

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6518650号  
(P6518650)

(45) 発行日 令和1年5月22日 (2019.5.22)

(24) 登録日 平成31年4月26日 (2019.4.26)

(51) Int. Cl.

F I

C O 2 F 1/20 (2006.01)

C O 2 F 1/20 B

C O 2 F 1/02 (2006.01)

C O 2 F 1/02 B

C O 7 C 205/06 (2006.01)

C O 7 C 205/06

C O 7 C 201/08 (2006.01)

C O 7 C 201/08

C O 7 C 201/16 (2006.01)

C O 7 C 201/16

請求項の数 10 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2016-508130 (P2016-508130)  
 (86) (22) 出願日 平成26年4月15日 (2014.4.15)  
 (65) 公表番号 特表2016-516574 (P2016-516574A)  
 (43) 公表日 平成28年6月9日 (2016.6.9)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/057591  
 (87) 国際公開番号 W02014/170309  
 (87) 国際公開日 平成26年10月23日 (2014.10.23)  
 審査請求日 平成29年4月5日 (2017.4.5)  
 (31) 優先権主張番号 13164306.6  
 (32) 優先日 平成25年4月18日 (2013.4.18)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 515266223  
 コベストロ、ドイチュラント、アクチエン  
 ゲゼルシャフト  
 COVESTRO DEUTSCHLAN  
 D AG  
 ドイツ連邦共和国 5 1 3 7 3 レーバーケー  
 ーゼン、カイザー・ビルヘルム アレー、6  
 O  
 (74) 代理人 100091982  
 弁理士 永井 浩之  
 (74) 代理人 100091487  
 弁理士 中村 行孝  
 (74) 代理人 100082991  
 弁理士 佐藤 泰和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニトロベンゼン製造から出る廃水の再処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ベンゼンのニトロ化により得られる粗製ニトロベンゼンを洗浄する際に形成されるアルカリ性廃水を再処理する方法であって、

(i) 前記アルカリ性廃水を、酸素を排除し、大気圧に対して増圧下で、温度 1 5 0 ~ 5 0 0 に加熱し、

(ii) (i) で得た前記廃水に塩基を加え、

(iii) (ii) で得た前記廃水を、ストリッピングガスでストリッピングすることにより、さらに精製し、次いで不純物が含まれる前記ストリッピングガス流を温度 1 0 ~ 6 0 に冷却する、方法。

10

【請求項 2】

工程 (i) における前記アルカリ性廃水の前記加熱を、絶対圧力 5 0 b a r ~ 3 5 0 b a r 下で行う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 (i) における前記アルカリ性廃水の前記加熱を、5 分間 ~ 1 2 0 分間行う、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記加熱の後、前記アルカリ性廃水を温度 6 0 ~ 1 0 0 に冷却する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

20

不純物を含む前記ストリッピングガス流を温度10 ～ 60 に冷却した後、工程(iii)で得た前記流から有機構成成分を除去し、有機構成成分が枯渇した流を得る、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

有機構成成分が枯渇した前記流が、部分的又は完全に、前記ストリッピング(iii)に戻る、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

工程(i)で使用する前記アルカリ性廃水が、下記のプロセス工程、即ち  
a) 硝酸又は硝酸と硫酸の混合物によるベンゼンのニトロ化及び水相の分離、  
b) 工程a)で得た有機プロセス生成物の洗浄、  
c) 工程b)で得た前記洗浄した有機プロセス生成物のアルカリ性洗浄、  
における、工程c)から生じるものである、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項8】

工程(i)で使用する前記アルカリ性廃水が、下記のプロセス工程、即ち  
a) 硝酸又は硝酸と硫酸の混合物によるベンゼンのニトロ化及び水相の分離、  
b) 工程a)で得た有機プロセス生成物の洗浄、  
c) 工程b)で得た前記洗浄した有機プロセス生成物のアルカリ性洗浄、  
d) 工程c)で得たアルカリ性廃水からのベンゼン及び/又はニトロベンゼンの分離、における、工程d)から生じるものである、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項9】

工程(i)で使用する前記アルカリ性廃水が、下記のプロセス工程、即ち  
a) 硝酸又は硝酸と硫酸の混合物によるベンゼンのニトロ化及び水相の分離、  
b) 工程a)で得た有機プロセス生成物の洗浄、  
c) 工程b)で得た前記洗浄した有機プロセス生成物のアルカリ性洗浄、  
e) 工程c)で得たアルカリ性廃水のストリッピング、  
における、工程e)から生じるものである、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

