugt umfasst der **Schritt (IV)** die Schritte:

(IVa) Waschen der in Schritt (II) erhaltenen organischen, Nitrobenzol enthaltenen Phase in mindestens einer Wäsche und anschließende Phasentrennung in eine wässrige und eine organische, Nitrobenzol enthaltende Phase (erste Waschstufe). Die organische Phase, die üblicherweise noch Spuren an Säure enthält, wird dabei bevorzugt in einer bis zwei, bevorzugt einer Wäsche(n) mit
20 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, welche das rohe Nitrobenzol enthält, ausgewaschen; daher wird dieser Verfahrensschritt auch als *saure Wäsche* bezeichnet. Bevorzugt wird dabei so verfahren, dass sich in der nach der Phasentrennung der sauren Wäsche erhaltenen wässrigen Phase ein pH
25 Wert < 5 (gemessen bei 20 °C) eingestellt. Als wässrige Waschflüssigkeit kann in dabei jede Art von Wasser, z. B. vollentsalztes Wasser oder Dampfkondensat, eingesetzt werden. Das Wasser kann auch gelöste Salze enthalten. Bevorzugt werden zur Durchführung dieser sauren Wäsche im Betrieb anfallende wässrige Ströme rezykliert.

(IVb) Waschen der in Schritt (IVa) erhaltenen organischen Phase in mindestens einer alkalischen
30 Wäsche mit einer wässrigen Lösung einer Base, die bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat, und anschließende Phasentrennung in eine wässrige und eine organische, Nitrobenzol enthaltende Phase (zweite Waschstufe). Besonders bevorzugt wird als wässrige Baselösung Natronlauge eingesetzt. Die alkalische Wäsche wird im Folgenden anhand von Natronlauge beschrieben; für

den Fachmann ist es ein Leichtes, bei Einsatz anderer Basen erforderlichenfalls entsprechende Abänderungen vorzunehmen. Bevorzugt hat die eingesetzte Natronlauge einen pH-Wert von 9,0 bis 14 (gemessen bei 20 °C). Das Massenverhältnis von Natronlauge zu organischer Phase (im Wesentlichen Nitrobenzol) ist abhängig vom in Schritt (I) eingesetzten Benzolüberschuss und beträgt bevorzugt 1 : 80 bis 1 : 500. 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 (II) nicht vollständig entfernte Säurereste) in dieser *alkalischen Wäsche* 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. Die so erhaltene organische, Nitrobenzol enthaltende Phase weist bevorzugt eine Temperatur von 20 °C bis 60 °C, besonders bevorzugt von 30 °C bis 50 °C auf. Bevorzugt enthält sie neben Nitrobenzol 4,0 bis 10 Massen % Benzol, und weniger als 100 ppm, besonders bevorzugt weniger als 60 ppm, an Nitrophenolen, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der erhaltenen organischen Phase.

(IVc) Waschen der in Schritt (IVb) erhaltenen organischen Phase in mindestens einer, bevorzugt zwei bis vier, besonders bevorzugt zwei bis drei, ganz besonders bevorzugt zwei neutralen Wäsche(n) mit Wasser und anschließender Phasentrennung in eine wässrige und eine organische, Nitrobenzol enthaltende organische Phase (dritte Waschstufe). 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).

25

Das gewaschene Nitrobenzol wird schließlich in **Schritt (V)** von gelöstem Wasser, nicht umgesetztem Benzol und ggf. organischen Verunreinigungen durch weitere Aufarbeitung befreit. Diese Aufarbeitung erfolgt durch Destillation, insbesondere durch Rektifikation, 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. Diese obere Phase wird, ggf. nach weiterer Aufreinigung, als Rückbenzol wieder der Nitrierung in Schritt (I) zugeführt und ist dort Bestandteil des Stroms 10. 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)

35

erhalten wird, als Rein-Nitrobenzol weiteren Anwendungen (wie der Hydrierung zu Anilin) zugeführt.

Die saure wässrige Phase der Wäsche aus Schritt (IVa) wird bevorzugt in einem **Schritt (VI)** in
5 einer sauren Abwasseraufarbeitung von Organika befreit und in eine biologische Kläranlage
gefahren. Die saure Abwasseraufarbeitung umfasst insbesondere einen Abwasservorlagetank, einen
Wärmeaustauscher, eine Abwasserdestillation mit Kondensationssystem, einen Abwasserkühler
und einen Ablauf zur sauren Wäsche. Die nicht kondensierten Brüden der Abwasserdestillation,
enthaltend Benzol und Nitrobenzol, werden in die Wäsche gemäß Schritt (IV), insbesondere in die
10 saure Wäsche gemäß Schritt (IVa), rezykliert.

Die alkalische wässrige Phase der Wäsche aus Schritt (IVb) wird bevorzugt in einem **Schritt (VII)**
in einer alkalischen Abwasseraufarbeitung, umfassend einen Abwasservorlagetank, einen
Wärmeaustauscher, eine Abwasserdestillation mit Kondensationssystem und eine Anlage zur
15 thermischen Druckzersetzung (TDZ), von Organika befreit. Unter *thermischer Druckzersetzung*
wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Aufarbeitung alkalischen
Abwassers verstanden, bei dem organische Verunreinigungen unter Einwirkung von erhöhtem
Druck und erhöhter Temperatur zersetzt werden. Geeignete Verfahren sind dem Fachmann bekannt
und beispielsweise in EP 1 593 654 B1 beschrieben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es
20 insbesondere bevorzugt, das (ggf. in der Vorrichtung zur Destillation oder Strippung
vorbehandelte) alkalische Abwasser unter Ausschluss von Sauerstoff auf Temperaturen von 150 °C
bis 500 °C unter einem absoluten Druck von 50 bar bis 350 bar zu erhitzen.

