

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77126

(P2010-77126A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.

C O 7 C 201/08

(2006.01)

C O 7 C 205/06

(2006.01)

F I

C O 7 C 201/08

C O 7 C 205/06

テーマコード (参考)

4 H 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L 外国語出願 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2009-215596 (P2009-215596)
 (22) 出願日 平成21年9月17日 (2009.9.17)
 (31) 優先権主張番号 10 2008 048 713.9
 (32) 優先日 平成20年9月24日 (2008.9.24)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 504213548
 バイエル マテリアルサイエンス アクチ
 エンゲゼルシャフト
 Bayer Material Science AG
 ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン
 (番地なし)
 D-51368 Leverkusen,
 Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニトロベンゼンの連続製造法

(57) 【要約】

【課題】ニトロベンゼンの連続製造法。

【解決手段】ベンゼンを少なくとも3.0質量%の硝酸及び少なくとも67.0質量%の硫酸を含有する混酸で反応空間中でニトロ化することを含んでなり、前記反応空間中で前記反応の開始温度が100.0を上回るが、しかし102.0を下回り、加えて、前記ベンゼン及び前記混酸が数回互いに分散されることを必要とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニトロベンゼンを連続的に製造するにあたり、

(1) ベンゼンを混酸で、前記ベンゼン及び前記混酸が互いに数回分散される反応空間中でニトロ化することを含んでなり、

以下：

- a) 前記混酸が、前記混酸 100 質量%を基準として硝酸少なくとも 3.0 質量%を含有し、かつ前記混酸の 100 質量%を基準として硫酸少なくとも 67.0 質量%を含有し；
- b) 前記反応の開始温度が、100.0 を上回るが、しかし 102.0 未満であり；
- c) 第一の分散後に得られた、前記混酸及び前記ベンゼンの乳濁液を、硝酸転化率が 60 %になる前に少なくとも 4 回再分散させ；

10

かつ

- d) 使用される前記硝酸の少なくとも 60 %が、第一の分散後の前記反応空間の最初の 1/3 体積%以内で変換される

ことを特徴とする、ニトロベンゼンの連続製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本特許出願は、2008年9月24日に提出された独国特許出願番号102008048713.9の35 U.S.C. § 119 (a)-(d)に基づく優先権を請求するものである。

20

【背景技術】

【0002】

本発明は、ニトロベンゼンの連続製造法に関する。この方法は、ベンゼンを、少なくとも 3.0 質量%の硝酸及び少なくとも 67.0 質量%の硫酸を含有する混酸(nitrating acid)で反応空間中でニトロ化することからなり、前記反応空間中で前記反応の開始温度は、100.0 を上回るが、しかし 102.0 を下回る。加えて、前記方法は、前記ベンゼン及び前記混酸が数回(several times)互いに分散されることを必要とする。

【0003】

本発明は、ベンゼンの硫酸及び硝酸の混合物(混酸)での断熱ニトロ化の概念に本質的に対応する、ニトロベンゼンの連続製造法に関する。そのような方法は、米国特許第2,256,999号明細書に開示されており、かつこの断熱ニトロ化の現在の実施態様は目下、例えば、欧州特許(EP-B1)第0 436 443号明細書、欧州特許(EP-B1)第0 771 783号明細書及び米国特許第6,562,247号明細書に記載されている。前記の断熱反応様式での方法は特に、加熱エネルギーフラックス又は冷却エネルギーフラックスが、前記反応体積の外部表面から技術的措置によって流出しないことによって特徴付けられる。

30

【0004】

前記の断熱法の共通した特徴は、出発物質、すなわちベンゼン及び硝酸が、大過剰量の硫酸中で反応されることにある。前記硫酸はついで、放出された反応熱及び前記反応において形成された水を吸収する。

【0005】

40

前記反応を実施するために、硝酸及び硫酸は一般的に混合されるか又は分散されて、いわゆる混酸が形成され、かつベンゼンは、この混酸中へ計量供給されかつ前記硝酸と反応して、実質的に水及びニトロベンゼンが形成される。ベンゼンは、硝酸の量を基準として少なくとも化学量論的に必要とされる量で、しかし好ましくは化学量論により必要とされるベンゼンの量に対して 2 ~ 10 %の過剰量で、使用される。

【0006】

ベンゼン及び硝酸が反応される反応空間は、攪拌タンク、ループ型反応器又は直列又は並列に接続された 1 つ又はそれ以上の管形反応器の配置からなっていてよい。前記管形反応器は、円筒形の又は円錐形の設計のものであってよい。前記管形反応器を逆混合なしで操作することは有利であり、そして前記管形反応器内部の流量の規模は、栓流挙動が前記

50

反応器全体に亘って達成されるように選択される。

【0007】

前記反応空間の寸法は一般的に、実質的に硝酸不含の反応混合物が、反応物がその反応空間を流れた後に得られるような寸法である。前記反応空間中での前記反応の過程を記載するために、後者の反応空間を、ベンゼン及び混酸の乳濁液が分散により最初に製造され、かつ前記反応が開始し、かつ前記反応物が場合により数回再分散される開始帯域(start zone)と、前記反応が前記硝酸のほぼ完全な転化に進行する隣接した終了帯域(end zone)とにさらに分割することは、概念的に有用である。この方法において、前記開始帯域は物理的に、ベンゼン及び混酸の第一の分散を開始する。そしてまた、所望の場合には、この帯域を幾つかの帯域へさらに分割することが概念的に可能である。ニトロ化装置中での物理的及び化学的なプロセスは、欧州特許(EP-B1)第0 708 076号明細書に詳細に記載されている。

10

【0008】

前記ニトロ化反応器の終了帯域の下流で、前記反応混合物は一般的に相分離装置中へ供給され、そこで二相が形成される；その際に第一の相は、粗ニトロベンゼンであり、かつ第二の相は、水と硫酸とから実質的になる廃酸である。同時に、ガス - 実質的に窒素酸化物、水蒸気及びベンゼン蒸気 - は、前記相分離装置中で前記液相から放出される。これらのガスは一般的に廃ガス系中へ供給される。

【0009】

前記相分離装置中で得られた廃酸は通常、フラッシュ蒸発器中へ供給され、そこで水は蒸発される、それというのも前記廃酸は真空中へ放出されるからであり、それにより前記廃酸は冷却され、かつ濃縮される。ベンゼンの混酸での断熱ニトロ化様式は、前記発熱反応熱がある箇所で前記廃酸を加熱するのに利用されるという利点を有し、その箇所では前記フラッシュ蒸発器中の濃度及び温度は同時に、硝酸及びベンゼンを混合する前の前記硫酸のそれらに調節されることができる。

20

【0010】

不純物のために、前記相分離装置中で得られたニトロベンゼン（いわゆる粗ニトロベンゼン）は依然として硫酸、水及びベンゼン並びにニトロフェノール類及びジニトロベンゼンを含むし、これらは、適した後処理プロセス、例えば洗浄及び蒸留段階により分離される。この後処理の考えられる1つの実施態様は、例えば、欧州特許出願公開(EP-A1)第1 8 16 117号明細書に記載されている。

30

【0011】

芳香族炭化水素の断熱ニトロ化の特徴は第一に、前記反応混合物の温度が、前記反応の進行、すなわち硝酸転化率と比例して増加することである。第二に、このことは、前記反応の開始前の混合された出発物質の温度（以下に開始温度(start temperature)と記載される）と、少なくとも99%の硝酸転化後の前記反応混合物の温度（以下に反応終了温度(reaction end temperature)と記載される）との差を生じさせる。当業者は、一般的に、ここで開始温度と記載される変数が、前記ベンゼンが前記混酸中へ計量供給された直後に、すなわち第一の分散前に、有利に測定されることができ、かつここで反応終了温度と記載される変数が、前記相分離装置の入口において測定されることができることを知っている。開始温度と反応終了温度との差は、ニトロ化されるべき炭化水素のタイプ及び前記芳香族炭化水素及び前記混酸の使用された体積割合に依存している。芳香族炭化水素対混酸の高い体積比（相比(phase ratio)とも呼ばれる）は、大きな温度差を与え、かつ大量の芳香族炭化水素が単位時間あたりに変換されるという利点を有する。

40

【0012】

ベンゼンのニトロ化の場合のような工業的な実地において、反応終了温度は、安全基準により約135～145に限定され、その際に、前記生成物の熱分解及び生成物混合物の蒸気圧、ひいては前記廃ガスの温度及び量のような因子によって決定的な役割が決定される。規定されたこの上限を鑑みて、予め、できるだけ低い開始温度を選択することが自明であるように思われた、それというのも、このことが、工業的規模で適用可能な反応終