工程(i)で使用する前記アルカリ性廃水が、下記のプロセス工程、即ち  
a) 硝酸又は硝酸と硫酸の混合物によるベンゼンのニトロ化及び水相の分離、  
b) 工程a)で得た有機プロセス生成物の洗浄、  
c) 工程b)で得た前記洗浄した有機プロセス生成物のアルカリ性洗浄、  
d) 工程c)で得たアルカリ性廃水からのベンゼン及び/又はニトロベンゼンの分離、  
e) 工程d)で得たアルカリ性廃水のストリッピング、  
における、工程e)から生じるものである、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ベンゼンのニトロ化により得られる粗製ニトロベンゼンを洗浄する際に形成されるアルカリ性廃水を再処理する方法であって、

(i) アルカリ性廃水を、酸素を排除し、大気圧に対して増圧下で、温度150 ～ 500 に加熱し、

40

(ii) (i)で得た廃水に塩基を加え、

(iii) (ii)で得た廃水を、ストリッピングガスでストリッピングすることにより、さらに精製し、次いで不純物が含まれるストリッピングガス流を温度10 ～ 60 に冷却する、方法を提供する。

【背景技術】

【0002】

ニトロベンゼンは、特にアニリンの製造、従って、ジフェニルメタンシリーズのジ-及びポリイソシアネート及びそれを基剤とするポリウレタンの製造にも必要な、化学工業の重要な中間体製品である。

50

## 【 0 0 0 3 】

硝酸でベンゼンをニトロ化し、粗製ニトロベンゼンを形成することは、すでに数多くの文献及び特許出願の課題である。現在行われている方法は、硫酸及び硝酸の混合物(いわゆる混酸)によるベンゼンの断熱ニトロ化の原理に実質的に対応している。そのような方法は、米国特許第2,256,999号に最初に特許権請求され、今日の実施態様では、例えば欧州特許第0436443B1号、第0771783B1号及び米国特許第6562247B2号に記載されている。断熱反応手順による方法では、特に反応混合物に熱を供給する、又は反応混合物から熱を除去するための技術的な手段がとられていないのが特徴である。

## 【 0 0 0 4 】

混酸によりベンゼンをニトロ化するための等温方法は、例えば欧州特許第0156199B1号に記載されている。

## 【 0 0 0 5 】

硫酸を使用せずにを行うベンゼンのニトロ化方法も公知である。これらの方法は、例えば米国特許第2739174号又は第3780116号に記載されている。

## 【 0 0 0 6 】

硝酸又は酸化窒素でベンゼンをニトロ化する気相方法も、原理的には可能であるが、それによって達成できる収率はまだ低い(欧州特許第0078247B1号、第0552130B1号)。

## 【 0 0 0 7 】

これらの方法は全て、最初に形成される反応生成物が、硝酸及び-混酸でニトロ化を行った場合-硫酸、並びにジニトロベンゼン及びベンゼンの硝酸化された酸化生成物、特に硝酸化されたフェノール(ニトロフェノール)を、有機不純物として含んでなる粗製ニトロベンゼンであるのが共通の特徴である。粗製ニトロベンゼンは、使用するベンゼンが不純物として含む化合物から形成された有機化合物も含んでなる(国際公開第2008/148608A1号パンフレット)。粗製ニトロベンゼンは、その上に、酸残留物中に、又は粗製ニトロベンゼン中に溶解した形態で存在することができる、金属塩も含んでなる(独国特許出願公開第102007059513A1号)。

## 【 0 0 0 8 】

過去に、数多くの研究が、粗製ニトロベンゼンの品質を改良し、それによってベンゼン及び硝酸に対する収率を増加させるためになされている。これらの開発のおかげで、今日の断熱液相方法は、副生物の含有量が低い、即ち一般的に100ppm～300ppmのジニトロベンゼン及び1,500ppm～2,500ppmのニトロフェノールしか含まず、ピクリン酸の含有量は、ニトロフェノールの10%～50%と推定できる、粗製ニトロベンゼンの製造を全て効果的に行える程度に発展した。

## 【 0 0 0 9 】

粗製ニトロベンゼンは、不純物として、水、ベンゼン及びニトロフェノール及びジニトロベンゼン及び-混酸でニトロ化を行った場合-硫酸をなお含む。これらの不純物は、その後のニトロベンゼンを使用するプロセス、例えばアニリンの製造、で、悪影響を及ぼすことがあるので、好ましくない。洗浄及び蒸留工程を含んでなる好適な再処理プロセスが、例えば米国特許第6,288,289B1号、欧州特許出願公開第1593654A1号、欧州特許第1816117B1号及び国際公開第2011/021057A1号パンフレットに記載されている。