Trotz erhöhter Mengen an Aromat und/oder erhöhter Mengen an Schwefelsäure hat sich
25 überraschenderweise herausgestellt, dass die erfindungsgemäße Vorgehensweise eine Reihe von
Vorteilen mit sich bringt, die das erfindungsgemäße Verfahren trotzdem attraktiv machen:

- i) Die Bildung von Nebenprodukten wie Pikrinsäure oder Stickoxiden (NO_x) wird reduziert.
- ii) Die Schwefelsäureverluste in der sauren Wäsche fallen geringer aus.
- iii) Der große Überschuss an Benzol führt zu einer besseren Phasentrennung nach der
30 Nitrierung und nach den Wäschen. Dies gilt insbesondere für die sog. saure Wäsche

(Verringerung der Gefahr der Bildung einer stabilen Emulsion und damit Unmöglichkeit der Phasentrennung).

- iv) Das erfindungsgemäße Verfahren bietet eine sinnvolle Alternative zur Stilllegung einzelner parallel betriebener Nitrierstraßen bei gesunkener Nachfrage. Anstatt bspw. bei zwei
5 vorhandenen Nitrierstraßen eine davon bei Nennlast zu betreiben und die andere vollständig stillzulegen, können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beide Straßen bei Halblast betrieben werden, wodurch ein teures, energieintensives Wiederanfahren der zweiten Nitrierstraße bei wieder gestiegenem Bedarf vermieden werden kann. Dadurch werden auch alle Apparateile (bspw. Pumpen), die nicht abgestellt und nach einiger Zeit
10 erneut in Betrieb genommen werden müssen, geschont.
- v) Durch die gute Produktqualität des Rein-Nitrobenzols auch bei Teillastbetrieb ergeben sich für den Einsatz eines solchen Nitrobenzols in weiteren Anwendungen, insbesondere in einem katalytischen Gasphasen-Anilinverfahren, Vorteile. Zusätzliche Verunreinigungen der Nitrobenzol-Erhitzer und -Verdampfer werden vermieden. Im Falle einer Eindüsung
15 des Nitrobenzols in einen Wasserstoffgasstrom wird auch eine zusätzliche Verunreinigung der Katalysatoroberfläche, die zu einer Verringerung der Selektivität und/oder der Lebensdauer des Katalysators führt, vermieden.

Beispiele

Gehaltsangaben in ppm oder % sind Massenanteile bezogen auf die Gesamtmasse des jeweiligen Stoff(strom)s. Analysenwerte wurden, sofern nicht anders angegeben, mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC – Nitrophenole) und Gaschromatographie (GC – andere Nebenprodukte und Benzol) und bestimmt.

A. Allgemeine Bedingungen für die Herstellung von Nitrobenzol im Regelbetrieb bei Nennlast

In einen Nitrierreaktor werden ein Schwefelsäurestrom ($\dot{m}_{30} = 210 \text{ t/h}$; $w_3 = 0,713$), ein Salpetersäurestrom ($\dot{m}_{20} = 10\,000 \text{ kg/h}$; $w_2 = 0,685$) und ein Benzolstrom ($\dot{m}_{10} = 9\,800 \text{ kg/h}$; $w_1 = 0,989$) bestehend aus 95 Massen-% Frischbenzol und 5 Massen-% Rückbenzol eindosiert. Es wird ein 14,14%iger Überschuss an Benzol, bezogen auf Salpetersäure, eingesetzt. Nach vollständiger Umsetzung der Salpetersäure mit dem Benzol zu Nitrobenzol unter adiabatischer Reaktionsführung wird das nunmehr ca. 130 °C heiße Reaktionsprodukt einem Phasentrennapparat zugeführt, in dem das Reaktionsprodukt in eine organische Phase (= Roh-Nitrobenzol, enthaltend neben Nitrobenzol noch Benzol) und eine wässrige Phase (= Absäure, enthaltend neben Schwefelsäure noch geringe Anteile an Nitrobenzol und Benzol) zerfällt. Die wässrige, hauptsächlich Schwefelsäure umfassende Phase wird im Verdampfer durch plötzliche Druckerniedrigung einer Blitzverdampfung von Wasser unterzogen und auf diese Weise aufkonzentriert. Die aufkonzentrierte Schwefelsäure wird im Schwefelsäuretank zur erneuten Verwendung gelagert. Nach dem Abtrennen im Phasentrennapparat wird das Rohnitrobenzol in der Rohnitrobenzolkühlung auf ca. 50 °C abgekühlt und der Wäsche zugeführt. Diese Wäsche umfasst eine saure, eine alkalische und eine neutrale Waschstufe.

Der so erhaltene von Nitrophenolen und Salzen weitgehend befreite Strom gereinigten Roh-Nitrobenzols wird wieder aufgeheizt und in einer Destillationskolonne von Wasser, Benzol und anderen Leicht siedern, welche über Kopf abgetrennt werden, befreit, wodurch getrocknetes Rein-Nitrobenzol erhalten wird. Das kondensierte Kopfprodukt der Destillationskolonne wird einem Phasentrennapparat zugeführt, in dem das Kopfprodukt in eine organische Phase (enthaltend Benzol) und eine wässrige Phase zerfällt. Die organische Phase wird in einem Puffertank zwischengelagert und von dort, wie oben schon beschrieben, zur Reaktion in den Zulauf des Nitrierreaktors zurückgefahren.

