



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105308018 B

(45)授权公告日 2017.10.03

(21)申请号 201480024253.0

(22)申请日 2014.04.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105308018 A

(43)申请公布日 2016.02.03

(30)优先权数据

13165822.1 2013.04.29 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.10.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/058345 2014.04.24

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/177450 DE 2014.11.06

(73)专利权人 科思创德国股份公司

地址 德国勒沃库森

(72)发明人 A.迈拉塔 T.克瑙夫

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 张华 林森

(51)Int.Cl.

C07C 201/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 101456817 A,2009.06.17,

CN 101033192 A,2007.09.12,

WO 2013030223 A1,2013.03.07,

审查员 范鑫鑫

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

通过绝热的硝化作用制备硝基苯的方法

(57)摘要

本发明涉及一种通过用硝酸和硫酸对苯进行硝化作用来制备硝基苯的连续运行的绝热的方法,其中出于在硝化作用中再利用的目的,浓缩在完成硝化作用并将粗制硝基苯与水相分离后所得到的稀释的硫酸并且在其浓缩后,在与新制的硝酸再次接触至少一分钟前掺入氧化剂,基于返回硝化作用中的浓缩的硫酸的总质量,使得出现10ppm至5000ppm的氧化剂浓度。

1. 通过硝化苯制备硝基苯的连续运行的绝热方法, 其中

a) 在绝热条件下使含苯流 (a.1) 在反应器中与硫酸 (a.2) 和硝酸 (a.3) 反应, 其中使用基于硝酸 (a.3) 计化学计量过量的苯,

b) 将在步骤a) 中获得的工艺产物在相分离装置中分离为包含硫酸的水相 (b.1) 和包含硝基苯的有机相 (b.2),

c) 将在步骤b) 中获得的包含硫酸的水相 (b.1) 通过蒸发掉水浓缩为浓缩的含硫酸的水相 (c.1), 其与包含硫酸的水相 (b.1) 相比具有增加的硫酸浓度, 其中将浓缩的含硫酸的水相 (c.1) 返回步骤a) 并用作 (a.2) 的组分,

d) 将在步骤b) 中获得的有机相 (b.2) 后处理成纯硝基苯 (d.1),

所述方法的特征在于,

在浓缩的含硫酸的水相 (c.1) 与硝酸流 (a.3) 接触前至少1分钟, 向所述浓缩的含硫酸的水相 (c.1) 添加一定量的氧化剂 (c.2), 将氧化剂 (c.2) 的浓度设定为10 ppm至5,000 ppm, 基于返回至步骤a) 中的浓缩的含硫酸的水相 (c.1) 的总质量计。

2. 根据权利要求1的方法, 其中所述氧化剂 (c.2) 选自硝酸 (c.2.1)、亚硝酸 (c.2.2)、亚硝酰磺酸 (c.2.3) 和这些氧化剂中的至少两种的混合物。

3. 根据权利要求2的方法, 其中在浓缩的含硫酸的水相 (c.1) 与硝酸流 (a.3) 接触前1分钟至10分钟添加所述氧化剂 (c.2)。

4. 根据权利要求2的方法, 其中在浓缩的含硫酸的相 (c.1) 与硝酸流 (a.3) 接触前3分钟至7分钟添加所述氧化剂 (c.2)。

5. 根据权利要求1至4中任一项的方法, 其中将氧化剂 (c.2) 的浓度设定为50 ppm至2,000 ppm, 基于返回至步骤a) 中的浓缩的含硫酸的水相 (c.1) 的总质量计。

6. 根据权利要求1至4中任一项的方法, 其中其中将氧化剂 (c.2) 的浓度设定为100 ppm至1,000 ppm, 基于返回至步骤a) 中的浓缩的含硫酸的水相 (c.1) 的总质量计。

7. 根据权利要求1至4中任一项的方法, 其中将浓缩的含硫酸的水相 (c.1) 准备在硫酸储罐中以将其用于步骤a) 的应用中, 并且其中将氧化剂 (c.2) 添加到从步骤c) 中使用的蒸发装置通向所述硫酸储罐的管道中。

