

(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

7. April 2016 (07.04.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/050759 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 201/08 (2006.01) B01D 53/00 (2006.01)

C07C 205/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/072397

(22) Internationales Anmeldedatum:

29. September 2015 (29.09.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

14187532.8 2. Oktober 2014 (02.10.2014) EP

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

(72) Erfinder: KNAUF, Thomas; Balgheimer Str. 89, 41542  
Dormagen (DE). MÜNNIG, Jürgen; Dortmunder Str. 27,  
41564 Kaarst (DE). LORENZ, Wolfgang; Siegstr. 17,  
41540 Dormagen (DE). PENNEMANN, Bernd; Lisztstr.  
1, 51467 Bergisch Gladbach (DE).

(74) Anwalt: LEVPAT; Covestro AG, Alfred-Nobel-Str. 10,  
40789 Monheim am Rhein (DE).

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

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, 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: EXHAUST GAS CLEANING IN A METHOD FOR CONTINUOUSLY PRODUCING DINITROTOLUENE

(54) Bezeichnung : ABGASREINIGUNG IN EINEM VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON  
DINITROTOLUOL

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing dinitrotoluene, comprising the following steps: a) nitrating toluene with a mixture of nitric acid and sulfuric acid and subsequently separating a sulfuric-acid-containing aqueous phase that arises in the nitration, wherein a raw dinitrotoluene is obtained, b) washing the raw dinitrotoluene in a water wash with neutral and/or alkaline washing water, wherein a pre-cleaned dinitrotoluene, which contains at least water in addition to dinitrotoluene, is obtained after the washing water used in the last wash has been separated, and c) separating the water from the pre-cleaned dinitrotoluene, d) collecting the waste water from steps a), b), and/or c), e) optionally extracting the collected waste water from step d) with toluene and returning the thus obtained organic phase to step a), f) freeing the collected waste water from step d), or, if the optional step e) is performed, the extracted waste water from step e), of toluene in a toluene stripper, wherein a toluene-containing exhaust gas flow is obtained, g) feeding at least one exhaust gas flow from steps a), b), c), d), e), or f) into an exhaust gas condenser and removing the toluene contained in the at least one exhaust gas flow in said exhaust gas condenser, wherein the method comprises the following further step: h) feeding the exhaust gas flow arising in step g) after the condensing out of the toluene to a thermal exhaust air cleaning, wherein nitrogen is added to the exhaust gas flow to be fed to the exhaust gas condenser or to the exhaust gas flow leaving the exhaust gas condenser, wherein preferably a nitrogen concentration in the exhaust gas flow of at least 0.1 vol% is set, especially preferably of at least 0.5 vol%.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dinitrotoluol, umfassend die Schritte: a) Nitrierung von Toluol mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure mit anschließender Abtrennung einer bei der Nitrierung entstehenden Schwefelsäure-haltigen wässrigen Phase, wobei ein Roh-Dinitrotoluol erhalten wird, b) Waschen des Roh-Dinitrotoluols in einer Wasserwäsche mit neutralem und/oder alkalischem Waschwasser, wobei nach Abtrennung des

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2016/050759 A1



---

in der letzten Wäsche eingesetzten Waschwassers ein vorgereinigtes Dinitrotoluol erhalten wird, welches neben Dinitrotoluol zumindest Wasser enthält und c) Abtrennen des Wassers aus dem vorgereinigten Dinitrotoluol, d) Sammeln der Abwässer aus den Schritten a), b) und/oder c), e) optional, Extraktion der gesammelten Abwässer aus Schritt d) mit Toluol und Rückführung der so erhaltenen organischen Phase in Schritt a), f) Befreiung der gesammelten Abwässer aus Schritt d), bzw., falls der optionale Schritt e) durchgeführt wird, des extrahierten Abwassers aus Schritt e), von Toluol in einem Toluolstripper, wobei ein Toluol-haltiger Abgasstrom erhalten wird, g) Zuführen zumindest eines Abgasstroms aus den Schritten a), b), c), d), e) oder f) in einen Abgaskondensator und Entfernen des in dem zumindest einen Abgasstrom enthaltenen Toluols in diesem Abgaskondensator, wobei das Verfahren den weiteren Schritt umfasst: h) Zuführen des in Schritt g) nach der Auskondensation des Toluols anfallenden Abgasstroms zu einer thermischen Abluftreinigung, wobei in den dem Abgaskondensator zuzuführenden Abgasstrom oder in den den Abgaskondensator verlassenden Abgasstrom Stickstoff zugegeben wird, wobei bevorzugt eine Stickstoffkonzentration im Abgasstrom von wenigstens 0,1 Vol.-% eingestellt wird, besonders bevorzugt von wenigstens 0,5 Vol.-%.

**Abgasreinigung in einem Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Dinitrotoluol**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dinitrotoluol, umfassend die Schritte:

- 5 a) Nitrierung von Toluol mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure mit anschließender Abtrennung einer bei der Nitrierung entstehenden Schwefelsäure-haltigen wässrigen Phase, wobei ein Roh-Dinitrotoluol erhalten wird,
- 10 b) Waschen des Roh-Dinitrotoluols in einer Wasserwäsche mit neutralem und/oder alkalischem Waschwasser, wobei nach Abtrennung des in der letzten Wäsche eingesetzten Waschwassers ein vorgereinigtes Dinitrotoluol erhalten wird, welches neben Dinitrotoluol zumindest Wasser enthält und
- c) Abtrennen des Wassers aus dem vorgereinigten Dinitrotoluol,
- d) Sammeln der Abwässer aus den Schritten a), b) und/oder c),
- e) optional, Extraktion der gesammelten Abwässer aus Schritt d) mit Toluol und Rückführung der so erhaltenen organischen Phase in Schritt a),
- 15 f) Befreiung der gesammelten Abwässer aus Schritt d), bzw., falls der optionale Schritt e) durchgeführt wird, des extrahierten Abwassers aus Schritt e), von Toluol in einem Toluolstripper, wobei ein Toluol-haltiger Abgasstrom erhalten wird,
- g) Zuführen zumindest eines Abgasstroms aus den Schritten a), b), c), d), e) oder f) in einen Abgaskondensator und Entfernen des in dem zumindest einen Abgasstrom enthaltenen
- 20 Toluols in diesem Abgaskondensator,

wobei das Verfahren den weiteren Schritt umfasst:

- h) Zuführen des in Schritt g) nach der Auskondensation des Toluols anfallenden Abgasstroms zu einer thermischen Abluftreinigung, wobei in den dem Abgaskondensator zuzuführenden Abgasstrom oder in den den Abgaskondensator verlassenden Abgasstrom Stickstoff
- 25 zugegeben wird, wobei bevorzugt eine Stickstoffkonzentration im Abgasstrom von wenigstens 0,1 Vol.-% eingestellt wird, besonders bevorzugt von wenigstens 0,5 Vol.-%.

