



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 103140464 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201180036942. X

(22) 申请日 2011. 07. 26

(30) 优先权数据

102010038519. 0 2010. 07. 28 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 01. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/062827 2011. 07. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/013672 DE 2012. 02. 02

(73) 专利权人 拜耳知识产权有限责任公司

地址 德国蒙海姆

(72) 发明人 T. 克瑙夫 A. 拉科埃斯 A. K. 劳施

D. 武尔夫

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘维升 林森

(51) Int. Cl.

C07C 201/08 (2006. 01)

C07C 201/16 (2006. 01)

C07C 205/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

CA 1260958 A, 1989. 09. 26, 权利要求 1.

CN 1295059 A, 2001. 05. 16, 全文.

CN 101613285 A, 2009. 12. 30, 全文.

CA 2155559 A, 1996. 02. 12, 全文.

EP 1593654 A1, 2005. 11. 09, 全文.

审查员 吴俊威

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

通过绝热硝化生产硝基苯的方法

(57) 摘要

本发明涉及用硝酸和硫酸的混合物在绝热条件下对苯进行硝化反应来连续生产硝基苯的方法, 其中通过使用绝热反应热, 从相分离之后所获得的粗产物在其洗涤之前分离出未反应的苯。

1. 硝基苯的连续生产方法,该方法通过以下实现:
 - a) 在绝热条件下用硝酸和硫酸的混合物对苯进行硝化;
 - b) 在步骤 a) 中获得的工艺产物通过相分离法被分离成至少含有硫酸、硝基苯和苯的水相和至少含有硝基苯和苯的有机相;
 - c) 在步骤 b) 中获得的水相转移到蒸发器中,在其中硫酸通过减压被浓缩,其中至少含有水、硝基苯和苯的气态料流从蒸发器中除去和然后冷凝,和其中所得浓硫酸返回到步骤 a) 中;
 - d) 在蒸发中利用在步骤 a) 中生成的绝热反应热,通过苯的蒸发,在步骤 b) 中获得的有机相中所含的苯当中的 20 质量%—100 质量%被蒸馏分离,由此获得贫苯的预提纯硝基苯;
 - e) 洗涤在步骤 d) 中获得的预提纯硝基苯以及然后通过相分离分离水,由此获得提纯的硝基苯。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中在步骤 d) 中,在步骤 b) 中获得的有机相中所含的苯的 20 质量%—99.8 质量%被分离,以及步骤 e) 跟有:
 - f) 从在步骤 e) 中获得的纯化硝基苯中蒸馏分离出苯和水,由此获得干燥的纯硝基苯。
3. 根据权利要求 1 的方法,其中在步骤 c) 中获得的至少含有水、硝基苯和苯的冷凝的气态料流,在分离水之后,被输送到在步骤 d) 中的苯的蒸馏分离中。
4. 根据权利要求 1 的方法,其中在步骤 e) 中的洗涤是各自由酸、碱和中性洗涤阶段中的至少一个阶段组成。
5. 根据权利要求 1 的方法,其中在步骤 d) 中,在步骤 b) 中获得的有机相中所含的苯的 >99.8 质量%—100 质量%通过蒸馏被分离。
6. 根据权利要求 5 的方法,其中在步骤 e) 中获得的提纯硝基苯没有进一步提纯。
7. 根据权利要求 2 的方法,其中在步骤 f) 中获得的干燥的纯硝基苯没有进一步提纯。

通过绝热硝化生产硝基苯的方法

[0001] 本发明涉及用硝酸和硫酸的混合物在绝热条件下对苯进行硝化反应来连续生产硝基苯的方法,其中通过使用绝热反应热,从相分离之后所获得的粗产物在其洗涤之前分离出未反应的苯。

[0002] 苯用硝酸加以硝化以得到粗的硝基苯早已成为许多出版物和专利申请的主题。苯利用硫酸和硝酸的混合物(所谓的混合酸)所进行的绝热硝化来生产硝基苯的连续方法首次在US 2,256,999中要求保护并且以目前的形式描述在US 4,091,042,US 5,313,009和US 5,763,697中。