## 【 0 0 1 0 】

欧州特許第1816117B1号は、酸洗浄、水酸化ナトリウム水溶液によるアルカリ性洗浄、中性洗浄及び最後に蒸留による精製における、粗製ニトロベンゼンの再処理を記載している。原則的に、水酸化ナトリウム溶液以外の塩基、例えば炭酸ナトリウム水溶液又はアンモニア水溶液(国際公開第2011/082977A1号パンフレット)又は水酸化カリウム又はアンモニア(独国特許第60113579T2号)も、無論、使用できる。

## 【 0 0 1 1 】

アルカリ性洗浄から出るアルカリ性廃水の再処理は、例えばいわゆる「熱圧力分解」(以下、TPDとも云う)により行うことができる。芳香族ニトロ化合物を含んでなる廃水を処理するためのTPDの基本方法は、下記の特許に記載されている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 2 】

欧州特許第0005203B1号は、ニトロヒドロキシ芳香族化合物を含んでなる廃水を、圧力50bar ~ 250bar、温度150 ~ 500 で、空気及び酸素を断って処理する、再処理方法を記載している。

## 【 0 0 1 3 】

欧州特許第0503387B1号は、類似の方法を記載しているが、この方法は、該アルカリ性廃水を、硝酸を加え、続いて温度範囲180 ~ 350 で、圧力範囲40bar ~ 250barで処理することにより再処理する。しかし、両方法とも著しい欠点がある。

## 【 0 0 1 4 】

欧州特許第0005203B1号は、現状技術水準に対応する断熱ニトロ化方法で製造されるベンゼン又はニトロベンゼンのような有機炭化水素の除去を記載していない。従って、欧州特許第0005203B1号の教示による廃水の精製は、不十分であるか、又はT P Dにおける水酸化ナトリウム溶液の消費が非常に高い。

## 【 0 0 1 5 】

欧州特許第0503387B1号では、ニトロベンゼンの完全な分解に成功していないので、廃水のさらなる処理が必要である。その上、廃水中に含まれるニトロベンゼンは、T P Dで分解され、従って、達成される収率が低下する。欧州特許第0503387B1の教示により必要とされる、T P D内に硝酸が存在することにより、2つの観点から、即ち一方で、硝酸の消費により、他方硝酸の腐食性の結果、高い材料ストレス、及び、例えばチタンでライニングした耐食性の管状反応器、に掛かる高い投資コストのために、さらにプロセスのコストが跳ね上がる。追加の欠点は、これは記載されていないが、アルカリ性廃水を、(例えば硝酸を加えて)最初に中和し、その後で、廃水に硝酸を加えることにより、酸p H領域に変換することが必要である。従って、比較的大量の酸が必要になる。

## 【 0 0 1 6 】

欧州特許出願公開第1593654A1号は、粗製ニトロベンゼンを洗浄する際に形成されるアルカリ性廃水を再処理する方法であって、粗製ニトロベンゼンを、硝酸によるベンゼンの断熱ニトロ化により調製し、次いで酸洗浄液で、その後、アルカリ性洗浄液で洗浄し、濃度100ppm ~ 3,000ppmのベンゼン、及び濃度1,000ppm ~ 10,000ppmのニトロベンゼンを含んでなるアルカリ性廃水を形成し、次いで不溶形態で存在するベンゼン及び/又はニトロベンゼンをアルカリ性廃水から分離し、次いで残留するベンゼン及び/又はニトロベンゼンを所望によりストリッピングによりアルカリ性廃水から除去し、次いでアルカリ性廃水を、増圧下で、酸素を排除して、温度150 ~ 500 に加熱する、方法を記載している。従って、そのように処理した廃水は、希釈せずに直接生物学的処理設備に供給することができる。しかし、現状技術水準により水性廃水におけるニトロ化合物の分解により、アンモニアが形成され、これは、生物学的処理設備に悪影響を及ぼす(国際公開第2012/025393A1号パンフレットに関する下記のパラグラフも参照)。