Das in der alkalischen Wäsche anfallende Abwasser wird wie folgt aufgearbeitet:

Das Abwasser aus der alkalischen Wäsche wird in einen Absetztank gefahren, in dem ungelöstes Benzol und Nitrobenzol abgeschieden werden. 3,5 Tonnen pro Stunde an alkalischem Abwasser, das im Mittel einen Gehalt an Nitrobenzol von 2870 ppm, an Benzol von 409 ppm und an Nitrophenolen von 11809 ppm sowie einen pH-Wert von 12,8 hat (1,8 % NaOH-Überschuss gegenüber dem Ausgangsgehalt an Nitrophenolen vor der alkalischen Wäsche) wird in eine Strippkolonne gefahren, um aus diesem alkalischen Abwasser Benzol und Nitrobenzol durch Strippen mit Wasserdampf über Kopf zu entfernen. Dafür werden 500 kg/h 6-bar-Dampf verwendet. Der Druck im Kolonnenkopf beträgt 1,05 bar (absolut), und die Temperatur liegt bei 99,5 °C. Der Kopf der Strippkolonne ist mit einem vertikalen Kondensator bestückt, in dem die Benzol und Nitrobenzol enthaltenden Brüden auskondensiert und anschließend in die saure Wäsche zurückgeführt werden. Das feuchte, 99 °C heiße Abgas der Strippkolonne wird direkt in den Kondensator geführt und mit 30 °C warmen, sauren Wasser aus dem Sauerwassertank abgespritzt. Dadurch wird die mögliche Ablagerung von Ammoniumnitrat und/oder Ammoniumnitrit, die bei der Verwendung einer konventionellen Abgasleitung für die separate Ableitung des Abgases aus dem Kondensator im trockenen Bereich einer solchen Abgasleitung entstehen können, verhindert (die genannten Ammoniumsalze können aus in dem alkalischen Abwasser befindlichen Ammoniak und Stickoxiden entstehen). Das saure Wasser wird zusammen mit den auskondensierten Brüden der sauren Wäsche zugeführt. Eine Fehlfunktion der Strippkolonne kann beispielsweise durch redundante Sicherheitseinrichtungen überwacht werden. Nach der Strippung wird ein alkalisches Abwasser erhalten, das Benzol nur noch in einer Konzentration von bis zu 10 ppm und Nitrobenzol in einer Konzentration von bis zu 10 ppm enthält. Anschließend wird das so behandelte alkalische Abwasser in einer Anlage zur thermischen Druckzersetzung bei einer Verweilzeit von 20 min, einer Temperatur von 290 °C und einem absoluten Druck von 90 bar behandelt. Das dabei entstandene Abwasser wird auf 80 °C abgekühlt. Danach wird das Abwasser mit Direktampf gestrippt. Im Sumpf der Strippkolonne wird ein Strom von 4,0 Tonnen pro Stunde bei einem absoluten Druck von 1,02 bar erhalten, der im Wesentlichen Wasser, Ammoniak, Kohlendioxid und Organika enthält. Das Kopfprodukt wird kondensiert und auf 35 °C abgekühlt. Aus dem Kondensat wird ein Purge-Strom an Organika ausgeschleust. 0,25 Tonnen pro Stunde des an Organika abgereicherten wässrigen Kondensat-Stromes werden als Rückfluss in die Strippkolonne zurückgeführt. Der Anteil an Organika im erhaltenen Abwasser, das einer biologischen Kläranlage zugeführt wird, beträgt 4726 ppm. Der Gehalt an Ammonium im Abwasser ist kleiner als 87 ppm. Es gibt im Regelfall keinerlei Probleme mit Ablagerungen im Bereich des Abgases der Strippkolonne.

Auf diese Weise hergestelltes Nitrobenzol hat im Mittel eine Reinheit von ca. 99,96 % (GC), einen Restbenzolgehalt von 0,0028 % (GC) und einen Wassergehalt von 0,0079 % (bestimmt nach Karl-Fischer). Die folgende Tabelle stellt die Betriebsbedingungen bei Nennlast zusammen.

Tabelle 1: Betriebsbedingungen bei Nennlast

$\dot{m}_{10} /$ (kg h ⁻¹)	w ₁	$\dot{m}_{20} /$ (kg h ⁻¹)	w ₂	\dot{m}_1 / \dot{m}_2	$\dot{m}_{30} /$ (t · h ⁻¹)	w ₃	\dot{m}_2 / \dot{m}_3
9 800	0,989	10 000	0,685	1,41	210	0,713	0,0457

Anmerkungen:

$$\dot{m}_1 / \dot{m}_2 = \dot{m}_{10} / \dot{m}_{20} \cdot w_1/w_2; \dot{m}_2 / \dot{m}_3 = \dot{m}_{20} / \dot{m}_{30} \cdot w_2/w_3.$$

5

B. Herstellung von Nitrobenzol bei geringer als Nennlast

Alle Massenanteile w_i wurden gegenüber der Betriebsweise bei Nennlast gleichgehalten.

Beispiel 1 (Vergleich): Verringerung der Salpetersäure-Last auf ca. 93 % der Nennlast unter entsprechender Verringerung von \dot{m}_{10} und entsprechender Verringerung von \dot{m}_{30}

10

Ausgehend von der Produktion bei Nennlast, wie zuvor unter **A** beschrieben, wurde der Massenstrom \dot{m}_{20} auf 9 301 kg/h (entsprechend $\dot{m}_{20}(E) / \dot{m}_{20}(A) = \dot{m}_2(E) / \dot{m}_2(A) = 0,9301$) reduziert. Der Massenstrom \dot{m}_{10} wurde auf 8 954 kg/h reduziert, d. h. das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ wurde mit 1,39 im Vergleich zum Ausgangszustand im Wesentlichen beibehalten.