[0003] 属于所述绝热方法的常见特征的是,起始原料苯和硝酸在大量过量的硫酸中进行反应,所述硫酸吸收所释放的反应热和在反应过程中形成的水。属于以上列举的绝热方法的特征的是,在反应混合物中贮存反应热的一部分被用于再浓缩已经被所形成的反应水和被随着硝酸所引入的水稀释的硫酸。剩余的反应热保留在反应混合物的有机相中。

[0004] US 5,313,009描述了硝基苯的绝热生产方法,其中硝酸和硫酸被混合形成所谓的混合酸和苯被计量加入到混合酸中,并且该苯与硝酸反应形成水和主要的硝基苯。对反应混合物的温度以及苯、硝酸和硫酸的浓度进行选择,使得在反应区的下游获得苯、硝基苯、硫酸和水的基本上不含硝酸的混合物。苯至少以化学计量用量使用,以硝酸的量为基础计。

[0005] 在反应区的下游获得的基本上不含硝酸的反应混合物被输送到相分离器中,在其中形成两相,有机相和水相。有机相被称为粗硝基苯并且主要由硝基苯,苯以及溶于硝基苯中的一定量的硫酸和水组成。水相称为废酸并且主要由水,硫酸和溶于硫酸中的硝基苯组成。

[0006] 在相分离器中分离的废酸被引入到水的快速蒸发的装置中,其中借助于突然的降压和利用由于绝热反应程序所达到的废酸的高温从废酸中蒸发出水,因此获得浓缩的硫酸,该硫酸的浓度基本上对应于在反应区上游的浓度。除了浓缩硫酸之外反应热的利用却没有描述在US 5,313,009中。这一方法因此是不理想的,因为所释放的反应热没有完全地被利用。

[0007] US 4,091,042(第3栏,第44-58行)描述了硝基苯的生产方法,其中反应是在四个串联的搅拌容器中进行的,离开第四个搅拌容器的反应混合物被输送到连续操作的相分离器中,在其中废酸与有机相分离。通过利用贮存在废酸中的反应热,废酸在减压下的闪蒸器中进行浓缩。有机相被连续引入到四级逆流式萃取洗涤器中,其中酸性组分如硫酸残留物,二硝基酚和苦味酸通过与碳酸钠溶液接触而被萃取。洗涤过的有机相进行蒸汽蒸馏,以便回收多余的苯。在这一方法中产品中多余苯的量能够是0.28%-10.4%(参见实施例4到9的表),其中由于反应的转化导致苯过量并且在这一方法中无法采取技术措施来减少在粗硝基苯中的苯含量。这一方法也是不理想的,因为不是全部所释放的反应热被利用,而是仅仅在废酸中贮存的一部分。

[0008] US 5,763,697(第6栏,第17-28行)描述了硝基苯的生产方法,其中离开管式反应器的硝化混合物在静态或也在动态相分离器中被分离。所获得的废酸被提纯和浓缩。所分离的、含有约5%-10%苯的硝基苯被输送到洗涤步骤以便除去痕量的溶解硝酸、亚硝气和

硝基酚,然后在干燥或蒸馏步骤中脱除残留的苯和水。在有机相中贮存的能量没有被利用,在洗涤之前也没有降低硝基苯中苯含量的技术措施。

[0009] 然而,也曾尝试借助于反应热从反应混合物中分离多余的苯。

[0010] US3,928,475 描述了硝基苯的生产方法,其中苯和硝酸按照大约的化学计量用量的比被引入到含有硝基苯、苯和硫酸的反应容器中并且在其中混合,并且水/苯共沸物从这一混合物中蒸发,其中共沸物的水相含有硝酸和共沸物的有机相除了含有苯之外还含有硝基苯。然而,这一方法是不理想的,因为反应热必须也用来蒸发硝酸和硝基苯。另外,在共沸物的水相中所含的稀硝酸不能回到反应容器中,而是被废弃掉进行废水处理。