通过绝热的硝化作用制备硝基苯的方法

[0001] 本发明涉及通过用硝酸和硫酸硝化苯来制备硝基苯的连续运行的绝热方法,其中出于在硝化作用中再利用的目的,浓缩在完成硝化作用并将粗制硝基苯与水相分离后所得到的稀硫酸并且在其浓缩后,在其又与新鲜硝酸接触前的至少一分钟前掺入氧化剂,由此设定氧化剂的浓度为10ppm至5000ppm,基于返回硝化作用中的浓缩的硫酸的总质量计。

[0002] 硝基苯是一种重要的化学工业中间产物,其尤其为制备苯胺和由此还为制备二苯基甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯和基于此的聚氨酯所需要。

[0003] 用硝酸硝化苯生成粗制硝基苯已是许多公开文献和专利申请的主题。目前常用的方法基本上对应于通过硫酸和硝酸的混合物(所谓的混合酸)对苯进行绝热的硝化作用的概念。这样的方法在US 2256999中首次要求保护并且记载在现今的实施方式中,例如在EP 0436443B1、EP 0771783B1和US 6562247B2中。具有绝热反应过程的方法的特点尤其在于,没有采取向反应混合物导入热量或导出热量的技术措施。使原材料苯和硝酸在大量过量的硫酸中反应,所述硫酸吸收释放的反应热和在反应中所形成的水。

[0004] 通常如此进行该反应过程,以使硝酸和硫酸合并成所谓的硝化酸(也称为混合酸)。向该硝化酸中计量加入苯。反应产物基本上是水和硝基苯。在硝化反应中,基于硝酸的摩尔量计,至少以化学计量量,但优选以2%至10%的过量来使用苯。在反应区下游得到的基本上不含硝酸的反应混合物导入相分离装置中,在其中形成两相,其中,第一相被称作粗制硝基苯并且基本上是由硝基苯、苯和溶于硝基苯中的硫酸和水量构成,被称为循环酸的第二相基本上是由水、硫酸和溶解在硫酸中的硝基苯构成。将在相分离装置中分离的循环酸如在US 5313009中说明的那样引入闪蒸水的装置中,在该装置中通过施加负压并利用循环酸的由于绝热反应过程而达到的高温将水从循环酸中蒸发掉,从而获得浓缩的硫酸,该硫酸的浓度基本上相当于进入反应区之前的浓度。在浓缩硫酸后,将如此得到的硫酸不经另外处理引入到反应中。

[0005] 用于硝化芳香烃的绝热方法的品质一方面取决于通过芳香烃或者硝基芳香化合物的多次硝化或者氧化形成的该反应不希望的副产物的产物含量。在制备硝基苯的过程中力求达到的是,使二硝基苯和硝基酚的含量、尤其是归类为爆炸性的三硝基苯酚(苦味酸)的含量减到最少。另一方面,该绝热方法的品质被定义为可没有工业生产损失地制备硝基苯。

[0006] 通过返回硫酸形成硫酸循环,所述循环由反应区、相分离装置、蒸发器、缓冲容器、连接管道构成。在EP 2 070 907 A1中记载了,在硫酸中可能存在金属离子,所述金属离子与硫酸中的硫酸根一起形成难溶的金属硫酸盐。这些金属包括元素Al、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sr、Cd和Ba,尤其是Ca和Fe。如果这些形成难溶金属硫酸盐的金属离子的浓度超过溶解度极限,则金属硫酸盐以固体的形式在硫酸中析出并且作为固体与硫酸一起被导入循环中,直至它们在平面或隘口处沉积下来并积聚。

[0007] 同样地为已知现象的是,形成难溶金属硫酸盐的金属离子的溶解度极限极其依赖于溶液的温度,即硫酸的温度。也就是说,溶解在冷硫酸中的金属离子比溶解在热的硫酸中的少,因此在冷硫酸中或在冷却硫酸处,例如在热交换器中即是这种情况,特别容易产生作