15 Der Massenstrom \dot{m}_{30} wurde auf 195 t/h reduziert, d. h. das Verhältnis \dot{m}_2 / \dot{m}_3 wurde mit 0,0458 im Wesentlichen beibehalten.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß): Verringerung der Salpetersäure-Last auf ca. 93 % der Nennlast unter Verringerung von \dot{m}_{10} und Beibehaltung von \dot{m}_{30}

20 Ausgehend von der Produktion bei Nennlast wie zuvor unter **A** beschrieben wurde der Massenstrom \dot{m}_{20} auf 9 298 kg/h (entsprechend $\dot{m}_{20}(E) / \dot{m}_{20}(A) = \dot{m}_2(E) / \dot{m}_2(A) = 0,9298$) reduziert. Der Massenstrom \dot{m}_{10} wurde auf 8 937 kg/h reduziert, d. h. das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ wurde mit 1,39 im Vergleich zum Ausgangszustand im Wesentlichen beibehalten. Die geringfügigen nominellen Unterschiede bei $\dot{m}_{10}(E)$ und $\dot{m}_{20}(E)$ im Vergleich zu Beispiel 1

25 beinträchtigen die Vergleichbarkeit nicht.

Der Massenstrom \dot{m}_{30} wurde konstant gehalten, d. h. das Verhältnis \dot{m}_2 / \dot{m}_3 wurde auf 0,0425 *erniedrigt*.

Beispiel 3 (Vergleich): Verringerung der Salpetersäure-Last auf ca. 60 % der Nennlast unter entsprechender Verringerung von \dot{m}_{10} und entsprechender Verringerung von \dot{m}_{30}

- 5 Ausgehend von der Produktion bei Nennlast, wie zuvor unter **A** beschrieben, wurde der Massenstrom \dot{m}_{20} auf 6 052 kg/h (entsprechend $\dot{m}_{20}(E) / \dot{m}_{20}(A) = \dot{m}_2(E) / \dot{m}_2(A) = 0,6052$) reduziert. Der Massenstrom \dot{m}_{10} wurde auf 5 956 kg/h reduziert, d. h. das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ wurde mit 1,42 im Vergleich zum Ausgangszustand im Wesentlichen beibehalten.
- 10 Der Massenstrom \dot{m}_{30} wurde auf 127 t/h reduziert, d. h. das Verhältnis \dot{m}_2 / \dot{m}_3 wurde mit 0,0458 im Vergleich zum Ausgangszustand im Wesentlichen konstant gehalten.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß): Verringerung der Salpetersäure-Last auf ca. 60 % der Nennlast unter entsprechender Verringerung von \dot{m}_{10} und (im Wesentlichen) Beibehaltung von \dot{m}_{30}

- 15 Ausgehend von der Produktion bei Nennlast wie zuvor unter **A** beschrieben wurde der Massenstrom \dot{m}_{20} auf 6 005 kg/h (entsprechend $\dot{m}_{20}(E) / \dot{m}_{20}(A) = \dot{m}_2(E) / \dot{m}_2(A) = 0,6005$) reduziert. Der Massenstrom \dot{m}_{10} wurde auf 5 945 kg/h reduziert, d. h. das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ wurde mit 1,43 im Vergleich zum Ausgangszustand im Wesentlichen beibehalten. Die geringfügigen nominellen Unterschiede bei $\dot{m}_{10}(E)$ und $\dot{m}_{20}(E)$ im Vergleich zu Beispiel 3
- 20 beinträchtigen die Vergleichbarkeit nicht.

Der Massenstrom \dot{m}_{30} wurde nur minimal auf 207 t/h reduziert, d. h. das Verhältnis \dot{m}_2 / \dot{m}_3 wurde im Vergleich zum Ausgangszustand auf 0,0279 *erniedrigt*.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß): Verringerung der Salpetersäure-Last auf ca. 60 % der Nennlast unter Erhöhung von \dot{m}_1/\dot{m}_2 und (im Wesentlichen) Beibehaltung von \dot{m}_{30}

- 5 Ausgehend von der Produktion bei Nennlast, wie zuvor unter A beschrieben, wurde der Massenstrom \dot{m}_{20} auf 6 011 kg/h (entsprechend $\dot{m}_{20}(E) / \dot{m}_{20}(A) = \dot{m}_2(E) / \dot{m}_2(A) = 0,6011$) reduziert. Der Massenstrom \dot{m}_{10} wurde auf 6064 kg/h reduziert, d. h. das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ wurde auf 1,46 im Vergleich zum Ausgangszustand erhöht.

Der Massenstrom \dot{m}_{30} wurde nur minimal auf 206 t/h reduziert, d. h. das Verhältnis \dot{m}_2 / \dot{m}_3 wurde im Vergleich zum Ausgangszustand auf 0,0280 *erniedrigt*.

- 10 Die folgende Tabelle stellt die Nebenproduktgehalte einander gegenüber.

