



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년11월03일
(11) 등록번호 10-2597388
(24) 등록일자 2023년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 201/08 (2006.01) C07C 201/16 (2006.01)
C07C 205/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 201/08 (2013.01)
C07C 201/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7028668
(22) 출원일자(국제) 2018년03월05일
심사청구일자 2021년03월04일
(85) 번역문제출일자 2019년09월30일
(65) 공개번호 10-2019-0121838
(43) 공개일자 2019년10월28일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/055376
(87) 국제공개번호 WO 2018/162427
국제공개일자 2018년09월13일
(30) 우선권주장
17159723.0 2017년03월07일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2014016290 A1
Industrial and Engineering Chemistry
Research, 2004, Vol.43, pp.4438-4445.

(73) 특허권자
코베스트로 도이칠란트 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
(72) 발명자
칸, 데니세
독일 40219 뒤셀도르프 뷔르스텐발 11
크노위프, 토마스
독일 41542 도르마겐 발가이머 스트라쎬 89
뤼닝, 위르겐
독일 41564 카르스트 도르트문더 스트라쎬 27
(74) 대리인
양영준, 이상영

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 서희민

(54) 발명의 명칭 **니트로벤젠의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 질산 및 황산을 사용한 벤젠의 니트로화에 의한 니트로벤젠의 연속 제조 방법이며, 로드 변화 (즉, 시간 간격당 공정에 공급되는 질산의 양에서의 감소 또는 증가)가 특히 유리하게 개발된 것인 방법에 관한 것이다. 본 발명은 특히 로드 감소의 경우에, 시간 간격당 공급되는 벤젠 및 질산의 질량 비가 로드 변화 전의 상기 비에 비해 상당히 증가되고/거나 시간 간격당 공급되는 질산 및 황산의 질량 비가 로드 변화 전의 상기 비에 비해 상당히 감소된 것인 방법에 관한 것이다. 로드 증가의 경우에, 정반대가 이루어진다.

(52) CPC특허분류
C07C 205/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

질산(2) 및 황산(3)을 사용한 벤젠(1)의 니트로화를 포함하는, 니트로벤젠을 제조하기 위한 연속적으로 작동되는 방법이며, 여기서

(i) 니트로화에

- 벤젠 (1)을 함유하고 벤젠 (1)의 질량 기준 비율 w_1 을 갖는 스트림 10을 \dot{m}_{10} 의 질량 유량으로,
- 질산 (2)를 함유하고 질산 (2)의 질량 기준 비율 w_2 를 갖는 스트림 20을 \dot{m}_{20} 의 질량 유량으로, 및
- 황산 (3)을 함유하고 황산 (3)의 질량 기준 비율 w_3 을 갖는 스트림 30을 \dot{m}_{30} 의 질량 유량으로 공급하고;

(ii) \dot{m}_{10} 및 \dot{m}_{20} 을, w_1 및 w_2 의 주어진 값에 대해, 벤젠 (1)이 질산 (2)에 대하여 화학량론적 과량으로 존재하도록 항상 선택하고, 여기서

(iii) 질량 유량 \dot{m}_{20} 을 통해 니트로화에 공급된 질산 (2)의 양에서의 원하는 변화의 경우에

- 질산 (2)의 질량 유량 $\dot{m}_2 (A) = \dot{m}_{20} (A) \cdot w_2 (A)$,
- (ii)와 관련하여 선택된 벤젠 (1)의 질량 유량 $\dot{m}_1 (A) = \dot{m}_{10} (A) \cdot w_1 (A)$ 및 황산 (3)의 질량 유량 $\dot{m}_3 (A) = \dot{m}_{30} (A) \cdot w_3 (A)$ 에 의해 정의된 시작 상태 (A)에서부터,
- 질산 (2)의 질량 유량 $\dot{m}_2 (E) = \dot{m}_{20} (E) \cdot w_2 (E)$,
- (ii)와 관련하여 선택된 벤젠 (1)의 질량 유량 $\dot{m}_1 (E) = \dot{m}_{10} (E) \cdot w_1 (E)$ 및 황산 (3)의 질량 유량 $\dot{m}_3 (E) = \dot{m}_{30} (E) \cdot w_3 (E)$ 에 의해 정의된 최종 상태 (E)까지,
- 질량 유량 \dot{m}_{20} 및 질량 기준 비율 w_2 를 원하는 값 $\dot{m}_2 (E)$ 가 확립되도록 선택하고,