为固体的金属硫酸盐。在热交换器中产生固体被认为是成问题的，因为这造成热交换器的表面被占据并因此导致热转换系数变差，并且由于热交换器中的管道的自由横截面减小还限制了通过该管道的可能的流量。

[0008] EP 2 070 907 A1现公开了，如果在通过含硫酸和硝酸的混合酸硝化苯时不完全将通过闪蒸水重新获得的硫酸作为循环酸返回反应区中，而是部分引出并用新鲜的金属离子含量少的硫酸代替，则热交换器和引导硫酸的管道中析出的固体金属硫酸盐的清洁不再是必要的。由此可省去为去除从浓硫酸中结晶出来的金属硫酸盐(DE 340 91 17 C2)而对装置例如所有每个引导循环酸的热交换器所进行的周期性冲洗。

[0009] 与在EP 2 070 907 A1中所公开的避免硝化设备的热交换器和管道内的沉淀的解决方案相反，在如EP 2 070 907 A1中所描述硝化设备的连续运行过程中发现黑色含碳沉淀，其沉积在粗产物的相分离装置中、在粗制硝基苯冷却器中和在相邻的管道内。

[0010] 因此存在对制备硝基苯的方法的进一步改善的需要。特别地应该确保连续的、绝热的苯的硝化的平稳运行，也就是说，尤其应避免干扰性沉淀的形成，其在极端情况下可引起出于清洁目的必须中断连续进程。

[0011] 考虑到这个需要，本发明提供用于通过苯的硝化制备硝基苯的连续运行的绝热方法，其中：

[0012] a) 在绝热条件下使含苯流(a.1)在反应器中与硫酸(a.2)和硝酸(a.3)反应，其中基于硝酸(a.3)计，苯以理论值的优选2.0%至20%，特别优选5.0%至10%的化学计量过量来使用，

[0013] b) 将在步骤a)中获得的工艺产物在相分离装置中分离为包含硫酸的水相(b.1)和包含硝基苯的有机相(b.2)，

[0014] c) 将在步骤b)中获得的水相(b.1)通过蒸发掉水浓缩为水相(c.1)，其与(b.1)相比具有增加的硫酸浓度，由此将相(c.1)返回步骤a)中并且用作(a.2)的组分，

[0015] d) 将在步骤b)中获得的有机相(b.2)后处理成纯-硝基苯(d.1)，优选通过用水性介质洗涤以及随后精馏，由此从最终产物中分离过量的苯与水，该过量的苯作为所谓的回收苯再次用于硝化，

[0016] 其中

[0017] 在浓缩的含硫酸的水相(c.1)与硝酸流(a.3)接触前至少1分钟，优选1分钟至10分钟，特别优选3分钟至7分钟时，向所述水相(c.1)添加一定量的氧化剂(c.2)，优选硝酸(c.2.1)、亚硝酸(c.2.2)和/或亚硝酰磺酸(c.2.3)，以设定10 ppm至5,000 ppm，优选50 ppm至2,000 ppm和特别优选100 ppm至1,000 ppm的氧化剂(c.2)的浓度，各基于返回至步骤a)中的浓缩的、含硫酸的水相(c.1)的总质量计。

[0018] 意外地同样发现，在返回至反应的过程中，向循环硫酸中添加少量的氧化剂，优选硝酸(c.2.1)、亚硝酸(c.2.2)和/或亚硝酰磺酸(c.2.3)，减少至完全阻止上文所述的沉淀的形成。

[0019] 基于硝酸计相对于理论值2.0 %至20 %，优选5.0 %至10 %的苯过量基于苯和硝酸的摩尔比例计。理论上，1摩尔的硝酸与1摩尔的苯反应生成1摩尔的硝基苯。

[0020] 上文所述的用ppm表示的氧化剂(c.2)的浓度基于纯氧化剂计，在例如硝酸(c.2.1)的情况中基于假设的纯的HNO₃而非基于水溶液计。有必要的话还可原位产生氧化

剂(c.2);例如通过向含硫酸的相(c.1)添加亚硝酸钠(形成亚硝酸(c.2.2))。在这些情况中,用ppm表示的氧化剂(c.2)的浓度也基于纯氧化剂计,也就是在所述的实例中基于假设纯的 HNO_2 计。