50

了温度に対する差を増加させ、かつ高い空時収率を達成することが可能になるからである。

【 0 0 1 3 】

芳香族炭化水素のニトロ化のための断熱プロセスの品質を記載するための最も重要な基準は、最終生成物中の、前記芳香族炭化水素又はニトロ芳香族化合物の多重ニトロ化又は酸化により形成される望ましくない反応副生物の含量である。ベンゼンのニトロ化の場合に、議論は常に、ジニトロベンゼン及びニトロフェノール類、殊に、特に爆発性と分類されるトリニトロフェノール（ピクリン酸）の含量に集中する。

【 0 0 1 4 】

特に高い選択率を有するニトロベンゼンを得るために、使用されるべき混酸の性質は、詳細に決定されており（例えば、欧州特許(EP-B1)第0 373 966号明細書、欧州特許(EP-B1)第0 436 443号明細書及び欧州特許(EP-B1)第0 771 783号明細書参照）、かつ多数の示唆は、どのようにベンゼンと混酸との最初の混合及び繰り返しの混合（再分散）が実施されることができるかについて提唱されていた（欧州特許(EP-B1)第0 373 966号明細書、欧州特許(EP-B1)第0 489 211号明細書、欧州特許(EP-B1)第0 771 783号明細書、欧州特許(EP-B1)第0 779 270号明細書、欧州特許出願公開(EP-A2)第1 291 078号明細書及び米国特許第6,562,247号明細書参照）。副生物の含量が前記終了温度の規模により決定され（欧州特許(EP-B1)第0 436 443号明細書、15欄、22-25行参照）、かつ高い初期転化率が高い選択率にとって有利であり、かつこれが前記反応の開始時に行われる相互混合（intermixing）が最適である場合に達成されることも指摘されている（欧州特許(EP-B1)第0 771 783号明細書、段落0014）。欧州特許(EP-B1)第0 771 783号明細書において、必要とされる相互混合は、回転推進ジェットを用いて達成される。例えば、欧州特許(EP-B1)第0 489 211号明細書及び欧州特許(EP-B1)第0 436 443号明細書に記載されているような、分散エレメントの使用は、欧州特許(EP-B1)第0 771 783号明細書において適していないとみなされる（段落0012～0015参照）。

【 0 0 1 5 】

引用された全ての方法は、ベンゼンの混酸でのニトロ化によりニトロベンゼンを製造することが可能であり、その際に断熱操作様式は、前記硫酸を前記反応熱で加熱するために使用され、かつそれにより前記反応熱を、前記廃酸を濃縮するのに使用することができる。記載された全ての方法は、副生物の低い含量を有する、すなわちジニトロベンゼン 1 0 0 ～ 3 0 0 ppm及びニトロフェノール類 1 5 0 0 ～ 2 5 0 0 ppmのみを含有する粗ニトロベンゼンを製造することができ、その際に、ピクリン酸がニトロフェノール類 1 0 ～ 5 0 % を構成しうる。

【 0 0 1 6 】

さらに、これにも関わらず、粗ニトロベンゼンの純度は、工業生産にとって決定的に重要である。しかしながら、ニトロ芳香族化合物について、特に芳香族アミン及び芳香族イソシアナートの製造についての増加している需要の背景に対して、すなわち大量のこれらの化合物を、最大限コンパクトな反応装置中で製造する可能性を提供するというさらなる課題が存在する。

【 0 0 1 7 】

多数の技術水準は、提案された混合装置及び反応器の寸法を殆ど検討していない。しかしながら、欧州特許(EP-B1)第0 779 270号明細書のみが、実験室用反応器についての具体的な数値データを与える。

【 0 0 1 8 】

製造されることができると、前記反応装置のサイズとの比を記載するための1つのパラメーターは、空時収率である。これは、単位時間及び前記反応装置の体積あたりのターゲット化合物の生産可能な量の商として計算される。ベンゼンのニトロ化の当該の場合において、前記空時収率は、1時間あたりのニトロベンゼン生産〔単位：メートル法トン〕及び前記反応空間の体積の商として有用に計算され、その際に後者は、ベンゼン及び混酸の第一の分散を開始し、かつ前記反応が少なくとも99%完了まで進行する範囲内の空間

として定義される。前記反応空間内部の前記反応混合物（芳香族化合物及び混酸からなる）の滞留時間は、反応時間(reaction time)である。

【0019】

空時収率 $[t/m^3h] = \text{製造される量} [t/h] / \text{反応空間} [m^3]$

高い空時収率は、方法の工業的な適用にとって有利である、それというのも、生産能力に対する少ない量の投資により特徴付けられるコンパクトな反応装置を建設することを可能にするからである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

10

【特許文献1】米国特許第2,256,999号明細書

【特許文献2】欧州特許(EP-B1)第0 436 443号明細書

【特許文献3】欧州特許(EP-B1)第0 771 783号明細書

【特許文献4】米国特許第6,562,247号明細書

【特許文献5】欧州特許出願公開(EP-A1)第1 816 117号明細書

【特許文献6】欧州特許(EP-B1)第0 373 966号明細書

【特許文献7】欧州特許(EP-B1)第0 489 211号明細書（対応：米国特許第4,994,242号明細書）

【特許文献8】欧州特許(EP-B1)第0 779 270号明細書

【特許文献9】欧州特許出願公開(EP-A2)第1 291 078号明細書（対応：米国特許出願公開第20030055300号明細書）

20

【特許文献10】欧州特許(EP-B1)第0 708 076号明細書（対応：米国特許第 5,616,818号明細書）

【非特許文献】

【0021】

【非特許文献1】"Recent advances in the technology of mononitrobenzene manufacture" (Guenkel, A.A.; Maloney, T.W., ACS Symposium Series, 623, Nitration (1996): 223-233)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0022】

したがって、本発明の目的は、一方では高い空時収率を与え、かつ他方では必要とされる生成物品質を保証し続ける方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0023】

意外なことに、前記反応を促進する全ての因子、すなわち前記混酸の組成、開始温度及び相互混合の品質が、前記反応の開始時に、前記反応空間の多くとも13体積%を構成する開始帯域において、使用される硝酸の少なくとも60%がベンゼンと反応してニトロベンゼンを形成するようにして、調整される場合にのみ、生成物品質を維持すると同時に前記空時収率が有意に増加されることができると見出された。

40

【0024】

前記空時収率を増加させるために、技術水準は、工業的規模で適用可能な反応終了温度に対するより大きな差を得るために、相比を増加させること及び開始温度を低下させることを提供する。しかしながら、これらの手段がニトロベンゼンについての空時収率を増加させる一方で、また必要とされる生成物品質及び必要とされるプロセス制御を維持することができないことが、意外なことに見出された。

【0025】

生成物品質を維持すると同時に $5 t/m^3h$ を上回る空時収率を達成するためには、技術水準による方法と比較される2つの本質的な手段に頼ることが必要である：

1．開始温度を上昇させる。これは必然的に、より高い反応終了温度を含意する；しか

50

しながら、ここで記載される手段の組合せを適用する場合に、これは、欧州特許(EP-B1)第0 436 443号明細書に記載される効果、すなわち副生物の含量の増加への取るに足りない寄与のみをする。

【0026】

2. 反応混合物は、ベンゼンが計量供給された直後に短い間隔で数回再分散されなければならない。分散頻度が $1/5\text{ s}^{-1}$ の好ましい値を超える場合、すなわち2つの(再)分散の間の平均して、好ましくは5秒を上回る期間(滞留時間に相当)である場合に、 $5\text{ t/m}^3\text{h}$ を上回って空時収率を増加させることは、生成物品質を損なうことをまねく。

【0027】

意外なことに、上記の双方の手段を適用することにより、開始温度を単独で上昇させること(比較例1)も、分散頻度を単独で増加させること(比較例2)も、 $5.1\text{ t/m}^3\text{h}$ の空時収率を有するニトロベンゼンの製造を保証することを可能にしないことが見出された。双方の場合に、重要なプロセスパラメーター、例えば廃ガス温度及び硝酸転化率の値は、前記極限值を上回るか又は下回る。双方の手段が、本発明による基準、換言すればすなわち前記反応空間の多くとも13体積%を構成する開始帯域における少なくとも60%の硝酸転化率を満足するように組み合わせられる場合にのみ、ニトロベンゼンが、 $5\text{ t/m}^3\text{h}$ を上回る空時収率で製造されることができる。(本発明による例1参照)。前記混酸の組成が追加的に最適化される場合に、前記空時収率は、 $5\text{ t/m}^3\text{h}$ を十分上回って増加されることもできる。(本発明による例2参照)。

