

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-538677

(P2013-538677A)

(43) 公表日 平成25年10月17日(2013.10.17)

(51) Int.Cl.	F 1		テーマコード (参考)
<b>C02F 1/04</b> (2006.01)	C02F 1/04	D	4D028
<b>C07C 201/16</b> (2006.01)	C07C 201/16		4D034
<b>C07C 205/06</b> (2006.01)	C07C 205/06		4H006
<b>C02F 1/02</b> (2006.01)	C02F 1/02	B	
<b>C02F 3/12</b> (2006.01)	C02F 3/12	H	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-523614 (P2013-523614)	(71) 出願人	508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n, G e r m a n y
(86) (22) 出願日	平成23年8月11日 (2011.8.11)	(72) 発明者	100100354 弁理士 江藤 聰明 レシンスキー、ユーリア ベルギー、B-1050、イクセル (ブリ ュッセル) 、アベニュ、デ、クールス、1 6
(85) 翻訳文提出日	平成25年3月21日 (2013.3.21)		
(86) 國際出願番号	PCT/EP2011/063835		
(87) 國際公開番号	W02012/025393		
(87) 國際公開日	平成24年3月1日 (2012.3.1)		
(31) 優先権主張番号	10172647.9		
(32) 優先日	平成22年8月12日 (2010.8.12)		
(33) 優先権主張國	歐州特許庁 (EP)		

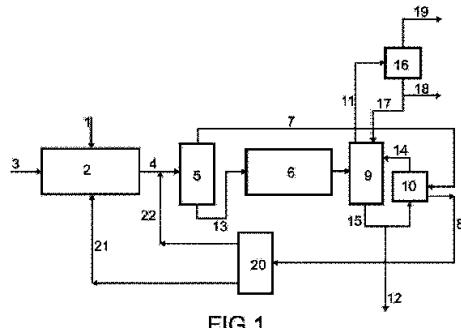
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】粗芳香族ニトロ化合物の後処理からの廃水を精製する方法

## (57) 【要約】

芳香族化合物のニトロ化後の粗芳香族ニトロ化合物の精製で得られる廃水の後処理のための方法であって、(a)アンモニア以外の塩基を添加することを含む工程(a)において、少なくとも一の有機相及び少なくとも一の水相を得るために粗芳香族ニトロ化合物を一段階または多段階で洗浄し、かつ水相または複数の水相を除去し、(b)任意に、好適には蒸気によってストリッピングすることにより工程(a)で得られた水相または複数の水相の少なくとも一部から有機成分を除去し、(c)熱及び/または酸化分解によって、工程(a)または工程(b)から生じる水相または複数の水相の少なくとも一部から有機化合物を除去し、(d)工程(c)から生じる水相または複数の水相の少なくとも一部からアンモニアを蒸留揮散し、(e)任意に、工程(d)から生じる水相または複数の水相の少なくとも一部を生物学的廃水処理に供給する。

【選択図】図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

芳香族化合物のニトロ化後の粗芳香族ニトロ化合物の精製で得られる廃水の後処理のための方法であって、

(a) アンモニア以外の塩基を添加することを含む工程(a)において、少なくとも一の有機相及び少なくとも一の水相を得るために粗芳香族ニトロ化合物を一段階または多段階で洗浄し、かつ水相または複数の水相を除去し、

(b) 任意に、好適には蒸気によってストリッピングすることにより工程(a)で得られた水相または複数の水相の少なくとも一部から有機成分を除去し、

(c) 熱及び/または酸化分解によって、工程(a)または工程(b)から生じる水相または複数の水相の少なくとも一部から有機化合物を除去し、10

(d) 工程(c)から生じる水相または複数の水相の少なくとも一部からアンモニアを蒸留揮散し、

(e) 任意に、工程(d)から生じる水相または複数の水相の少なくとも一部を生物学的廃水処理に供給する、

ことを特徴とする方法。

**【請求項 2】**

前記工程(a)は、

塩基としてのアルカリ金属水酸化物の添加を含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。20

**【請求項 3】**

前記廃水は、

ベンゼンのニトロ化後に粗芳香族モノニトロベンゼンの精製で得られることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 4】**

工程(a)の後の水相のpHが7以上であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 5】**

工程(b)が実行されることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 6】**

工程(b)から生じる気相が、工程(d)における間接的な熱移動に用いられることを特徴とする請求項5に記載の方法。30

**【請求項 7】**

工程(b)から生じる気相が、工程(d)において、熱キャリアとして気化器に導入されることを特徴とする請求項5または6に記載の方法。

**【請求項 8】**

工程(d)の後の熱キャリアの少なくとも一部が、工程(a)に再循環されることを特徴とする方法。

**【請求項 9】**

工程(d)の後で凝縮状態の熱キャリアが相分離されて水相及び有機相が得られ、有機相が工程(a)に再循環され、水相が工程(b)に再循環されることを特徴とする請求項6~8のいずれか1項に記載の方法。40

**【請求項 10】**

工程(d)における蒸留は、カラムの頂部における絶対圧が0.1~10barにおいて実行されることを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 11】**

工程(d)におけるアンモニアの蒸留揮散は、カラムの頂部における温度が50~160において実行されることを特徴とする請求項1~10のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 12】**

工程(d)の後の水相のアンモニア含有量が100ppm以下であることを特徴とする50

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

工程 (c) は、熱分解処理であることを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

工程 (c) は、絶対圧 50 ~ 350 bar でかつ 150 ~ 500 の温度で熱分解処理として実行されることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

工程 (c) から生じる水相または複数の水相が全て、工程 (d) に供給されることを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

工程 (e) は、工程 (d) の後に直ちに実行されることを特徴とする請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族化合物のニトロ化後の粗芳香族ニトロ化合物の精製で得られる廃水の後処理のための方法であって、

(a) アンモニア以外の塩基を添加することを含む工程 (a) において、少なくとも一の有機相及び少なくとも一の水相を得るために粗芳香族ニトロ化合物を一段階または多段階で洗浄し、かつ水相または複数の水相を除去し、

(b) 任意に、好適には蒸気によってストリッピングすることにより工程 (a) で得られた水相または複数の水相の少なくとも一部から有機成分を除去し、

(c) 熱及び / または酸化分解によって、工程 (a) または工程 (b) から生じる水相または複数の水相の少なくとも一部から有機化合物を除去し、

(d) 工程 (c) から生じる水相または複数の水相の少なくとも一部からアンモニアを蒸留揮散し、

(e) 任意に、工程 (d) から生じる水相または複数の水相の少なくとも一部を生物学的廃水処理に供給する、

方法に関する。

【背景技術】

【0002】

芳香族ニトロ化合物、特にモノニトロベンゼンは、ニトロ化用の酸として知られる硝酸と硫酸との混合物により、ベンゼンを直接的にニトロ化するという一般に商業利用されている手法によって調製される。反応は、二相反応であり、その反応率は、相間の大量移送によって、及び化学的動力特性によって決定される。特に工業的に重要なのは継続的な工程であり、近年では、断熱反応領域が特別の重要性を得ている。