## 【 0 0 1 7 】

国際公開第2012/025393A1号パンフレットは、芳香族化合物のニトロ化の後、粗製芳香族ニトロ化合物の精製で得られる廃水の再処理を記載し、特にニトロ化合物の熱分解の際に形成される、アンモニアの除去の問題を取り扱っている。記載する方法は、下記の工程を含む、即ち(a)粗製芳香族ニトロ化合物を1段階又は多段階洗浄し、少なくとも一つの有機相および少なくとも一つの水相を形成し、水相を分離し、工程(a)が、アンモニアとは異なった塩基の添加を含み、次いで(b)所望により、有機構成成分を、工程(a)で得た水相の少なくとも一部から、好ましくは蒸気によるストリッピングにより除去し、続いて(c)有機化合物を、工程(a)又は、それぞれ、工程(b)から得た水相の少なくとも一部から、熱的及び/又は酸化による分解により、除去し、続いて(d)工程(c)から得た水相の少なくとも一部からアンモニアを蒸留により減少させ、続いて(e)所望により、工程(d)から得た水相の少なくとも一部を生物学的廃水処理に供給する。特に、芳香族化合物のニトロ化で製造され、続いて有機構成成分として除去された、工程(d)における廃水中のアンモニア含有量は減少している筈である。これに関して、国際公開第2012/025393A1

10

20

30

40

50

号パンフレットは、遊離アンモニアに注目しており、T P Dの後で廃水中に溶解している、生物学的廃水処理に供給されるアンモニウムイオンではない。アルカリ性廃水中に存在する二酸化炭素及びアンモニアから、事実、炭酸アンモニウムが常に一定程度形成され、その塩の性格の結果、アンモニアのようにストリッピングにより除去することはできない。

#### 【 0 0 1 8 】

ベンゼンの断熱ニトロ化により製造される粗製ニトロベンゼンを洗浄する際に形成される、アルカリ性廃水を再処理するための、進歩した方法が必要とされている。特に、この方法自体が熱圧力分解(T P D)に使用できるものであり、それによって形成される廃水中のアンモニア及びアンモニウムイオンの含有量は、さらなる再処理、例えば生物学的処理プラントにおける再処理、で問題を起こさないようなものであることが必要とされる。

10

#### 【発明の概要】

#### 【 0 0 1 9 】

この必要性を考慮して、本発明は、ベンゼンの(好ましくは断熱)ニトロ化により得られる粗製ニトロベンゼンを洗浄する際に形成されるアルカリ性廃水を再処理するための方法であって、

( i )アルカリ性廃水を、温度150 ~ 500 、好ましくは250 ~ 350 、特に好ましくは270 ~ 290 に、大気圧に対して増圧下で、好ましくは絶対圧力50bar ~ 350bar、より好ましくは50bar ~ 200bar、特に好ましくは70bar ~ 130barで、好ましくは5分間 ~ 120分間、より好ましくは15分間 ~ 30分間の間、酸素を排除して加熱し、次いで好ましくは温度60 ~ 100 に冷却し、

20

( ii )塩基、好ましくは水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化ルビジウムからなる群から選択された塩基の水溶液、特に好ましくは水酸化ナトリウム水溶液、を、( i )で得た廃水に加え、実際に好ましくは少なくとも12、好ましくは12 ~ 13のp Hを確立し、

( iii )( ii )で得た廃水を、ストリッピングガス、好ましくは蒸気で、好ましくは絶対圧力0.1bar ~ 5bar、特に好ましくは0.5bar ~ 2barで、好ましくは温度40 ~ 160 、特に好ましくは80 ~ 120 で、ストリッピングすることにより、さらに精製し、不純物が含まれるストリッピングガス流を温度10 ~ 60 、好ましくは20 ~ 50 、より好ましくは25 ~ 45 、特に好ましくは30 ~ 40 に冷却する、方法を提供する。

30

#### 【 0 0 2 0 】

本発明では、ストリッピングは、ストリッピングガス(空気、蒸気、等)を通過させることにより、液体から特定の揮発性構成成分を除去し、該構成成分は気相中に移動する(即ち、通過するガスにより液体から排出される)ことを意味する。