Dinitrotoluol (DNT) ist ein Zwischenprodukt für die Herstellung von Toluylendiisocyanat (TDI), das ein wichtiges, im großtechnischen Maßstab hergestelltes Vorprodukt zur Herstellung von

30 Polyurethanen ist.

Die Herstellung des Dinitrotoluols durch Nitrierung von Toluol mit Nitriersäure (Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure) war bereits Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen und Patentanmeldungen (Ullmanns Enzyklopedie der technischen Chemie, 4.Auflage, Band 17, Seite 391 ff, 1979, Verlag Chemie Weinheim / New York ). Die industrielle Herstellung erfolgt, wie  
5 beispielsweise in H. Hermann, J. Gebauer, P. Konieczny, "Industrial Nitration of Toluene to Dinitrotoluene" in ACS-Symposium, Series 623, 234-249, 1996, ed. L.F.Albright, R.V.C Carr, R.J. Schmitt beschrieben, vorwiegend isotherm mit Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator kontinuierlich in zwei Stufen derart, dass

- 10 a) das in der Dinitrierung (Nitrierung von Mononitrotoluol – MNT – zu DNT) erhaltene Reaktionsgemisch durch Phasentrennung getrennt wird und die dabei erhaltene Abfallsäure mit Salpetersäure wieder aufkonzentriert wird und anschließend mit Toluol gemischt wird und der Mononitrierung (Nitrierung von Toluol zu MNT) zugeführt wird, und
  - b) das Reaktionsgemisch der Mononitrierung nach erfolgter Umsetzung in einer Separationsstufe in eine das Mononitrotoluol enthaltende organische und eine vorwiegend  
15 die Schwefelsäure enthaltende wässrige Phase ( "Abfallsäure" / "Spent Acid" ) aufgetrennt wird, und
  - c) die in b) gewonnene, das Mononitrotoluol enthaltende organische Phase der Dinitrierung zugeführt und dort das Mononitrotoluol mit Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure zu Dinitrotoluol umgesetzt wird.
- 20 Üblicherweise wird zur Erzielung handelsüblicher Spezifikationen das so gewonnene Roh-DNT in nachgeschalteten Stufen, vorwiegend Wäschen, aufbereitet und so weitgehend von gelösten Schwefel- und Salpetersäuregehalten wie auch von in den Reaktionsstufen gebildeten Nebenkomponenten, z.B. Mono-, Di- und Trinitrokresole (im Folgenden unter dem Begriff Nitrokresole zusammengefasst), Pikrinsäure und Nitrobenzoesäuren, befreit. Typische  
25 handelsübliche DNT-Produkte weisen DNT-Gehalte > 98,5 Gew.-%, weniger als 0,1 Gew.-% Mononitrotoluol, weniger als 0,1 Gew.-% Trinitrotoluol und weniger als 0,1 Gew.-% sonstiger Nebenkomponenten, bezogen auf das Gewicht der DNT-Produkt Gemisches, bei DNT-Ausbeuten von > 98 % sowie Toluolumsätzen von > 99,9 % auf. Wesentlich ist ebenfalls das Gewichts-Verhältnis der 2,4- und 2,6-DNT-Isomeren in der Summe zu den 2,3-, 3,4-, 2,5 und 3,5-DNT-  
30 Isomeren in der Summe. Handelsüblich spezifikationsgerecht liegt der Gehalt der 2,4- und 2,6-DNT-Isomeren in der Summe im Roh-DNT bei > 95 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Roh-DNT. Bevorzugt beträgt dabei der Gehalt des 2,4-DNT 79,0 - 81,0 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Gewichte des 2,4-DNT und des 2,6-DNT. Entsprechend beträgt der Gehalt des 2,6-DNT 19,0 - 21,0 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Gewichte des 2,4-DNT und des 2,6-DNT.

Neben dem Roh-DNT wird in dem Verfahren in der Auftrennung des in der Mononitrierung erhaltenen Reaktionsgemischs Abfallsäure gewonnen, die als zweiter Massenstrom das System verlässt. Die Abfallsäure weist üblicherweise einen Schwefelsäuregehalt von 70 - 80 Gew.-% auf und enthält üblicherweise > 0,1, bevorzugt > 0,2 bis 3,0 Gew.-% an nicht umgesetzter Salpetersäure, Nitrose aus in Nebenreaktionen ablaufenden Oxidationsvorgängen, > 0,2 Gew.-% an MNT, das in der Phasentrennung nicht abgeschieden worden ist, sowie üblicherweise Wasser in einem Konzentrationsbereich von >16 bis < 30 Gew.-% (umfassend das mit der frisch in das Verfahren eingesetzten Schwefelsäure eingetragene, in der Salpetersäure enthaltene sowie das bei der Nitrierungen des Toluols und des Mononitrotoluols entstehende Wasser), jeweils bezogen auf das Gewicht der Abfallsäure.

In EP 1 496 043 A1 wird ein Verfahren zur Aufarbeitung von wässrigen Abwässern, die bei der Nitrierung von Toluol zu Dinitrotoluol mit Nitriersäure anfallen, beschrieben, wobei die sauren und alkalischen Abwässer aus der Wäsche von Dinitrotoluol und das wässrige Destillat aus der Schwefelsäureaufkonzentrierung vereinigt werden, so dass sich ein pH-Wert von unter 5 (gemessen bei 70 °C) einstellt. Anschließend werden die entstehende wässrige und organische Phase durch Phasentrennung getrennt. Die in der wässrigen Phase enthaltenen organischen Komponenten werden mit Toluol extrahiert und die mit den organischen Komponenten angereicherte Toluolphase wird dann der Nitrierung von Toluol zugeführt. Bei der beschriebenen Extraktion handelt es sich *um einen von der Wäsche des rohen Dinitrotoluols verschiedenen Schritt*. Die Anmeldung offenbart ferner, dass die wässrige Phase aus der Extraktion einer Dampfstrippung zugeführt werden kann. Das erhaltene Wasserdampf-Toluol-Gemisch wird kondensiert; das im Kondensat enthaltene Toluol kann nach Phasentrennung der Nitrierung zurückgeführt werden. Die Anmeldung offenbart nicht, Abgasströme aus den Gasräumen der in der Nitrier-Reaktion, der Wäsche und/oder der DNT-Wasser-Phasentrennung eingesetzten Apparate einer Kondensation zur Abtrennung von Toluol zu unterziehen.

Die in der Nitrierung entstehenden Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) können wie in US 5 313 009 beschrieben mittels Alkalilauge behandelt werden und als Natriumnitrat und -nitrit herausgewaschen werden. Zusätzlich wird auch noch Kohlendioxid, das im Nitrierprozess entsteht, als Natriumcarbonat gebunden.