【0028】

本発明は、ニトロベンゼンを連続的に製造するにあたり、
(1) ベンゼンを混酸で、ベンゼン及び前記混酸が互いに数回分散される反応空間中でニトロ化することを含んでなり、

以下のことにより特徴付けられる方法に関する：

a) 使用される混酸が、硝酸少なくとも3.0質量%及び硫酸少なくとも67.0質量%、好ましくは硝酸3.0～5.0質量%及び硫酸67.0質量%～75.0質量%を含有し、ここで、質量はそれぞれ、前記混酸の100質量%を基準とする；

b) 前記反応の開始温度が、100.0℃を上回るがしかし102.0℃を下回り、好ましくは少なくとも100.2℃及び好ましくは101.5℃又はそれ未満であり；

c) 第一の分散後に得られた混酸及びベンゼンの乳濁液は、硝酸転化率が60%になる前に、少なくとも4回、好ましくは4～8回、再分散され、

かつ

d) 使用される硝酸の少なくとも60%が、第一の分散後に前記反応空間の最初の13体積%以内で、好ましくは最初の1～13体積%以内で、及びより好ましくは最初の5～13体積%以内で変換される。

【0029】

本発明による方法は、毎時反応空間 1 m^3 あたりニトロベンゼン少なくとも5tの空時収率を達成するのを可能にする。本発明による方法の好ましい一実施態様において、 $5\text{ t/m}^3\text{h}$ を超えるニトロベンゼンの空時収率は、分散エレメントを備えた管形反応器中でのベンゼンのニトロ化について達成される。この好ましい実施態様は、次の追加の手段により特徴付けられる：

1) 使用される混酸は、3.0質量%を上回る硝酸及び67.0質量%を上回る硫酸を含有し、ここで、質量%はそれぞれ、前記混酸の100質量%を基準とする；

かつ

2) ニトロ化反応器は、断熱に、すなわちその外部表面上に加熱エネルギーフラックス又は冷却エネルギーフラックスを発生させるための技術的措置を用いずに、操作される。

【0030】

良好な相互混合は、前記反応にとって有利であり、こうして、長さ全体に分布される幾つかの分散エレメントを有する管形反応器を使用することが好ましい。これらの分散エレメントは、ベンゼン、硝酸及び硫酸、及び水の緊密な相互混合及び再分散を保証する。

【 0 0 3 1 】

本方法に適した反応器及び本明細書において使用されることが分散エレメントの形状は、例えば、欧州特許(EP-B1)第0 489 211号明細書、欧州特許(EP-B1)第0 708 076号明細書及び欧州特許出願公開(EP-A2)第1 291 078号明細書に記載されており、これらはそれぞれ米国特許第4,994,242号明細書、米国特許第 5,616,818号明細書及び米国特許出願公開第20030055300号明細書に相当すると思われ、それらの開示はそれにより参照により取り入れられ、又は論文"Recent advances in the technology of mononitrobenzene manufacture" (Guenkel, A.A.; Maloney, T.W., ACS Symposium Series, 623, Nitration (1996): 223-233)に記載されている。Guenkel及びMaloneyは、9つの分散エレメントがその長さ全体に一様に分布しており、かつ幾つかの穴あきハーフシェルからなる管形反応器を提示する。

10

【 0 0 3 2 】

米国特許出願公開第20030055300号明細書に相当すると思われる欧州特許出願公開(EP-A2)第1 291 078号明細書には、0 . 5 ~ 4 barの圧力損失をそれぞれ生じさせ、かつ1 t/hの質量流束につき10 ~ 25の開口部をそれぞれ有する3 ~ 11個のタンタル分散エレメントを有する管形反応器が記載されている。前記開口部は、スロット、ホール又は穿孔であってよい。本発明による方法において、これらのパラメーターは、相合体(phase coalescence)を回避しかつ前記酸相中の有機液滴の直径を小さく維持するために実施されることもできる。この場合に、前記分散エレメントは、平均液滴直径が好ましくは200 µmより小さく、及びより好ましくは120 µmより小さいようにして設計される。

20

【 0 0 3 3 】

本発明による方法の好ましい選択的な実施態様は、次の追加の手段により特徴付けられる：

1) 使用される混酸は、3 . 0質量%を上回る硝酸及び67 . 0質量%を上回る硫酸を含有し、ここで、質量%はそれぞれ、前記混酸の100質量%を基準とする；

及び

2) 前記ニトロ化の間に、好ましくは第一の分散後に前記反応空間の最初の13体積%の領域において及びより好ましくは最初の20体積%以内で、生成された反応熱の一部は、冷却により放散される。

30

【 0 0 3 4 】

このことは、前記反応熱の一部を放散させる効果を有し、それにより反応終了温度を低下させる。反応終了温度が技術的に許容しうる極限值に戻るまで、前記空時収率は、外部反応器冷却を用いてさらに増加されることができる。

【 0 0 3 5 】

必要とされる反応器冷却は、空気冷却により、熱交換装置により、又は、より好ましくは、熱伝達媒体を用いるジャケット冷却により、行われることができる。前記反応熱は、前記反応器の領域において好ましくは放散され、その領域において前記反応、すなわち熱の発生が、主として起こる。本発明による方法において、この領域は、前記開始帯域及び直接隣接した反応空間であり、すなわち冷却は、好ましくは第一の分散後の前記反応空間の最初の20体積%の領域において及びより好ましくは最初の15体積%以内で実施される。

40

【 0 0 3 6 】

外部冷却は、特定の範囲のみで好ましくは使用される、それというのも、本発明にとって、硝酸転化率が開始帯域の終了時に少なくとも60%であることが重要であるからである。したがって、冷却が、第一の分散後の前記反応空間の最初の20体積%の領域においてのみ及びより好ましくは最初の15体積%以内でのみ実施されることが好ましく、その際に、この冷却は、前記反応空間の最初の20体積%又は15体積%の全領域に亘って延在することが可能である。しかしながら、前記領域の一部分に亘ってのみ、例えば、前記反応空間の0 ~ 13体積%の領域に亘って又は2 ~ 13体積%の領域に亘ってのみ延在することも可能である。

50

【 0 0 3 7 】

反応終了温度が 1 / 2 だけ低下した後に、前記空時収率が、反応終了温度が冷却を使用せずにその値に戻るまで、0 . 1 t/m³h だけ増加されることが基礎的な実験において示されている（比較例 5 参照）。この基礎的な実験は、原則的には、外部冷却の使用が、生成物品質に不利な影響を及ぼすことなく前記空時収率を増加させることを可能にすることを示す。

【 0 0 3 8 】

本発明の代表例である例 6 において、この観察は、3 . 0 質量 % を上回る硝酸及び 6 7 . 0 質量 % を上回る硫酸を含有する混酸を使用した実験に理論的に適用された。効率的な冷却を含めることにより、6 t/m³h の空時収率を達成することすら可能である。

10

【 0 0 3 9 】

次の実施例はさらに、本発明の方法の詳細を説明する。前記の開示に記載されている発明は、これらの例により精神又は範囲において限定されるものではない。当業者は、次の手順の条件の公知の変更が使用されることができるとを容易に理解する。他に注記されていない限り、全ての温度は、 $^{\circ}\text{C}$ であり、かつ全てのパーセントは質量 % である。

【 実施例 】

【 0 0 4 0 】

1 . 比較例 1、開始温度が上昇した：

7 % 化学量論的過剰量のベンゼンを、硝酸 3 . 1 %、硫酸 6 7 . 2 % 及び水 2 9 . 7 % からなる混酸中へ計量供給した。ベンゼンの量を、前記反応空間を基準として 5 . 1 t/m³h の空時収率を得るように選択した。得られた混合物を、1 0 1 . 4 $^{\circ}\text{C}$ の開始温度で反応器中へ導入し、前記反応器中で前記硝酸の 9 9 . 2 5 % が反応された。3 回のみの再分散を、第一の分散後の前記反応空間の最初の 1 3 体積 % 以内にタンタルバッフルを用いて行った。前記反応空間の 1 0 . 9 % 後に測定された温度は 1 1 6 . 6 $^{\circ}\text{C}$ であった。1 5 . 2 $^{\circ}\text{C}$ の温度差は、1 3 2 . 3 $^{\circ}\text{C}$ の反応終了温度について観察された温度上昇の 4 9 . 2 % に相当した。