여기서 질량 유량 \dot{m}_{20} 을 통해 니트로화에 공급된 질산 (2)의 양에서의 적어도 하나의 그러한 변화를 수행하고,

여기서 질량 유량 \dot{m}_{20} 을 통해 니트로화에 공급된 질산 (2)의 양에서의 이러한 적어도 하나의 변화는 0.50 시간 초과 동안 값 $\dot{m}_2 (E) < 0.95 \cdot \dot{m}_2 (A)$ 로의 감소이고,

(b) 비 $\dot{m}_2 (E) / \dot{m}_3 (E)$ 는 비 $\dot{m}_2 (A) / \dot{m}_3 (A)$ 에 비해 감소되어:

$$0.45 \cdot \dot{m}_2 (A) / \dot{m}_3 (A) \leq \dot{m}_2 (E) / \dot{m}_3 (E) \leq 0.97 \cdot \dot{m}_2 (A) / \dot{m}_3 (A) \text{가 되고,}$$

비 $\dot{m}_1 (E) / \dot{m}_2 (E)$ 는 비 $\dot{m}_1 (A) / \dot{m}_2 (A)$ 에 비해 최대 정도로 변경되어:

$$0.98 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 1.02 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \text{가 되거나,}$$

또는

(c) 비 $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 에 비해 증가되어:

$$1.03 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 1.50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \text{가 되고,}$$

비 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 비 $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 에 비해 감소되어:

$$0.45 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 0.97 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \text{가 되는 것}$$

을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 벤젠의 니트로벤젠으로의 니트로화가 단열적으로 작동되는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 벤젠의 니트로벤젠으로의 니트로화가 하기 단계를 포함하는 것인 방법:

(I) 반응기에서 벤젠을 질산 및 황산으로 니트로화하여 니트로벤젠을 형성하며,

여기서

벤젠-함유 스트림 10을 \dot{m}_{10} 의 질량 유량으로,

질산-함유 스트림 20을 \dot{m}_{20} 의 질량 유량으로, 및

황산-함유 스트림 30을 \dot{m}_{30} 의 질량 유량으로

반응기에 도입하는 단계;

(II) 상 분리 장치에서 단계 (I)로부터의 반응 혼합물의 상을 수성 황산-함유 상 및 유기 니트로벤젠-함유 상으로 분리하는 단계;

(III) 증발 장치에서 물을 증발시킴으로써 단계 (II)에서 수득된 수성 상을 농축시켜 상승된 황산 농도를 갖는 수성 황산-함유 상을 제공하며,

여기서 농축된 황산-함유 수성 상을 단계 (I)로 재순환시키고 이를 황산-함유 스트림 30의 구성성분으로서 사용하는 단계;

(IV) 단계 (II)에서 수득된 유기 니트로벤젠-함유 상을 적어도 2개 스테이지로 세척하고

각 스테이지 후에 수성 상을 분리하는 단계;

(V) 단계 (I)로 재순환되고 벤젠-함유 스트림 10의 구성성분으로서 사용되는 미전환된 벤젠을 제거하면서

단계 (IV)의 마지막 스테이지에서 수득된 유기 니트로벤젠-함유 상을 증류하는 단계.