Tabelle 2: Nebenproduktgehalte des Nitrobenzols

Nitrobenzol aus	\dot{m}_1 / \dot{m}_2 <i>im Vergleich zu A</i>	\dot{m}_2 / \dot{m}_3 <i>im Vergleich zu A</i>	$c_{1,3-DNB}$ / ppm	c_{DNP} / ppm	c_{PS} / ppm
Betrieb bei Nennlast (A)	-	-	250	1 819	137
Bsp. 1 (Vergleich)	<i>im Wes. gleich</i>	<i>im Wes. gleich</i>	316	2 388	215
Bsp. 2 (erfindungsgemäß – Variante (b))	<i>im Wes. gleich</i>	<i>erniedrigt</i>	284	1 841	148
Bsp. 3 (Vergleich)	<i>im Wes. gleich</i>	<i>im Wes. gleich</i>	522	2 479	321
Bsp. 4 (erfindungsgemäß – Variante (b))	<i>im Wes. gleich</i>	<i>erniedrigt</i>	301	1 945	162
Bsp. 5 (erfindungsgemäß – Variante (c))	<i>erhöht</i>	<i>erniedrigt</i>	289	1 928	157

Anmerkungen:

im Wes. = im Wesentlichen; c = Konzentration; DNB = Dinitrobenzol; DNP = Dinitrophenol; PS = Pikrinsäure.

Es ist unmittelbar ersichtlich, dass die Lastreduzierung in allen Fällen zu vermehrter Nebenproduktbildung führt. Jedoch ist der Anstieg des Nebenproduktgehalts bei erfindungsgemäßer Vorgehensweise erheblich geringer als bei den Vergleichsversuchen.

Patentansprüche

1. Kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol, umfassend die Nitrierung von Benzol (1) mit Salpetersäure (2) und Schwefelsäure (3), bei dem
- (i) der Nitrierung
- 5
- ein Benzol (1) enthaltender Strom 10 eines Massenanteils an Benzol (1) w_1 mit einem Massenstrom \dot{m}_{10} ,
 - ein Salpetersäure (2) enthaltender Strom 20 eines Massenanteils an Salpetersäure (2) w_2 mit einem Massenstrom \dot{m}_{20} und
 - ein Schwefelsäure (3) enthaltender Strom 30 eines Massenanteils an Schwefelsäure
- 10 w_3 mit einem Massenstrom \dot{m}_{30}
- zugeführt werden;
- (ii) \dot{m}_{10} und \dot{m}_{20} bei gegebenen Werten für w_1 und w_2 stets so gewählt werden, dass Benzol (1) im stöchiometrischen Überschuss zu Salpetersäure (2) vorliegt, wobei
- (iii) bei einer angestrebten Änderung der der Nitrierung über den Massenstrom \dot{m}_{20}
- 15 zugeführten Menge an Salpetersäure (2)
- von einem Ausgangszustand A definiert durch einen Massenstrom an Salpetersäure (2) $\dot{m}_2(A) = \dot{m}_{20}(A) \cdot w_2(A)$, einem unter Beachtung von (ii) ausgewählten Massenstrom an Benzol (1) $\dot{m}_1(A) = \dot{m}_{10}(A) \cdot w_1(A)$ und einem Massenstrom an Schwefelsäure (3) $\dot{m}_3(A) = \dot{m}_{30}(A) \cdot w_3(A)$,
- 20
- in einen Endzustand E definiert durch einen Massenstrom an Salpetersäure (2) $\dot{m}_2(E) = \dot{m}_{20}(E) \cdot w_2(E)$, einem unter Beachtung von (ii) ausgewählten Massenstrom an Benzol (1) $\dot{m}_1(E) = \dot{m}_{10}(E) \cdot w_1(E)$ und einem Massenstrom an Schwefelsäure (3) $\dot{m}_3(E) = \dot{m}_{30}(E) \cdot w_3(E)$,
- der Massenstrom \dot{m}_{20} und der Massenanteil w_2 so gewählt werden, dass sich der
- 25 angestrebte Wert $\dot{m}_2(E)$ einstellt, wobei mindestens eine solche Änderung der der Nitrierung über den Massenstrom \dot{m}_{20} zugeführten Menge an Salpetersäure (2) durchgeführt wird, und wobei diese mindestens eine Änderung der der Nitrierung über den Massenstrom \dot{m}_{20} zugeführten Menge an Salpetersäure (2)
- (I) eine Erniedrigung auf einen Wert $\dot{m}_2(E) < 0,95 \cdot \dot{m}_2(A)$ für mehr als
- 30 0,50 Stunden

oder

(II) eine Steigerung auf einen Wert $\hat{m}_2(E) > 1,05 \cdot \hat{m}_2(A)$ für mehr als 0,50 Stunden

ist,

dadurch gekennzeichnet, dass

5 im Fall (I),

(a) das Verhältnis $\hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E)$ im Vergleich zu $\hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$ so erhöht wird, dass gilt:

$$1,03 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A) \leq \hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E) \leq 1,50 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$$

und das Verhältnis $\hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ maximal so geändert wird, dass gilt:

10

$$0,98 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A) \leq \hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E) \leq 1,02 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$$

oder

(b) das Verhältnis $\hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ so erniedrigt wird, dass gilt:

15

$$0,45 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A) \leq \hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E) \leq 0,97 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$$

und das Verhältnis $\hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E)$ im Vergleich um Verhältnis $\hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$ maximal so geändert wird, dass gilt:

$$0,98 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A) \leq \hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E) \leq 1,02 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$$

oder

20 (c) das Verhältnis $\hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E)$ im Vergleich zu $\hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$ so erhöht wird, dass gilt:

$$1,03 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A) \leq \hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E) \leq 1,50 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$$

und das Verhältnis $\hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ so erniedrigt wird, dass gilt:

25

$$0,45 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A) \leq \hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E) \leq 0,97 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A);$$

im Fall (II),

- (a) das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ im Vergleich zu $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ so erniedrigt wird, dass gilt:

$$0,45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 0,97 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$$

und das Verhältnis $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ maximal so geändert wird, dass gilt:

5

$$0,98 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1,02 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$$

oder

- (b) das Verhältnis $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ so erhöht wird, dass gilt:

10

$$1,03 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$$

und das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ maximal so geändert wird, dass gilt:

$$0,98 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 1,02 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$$

oder

15

- (c) das Verhältnis $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ im Vergleich zu $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ so erniedrigt wird, dass gilt:

$$0,45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 0,97 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$$

und das Verhältnis $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ im Vergleich zum Verhältnis $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ so erhöht wird, dass gilt:

20

$$1,03 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1,50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A).$$

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem die Nitrierung von Benzol zu Nitrobenzol adiabatisch betrieben wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, bei welchem die Nitrierung von Benzol zu Nitrobenzol die folgenden Schritte umfasst:

25

(I) Nitrierung von Benzol mit Salpetersäure und Schwefelsäure unter Bildung von Nitrobenzol in einem Reaktor, wobei ein Benzol-haltiger Strom 10 mit einem Massenstrom \dot{m}_{10} , ein Salpetersäure-haltiger Strom 20 mit einem Massenstrom \dot{m}_{20} und ein

Schwefelsäure-haltiger Strom 30 mit einem Massenstrom \dot{m}_{30} in den Reaktor eingetragen werden;

5 (II) Phasentrennung des Reaktionsgemisches aus Schritt (I) in einem Phasentrennapparat in eine wässrige, Schwefelsäure enthaltende Phase und eine organische, Nitrobenzol enthaltende Phase;

10 (III) Aufkonzentrierung der in Schritt (II) erhaltenen wässrigen Phase durch Verdampfung von Wasser in einem Verdampfungsapparat zu einer wässrigen Schwefelsäure-haltigen Phase mit erhöhter Schwefelsäurekonzentration, und wobei die aufkonzentrierte, Schwefelsäure-haltige, wässrige Phase in Schritt (I) zurückgeführt und als Bestandteil des Schwefelsäure-haltigen Stroms 30 eingesetzt wird;

(IV) mindestens zweistufiges Waschen der in Schritt (II) erhaltenen organischen, Nitrobenzol enthaltenden Phase und Abtrennung der wässrigen Phase nach jeder Stufe;

15 (V) Destillation der in der letzten Stufe von Schritt (IV) erhaltenen organischen, Nitrobenzol enthaltenden Phase unter Abtrennung von nicht umgesetztem Benzol, welches in Schritt (I) zurückgeführt und als Bestandteil des Benzol-haltigen Stroms 10 eingesetzt wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, bei welchem sich an Schritt (V) anschließt:

(VI) Aufarbeitung des Abwassers der ersten Waschstufe von Schritt (IV) umfassend Reinigung dieses Abwassers in einer Vorrichtung zur Destillation oder Strippung,

20 (VII) Aufarbeitung des Abwassers der zweiten Waschstufe von Schritt (IV) umfassend Reinigung dieses Abwassers in einer Vorrichtung zur Destillation oder Strippung, wobei der Vorrichtung zur Destillation oder Strippung eine Vorrichtung zur thermischen Druckzersetzung vor- und/oder nachgeschaltet sein kann.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 oder 4, bei welchem Schritt (IV) umfasst:

25 (IVa) Waschen der in Schritt (II) erhaltenen organischen, Nitrobenzol enthaltenen Phase in mindestens einer Wäsche und anschließende Phasentrennung in eine wässrige und eine organische, Nitrobenzol enthaltende Phase (erste Waschstufe);

30 (IVb) Waschen der in Schritt (IVa) erhaltenen organischen Phase in mindestens einer alkalischen Wäsche mit einer wässrigen Lösung einer Base und anschließende Phasentrennung in eine wässrige und eine organische, Nitrobenzol enthaltende Phase (zweite Waschstufe);

(IVc) Waschen der in Schritt (IVb) erhaltenen organischen Phase in mindestens einer neutralen Wäsche mit Wasser und anschließender Phasentrennung in eine wässrige und eine organische, Nitrobenzol enthaltende organische Phase (dritte Waschstufe).

- 5 6. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem das Verhältnis $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ im Bereich von 1,26 bis 1,74 liegt.
7. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem gilt:

$$0,40 \cdot \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_2(E) \leq 2,50 \cdot \dot{m}_2(A).$$
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, bei welchem Variante (a) durchgeführt wird,
 wobei im Fall (I) die folgenden Beziehungen gelten:
- 10 wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $0,80 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,95 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $1,03 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ eingestellt;
 wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $0,65 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,80 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $> 1,20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ eingestellt;
 und
- 15 wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $0,40 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,65 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $> 1,40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ eingestellt;
 wobei ferner im Fall (II) die folgenden Beziehungen gelten:
 wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $> 1,05 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,97 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $0,75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ eingestellt;
- 20 wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $> 1,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $2,00 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,55 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ eingestellt;
 und
 wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $> 2,00 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $2,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ bis $< 0,55 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ eingestellt.
- 25 9. Verfahren gemäß Anspruch 7, bei welchem Variante (b) durchgeführt wird,
 wobei im Fall (I) die folgenden Beziehungen gelten:

wenn $\hat{m}_2(E)$ im Bereich von $0,80 \cdot \hat{m}_2(A)$ bis $< 0,95 \cdot \hat{m}_2(A)$ liegt, wird $\hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,80 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ bis $0,97 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ eingestellt;

wenn $\hat{m}_2(E)$ im Bereich von $0,65 \cdot \hat{m}_2(A)$ bis $< 0,80 \cdot \hat{m}_2(A)$ liegt, wird $\hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,65 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ bis $< 0,80 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ eingestellt;

