

(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
22. November 2007 (22.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/131638 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 7/04 (2006.01) *C25B 1/26* (2006.01)
C01B 7/07 (2006.01) *C07C 263/10* (2006.01)
C01B 17/88 (2006.01) *C07C 201/08* (2006.01)
C01B 17/94 (2006.01) *C07C 205/06* (2006.01)
C01B 31/28 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER MATERIALSCIENCE AG; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/003892

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Mai 2007 (03.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 022 447.7 13. Mai 2006 (13.05.2006) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): DUGAL, Markus [DE/DE]; Schirrmannstr. 26, 47906 Kempen (DE). PENNEMANN, Bernd [DE/DE]; Lisztstr. 1, 51467 Bergisch Gladbach (DE). KÄMPER, Friedhelm [DE/DE]; Birmesstr. 65 a, 47807 Krefeld (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE COUPLED PRODUCTION OF CHLORINE AND ISOCYANATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GEKOPPELTEN HERSTELLUNG VON CHLOR UND ISOCYANATEN

(57) Abstract: The present invention relates to a method for the coupled production of chlorine and isocyanates, with the sulfuric acid which was used for both methods combined after its use, concentrated together, and flowing back into one or both methods.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur gekoppelten Herstellung von Chlor und Isocyanaten, wobei die für beide Verfahren eingesetzte Schwefelsäure nach Einsatz vereint wird, gemeinsam aufkonzentriert wird und in eines oder beide Verfahren wieder zurückfließt.



WO 2007/131638 A1

Verfahren zur gekoppelten Herstellung von Chlor und Isocyanaten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur gekoppelten Herstellung von Chlor und Isocyanaten, wobei die für beide Verfahren eingesetzte Schwefelsäure nach Einsatz vereint wird, gemeinsam aufkonzentriert wird und in eines oder beide Verfahren wieder zurückfließt.

- 5 Chlor und Nitroaromaten sind wichtige industrielle Zwischenprodukte, die beispielsweise für die Herstellung von Polyurethanrohstoffen wie z.B. Toluyldiisocyanat (TDI) oder Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) benötigt werden. Chlorgas wird dabei zur Herstellung von Phosgen benötigt, das zur Herstellung von Isocyanaten aus Aminen eingesetzt wird, wobei der dabei als Nebenprodukt entstehende Chlorwasserstoff (HCl) nach verschiedenen Recycling-Verfahren wieder zu
- 10 Chlor umgesetzt werden kann. Chlor ist jedoch auch aus anderen Rohstoffen wie z.B. Natriumchlorid über Elektrolyseverfahren herstellbar.

Für die Produktion von Chlor werden hier beispielhaft die folgenden verschiedenen großtechnischen Verfahren erwähnt:

1. Die Produktion von Chlor in NaCl-Elektrolysen
- 15 2. Die Umwandlung von HCl zu Chlor durch Elektrolyse von wässriger HCl mit Diaphragmen oder Membranen als Trennmedium zwischen Anoden- und Kathodenraum. Das Nebenprodukt ist hierbei Wasserstoff.
3. Die Umwandlung von HCl zu Chlor durch Elektrolyse von wässriger HCl in Gegenwart von Sauerstoff in Elektrolysezellen mit Sauerstoff-Verzehr-Kathode (ODC, Oxygen Depletion Cathode). Das Nebenprodukt ist hierbei Wasser.
- 20 4. Die Umwandlung von HCl-Gas zu Chlor durch Gasphasenoxidation von HCl mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen an einem Katalysator. Das Nebenprodukt ist hierbei ebenfalls Wasser. Dieses Verfahren ist als „Deacon Verfahren“ seit über einem Jahrhundert bekannt und in Benutzung.
- 25 Bei den meisten Verfahren zur Chlorherstellung sowohl aus wässriger wie aus gasförmigem HCl wird das Prozessgas nach der Reaktion und gegebenenfalls ersten Aufarbeitungsschritten wie beispielsweise der Absorption von nicht umgesetzter HCl einem Trocknungsschritt unterzogen, um gegebenenfalls enthaltenes Wasser, welches in nachfolgenden Aufarbeitungsschritten, wie

beispielsweise der Chlorverflüssigung oder Destillation, oder Anwendungen störend sein kann, zu entfernen. Hierzu wird in der Regel konzentrierte Schwefelsäure im Bereich von 90,0-98,0 % Massenanteil Schwefelsäure bezogen auf Massenanteil Schwefelsäure und Wasser als Trocknungsmittel verwendet. Es entstehen dabei große Mengen an verdünnter Schwefelsäure mit
5 einer Konzentration von 70,0 bis 89,9 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf Massenanteile Schwefelsäure und Wasser, die entweder unter Energieaufwand in einer Destillationsanlage aufkonzentriert oder entsorgt werden muss.

JP 2004-269408 und JP 2001-192647 beschreiben Methoden zur Chlorgastrocknung mit Schwefelsäure in Trocknungskolonnen unter Minimierung von Schwefelsäureverlusten und Rezyklisierung
10 von Teilströmen gebrauchter Schwefelsäure durch Vermischung mit hochkonzentrierter frischer Schwefelsäure, ohne dass jedoch eine destillative Aufkonzentrierung der gebrauchten Schwefelsäure beschrieben wird. Des Weiteren beschreiben diese beiden Dokumente nicht, dass die konzentrierte oder verdünnte Schwefelsäure aus dem Prozess auch Bestandteil der Nitriersäure in einer Nitrierungsreaktion sein kann.

15 US 3,201,201 beschreibt die Trocknung von Chlor-Gas aus der HCl-Oxidation und die Regeneration der Schwefelsäure durch adiabate Flashverdampfung. Auch hier wird ein weiterer Einsatz der Schwefelsäure in einer Nitrierungsreaktion mit Nitriersäure nicht beschrieben.