[0021] 下文详细说明本发明的各步骤。在此,不同的实施方式可彼此任意组合,只要本领域技术人员从上下文中没有明确得到相反指示。

[0022] 原则上,可根据所有现有技术已知的绝热硝化方法实施步骤a)。为了实施根据本发明的方法的该步骤,优选使用管式反应器,在其中多个分散元件沿反应器的长度分散布置,所述分散元件确保了苯、硝酸和硫酸的充分分散和混合。这类反应器,以及可使用的分散元件的形式例如描述在EP 0 708 076 B1 (图2)和EP 1 291 078 A2 (图1)中。优选地,在一个工艺过程中实施步骤a),如其被描述在DE 10 2008 048 713 A1中,尤其第[0024]段。在此优选的是,首先将硝酸(a.3),随后将苯(a.1)计量添加到硫酸(a.2)。在硝化反应器的入口处将硝酸添加到循环硫酸中和将苯添加到硝化酸混合物中之间的暂停时间为数秒。

[0023] 在步骤b)中的相分离同样根据现有技术中本身已知的方法在本领域技术人员已知的分离容器中进行。水相(b.1)除了包含无机杂质外,主要包含(由于形成的反应水和由于所使用的硝酸夹带进反应的水)稀释的硫酸,有机相(b.2)除了包含过量的苯和有机杂质外,主要包含硝基苯。

[0024] 原则上,步骤c)中的水相(b.1)的浓缩如由现有技术已知般进行。在减压蒸馏器(也称作闪蒸器)中,通过在减压范围内蒸发水来浓缩在水相中的硫酸。通过正确选择用混合酸绝热硝化苯的反应条件,用该放热反应的反应热如此实现含有硫酸的水相(b.1)的剧烈加热,以至于同时又能在闪蒸器中调节在与苯和硝酸反应前进入反应器空间内时的含有硫酸的水相的浓度和温度,即(c.1)的温度和浓度相当于(a.2)。这描述在EP 2 354 117 A1中,尤其第[0045]段。

[0025] 原则上如现有技术已知般进行在步骤d)中的有机相(b.2)的后处理。以下描述优选的工艺方式:

[0026] 通常还包含痕量酸的有机相(b.2)用水性洗液洗涤一次至两次,优选洗涤一次,随后通过相分离与酸性水相分离;在多次洗涤的情况中,每次洗涤(步骤d(i))后进行相分离。在该过程中,洗出粗制硝基苯(b.2)含有的残余酸;因此该工艺步骤也被称为酸洗。该步骤为现有技术充分已知和因此仅在这里简要概括。优选地,为了进行该酸洗,回收利用在运行期间产生的水性流。

[0027] 随后用碱的水溶液对如此获得的有机相进行一次至两次,优选一次碱洗洗涤,所述碱优选选自氢氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠,随后通过相分离将其与碱性洗液分离;在多次洗涤的情况中每次洗涤(步骤d(ii))后进行相分离。特别优选地,使用氢氧化钠水溶液作为水性碱溶液。该步骤为现有技术充分已知和因此仅在这里简要概括。如此调节所使用的氢氧化钠水溶液的pH值及其与有机相的质量比,使得酸性杂质(例如作为副产物形成的硝基酚和在步骤d(i)中没有完全去除的残余酸)在碱性洗涤中很大程度上至完全,优选完全中和。随后的对碱性废液的后处理可根据现有技术的方法,例如按照EP 1 593 654 A1和EP 1 132 347 A2进行。

[0028] 最后,用水对如此获得的有机相进行至少一次,优选两次至四次,特别优选两次至三次,非常特别优选两次的中性洗涤,随后通过相分离与水相分离;在多次洗涤的情况中每

次洗涤(步骤d(iii))后进行相分离。原则上这可根据所有在现有技术中常用的方法进行。这里优选使用完全脱盐水(VE-水),特别优选VE-水和蒸汽冷凝物(即水蒸气的冷凝物,其通过水与任意放热工艺步骤的热交换获得)的混合物和非常特别优选蒸汽冷凝物作为洗涤水。优选的是在最后的中性洗涤中使用电泳的方法(参见W0 2012/013678 A2)。