In US 5 963 878 wird ein Verfahren offenbart, wobei von strategischen Bereichen des Nitriersystems  $\text{NO}_x$ -Gase gewonnen, mit Luft und Wasser, beispielsweise in einer Einheit mit gepacktem Bett, bei höheren Temperaturen und unter Druck in Berührung gebracht werden, wobei die  $\text{NO}_x$ -Gase durch das Wasser unter Bildung schwacher Salpetersäure absorbiert werden. Die schwache Salpetersäure wird in den Reaktionsprozess zurückgeführt. Kohlendioxid wird in einem  $\text{NO}_x$ -Gaswaschturm nicht absorbiert, wenn der Gaswaschturm in einem sauren Modus betrieben wird.

Sauberes NO<sub>x</sub>-freies Abluftgas wird aus der Einheit mit gepacktem Bett als Schornsteinluft abgelassen.

All den Verfahren ist gemein, dass eine weitere Behandlung der Abgase von Nitrieranlagen nicht vorgesehen ist.

- 5 In EP1880989A1 wird beschrieben, dass zahlreiche Untersuchungen in der Vergangenheit darauf abzielten die Qualität des Roh-DNT zu verbessern und somit die Ausbeute bezüglich Toluol und Salpetersäure zu erhöhen. Bei allen Verfahren zur Herstellung von DNT durch Nitrierung von Toluol mit Salpetersäure ist für eine wirtschaftliche Verfahrensführung Voraussetzung, dass die bei dem Verfahren anfallenden Absäuren so wieder aufbereitet werden können, dass sie erneut als  
10 Reaktionsmedium in den Reaktionsprozess eingesetzt werden können (wie beispielsweise in EP 155 586 A und US 5 275 701 A beschrieben).

- Wesentlich für die Auswahl eines DNT-Nitrierverfahrens sind jedoch zusätzlich auch seine inhärente Sicherheit, die Robustheit mit der es betrieben werden kann, die Selektivität und Vollständigkeit, mit der das Toluol zu Dinitrotoluol umgesetzt werden kann, sowie der spezifische  
15 Einsatz an Salpetersäure, der für die Umsetzung des Toluols zu Dinitrotoluol erforderlich ist. Dank dieser Entwicklungen sind die heutigen DNT-Verfahren so ausgereift, dass es allen gelingt, ein DNT mit hohen Ausbeuten herzustellen das einen geringen Gehalt an Nebenprodukten aufweist.

- Beim Betreiben einer Nitrieranlage zur Herstellung von Dinitrotoluol aus Toluol wurde allerdings  
20 gefunden, dass die isolierte molare Menge an Endprodukt Dinitrotoluol und den dem Verfahren inhärent dazugehörenden Nebenprodukten wie Kresolen und deren Abbauprodukten sowie Mononitrotoluol und Trinitrotoluol geringer war als die entsprechende Menge an eingesetztem Toluol. Der Auslass für diesen Verlust ist offensichtlich das Abgas der Produktionsanlage, was aus ökologischer Sicht unerwünscht ist. Darüber hinaus ist der Verlust auch mit ökonomischen  
25 Nachteilen verbunden.

- Es bestand daher ein Bedarf an einer Verbesserung der bestehenden Nitriertechnik dahingehend, dass die Umweltbelastung mit Organika über das Abgas verringert wird. Erstrebenswert war darüber hinaus, die Verringerung der Umweltbelastung möglichst so durchzuführen, dass sie mit wirtschaftlichen Vorteilen verbunden ist. Insbesondere war erstrebenswert, im Abgas mitgerissenes  
30 Toluol einer wirtschaftlichen Verwertung zuzuführen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Dinitrotoluol, umfassend die Schritte:

- 5 a) Nitrierung von Toluol mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure mit anschließender Abtrennung einer bei der Nitrierung entstehenden schwefelsäurehaltigen wässrigen Phase, wobei ein Roh-Dinitrotoluol erhalten wird,
- b) Waschen des Roh-Dinitrotoluols in einer Wasserwäsche mit neutralem und/oder alkalischem Waschwasser, wobei nach Abtrennung des in der letzten Wäsche eingesetzten Waschwassers ein vorgereinigtes Dinitrotoluol erhalten wird, welches neben Dinitrotoluol zumindest Wasser enthält und
- c) Abtrennen des Wassers aus dem vorgereinigten Dinitrotoluol,
- d) Sammeln der Abwässer aus den Schritten a), b) und/oder c),
- 10 e) optional, Extraktion der gesammelten Abwässer aus Schritt d) mit Toluol und Rückführung der so erhaltenen organischen Phase in Schritt a),
- f) Befreiung der gesammelten Abwässer aus Schritt d), bzw., falls der optionale Schritt e) durchgeführt wird, des extrahierten Abwassers aus Schritt e), von Toluol in einem Toluolstripper, wobei ein Toluol-haltiger Abgasstrom erhalten wird,
- 15 g) Zuführen zumindest eines Abgasstroms aus den Schritten a), b), c), d), e) oder f) in einen Abgaskondensator und Entfernen des in dem zumindest einen Abgasstrom enthaltenen Toluols in diesem Abgaskondensator,
- wobei das Verfahren den weiteren Schritt umfasst:
- h) Zuführen des in Schritt g) nach der Auskondensation des Toluols anfallenden Abgasstroms zu einer thermischen Abluftreinigung, wobei in den dem Abgaskondensator zuzuführenden Abgasstrom oder in den den Abgaskondensator verlassenden Abgasstrom Stickstoff zugegeben wird, wobei bevorzugt eine Stickstoffkonzentration im Abgasstrom von wenigstens 0,1 Vol.-% eingestellt wird, besonders bevorzugt von wenigstens 0,5 Vol.-%.
- 20

25 Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass durch Zuführen eines Abgasstroms oder von mehreren Abgasströmen aus den Schritten a), b), c), d), e) oder f) und Auskondensieren der organischen gasförmigen Bestandteile nicht nur der Anteil an organischen Verbindungen im Abgasstrom reduziert werden kann, sondern dass Toluol den Großteil der darin enthaltenen Verbindungen ausmacht, welches nach dem Auskondensieren und Aufreinigen dem Prozess wieder zugeführt oder aber auch verbrannt werden kann. Dabei wird erfindungsgemäß unter einem

30 „Abgasstrom“ ein solcher Gasstrom verstanden, der in einem der erfindungsgemäßen Schritte aus dem Gasraum oberhalb des flüssigen Verfahrensprodukts des jeweiligen Verfahrensschrittes

abgeführt wird oder der als gasförmiges Verfahrensprodukt anfällt. Bspw. findet die Nitrierung in Schritt a) in einem Reaktor statt, in dem sich eine flüssige Phase befindet, in welcher die chemische Umsetzung stattfindet. Über dieser flüssigen Phase befindet sich, da die flüssige Phase das Innenvolumen des Reaktors nicht vollständig ausfüllt, ein Gasraum. Ebenso sind in den Vorrichtungen der Schritte b) (z. B. gerührte Waschbehälter), c) (z. B. Phasentrennapparate) und d) (z. B. Lagertanks) jeweils flüssige Phasen mit darüber liegenden Gasräumen vorhanden. In Schritt f) fällt ein mit Toluol beladenes Strippgas an, das erfindungsgemäß als Abgasstrom bezeichnet wird.