청구항 4

제3항에 있어서, 단계 (V) 이후에 하기 단계가 이어지는 것인 방법:

(VI) 단계 (IV)의 제1 세척 스테이지로부터의 폐수를 후처리하는 단계로서,

증류 또는 스트리핑을 위한 장치에서 이러한 폐수를 세정하는 것을 포함하는 단계,

(VII) 단계 (IV)의 제2 세척 스테이지로부터의 폐수를 후처리하는 단계로서,

증류 또는 스트리핑을 위한 장치에서 이러한 폐수를 세정하는 것을 포함하며,

여기서 열적 압력 분해를 위한 장치가 증류 또는 스트리핑을 위한 장치의 상류 및/또는 하류에 연결될 수 있는 것인 단계.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 단계 (IV)가 하기 단계를 포함하는 것인 방법:

- (IVa) 단계 (II)에서 수득된 유기 니트로벤젠-함유 상을 적어도 1회 세척으로 세척하고, 이어서 상기 상을 수성 상 및 유기 니트로벤젠-함유 상으로 분리하는 단계 (제1 세척 스테이지);
- (IVb) 단계 (IVa)에서 수득된 유기 상을 염기의 수용액으로 적어도 1회 알칼리성 세척으로 세척하고, 이어서 상기 상을 수성 상 및 유기 니트로벤젠-함유 상으로 분리하는 단계 (제2 세척 스테이지);
- (IVc) 단계 (IVb)에서 수득된 유기 상을 물로 적어도 1회 중성 세척으로 세척하고, 이어서 상기 상을 수성 상 및 유기 니트로벤젠-함유 유기 상으로 분리하는 단계 (제3 세척 스테이지).

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 비 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 가 1.26 내지 1.74의 범위인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, $0.40 \cdot \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_2(E) \leq 0.95 \cdot \dot{m}_2(A)$ 인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 변형 (b)가 수행되며,

하기 관계:

$\dot{m}_2(E)$ 가 $0.80 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $0.95 \cdot \dot{m}_2(A)$ 미만의 범위인 경우에,

$\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는

$$0.80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \text{ 내지 } 0.97 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$$

의 범위의 값으로 조정되는 것;

$\dot{m}_2(E)$ 가 $0.65 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $0.80 \cdot \dot{m}_2(A)$ 미만의 범위인 경우에,

$\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는

$$0.65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \text{ 내지 } 0.80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \text{ 미만}$$

의 범위의 값으로 조정되는 것; 및

$\dot{m}_2(E)$ 가 $0.40 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $0.65 \cdot \dot{m}_2(A)$ 미만의 범위인 경우에,

$\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는

$$0.40 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \text{ 내지 } 0.65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \text{ 미만}$$

의 범위의 값으로 조정되는 것

이 적용가능한 것인 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 변형 (c)가 수행되며,

하기 관계:

$\dot{m}_2(E)$ 가 $0.80 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $0.95 \cdot \dot{m}_2(A)$ 미만의 범위인 경우에,

$\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는

$1.03 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$

의 범위의 값으로 조정되고

$\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는

$0.80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $0.97 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$

의 범위의 값으로 조정되는 것;

$\dot{m}_2(E)$ 가 $0.65 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $0.80 \cdot \dot{m}_2(A)$ 미만의 범위인 경우에,

$\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는

$1.20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 초과 내지 $1.40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$

의 범위의 값으로 조정되고

$\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는

$0.65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $0.80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 미만

의 범위의 값으로 조정되는 것; 및

$\dot{m}_2(E)$ 가 $0.40 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $0.65 \cdot \dot{m}_2(A)$ 미만의 범위인 경우에,

$\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는

$1.40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 초과 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$

의 범위의 값으로 조정되고

$\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는

$0.40 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $0.65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 미만

의 범위의 값으로 조정되는 것

이 적용가능한 것인 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, $0.98 \cdot \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_3(E) \leq 1.02 \cdot \dot{m}_3(A)$ 인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

$w_1(A) = w_1(E)$ 및/또는

$w_2(A) = w_2(E)$ 및/또는

$w_3(A) = w_3(E)$ 인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

$w_1(A) = w_1(E)$,

$w_2(A) = w_2(E)$ 및

$w_3(A) = w_3(E)$ 인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

질량 유량 \dot{m}_{20} 을 통해 니트로화에 공급된 질산(2)의 양에서의 감소를 포함하며,

여기서 이러한 감소는 변형 (b)에 의해 수행되는 것인 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 질산 및 황산으로 벤젠을 니트로화하는 것에 의해 니트로벤젠을 연속적으로 제조하는 방법이며, 여기서 로드에서의 변화 (즉, 단위 시간당 공정에 공급되는 질산의 양에서의 증가 또는 감소)가 특히 유리하게 구성된 것인 방법에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 로드에서의 감소의 경우에, 단위 시간당 공급되는 벤젠 및 질산의 질량의 비가 로드에서의 변화 이전의 이러한 비에 비해 상당히 증가되고/거나 단위 시간당 공급되는 질산 및 황산의 질량의 비가 로드에서의 변화 이전의 이러한 비에 비해 상당히 감소된 것인 방법에 관한 것이다. 로드에서의 증가의 경우에 정반대 절차가 뒤따른다.