5 und

wenn $\hat{m}_2(E)$ im Bereich von $0,40 \cdot \hat{m}_2(A)$ bis $< 0,65 \cdot \hat{m}_2(A)$ liegt, wird $\hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,40 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ bis $< 0,65 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ eingestellt;

wobei ferner im Fall (II) die folgenden Beziehungen gelten:

10 wenn $\hat{m}_2(E)$ im Bereich von $> 1,05 \cdot \hat{m}_2(A)$ bis $1,50 \cdot \hat{m}_2(A)$ liegt, wird $\hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $1,03 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ bis $1,50 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ eingestellt;

wenn $\hat{m}_2(E)$ im Bereich von $> 1,50 \cdot \hat{m}_2(A)$ bis $2,00 \cdot \hat{m}_2(A)$ liegt, wird $\hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $> 1,50 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ bis $2,00 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ eingestellt;

und

15 wenn $\hat{m}_2(E)$ im Bereich von $> 2,00 \cdot \hat{m}_2(A)$ bis $2,50 \cdot \hat{m}_2(A)$ liegt, wird $\hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $> 2,00 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ bis $2,50 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ eingestellt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 7, bei welchem Variante (c) durchgeführt wird,

wobei im Fall (I) die folgenden Beziehungen gelten:

20 wenn $\hat{m}_2(E)$ im Bereich von $0,80 \cdot \hat{m}_2(A)$ bis $< 0,95 \cdot \hat{m}_2(A)$ liegt, wird $\hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $1,03 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$ bis $1,20 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$ und $\hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,80 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ bis $0,97 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ eingestellt;

25 wenn $\hat{m}_2(E)$ im Bereich von $0,65 \cdot \hat{m}_2(A)$ bis $< 0,80 \cdot \hat{m}_2(A)$ liegt, wird $\hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $> 1,20 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$ bis $1,40 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$ und $\hat{m}_2(E) / \hat{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,65 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ bis $< 0,80 \cdot \hat{m}_2(A) / \hat{m}_3(A)$ eingestellt;

und

wenn $\hat{m}_2(E)$ im Bereich von $0,40 \cdot \hat{m}_2(A)$ bis $< 0,65 \cdot \hat{m}_2(A)$ liegt, wird $\hat{m}_1(E) / \hat{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $> 1,40 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$ bis $1,50 \cdot \hat{m}_1(A) / \hat{m}_2(A)$ und

$\dot{m}_2(E)/\dot{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,40 \cdot \dot{m}_2(A)/\dot{m}_3(A)$ bis $< 0,65 \cdot \dot{m}_2(A)/\dot{m}_3(A)$ eingestellt;

wobei ferner im Fall (II) die folgenden Beziehungen gelten:

5 wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $> 1,05 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E)/\dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,75 \cdot \dot{m}_1(A)/\dot{m}_2(A)$ bis $0,97 \cdot \dot{m}_1(A)/\dot{m}_2(A)$ und $\dot{m}_2(E)/\dot{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $1,03 \cdot \dot{m}_2(A)/\dot{m}_3(A)$ bis $1,50 \cdot \dot{m}_2(A)/\dot{m}_3(A)$ eingestellt;

10 wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $> 1,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $2,00 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E)/\dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,55 \cdot \dot{m}_1(A)/\dot{m}_2(A)$ bis $< 0,75 \cdot \dot{m}_1(A)/\dot{m}_2(A)$ und $\dot{m}_2(E)/\dot{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $> 1,50 \cdot \dot{m}_2(A)/\dot{m}_3(A)$ bis $2,00 \cdot \dot{m}_2(A)/\dot{m}_3(A)$ eingestellt;

und

15 wenn $\dot{m}_2(E)$ im Bereich von $> 2,00 \cdot \dot{m}_2(A)$ bis $2,50 \cdot \dot{m}_2(A)$ liegt, wird $\dot{m}_1(E)/\dot{m}_2(E)$ auf einen Wert im Bereich von $0,45 \cdot \dot{m}_1(A)/\dot{m}_2(A)$ bis $< 0,55 \cdot \dot{m}_1(A)/\dot{m}_2(A)$ und $\dot{m}_2(E)/\dot{m}_3(E)$ auf einen Wert im Bereich von $> 2,00 \cdot \dot{m}_2(A)/\dot{m}_3(A)$ bis $2,50 \cdot \dot{m}_2(A)/\dot{m}_3(A)$ eingestellt.

11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10, bei welchem gilt $0,98 \cdot \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_3(E) \leq 1,02 \cdot \dot{m}_3(A)$.
- 20 12. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem gilt $w_1(A) = w_1(E)$ und/oder $w_2(A) = w_2(E)$ und/oder $w_3(A) = w_3(E)$.
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, bei welchem gilt $w_1(A) = w_1(E)$, $w_2(A) = w_2(E)$ und $w_3(A) = w_3(E)$.
- 25 14. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend eine Erniedrigung der der Nitrierung über den Massenstrom \dot{m}_{20} zugeführten Menge an Salpetersäure (2) gemäß Fall (I), wobei diese Erniedrigung gemäß Variante (b) durchgeführt wird.
15. Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend eine Steigerung der der Nitrierung über den Massenstrom \dot{m}_{20} zugeführten Menge an Salpetersäure (2) gemäß Fall (II), wobei diese Steigerung gemäß Variante (b) durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/055376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C201/08 C07C201/16 C07C205/06
 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, BIOSIS, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/016290 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 30 January 2014 (2014-01-30) cited in the application	1-13,15
A	page 6, lines 27-31; claims	14
A	DE 28 21 571 A1 (AMERICAN CYANAMID CO) 1 March 1979 (1979-03-01) cited in the application	1-15
A	claims; examples	
A	WO 2015/197521 A1 (COVESTRO DEUTSCHLAND AG [DE]) 30 December 2015 (2015-12-30) cited in the application	1-15
A	claims; examples	
A	WO 2014/177450 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 6 November 2014 (2014-11-06) cited in the application	1-15
	claims; examples	