Das *Entfernen von Toluol* in Schritt g) geschieht erfindungsgemäß möglichst vollständig. Bevorzugt wird ein Restgehalt an Toluol in dem den Abgaskondensator verlassenden Abgasstrom eingestellt, welcher maximal 10 % der in dem dem Abgaskondensator zugeführten Abgasstrom vorhandenen Toluolmenge entspricht.

Durch die erfindungsgemäße Vorgehensweise wird außerdem die Verfahrens- und Anlagensicherheit im Umgang mit Stickoxid haltigen Toluolabgasen gewährleistet. Das Verfahren wird vorzugsweise kontinuierlich betrieben.

Das Wort „ein“ ist im Rahmen dieser Erfindung im Zusammenhang mit zählbaren Größen nur dann als Zahlwort und nicht lediglich als unbestimmter Artikel zu verstehen, wenn dies ausdrücklich gesagt wird (z. B. durch den Ausdruck „genau ein“). Bspw. schließt der Ausdruck „ein Kondensator“ die Möglichkeit des Vorhandenseins mehrerer (in Reihe oder parallel geschalteter) Kondensatoren nicht aus.

Als *nicht kondensierbare Gase* werden im Rahmen der vorliegenden Erfindungen solche Stoffe verstanden, die unter Normalbedingungen gasförmig vorliegen und mit großtechnisch üblichen Kondensatoren (Temperaturen bis -20 °C) nicht verflüssigt werden können. Typische Beispiele sind Stickoxide (NO<sub>x</sub>) und Kohlendioxid.

Die Zugabe von Stickstoff im erfindungsgemäßen Schritt h) bewirkt, dass das in dem Abgasstrom enthaltende Gemisch aus Stickoxiden und Toluol bei der im Abgasstrom vorherrschenden Temperatur und dem vorherrschenden Druck außerhalb des Konzentrationsbereiches zur Bildung eines explosionsfähigen Gemisches liegt. Bevorzugt ist die Zugabe von Stickstoff in den den Abgaskondensator verlassenden Abgasstrom, welcher der thermischen Abluftreinigung zugeführt wird, denn vor der Kondensation enthält der Abgasstrom i. d. R. noch Wasser, was der Bildung eines explosionsfähigen Gemisches entgegenwirkt. Stickstoff wird dem Abgasstrom bevorzugt unmittelbar nach Verlassen des Kondensators zugegeben.



Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird bevorzugt im Schritt g) der Abgasstrom aus Schritt f) dem Abgaskondensator zugeführt, wobei alle Abgasströme aus den Schritten a), b) und c) sowie optional d) und optional e) vereinigt und entweder in den dem Abgaskondensator zuzuführenden Abgasstrom aus Schritt f) oder – bevorzugt – in den den Abgaskondensator verlassenden Abgasstrom eingespeist werden.

Die Nitrierung von Toluol kann beispielsweise in an sich bekannter Weise in einem kontinuierlichen, zweistufigen Verfahren durchgeführt wird, wobei in der ersten Stufe ein Roh-Mononitrotoluol erhalten wird, welches in der zweiten Stufe zu dem Roh-Dinitrotoluol umgesetzt wird.

Das Waschen des Roh-Dinitrotoluols kann in der Reihenfolge neutrales, dann alkalisches und zuletzt neutrales Waschwasser erfolgen. Die Abtrennung in Schritt c) kann beispielsweise in einem Lagertank mit Scheidevorrichtung vollzogen werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Abgaskondensator in Schritt g) ein absoluter Druck im Bereich von 10 mbar bis 1200 mbar eingestellt, bevorzugt von 100 mbar bis 1150 mbar. Unabhängig hiervon kann im Abgaskondensator in Schritt g) eine Temperatur von 20 °C bis 75 °C eingestellt werden, bevorzugt von 25 °C bis 60 °C, und besonders bevorzugt von 30 °C bis 45 °C. Als Abgaskondensator kann beispielweise ein Wärmetauscher verwendet werden. Die Temperatur des Abgases wird dabei bevorzugt in der zuführenden Rohrleitung unmittelbar vor dem Abgaskondensator gemessen. Die Temperatur des Abgases nach der Kondensation beträgt beispielsweise 10 °C bis 30 °C, bevorzugt 15 °C bis 25 °C.

Als Abgaskondensator können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens beispielsweise Kondensatoren mit Kühlschlange oder Wendelrohr, Doppelrohrkühler sowie Rohrbündelwärmetauscher eingesetzt werden. Geeignete Materialien zur Konstruktion eines Abluftkondensators sind zum Beispiel Glas und Metalle wie Stahl, insbesondere korrosionsbeständiger legierter Stahl oder emaillierter Stahl. Glas bietet den Vorteil, dass eventuell auftretende Ablagerungen auf der Produktseite des Kondensators leicht erkannt werden können, eine Ausführung in Stahl liefert hingegen mehr Freiheitsgrade bezüglich des Druckes. Als Kühlmedium dient vorzugsweise ein Kühlwasserstrom geeigneter Temperatur. Andere Wärmeträgermedien wie zum Beispiel Wärmeträgeröle oder organische Lösungsmittel können jedoch ebenso genutzt werden. Das im Abluftkondensator aus dem Abgasstrom verflüssigte Gemisch, im Wesentlichen bestehend aus Wasser, Toluol und gegebenenfalls gelösten Stickoxiden, wird als Ablauf gesammelt und seiner weiteren Verarbeitung zugeführt.

In vorteilhafter Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das in Schritt g) auskondensierte Toluol der Nitrierung in Schritt a) zugeführt werden. Vor der Zuführung zur Nitrierung kann das Toluol, falls gewünscht, einer Aufreinigung unterzogen werden. Bevorzugt wird das Toluol in die Mononitrierungsstufe zurückgeführt und zwar bevorzugt in die  
5 Abwasseraufarbeitung der Mononitrierung.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der dem Abgaskondensator zuzuführende oder – bevorzugt – der den Abgaskondensator verlassende Abgasstrom von Stickoxiden befreit werden. Die Abtrennung von Stickoxiden erfolgt besonders bevorzugt nach der Zugabe von Stickstoff in den den Abgaskondensator verlassenden Gasstrom. Die Stickoxid-Abtrennung kann beispielweise  
10 durch Einsatz eines NO<sub>x</sub>-Absorbers erfolgen, wie in US 5,963,878 beschrieben, insbesondere in Spalte 2, Z. 12 bis Spalte 3, Z. 27.