【0003】

芳香族出発化合物のニトロ化により得られる反応生成物（粗生成物）、特にモノニトロベンゼンは、二相混合物として初めに得られ、有機相は、有機窒素化合物、さらに有機副生成物及び未変換の有機出発材料を含有する。有機成分に加えて、例えば、モノニトロベンゼン及びベンゼンといった水相も当然に、未消費のニトロ化用の酸を含有する。先行技術によれば、酸含有の水相は、酸濃縮器（硫酸濃縮、SAC）で典型的に濃縮され、硝化反応へ再循環される。

【0004】

ここで、粗芳香族ニトロ化合物と称される、ニトロ化により得られた有機相は、例えばジニトロベンゼン、ベンゼン、ニトロフェノール類といった有機第2成分と硝化塩との両方によって汚染されることから、エネルギー工程コスト、及び環境保全の観点からの廃水の収集及び精製の観点に対して高い要求に合致するために多段階処理が必要となる。

【0005】

10

20

30

40

50

粗芳香族ニトロ化合物の後処理の方法は、先行技術において知られている。

#### 【0006】

典型的には、酸含有の水相からの粗芳香族ニトロ化合物（有機相）、特にモノニトロベンゼンの除去の後に、水または水性溶液で粗芳香族ニトロ化合物を洗浄する少なくとも一の洗浄段階が行われる。例えば、洗浄-除去-洗浄-除去といったステップを連続的に実行する多段階は、公知技術である。典型的には、塩基は、少なくとも一の洗浄段階で添加される。塩基の添加の結果、洗浄後のpH値は、典型的には8以上である。

#### 【0007】

上記の洗浄操作により生じる水相（以下「廃水」と称する）は、水及び塩類や、モノニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、ニトロフェノール（モノ-及びポリ硝化フェノール類）といった有機化合物を含有する。10

#### 【0008】

生物学的廃水処理（水処理プラント）に導入される前の廃水から好ましくない有機成分を揮散させるためには、芳香族ニトロ化合物の調製用のプラントの設置に割く資金の大部分が当てられることになる。

#### 【0009】

有機成分は、例えば、ベンゼンによる一段階または多段階抽出によって、廃水から除去することができます。一段階または多段階における蒸気による有機成分の除去、特に低沸点有機不純物の除去、及び続いて起こる、生成された廃水中に存在する有機成分の熱分解または酸化分解は、公知技術の一つである。20

#### 【0010】

例えば、ヨーロッパ特許公開第0953546号には、10~300barの圧力下で廃水を150~350の温度まで加熱することによって、廃水中の芳香族ニトロ化合物を分解させる方法が開示されている。このヨーロッパ特許公開第0953546号では、廃水はこのように処理されることによって、何ら問題を生じることなく生物学的に精製可能であるとされている。

#### 【0011】

ヨーロッパ特許公開第593654号には、粗ニトロベンゼンの洗浄によって生じるアルカリ性廃水の後処理の方法が開示されている。粗ニトロベンゼンは、硝酸を用いた断熱性硝化ベンゼンによって調製され、かつ酸洗浄で洗浄され、かつ100~3000ppmの濃度のベンゼン及び1000~10000ppmの濃度のニトロベンゼンを含有するアルカリ性廃水を得るためにアルカリ洗浄される。ベンゼン及び/またはニトロベンゼンは、アルカリ性廃水と分離した状態では溶解状態として存在し得ず、残留するベンゼン及び/またはニトロベンゼンは、任意に、アルカリ性廃水から除去される。続いて、アルカリ性廃水は、高圧状態で、150~500まで加熱されて酸素が排除される。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0012】

【特許文献1】ヨーロッパ特許公開第0953546号

【特許文献2】ヨーロッパ特許公開第593654号30

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0013】

しかし、先行技術による水性廃水中でのニトロ化合物の分解はアンモニアを生成し、生物学的水処理プラントにおいて好ましくない影響をもたらすこととなる。生物学的廃水処理プラントに供給されるNH<sub>3</sub>含有廃水は、硝化作用を最初に受ける。硝化は、アンモニア(NH<sub>3</sub>)から硝酸塩(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)への細菌性酸化を意味する。これは、2つの工程要素からなる。第1の工程要素では、アンモニアは酸化されて亜硝酸塩となる。第2の工程要素では、亜硝酸塩は酸化されて硝酸塩となる。硝化は、酸の生成(H<sup>+</sup>生成)を伴う。pHは、例えば、カルシウムカーボネート(CaCO<sub>3</sub>)と反応されると、生成される酸40

が中和されない限り、より低下する。生成される酸は、水の緩衝能に対する負荷となり、水または土壌を酸性化し得る。硝化微生物は、アルカリ性の範囲にわずかに寄っている中性においてのみ代謝することから、酸性化は、廃水処理プラントにおいて、魚にとって有毒なアンモニウム／アンモニアへの完全な変換を阻止することができる（自己抑制）。

#### 【0014】

生物学的廃水処理の更なる段階において、生成された硝酸塩は、続いて、N<sub>2</sub>を生成する脱窒素作用を受けやすい。脱窒素作用は、特定の従属栄養細菌及びある種の独立栄養細菌により、硝酸塩(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)において窒素の結合が変化してから窒素分子(N<sub>2</sub>)に変換されることを意味するものとして理解されている。これにより、特定の従属栄養細菌及びある種の独立栄養細菌は、脱窒素剤と称されている。

10

#### 【0015】

より好適には、生物学的廃水処理の第1段階として硝化が省略され得るように、上記の工程からの廃水（最小量で窒素を含む）を供給することが好ましい。これは、経済面及び環境面において大きな利点を有する。それと同時に、上記の廃水を得るためのエネルギー消費は、最小限であることが要求される。

#### 【0016】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、上記の欠点を最小限度に留め、あるいはなくした、芳香族化合物のニトロ化用の粗芳香族ニトロ化合物の精製で得られる廃水の後処理の方法を提供することにある。より好適には、芳香族化合物のニトロ化において得られる廃水中のアンモニア含有量を減少させ、次の有機成分の除去量を低減させることのできる方法を提供することである。本発明は、続く生物学的廃水処理の第1段階において、後の硝化をほぼ省略できる。それと同時に、本方法によれば、エネルギー消費が最小限度に留められ、産業上、容易に利用することができる。

20

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0017】

上記課題は、芳香族化合物の硝化の後の粗芳香族ニトロ化合物の精製において得られた廃水を後処理する本発明に係る方法によって達成される。好適な実施の形態は、特許請求の範囲及び後述の詳細な説明から把握される。好適な実施の形態の組み合わせ、特に本発明による種々の工程の好適な実施の形態の組み合わせは、本発明の趣旨から外れるものではない。