#### 【発明の具体的説明】

#### 【 0 0 2 1 】

以下に本発明の実施態様をより詳細に説明する。前後関係から反対のことが明らかに生じない限り、様々な実施態様を相互に、任意に組み合わせることができる。

#### 【 0 0 2 2 】

特に好ましい実施態様では、方法全体が、下記の工程を包含する、即ち

a ) 硝酸又は-好ましくは硝酸と硫酸の混合物(以下、混酸とも呼ぶ)によるベンゼンのニトロ化及び水相の分離、

b ) 工程 a ) で得た有機プロセス生成物の洗浄、

c ) 工程 b ) で得た、洗浄した有機プロセス生成物のアルカリ性洗浄(これにより、好ましくは濃度100ppm ~ 3,000ppmのベンゼン及び濃度1,000ppm ~ 10,000ppmのニトロベンゼンを含んでなるアルカリ性廃水が得られる)、

d ) 所望により行う、工程 c ) で得たアルカリ性廃水からベンゼン及び/又はニトロベンゼンの分離、

e ) 所望により行う、残留量のベンゼン及び/又はニトロベンゼンの分離のための、工程 c ) 又は工程 d ) で得たアルカリ性廃水のストリッピング、

40

50

f)工程c)又は工程d)又は工程e)で得たアルカリ性廃水の、上記(i)~(iii)を含む再処理。

【0023】

工程a)における硝酸又は硝酸と硫酸の混合物(混酸)による、ニトロベンゼンを形成するためのベンゼンのニトロ化は、この状況下では、欧州特許第0436443B1号、欧州特許第0771783B1号、米国特許第6562247B2号又は欧州特許第0156199B1号に記載されている、当業者には公知の先行技術からの、いずれかの望ましい方法により行うことができる。過剰の酸、未反応ベンゼン、水及び有機副生物を含んでなる粗製ニトロベンゼンが、先行技術の全ての方法で得られるので、工程a)で得た粗製ニトロベンゼンの本発明による精製は、原則的に、全ての方法に適用することができる。例えば、ニトロ化は、反応熱(即ち、等温又はほぼ等温)の消失を伴って、又は好ましくは隔離された反応器(即ち、断熱反応器)における、反応熱の消失を伴わずに、行うことができる。しかし、例えば特に独国特許出願公開第102008048713A1号、パラグラフ[0024]に記載されているような、断熱プロセス手順を使用する硝酸と硫酸の混合物によるベンゼンの反応が好ましい。工程a)で製造された粗製ニトロベンゼンは、分離タンク中で最後に過剰の酸(混酸が使用される場合、実質的に硫酸である)から分離される。

10

【0024】

工程a)で得た、相分離の後、通常、痕跡量の酸をなお含んでなる有機相は、工程b)で1または2回の、好ましくは1回の洗浄で洗浄され、次いで相分離により酸性水相から分離する(数回洗浄の場合、個々の洗浄の後)。工程b)で、粗製ニトロベンゼンを含む酸残留物を洗い流す、従って、この工程は酸洗浄とも呼ばれる。好ましくは、この状況下の手順は、層分離の後で得られる水相中において $pH < 5$  (20 で測定)が確立されるようにする。どのような種類の水、例えば脱イオン又は蒸気凝縮物、でも、工程b)における洗浄液として使用できる。水は、溶解塩を含むこともできる。好ましくは、プラントで得られる水流が、工程b)を行うために循環される。

20

【0025】

次いで、このようにして得た有機相は、工程c)で、好ましくは1または2回の、特に好ましくは1回の、塩基によるアルカリ性洗浄、好ましくは水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム及び重炭酸ナトリウムからなる群から選択された塩基の水溶液で洗浄し、次いで、相分離によりアルカリ性洗浄水から分離する(数回洗浄の場合、個々の洗浄の後)。好ましくは、水酸化ナトリウム溶液を塩基水溶液として使用する。アルカリ性洗浄は、以下、水酸化ナトリウム溶液を使用するものとして記載し、当業者は、他の塩基を使用する場合、必要であれば、適切な修正を行うことができる。

30

【0026】

好ましくは、使用する水酸化ナトリウム溶液は、 $pH$ が9.0~14(20 で測定)である。水酸化ナトリウム溶液と有機相(実質的にニトロベンゼン)の重量比は、工程a)で使用するベンゼン過剰量によって異なり、好ましくは1:80~1:500である。使用する水酸化ナトリウム溶液の $pH$ 及びその有機相に対する重量比は、酸不純物(例えば副生物として形成されるニトロフェノール及び工程b)で完全には除去されなかった酸残留物)が、工程c)で大部分~完全に、好ましくは完全に中和されるように確立する。