Der in Schritt g) nach der Auskondensation des Toluols anfallende Abgasstrom kann anschließend einer thermischen Abluftreinigung zugeführt werden, beispielsweise einer Verbrennungseinrichtung. Dabei kann der Abgasstrom nach Durchlaufen des Abgaskondensators  
15 vor dem Zuführen zur thermischen Abluftreinigung mit NO<sub>x</sub>-haltigen Abgasen aus dem Nitrierprozess vereinigt werden. Eine ggf. vorhandene Stickoxid-Abtrennung erfolgt dann nach Zugabe dieser NO<sub>x</sub>-haltigen Abgase. Alternativ kann das Stickoxid enthaltende Abgas, wie dem Fachmann bekannt, in eine für die Zusammensetzung geeignete thermische Abluftreinigung geführt werden.

20 Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann weiter vorgesehen sein, dass die Schwefelsäure haltige wässrige Phase nach der Abtrennung gereinigt sowie, sofern gewünscht, aufkonzentriert und/oder rezykliert wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden in Schritt d) die Abwässer aus der Nitrierung, der Wäsche und/oder der Wasserabtrennung aus dem vorgereinigten Dinitrotoluol bzw. der in der ggf.  
25 durchgeführten Extraktion erhaltenen wässrigen Phase, das heißt die Abwässer aus den Schritten a), b) und/oder c) gesammelt. Da die Abwässer aus der Schwefelsäureaufkonzentration (sulfuric acid concentration) SAC ebenfalls Toluol enthalten können, ist es möglich, auch diese Abwässer in Schritt d) mit den übrigen Abwässern zu vereinigen. Die gesammelten Abwässer aus Schritt d) bzw., falls der optionale Schritt e) durchgeführt wird, des extrahierten Abwassers aus Schritt e),  
30 werden anschließend in einem Toluolstripper durch Dampfstrippung von Toluol befreit (Schritt f)). In bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung werden dann nur die feuchten Abgase aus dem Toluolstripper in einem Kondensator, wie einem Rohrbündelwärmeaustauscher, von Toluol und Wasser befreit (Schritt g)). Dann wird diesem im Wesentlichen Organika-freien Abgas Stickstoff zugeführt (Schritt h)). Dieser Abgasstrom wird anschließend mit den Abgasströmen aus den

Schritten a), b) und c) sowie optional d) und optional e) vereinigt und vorzugsweise zusammen mit im Prozess angefallenen NO<sub>x</sub>-Gasen verbrannt.

5 Nachstehend wird die Erfindung im Detail erläutert. Verschiedene Ausführungsformen sind dabei beliebig miteinander kombinierbar, solange sich für den Fachmann aus dem Kontext nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

**Schritt a)** des erfindungsgemäßen Verfahrens kann im Prinzip nach allen im Stand der Technik bekannten Verfahren zur Nitrierung von Toluol erfolgen. Bevorzugt ist die Umsetzung von Toluol mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure unter kontinuierlicher, isothermer, 10 zweistufiger Verfahrensführung, wie sie in EP 1 880 989 A1 sowie darin zitierten Schriften beschrieben ist, was hiermit als Bestandteil der vorliegenden Offenbarung gilt. Die Reinigung und Aufkonzentrierung (SAC) der anfallenden Schwefelsäure zur Wiederverwertung im Nitrierprozess kann nach den gängigen, dem Stand der Technik entsprechenden Verfahren durchgeführt werden. Ein bevorzugtes Verfahren hierfür ist in DE 196 36 191 B4 beschrieben, was hiermit als 15 Bestandteil der vorliegenden Offenbarung gilt. Hier sind insbesondere die vor den Aufkonzentrierstufen anfallenden Abgasströme geeignet für eine Gewinnung und Verarbeitung von Stickoxiden zu Salpetersäure gemäß US 5 963 878.

In **Schritt b)** des erfindungsgemäßen Verfahrens können die einzelnen Waschschriffe prinzipiell in beliebiger Reihenfolge durchgeführt werden. Bevorzugt ist jedoch die Reihenfolge (1) neutrale 20 Wäsche – (2) alkalische Wäsche – (3) neutrale Wäsche. (Das im ersten Waschschriffe nach Phasentrennung erhaltene Abwasser ist infolge seines Gehalts an ausgewaschener Säure sauer. Daher wird diese erste Wäsche gelegentlich auch als „saure Wäsche“ bezeichnet.) Es sind jedoch alle weiteren denkbaren Kombinationen möglich, ebenso eine Waschfolge ohne alkalische Wäsche. Die dabei anfallenden Abwasserströme der neutralen und der alkalischen DNT-Wäsche und 25 bevorzugt auch der Schwefelsäureaufkonzentrierung werden bevorzugt vereint (**Schritt d)**). Nach der Zusammenführung der genannten Ströme scheidet sich eine organische Phase ab. Diese organische Phase besteht aus MNT und DNT sowie Nebenprodukten der Nitrierung, vorwiegend Nitrokresolen, Pikrinsäure und Nitrobenzoesäuren. Zur Abtrennung der gebildeten organischen Phase werden die vereinigten Abwasserströme anschließend in ein geeignetes Scheidegefäß 30 geleitet. Besonders bevorzugt erfolgt Schritt b) nach der in EP 1 496 043 A1 beschriebenen Vorgehensweise, welche hiermit als Bestandteil der vorliegenden Offenbarung gilt. In den Apparaten des Schrittes b) können im sauren und neutralen Milieu NO<sub>x</sub> haltige Abluft anfallen.

Das gereinigte, feuchte DNT wird in einem Lagertank zwischengelagert, wobei sich in **Schritt c)** Wasser absetzt, was mittels einer Scheidevorrichtung entfernt wird. Bevorzugt wird dieses abgetrennte Wasser in Schritt d) mit den zuvor genannten wässrigen Strömen vereint.