20

【 0 0 4 1 】

前記温度上昇及び硝酸転化率は互いに比例しており、こうして前記反応空間の 1 0 . 9 % 後の硝酸転化率は 4 9 . 2 % でもあった。前記反応混合物が前記反応器を通過した後に、前記反応混合物を相分離装置中へ供給し、そこで廃ガスは 6 6 . 8 $^{\circ}\text{C}$ の温度で放出された。この温度は、高い NO_x 含量が安全性及び前記環境の観点から延長された期間に亘って許容不可能にする廃ガスの量に相当する。永久的な操作及びさらに汚染の増加は、この量の廃ガスについては推奨されない。

30

【 0 0 4 2 】

2 . 比較例 2、増加された分散を有する改善された反応器を用いる：

使用された装置は、例 1 において使用されたのと同じであるが、但し、4 回の再分散を、第一の分散後の前記反応空間の最初の 1 3 体積 % 以内でタンタルバッフルを用いて行った。5 番目の分散エレメントを組み込むために、前記反応器は、前記終了帯域の終了時で前記反応器体積の 2 . 5 体積 % だけ短くなり、かつ開始帯域の開始時で反応器体積の 2 . 5 体積 % だけ長くなっており、全ての反応器体積は同じままであった。

40

【 0 0 4 3 】

ベンゼンを混酸と、比較例 1 と同じようにして反応させた。比較例 1 とは異なり、開始温度は 1 0 0 . 0 $^{\circ}\text{C}$ に過ぎなかった。前記反応空間の 1 3 . 4 体積 % 後に、前記反応混合物の温度は 1 1 8 . 3 $^{\circ}\text{C}$ であった。1 8 . 3 $^{\circ}\text{C}$ の温度差は、1 3 1 . 3 $^{\circ}\text{C}$ の反応終了温度について観察された温度上昇の 5 8 . 5 % に相当した。開始帯域の下流（すなわちこの場合に、第一の分散後の前記反応空間の最初の 1 3 体積 % 後）の硝酸転化率は、5 8 . 5 % であり、かつ全反応器の下流の転化率は 9 9 . 0 7 % に過ぎなかった。前記反応混合物が前記反応器を通過した後に、前記反応混合物を相分離装置中へ供給し、そこで廃ガスは 4 6 . 8 $^{\circ}\text{C}$ の温度で放出された。前記相分離装置を流出する硫酸をフラッシュ蒸発器中で濃縮し、そこで分離された凝縮物は依然として硝酸 0 . 0 6 質量 % を含有していた。これは

50

、使用される硝酸の 0 . 2 % であり、かつ硝酸の正当化できないほど高い損失を表す。

【 0 0 4 4 】

3 . 本発明による例 3 :

比較例 2 に記載された反応器を使用した。

【 0 0 4 5 】

ベンゼンを混酸と、比較例 1 及び 2 と同じようにして反応させた。品質を損なうことなく $5 \text{ t/m}^3\text{h}$ を超える空時収率を有するニトロベンゼンの製造を保証するために、101 . 4 の開始温度を例 3 において使用した。前記反応空間の 13 . 4 体積 % 後に、前記反応混合物の温度は 120 . 6 であつた。19 . 2 の温度差は、132 . 3 の反応終了温度について観察された温度上昇の 62 . 1 % に相当した。開始帯域における（すなわちこの場合に、第一の分散後の前記反応空間の最初の 13 体積 % 後の）硝酸転化率は、60 % を超えており；前記転化率は、前記開始帯域の下流で 62 . 1 % であり、かつ全反応器の下流で 99 . 38 % であつた。前記反応混合物が前記反応器を通過した後に、前記反応混合物を相分離装置中へ供給し、そこで廃ガスは 46 . 5 の温度で放出された。全てのプロセスパラメーターは、問題なく制御されることができる。

10

【 0 0 4 6 】

4 . 本発明による例 4 :

前記反応を、本発明の代表例でもある例 3 に前記されたのと同じ反応器中で実施した。この時間、しかしながら、ターゲット空時収率は $5 . 7 \text{ t/m}^3\text{h}$ であつた。これは、前記開始帯域の下流の硝酸転化率が 60 % を超えるように開始条件を調節することにより達成された。これは、硫酸濃度を 67 . 0 質量 % に、かつ開始温度を 100 . 2 に調節することにより行われた。前記反応空間の 13 . 4 体積 % 後に、前記反応混合物の温度は 122 . 0 であつた。21 . 8 の温度差は、135 . 3 の反応終了温度について観察された温度上昇の 62 . 1 % に相当した。開始帯域における（すなわちこの場合に、第一の分散後の前記反応空間の最初の 13 体積 % 後の）硝酸転化率は、60 % を超えており；前記転化率は、前記開始帯域の下流で 62 . 1 % であり、かつ全反応器の下流で 99 . 35 % であつた。前記反応混合物が前記反応器を通過した後に、前記反応混合物を相分離装置中へ供給し、そこで廃ガスは 65 . 5 の温度で放出された。全てのプロセスパラメーターは、問題なく制御されることができる。

20

【 0 0 4 7 】

分散、硫酸濃度及び開始温度の前記反応を促進する因子を好適に組み合わせることにより、本発明の代表例である例 3 及び 4 は、ベンゼン及び混酸の第一の分散後の前記反応空間の最初の 13 体積 % 以内で少なくとも 60 % の硝酸転化率の本発明による基準に適合し、かつこうして必要な品質のニトロベンゼンを $5 \text{ t/m}^3\text{h}$ を超える空時収率を有して製造することを可能にする。

30

【 0 0 4 8 】

第 1 表は、比較例 1 及び 2 及び本発明による例 3 及び 4 の分離装置中の粗ニトロベンゼン相の組成を、前記反応器に沿った温度及び廃ガス温度と共に示す。同じ反応器体積が 4 つ全ての例において使用されており、かつ使用される硫酸濃度は、表中に示されている。

【 0 0 4 9 】

40

【表 1】

第 1 表：5 t/m³h を上回る空時収率を得るための実験

	比較例 1	比較例 2	本発明に よる例 3	本発明によ る例 4
ニトロベンゼンの空時収率 (t/m ³ h)	5.1	5.1	5.1	5.7
開始帯域における分散の全数	4	5	5	5
混酸中の硫酸濃度(質量%)	67.20	67.05	67.10	67.00
混酸中の硝酸濃度(質量%)	3.1	3.2	3.2	3.5
開始温度(℃)	101.4	100.0	101.4	100.2
開始帯域の下流の温度(℃)	116.6	118.3	120.6	122.0
反応終了温度(℃)	132.3	131.9	132.3	135.3
開始帯域の下流の硝酸転化率 (%)	49.2	58.5	62.1	62.1
終了帯域の下流の硝酸転化率 (%)	99.25	99.07	99.38	99.35
廃ガス温度(℃)	66.8	46.8	46.5	65.5
全ニトロフェノール類(ppm)	2086	2100	2079	2127
ピクリン酸(ppm)	288	354	239	306
ジニトロベンゼン(ppm)	153	182	201	224
注	極限值に近い 廃ガス温度	低い硝酸 転化	問題なし	問題なし

【0050】

5. 比較例 5：外部反応器冷却が及ぼす影響：

前記反応を、本発明の代表例でもある例 3 及び 4 に前記されたのと同じ反応器中で実施した。7%化学量論的過剰量のベンゼンを、硝酸 2.3 質量%、硫酸 68.0 質量%及び水 29.7 質量%からなる混酸からなる混酸中へ計量供給する。ベンゼンの量を、前記反応容積を基準として 4.3 t/m³h のニトロベンゼンの空時収率を得るように選択した。得られた混合物を反応器中へ 99.8 の開始温度で導入した。前記反応空間の 13.4 体積%後に、前記反応混合物の温度は 113.6 であった。反応終了温度は 123.6 で

あった。

【 0 0 5 1 】

外部反応器冷却を目下適用し、その際に前記開始帯域の下流に、しかし第一の分散後の前記反応空間の最初の 15 体積 % 以内に位置していた。外部冷却を適用する効果は、反応終了温度を 0.5 だけ低下させて 123.1 にしたことであつた。前記負荷を、反応終了温度が外部冷却の使用の前のその値に戻るまで、徐々に増加させた。この温度は、4.4 t/m³h の空時収率で復帰された。第 2 表中の分析値により示されるように、同じ品質の粗ニトロベンゼンが目下、より高い空時収率にも関わらず同じ反応終了温度で得られた。