30

#### 【0018】

本発明によれば、発明に係る方法は、以下の工程を備える。

(a) アンモニア以外の塩基を添加することを含む工程(a)において、少なくとも一の有機相及び少なくとも一の水相を得るために粗芳香族ニトロ化合物を一段階または多段階で洗浄し、かつ水相または複数の水相を除去し、

(b) 任意に、好適には蒸気によってストリッピングすることにより工程(a)で得られた水相または複数の水相の少なくとも一部から有機成分を除去し、

(c) 熱及び／または酸化分解によって、工程(a)または工程(b)から生じる水相または複数の水相の少なくとも一部から有機化合物を除去し、

(d) 工程(c)から生じる水相または複数の水相の少なくとも一部からアンモニアを蒸留揮散し、

40

(e) 任意に、工程(d)から生じる水相または複数の水相の少なくとも一部を生物学的廃水処理に供給する

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0019】

【図1】本発明の実施の形態の概略を説明するブロック図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0020】

本方法は、ベンゼンのニトロ化によって得られた粗ニトロベンゼンの精製で生成された廃水の後処理に、特に好適である。このため、本方法は、特定の精製に関する実施例によ

50

って説明される。しかし、当業者は、ベンゼン以外の他の芳香族出発化合物にも本実施の形態を容易に適用することができ、またはモノニトロベンゼン以外の他の生成物にも適用することができる。

#### 【0021】

本発明に係る方法により処理され得る廃水は、芳香族化合物のニトロ化用の硝酸化プラントからのものが好適である。例えば、ニトロベンゼンプラント、ジニトロトルエンプラント、及びニトロトルエン、ニトロキシレンプラントである。

#### 【0022】

芳香族出発化合物（特にベンゼン）から芳香族ニトロ化合物（特にモノニトロベンゼン）へのニトロ化は、先行技術において公知である。好適な方法は、例えば、ヨーロッパ特許公開0436443号、及びKirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 17, の“Nitrobenzene and Nitrotoluenes”に開示されている。10

#### 【0023】

（工程（a））

本発明に係る“洗浄”の語は、有機相と水相とを接触させることを指す。これにより、有機相の少なくとも一の成分が、少なくとも部分的に水相に移される。有機相を洗浄した後、または洗浄と同時に相を除去することは公知であり、ミキサ分離ユニット（分離ユニットが後に続くミキシングユニット）または例えば抽出コラムのような抽出器といった公知の装置で実行される。20

#### 【0024】

上記の芳香族出発化合物（特にベンゼン）の硝化で調製された粗芳香族ニトロ化合物（特にモノニトロベンゼン）は、本発明によれば、一段階または多段階の工程において、少なくとも一の有機相及び少なくとも一の水相を得るために、水または水性溶液と最初に接触させられる。同時にあるいは引き続いて、水相は除去され、複数の水相が除去される。

#### 【0025】

有機相と水相とが十分に接触するように、洗浄は、混合及び／または攪拌されることで好適に作用する。

#### 【0026】

本発明によれば、洗浄は、一段階または多段階の工程で実行される。好適には、水または水性溶液による洗浄操作及び水相からの分離操作を一度または複数回行うことによって実行される。後者の場合は、工程（a）は、連続して複数回行う。“複数回連続する工程（a）の能力”的語は、本発明においては、“工程（a）の多段階の能力”と同義で用いられる。工程（a）が複数段階で実行される場合は、単一の水相または複数の水相が発生する。水相は、抽出した化合物類または種々の化合物類を種々の含有量で含む。30

#### 【0027】

好適な実施の形態では、工程（a）は、单一の水相を有機相と繰り返し接触させることによって、洗浄及び分離段階を繰り返し実行することを含む。本実施の形態では、有機相と複数段階で連続して接触せしめられかつ最終的には工程（a）から廃水が生成されることがから、工程（a）から生じる単一の水相のみが発生する。40

#### 【0028】

さらに好適な実施の形態では、工程（a）の多段階の実行の結果、複数の、好適には2の分離した廃水ストリームが発生する。一部分のみ、特に、工程（a）から生じる水相の一部を、本発明による後続の工程に供給することができる。一方、上記の複数の水相を結合し、それらを本発明による後続の工程に供給することができる。

#### 【0029】

工程（a）から生じる水相または複数の水相は、以後まとめて廃水と称する。

#### 【0030】

本発明によれば、工程（a）は、アンモニア以外の塩基を添加することを含む。工程（a）は、好適には、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属性炭酸塩または塩基としてのアルカ

リ金属水酸化物、特に好適には塩基としてのアルカリ金属水酸化物、特に水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び／または水酸化ルビジウムを含有する。水酸化ナトリウムは、塩基として最も好適である。

#### 【0031】

上記の塩基類は、特に、少なくとも一の洗浄段階において添加される。塩基の添加による洗浄段階は、アルカリ洗浄と称される。工程(a)における塩基としてのアンモニアの添加は、本発明に不可欠な工程(d)がアンモニアの濃縮の結果によって極めて困難となることから、好ましくない。

#### 【0032】

工程(a)の後の廃水のpHは7～14、好適には8～14、特に9～13が好適である。塩基は、塩基の水性溶液の状態で好適に添加される。すなわち、工程(a)で用いられる上記の塩基を含有する水性溶液の少なくとも一部である。塩基は、好適には過度に添加される。溶解性塩類を生成するために生成されたニトロ化用の酸を中和する。

#### 【0033】

工程(a)の実施の形態では、粗芳香族ニトロ化合物の最初の酸性洗浄が行われる。これにより、好適には、水相を基準として、0.5～2質量%の酸の濃度の硫酸が生成される。より好適には、塩基の添加によるアルカリ洗浄が引き続いて直ちに行われることである。アルカリ洗浄は、上記の条件下で好適に行われる。

#### 【0034】

工程(a)による廃水は、典型的に、水、残存するベンゼン及びニトロベンゼン、及びニトロフェノールを含有する。工程(a)による廃水は、典型的には10～3000ppmの濃度のベンゼン、好適には100～1000ppmの濃度のベンゼン、及び500～10000ppmの濃度のニトロベンゼン、好適には1200～8000ppmの濃度のニトロベンゼンを含有する。廃水は、更に、典型的には、1000～20000ppmの濃度のニトロフェノール酸化物、好適には2000～8000ppmのニトロフェノール酸化物を含有する。本発明によるppm単位は、常に質量(重量)の比率を意味する。

#### 【0035】

特に言及すべきは、水溶性塩類の形態で存在する以下のニトロフェノール類である。すなわち、モノ-、ジ-及びトリニトロフェノール類、モノ-、ジ-及びトリニトロクレゾール類、モノ-、ジ-及びトリニトロレゾチノール類、モノ-、ジ-及びトリキシレノール類である。有効な塩類生成体は、ニトロフェノール類で水溶性塩類を生成することができる全ての金属類を含む。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム及びルビジウムといったアルカリ金属類が好適である。