5 In den bisher geschilderten Verfahrensschritten a) bis d) fallen gasförmige Abgasströme an, die aus den Gasräumen über dem flüssigen Verfahrensprodukt des jeweiligen Verfahrensschrittes abgeführt werden. Wird der jeweilige Verfahrensschritt a), b), c) oder d) unter Luftausschluss durchgeführt, wie es im erfindungsgemäßen Verfahren für alle diese Schritte bevorzugt ist, umfasst der Gasraum das jeweils zur Inertisierung eingesetzte Inertgas (bevorzugt Stickstoff). Anderenfalls umfasst der Gasraum Luft. In jedem Fall enthält der Gasraum auch Bestandteile des jeweiligen  
10 flüssigen Verfahrensprodukts. Dies ist darauf zurückzuführen, dass aus den flüssigen Verfahrensprodukten der einzelnen Verfahrensschritte nicht kondensierbare Gase infolge begrenzter Gaslöslichkeit in der flüssigen Phase aus dieser flüssigen Phase in den Gasraum ausgasen. Außerdem gehen organische Verbindungen je nach Dampfdruck anteilig in die Gasphase über. Die einzelnen Abgasströme enthalten in variierender Zusammensetzung nicht kondensierbare  
15 Gase (Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Sauerstoff, Stickoxide, Stickstoff), Toluol, Mononitrotoluol, Dinitrotoluol sowie ggf. Wasser. Verfahrensabgase werden bevorzugt von Apparaten in Schritt a) im Bereich der Nitrierung von Toluol zu Dinitrotoluol, der Phasentrennung, der Schwefelsäurereinigung und -aufkonzentrierung, von Apparaten und Behältern in Schritt b), der DNT-Wäsche und Abwasseraufbereitung, sowie von Behältern und Tanks aus Schritt c), der  
20 Lagerung, und Schritt d), der Abwassersammlung, entnommen und der Abgaskondensation in Schritt g) oder bevorzugt dem die Abgaskondensation verlassenden Abgasstrom zugeführt. Optional kann die Reinigung des Abgasstroms/der Abgasströme von Stickoxiden nach allen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt ist dann der Einsatz eines NO<sub>x</sub>-Absorbers wie in US 5,963,878, insbesondere in Spalte 2, Z. 12 bis Spalte 3, Z. 27, beschrieben.  
25 Diese Stickoxidabtrennung erfolgt in einem Schritt g) nachgelagerten Schritt g.1). Dies ist besonders bevorzugt, um die Explosionsgrenzen des Abgasgemisches Toluol / Sauerstoff, die beim Einleiten von Sauerstoff in den Abgasstrom zur NO<sub>x</sub>-Absorption entstehen würden, zu vermeiden.

Die optionale Extraktion der gesammelten Abwässer aus **Schritt e)** mit Toluol erfolgt bevorzugt wie in EP 1 496 043 A1 beschrieben.

30 In **Schritt g)** des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Abgasstrom in einem Abgaskondensator behandelt, um mitgerissenes Toluol zurückzugewinnen.

Bevorzugt wird der Druck in dem in Schritt g) eingesetzten Abgaskondensator so gewählt, dass sich Toluol und Wasser optimal auskondensieren lassen. Die Erfindung betrifft demnach insbesondere auch ein Verfahren, bei dem Schritt g) bei einem absoluten Druck von 10 mbar bis  
35 1200 mbar, bevorzugt von 100 mbar bis 1150 mbar, besonders bevorzugt von 100 mbar bis 500

mbar betrieben wird. Dabei wird der Druck bevorzugt im Eingang des Abgaskondensators (Wärmeaustauscher) gemessen.

5 Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem das Abgas in Schritt g) in einem Abgaskondensator, der als Wärmeaustauscher betrieben wird, von Toluol und teilweise von Wasser durch Auskondensieren befreit, die org. Phase wiederum von Wasser befreit und das organische Kondensat einer geeigneten Aufarbeitung zugeführt wird, zum Beispiel der Abwasseraufarbeitung in Schritt b) oder der Mononitrierung von Toluol in Schritt a).

10 Geeignete Apparate werden bspw. beschrieben in Reinhard Billet; „Verdampfung und ihre technischen Anwendungen“; Verlag Chemie Weinheim - Deerfield Beach, Florida - Basel; 1981, Kapitel 4.1.2, Seite 208 bis 230.

Eine bevorzugte Ausführungsform zum Betreiben eines Abgaskondensators wird im Folgenden beschrieben:

15 Das Abgas des Toluolstrippers aus Schritt f) wird in einem Wärmeaustauscher kondensiert und von Toluol befreit (Schritt g)). Anschließend wird das so behandelte Abgas mit Stickstoff versetzt und mit den anderen nicht Toluol haltigen Abgasen aus der SAC, das optional nach einem in der Literatur gängigen Verfahren von NO<sub>x</sub> befreit wird, der DNT-Reaktion und den DNT-Tanks vereinigt und in einer thermischen Abluftreinigung („TAREX“) verbrannt (Schritt h)).

Die vorliegende Erfindung ist im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

**Beispiele****Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel): unbehandeltes Abgas (kein Toluolkondensator)**

Gemäß den Schritten a) bis b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst bei einer Produktionslast von 26 Tonnen pro Stunde feuchtes, reines DNT hergestellt und dieses in Schritt c) in einem Lagertank mittels Scheidevorrichtung von Wasser befreit. Es verbleibt reines feuchtes DNT. Die aus Schritt b) verbliebenen 69 t/h an Waschwasser werden in eine Strippkolonne geführt und mit 3,5 t/h 6 bar Dampf beaufschlagt. Der Sumpfaustrag der Strippkolonne besteht aus warmen Wasser und ca. 0,5 kg/h Toluol, die zur biologischen Aufarbeitung abgeführt werden. Die Brüden am Kopf der Stripperkolonne bei Atmosphärendruck enthalten neben Wasser 75 kg/h Toluol, die mit dem Abgas verbrannt werden.

Die Analytik des Abgasstromes erfolgte mittels Gaschromatographie.

**Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel): Rückgewinnung von Toluol aus dem Abgas ohne Zugabe von Stickstoff**

Gemäß den Schritten a) bis b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst bei einer Produktionslast von 26 Tonnen pro Stunde feuchtes, reines DNT hergestellt und dieses in Schritt c) in einem Lagertank mittels Scheidevorrichtung von Wasser befreit. Es verbleibt reines feuchtes DNT. Die aus Schritt b) verbliebenen 69 t, 61 °C warmen, Waschwassers werden in eine Strippkolonne geführt und mit 3,5 t 3,5 bar Dampf beaufschlagt (Dampfstrippung, Schritt f)). Der Sumpfaustrag der Strippkolonne besteht aus 69,4 t, 67 °C warmen Wasser, der zur biologischen Aufarbeitung abgeführt wird. Es fallen 3 t/h Brüden, die 2,91 t Wasser und 81 kg/h Toluol enthalten, bei einer Temperatur von 65 °C am Kopf der Stripperkolonne bei einem Druck von 250 mbar an. Diese Brüden werden der Abgaskondensation in Schritt g) zugeführt. In einem ersten Kondensator werden 2,9 t/h an Wasser und 1,9 kg/h an Toluol kondensiert. Der verbliebene dampfförmige Strom von 79,2 kg/h Toluol und 14 kg/h Wasser wird dann über einen Dampfstrahler in eine zweite Kondensationsstufe bei einem bar Druck geleitet, wobei 75 kg/h Toluol und restliches Wasser bei 19 °C kondensieren. Der verbliebene Gasstrom mit einer restlichen Toluolmenge von 4 kg/h wird in einer thermischen Abluftreinigung verbrannt.