【 0 0 5 2 】

この基本的な実験が 5 t/m³h 未満の空時収率で実施された場合ですら、それにも関わらず、外部冷却の正しい位置決定及び測定される適用が、空時収率を生成物品質又は硝酸転化を損なうことなく増加されることができを示した。

【 0 0 5 3 】

6. 本発明による例 6 : 外部反応器冷却が及ぼす影響 (シミュレーション) :
比較例 5 におけるように、外部冷却する及び外部冷却しない反応を、互いに比較する。この例の基礎となるデータを計算した。

【 0 0 5 4 】

ベンゼンのニトロ化が例 2 に記載された通りの管形反応器中で、6.0 t/m³h の空時収率を有する本発明の基準に従い実施される場合に、7 % の化学量論的過剰量のベンゼンを、硝酸 3.7 質量 %、硫酸 67.0 質量 % 及び水 29.3 質量 % からなる混酸中へ導入する。101.5 の開始温度は、得られた混合物について採用される。反応エンタルピー及び前記反応混合物の組成は、137.3 の反応終了温度となる。前記反応空間の 13 体積 % 後の硝酸転化率は、67.0 % と計算されることができ。

【 0 0 5 5 】

137.3 の反応終了温度を有して、大量の廃ガスは、ニトロベンゼンの製造の間に予測されうるものであり、かつこのことは、追加の技術的措置を用いずには、永久的に受け入れることができない。

【 0 0 5 6 】

他方では、効率的な外部反応器冷却の使用は、反応終了温度を、例えば 3 だけ低下させることができる。前記冷却が、前記開始帯域の下流で、しかし第一の分散後の前記反応空間の最初の 15 体積 % 以内で行われる場合に、前記開始帯域における硝酸転化率は不変のままである。よって、前記外部冷却の正しい位置決定は、高い空時収率を有する製造を保証するが、しかしなお、前記開始帯域における高い硝酸転化率を可能にする。

【 0 0 5 7 】

第 2 表は、比較例 5 の分離装置中の粗ニトロベンゼン相の組成を、前記反応器に沿った温度と共に示す。‘開始帯域’という用語は (前もって例 1 ~ 4 において使用されたとおり) 再び、第一の分散後の前記反応空間の最初の 13 体積 % を表す。

【 0 0 5 8 】

10

20

30

【表 2】

第 2 表：外部反応器冷却をする及び外部反応器冷却しない実験

	比較例 5		本発明による例 6－シミュレーション	
	冷却なし	冷却あり	冷却なし	冷却あり
ニトロベンゼンの空時収率 (t/m ³ h)	4.3	4.4	6.0	
開始帯域中の分散の数	5		5	
混酸中の硫酸濃度(質量%)	68.0	68.0	67.0	
混酸中の硝酸濃度(質量%)	2.27	2.30	3.71	
開始温度(°C)	99.8		101.5	
開始帯域の下流の温度(°C)	113.6	114.1	125.5	125.5
反応終了温度(°C)	123.6	123.6	137.3	134.3
開始帯域の下流の硝酸転化率(%)	58.2	60.1	67.0	67.0
終了帯域の下流の硝酸転化率(%)	99.44	99.45	99.6	99.6
全ニトロフェノール類(ppm)	1915	1900	---	---
ピクリン酸(ppm)	195	191	---	---
ジニトロベンゼン(ppm)	140	138	---	---

【0059】

本発明は、説明の目的のために前記で詳細に記載されているけれども、そのような詳細が、専らその目的のためであり、かつ変更が、請求の範囲により限定されうるものを除き、当業者により本発明の精神及び範囲から逸脱することなくその中でなされることができることが理解されるべきである。

フロントページの続き

- (74)代理人 100110593
弁理士 杉本 博司
- (74)代理人 100112793
弁理士 高橋 佳大
- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 トーマス クナウフ
ドイツ連邦共和国 ドルマーゲン バルクハイマー シュトラーセ 8 9
- (72)発明者 アレクサンドレ ラケス
ドイツ連邦共和国 クレフェルト ウルメンシュトラーセ 2 1
- (72)発明者 ヴォルフガング ドーメン
ドイツ連邦共和国 デュイスブルク アードラーシュトラーセ 1 9
- (72)発明者 アンドレアス ラウシュ
ドイツ連邦共和国 ノイス フリングスシュトラーセ 2 0
- F ターム(参考) 4H006 AA02 AC51 BC10 BC31 BC40 BD20 BE02 BE03

【 外国語明細書 】

Title of invention

**CONTINUOUS PROCESS FOR THE
MANUFACTURE OF NITROBENZENE**

Detailed Explanation of the Invention

The present patent application claims the right of priority under 35 U.S.C. §119 (a)-(d) of German Patent Application No. 102008048713.9, filed September 24, 2008.

The invention relates to a continuous process for the manufacture of nitrobenzene. This process comprises the nitration of benzene with a nitrating acid that contains at least 3.0 wt.% of nitric acid and at least 67.0 wt.% of sulfuric acid, in a reaction space in which the start temperature of the reaction is above 100.0°C but below 102.0°C. In addition, the process requires that the benzene and the nitrating acid are dispersed in one another several times.

The present invention relates to a continuous process for the manufacture of nitrobenzene that essentially corresponds to the concept of the adiabatic nitration of benzene with a mixture of sulfuric and nitric acids (nitrating acid). Such a process was disclosed in U.S. Patent 2,256,999 and current embodiments of this adiabatic nitration are now described in, for example, EP 0 436 443 B1, EP 0 771 783 B1 and U.S. Patent 6,562,247. The processes with an adiabatic mode of reaction are particularly distinguished by the fact that heating or cooling energy fluxes do not flow over the outer surface of the reaction volume by means of technical measures.

A common feature of the adiabatic processes described above is that the starting materials, i.e. benzene and nitric acid, are reacted in a large excess of sulfuric acid. The sulfuric acid then takes up the evolved heat of reaction and the water formed in the reaction.

To carry out the reaction, nitric acid and sulfuric acid are generally mixed or dispersed to form so-called nitrating acid, and benzene is metered into this nitrating acid and reacts with the nitric acid to form substantially water and nitrobenzene. Benzene is used in at least the stoichiometric required amount, based on the amount of nitric acid, but preferably in a 2 to 10% excess, relative to the amount of benzene required by stoichiometry.

The reaction space in which benzene and nitric acid are reacted can consist of an arrangement of stirred tanks, a loop reactor or one or more tubular reactors connected in series or parallel. The tubular reactors can be of cylindrical or conical design. It is advantageous to operate the tubular reactors without back-mixing, so the magnitude of the flow rate inside the tubular reactor is chosen so that plug-flow behaviour is achieved over the whole of the reactor.

The dimensions of the reaction space are generally such that a reaction mixture substantially free of nitric acid is obtained after the reactants have flowed through it. To describe the course of the reaction in the reaction space, it is useful conceptually to subdivide the latter into a **start zone**, in which the emulsion of benzene and nitrating acid is first produced by dispersion and in which the reaction starts and the reactants are optionally redispersed several times, and an adjoining **end zone**, in which the reaction proceeds to almost complete conversion of the nitric acid. In this process, the start zone physically begins with the first dispersion of benzene and nitrating acid. It is again possible, if desired, conceptually to subdivide this zone into several zones. The physical and chemical processes in a nitration apparatus are described in detail in EP 0 708 076 B1.

Downstream of the end zone of the nitration reactor, the reaction mixture is generally fed into a phase separation apparatus, where two phases are formed; the first phase being crude nitrobenzene and the second phase waste acid which

consists substantially of water and sulfuric acid. At the same time, gases – substantially nitrogen oxides, water vapor and benzene vapor – are evolved from the liquid phase in the phase separation apparatus. These gases are generally fed into an exhaust gas system.

The waste acid obtained in the phase separation apparatus is conventionally fed into a flash evaporator, where water is evaporated as the waste acid is expanded into the vacuum, thereby cooling and concentrating the waste acid. The adiabatic mode of nitrating benzene with nitrating acid has the advantage that the heat of the exothermic reaction is utilized to heat the waste acid to the point where the concentration and temperature in the flash evaporator can simultaneously be adjusted to those of the sulfuric acid before the admixing of nitric acid and benzene.