[0029] 最后,通过进一步的后处理去除洗涤过的硝基苯中的溶解的水、没有反应的苯和可能存在的有机杂质(步骤d(iv))。优选通过蒸馏进行该后处理,其中经由塔顶排出蒸汽水和苯以及可能存在的有机杂质。冷却蒸汽水并将其进料至分离罐中。水沉降在下层相中,将其分离。苯和低沸物位于上层相中,其作为回收苯(d.2)再次导入反应中。优选使用精馏塔作为蒸馏装置。蒸馏的塔底产物,任选在作为馏出物(即作为塔顶产物或侧流产物)得到硝基苯的进一步的蒸馏后,作为纯硝基苯(d.1)供料给进一步的应用(如苯胺的氢化)中。

[0030] 对于本发明重要的是,在浓缩的含硫酸的水相(c.1)(循环硫酸)与硝酸流(a.3)接触前至少1分钟,优选1分钟至10分钟,特别优选3分钟至7分钟时,向所述水相(c.1)添加一定量的氧化剂(c.2),由此调节氧化剂(c.2)的浓度为10 ppm至5,000 ppm,优选50 ppm至2,000 ppm和特别优选100 ppm至1,000 ppm,各基于返回至步骤a)中的浓缩的、含硫酸的水相(c.1)的总质量计。1分钟的最短时间段是重要的,因为在更短的硝酸在硫酸中的停留时间的情况中不再出现有利的效果(避免沉淀)。例如,氧化剂(c.2)直接在硝化反应前在硫酸循环泵的吸入侧加入是不足够的,因为在这种情况下,直至循环硫酸(c.1)进入到硝化反应器中的持续时间通常小于30秒。优选的氧化剂为硝酸(c.2.1)、亚硝酸(c.2.2)和/或亚硝酰磺酸(c.2.3)。

[0031] 在根据本发明的方法的一个优选的实施方式中,将循环硫酸(c.1)准备在硫酸储罐中用于其在步骤a)中的应用,并且在蒸发装置(所谓的“闪蒸器”)和硫酸储罐之间的输送硫酸的管道中添加氧化剂(c.2),优选硝酸(c.2.1),优选在剧烈混合下进行。

[0032] 如果根据本发明在将循环硫酸(c.1)返回至步骤a)中并用作(a.2)的组分之前,向循环硫酸(c.1)掺入氧化剂,则获得制备硝基苯的以下优点:

[0033] i) 在粗制硝基苯热交换器中和相分离装置中仅还出现痕量的黑色沉淀,由此极大改善了装置的可用性。

[0034] ii) 在通向粗制硝基苯罐的相分离装置的出口处仅还出现非常少量的结块。

[0035] iii) 降低维护成本(设备的清洁)。

[0036] iv) 没有产生排除残留物的燃烧成本。

[0037] 因此,该根据本发明的方法对于本领域技术人员而言不是显而易见的,因为他们必然认为,在闪蒸器的下游处理循环硫酸不会带来进一步的有利效果,因为在闪蒸器的出口范围内,在通向硫酸储罐的管道中和在硫酸储罐本身中并没有发现任何黑色沉淀。

实施例

[0038] 实施例1和实施例2:实验室规模的预试验

[0039] 实施例1:

[0040] 在150℃下,掺入了0.88 g硝基苯的来自绝热运行的硝基苯设备中的硫酸储罐的50 g循环硫酸溶液在封闭的玻璃瓶中在震摇下经不同时段的时间段退火。当人工试验结束后,各溶液通过具有0.6 μm孔径的玻璃纤维过滤器过滤。将包括沉淀的过滤器在55℃和100

mbar的压力下干燥21小时。称量留在过滤器上的黑色沉淀(参见表1)。

[0041] 表1:沉淀量对退火持续时间的依赖性

[0042]