Die Analytik des Abgasstromes erfolgte mittels Gaschromatographie.

**Beispiel 3 (erfindungsgemäßes Beispiel): Rückgewinnung von Toluol aus dem Abgas und sicheres Betreiben der Abgasleitungen**

Gemäß den Schritten a) bis b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst bei einer Produktionslast von 26 Tonnen pro Stunde feuchtes, reines DNT hergestellt und dieses in Schritt c) in einem Lagertank mittels Scheidevorrichtung von Wasser befreit. Es verbleibt reines feuchtes DNT. Die aus Schritt b) verbliebenen 69 t, 61 °C warmen, Waschwassers werden in eine Strippkolonne geführt und mit 3,5 t 3,5 bar Dampf beaufschlagt (Dampfstrippung, Schritt f)). Der Sumpfaustrag der Strippkolonne besteht aus 69,4 t, 67 °C warmen Wasser, der zur biologischen Aufarbeitung abgeführt wird. Es fallen 3 t/h Brüden, die 2,91 t Wasser und 81 kg/h Toluol enthalten, bei einer Temperatur von 65 °C am Kopf der Stripperkolonne bei einem Druck von 250 mbar an. Diese Brüden werden der Abgaskondensation in Schritt g) zugeführt. In einem ersten Kondensator werden 2,9 t/h an Wasser und 1,9 kg/h an Toluol kondensiert. Der verbliebene dampfförmige Strom von 79,2 kg/h Toluol und 14 kg/h Wasser wird dann über einen Dampfstrahler in eine zweite Kondensationsstufe bei einem bar Druck geleitet, wobei 75 kg/h Toluol und restliches Wasser bei 19 °C kondensieren. Direkt im Ausgang der zweiten Kondensationsstufe wird so viel Stickstoff in die der thermischen Abluftreinigung zuzuführenden Abgasleitung eindosiert, dass sich durch diese Zugabe von Stickstoff eine Stickstoffkonzentration im Abgasstrom von wenigstens 0,6 Vol.-% einstellt (Schritt h)). Der so explosions sicher gemachte Gasstrom mit einer restlichen Toluolmenge von 4 kg/h wird in einer thermischen Abluftreinigung verbrannt, wobei ein besonders sicheres Betreiben der Abgasleitung, die den Ausgang der zweiten Kondensationsstufe mit der thermischen Abluftreinigung verbindet, gewährleistet ist. Die Abgasströme aus den Schritten a), b) und c) werden vereinigt und enthalten < 5 ppm Toluol. Die vereinigten Abgasströme werden unmittelbar vor der thermischen Abluftreinigung in die Abgasleitung, die die zweite Kondensationsstufe mit der thermischen Abluftreinigung verbindet, eingespeist.

Die Analytik des Abgasstromes erfolgte mittels Gaschromatographie.

**Beispiel 4 (erfindungsgemäßes Beispiel): Weiterverwertung des aus dem Abgas gewonnenen Toluol**

Das aus Beispiel 3 in der zweiten Kondensationsstufe angefallene Toluol/Wasser-Gemisch, das 75 kg/h an Toluol enthält, wird in einen Dekanter gefahren. Die organische Phase wird mit Frischtoluol vereinigt und zur Nitrierung geleitet und die wässrige Phase wird zur Abwasserstrippkolonne geführt.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Dinitrotoluol, umfassend die Schritte:

- 5 a) Nitrierung von Toluol mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure mit anschließender Abtrennung einer bei der Nitrierung entstehenden Schwefelsäure-haltigen wässrigen Phase, wobei ein Roh-Dinitrotoluol erhalten wird,
- b) Waschen des Roh-Dinitrotoluols in einer Wasserwäsche mit neutralem und/oder alkalischem Waschwasser, wobei nach Abtrennung des in der letzten Wäsche eingesetzten Waschwassers ein vorgereinigtes Dinitrotoluol erhalten wird, welches neben Dinitrotoluol zumindest Wasser enthält und
- 10 c) Abtrennen des Wassers aus dem vorgereinigten Dinitrotoluol,
- d) Sammeln der Abwässer aus den Schritten a), b) und/oder c),
- e) optional, Extraktion der gesammelten Abwässer aus Schritt d) mit Toluol und Rückführung der so erhaltenen organischen Phase in Schritt a),
- 15 f) Befreiung der gesammelten Abwässer aus Schritt d), bzw., falls der optionale Schritt e) durchgeführt wird, des extrahierten Abwassers aus Schritt e), von Toluol in einem Toluolstripper, wobei ein Toluol-haltiger Abgasstrom erhalten wird,
- g) Zuführen zumindest eines Abgasstroms aus den Schritten a), b), c), d), e) oder f) in einen Abgaskondensator und Entfernen des in dem zumindest einen Abgasstrom enthaltenen Toluols in diesem Abgaskondensator,
- 20 dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren den weiteren Schritt umfasst:
- h) Zuführen des in Schritt g) nach der Auskondensation des Toluols anfallenden Abgasstroms zu einer thermischen Abluftreinigung, wobei in den dem Abgaskondensator zuzuführenden Abgasstrom oder in den den Abgaskondensator verlassenden Abgasstrom Stickstoff zugegeben wird, wobei bevorzugt eine Stickstoffkonzentration im Abgasstrom von
- 25 wenigstens 0,1 Vol.-% eingestellt wird, besonders bevorzugt von wenigstens 0,5 Vol.-%.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt g) der Abgasstrom aus Schritt f) dem Abgaskondensator zugeführt wird und alle Abgasströme aus den Schritten a), b) und c) sowie optional d) und optional e) vereinigt und entweder in den dem Abgaskondensator zuzuführenden Abgasstrom aus Schritt g) oder in den den Abgaskondensator verlassenden
- 30 Abgasstrom eingespeist werden.