[0011] US 3,981,935 代表了在 US 3,928,475 中所述的方法的一种形式,它同样是不利的。这里,共沸物的有机相在后反应器中进一步反应并且没有回到主反应器中。US 3,928,475 的缺点因此仍然未变。

[0012] 生产硝基苯且同时有共沸蒸馏的工艺概念也已经由 Hochstrasser 和 Renken (P. Hochstrasser, A. Renken, Chem.-Ing. Tech. 59(1987), No. 2, 第 172-173 页) 进行描述,在其中详细讨论了硝酸损失的问题。因此,当同时进行反应和蒸馏时,总是预期有较高的硝酸损失,因为硝酸随着反应的蒸发水而排放并且损失的其它资源因此追加到在任何情况下由于硝酸在有机相中的一些溶解度而发生的那些损失之中。

[0013] 根据现有技术,在反应装置中形成的和从酸相中分离的粗硝基苯进行洗涤和蒸馏后处理,这些例如已描述在 EP1 816 117 A1 (第 2 页,第 26-42 行), US4,091,042 (参见以上) 或 US 5,763,697 (参见以上) 中。这一程序意味着粗硝基苯从反应最终温度(通常是 100°C-145°C)冷却到低于 50°C,以便进行洗涤步骤。蒸馏法分离—它用于分离多余的苯—要求整个产品料流被再加热到硝基苯的沸点,就是说在大气压力下 211°C 或在减压下相应更低温度,例如在 350 hPa 下 170°C。因为粗硝基苯料流的能量含量没有完全被利用而使得这一方法是不理想的,因为温度水平是低的,并且另外粗硝基苯料流必须在洗涤之后通过使用另外购买的能量来加热。由于在洗涤之后所需的再加热,从能量的观点考虑这一方法是不理想的,而且在装置方面也是复杂的,因为在工艺末尾的蒸馏塔必须设计使得为了用水洗涤而被冷却的硝基苯料流能够再次加热至沸点。

[0014] 因此,本发明的目的是提供一种方法,通过优化反应热的使用来减少硝基苯生产的能量花费并且其中同时允许这些优点在装置上得以实现。

[0015] 令人吃惊地发现,这一目的能够通过硝基苯的连续生产方法来实现,该方法通过以下实现:

[0016] a) 在绝热条件下用硝酸和硫酸(混合酸)的混合物对苯进行硝化;

[0017] b) 在步骤 a) 中获得的工艺产物通过相分离法被分离成至少含有硫酸、硝基苯和苯的水相(=废酸)和至少含有硝基苯和苯的有机相(=粗硝基苯);

[0018] c) 在步骤 b) 中获得的水相转移到蒸发器中,在其中硫酸通过减压被浓缩,其中至少含有水、硝基苯和苯的气态料流从蒸发器中除去和然后冷凝,和其中所得浓硫酸返回到步骤 a) 中;

[0019] d) 在蒸发中利用在步骤 a) 中生成的绝热反应热,通过苯的蒸发,在步骤 b) 中获得的有机相中所含的苯当中的 20 质量%—100 质量%,优选 50 质量%—100 质量%,特别优选 90 质量%—100 质量% 被蒸馏分离,由此获得贫苯的预提纯硝基苯;

[0020] e) 洗涤在步骤 d) 中获得的预提纯硝基苯以及然后通过相分离分离水,由此获得提纯的硝基苯。

[0021] “在绝热条件下”是指在苯和混合酸之间的反应(步骤 a))不是恒温调节的。起始原料苯和混合酸各自被调节到所要求的温度,进行混合和然后彼此反应,但没有(相当大量的)反应热被冷却介质所耗散。在这一程序中,该反应热是在反应混合物的温度升高中定量地(只是有轻微的、不可避免的热损失)反映出来。

[0022] 如果在洗涤步骤之前通过蒸馏进行苯的分离,正如本发明所建议,则获得下列优点:

[0023] i) 在粗硝基苯中贮存反应热能够用于在步骤 d) 中苯的蒸发。因此,加热一如它在现有技术常用的蒸馏中在洗涤步骤之后所必需的一不再需要,这使得节能相当大(实施例 2)。

[0024] ii) 可以省去在洗涤步骤下游的现有技术常用的蒸馏塔和热交换器,只要确保硝基苯能够被输送到它的进一步应用中,即使它被水所饱和。那么,例如,当硝基苯用于苯胺生产方法中时,这就是这种情况,因为在苯胺的合成过程中在任何情况下形成水并且不会干扰该方法并且甚至可以有利的(参见 EP 0 696 573 B1 和 EP 1 882 681 A1)。

[0025] iii) 在步骤 b) 中可选择的苯分离另外具有以下优点:紧接着在反应(步骤 a))和相分离(步骤 b))之后的苯分离也会降低在洗涤步骤(步骤 e)中的水力负荷。

[0026] iv) 由于在洗涤步骤之前的苯分离,在洗涤步骤(步骤 e))中的相分离时间缩短,因此,为相分离所提供的容器的容积能够减少(参见实施例 5)。

[0027] 通过利用在有机相中贮存反应热,不仅在能量方面而且在装置方面,硝基苯的生产方法因此得到优化。

[0028] 根据本发明的方法特征体现于在现有技术中没有见到的许多特征。因此,对于通过苯的绝热硝化法所进行的根据本发明的硝基苯生产和还有在洗涤步骤之前从反应混合物中随后分离苯,与迄今常见的方法相比而言实现了更高的设备利用率、更低的维修成本、更低的投资成本和更低的能源成本,其中在所述迄今常见的方法中甚至在硝基苯后处理的最后步骤才进行苯的分离。除了令人吃惊的积极的能量和装置效果之外,根据本发明的程序对于所属技术领域技术人员来说因此也不是显而易见的,因为对于粗硝基苯(由于它的酸含量)的后处理必须制定相当高的与原料相关的要求,这会导致额外的费用。根据现有技术,由于与原料相关的诸多问题,所属技术领域技术人员在洗涤步骤之前不会分离出苯,因为他必须使用耐酸的和因此相对昂贵的材料,基于他的一般专业知识他不会意识到在该工艺的其它点上会再次付出这些额外费用。

[0029] 根据本发明的方法的步骤 a) 和 b) 能够根据硝基苯生产的任何所需方法来进行,只要在步骤 a) 中的过程是绝热过程并且在步骤 b) 中获得的粗硝基苯的温度是 $>100^{\circ}\text{C}$ 到 145°C , 优选 $>120^{\circ}\text{C}$ 到 140°C 。优选,根据本发明的方法的步骤 a) 是按照在 DE 10 2008 048713 A1, 段落 [0024] 中所述来进行的,它因此被认为是本发明公开的一部分。

[0030] 根据本发明的方法的步骤 b) 和 c) 在原则上是现有技术中已知的。优选,步骤 b) 和 c) 是按照在 EP 2 070 907 A1, 段落 [0024] 和 [0027] 中所述方式来进行的,该专利文件因此被认为是本发明公开的一部分。

[0031] 在步骤 d) 中,在热分离操作中苯被部分至完全地从粗硝基苯中分离,它优选以具

有多个理论塔板的蒸馏塔形式。该程序优选是在减压下,和更进一步优选在蒸馏塔的顶部的 0.05 巴-1.0 巴、特别优选 0.1 巴-0.5 巴的绝对压力下进行。除了含有来自步骤 b) 的粗硝基苯料流之外,加入到蒸馏塔中的进给料也可以包括有机料流,该有机料流是通过至少含有水、硝基苯和苯的气态料流的冷凝以及随后在相分离器中从冷凝物中分离水而在步骤 c) 的硫酸浓缩中获得的。因此,在这一特定的实施方案中,本发明提供了一种方法,其中在步骤 c) 中获得的至少含有水、硝基苯和苯的冷凝的气态料流是在水的分离之后被输送到在步骤 d) 中的苯的蒸馏分离中。