Einfach oder zweifach nitrierte aromatische Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe von Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Nitrochlorbenzol, Nitrochlortoluol, Nitrotoluol und Dinitrotoluol werden,
20 abgesehen von wenigen Ausnahmen, in der Regel über Nitrierverfahren hergestellt, bei denen die aromatische Ausgangsverbindung ausgewählt aus der Gruppe von Benzol, Chlorbenzol und Toluol in einer Schwefelsäure-katalysierten Zweiphasenreaktion mit Salpetersäure zur gewünschten einfach oder zweifach nitrierten aromatischen Verbindung umgesetzt wird. Dabei kommen verschiedenste Verfahrensvarianten wie z.B. die isotherme oder die adiabate Nitrierung zum Einsatz. Eine
25 Übersicht der verschiedenen gängigen Verfahrens- und Reaktortypen ist beispielsweise in EP-A 0708076 beschrieben.

Die Schwefelsäure muss für den Wiedereinsatz nach der Reaktion vom nitrierten Produkt getrennt und beispielsweise durch Destillation unter Energieaufwand aufkonzentriert werden Die Aufkonzentrierung der aus der Reaktion ablaufenden Schwefelsäure kann je nach gewünschter Zielkonzentration z.B. durch eine mehrstufige Vakuumdestillation wie sie in US 6,156,288 und DE-A
30 19 642 328 beschrieben ist oder durch Flashverdampfung, wie sie in US 3201201 beschrieben ist, erfolgen.

Nach den gängigen Verfahren zur Chlortrocknung gemäß dem beschriebenen Stand der Technik entstehen also große Mengen an verdünnter Schwefelsäure, die entweder unter hohem Energieaufwand in einer Destillationsanlage aufkonzentriert oder über das Abwasser der Chlorherstellung entsorgt werden muss. Bei der Nitrierung von Aromaten wird die als Katalysator eingesetzte Schwefelsäure zum Wiedereinsatz nach der Reaktion ebenfalls unter hohem Energieaufwand aufkonzentriert. Bei diesem Verfahren gehen zudem große Mengen Schwefelsäure über den Produkt/Abwasserweg verloren, die durch frische Schwefelsäure ersetzt werden muss. Die im Abwasser des Chlorherstellungs- und des Nitrierverfahrens enthaltene Schwefelsäure muss unter Einsatz großer Mengen an Natronlauge neutralisiert werden, bevor das Abwasser einer Kläranlage zugeführt werden kann.

US 5,888,920 beschreibt zwar, dass die bei der Alkylierung, der Chlortrocknung oder der Nitrierung anfallende verdünnte Schwefelsäure nach einer entsprechenden Aufkonzentrierung wieder in die jeweiligen Reaktionsverfahren aus denen sie erhalten wurden, zurückgeführt werden können, US 5,888,920 beschreibt jedoch nicht, dass eine verdünnte Schwefelsäure, die aus einem Nitrier- oder Chlortrocknungsverfahren gewonnen wurde nach Vereinigung dieser zwei Schwefelsäuren und nach Aufkonzentrierung wieder in einen der beiden oder in beide zurückgeführt werden kann, ohne dass dabei darauf geachtet werden müsste, aus welchem Verfahren die ursprüngliche verdünnte Schwefelsäure erhalten wurde.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher ein Verfahren zur gekoppelten Herstellung von Chlor und Isocyanaten bereit zustellen, das es ermöglicht die bei beiden Verfahren anfallende verdünnte Schwefelsäure ohne hohe Energiekosten und Investitionskosten und unter Einsparung von Neutralisationsmitteln in einem gemeinsamen Verfahren so aufzuarbeiten, dass sie sowohl in die Chlorherstellung als auch in die Nitrierreaktionen zurückgeführt werden kann, unabhängig davon aus welchem Verfahren die verdünnte Schwefelsäure ursprünglich erhalten wurde.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur gekoppelten Herstellung von Isocyanaten und Chlor umfassend folgende Schritte

a) Nitrierung von aromatischen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe von Toluol, halogeniertem Toluol, Benzol und halogeniertem Benzol zu den entsprechenden einfach oder zweifach nitrierten aromatischen Verbindungen unter Einsatz von Salpetersäure, wobei bevorzugt die Nitrierung jeder einzelnen aromatischen Verbindung in voneinander unabhängigen und nicht mit einander verbundenen Reaktoren stattfindet und die Nitrierung in Abhängigkeit von der zu nitrierenden Verbindung in Gegenwart einer Schwefelsäure mit einer Konzentration von 65,0 – 98,0 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf Massenanteile Schwefelsäure und Wasser als Katalysator durchgeführt wird, wobei die Schwe-