时间段 [h]	0	12	30	52	76	102
沉淀 [g]	0	0.09	0.23	0.34	0.36	0.37

[0043] 如预期地,黑色沉淀的量随人工试验的持续时间而增加。对C(碳)、H(氢)、N(氮)和O(氧)的元素分析得出与实施例3的黑色沉淀的元素分析类似的结果(C: 56.3 %; H: 3.0 %; N: 4.3 %; O: 34.2 %; S: 2.0 %)。IR分析显示存在胺。与UV-检测和用频哪隐醇黄进行的化学检测结合的薄层色谱法表明磺酸的存在。与用N-(1-萘基)乙二胺二盐酸盐(Bratton-Marshall试剂)进行的重氮化相结合薄层色谱法确认了胺的存在。由薄层色谱法分离出的两种最大的未知物质可被分离并且由于它们在色谱中的化学位置根据与数据库的比较被确认为是氨基苯磺酸和4-氨基苯酚。很容易有这样的猜测,即上述沉淀可能对应为在由M. L. Crossley和C. B. Ogilvie在J. Am. Chem. Soc., 1917, 卷 39 [1], 第 117 - 122页中的文章“Researches on the action of sulfuric acid on certain nitrocarbocyclic compounds. I. The action of nitrobenzene”中所描述黑色沉淀。

[0044] 实施例2:

[0045] 如实施例 1下所述般进行试验。试验持续时间各为23小时。向溶液添加各种量的不同氧化剂。再次称量黑色沉淀的量。定性分析溶液的颜色和棕色的氮氧化物气体的形成。定量分析溶液中二硝基苯的形成(参见表 2)。

[0046] 表2:氧化剂的性质和量对沉淀量、NO_x的产生、溶液的颜色以及溶液的二硝基苯含量的影响

[0047]

氧化剂	比较: 不含 氧化剂	硝酸		亚硝酸 ^[a]		亚硝酸磺酸	
量 [ppm]	0	1,000	5,000	1,000	5,000	1,000	5,000
沉淀物 [g]	0.2	0.05	0.01	0.15	0.02	0.02	0.01
颜色	黑色	黑色	淡黄色	黑色	淡黄色	黑色	淡黄色
二硝基苯[ppm]	2	175	2530	没有测定	52	没有测定	10
氮氧化物	否	否	是	是	是	否	否

[0048] [a] 由亚硝酸钠原位制备。

[0049] 从中可看出,通过使用氧化剂极大减少黑色沉淀的形成。在硝酸用量增加的情况下和在亚硝酸的情况下形成棕色的氮氧化物气体。在作为氧化剂的硝酸的用量增加的情况下首先形成增加量的二硝基苯。沉淀的明显减少是一个优点,其远远弥补了产生氮氧化物气体以及形成二硝基苯的缺点。

[0050] 实施例3至7:在运行条件下,根据本发明的方法与现有技术的方法的对比

[0051] 制备硝基苯的一般条件

[0052] 向反应器中导入硫酸流,在其中首先计量添加硝酸流,随后计量添加合并的新鲜苯流和回收苯流。向硫酸添加硝酸和硝化溶液进入到反应器中之间的停留时间小于10秒。6%的回收苯作为过量苯进料。在绝热反应过程下硝酸与苯完全反应生成硝基苯之后,现将约

130℃热的反应产物导入相分离装置中,在其中所述反应产物分成有机相(=粗制硝基苯,除了硝基苯以外还包含苯)和水相(=废酸,除了硫酸以外还包含少量的硝基苯和苯)。主要包含硫酸的水相在蒸发器中通过骤降压力经受水的闪蒸并且通过这种方式浓缩。浓缩的硫酸临时储存在硫酸储罐中用于在硝化时再次使用。在相分离装置中分离后,粗制硝基苯在粗制硝基苯冷却器中冷却至约40℃至50℃并导入洗涤器中进行后处理。再次加热如此获得的尽可能去除了硝基酚和盐的纯化过的硝基苯,并在精馏塔中去除水和苯,其经由塔顶分离,由此在塔的底部获得干燥的纯硝基苯。将精馏塔的浓缩塔顶产物导入相分离装置中,在其中将塔顶产物分成有机相(包含苯)和水相。将苯临时储存在缓冲罐内,并且从那里作为回收苯(如上文已描述的)返回至反应器入口处用于反应。