[0032] 被送到蒸馏塔中的进给料优选含有 2.0 质量%—15 质量%的苯,以进给料的总质量为基础计。苯硝化的副产物(尤其二硝苯和硝基酚)以及水和硫酸另外存在于被输送到该蒸馏塔中的进给料中。硝酸和溶解的亚硝气也能够存在。

[0033] 该蒸馏塔可以具有任何所需的构型,优选呈现填充塔或板式塔的形式。该蒸馏塔应该具有 3 到 40 个,优选 5 到 20 个,特别优选 7 到 15 个理论板。该蒸馏塔能够配置有或没有加热手段。如果苯的完全分离是所希望的,则另外的加热是优选的,例如借助于循环蒸发器,因为完全的苯分离与在绝热反应程序中在粗硝基苯中贮存的能量相比而言一般需要更多的能量。由于溶解的亚硝气的存在,可适宜将惰性气体输送入蒸馏塔中,以便由此能让气态的氮氧化物被有效地排放。

[0034] 被分离的苯通过单阶段或多阶段冷凝来液化并且被输送到相分离器中,以便分离出同样被冷凝的水。分离的苯优选返回到反应(步骤 a))中。为此,它应该含有低于 10 质量%硝基苯,优选低于 4.0 质量%硝基苯,在各情况下以返回到反应(步骤 a))中的含苯的料流的总质量为基础计,特别优选完全不含有硝基苯。

[0035] 如果在步骤 b) 中获得的粗硝基苯尽可能完全地脱除苯,则在步骤 d) 中的蒸馏经过构型设计(例如利用相应高理论塔板数)使得实现所希望的残留苯含量。本发明的这一实施方案尤其提供一种方法,其中在步骤 d) 中,在步骤 b) 中获得的有机相所含的苯的 >99.80 质量%—100 质量%,优选 >99.95 质量%—99.99 质量%,特别优选 >99.99 质量%—99.999 质量%通过蒸馏被分离。苯的 100% 分离在技术上是复杂的,因此在优选的实施方案中较小残留量(优选 100 ppm,特别优选 10 ppm)的苯不被分离。

[0036] 在很多情况下,在步骤 e) 中获得的提纯硝基苯能够进一步使用,无需进一步提纯或干燥步骤。因此,本发明的这一实施方案提供一种方法,其中在步骤 e) 中获得的纯化硝基苯没有进一步提纯并且直接输送到后续应用中。优选的是由根据步骤 a) 至 e) 的本发明方法所获得的纯化硝基苯在氢化成苯胺中的使用。

[0037] 还有可能在步骤 d) 中仅仅部分地分离苯。本发明的这一实施方案尤其提供一种方法,其中在步骤 d) 中,在步骤 b) 中获得的有机相中所含的苯的 20 质量%—99.8 质量%,优选 50 质量%—95 质量%,特别优选 70 质量%—85 质量%被分离。这一程序也有利的是,苯的部分分离减少了在洗涤步骤中的相分离时间。在洗涤步骤之前苯的仅仅部分分离的优选形式中,随后进行的是从纯化硝基苯中蒸馏分离残留苯和所存在的水。因此,本发明的这一优选实施方案提供一种方法,其中在步骤 d) 中,在步骤 b) 中获得的有机相中所含的苯的 20 质量%—99.8 质量%,优选 50 质量%—95 质量%,特别优选 70 质量%—85 质量%被分离并且步骤 e) 还跟有:

[0038] f) 从在步骤 e) 中获得的纯化硝基苯中蒸馏分离出苯和水,由此获得干燥的纯硝

基苯。

[0039] 不论根据步骤 a) 到 e) 还是根据步骤 a) 到 f) 来有利地进行本发明的方法将在一方面取决于硝基苯的预期用途。干燥硝基苯显得比较关键的用途要求根据本发明的方法根据步骤 a) 到 f) 来进行,而对于硝基苯的其中水没有破坏性的那些应用两种实施方案原则上都能够使用。那么在后一种情况下哪一实施方案是有利的主要地取决于生产设备的给定的边界条件。如果例如硝基苯生产设备是新建的,则可有利的是省略步骤 f),因为蒸馏设备能够因此节省。如果根据本发明的方法整合到早已具有适合于步骤 f) 的蒸馏设备的现有生产设备中,则根据步骤 a) 到 f) 的实施方案是更适宜的。因此完全地可以想到的是,对于硝基苯的相同的预期应用和因此相同的纯度标准,由步骤 a) 到 e) 组成的实施方案在一种情况下是有利的而由步骤 a) 到 f) 组成的实施方案在另一种情况下是有利的。

[0040] 如果根据步骤 a) 到 f) 来进行根据本发明的方法是理想的,则一般没有必要在步骤 f) 之后跟有进一步提纯步骤(如硝基苯本身的蒸馏)。因此,本发明的这一实施方案提供一种方法,其中在步骤 f) 中获得的干燥纯硝基苯没有进一步提纯并且直接输送到后续应用中。优选的是由根据步骤 a) 至 f) 的本发明方法所获得的干燥纯硝基苯在氢化成苯胺中的使用。

[0041] 该方法的优选实施方案示于图 1 中。硫酸料流 (11),硝酸料流 (12) 和苯料流 (13) 被输送到反应器 (1) 中。当硝酸与苯在绝热反应程序中完全反应以得到硝基苯时,反应产物 (14) —它此时处于约 130℃ 的温度下—被输送到相分离器 (2) 中,在其中反应产物 (14) 分成有机相 ((15)= 粗硝基苯,除硝基苯之外还含有苯) 和水相 ((16)= 废酸,除了硫酸之外还含有少量的硝基苯和苯)。主要含有硫酸的水相 (16) 通过突然的减压(在 60 毫巴到 120 毫巴;(19)= 在真空泵的方向上)在蒸发器 (3) 中进行水的快速蒸发并且因此得到浓缩。浓硫酸 (17) 在硫酸罐 (4) 中贮存以便进一步使用。在硫酸的浓缩中获得了含有水、硫酸、硝基苯和苯的蒸汽流 (18),并且这一蒸汽流 (18) 在冷凝器 (5) 中冷凝。液化的冷凝物 (20) 在相分离器 (6) 中被分离成有机相和水相,和水相 (21) 被输送到洗涤步骤,而有机相也被输送到洗涤步骤 (22) 或 —优选—经由 (23) 与粗硝基苯 (15) 一起进行掺混以形成料流 (24)。料流 (24) —由来自相分离器 (15) 和任选来自料流 (23) 的粗硝基苯组成—被输送到苯分离的装置 (7),其中苯和水在顶部被分离 (25) 并且获得了贫苯的预提纯硝基苯作为底部产物 (26),该底部产物已经完全地或部分地脱除苯。预提纯硝基苯 (26) 被输送到洗涤步骤 (8)。基本上脱除硝基酚和盐的提纯硝基苯 (27) 的如此所得料流能够任选地再次加热并且在蒸馏塔 (9) 中脱除水和任选还残存的苯,后两者在顶部被分离 (28),结果获得了干燥纯硝基苯 (29) 并且在贮罐 (10) 中贮存。

[0042] 预提纯硝基苯的洗涤优选在至少三阶段萃取中进行,它优选是作为逆流萃取方式来进行。洗涤液优选是在 20℃ 到 95℃ 的温度范围中进行。

[0043] 这里,在第一阶段中多余的硫酸通过与水接触而被分离(所谓的酸洗),在第二阶段中有机副产物通过与碱性洗涤水接触而被萃取(所谓的碱洗)和最终在第三阶段(所谓的中性洗涤)中过量的碱液和盐被分离。因此,本发明的实施方案提供一种方法,其中在步骤 e) 中的洗涤是各自由酸,碱和中性洗涤阶段中的至少一个阶段组成。