- 5 felsäure nach erfolgter Nitrierung verdünnt ist und eine Konzentration aufweist, die je nach eingesetzter Schwefelsäuremenge und Zahl der Nitrierstufen um 0,5 bis 25 Prozentpunkte niedriger ist als die jeweils eingesetzte Schwefelsäure, d. h. eine Konzentration von 40 – 97,5 Gew.-% Schwefelsäure, bezogen auf das Gewicht von Schwefelsäure und Wasser, hat.
- b) Überführung der aus dem Schritt a) erhaltenen verdünnten Schwefelsäure in eine Schwefelsäureaufkonzentrieranlage,
- c1) Umsetzung der aus Schritt a) erhaltenen einfach oder zweifach nitrierten aromatischen Verbindung mit Wasserstoff zu dem entsprechenden Amin, oder
- 10 c2) für den Fall, dass die einfach oder zweifach nitrierte Verbindung Nitrobenzol ist, Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Nitrobenzols mit Wasserstoff zu dem entsprechendem Anilin und anschließende Umsetzung dieses Produktes mit Formaldehyd zu den Di- und Polyaminen der Diphenylmethanreihe,
- d) Umsetzung der Amine erhältlich aus Schritt c1) oder c2) mit Phosgen zu den entsprechenden Isocyanaten,
- 15 e) Rückführung des bei der Reaktion der Amine aus Schritt c1) oder c2) mit Phosgen entstehenden wässrig gelösten oder gasförmigen Chlorwasserstoffs aus Schritt d) in Schritt f);
- f) Herstellung von Chlorgas
- g) Entfernung des Reaktionswassers oder aus anderen Quellen enthaltene Feuchtigkeit unter
- 20 Trocknung aus dem aus Schritt f) erhaltenen Chlorgas durch Behandlung des aus Schritt f) erhaltenen Chlorgases mit einer Schwefelsäure mit einer Konzentration von 90,0 bis 99,0 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf Massenanteile Schwefelsäure und Wasser bis die Schwefelsäure eine Konzentration von 65,0-90,0 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf Massenanteile Schwefelsäure und Wasser aufweist,
- h) Umsetzung des aus Schritt g) erhaltenen, trockenen Chlorgases mit Kohlenmonoxid zur
- 25 Herstellung von Phosgen,
- i) Einsatz des aus Schritt h) erhaltenen Phosgens in den Schritt d),
- j) Überführung der aus Schritt g) erhaltenen verdünnten Schwefelsäure entweder in die gleiche Schwefelsäureaufkonzentrieranlage von Schritt b) oder direkt in einen oder mehrere
- 30 Nitrierschritte gemäß Schritt a) und anschließende Überführung der aus dieser oder diesen

Nitrierungen ablaufenden, weiter verdünnten Schwefelsäuren in die gleiche Schwefelsäureaufkonzentrieranlage gemäß Schritt b),

5 wobei die verdünnten Schwefelsäureströme aus Schritt b) und g) in der Schwefelsäureaufkonzentrieranlage vereint werden und durch eine oder mehrere Vakuumdestillationsstufen auf eine erhöhte Konzentration oder durch Abnahme von Teilströmen nach verschiedenen Destillationsstufen auf mehrere verschiedene erhöhte Konzentrationen angehoben wird, wie sie jeweils für einen oder mehrere der Verfahrensschritte der Aromatennitrierung nach Schritt a) oder Chlorgastrocknung nach Schritt g) benötigt werden

10 k) und anschließende Rückführung der aus Schritt j) gewonnenen aufkonzentrierten Schwefelsäure entweder zum vollständigem oder teilweisen Einsatz in Schritt g) und / oder Schritt a).

Vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren wenn die Herstellung des Chlorgas gemäß Schritt f) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nach einem oder mehreren der Verfahren ausgewählt aus der Gruppe von NaCl-Elektrolyse, HCl-Elektrolyse nach Membran- oder Diaphragma-Verfahren, HCl-Elektrolyse in Elektrolysezellen mit Sauerstoffverzehrkatode und katalytische HCl-Oxidation mit Sauerstoff erfolgt.

Vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren, wenn die einfach oder zweifach nitrierten aromatischen Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe von Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Nitrochlorbenzol, Nitrochlortoluol, Nitrotoluol und Dinitrotoluol.

20 Vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren, wenn die verdünnte Schwefelsäure, die nach dem Verfahrensschritt g) erhalten wird vor Vereinigung in der Schwefelsäureaufkonzentrierungsanlage gemäß Schritt j) von Chlor- und/ oder HCl-Resten bis auf eine Restkonzentration von < 1000ppm Cl befreit wird.

25 Vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren, wenn die verdünnte Schwefelsäure, die nach dem Verfahrensschritt g) erhalten wird vor Vereinigung in der Schwefelsäureaufkonzentrierungsanlage gemäß Schritt j) von Chlor- und/ oder HCl- Resten bis auf eine Restkonzentration von < 10 ppm Cl befreit wird.

30 Vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren, wenn entweder bereits die verdünnte Schwefelsäure erhältlich nach Schritt a) oder erst die aufkonzentrierte Schwefelsäure erhältlich nach Schritt j) des erfindungsgemäßen Verfahrens vor Rücküberführung in Schritt k) des erfindungsgemäßen Verfahrens von Verunreinigungen durch anorganische Stickstoffverbindungen wie Nitrosylschwefelsäure bis auf eine Restkonzentration von < 0,3 Gew.- % oder durch leichtflüchtige organische

Verbindungen wie Dinitrotoluol, Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Nitrophenole, Nitrokresole, Nitrobenzylalkohole, Nitrobenzaldehyde bis auf eine Restkonzentration von < 50 ppm, oder durch schwer flüchtige organische Verbindungen wie Hydroxynitrobenzoesäure, Nitrobenzoesäuren oder aliphatische Carbonsäuren bis auf eine Restkonzentration von < 500 ppm oder durch flüchtige Schwefelverbindungen wie SO₂ bis auf eine Restkonzentration von < 30 ppm befreit wird.

Vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren, wenn in Schritt a) Toluol eingesetzt wird und nach zweifacher Nitrierung in Schritt a) Dinitrotoluol erhalten wird, wobei im ersten Schritt der Nitrierung eine Schwefelsäure mit einer Konzentration von 86,0-96,0 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf die Summe der Massenanteile von Schwefelsäure und Wasser, eingesetzt wird, die im Laufe der zweiten Nitrierungsstufe auf eine Konzentration von 80,0-85,9 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf die Summe der Massenanteile von Schwefelsäure und Wasser, verdünnt wird, das Dinitrotoluol anschließend gemäß Schritt c1) mit Wasserstoff zu Toluyldiamin (TDA) umgesetzt wird, welches anschließend mit Phosgen gemäß Schritt d) zu Toluyldiisocyanat (TDI) umgesetzt wird.

Vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren, wenn die Schwefelsäure, die aus der zweiten Nitrierstufe mit einer Konzentration von 80,0-85,9 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf die Masseanteile an Schwefelsäure und Wasser, erhalten wird, noch einmal in die erste Nitrierstufe des Verfahrens nach Schritt a) zurückgeleitet wird und anschließend auf eine Konzentration von 70,0-79,9 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf die Masseanteile Schwefelsäure und Wasser, verdünnt wird und diese Schwefelsäure anschließend in die Schwefelsäureaufkonzentrierungsanlage gemäß Schritt b) geleitet wird.

Vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren, wenn in Schritt a) Benzol eingesetzt wird und nach einfacher Nitrierung in Schritt a) Nitrobenzol erhalten wird, wobei zur Nitrierung eine Schwefelsäure mit einer Konzentration von 69,5-72,5 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf die Masseanteile Schwefelsäure und Wasser, eingesetzt wird, die im Laufe der Nitrierung auf eine Konzentration von 66,5-69,4 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf die Masseanteile Schwefelsäure und Wasser, verdünnt wird, das Nitrobenzol anschließend gemäß Schritt c2) mit Wasserstoff zu Anilin umgesetzt wird, welches wiederum mit Formaldehyd in Gegenwart eines sauren Katalysators zu Di- und Polyaminen der Diphenylmethanreihe umgesetzt wird, welche wiederum anschließend mit Phosgen gemäß Schritt d) zu den entsprechenden Di- und Polyisocyanaten der Diphenylmethanreihe umgesetzt werden.

Für den Teil der Chlorherstellung in dem erfindungsgemäßen Verfahren können alle dem Fachmann bekannten Chlorerzeugungsverfahren, wie z.B. die Produktion von Chlor durch NaCl-

Elektrolyse, die Umwandlung von HCl zu Chlor durch Elektrolyse von wässriger HCl mit Diaphragmen oder Membranen als Trennmedium zwischen Anoden- und Kathodenraum, die Umwandlung von HCl zu Chlor durch Elektrolyse von wässriger HCl in Gegenwart von Sauerstoff in Elektrolysezellen mit Sauerstoff-Verzehr-Kathode (ODC, Oxygen Depletion Cathode) und die
5 Umwandlung von HCl-Gas zu Chlor durch Gasphasenoxidation von HCl mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen an einem Katalysator zum Einsatz kommen.

Besonders bevorzugt ist die Herstellung von Chlor durch Umsetzung von HCl-Gas durch Gasphasenoxidation mit Sauerstoff bei Temperaturen im Bereich von 180°C bis 500°C in einem Deacon-Prozess oder einem vom Deacon-Prozess abgeleiteten Verfahren (wie z.B. in EP-743277-B1, DE
10 19734412-A1, DE 19748299-A1, DE 10242400; DE 10244996 beschrieben) an einem ortsfesten Katalysator enthaltend mindestens ein Metall in elementarer oder gebundener Form ausgewählt aus der Gruppe Cu, Ru, Au, Rh, Pd, Pt, Os, Ir, Ag, Re, Ce, Bi, Ni, Co, Ga, Fe und Nd wobei die Metalle oder die Metallverbindungen ungeträgert oder geträgert auf z.B. Metall- oder Halbmetalloxiden wie z.B. Aluminiumoxide, Siliziumoxide, Titanoxide, Zirkonoxide oder Zinnoxide, auf
15 Mischmetalloxiden, auf keramischen Materialien, auf Aktivkohlen, Rußen oder Carbon-Nanotubes, auf Metall- oder Halbmetalcarbiden, auf Metall- oder Halbmetalnitriden oder auf Metall- oder Halbmethylsulfiden vorliegen können.

Bei Einsatz der katalytischen Gasphasenoxidation zur Umsetzung des in Schritt e) entstehenden Chlorwasserstoffs wird in der Regel der gasförmige Chlorwasserstoff aus dem Phosgenierverfahren in das HCl-Oxidationsverfahren überführt. Optional können vor der Durchführung der Gasphasenoxidation mit dem Chlorwasserstoffgas Reinigungsoperationen z.B. zur Entfernung von Phosgen, von Lösungsmittelresten, wie z.B. Chlorbenzol oder o-Dichlorbenzol, von Chlorkohlenwasserstoffen, von organischen und anorganischen Schwefel- oder Stickstoffverbindungen oder von Kohlenstoffoxiden wie CO oder CO₂ erfolgen. Mögliche anwendbare Trenn- oder Reinigungsoperationen sind hierbei z.B. Adsorption, Absorption-Desorption, Tiefkälte-Kondensation, Kompression, Druckdestillation oder selektive Oxidation. Die katalytische Gasphasenoxidation und Aufarbeitung des Produktgasstroms kann in verschiedensten in der Literatur beschriebenen Varianten wie beispielsweise in EP-B1 743277, US 6,852,667, DE-A 19734412, WO 2005014470, DE-A
25 10244996, US-A 200411411 und EP-B 767138 beschrieben, durchgeführt werden

30 Das im erfindungsgemäßen Verfahren enthaltene Nitrierverfahren gemäß Schritt a) kann zur Herstellung der verschiedensten Nitroaromaten ausgewählt aus der Gruppe von Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Nitrochlorbenzol, Nitrochlortoluol, Nitrotoluol und Dinitrotoluol eingesetzt werden. Dabei sind alle dem Fachmann für das jeweilig angestrebte Zielprodukt geläufigen Verfahren zur Schwe-

felsäure-katalysierten Nitrierung, wie beispielsweise in EP-A 0708076 beschrieben wird, einsetzbar.

Auch eine Kopplung einer oder mehrerer verschiedener Chlorherstellungsverfahren mit einem oder mehreren Nitroaromatenherstellverfahren bzw. Isocyanatherstellungsverfahren ist möglich.