By way of impurities, the nitrobenzene obtained in the phase separation apparatus (so-called crude nitrobenzene) still contains sulfuric acid, water and benzene, as well as nitrophenols and dinitrobenzene, which are separated off by suitable work-up processes, e.g. washing and distillation steps. One possible embodiment of this work-up is described in, for example, EP 1 816 117 A1.

Features of the adiabatic nitration of aromatic hydrocarbons are firstly that the temperature of the reaction mixture increases in proportion with the progress of the reaction, i.e. with the nitric acid conversion. Secondly, this creates a difference between the temperature of the mixed educts before the onset of the reaction (hereafter described as the **start temperature**) and the temperature of the reaction mixture after at least 99% nitric acid conversion (hereafter described as the **reaction end temperature**). Those skilled in the art are aware that, in general, the variable described here as the start temperature can advantageously be measured immediately after the benzene has been metered into the nitrating acid, i.e. before the first dispersion, and the variable described here as the reaction end

temperature can be measured in the inlet of the phase separation apparatus. The difference between the start temperature and reaction end temperature depends on the type of hydrocarbon being nitrated and on the volumetric proportions in which the aromatic hydrocarbon and the nitrating acid have been used. A high volumetric ratio of aromatic hydrocarbon to nitrating acid (also called the **phase ratio**) gives a large temperature difference and has the advantage that a large amount of aromatic hydrocarbon is converted per unit time.

In industrial practice, such as in the case of the nitration of benzene, the reaction end temperature is limited by safety criteria to approx. 135 to 145°C, with the decisive role being determined by factors such as the thermal decomposition of the products and the vapor pressure of the product mixture, and hence the temperature and quantity of the exhaust gas. In view of this prescribed upper limit, it has previously seemed obvious to choose the lowest possible start temperature because this increases the difference relative to the reaction end temperature applicable on the industrial scale, and it becomes possible to achieve high space-time yields.

The most important criterion for describing the quality of an adiabatic process for the nitration of aromatic hydrocarbons is the end product's content of undesirable reaction by-products formed by multiple nitration or oxidation of the aromatic hydrocarbon or the nitroaromatic. In the case of the nitration of benzene, discussion always centers on the content of dinitrobenzene and nitrophenols, especially trinitrophenol (picric acid), which is to be classified as particularly explosive.

In order to obtain nitrobenzene with particularly high selectivities, the nature of the nitrating acid to be used has been determined in detail (see, for example, EP 0 373 966 B1, EP 0 436 443 B1 and EP 0 771 783 B1), and numerous suggestions have been put forward as to how the first mixing and the repeat

mixing (redispersion) of benzene with the nitrating acid can be carried out (see EP 0 373 966 B1, EP 0 489 211 B1, EP 0 771 783 B1, EP 0 779 270 B1, EP 1 291 078 A2 and U.S. Patent 6,562,247). It has also been pointed out that the content of by-products is determined by the magnitude of the end temperature (cf. EP 0 436 443 B1, column 15, lines 22-25), that a high initial conversion is advantageous for a high selectivity, and that this is achieved when the intermixing effected at the beginning of the reaction is optimal (EP 0 771 783 B1, paragraph 0014). In EP 0 771 783 B1, the required intermixing is achieved by means of a rotating propulsive jet. The use of dispersing elements, as described in, for example, EP 0 489 211 B1 and EP 0 436 443 B1, is regarded in EP 0 771 783 B1 as unsuitable (see paragraphs 0012 to 0015).

All the cited processes are capable of producing nitrobenzene by the nitration of benzene with nitrating acid, an adiabatic mode of operation being used in order to heat the sulfuric acid with the heat of reaction and thereby be able to use the heat of reaction to concentrate the waste acid. All the processes described are capable of producing a crude nitrobenzene having a low content of by-products, i.e. containing only between 100 and 300 ppm of dinitrobenzene and between 1500 and 2500 ppm of nitrophenols, with it being possible for picric acid to make up 10 to 50% of the nitrophenols.

Furthermore, irrespective of this, the purity of the crude nitrobenzene is of decisive importance for industrial production. However, against the background of the increasing demand for nitroaromatics, especially for the manufacture of aromatic amines and aromatic isocyanates, there is another objective, namely to provide the possibility of manufacturing large amounts of these compounds in reaction equipment of maximum compactness.

The extensive state of the art scarcely goes into the dimensions of the proposed mixing equipment and reactors. Only EP 0 779 270 B1, however, gives concrete

numerical data for a laboratory reactor.

One parameter for describing the ratio between the quantity which can be produced and the size of the reaction equipment is the space-time yield. This is calculated as the quotient of the producible quantity of target compound per unit time and the volume of the reaction equipment. In the present case of the nitration of benzene, the space-time yield is usefully calculated as the quotient of the nitrobenzene production in metric tons per hour and the volume of the reaction space, the latter being defined as the space which begins with the first dispersion of benzene and nitrating acid and within which the reaction proceeds to at least 99% completion. The residence time of the reaction mixture (consisting of aromatic compound and nitrating acid) within the reaction space is the **reaction time**.

space-time yield [t/m³h] = quantity produced [t/h] / reaction space [m³]

A high space-time yield is advantageous for the industrial application of a process because it makes it possible to construct compact reaction equipment distinguished by a low volume of investment relative to capacity.

The aim of the present invention is thus to provide a process which on the one hand affords a high space-time yield, and on the other hand continues to assure the required product quality.

It has surprisingly been found that the space-time yield can only be significantly increased, while maintaining product quality, when all the reaction-accelerating factors, i.e. the composition of the nitrating acid, the start temperature and the quality of the intermixing, are coordinated in such a way that, at the beginning of the reaction in a start zone making up at most 13 vol.% of the reaction space, at least 60% of the nitric acid used reacts with benzene to form nitrobenzene.

To increase the space-time yield, the state of the art makes provision for increasing the phase ratio and lowering the start temperature in order to obtain a greater difference relative to the reaction end temperature applicable on the industrial scale. It has been surprisingly found, however, that these measures, while increasing the space-time yield for nitrobenzene, are not capable of also maintaining the required product quality and the required process control.

To achieve space-time yields of more than 5 t/m³h while maintaining product quality, it is necessary to resort to two essential measures compared with a process according to the state of the art:

1. Raising the start temperature. This inevitably implies a higher reaction end temperature; however, when applying the combination of measures described here, this makes only a negligible contribution to the effect described in EP 0 436 443 B1, namely an increase in the content of by-products.
2. The reaction mixture must be redispersed several times at short intervals immediately after benzene has been metered in. If the dispersion frequency exceeds a preferred value of 1/5 s⁻¹, i.e. if there is on average a period (corresponding to a residence time) preferably of more than 5 seconds between two (re)dispersions, increasing the space-time yield to more than 5 t/m³h leads to an impairment of product quality.

Surprisingly, it has been found that, by applying both the above measures, neither raising the start temperature alone (Comparative Example 1) nor increasing the dispersion frequency alone (Comparative Example 2) makes it possible to guarantee the manufacture of nitrobenzene with a space-time yield of 5.1 t/m³h. In both cases the values of important process parameters, such as exhaust gas

temperature and nitric acid conversion, are above or below the limiting values. It is only when both measures are combined in such a way as to satisfy the criterion according to the invention, i.e. namely at least 60% nitric acid conversion in a start zone making up at most 13 vol.% of the reaction space, that nitrobenzene can be produced with a space-time yield of more than 5 t/m³h. (See Example 1 according to the invention). If the composition of the nitrating acid is additionally optimized, the space-time yield can also be increased to well above 5 t/m³h. (See Example 2 according to the invention).

The invention relates to a continuous process for the manufacture of nitrobenzene by

- (1) nitrating benzene with nitrating acid in a reaction space in which benzene and the nitrating acid are dispersed in one another several times, characterized in that:
 - a) the nitrating acid used contains at least 3.0 wt.% of nitric acid and at least 67.0 wt.% of sulfuric acid, preferably 3.0 to 5.0 wt.% of nitric acid and 67.0 wt.% to 75.0 wt.% of sulfuric acid, with the wt. %'s in each case being based on 100 wt.% of the nitrating acid;
 - b) the start temperature of the reaction is above 100.0°C but below 102.0°C, preferably at least 100.2°C and preferably less than or equal to 101.5°C;
 - c) the emulsion of nitrating acid and benzene obtained after the first dispersion is redispersed at least 4 times, preferably 4 to 8 times, before the nitric acid conversion is 60%,and
 - d) at least 60% of the nitric acid used is converted within the first 13 vol.%, preferably within the first 1 to 13 vol.%, and more preferably within the first 5 to 13 vol.%, of the reaction space after

the first dispersion.