#### 【0036】

好適な実施の形態では、工程(a)の後で工程(b)または工程(c)の実行前に、溶解しないで未だ残存するベンゼン及び／またはニトロベンゼンが廃水から除去される。

#### 【0037】

溶解していないニトロベンゼンの除去は、分離器、据付の管類、または他の相分離装置によって行われる。据付の管類を用いることが好適である。上記の除去は、参考文献として引用される国際公開2009/027416で開示されるように、抽出の状態で選択的に実行される。

#### 【0038】

このように除去されたベンゼン及び／またはニトロベンゼンは、好適には、ニトロ化工程または粗ニトロベンゼンに戻される。

#### 【0039】

##### (工程(b))

好適な実施の形態では、工程(b)において、工程(a)で得られた水相または複数の水相の少なくとも一部からの有機成分の除去が、ストリッピングによって実行される。

#### 【0040】

ストリッピングは、ガス類(空気、蒸気等)を通過させて液体類から特定の揮発性成分

10

20

30

40

50

を除去することであり、上記の成分は気相に移動され、または気相とともに液体から排出される。

【0041】

本発明に係るストリッピングは、好適には蒸気で実行される。ストリッピングは、好適にはストリッピングカラムで実行され、有機成分の場合、特にベンゼン及びニトロベンゼンの場合は、カラムの頂部から除去される。ストリッピングカラムは、好適には気相及び液相の集中大量移動用の内部を有する管状の装置である。液体は、好適には向流で通過、すなわち、気体の流動方向に抗してストリッピングカラム中を通過する。対応する方法及びカラムは公知技術であり、例えば、“W. Meier, Sulzer, Kolonne fur Rektifikation und Absorption [Columns for Rectification and Absorption], in: Technische Rundschau Sulzer, 2 (1979), page 49 ff.”に開示されている。10

【0042】

例えば、好適な方法は、ランダムパッキングのランダムベッドトレイ、構造化パッキングトレイ、または例えばシープトレイ、バブルキャップトレイ、トンネルキャップトレイ、Thormannトレイといった大量移動用トレイが格納されたコラムでストリッピングされることである。工程(b)におけるストリッピングは、好適には、0.1~10 barの絶対圧、特に1~5 barでかつ35~180 の温度、特に100~160 の温度で実行される。20

【0043】

工程(b)の過程で得られ、かつ芳香族出発化合物、芳香族ニトロ化合物及び非芳香族有機化合物を含有する凝縮液は、引き続き相分離器に供給され、有機相は、好適には工程(a)の洗浄に循環され、水相は工程(b)に戻される。好適な実施の形態では、有機成分を含みかつストリッピングカラムの頂部で得られる蒸気は、工程(d)における熱キャリアとして使用され、得られた凝縮液は、相分離器に供給される。有機相は、好適には工程(a)の洗浄に再循環され、水相は、好適には工程(b)に戻される。この好適な実施の形態は、工程(d)において詳細に説明する。

【0044】

安全上の理由により、工程(b)においては流動性がないことが好適である。ストリッピングカラムの機能不全は、例えば、冗長性安全装置により監視される。30

【0045】

好適には、せいぜい(多くとも)30 ppmの濃度のベンゼン、特に5 ppm以下、及び50 ppm以下の濃度のニトロベンゼン、特に20 ppm以下の濃度のニトロベンゼンを含有する、アルカリ性廃水が工程(b)において得られる。

【0046】

工程(b)は、好適には脱泡剤の存在下で実行される。好適な脱泡剤は、公知技術である。一方、脱泡を機械的手段によって実行してもよい。この手段も同様に、公知技術である。

【0047】

(工程(c))

本発明によれば、工程(c)では、有機化合物は、工程(a)または工程(b)により生成される水相または複数の水相の少なくとも一部から、熱的劣化及び/または酸化劣化反応により除去される。

【0048】

熱的劣化及び/または酸化劣化反応による工程(a)または工程(b)により生成される水相または複数の水相の少なくとも一部からの有機化合物の除去を、以下、加熱分解と称する。一方、酸劣化は、特にオゾンを用いて行われる(オゾン分解)。

【0049】

好適には、工程(c)では、工程(a)及び工程(b)で得られ、かつニトロヒドロキ

10

20

30

40

50

シ芳香族化合物の有機塩類を未だ含んでいる廃水は、高圧下で、酸素を排除して 150 ~ 500 、好適には 250 ~ 350 、より好適には 250 ~ 300 の温度で加熱される。さらに、不活性ガス雰囲気下または例えば 0.1 ~ 100 bar の不活性ガスの供給圧下で廃水を加熱することも可能である。好適な不活性ガスは、例えば、窒素及び / またはアルゴンである。温度及び任意的な不活性ガスの供給圧によれば、廃水の加熱の過程において、好適には 50 ~ 350 bar の範囲、より好適には 50 ~ 200 bar の範囲、もっとも好適には 70 ~ 130 bar の範囲の絶対圧が確立される。アルカリ性廃水の加熱、及びベンゼン、ニトロベンゼン及びニトロフェノールといった有機成分類の分解は、典型的には 5 ~ 120 分、好適には 20 ~ 45 分の間、実行する。

## 【0050】

廃水は、圧力管中で、 150 ~ 350 、好適には 250 ~ 300 の温度で、 10 bar ~ 200 bar 、好適には 70 bar ~ 150 bar 、及び pH が 8 ~ 14 、好適には 9 ~ 13 で熱平衡化される。

## 【0051】

圧力管は、公知の全ての圧力管及び上記の温度及び圧力で用いることができるものの全てが適用される。連続的な工程では、管状の反応器及びカスケードに接続されたオートクレーブが好適である。

## 【0052】

好適な実施の形態では、例えば、 280 まで予め加熱する熱交換器を介してポンプで搬送される。続いて、予め加熱された廃水は、 100 bar の蒸気の直接噴射または間接噴射によって 300 まで加熱される。 20 分 ~ 60 分の滞留時間の後、反応溶液は、向流中でフィードとともに冷却され、減圧される。

## 【0053】

工程を連続的に行うために、液体の流動量が調整される管状の反応器を用いると逆混合がなくなることから、これを用いることが好適である。

## 【0054】

工程 (c) は、 50 ~ 350 bar の絶対圧及び 150 ~ 500 の温度下で不活性ガスが存在しない状態において熱的分解として実行されることが好適である。

## 【0055】

他の実施の形態では、有機化合物、特にニトロフェノールが、工程 (a) または工程 (b) により生成される水相または複数の水相の少なくとも一部から酸化反応、好適にはオゾン分解によって除去される。芳香族化合物の硝化による廃水のオゾン分解工程は、公知技術である。酸化劣化反応を生じさせるには、 20 ~ 100 で、圧力を 1.5 ~ 10 bar 、かつ pH を 3 ~ 12 においてオゾン処理することが好適である。オゾン分解は、向流で接続された反応器のカスケードにおいて連続的に実行される。このように、オゾンは、ガス流から完全に除去され、その結果、通常、オゾンが残存して破壊するがない。この工程は、特に、 E P 0 3 7 8 9 9 4 A 1 で開示され、その内容は全て、参考文献として引用される。