- 5 Die Aufkonzentrierung der Säure kann nach allen gemäß dem Stand der Technik gängigen Verfahren zur Wasserentfernung aus Schwefelsäure geschehen. Dies sind beispielsweise ein- oder mehrstufige Vakuumdestillation oder Flashverdampfung, Erhitzung mit Mikrowellen oder Elektromembrantechniken. Besonders bevorzugt ist jedoch der Einsatz von ein- oder mehrstufigen Vakuumdestillationen und/oder Flashverdampfungen.
- 10 In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird konzentrierte Schwefelsäure im Bereich von 90,0-98,0 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf Massenanteile Schwefelsäure und Wasser für die Chlorgastrocknung verwendet und die verdünnte Schwefelsäure im Bereich von 70,0-90,0 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf Massenanteile Schwefelsäure und Wasser aus der Chlorgastrocknung in eine Schwefelsäureaufkonzentrierungseinheit einer Nitrieranlage z.B. zur Dinitrierung von Toluol geleitet. Die Menge der
- 15 dem Nitrier/Säurekonzentrationsverfahren zugeführten Säure entspricht dabei ganz oder zum Teil den Schwefelsäureverlusten des Nitrier/Säurekonzentrationsverfahrens.

- In einer weiteren alternativen Fahrweise kann die Schwefelsäure aus dem Chlortrocknungsprozess auch direkt in eine oder mehrere Reaktionsstufen des Nitrierverfahrens eingeleitet werden und als
- 20 Katalysator für die Nitrierreaktion verwendet werden, wobei die dabei entstehende verdünnte Schwefelsäure anschließend einer Säureaufkonzentrierung zugeführt wird. Auf diese Weise kann durch Kombination der Verfahren sowohl eine Entsorgung und die damit verbundene Neutralisation mit Natronlauge oder eine gesonderte Aufbereitung der Schwefelsäure aus der Chlorgastrocknung eingespart als auch die Zukaufmenge an frischer Schwefelsäure für das Nitrierverfahren
- 25 minimiert werden.

- Verunreinigungen in der verdünnten Schwefelsäure aus dem Chlorherstellungsverfahren nach Schritt g) des erfindungsgemäßen Verfahrens wie beispielsweise Chlorreste können gegebenenfalls vor Einleiten in eine Schwefelsäureaufkonzentrierungsanlage einer Nitrieranlage oder eines Nitrierprozesses abgetrennt werden, um Korrosion und Chlorkontamination im Nitrierverfahren zu
- 30 vermeiden. Diese Aufreinigung der Schwefelsäure kann durch verschiedenste Verfahren wie es beispielsweise in DE-A 2 063 592 durch Adsorption an Aktivkohle beschrieben ist oder wie es beispielsweise in Khorasani et. al., Journal of Bangladesh Academy of Sciences, 1982, 6 (1-2), 205-207 durch Stripverfahren mit Luft beschrieben ist, erfolgen. Zur Vermeidung von

Korrosionsproblemen können auch resistente Materialien wie spezielle Nickel-Legierungen, die in JP 2006045610 offenbart sind, in der Schwefelsäureaufkonzentrierungsanlage verwendet werden. Bevorzugt ist eine Entfernung von Chlorresten über Stripppverfahren. Die Schwefelsäure wird hierbei von Chlor und HCl- Rest befreit, so dass eine Restkonzentration an Cl im Bereich von < 5 1000 ppm, bevorzugt kleiner 100 ppm, besonders bevorzugt kleiner 10 ppm erhalten wird.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die verdünnte Schwefelsäure aus der Chlorgastrocknung aus Schritt g) und die verdünnte Schwefelsäure aus dem Nitrierverfahren gemäß Schritt b) in einer einzigen Schwefelsäureaufkonzentrierungsanlage vereinigt und aufbereitet und die aufkonzentrierte Schwefelsäure wieder anteilig in das Nitrier-
10 verfahren nach Schritt a) und die Chlortrocknung nach Schritt g) zurückgeführt oder einer weiteren Nitrieranlage, die eine andere aromatische Nitroverbindung als die erste Nitrieranlage herstellt, zugeführt. Diese besondere Ausführungsform des Verfahrens ermöglicht, dass mit einer einzigen Schwefelsäureaufkonzentrationsanlage sowohl Chlor getrocknet als auch Dinitrotoluol in der ersten Nitrieranlage und Nitrobenzol in der zweiten Nitrieranlage hergestellt werden kann, wobei
15 für beide Nitrieranlagen die verdünnte Schwefelsäure, die aus dem Chlortrocknungsverfahren erhältlich ist gegebenenfalls vor dem Aufkonzentrierungsschritt j) als Katalysator in beide Nitrierungen eingesetzt werden kann. Diese Verfahrensalternative ist dann vorteilhaft, wenn die verdünnte Schwefelsäuremenge aus der Chlortrocknung die Schwefelsäureverluste einer der Nitrierungen übersteigt. Hierdurch wird wiederum der Einsatz von frischer Schwefelsäure in dem
20 Chlortrocknungsschritt g), um den zurückgeführten Anteil vermindert.

Da für die Katalyse der Nitrierreaktion und die Chlortrocknung unterschiedliche Schwefelsäurekonzentrationen erforderlich sein können, kann die Schwefelsäure in mehreren Stufen aufkonzentriert werden, um die jeweils geeignete Schwefelsäurekonzentration in den jeweils erforderlichen Mengen zur Verfügung zu stellen. So kann beispielsweise für die Nitrierung von Toluol eine
25 Schwefelsäurekonzentration von 86- 91 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf Massenanteile Schwefelsäure und Wasser, wie in EP-A 0903 336 genannt, erforderlich sein während eine für die Chlortrocknung vorteilhafte höhere Konzentration von 96,0-98,0 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf Massenanteile Schwefelsäure und Wasser, benötigt wird. In diesem Fall kann man das erfindungsgemäße Verfahren so ausführen, dass in der Schwefelsäureaufkonzentrierungsanlage
30 der gesamte Strom auf die für die Nitrierung erforderliche Konzentration konzentriert wird und nur der für die Chlortrocknung erforderliche Teilstrom in einer zusätzlichen Destillationsstufe weiter aufkonzentriert wird. Auf diese Weise wird auch in diesem Fall das Ziel einer Verringerung der Investitionskosten erreicht.