The process according to the invention makes it possible to achieve a space-time yield of at least 5 tons of nitrobenzene per cubic meter of reaction space per hour. In one preferred embodiment of the process according to the invention, a space-time yield of nitrobenzene of over 5 t/m³h is achieved for the nitration of benzene in a tubular reactor with dispersing elements. This preferred embodiment is characterized by the following additional measures:

- 1) the nitrating acid used contains more than 3.0 wt.% of nitric acid and more than 67.0 wt.% of sulfuric acid, with the wt. %'s in each case being based on 100 wt.% of the nitrating acid;
and
- 2) the nitration reactor is operated adiabatically, i.e. without technical measures for producing heating or cooling energy fluxes on its outer surface.

A good intermixing is advantageous for the reaction, so it is preferable to use a tubular reactor which has several dispersing elements distributed over its length. These dispersing elements assure an intimate intermixing and redispersion of benzene, nitric acid and sulfuric acid, and water.

A suitable reactor for the present process and the shape of dispersing elements which can be used herein are described in, for example, EP 0 489 211 B1, EP 0 708 076 B1 and EP 1 291 078 A2, which are believed to correspond to U.S. Patent 4,994,242, U.S. Patent 5,616,818 and U.S. Published Patent Application 20030055300, respectively, the disclosures of which are hereby incorporated by reference, or in the article "Recent advances in the technology of mononitrobenzene manufacture" (Guenkel, A.A.; Maloney, T.W., ACS Symposium Series, 623, Nitration (1996): 223-233). Guenkel and Maloney

present a tubular reactor whose nine dispersing elements are evenly distributed over its length and consists of several perforated half-shells.

EP 1 291 078 A2, believed to correspond to U.S. Published Patent Application 20030055300, describes a tubular reactor having 3 to 11 tantalum dispersing elements which each create a pressure loss of 0.5 to 4 bar and each have 10 to 25 apertures for a mass flux of 1 t/h. The apertures can be slots, holes or perforations. In the process according to the invention, these parameters can also be put into effect in order to avoid phase coalescence and to keep the diameter of the organic droplets in the acid phase small. In this case the dispersing elements are designed in such a way that the mean droplet diameter is preferably smaller than 200 μm , and more preferably smaller than 120 μm .

An alternative preferred embodiment of the process according to the invention is characterized by the following additional measures:

- 1) the nitrating acid used contains more than 3.0 wt.% of nitric acid and more than 67.0 wt.% of sulfuric acid, with the wt. %'s in each case being based on 100 wt.% of the nitrating acid;
- and
- 2) part of the heat of reaction produced during the nitration, preferably in the region of the first 13 vol.% and more preferably within the first 20 vol.% of the reaction space after the first dispersion, is dissipated by cooling.

This has the effect of dissipating part of the heat of reaction, thereby lowering the reaction end temperature. The space-time yield can be further increased by means of the external reactor cooling until the reaction end temperature returns to the technically permissible limiting value.

The required reactor cooling can be effected by air cooling, by a heat exchange apparatus or, more preferably, by jacket cooling with a heat transfer medium. The heat of reaction is preferably dissipated in the region of the reactor where the reaction, i.e. the evolution of heat, principally occurs. In the process according to the invention, this region is the start zone and the immediately adjoining reaction space, i.e. cooling is carried out preferably in the region of the first 20 vol.% and more preferably within the first 15 vol.% of the reaction space after the first dispersion.

External cooling is preferably used only to a certain extent because it is crucial for the present invention that the nitric acid conversion is at least 60% at the end of the start zone. It is therefore preferable for cooling to be carried out only in the region of the first 20 vol.% and more preferably only within the first 15 vol.% of the reaction space after the first dispersion, it being possible for this cooling to extend over the entire region of the first 20 vol.% or 15 vol.% of the reaction space. However, it can also extend only over parts of said region such as, for example, only over the region from 0 to 13 vol.% or over the region from 2 to 13 vol.% of the reaction space.

It has been shown in a basic experiment that after a lowering of the reaction end temperature by half a degree Celsius, the space-time yield can be increased by 0.1 t/m³h until the reaction end temperature returns to its value without the use of cooling (see Comparative Example 5). This basic experiment shows that, in principle, the use of external cooling makes it possible to increase the space-time yield without adversely affecting product quality.

In Example 6 which is representative of the present invention, this observation was theoretically applied to an experiment which used a nitrating acid containing more than 3.0 wt.% of nitric acid and more than 67.0 wt.% of sulfuric acid. By including effective cooling it is even possible to achieve space-time yields of 6

t/m³h.

The following examples further illustrate details for the process of this invention. The invention, which is set forth in the foregoing disclosure, is not to be limited either in spirit or scope by these examples. Those skilled in the art will readily understand that known variations of the conditions of the following procedures can be used. Unless otherwise noted, all temperatures are degrees Celsius and all percentages are percentages by weight.

EXAMPLES

1. Comparative Example 1 with raised start temperature:

Benzene in 7% stoichiometric excess was metered into a nitrating acid consisting of 3.1% of nitric acid, 67.2% of sulfuric acid and 29.7% of water. The amount of benzene was chosen so as to give a space-time yield of 5.1 tons/m³h, based on the reaction space. The mixture obtained was introduced at a start temperature of 101.4°C into a reactor in which 99.25% of the nitric acid was reacted. Only 3 redispersions were effected by means of tantalum baffles within the first 13 vol.% of the reaction space after the first dispersion. The temperature measured after 10.9% of the reaction space was 116.6°C. The temperature difference of 15.2°C corresponded to 49.2% of the temperature rise observed for a reaction end temperature of 132.3°C.

The temperature rise and nitric acid conversion were proportional to one another, so the nitric acid conversion after 10.9% of the reaction space was also 49.2%. After the reaction mixture had passed through the reactor, the reaction mixture was fed into a phase separation apparatus, where the exhaust gas was evolved at a temperature of 66.8°C. This temperature corresponded to a quantity of exhaust gas whose high NO_x content makes it intolerable over a prolonged period from the point of view of safety and the environment. A permanent operation and further

increases in pollution are not recommended for this quantity of exhaust gas.

2. Comparative Example 2 with improved reactor having increased dispersion:

The apparatus used was the same as that used in Example 1 except that 4 redispersions were effected by means of tantalum baffles within the first 13 vol.% of the reaction space after the first dispersion. To incorporate the fifth dispersing element, the reactor was shortened by 2.5 vol.% of the reactor volume at the end of the end zone and lengthened by 2.5 vol.% of the reactor volume at the beginning of the start zone, such that the overall reactor volume remained the same.

Benzene was reacted with nitrating acid in the same way as in Comparative Example 1. In contrast to Comparative Example 1, the start temperature was only 100.0°C. After 13.4 vol.% of the reaction space, the temperature of the reaction mixture was 118.3°C. The temperature difference of 18.3°C corresponded to 58.5% of the temperature rise observed for a reaction end temperature of 131.3°C. The nitric acid conversion downstream of the start zone (i.e. in this case after the first 13 vol.% of the reaction space after the first dispersion) was 58.5% and the conversion downstream of the entire reactor was only 99.07%. After the reaction mixture had passed through the reactor, the reaction mixture was fed into a phase separation apparatus, where the exhaust gas was evolved at a temperature of 46.8°C. The sulfuric acid flowing out of the phase separation apparatus was concentrated in a flash evaporator, where the condensate separated off still contained 0.06 wt.% of nitric acid. This was 0.2% of the nitric acid used and represents an unjustifiably high loss of nitric acid.

3. Example 3 according to the invention:

The reactor described in Comparative Example 2 was used.

Benzene was reacted with nitrating acid in the same way as in Comparative Examples 1 and 2. To ensure the production of nitrobenzene with a space-time yield of over $5 \text{ t/m}^3\text{h}$ without compromising quality, a start temperature of 101.4°C was used in Example 3. After 13.4 vol.% of the reaction space, the temperature of the reaction mixture was 120.6°C . The temperature difference of 19.2°C corresponded to 62.1% of the temperature rise observed for a reaction end temperature of 132.3°C . The nitric acid conversion in the start zone (i.e. in this case after the first 13 vol.% of the reaction space after the first dispersion) exceeded 60%; the conversion was 62.1% downstream of the start zone and 99.38% downstream of the entire reactor. After the reaction mixture had passed through the reactor, the reaction mixture was fed into a phase separation apparatus, where the exhaust gas was evolved at a temperature of 46.5°C . All the process parameters can be controlled without problems.