40

【0027】

所望により行う工程d)では、工程c)から出るアルカリ性廃水中になお存在する不溶ベンゼン及び/又はニトロベンゼンを分離する。次いで、このようにして分離したベンゼン及び/又はニトロベンゼンは、好ましくはニトロ化プロセスに、特に好ましくは粗製ニトロベンゼン中に戻す。この状況下では、不溶形態で存在するニトロベンゼンの分離は、分離装置、沈降タンク又は他の相分離装置により行う。好ましくは沈降タンクを使用する。好ましくは、ベンゼンを濃度100ppm~1,000ppmで、ニトロベンゼンを濃度1,200ppm~3,000ppmで含んでなるアルカリ性廃水を工程d)で形成する。好ましくは工程d)を行う。

【0028】

所望により、工程e)で、ベンゼン及び、適合する場合、残留ニトロベンゼンを、スト

50

リッピングにより、工程 c) で得た、及び工程 d) を行う場合には工程 d) から得た、アルカリ性廃水から除去することができる。この状況では、ストリッピングを、好ましくはストリッピングカラムで、ベンゼン及びニトロベンゼンの残留量をオーバーヘッドで蒸気でストリッピングすることにより、行う。次いで、得られた、ベンゼン及びニトロベンゼンを含んでなる蒸気を、好ましくは工程 c) におけるアルカリ性洗浄の中に循環する。ストリッピングカラムの動作不良は、例えば過剰の安全装置により監視することができる。好ましくは、ベンゼンのみを濃度10ppmまで及びニトロベンゼンを濃度10ppmまでなお含んでなるアルカリ性廃水が、工程 e) で得られる。

【0029】

工程 f) (i) (TPD) で、工程 c)、d) 及び e) で得た、なおニトロ - ヒドロキシ芳香族の有機化合物の塩を含むアルカリ性廃水を、温度150 ~ 500、好ましくは250 ~ 350、特に好ましくは270 ~ 290 に、大気圧に対して増圧下で、好ましくは絶対圧力50bar ~ 350bar、より好ましくは50bar ~ 200bar、特に好ましくは70bar ~ 130barで、酸素を排除して、加熱する。アルカリ性廃水を、不活性ガス雰囲気下で、又は不活性ガスを入れた圧力、例えば0.1bar ~ 100barで、加熱することもできる。好適な不活性ガスは、例えば窒素及び/又はアルゴンである。温度及び、適合する場合、不活性ガスを入れた圧力に応じて、上記の圧力は、好ましくは廃水を加熱する際に確立する。アルカリ性廃水の加熱及び有機構成成分、例えばベンゼン、ニトロベンゼン及びニトロヒドロキシ芳香族化合物、の熱圧力分解は、通常、この状況下では、5分間 ~ 120分間、好ましくは15分間 ~ 30分間、行う。次いで、好ましくは、アルカリ性廃水を、TPDを温度60 ~ 100 で離れるように冷却する。

【0030】

工程 d)、e) 及び f) (i) は、先行技術により、好ましくは欧州特許出願公開第1593654 A1号の開示に従って行うことができる。

【0031】

工程 f) (ii) で、塩基、好ましくは水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化ルビジウムからなる群から選択された塩基の水溶液、特に好ましくは水酸化ナトリウム水溶液、を f) (i) で得た廃水に、少なくとも12、好ましくは12 ~ 13のpHが確立するように加える。これによって、工程 f) (i) で得た廃水中に存在する炭酸塩が廃水中に、事実、好ましくは > 99.999% の程度まで確実に残り、二酸化炭素は全く形成されない。本発明の方法は、工程 f) (ii) で得た廃水中の二酸化炭素含有量を、工程 f) (ii) で得た廃水の総重量に対して < 10ppm に制限することができる。工程 f) (ii) の高いpHのために、アンモニアが炭酸アンモニウムから放出される。炭酸アンモニウムと対照的に、アンモニアはストリッピングにより容易に除去される。