Vor der Rückführung von Schwefelsäure aus einer gemeinsamen Säureaufkonzentrierungsstufe in die Chlorgastrocknung können gegebenenfalls Reinigungsschritte zur Entfernung von möglicherweise im Chlorherstellungsverfahren störenden Komponenten wie beispielsweise organische Nitroverbindungen, Benzoesäuren, nitrose Gase oder Nitrosylschwefelsäure durchgeführt werden.

5 Dies kann mit Hilfe von Adsorptions- oder Strippverfahren erfolgen.

Vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren, wenn als aromatische Ausgangsverbindung Toluol oder Benzol eingesetzt werden. So kann im Fall des Toluols nach zweifacher Nitrierung Dinitrotoluol gemäß Schritt a) erhalten werden, das anschließend nach den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren mit Wasserstoff zu Toluyldiamin (TDA) gemäß Schritt c1) umgesetzt werden und anschließend nach den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren mit Phosgen zu Toluyldiisocyanat (TDI) gemäß Schritt d) umgesetzt werden kann.

10

Für die zweifache Nitrierung zur Herstellung von Dinitrotoluol wird in der zweiten Nitrierstufe, die vom Mononitrotoluol zum Dinitrotoluol führt üblicherweise eine Schwefelsäurekonzentration im Bereich von 86,0 bis 96,0 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf Masseanteile Schwefelsäure und Wasser, vor der Salpetersäurezugabe eingesetzt. Diese Schwefelsäure wird durch während der Nitrierung entstehendes Reaktionswasser anschließend auf eine Konzentration von 80,0-85,9 Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf Masseanteile Schwefelsäure und Wasser, verdünnt. Die aus dieser zweiten Nitrierungsstufe erhaltene verdünnte Schwefelsäure mit dem Konzentrationsbereich von 80,0-85,9 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf Masseanteile Schwefelsäure und Wasser wird anschließend als Zulauf-Schwefelsäure für die erste Nitrierstufe vom Toluol zum Mononitrotoluol eingesetzt, wobei im Verlauf dieser ersten Nitrierstufe diese eingesetzte Schwefelsäure auf eine Konzentration von 70,0-79,9 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf die Masseanteile Schwefelsäure und Wasser, verdünnt wird.

15

20

Im Falle des Benzols wird durch einfach Nitrierung nach Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens Nitrobenzol erhalten, das anschließend nach den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren mit Wasserstoff zu Anilin gemäß Schritt c2) des erfindungsgemäßen Verfahrens umgesetzt werden, welches wiederum mit Formaldehyd in Gegenwart eines sauren Katalysators zu Di- und Polyaminen der Diphenylmethanreihe gemäß Schritt c2) umgesetzt wird. Die Di- und Polyaminen können anschließend nach den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren mit Phosgen zu den entsprechenden Di- und Polyisocyanaten der Diphenylmethanreihe gemäß Schritt d) umgesetzt werden.

25

30

Bei der Nitrierung von Benzol wird vor Salpetersäurezugabe eine Schwefelsäure eingesetzt, die eine Konzentration im Bereich von 69,5-72,5 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf Masseanteile Schwefelsäure und Wasser, aufweist. Nach erfolgter Nitrierung weist die aus dieser Nitrie-

5 rung erhaltene Schwefelsäure eine Konzentration von 66,5-69,4 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf Massenanteile Schwefelsäure und Wasser auf.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenes Chlor kann anschließend nach den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren mit Kohlenmonoxid zu Phosgen gemäß Schritt h) umgesetzt werden, welches für die Herstellung von TDI oder MDI aus TDA beziehungsweise MDA aus Schritt c1) oder Schritt c2) erhältlich ist, eingesetzt werden kann. Der bei der Phosgenierung von TDA und MDA wiederum entstehende Chlorwasserstoff kann anschließend gemäß Schritt i) nach den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zu Chlor gemäß Schritt f) umgesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur gekoppelten Herstellung von Isocyanaten und Chlor umfassend folgende Schritte
 - a) Nitrierung von aromatischen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe von Toluol, halogeniertem Toluol, Benzol und halogeniertem Benzol zu den entsprechenden einfach oder zweifach nitrierten aromatischen Verbindungen unter Einsatz von Salpetersäure, wobei die Nitrierung in Abhängigkeit von der zu nitrierenden Verbindung in Gegenwart einer Schwefelsäure mit einer Konzentration von 65,0 – 98,0 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf Massenanteile Schwefelsäure und Wasser als Katalysator durchgeführt wird, wobei die Schwefelsäure nach erfolgter Nitrierung verdünnt ist und eine Konzentration aufweist, die je nach eingesetzter Schwefelsäuremenge und Zahl der Nitrierstufen um 0,5 bis 25 Prozentpunkte niedriger ist als die eingesetzte Schwefelsäure.
 - b) Überführung der aus dem Schritt a) erhaltenen verdünnten Schwefelsäure in eine Schwefelsäureaufkonzentrieranlage,
 - c1) Umsetzung der aus Schritt a) erhaltenen einfach oder zweifach nitrierten aromatischen Verbindung mit Wasserstoff zu dem entsprechendem Amin, oder
 - c2) für den Fall, dass die einfach oder zweifach nitrierte aromatische Verbindung Nitrobenzol ist, Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Nitrobenzols mit Wasserstoff zu Anilin und anschließende Umsetzung dieses Produktes mit Formaldehyd zu den Di- und Polyaminen der Diphenylmethanreihe,
 - d) Umsetzung der Amine erhältlich aus Schritt c1) oder c2) mit Phosgen zu den entsprechenden Isocyanaten,
 - e) Rückführung des bei der Reaktion der Amine aus Schritt c1) oder c2) mit Phosgen entstehenden wässrig gelösten oder gasförmigen Chlorwasserstoffs aus Schritt d) in Schritt f);
 - f) Herstellung von Chlorgas
 - g) Entfernung des Reaktionswassers oder aus anderen Quellen enthaltene Feuchtigkeit unter Trocknung aus dem aus Schritt f) erhaltenen Chlorgas durch Behandlung des aus Schritt f) erhaltenen Chlorgases mit einer Schwefelsäure mit einer Konzentration von 90,0 bis 99,0 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf Mas-

senanteile Schwefelsäure und Wasser bis die Schwefelsäure eine Konzentration von 65,0-90,0 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf Massenanteile Schwefelsäure und Wasser aufweist,