## 【0056】

工程 (c) の完了後、廃水中のニトロフェノールの含有量は、 100 ppm 以下、特に 30 ppm 以下であることが好適である。工程 (c) により発生した廃水中のアンモニアの含有量は、典型的には 100 ~ 3000 ppm 、特に 500 ~ 1500 ppm である。工程 (c) により発生した廃水中の硝酸塩の含有量は、 5 ~ 500 ppm 、特に 20 ~ 300 ppm が典型的である。工程 (c) により発生した廃水中の亜硝酸塩の含有量は、 200 ~ 10000 ppm 、特に 500 ~ 30000 ppm が典型的である。工程 (c) により発生した廃水中における有機的に結合した窒素の含有量は、 5 ~ 200 ppm 、特に 5 ~ 40 ppm が好適である。

## 【0057】

## (工程 (d))

本発明によれば、工程 (d) は、工程 (c) により生じた水相または複数の水相からア

10

20

30

40

50

ンモニアを蒸留して揮散させることを含む。アンモニアは、本発明に係る方法の先行する工程、特に工程（c）で生じる微量の不可避的なものであるが、好ましくない反応生成物である。アンモニアは、アンモニアで汚染された複数の水相を用いて、付隨的にプロセス内に引き込まれ得る。

【0058】

工程（c）で生じた複数の水相は、それ自体知られた方法によって蒸留され得る。

【0059】

工程（d）における蒸留は、0.1～10 bar、特に1～5 barが好適であり、この圧力は、蒸留装置の頂部における圧力である。

【0060】

工程（d）を経た後の水相中のアンモニア含有量は、100 ppm未満、特に20 ppm未満、より好適には10 ppm未満である。

【0061】

工程（b）で生じた複数の水相からのアンモニアの蒸留による揮散は、50～160の温度、及び0.1～10 bar、特に1～5 barの絶対圧下で好適に実行される。

【0062】

アンモニアの蒸留による揮散は、公知の装置で実行され得る。アンモニアの気化は、蒸留カラムで好適に実行される。カラムは、公知技術の未構造化パッキング、例えばランダムパッキングのランダムベッドトレイ、構造化パッキングトレイ、または例えばシートトレイ、バブルキャップトレイ、トンネルキャップトレイ、Thormannトレイといった大量移動用トレイで構成されている。特に好適な実施の形態では、未構造化または構造化パッキング及び大量移動用トレイは互いに連結されており、最適な分離作用を実現し得る。

【0063】

蒸留カラム内への熱の導入は、付属的に設けられた気化器によって好適に実行される。これは、効果的な特に好適な手法により、工程（d）を本方法に統合することができる。

【0064】

プロセス技術に用いられる気化器は、液体を気体状態に転換する装置である。液体の気化には、熱的エネルギーの供給が要求される。従って、一般的に、気化器は、好適には液体である熱キャリアからの熱を通す表面により構成され、熱キャリアは、気化されるべき液体に向かって移動される。本発明に係る気化器は、要求される熱を間接的に移動（熱キャリアと気化される液体とが直接的に接触しないように移動）することが好適である。この気化器は、公知技術である。好適な気化器は、特に、自然循環気化器、強制循環気化器、ケトル型気化器、スチームボイラ、流下薄膜型気化器及び薄膜気化器である。特に好適なのは、管束を基にした気化器であり、流下薄膜型気化器が特に好適である。

【0065】

特に好適な実施の形態では、工程（d）は、熱管理を行う目的で少なくとも1の工程、特に工程（b）と連携されている。

【0066】

工程（b）で生じる気相は、好適には、工程（d）の間接的な熱移動に用いられる。より好適には、工程（b）から生じる気相は、工程（d）で気化器に熱キャリアとして導入される。

【0067】

好適には、熱キャリアは、工程（b）の後に、その少なくとも一部が工程（a）に再循環される。特に好適な実施の形態では、工程（d）の後の熱キャリアは、有機相及び水相を得るために相分離され、生成された有機相は、工程（a）に再循環される。生成された水相は、好適には工程（b）に供給される。

【0068】

本発明による方法により得られ、かつアンモニアが完全にまたは部分的に除去された廃水は、直接的に供給され得る。すなわち、生物学的廃水処理、特に水処理プラントにおけ

10

20

30

40

50

る更なる分離工程を経ることがない。ここで得られるアンモニアを含有する頂部生成物は、公知技術の方法によって凝縮され、かつ好適には、凝縮物還流として工程( d )内において蒸留カラムに再循環され、一部がさらなる後処理、好適には焼却処理に送られる。未凝縮成分は、更なるオフガス処理に供給される。

#### 【0069】

##### (工程( e ))

好適に実行される工程( e )では、工程( d )の後に、工程( d )から生じる水相の少なくとも一部が生物学的廃水処理段階に供給される。工程( d )から生じる水相の少なくとも一部もまた、好適には、生物学的廃水処理段階に工程( d )の後に迅速に供給される。すなわち、生物学的廃水処理に供給される水相の精製のための他のいかなる測定作業も行うことなく、かつより好適には硝化を行うことがない。10

#### 【0070】

この生物学的廃水処理の方法は公知技術であり、詳細は例えば、“ Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th edition (Chapter Waste Water), 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ”に開示されている。10

#### 【0071】

本発明の好適な実施の形態を、図1に示す。

#### 【0072】

ベンゼンのニトロ化からの粗モノニトロベンゼンのストリーム( 3 )は、洗浄及び分離ユニット( 2 )に供給される。洗浄及び分離ユニット( 2 )は、好適には、水相の洗浄及びそれに続く分離が迅速に実行される複数のユニット類から構成されている。洗浄及び分離ユニット( 2 )には、塩基、特に水酸化ナトリウム及び水が一緒にあるいは別個に供給される( 1 )。これによって、廃水ストリーム( 4 )の pH が 8 ~ 14 、好適には 9 ~ 13 で調節される。洗浄及び分離ユニット( 2 )における水相の分離から生じた廃水ストリーム( 4 )は、有機化合物が実質的に除去されるストリッピングユニット( 5 )に供給される。ストリッピングユニットから生じかつ有機化合物が実質的に除去される廃水ストリームである底部生成物( 13 )は、続いて、滞留する有機成分が実質的に分解される熱分解ユニット( 6 )に供給される。続いて、廃水ストリームは、アンモニアの蒸留による揮散のために蒸留カラム( 9 )に供給される。熱統合のために、ストリッピングからのスチームストリーム( 7 )は、熱キャリアストリームとして気化器( 10 )に供給される。そして、スチームストリーム( 7 )は、アンモニア蒸留からの底部生成物( 15 )の一部を気化するために用いられ、スチームストリーム( 14 )として気化器からアンモニア蒸留の蒸留カラム( 9 )に再循環される。気化器からの冷却凝縮ストリーム( 8 )は、相分離器( 20 )に最初に供給される。生成された有機相( 21 )は、洗浄及び分離ユニット( 2 )に再循環される。生成された水相( 22 )は、ストリッピングユニット( 5 )に供給される。蒸留カラムの頂部生成物( 11 )は、凝縮器( 16 )で凝縮され、アンモニア蒸留( 9 )の凝縮物( 17 )の一部は帰還ストリームとして再度供給される。再循環されない凝縮物( 18 )は、例えば焼却によって処理される。頂部生成物( 19 )の凝縮されていない成分は、更に、オフガスクリーニングに供給される。アンモニア蒸留からの底部生成物( 12 )は、生物学的廃水処理に供給される。30