[0044] 有可能省略酸洗,但是对于在碱洗中的碱液的要求因此会提高。合适的碱液是氨水,碱金属碳酸盐和碳酸氢盐,以及碱金属和碱土金属氢氧化物。

[0045] 中性洗涤能够作为使用水的单阶段或多阶段洗涤的形式来进行。中性洗涤也能够被使用膜组件或离心机以分离碱液残留物和盐所替代。如果预先早已获得了满足用户要求的硝基苯质量,则中性洗涤也能够完全省略。因此,例如,在洗涤结束时硝基酚类的浓度应当低于 200 ppm,优选低于 20 ppm,特别优选低于 5 ppm。

实施例

[0046] 下面的实施例 1-4 是以 Aspen 模拟为基础的,它们是在现有的硝基苯装置中来证实。基本程序示于图 1 中,其中不是使用全部的装置,这取决于实施例。

[0047] 实施例 1 (对比例):在洗涤之后苯的蒸馏分离

[0048] 在本实施例中,在没有装置 (7) 的情况下模拟该方法。因此,料流 (15), (21) 和 (22) 被直接通入到洗涤步骤 (8) 中。料流 (27) 必须从 40℃ 加热到 170℃,以便在塔 (9) 中在 350 毫巴下分离苯直到 100 ppm 的含量。在塔 (9) 中苯的完全分离的能量需要量对应于为加热料流 (27) 所需要的热量并且是 39.2 千瓦 / 吨_{硝基苯}。

[0049] 实施例 2 (根据本发明):在洗涤之前苯通过蒸馏仅仅从料流 (15) 中的部分分离

[0050] 在本实施例中,使用装置 (7) 作为具有 7 个理论板和蒸发器的蒸馏塔来模拟该方法。进给料 (24) 仅仅由处于 127℃ 的温度下的粗硝基苯料流 (15) 组成,它含有 7 质量 % 的苯。料流 (21) 和 (22) 因此直接去洗涤步骤 (8)。塔 (7) 是在 350 毫巴下按照这样的方式来操作,使得在料流 (26) 中的苯含量是仅仅 2 质量 % 苯。为此需要 15.5 千瓦 / 吨_{硝基苯}。然而,因为料流 (26) 具有 146℃ 的出口温度,通过能量集成产生 1.5 巴蒸汽能够回收 7.5 千瓦 / 吨_{硝基苯}。因为此时早已分离出一部分的苯,塔 (9) 需要仅仅以 29.4 千瓦 / 吨_{硝基苯} 的能量供应来进行操作,以便减少苯含量到 100 ppm。因此,在塔 (7) 和 (9) 中分离苯所需的总能量需要量,在考虑到在塔 (7) 上的能量集成的情况下,仅仅是 37.4 千瓦 / 吨_{硝基苯}。

[0051] 实施例 3 (根据本发明):在洗涤之前苯通过蒸馏从合并的料流 (15) 和 (23) 中的部分分离

[0052] 在本实施例中,使用装置 (7) 作为具有 6 个理论板和蒸发器的蒸馏塔来模拟该方法。该进给料 (24) 一方面由处于 127℃ 的温度下的粗硝基苯料流 (15) (它含有 7 质量 % 的苯),和另一方面由处于 40℃ 的温度下的冷凝料流 (23) (它同样含有 7 质量 % 的苯) 组成。对于塔进给料 (24) 获得 110℃ 的混合温度。塔 (7) 是在 150 毫巴下按照这样的方式来操作,使得在料流 (26) 中的苯含量是仅仅 2 质量 % 苯。为此需要 13.2 千瓦 / 吨_{硝基苯}。因为料流 (26) 具有仅仅 115℃ 的出口温度,由于 150 毫巴的低压,对于这种情况不考虑能量集成。因为此时早已分离出一部分的苯,塔 (9) 还需要仅仅以 23.6 千瓦 / 吨_{硝基苯} 的能量供应来进行操作,以便减少苯含量到 100 ppm。因此,在塔 (7) 和 (9) 中分离苯所需的总能量需要量仅仅是 36.8 千瓦 / 吨_{硝基苯}。