배경 기술

[0002] 니트로벤젠 (모노니트로벤젠, MNB로도 불림)은 특히 아닐린 (ANL)의 제조에 필요하고 따라서 또한 디페닐메탄 시리즈 (MDI)의 디- 및 폴리이소시아네이트 및 이를 기재로 하는 폴리우레탄의 제조에도 필요한 화학 산업에서 중요한 중간체이다.

[0003] 질산으로 **벤젠을 니트로화하여** 니트로벤젠을 제공하는 현재 표준 방법은 혼합 산으로 일반적으로 지칭되는, 황산과 질산의 혼합물에 의한 벤젠의 단열적으로 작동되는 니트로화의 개념에 본질적으로 상응한다. 이러한 방법은, 예를 들어 EP 0 436 443 B1, EP 0 771 783 B1 및 US 6 562 247 B2에 기재되어 있다. 기재된 단열적으로 작동되는 방법에 공통적인 요소는 벤젠 및 질산 출발 물질을 매우 과량의 질산에서 반응시키고, 이는 방출된 반응열 및 반응에서 형성된 물을 흡수한다는 것이다. 반응은 일반적으로 질산 및 황산을 함께 니트로화 산으로 불리는 것 (혼합 산으로도 불림)을 제공하도록 하는 방식으로 수행된다. 벤젠을 이러한 니트로화 산에 계량 투입한다. 반응 생성물은 본질적으로 물 및 니트로벤젠이다. 니트로화 반응에서, 벤젠은 질산의 물량을 기준으로, 적어도 화학량론적 양으로, 그러나 바람직하게는 2% 내지 10% 과량으로 사용한다. 선행 기술에 따라, 반응 장치에서 형성되고 상 분리 장치에서 산 상으로부터 분리된 조 니트로벤젠에, 예를 들어 EP 1 816 117 A1 (페이지 2 라인 26 내지 42), US 4,091,042 (상기 참조) 또는 US 5,763,697에 기재된 바와 같이, 스크러빙 및 증류 후처리를 실시한다. 이러한 후처리의 특징적인 특징은 미전환된 과잉 벤젠이, 스크러빙 후에, 최종 증류에서

니트로벤젠으로부터 분리되고 니트로화 반응에서 "복귀 벤젠"으로서 재사용된다는 점이다. 이 목적을 위해, 이는 새로 공급된 벤젠 ("신선한 벤젠")과 혼합되어 "공급 벤젠"을 제공한다. 황산으로 본질적으로 이루어진 산상은 플래시 증발기에서 농축되고 유기물이 매우 실질적으로 제거된다. 이러한 방식으로 농축된 황산은 순환된 황산으로서 니트로화에 복귀된다.