【0032】

工程 f) (iii) で、f) (ii) で得た廃水を、最後にストリッピングによりさらに精製し、次いで不純物を含むストリッピングガス流を温度10 ~ 60、好ましくは20 ~ 50、より好ましくは25 ~ 45、特に好ましくは30 ~ 40 に冷却する。なお存在するアンモニア及び有機構成成分を、この手順により除去する。好ましくは、本発明の状況下ではストリッピングをストリッピングカラム中で向流で行い、使用するストリッピングガス(好ましくは蒸気)のガス流及びストリッピングにより除去された揮発性構成成分は、好ましくはストリッピングカラムのヘッドに現れ(蒸気)、ストリッピングされた廃水は、好ましくはストリッピングカラムの底部で除去される。ストリッピングカラムのヘッドで除去されたガス流(蒸気)は、コンデンサーで、10 ~ 60、好ましくは20 ~ 50、より好ましくは25 ~ 45、特に好ましくは30 ~ 40 に冷却され、次いで、このようにして形成された液体流は、好ましくは相分離装置に送られ、そこから、分離された有機物質が排出される。このようにして得た、有機物質の大部分が除去された流れ(好ましい実施態様では、ストリッピングガスとして蒸気、いわゆる蒸気水)は、好ましくはストリッピングカラムのヘッドに、部分的 ~ 完全に戻される。有機物質の大部分が除去された流れの残りの部分は、好ましくは、廃水処理、好ましくは生物学的処理プラントに直接(さらなる中間精製

10

20

30

40

50

工程無しに)供給される。ストリッピングカラムは、好ましくは、気相及び液相を集中的に物質移動させるための、幾つかのじゃま板(例えば詰めたビーズ、構造化されたパッキング又は物質移動トレー)を備えた管状装置である。好適なプロセス及びカラムは、当業者には公知であり、例えばW.Meier, Sulzer, Kolonnen fuer Rektifikation und Absorption, in: Technische Rundschau Sulzer, 2(1979), 49~61頁に記載されている。好ましくは、工程f)(iii)によるストリッピングは、絶対圧力0.1bar~5bar、より好ましくは0.5bar~2bar、及び好ましくは温度40~160、特に好ましくは80~120で行う。

#### 【0033】

工程f)(iii)でストリッピングされたアンモニアは、不活性ガス、好ましくは窒素、により廃ガス装置に送り、ストリッピングカラムのヘッドで発泡させ、技術的排気精製に送る。

10

#### 【0034】

先行技術により、当業者は、炭酸アンモニウムが沈殿する問題を回避するために、TPD後の全ての工程における温度を常に60より高く維持するであろう。その結果、それにも関わらず、有機物質は、高温では水に溶解し易くなり、生物学的処理プラントに送られる廃水中に有機構成成分のレベルが著しく増加するので、相分離装置におけるストリッパーのヘッドで有機物質が分離する可能性が一層損なわれる。

#### 【0035】

本発明のプロセスには、先行技術では見られなかった数多くの特徴がある。例えば、本発明によるアルカリ性廃水の再処理では、TPDの後で塩基を加えた後、従って、非常に高いpHが確保され、二酸化炭素が水相中で炭酸塩として維持される。従って、ストリッピングにおけるさらなる再処理工程で、例えばストリッピングカラムの廃ガス装置の遮断につながることもある、炭酸アンモニウムが、アンモニアと二酸化炭素の反応により、全く形成されない。さらに、ストリッピングカラムのヘッドで、蒸気が冷却されて、問題の多い炭酸アンモニウムを形成しない。ストリッピングカラムの相分離装置では、有機相とアンモニアを含んでなる水相との間の、より優れた相分離が達成される。

20

#### 【0036】

本発明により精製された廃水(即ち、好ましい実施態様では、ストリッピングカラムの底部から除去される、工程(iii)でストリッピングされた廃水)は、難なく、直接、即ち中間のさらなる精製工程無しに、廃水処理、好ましくは生物学的処理プラントに送られる。

30

#### 【実施例】

#### 【0037】

##### 測定方法

有機成分の含有量：ガスクロマトグラフィー(GC)、面積%を記載する。

アンモニウムイオン含有量：DIN 38406による光度計測定、ppmで表した重量含有量を記載する。

#### 【0038】

##### ニトロベンゼン製造の一般的な条件

ニトロベンゼンは、欧州特許出願公開第2168942A1号に記載されている断熱製法で製造した。この手順における最後のアルカリ性洗浄で得た廃水を、下記の例で使用した。

40

#### 【0039】

##### 例1(比較 - 高凝縮温度、TPD後に塩基を加えなかった)

アルカリ性洗浄から出た廃水を、沈降タンクに入れ、溶解していないベンゼン及びニトロベンゼンを分離した。ニトロベンゼンの含有量2,293ppm、ベンゼンの含有量212ppm及びニトロフェノールの含有量16,244ppm、及びpH13.4(ニトロフェノールの含有量と比較して2%NaOH過剰)である廃水毎時3.5トン、そこからTPDの中に入れ、滞留時間20分間、温度290及び絶対圧力90barで処理した。次いで、形成された廃水を、TPDの後に、88に冷却した。この廃水は、pH10.3(0.1%NaOH、廃水に対して)、及び非常に高い遊離アンモニア(2,300ppm)及び炭酸塩(1.58%)含有量を有していた。この廃水を直接蒸気でストリッピングした。実質的に水、アンモニア、二酸化炭素及び有機化合物を含