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 27 March 2018	Date of mailing of the international search report 09/05/2018
---	---

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 Stroeter, Thomas
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/055376

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date				
WO 2014016290	A1	30-01-2014	CN 104507903 A	08-04-2015			
			EP 2877441 A1	03-06-2015			
			JP 6215325 B2	18-10-2017			
			JP 2015522637 A	06-08-2015			
			KR 20150036532 A	07-04-2015			
			PT 2877441 T	16-12-2016			
			US 2015175522 A1	25-06-2015			
			WO 2014016290 A1	30-01-2014			
DE 2821571	A1	01-03-1979	AT 357140 B	25-06-1980			
			AU 518647 B2	15-10-1981			
			BE 867355 A	23-11-1978			
			BR 7803249 A	27-03-1979			
			CA 1083608 A	12-08-1980			
			CH 639936 A5	15-12-1983			
			CS 207645 B2	31-08-1981			
			DD 136960 A5	08-08-1979			
			DE 2821571 A1	01-03-1979			
			EG 13569 A	31-12-1981			
			FR 2400501 A1	16-03-1979			
			GB 1597433 A	09-09-1981			
			IN 147796 B	28-06-1980			
			IT 1103488 B	14-10-1985			
			JP S5432424 A	09-03-1979			
			MX 148692 A	02-06-1983			
			NL 7805409 A	21-02-1979			
			PL 207037 A1	07-05-1979			
			PT 68105 A	01-06-1978			
			TR 19875 A	03-04-1980			
			US 4091042 A	23-05-1978			
			WO 2015197521	A1	30-12-2015	CN 106660934 A	10-05-2017
						EP 3160932 A1	03-05-2017
JP 2017525666 A	07-09-2017						
KR 20170021851 A	28-02-2017						
US 2017174612 A1	22-06-2017						
WO 2015197521 A1	30-12-2015						
WO 2014177450	A1	06-11-2014	CN 105308018 A	03-02-2016			
			EP 2991966 A1	09-03-2016			
			JP 2016520575 A	14-07-2016			
			KR 20160003084 A	08-01-2016			
			PT 2991966 T	06-10-2017			
			TW 201509879 A	16-03-2015			
			US 2016083332 A1	24-03-2016			
			WO 2014177450 A1	06-11-2014			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07C201/08 C07C201/16 C07C205/06
 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, BIOSIS, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2014/016290 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 30. Januar 2014 (2014-01-30) in der Anmeldung erwähnt	1-13,15
A	Seite 6, Zeilen 27-31; Ansprüche	14
A	DE 28 21 571 A1 (AMERICAN CYANAMID CO) 1. März 1979 (1979-03-01) in der Anmeldung erwähnt	1-15
A	Ansprüche; Beispiele	
A	WO 2015/197521 A1 (COVESTRO DEUTSCHLAND AG [DE]) 30. Dezember 2015 (2015-12-30) in der Anmeldung erwähnt	1-15
A	Ansprüche; Beispiele	
A	WO 2014/177450 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 6. November 2014 (2014-11-06) in der Anmeldung erwähnt	1-15
	Ansprüche; Beispiele	



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

27. März 2018

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/05/2018

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

Stroeter, Thomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/055376

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2014016290 A1	30-01-2014	CN 104507903 A	08-04-2015
		EP 2877441 A1	03-06-2015
		JP 6215325 B2	18-10-2017
		JP 2015522637 A	06-08-2015
		KR 20150036532 A	07-04-2015
		PT 2877441 T	16-12-2016
		US 2015175522 A1	25-06-2015
		WO 2014016290 A1	30-01-2014
DE 2821571 A1	01-03-1979	AT 357140 B	25-06-1980
		AU 518647 B2	15-10-1981
		BE 867355 A	23-11-1978
		BR 7803249 A	27-03-1979
		CA 1083608 A	12-08-1980
		CH 639936 A5	15-12-1983
		CS 207645 B2	31-08-1981
		DD 136960 A5	08-08-1979
		DE 2821571 A1	01-03-1979
		EG 13569 A	31-12-1981
		FR 2400501 A1	16-03-1979
		GB 1597433 A	09-09-1981
		IN 147796 B	28-06-1980
		IT 1103488 B	14-10-1985
		JP S5432424 A	09-03-1979
		MX 148692 A	02-06-1983
		NL 7805409 A	21-02-1979
		PL 207037 A1	07-05-1979
		PT 68105 A	01-06-1978
		TR 19875 A	03-04-1980
		US 4091042 A	23-05-1978
WO 2015197521 A1	30-12-2015	CN 106660934 A	10-05-2017
		EP 3160932 A1	03-05-2017
		JP 2017525666 A	07-09-2017
		KR 20170021851 A	28-02-2017
		US 2017174612 A1	22-06-2017
		WO 2015197521 A1	30-12-2015
WO 2014177450 A1	06-11-2014	CN 105308018 A	03-02-2016
		EP 2991966 A1	09-03-2016
		JP 2016520575 A	14-07-2016
		KR 20160003084 A	08-01-2016
		PT 2991966 T	06-10-2017
		TW 201509879 A	16-03-2015
		US 2016083332 A1	24-03-2016
		WO 2014177450 A1	06-11-2014