#### 【実施例】

##### 【0073】

##### (実施例1)

国際公開 0164333 ( A2 ) 及び続く相分離の実施例1により、粗モノニトロベンゼンが得られた。

#### 【0074】

このようにして得られた粗モノニトロベンゼンの多段階洗浄( 本発明による方法の工程( a ) )により、2つの廃水ストリームが生じた。モノニトロベンゼンに対する水の質量40

比が 0 . 4 で行った最初の洗浄により、質量比で 6 5 0 0 p p m のフェノール類の第 2 成分及び質量比で 3 1 0 0 p p m のベンゼンやモノニトロベンゼンといった他の芳香族成分を有する廃水を生成した。モノニトロベンゼンに対する水の質量比が 0 . 3 である第 2 の洗浄からの廃水は、質量比で 3 2 2 5 p p m のベンゼン及びモノニトロベンゼンを含む。両方の廃水ストリームの有機第 2 成分は、蒸気によるストリッピングによって除去された（本発明の方法の工程（b））。ストリッピングの絶対圧は、3 . 5 b a r であった。工程（b）における蒸気の消費量は、単位時間当たり 8 . 3 トンであり、ストリッピングに供給された廃水の流量は単位時間当たり 5 8 トンであった。

#### 【 0 0 7 5 】

ストリッピングに用いられるカラムの頂部では、単位時間当たり 7 . 4 トンの混合物が得られた。この混合物は特に、水、ベンゼン、芳香族でない有機成分及びモノニトロベンゼンを含有していた。上記の頂部生成物は、アンモニア蒸留用の蒸留カラムの気化器に供給され、そこで凝縮された。頂部生成物の凝縮の後、生成された液体が収集されかつ 4 0 に冷却された。続いて、液体が分離器に供給された。分離器では、モノニトロベンゼン、ベンゼン及び芳香族でない有機成分が、洗浄ユニットに再循環される有機相を形成した。有機成分を浸していた、分離器からの水相は、ストリッピングユニットに再循環された。

#### 【 0 0 7 6 】

本発明の方法の工程（b）からの頂部生成物がもっぱら加熱されたアンモニア蒸留カラムの頂部では、水及びアンモニアを本質的に含有するストリームが、絶対圧 1 . 2 b a r の下で単位時間当たり 6 . 1 トンの量で得られた。頂部生成物は、凝縮された。このストリームのうち単位時間当たり 6 . 0 トンは、還流としてカラムに戻された。2 0 質量 % のアンモニア凝縮物を含有する残りの単位時間当たり 0 . 1 トンのストリームは、焼却された。カラムの底部では、1 0 p p m のアンモニア凝縮物を有する単位時間当たり 5 9 . 3 トンの水が得られた。

#### 【 0 0 7 7 】

##### （比較例 2 ）

国際公開 0 1 6 4 3 3 3 (A 2) 及び続く相分離の実施例 1 により、モノニトロベンゼンが調製された。

#### 【 0 0 7 8 】

このようにして得られたモノニトロベンゼンの多段階の洗浄（本発明の方法の工程（a））は、2 つの廃水ストリームを生じさせた。モノニトロベンゼンに対する水の質量比が 0 . 4 で行った最初の洗浄により、質量比で 6 5 0 0 p p m のフェノール類の第 2 成分及び質量比で 3 1 0 0 p p m のベンゼンやモノニトロベンゼンといった他の芳香族成分を有する廃水を生成した。モノニトロベンゼンに対する水の質量比が 0 . 3 である第 2 の洗浄からの廃水は、質量比で 3 2 2 5 p p m のベンゼン及びモノニトロベンゼンを含む。両方の廃水ストリームの有機第 2 成分は、蒸気によるストリッピングによって除去された（本発明の方法の工程（b））。ストリッピングの絶対圧は、3 b a r であった。工程（b）における蒸気の消費量は、単位時間当たり 8 . 3 トンであり、ストリッピングに供給された廃水の流量は単位時間当たり 5 8 トンであった。

#### 【 0 0 7 9 】

ストリッピングに用いられるカラムの頂部では、単位時間当たり 7 . 4 トンの混合物が得られた。この混合物は特に、水、ベンゼン、芳香族でない有機成分及びモノニトロベンゼンを含有していた。上記の頂部生成物は凝縮され、かつ 4 0 に冷却された。続いて、液体が分離器に供給された。分離器では、モノニトロベンゼン、ベンゼン及び芳香族でない有機成分が、洗浄ユニットに再循環される有機相を形成した。有機成分を浸していた、分離器からの水相は、ストリッピングユニットに再循環された。ストリッピングカラムの底部では、アンモニアの質量に対して 5 0 0 p p m の濃度を有する廃水が、単位時間当たり 5 9 . 4 トン得られた。

#### 【 0 0 8 0 】

10

20

30

40

50

(実施例 3 )

国際公開 0 1 6 4 3 3 3 ( A 2 ) 及び続く相分離の実施例 1 により、モノニトロベンゼンが調製された。

【 0 0 8 1 】

このようにして得られた粗モノニトロベンゼンの多段階洗浄(本発明による方法の工程(a))は、2つの廃水ストリームを生じさせた。モノニトロベンゼンに対する水の質量比が0.4で行った最初の洗浄により、質量比で6500 ppmのフェノール類の第2成分及び質量比で3100 ppmのベンゼンやモノニトロベンゼンといった他の芳香族成分を有する廃水を生成した。モノニトロベンゼンに対する水の質量比が0.3である第2の洗浄からの廃水は、質量比で3225 ppmのベンゼン及びモノニトロベンゼンを含む。両方の廃水ストリームの有機第2成分は、蒸気によるストリッピングによって除去された(本発明の方法の工程(b))。ストリッピングの絶対圧は、3 barであった。工程(b)における蒸気の消費量は、単位時間当たり8.3トンであり、ストリッピングに供給された廃水の流量は単位時間当たり58トンであった。