4. Example 4 according to the invention:

The reaction was carried out in the same reactor as that described above in Example 3, which was also representative of the invention. This time, however, the target space-time yield was $5.7 \text{ t/m}^3\text{h}$. This was achieved by adjusting the start conditions such that the nitric acid conversion downstream of the start zone was over 60%. This was done by adjusting the sulfuric acid concentration to 67.0 wt.% and the start temperature to 100.2°C . After 13.4 vol.% of the reaction space, the temperature of the reaction mixture was 122.0°C . The temperature difference of 21.8°C corresponded to 62.1% of the temperature rise observed for a reaction end temperature of 135.3°C . The nitric acid conversion in the start zone (i.e. in this case after the first 13 vol.% of the reaction space after the first dispersion) exceeded 60%; the conversion was 62.1% downstream of the start zone and 99.35% downstream of the entire reactor. After the reaction mixture had passed through the reactor, the reaction mixture was fed into a phase separation apparatus, where the exhaust gas was evolved at a temperature of 65.5°C . All the process parameters can be controlled without problems.

By suitably combining the reaction-accelerating factors of dispersion, sulfuric acid concentration and start temperature, Examples 3 and 4 which are representative of the present invention make it possible to meet the criterion according to the invention of at least 60% nitric acid conversion within the first 13 vol.% of the reaction space after the first dispersion of benzene and nitrating acid, and thus to manufacture nitrobenzene of the requisite quality with a space-time yield of over 5 t/m³h.

Table 1 shows the composition of the crude nitrobenzene phase in the separation apparatus of Comparative Examples 1 and 2 and of Examples 3 and 4 according to the invention, together with the temperatures along the reactor and the exhaust gas temperature. The same reactor volume was used in all four Examples and the sulfuric acid concentrations used are indicated in the table.

Table 1: Experiments to obtain space-time yields of more than 5 t/m³h

	Comparative Example 1	Comparative Example 2	Example 3 according to the invention	Example 4 according to the invention
Space-time yield of nitrobenzene (t/m ³ h)	5.1	5.1	5.1	5.7
Total number of dispersions in start zone	4	5	5	5
Sulfuric acid concentration in nitrating acid (wt.%)	67.20	67.05	67.10	67.00
Nitric acid concentration in nitrating acid (wt.%)	3.1	3.2	3.2	3.5
Start temperature (°C)	101.4	100.0	101.4	100.2
Temperature downstream of start zone (°C)	116.6	118.3	120.6	122.0
Reaction end temperature (°C)	132.3	131.9	132.3	135.3
Nitric acid conversion downstream of start zone (%)	49.2	58.5	62.1	62.1
Nitric acid conversion downstream of end zone (%)	99.25	99.07	99.38	99.35
Exhaust gas temperature (°C)	66.8	46.8	46.5	65.5
Total nitrophenols (ppm)	2086	2100	2079	2127
Picric acid (ppm)	288	354	239	306
Dinitrobenzene (ppm)	153	182	201	224
Note	exhaust gas temperature close to limiting value	low nitric acid conversion	no problems	no problems

5. Comparative Example 5: Influencing the external reactor cooling:

The reaction was carried out in the same reactor as that described above in Examples 3 and 4 which are representative of the present invention. Benzene in 7% stoichiometric excess is metered into a nitrating acid consisting of 2.3 wt.% of nitric acid, 68.0 wt.% of sulfuric acid and 29.7 wt.% of water. The amount of benzene was chosen so as to give a space-time yield of nitrobenzene of 4.3 t/m³h, based on the reactor volume. The mixture obtained was introduced into a reactor at a start temperature of 99.8°C. After 13.4 vol.% of the reaction space, the temperature of the reaction mixture was 113.6°C. The reaction end temperature was 123.6°C.

The external reactor cooling was now applied, being located downstream of the start zone but within the first 15 vol.% of the reaction space after the first dispersion. The effect of applying the external cooling was to lower the reaction end temperature by 0.5°C to 123.1°C. The load was increased in steps until the reaction end temperature returns to its value before the use of external cooling. This temperature was regained at a space-time yield of 4.4 t/m³h. As shown by the analytical values in Table 2, a crude nitrobenzene of the same quality was now obtained at the same reaction end temperature despite a higher space-time yield.

Even when this basic experiment was carried out with space-time yields of less than 5 t/m³h, it nevertheless showed that correct positioning and measured application of the external cooling enables the space-time yield to be increased without having to compromise product quality or the nitric acid conversion.

6. Example 6 according to the invention: Influencing the external reactor cooling (simulation):

As in Comparative Example 5, reactions with and without external cooling are compared with one another. The data underlying this Example were calculated.

If the nitration of benzene is carried out in a tubular reactor as described in Example 2, according to the criteria of the present invention with a space-time yield of $6.0 \text{ t/m}^3\text{h}$, benzene in 7% stoichiometric excess is introduced into a nitrating acid consisting of 3.7 wt.% of nitric acid, 67.0 wt.% of sulfuric acid and 29.3 wt.% of water. A start temperature of 101.5°C is adopted for the mixture obtained. The reaction enthalpy and the composition of the reaction mixture result in a reaction end temperature of 137.3°C . The nitric acid conversion after 13 vol.% of the reaction space can be calculated as 67.0%.

With a reaction end temperature of 137.3°C , a large quantity of exhaust gas is to be expected during the manufacture of nitrobenzene, and this is not permanently acceptable without additional technical measures.

On the other hand, the use of efficient external reactor cooling can lower the reaction end temperature by, for example, 3°C . If the cooling is effected downstream of the start zone but within the first 15 vol.% of the reaction space after the first dispersion, the nitric acid conversion in the start zone remains unchanged. Hence, correct positioning of the external cooling assures production with high space-time yields, but still allows high nitric acid conversions in the start zone.

Table 2 shows the composition of the crude nitrobenzene phase in the separation apparatus of Comparative Example 5, together with the temperatures along the reactor. The term 'start zone' (as used previously in Examples 1 to 4) again denotes the first 13 vol.% of the reaction space after the first dispersion.

Table 2: Experiments with and without external reactor cooling

	Comparative Example 5		Example 6 according to the invention – Simulation	
	without cooling	with cooling	without cooling	with cooling
Space-time yield of nitrobenzene (t/m ³ h)	4.3	4.4	6.0	
Number of dispersions in start zone	5		5	
Sulfuric acid concentration in nitrating acid (wt.%)	68.0	68.0	67.0	
Nitric acid concentration in nitrating acid (wt.%)	2.27	2.30	3.71	
Start temperature (°C)	99.8		101.5	
Temperature downstream of start zone (°C)	113.6	114.1	125.5	125.5
Reaction end temperature (°C)	123.6	123.6	137.3	134.3
Nitric acid conversion downstream of start zone (%)	58.2	60.1	67.0	67.0
Nitric acid conversion downstream of end zone (%)	99.44	99.45	99.6	99.6
Total nitrophenols (ppm)	1915	1900	---	---
Picric acid (ppm)	195	191	---	---
Dinitrobenzene (ppm)	140	138	---	---

Although the present invention has been described in detail in the foregoing for the purpose of illustration, it is to be understood that such detail is solely for that purpose and that variations can be made therein by those skilled in the art without departing from the spirit and scope of the invention except as it may be limited by the claims.

Claim

1. A continuous process for the manufacture of nitrobenzene comprising
 - (1) nitrating benzene with a nitrating acid in a reaction space in which said benzene and said nitrating acid are dispersed in one another several times, wherein:
 - a) said nitrating acid contains at least 3.0 wt.%, based on 100 wt. % of said nitrating acid, of nitric acid and at least 67.0 wt.% of sulfuric acid, based on 100 wt.% of said nitrating acid;
 - b) the starting temperature of the reaction is above 100.0°C but below 102.0°C;
 - c) the emulsion of said nitrating acid and said benzene which is obtained after the first dispersion is redispersed at least 4 times before the nitric acid conversion is 60%;
 - and
 - d) at least 60% of said nitric acid used is converted within the first 13 vol.% of the reaction space after the first dispersion.

ABSTRACT

The invention relates to a continuous process for the manufacture of nitrobenzene. This process comprises the nitration of benzene with nitrating acid that contains at least 3.0 wt.% of nitric acid and at least 67.0 wt.% of sulfuric acid, in a reaction space in which the start temperature of the reaction is above 100.0°C but below 102.0°C. In addition, this process requires that the benzene and the nitrating acid are dispersed in one another several times.