- [0004] DE 28 21 571 A1은 약 3% 내지 7.5% 질산, 약 58.5% 내지 66.5% 황산 및 약 28% 내지 37% 물을 포함하는 혼합산으로 구성된 반응 스트림 및 약 10% 이하의 화학량론적 과량의 벤젠을 포함하는 반응 스트림을 연속적으로 혼합하고 반응 온도가 약 145℃를 초과하지 않도록 하는 초대기압 압력에서 약 80 내지 120℃의 온도에서 격렬하게 교반하면서 전환시키며, 이는 질산의 사실상 완전한 전환과 함께 약 500 ppm 미만의 디니트로벤젠의 함량을 갖는 모노니트로벤젠을 형성하는 것인 연속 단열 니트로화 방법에 관한 것이다.
- [0005] WO 2015/197521 A1은, 생산 중단 동안, 전체 생산 설비를 정지시키기보다는, 생산 설비를 전체적으로 또는 적어도 부분적으로 순환하여 가동시키는 것인, 질산 및 황산의 혼합물로 벤젠을 니트로화하는 것에 의해 니트로벤젠을 연속적으로 제조하는 방법을 기재한다. 상기 출원은 추가로 니트로벤젠의 제조를 위한 설비 및 니트로벤젠의 제조를 위한 설비를 작동시키는 방법에 관한 것이다.
- [0006] WO 2014/177450 A1은 니트로화의 완료 및 수성 상으로부터의 조 니트로벤젠의 분리 시 수득된 회석된 황산을 니트로화에서의 재사용의 목적을 위해 농축시키고, 그의 농축 후, 산화제와 적어도 1 분 동안 혼합한 후에 신선한 질산과 다시 접촉하여 니트로화로 재활용되는 농축된 황산의 총 질량을 기준으로, 10 ppm 내지 5000 ppm의 산화제의 농도를 달성한 것인, 질산 및 황산으로 벤젠을 니트로화하는 것에 의해 니트로벤젠을 제조하는 연속적으로 작동되는 단열 방법을 기재한다.
- [0007] 연속 니트로벤젠 공정의 시동은 WO 2014/016292 A1에 기재되어 있고, 여기서 시동 작동 동안, 공급 벤젠의 총량을 기준으로 1.5% 미만의 지방족 유기 화합물을 함유하는 공급 벤젠이 사용되거나 또는 단독으로 신선한 벤젠 (일반적으로 이러한 사양 요구사항을 충족시키는 것)이 사용된다.
- [0008] WO 2014/016290 A1은 마찬가지로 연속 니트로벤젠 공정의 시동 작동을 기재하며, 여기서 순환 황산은 황산 회로에서 황산의 총 질량을 기준으로 1.0% 미만의 유기 화합물, 특히 니트로벤젠을 함유해야 한다. 이는 생산 사이클의 종료 시 또는 새로운 생산 사이클 전에, 질산의 농축을 위해 플래시 증발기를 승온에서 작동시켜 이러한 방식으로 순환 황산으로부터 니트로벤젠 및 미량의 벤젠, 디니트로벤젠 및 니트로페놀을 제거한다는 점에서 달성된다.
- [0009] 혼합 산을 사용한 벤젠의 니트로화 등은 방법은, 예를 들어 EP 0 156 199 B1에 기재된 바와 같이 추가로 공지되어 있다.
- [0010] 따라서 니트로방향족 화합물의 제조를 위한 반응 공정의 품질은 첫 번째로 반응의 부적절한 수행에서 발생하는 조 생성물 중 원하지 않는 2차 성분 및 불순물의 함량에 의해 정의된다. 두 번째로, 반응 공정의 품질은 전체 공정이 공정에의 개입을 필요로 하는 기술적 생산 정지 또는 문제 없이 작동될 수 있고, 공급원료의 손실을 피하거나 또는 적어도 최소화할 수 있다는 점에서 정의된다.
- [0011] 산업적 규모의 생산 설비는 정의된 명판 생산 능력 ("명판 로드"로도 지칭됨)에서의 작동에 최적화되어 있다. 명판 생산 능력은 원하는 생성물의 수율을 결정하는 반응물의 주어진 생산 설비에 대한 최대 가능한 처리량에 의해, 즉, 벤젠의 니트로화의 경우에 - 벤젠이 과량으로 사용되기 때문에 - 생산 설비에 대해 선택된 경계 조건 (특히 과잉 벤젠 및 황산의 양) 하에 질산의 최대 가능한 처리량 (질산 로드로도 지칭됨)에 의해 정의된다. 예를 들어, 수요에서의 감소의 결과로서, 질산의 처리량이 감소되는 경우에 - 즉 부분-로드 범위로 불리는 것에서 작업하는 경우에 - 다른 반응물의 처리량은 통상적으로 또한 상응하여 (즉, 동일한 비로) 감소된다. 그러나, 작동 경험에 의해 배운 바와 같이, 작동의 이러한 과정에 항상 문제가 없는 것은 아니다.
- [0012] 상기 인용된 모든 문헌 참조에서 공통적인 것은 부분-로드 작동에서 연속적으로 작동되는 니트로화 설비의 작동 및 관련된 어려움을 기재하고 있지 않다는 점이다. 상기 언급된 국제 출원 WO 2014/016292 A1 및 WO 2014/016290 A1도 진행중인 제조 작동 동안 로드에서의 변화에 관한 것이 아니다. 이것은 출원 둘 다가 비-작동상 생산 설비의 상태에서부터 진행되기 때문이다 (즉, 시작 상태에서 벤젠, 질산 및 황산의 질량 유량이 0이다). 연속 제조의 시작 (시동)에서부터 실제 연속 제조를 거쳐 (명판 로드에서 가능하다면, 더 낮은 로드에서 또한 필요한 경우) 연속 제조의 종료 (중단)까지의 기간을 또한 "생산 사이클"로 지칭한다. 2개의 특허 출원 WO 2014/016292 A1 및 WO 2014/016290 A1은 이러한 생산 사이클의 첫 번째 부분, 시동에 관한 것이고, 한편 본 발명은 중간 부분, 실제 연속 제조에 관한 것이다. WO 2014/016292 A1 및 WO 2014/016290 A1에 기재된 시동은