10

【 0 0 8 2 】

ストリッピングに用いられるカラムの頂部では、単位時間当たり7.4トンの混合物が得られた。この混合物は特に、水、ベンゼン、芳香族でない有機成分及びモノニトロベンゼンを含有していた。上記の頂部生成物は凝縮され、かつ40℃に冷却された。続いて、液体が分離器に供給された。分離器では、モノニトロベンゼン、ベンゼン及び芳香族でない有機成分が、洗浄ユニットに再循環される有機相を形成した。有機成分を浸していた、分離器からの水相は、ストリッピングユニットに再循環された。

20

【 0 0 8 3 】

ストリッピングに用いられるカラムの頂部では、単位時間当たり7.4トンの新たな蒸気が、絶対圧1.2 barの下で加熱され、水及びアンモニアを本質的に含有するストリームが、単位時間当たり6.1トンの量で得られた。頂部生成物は、凝縮された。このストリームのうち単位時間当たり6.0トンは、還流としてカラムに戻された。20質量%のアンモニア凝縮物を含有する残りの単位時間当たり0.1トンのストリームは、焼却された。カラムの底部では、10 ppmのアンモニア凝縮物を有する単位時間当たり59.3トンの水が得られた。

30

【 0 0 8 4 】

比較例2と対比すると、本発明に係る実施例1～3は、廃水中のアンモニア含有量を500 ppmから10 ppmへと減少させた。

【 0 0 8 5 】

実施例1では、蒸気の消費量は実施例3よりも単位時間当たり7.4トンも少なかった。

【 0 0 8 6 】

実施例1及び3から生じる廃水ストリームは、生物学的廃水処理に直接的に供給され、硝化は、比較例2とは対照的に、省略することが可能である。

【 符号の説明 】

【 0 0 8 7 】

40

- 1 塩基及び水のフィード
- 2 洗浄及び分離ユニット
- 3 粗ニトロベンゼンのストリーム
- 4 廃水ストリーム
- 5 ストリッピングユニット
- 6 熱分解ユニット
- 7 ストリッピングからの蒸気ストリーム
- 8 気化器からの凝縮ストリーム
- 9 蒸留カラム(アンモニア蒸留)
- 10 気化器

50

- 1 1 カラムの頂部凝縮器に向かうストリーム  
 1 2 生物学的廃水処理に向かうストリーム  
 1 3 ストリッピングからの底部生成物  
 1 4 気化器からのスチームストリーム  
 1 5 アンモニア蒸留からの底部生成物  
 1 6 アンモニア蒸留の頂部凝縮器  
 1 7 カラムに向かう凝縮物還流  
 1 8 アンモニア蒸留の頂部生成物  
 1 9 頂部生成物の凝縮できない成分  
 2 0 相分離器  
 2 1 相分離器からの有機相  
 2 2 相分離器からの水相

10

【図1】

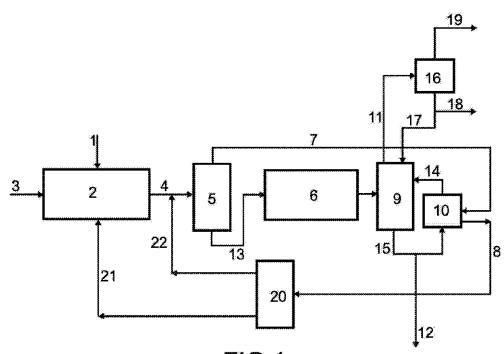


FIG.1

**【手続補正書】**

【提出日】平成24年2月17日(2012.2.17)

**【手続補正1】**

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

**【補正の内容】**

【特許請求の範囲】

**【請求項1】**

芳香族化合物のニトロ化後の粗芳香族ニトロ化合物の精製で得られる廃水の後処理のための方法であって、

(a) アンモニア以外の塩基を添加することを含む工程(a)において、少なくとも一の有機相及び少なくとも一の水相を得るために粗芳香族ニトロ化合物を一段階または多段階で洗浄し、かつ水相または複数の水相を除去し、

(b) 任意に、好適には蒸気によってストリッピングすることにより工程(a)で得られた水相または複数の水相の少なくとも一部から有機成分を除去し、

(c) 熱分解処理によって、工程(a)または工程(b)から生じる水相または複数の水相の少なくとも一部から有機化合物を除去し、

(d) 工程(c)から生じる水相または複数の水相の少なくとも一部からアンモニアを蒸留揮散し、

(e) 任意に、工程(d)から生じる水相または複数の水相の少なくとも一部を生物学的廃水処理に供給する、

ことを特徴とする方法。

**【請求項2】**

前記工程(a)は、

塩基としてのアルカリ金属水酸化物の添加を含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

**【請求項3】**

前記廃水は、

ベンゼンのニトロ化後に粗芳香族モノニトロベンゼンの精製で得られることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

**【請求項4】**

工程(a)の後の水相のpHが7以上であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項5】**

工程(b)が実行されることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項6】**

工程(b)から生じる気相が、工程(d)における間接的な熱移動に用いられることを特徴とする請求項5に記載の方法。

**【請求項7】**

工程(b)から生じる気相が、工程(d)において、熱キャリアとして気化器に導入されることを特徴とする請求項5または6に記載の方法。

**【請求項8】**

工程(d)の後の熱キャリアの少なくとも一部が、工程(a)に再循環されることを特徴とする方法。

**【請求項9】**

工程(d)の後で凝縮状態の熱キャリアが相分離されて水相及び有機相が得られ、有機相が工程(a)に再循環され、水相が工程(b)に再循環されることを特徴とする請求項6~8のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項10】**

工程 ( d ) における蒸留は、カラムの頂部における絶対圧が 0 . 1 ~ 1 0 b a r において実行されることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 1】

工程 ( d ) におけるアンモニアの蒸留揮散は、カラムの頂部における温度が 5 0 ~ 1 6 0 において実行されることを特徴とする請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 2】

工程 ( d ) の後の水相のアンモニア含有量が 1 0 0 p p m 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 3】

熱分解処理が、絶対圧 5 0 ~ 3 5 0 b a r でかつ 1 5 0 ~ 5 0 0 の温度で実行されることを特徴とする請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 4】

工程 ( c ) から生じる水相または複数の水相が全て、工程 ( d ) に供給されることを特徴とする請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 5】

工程 ( e ) は、工程 ( d ) の後に直ちに実行されることを特徴とする請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				
				International application No PCT/EP2011/063835
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C02F1/04 C02F1/20 C02F1/02 C02F9/00 B01D11/04 B01D3/38 C02F1/72 C02F3/00 C07C201/16 ADD. C02F1/78 C02F101/38 C02F103/36				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>C02F B01D C07C</b>				
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)  <b>EPO-Internal</b>				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.
Y	EP 1 132 347 A2 (NORAM ENGINEERING & CONSTRUCTO [CA] NORAM INTERNAT LTD [IE]) 12 September 2001 (2001-09-12) paragraphs [0029] - [0039]; claims 1-16; figures 3,4 -----			1-15
Y	WO 2009/027416 A1 (BASF SE [DE]; FRITZ RUEDIGER [DE]; BUETTNER JOHANNES [DE]; ZOELLINGER) 5 March 2009 (2009-03-05) claims 1,6,15-18 -----			1-15
				-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<b>* Special categories of cited documents :</b> "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				
<b>T</b> 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 <b>X</b> 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 <b>V</b> 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. <b>&amp;</b> document member of the same patent family				
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report			
13 October 2011	24/10/2011			
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  <b>Van Iddekinge, R</b>			