50



んでなる、毎時3.9トンの流れが、ストリッパカラム中で絶対圧力1.02barの下で、ストリッピングカラムの底部で得られた。ストリッピングカラムのヘッド生成物を、凝縮させ、65 に冷却した。有機物質の排除流を凝縮物から排除した。有機物質が枯渇した水性凝縮流毎時0.25トン、ストリッピングカラムに環流として循環させた。生物学的処理プラントに送られた、得られた(ストリッピングカラムの底部流)廃水中の、T O C (総有機炭素)として測定した、有機物質の含有量は、5,945ppmであった。廃水中のアンモニウム含有量は、182ppmであった。

【 0 0 4 0 】

例 2 (比較 - 低凝縮温度、T P D 後に塩基を加えなかった)

ストリッピングカラムのヘッド生成物を、凝縮させ、35 に冷却したこと以外は、例 2 を例 1 と同様に行った。得られた廃水中の有機物質の含有量は5,661ppmであり、生物学的処理プラントに送った。ストリッピングカラムの廃ガス装置における遮断が大きな問題であり、これは、炭酸アンモニウムが、廃ガス装置のバルブ及びパイプラインに沈殿したことによる。廃水中のアンモニウム含有量は、212ppmであった。

【 0 0 4 1 】

例 3 (比較 - 高凝縮温度、T P D 後に塩基を加えた)

例 3 を、T P D のプロセス工程を含めて例 1 と同様に、行った。30%濃度の水酸化ナトリウム溶液(100l/h)を、T P D から出る廃水に加え、これを88 に冷却した。その後のpHは12.5であった。その後、廃水を直接蒸気でストリッピングした。実質的に水、アンモニア、二酸化炭素及び有機化合物を含んでなる、毎時4.0トンの流れが、ストリッピングカラムの底部で、絶対圧力1.02barの下で、得られた。最上部生成物を、凝縮させ、65 に冷却した。有機物質の排除流を凝縮物から排除した。有機物質が枯渇した水性凝縮流毎時0.25トン、ストリッピングカラムに環流として循環させた。生物学的処理プラントに送られた、廃水中の、有機物質の含有量は、5,894ppmであった。アンモニウム含有量は、91ppm未満であった。

【 0 0 4 2 】

例 4 (本発明に従う - 低凝縮温度、T P D 後に塩基を加えた)

ストリッピングカラムのヘッド生成物を凝縮させ、35 に冷却したこと以外は、例4を例3と同様に行った。生物学的処理プラントに送った、得られた廃水の有機物質の含有量は、4,726ppmであった。廃水中のアンモニウムの含有量は、87ppm未満であった。ストリッピングカラムの廃ガスの区域における堆積物による問題は全くなかった。

【 0 0 4 3 】

これらの例は、塩基の添加(工程(ii))及び低凝縮温度(工程(iii))による本発明の手順だけが、5,000ppm未満の低有機物質含有量及び90ppm未満の低アンモニウム含有量を導いたことを示している。

10

20

30

## フロントページの続き

(74)代理人 100105153

弁理士 朝倉 悟

(74)代理人 100117787

弁理士 勝沼 宏仁

(74)代理人 100126099

弁理士 反町 洋

(72)発明者 トーマス、クナーフ

ドイツ連邦共和国ドルマーゲン、バルクハイマー、シュトラッセ、89

(72)発明者 アントニ、マイラタ

ドイツ連邦共和国デュッセルドルフ、シャンツェンシュトラッセ、78

(72)発明者 エリク、スルイツ

ベルギー国ベール - 2930、ブラススガート、フロリス、フェルブラエーケンレイ、24

(72)発明者 ヤン、ファン、トリヒト

ベルギー国ベール - 2180、エーケレン、レールフクラーン、57

審査官 菊地 寛

(56)参考文献 国際公開第2012/025393(WO, A1)

特開2005-296949(JP, A)

特表2009-528917(JP, A)

米国特許第06288289(US, B1)

国際公開第2009/027416(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 1/02

C02F 1/20

C02F 1/58

C07C 201/00

C07C 205/00

B01D 19/00

B01D 1/00