3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitrierung von Toluol in Schritt a) in einem kontinuierlichen, zweistufigen Verfahren durchgeführt wird, wobei in der ersten Stufe ein Roh-Mononitrotoluol erhalten wird, welches in der zweiten Stufe zu dem Roh-Dinitrotoluol umgesetzt wird.
- 5 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschen des Roh-Dinitrotoluols in Schritt b) so erfolgt, dass zunächst neutrales, dann alkalisches und zuletzt neutrales Waschwasser verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung in Schritt c) in einem Lagertank mit Scheidevorrichtung vollzogen wird.
- 10 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Abgaskondensator in Schritt g) ein absoluter Druck im Bereich von 10 mbar bis 1200 mbar, bevorzugt von 100 mbar bis 1150 mbar eingestellt wird.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Abgaskondensator in Schritt g) eine Temperatur von 20 °C bis 75 °C, bevorzugt von 25 °C bis 15 60 °C, und besonders bevorzugt von 30 °C bis 45 °C eingestellt wird.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt g) auskondensierte Toluol der Nitrierung in Schritt a) zugeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der dem Abgaskondensator zuzuführende oder der den Abgaskondensator verlassende Abgasstrom von 20 Stickoxiden befreit wird.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schwefelsäure-haltige wässrige Phase nach der Abtrennung in Schritt a) gereinigt sowie optional aufkonzentriert und/ oder rezykliert wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/072397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C07C201/08 C07C205/06 B01D53/00  
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 B01D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/082977 A1 (BASF SE [DE]; FRITZ RUEDIGER [DE]; HEMPEL RENATE [DE]; ZOELLINGER MICH) 14 July 2011 (2011-07-14) page 9, line 8 - line 25 -----	1-10
A	EP 0 155 586 A1 (BAYER AG [DE]) 25 September 1985 (1985-09-25) cited in the application page 7, paragraph 3 -----	1-10
A	EP 1 496 043 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 12 January 2005 (2005-01-12) cited in the application the whole document -----	1-10
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 November 2015

Date of mailing of the international search report

02/12/2015

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

Österle, Carmen

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2015/072397

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 880 989 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 23 January 2008 (2008-01-23) cited in the application the whole document -----	1-10
A	WO 2014/016290 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 30 January 2014 (2014-01-30) the whole document -----	1-10
A	EP 2 719 682 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 16 April 2014 (2014-04-16) paragraph [0028] -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/072397

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2011082977	A1	14-07-2011	CN	102781843 A		14-11-2012
			EP	2512993 A1		24-10-2012
			ES	2444276 T3		24-02-2014
			JP	2013514163 A		25-04-2013
			KR	20120094514 A		24-08-2012
			PT	2512993 E		27-12-2013
			US	2012228218 A1		13-09-2012
			WO	2011082977 A1		14-07-2011
-----						
EP 0155586	A1	25-09-1985	BR	8501167 A		12-11-1985
			CA	1238652 A		28-06-1988
			DE	3409719 A1		19-09-1985
			EP	0155586 A1		25-09-1985
			ES	8602594 A1		16-03-1986
			JP	H0137389 B2		07-08-1989
			JP	S60204748 A		16-10-1985
			US	4663490 A		05-05-1987
-----						
EP 1496043	A1	12-01-2005	AT	462686 T		15-04-2010
			CN	1576236 A		09-02-2005
			DE	10329304 A1		03-02-2005
			EP	1496043 A1		12-01-2005
			JP	4778209 B2		21-09-2011
			JP	2005021890 A		27-01-2005
			KR	20050002620 A		07-01-2005
			US	2004262238 A1		30-12-2004
-----						
EP 1880989	A1	23-01-2008	AT	448190 T		15-11-2009
			CN	101108805 A		23-01-2008
			DE	102006033722 A1		24-01-2008
			EP	1880989 A1		23-01-2008
			JP	2008024706 A		07-02-2008
			KR	20080008992 A		24-01-2008
			TW	200819414 A		01-05-2008
			US	2008086017 A1		10-04-2008
-----						
WO 2014016290	A1	30-01-2014	CN	104507903 A		08-04-2015
			EP	2877441 A1		03-06-2015
			JP	2015522637 A		06-08-2015
			KR	20150036532 A		07-04-2015
			US	2015175522 A1		25-06-2015
			WO	2014016290 A1		30-01-2014
-----						
EP 2719682	A1	16-04-2014	CN	103724205 A		16-04-2014
			EP	2719682 A1		16-04-2014
-----						

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C07C201/08 C07C205/06 B01D53/00  
 ADD.

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

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C07C B01D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

#### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2011/082977 A1 (BASF SE [DE]; FRITZ RUEDIGER [DE]; HEMPEL RENATE [DE]; ZOELLINGER MICH) 14. Juli 2011 (2011-07-14) Seite 9, Zeile 8 - Zeile 25 -----	1-10
A	EP 0 155 586 A1 (BAYER AG [DE]) 25. September 1985 (1985-09-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Absatz 3 -----	1-10
A	EP 1 496 043 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 12. Januar 2005 (2005-01-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- -/-	1-10



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

18. November 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/12/2015

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

Österle, Carmen

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 880 989 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 23. Januar 2008 (2008-01-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-10
A	WO 2014/016290 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 30. Januar 2014 (2014-01-30) das ganze Dokument -----	1-10
A	EP 2 719 682 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 16. April 2014 (2014-04-16) Absatz [0028] -----	1-10

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/072397

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011082977 A1	14-07-2011	CN 102781843 A EP 2512993 A1 ES 2444276 T3 JP 2013514163 A KR 20120094514 A PT 2512993 E US 2012228218 A1 WO 2011082977 A1	14-11-2012 24-10-2012 24-02-2014 25-04-2013 24-08-2012 27-12-2013 13-09-2012 14-07-2011
EP 0155586 A1	25-09-1985	BR 8501167 A CA 1238652 A DE 3409719 A1 EP 0155586 A1 ES 8602594 A1 JP H0137389 B2 JP S60204748 A US 4663490 A	12-11-1985 28-06-1988 19-09-1985 25-09-1985 16-03-1986 07-08-1989 16-10-1985 05-05-1987
EP 1496043 A1	12-01-2005	AT 462686 T CN 1576236 A DE 10329304 A1 EP 1496043 A1 JP 4778209 B2 JP 2005021890 A KR 20050002620 A US 2004262238 A1	15-04-2010 09-02-2005 03-02-2005 12-01-2005 21-09-2011 27-01-2005 07-01-2005 30-12-2004
EP 1880989 A1	23-01-2008	AT 448190 T CN 101108805 A DE 102006033722 A1 EP 1880989 A1 JP 2008024706 A KR 20080008992 A TW 200819414 A US 2008086017 A1	15-11-2009 23-01-2008 24-01-2008 23-01-2008 07-02-2008 24-01-2008 01-05-2008 10-04-2008
WO 2014016290 A1	30-01-2014	CN 104507903 A EP 2877441 A1 JP 2015522637 A KR 20150036532 A US 2015175522 A1 WO 2014016290 A1	08-04-2015 03-06-2015 06-08-2015 07-04-2015 25-06-2015 30-01-2014
EP 2719682 A1	16-04-2014	CN 103724205 A EP 2719682 A1	16-04-2014 16-04-2014