[0053] 实施例3 (比较实施例)

[0054] 如在制备硝基苯的一般条件中所述般进行硝基苯的制备。在相分离装置中,悬浮的黑色固体颗粒聚积在相分离层中,并且在分离装置通往粗制硝基苯罐的出口处存在黑色的结块,所述结块必须每年两次从装置去除,以避免运行故障。在相分离装置出口处的用于冷却粗制硝基苯的热交换器必须1年打开10次,以去除黑色的沉淀,其阻碍粗制硝基苯的排出。

[0055] 表 3:黑色沉淀的分析:

[0056]

元素	C	H	N	O	S	Si	金属
量 ^[a] (%)	58.5	3.6	4.2	31.5	1.3	0.7	0.2

[0057] 表 4:在黑色沉淀中所检测到的金属:

[0058]

金属	Al	Cr	Cu	Fe	Pd	Pt	Ta	Ti
量 ^[a] (%)	0.010	0.029	0.006	0.011	0.059	0.063	0.007	0.008

[0059] [a] 重量比例,基于黑色沉淀的质量计。

[0060] 通过元素分析来确定C(碳)、H(氢)、N(氮)和O(氧)。通过x射线荧光确定Si(硅)、S(硫)和金属。

[0061] 实施例4 (比较实施例)

[0062] 通过以下附加的措施如制备硝基苯的一般条件中所描述般进行硝基苯的制备:

[0063] 在硫酸循环泵的吸入侧添加500 ppm的硝酸,以钝化泵。如此处理的硫酸具有至反应入口处约3秒的停留时间。在硫酸泵和反应入口处之间,首先将硝酸计量加入到硫酸流中,然后直接在反应器的入口处向硫酸流中计量加入苯。与实施例1中描述的完全一样地展现出黑色沉淀的问题。分析显示出在测量精确范围内与实施例1中一样的化学组成。

[0064] 实施例5 (根据本发明)

[0065] 如在制备硝基苯的一般条件中所述般进行硝基苯的制备,不同之处在于下述补充措施:

[0066] 向硫酸储罐中如此连续引入硝酸(c.2.1),以设定硝酸的计算质量比例为1,000 ppm,基于硫酸和硝酸的总质量计。经如此处理的硫酸(c.1)具有约5分钟的直至进入硝化反应(步骤a))中的停留时间。通过在相分离装置中的观察玻璃仅观察到痕量的黑色沉淀。在相分离装置的出口处的用于粗制硝基苯冷却的热交换器一年仅需打开一次,以去除阻碍粗

制硝基苯的排出的黑色的沉淀。

[0067] 实施例6 (根据本发明)

[0068] 如在制备硝基苯的一般条件中所述般进行硝基苯的制备,不同之处在于下述补充措施:

[0069] 向硫酸储罐中如此连续引入硝酸(c.2.1),以设定硝酸的计算质量比例为200 ppm,基于硫酸和硝酸的总质量计。经如此处理的硫酸(c.1)具有约5分钟的直至进入硝化反应(步骤a))中的停留时间。通过在相分离装置中的观察玻璃仅观察到痕量的黑色沉淀。在相分离装置的出口处的用于粗制硝基苯冷却的热交换器一年仅需打开一次,以去除阻碍粗制硝基苯的排出的黑色的沉淀。

[0070] 实施例7 (根据本发明)

[0071] 如在制备硝基苯的一般条件中所述般进行硝基苯的制备,不同之处在于下述补充措施:

[0072] 向硫酸储罐中连续引入亚硝酰磺酸(c.2.3),以设定亚硝酰磺酸的计算质量比例为40 ppm,基于硫酸和硝酸的总质量计。通过在相分离装置中的观察玻璃仅观察到痕量的黑色沉淀。在相分离装置的出口处的用于粗制硝基苯冷却的热交换器一年仅需打开一次,以去除阻碍粗制硝基苯的排出的黑色的沉淀。