- 5 h) Umsetzung des aus Schritt g) erhaltenen, trockenen Chlorgases mit Kohlenmonoxid zur Herstellung von Phosgen,
- i) Einsatz des aus Schritt h) erhaltenen Phosgens in den Schritt d),
- 10 j) Überführung der aus Schritt g) erhaltenen verdünnten Schwefelsäure entweder in die gleiche Schwefelsäureaufkonzentrieranlage von Schritt b) oder direkt in einen oder mehrere Nitrierschritte gemäß Schritt a) und anschließende Überführung der aus dieser oder diesen Nitrierungen ablaufenden, weiter verdünnten Schwefelsäuren in die gleiche Schwefelsäureaufkonzentrieranlage gemäß Schritt b),
- wobei die verdünnten Schwefelsäureströme aus Schritt b) und g) in der Schwefelsäureaufkonzentrieranlage vereint werden und durch eine oder mehrere Vakuumdestillationsstufen auf eine erhöhte Konzentration oder durch Abnahme von Teilströmen nach verschiedenen Destillationsstufen auf mehrere verschiedene erhöhte Konzentrationen angehoben wird, wie sie jeweils für einen oder mehrere der Verfahrensschritte der Aromatennitrierung nach Schritt a) oder Chlorgastrocknung nach Schritt g) benötigt werden
- 15
- 20 k) und anschließende Rückführung der aus Schritt j) gewonnenen aufkonzentrierten Schwefelsäure entweder zum vollständigem oder teilweisen Einsatz in Schritt g) und / oder Schritt a).
2. Verfahren nach Anspruch 1 bei dem die Herstellung des Chlorgas gemäß Schritt f) nach Anspruch 1 nach einem oder mehreren der Verfahren ausgewählt aus der Gruppe von NaCl-Elektrolyse, HCl-Elektrolyse nach Membran- oder Diaphragma- Verfahren, HCl-Elektrolyse in Elektrolysezellen mit Sauerstoffverzehrkatode und katalytische HCl-Oxidation mit Sauerstoff erfolgt.
- 25
3. Verfahren nach einem der beiden Ansprüche 1 oder 2 , wobei die einfach oder zweifach nitrierten aromatischen Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe von Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Nitrochlorbenzol, Nitrochlortoluol, Nitrotoluol und Dinitrotoluol.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 bei dem die verdünnte Schwefelsäure, die nach dem Verfahrensschritt g) erhalten wird vor Vereinigung in der Schwefelsäureaufkon-

zentrierungsanlage gemäß Schritt j) von Chlor- und/ oder HCl-Resten bis auf eine Restkonzentration von < 1000ppm Cl befreit wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die verdünnte Schwefelsäure, die nach dem Verfahrensschritt g) erhalten wird vor Vereinigung in der Schwefelsäureaufkonzentrierungsanlage gemäß Schritt j) von Chlor- und/ oder HCl- Resten bis auf eine Restkonzentration von < 10 ppm Cl befreit wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 bei dem entweder bereits die verdünnte Schwefelsäure erhältlich nach Schritt a) oder erst die aufkonzentrierte Schwefelsäure erhältlich nach Schritt j) nach Anspruch 1 vor Rücküberführung in Schritt k) des Verfahrens nach Anspruch 1 von Verunreinigungen durch anorganische Stickstoffverbindungen wie Nitrosylschwefelsäure bis auf eine Restkonzentration von < 0,3 Gew.- % bezogen auf die Gesamtmasse oder durch leichtflüchtige organische Verbindungen wie Dinitrotoluol, Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Nitrophenole, Nitrokresole, Nitrobenzylalkohole, Nitrobenzaldehyde bis auf eine Restkonzentration von < 50 ppm, oder durch schwer flüchtige organische Verbindungen wie Hydroxynitrobenzoesäure, Nitrobenzoesäuren oder aliphatische Carbonsäuren bis auf eine Restkonzentration von < 500 ppm oder durch flüchtige Schwefelverbindungen wie SO₂ bis auf eine Restkonzentration von < 30 ppm befreit wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 bei dem in Schritt a) Toluol eingesetzt wird und nach zweifacher Nitrierung in Schritt a) Dinitrotoluol erhalten wird, wobei im ersten Schritt der Nitrierung eine Schwefelsäure mit einer Konzentration von 86,0-96,0 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf die Summe der Massenanteile von Schwefelsäure und Wasser, eingesetzt wird, die im Laufe der zweiten Nitrierungsstufe auf eine Konzentration von 80,0-85,9 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf die Summe der Massenanteile von Schwefelsäure und Wasser, verdünnt wird, das Dinitrotoluol anschließend gemäß Schritt c1) mit Wasserstoff zu Toluyldiamin (TDA) umgesetzt wird, welches anschließend mit Phosgen gemäß Schritt d) zu Toluyldiisocyanat (TDI) umgesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Schwefelsäure, die aus der zweiten Nitrierstufe mit einer Konzentration von 80,0-85,9 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf die Masseanteile an Schwefelsäure und Wasser, erhalten wird, noch einmal in die erste Nitrierstufe des Verfahrens nach Schritt a) zurückgeleitet wird und anschließend auf eine Konzentration von 70,0-79,9 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf die Masseanteile Schwefelsäure und Wasser, verdünnt wird und diese Schwefelsäure anschließend in die Schwefelsäureaufkonzentrierungsanlage gemäß Schritt b) geleitet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 bei dem in Schritt a) Benzol eingesetzt wird und nach einfacher Nitrierung in Schritt a) Nitrobenzol erhalten wird, wobei zur Nitrierung eine Schwefelsäure mit einer Konzentration von 69,5-72,5 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf die Masseanteile Schwefelsäure und Wasser, eingesetzt wird, die im Laufe
5 der Nitrierung auf eine Konzentration von 66,5-69,4 % Massenanteile Schwefelsäure bezogen auf die Masseanteile Schwefelsäure und Wasser, verdünnt wird, das Nitrobenzol anschließend gemäß Schritt c2) mit Wasserstoff zu Anilin umgesetzt wird, welches wiederum mit Formaldehyd in Gegenwart eines sauren Katalysators zu Di- und Polyaminen der Diphenylmethanreihe umgesetzt wird, welche wiederum anschließend mit Phosgen gemäß
10 Schritt d) zu den entsprechenden Di- und Polyisocyanaten der Diphenylmethanreihe umgesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/003892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV.	C01B7/04	C01B7/07	C01B17/88	C01B17/94	C01B31/28
	C25B1/26	C07C263/10	C07C201/08	C07C205/06	