생산 설비를 가능한 빨리, 그러나 어떠한 문제없이, 원하는 목표 로드 (명판 로드)의 상태에 있게 하는 것을 목표로 한다.

[0013] 진행중인 작동에서 로드에서의 변화, 즉 특히 명판 로드에서, 예를 들어 "절반-로드" (= 명판 로드의 50%)로 진행되는 로드에서의 감소 또는, 예를 들어 절반-로드에서 "3/4 로드" (= 명판 로드의 75%)로 진행되는 로드에서의 증가는 특허 출원 WO 2014/016292 A1 및 WO 2014/016290 A1에 의해 포함되지 않는다. 그러나, 로드에서의 이러한 변화는 표준 시동 작동에서의 과제를 넘어서는 도전을 가져올 수 있다. 이러한 이유는 궁극적으로 생산 설비가 명판 로드에서의 작동에 최적화되어 있기 때문이고, 따라서 명판 로드에서의 작동으로부터의 임의의 상당한 편차의 결과는 생산 설비가 경제적 및/또는 기술적 관점에서 준-최적으로만 가동되고 있다는 점이다. 따라서, 니트로화 설비에서 질산 로드가 명판 로드보다 상당히 낮은 값까지 감소하는 경우에, 생산 설비가 최적화되지 않은 값까지 반응 장치에서 체류 시간의 상당한 증가가 또한 있다. 이는 사용된 장치에서 침착물의 증가된 형성과 관련된 일부 상황 하에, 증가된 부산물 형성과 관련될 수 있다. (예를 들어 명판 로드의 50%에서 75%로의) 로드에서의 증가는 또한 유사한 문제와 관련될 수 있다.

[0014] 따라서, 시작 상태에서 또는 최종 상태 둘 다의 상태에서의 극단적인 경우에, 진행중인 제조 작동에서 로드에서의 변화의 경우에, 생산 설비는 - 예를 들어, 시장에서 수요의 일시적인 감소가 있는 경우에 수일 또는 심지어 수주 동안 어떤 상황 하에 - 최적화되지 않은 조건 하에 상당한 기간 동안 작동되어야 한다. 이러한 문제는 단순히 생산 설비에 대한 구조적 조정에 의해 대응될 수 없다. 이는 생산 설비의 장치-관련 특징부가, 그의 완료 후에 정해져 더 이상 변경될 수 없거나 - 또는 적어도 피하려고 하는 복잡한 수정 없이는 변경될 수 없기 때문이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 따라서 니트로벤젠을 제조하는 공지된 방법에서 추가 개선이 바람직할 것이다. 보다 구체적으로, 특히 원하지 않는 부산물 또는 심지어 침착물의 형성에 대하여, 심지어 부분-로드 범위에서도 문제 없이 작동될 수 있도록 니트로벤젠을 제조하는 공지된 방법을 구성하는 것이 바람직할 것이다. 또한, 시동 및 중단 시 가능한 문제 및 중단 기간 동안 가능한 손상이 우선 발생하는 것을 허용하지 않기 위해, 원하는 니트로방향족 화합물에 대한 수요가 감소된 경우에 가능한 한 개별 생산 라인의 완전한 중단을 피할 수 있는 것이 바람직할 것이다. 상기 언급된 문제를 방지하거나 또는 적어도 감소시키면서 부분-로드 조건 하의 생산 설비의 작동 가능성은, 예를 들어 2개의 생산 라인을 갖는 생산 설비가 또한, 예를 들어 총 명판 로드의 50% 뿐만 아니라 60%로도 어려움 없이 작동될 수 있다는 점에서 유연성을 또한 증가시킬 것이다 (이는 2개의 생산 라인 중 하나의 완전한 중단 및 명판 로드에서의 다른 생산 라인의 작동의 경우에서와 마찬가지로일 것이다).