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2011/063835
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>Markus Dugal: "Nitrobenzene and Nitrotoluenes", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 14 October 2005 (2005-10-14), pages 1-30, XP002612077, DOI: 10.1002/0471238961.1409201801041109.a01.pu b2 Retrieved from the Internet: URL:<a href="http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.1409201801041109.a01.pub2/pdf">http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.1409201801041109.a01.pub2/pdf</a> [retrieved on 2010-11-30] cited in the application Absatz "1.3. Manufacturing and Processing" ;figure 2</p> <p>-----</p> <p>EP 1 593 654 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 9 November 2005 (2005-11-09) cited in the application claims 1-4</p> <p>-----</p> <p>EP 0 953 546 A2 (BASF AG [DE]) 3 November 1999 (1999-11-03) cited in the application paragraphs [0003], [0005] - [0011]; claim 1</p> <p>-----</p> <p>EP 1 496 043 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 12 January 2005 (2005-01-12) claims 1,7,8</p> <p>-----</p> <p>US 4 241 229 A (ALEXANDERSON VERNER [US]) 23 December 1980 (1980-12-23) column 1, line 23 - column 1, line 52; claims 1,6</p> <p>-----</p>	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/063835

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 1132347	A2 12-09-2001	DE US	60113579 T2 6288289 B1		22-06-2006 11-09-2001
WO 2009027416	A1 05-03-2009	NONE			
EP 1593654	A1 09-11-2005	BR CN DE JP KR SG US	PI0501182 A 1680198 A 102004017628 A1 2005296949 A 20060046629 A 116599 A1 2005224424 A1		16-11-2005 12-10-2005 03-11-2005 27-10-2005 17-05-2006 28-11-2005 13-10-2005
EP 0953546	A2 03-11-1999	CN DE JP	1231997 A 19815844 A1 11319800 A		20-10-1999 14-10-1999 24-11-1999
EP 1496043	A1 12-01-2005	AT CN DE JP KR US	462686 T 1576236 A 10329304 A1 2005021890 A 20050002620 A 2004262238 A1		15-04-2010 09-02-2005 03-02-2005 27-01-2005 07-01-2005 30-12-2004
US 4241229	A 23-12-1980	NONE			

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2011/063835
---

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C02F1/04 C02F1/20 C02F1/02 C02F9/00 B01D11/04
B01D3/38 C02F1/72 C02F3/00 C07C201/16
ADD. C02F1/78 C02F101/38 C02F103/36

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
C02F B01D 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

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 132 347 A2 (NORAM ENGINEERING & CONSTRUCTO [CA] NORAM INTERNAT LTD [IE]) 12. September 2001 (2001-09-12) Absätze [0029] - [0039]; Ansprüche 1-16; Abbildungen 3,4 -----	1-15
Y	WO 2009/027416 A1 (BASF SE [DE]; FRITZ RUEDIGER [DE]; BUETTNER JOHANNES [DE]; ZOELLINGER) 5. März 2009 (2009-03-05) Ansprüche 1,6,15-18 ----- -/-	1-15

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\* 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 Recherchebericht 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 Prinzipiell 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
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Rechercheberichts
13. Oktober 2011	24/10/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Van Iddekinge, R

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2011/063835
---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>Markus Dugal: "Nitrobenzene and Nitrotoluenes", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 14. Oktober 2005 (2005-10-14), Seiten 1-30, XP002612077, DOI: 10.1002/0471238961.1409201801041109.a01.pu b2 Gefunden im Internet: URL:<a href="http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.1409201801041109.a01.pub2/pdf">http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.1409201801041109.a01.pub2/pdf</a> [gefunden am 2010-11-30] in der Anmeldung erwähnt Absatz "1.3. Manufacturing and Processing" ;Abbildung 2</p> <p>-----</p> <p>EP 1 593 654 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 9. November 2005 (2005-11-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4</p> <p>-----</p> <p>EP 0 953 546 A2 (BASF AG [DE]) 3. November 1999 (1999-11-03) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0003], [0005] - [0011]; Anspruch 1</p> <p>-----</p> <p>EP 1 496 043 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 12. Januar 2005 (2005-01-12) Ansprüche 1,7,8</p> <p>-----</p> <p>US 4 241 229 A (ALEXANDERSON VERNER [US]) 23. Dezember 1980 (1980-12-23) Spalte 1, Zeile 23 - Spalte 1, Zeile 52; Ansprüche 1,6</p> <p>-----</p>	1-15

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/063835

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1132347 A2	12-09-2001	DE 60113579 T2 US 6288289 B1	22-06-2006 11-09-2001
WO 2009027416 A1	05-03-2009	KEINE	
EP 1593654 A1	09-11-2005	BR PI0501182 A CN 1680198 A DE 102004017628 A1 JP 2005296949 A KR 20060046629 A SG 116599 A1 US 2005224424 A1	16-11-2005 12-10-2005 03-11-2005 27-10-2005 17-05-2006 28-11-2005 13-10-2005
EP 0953546 A2	03-11-1999	CN 1231997 A DE 19815844 A1 JP 11319800 A	20-10-1999 14-10-1999 24-11-1999
EP 1496043 A1	12-01-2005	AT 462686 T CN 1576236 A DE 10329304 A1 JP 2005021890 A KR 20050002620 A US 2004262238 A1	15-04-2010 09-02-2005 03-02-2005 27-01-2005 07-01-2005 30-12-2004
US 4241229 A	23-12-1980	KEINE	

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 0 2 F 3/12 V

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,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,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,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

(72) 発明者 デニセン , レオ  
ベルギー、プラスシャート、ミクゼバーン、228

(72) 発明者 ヘック , ルートヴィッヒ エー .  
ドイツ、68535、エディングン - ネカルハウゼン、レルヒエンヴェーク、13

(72) 発明者 ガメル , ペーター  
中国、210019、ナンキン、ルシャン、ロード、116

(72) 発明者 ヴァン デ ヴォールデ , バルト  
ベルギー、B-2060、アントウェルペン、ヴァン、ケルクホーヴェンストラート、6

(72) 発明者 ホイスラー , アンドレアス  
ドイツ、67454、ハスロッホ、ラングガセ、26

(72) 発明者 ネト , サミュエル  
ベルギー、B-1050、ブリュッセル、スクウェア、デュ、ゾルボッシュ、37

F ターム(参考) 4D028 AB00  
4D034 AA26 AA27 CA04 CA12 CA21  
4H006 AA02 AD16