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)

C01B C25B 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 practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 888 920 A (CHOU TSE-CHUAN [TW] ET AL) 30 March 1999 (1999-03-30) cited in the application column 3, line 55 - column 4, line 30 -----	1
A	US 6 156 288 A (BECKHAUS HEIKO [DE] ET AL) 5 December 2000 (2000-12-05) cited in the application the whole document -----	1
A	DE 196 42 328 A1 (BAYER AG [DE]) 16 April 1998 (1998-04-16) cited in the application the whole document -----	1
	-/--	

 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 document 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

3 September 2007

Date of mailing of the international search report

07/09/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel, Wim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/003892

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 20 63 592 A1 (STAUFFER CHEMICAL CO) 15 July 1971 (1971-07-15) cited in the application claims -----	1
A	US 3 201 201 A (DIJK CHRISTIAAN P VAN ET AL) 17 August 1965 (1965-08-17) cited in the application claims -----	1
A	EVANS C: "CONCENTRATION AND RECOVERY OF NITRATION SPENT ACIDS" SULPHUR, BRITISH SULPHUR PUBLISHING, LONDON, GB, no. 246, 1 September 1996 (1996-09-01), pages 51-53,55,57, XP000626948 ISSN: 0039-4890 the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2007/003892

Patent document cited in search report	A	Publication date	CA	Patent family member(s)	Publication date
US 5888920	A	30-03-1999	CA	2194902 A1	10-07-1998
US 6156288	A	05-12-2000	CA	2254612 A1	27-05-2000
DE 19642328	A1	16-04-1998	AU	4942497 A	11-05-1998
			BR	9712305 A	31-08-1999
			CA	2268414 A1	23-04-1998
			WO	9816464 A1	23-04-1998
			EP	0931015 A1	28-07-1999
			JP	2001501903 T	13-02-2001
			KR	20000049104 A	25-07-2000
			TW	408082 B	11-10-2000
			US	6332949 B1	25-12-2001
DE 2063592	A1	15-07-1971	CA	946122 A1	30-04-1974
			FR	2075234 A5	08-10-1971
			GB	1284249 A	02-08-1972
			JP	49029434 B	03-08-1974
			NL	7100240 A	13-07-1971
US 3201201	A	17-08-1965	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/003892

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV.	C01B7/04	C01B7/07	C01B17/88	C01B17/94	C01B31/28
	C25B1/26	C07C263/10	C07C201/08	C07C205/06	

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B C25B 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, CHEM ABS Data, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 888 920 A (CHOU TSE-CHUAN [TW] ET AL) 30. März 1999 (1999-03-30) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 55 - Spalte 4, Zeile 30	1
A	US 6 156 288 A (BECKHAUS HEIKO [DE] ET AL) 5. Dezember 2000 (2000-12-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	DE 196 42 328 A1 (BAYER AG [DE]) 16. April 1998 (1998-04-16) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|--|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <ul style="list-style-type: none"> *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, 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 | <ul style="list-style-type: none"> *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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
3. September 2007	07/09/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Van der Poel, Wim
---	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 20 63 592 A1 (STAUFFER CHEMICAL CO) 15. Juli 1971 (1971-07-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1
A	US 3 201 201 A (DIJK CHRISTIAAN P VAN ET AL) 17. August 1965 (1965-08-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1
A	EVANS C: "CONCENTRATION AND RECOVERY OF NITRATION SPENT ACIDS" SULPHUR, BRITISH SULPHUR PUBLISHING, LONDON, GB, Nr. 246, 1. September 1996 (1996-09-01), Seiten 51-53,55,57, XP000626948 ISSN: 0039-4890 das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/003892

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5888920	A	30-03-1999	CA 2194902 A1	10-07-1998
US 6156288	A	05-12-2000	CA 2254612 A1	27-05-2000
DE 19642328	A1	16-04-1998	AU 4942497 A	11-05-1998
			BR 9712305 A	31-08-1999
			CA 2268414 A1	23-04-1998
			WO 9816464 A1	23-04-1998
			EP 0931015 A1	28-07-1999
			JP 2001501903 T	13-02-2001
			KR 20000049104 A	25-07-2000
			TW 408082 B	11-10-2000
			US 6332949 B1	25-12-2001
DE 2063592	A1	15-07-1971	CA 946122 A1	30-04-1974
			FR 2075234 A5	08-10-1971
			GB 1284249 A	02-08-1972
			JP 49029434 B	03-08-1974
			NL 7100240 A	13-07-1971
US 3201201	A	17-08-1965	KEINE	