[0053] 实施例 4 (根据本发明):在洗涤之前苯通过蒸馏从合并的料流 (15) 和 (23) 中的完全分离

[0054] 在本实施例中,使用装置 (7) 作为具有 10 个理论板和蒸发器的蒸馏塔来模拟该方法。该进给料 (24) 一方面由处于 127℃ 的温度下的粗硝基苯料流 (15) (它含有 7 质量 % 的苯),和另一方面由处于 40℃ 的温度下的冷凝料流 (23) (它同样含有 7 质量 % 的苯) 组成。对于塔进给料 (24) 获得 115℃ 的混合温度。塔 (7) 是在 350 毫巴下按照这样的方式来

操作,使得在料流 (26) 中的苯含量还是仅仅 100 ppm。在塔 (7) 的蒸发器上因此需要 41.2 千瓦 / 吨_{硝基苯}的加热功率。然而,因为料流 (26) 具有 170℃ 的出口温度,通过能量集成产生 1.5 巴蒸汽能够回收 22.3 千瓦 / 吨_{硝基苯}。因为苯早已完全地从硝基苯中分离,在洗涤之后的蒸馏因此被省去并且塔 (9) 完全地省去。因此,在塔 (7) 中分离苯所需的总能量需要量,在考虑到能量集成的情况下,仅仅是 18.9 千瓦 / 吨_{硝基苯}。

[0055] 表 1 : 实施例 1 到 4 的主要数据

[0056]

实施例 :	1	2	3	4
苯分离的形式	在洗涤之后的完全分离 (传统的)	在洗涤之前的部分分离, 没有料流 (23)	在洗涤之前的部分分离, 有料流 (23)	在洗涤之前的完全分离, 有料流 (23)
在塔 (7) 中的塔板数	n. a.	7	6	10
在塔 (7) 中的压力水平 (毫巴)	n. a.	350	150	350
在塔 (9) 中的压力水平 (毫巴)	350	350	350	n. a.
在塔的进给料 (24) 中的苯含量 (质量 %)	n. a.	7	7	7
在塔的排放物 (26) 中的苯含量 (质量 %)	7	2	2	0.01
在纯硝基苯 (29) 中的残留苯 (ppm)	100	100	100	100
比需能量 (kW/t _{硝基苯})	39.2	37.4	36.8	18.9

[0057] n. a. : 不适用的, 因为该装置不是模拟的一部分。

[0058] 实施例 5 (用于说明在相分离和苯含量之间的关系)

[0059] 为了调查苯含量对于相分离的影响, 使用具有 0 质量 % 至 9 质量 % 的苯含量的硝基苯, 在各情况下以混合物的总质量为基础计。这里, 在 a) 情况下硝基苯含有 2000 ppm 的硝基酚类和硫酸的残留物以及在 b) 情况下不含硝基酚和酸。因此, 在样品 (a) 中再现酸洗的情况, 和在 b) 情况下再现中性洗涤。对于两种情况, 苯含量加以改变以便检查先前的苯分离在洗涤中是否值得注意。在 2- 升搅拌容器中, 在各情况下 1 升的硝基苯样品与在各情况下 360 mL 的蒸馏水一起通过使用盘式搅拌器在 500 rpm 下搅拌一分钟。在停止搅拌器后, 测定完全相分离的时间 (参见表 2)。该实施例表明, 同时在酸洗中和在中性洗涤中的低苯含量对于相分离时间具有积极的影响, 并且因此相分离所需要的容器尺寸的减少能够通过苯的部分分离来实现。

[0060] 表 2 : 实施例 5 的结果

[0061] (a) 与使用含有 2000 ppm 硝基酚类的粗硝基苯所进行的酸洗相关的试验

[0062]

苯含量	2%	6%	9%
相分离时间	78s	212s	238s

[0063] (b) 与用提纯硝基苯所进行的中性洗涤相关的试验

[0064]

苯含量	0%	4%	9%
相分离时间	11s	18s	31s