과제의 해결 수단

[0016] 이러한 요구사항을 고려하여, 본 발명은 질산 (2) 및 황산 (3)을 사용한 벤젠 (1)의 니트로화를 포함하는, **니트로벤젠을 제조하기 위한 연속적으로 작동되는 방법**이며, 여기서

[0017] (i) 니트로화에

[0018] · 벤젠 (1)을 함유하고 w_1 이 바람직하게는 ≥ 0.950 , 보다 바람직하게는 ≥ 0.980 인 w_1 의 벤젠 (1)의 질량 기준 비율을 갖는 스트림 10을 \dot{m}_{10} 의 질량 유량으로,

[0019] · 질산 (2)를 함유하고 w_2 가 바람직하게는 0.600 내지 0.750의 범위, 보다 바람직하게는 0.650 내지 0.700의 범위인 w_2 의 질산 (2)의 질량 기준 비율을 갖는 스트림 20을 \dot{m}_{20} 의 질량 유량으로, 및

[0020] · 황산 (3)을 함유하고 w_3 이 바람직하게는 0.650 내지 0.750의 범위, 보다 바람직하게는 0.690 내지 0.730의 범위인 w_3 의 황산의 질량 기준 비율을 갖는 스트림 30을 \dot{m}_{30} 의 질량 유량으로

[0021] 공급하고;

[0022] (ii) \dot{m}_{10} 및 \dot{m}_{20} 을, w_1 및 w_2 의 주어진 값에 대해, 벤젠 (1)이 질산 (2)에 대하여 화학량론적 과량으로 존재하

도록 항상 선택하고, 여기서

- [0023] (iii) 질량 유량 \dot{m}_{20} 을 통해 니트로화에 공급된 질산 (2)의 양에서의 원하는 변화의 경우에
- [0024] · 질산 (2)의 질량 유량 $\dot{m}_2 (A) = \dot{m}_{20} (A) \cdot w_2 (A)$, (ii)와 관련하여 선택된 벤젠 (1)의 질량 유량 $\dot{m}_1 (A) = \dot{m}_{10} (A) \cdot w_1 (A)$ 및 황산 (3)의 질량 유량 $\dot{m}_3 (A) = \dot{m}_{30} (A) \cdot w_3 (A)$ 에 의해 정의된 시작 상태 (A)에서부터,
- [0025] · 질산 (2)의 질량 유량 $\dot{m}_2 (E) = \dot{m}_{20} (E) \cdot w_2 (E)$, (ii)와 관련하여 선택된 벤젠 (1)의 질량 유량 $\dot{m}_1 (E) = \dot{m}_{10} (E) \cdot w_1 (E)$ 및 황산 (3)의 질량 유량 $\dot{m}_3 (E) = \dot{m}_{30} (E) \cdot w_3 (E)$ 에 의해 정의된 최종 상태 (E)까지,
- [0026] 질량 유량 \dot{m}_{20} 및 질량 기준 비율 w_2 를 원하는 값 $\dot{m}_2 (E)$ 가 확립되도록 선택하고, 여기서 질량 유량 \dot{m}_{20} 을 통해 니트로화에 공급된 질산 (2)의 양에서의 적어도 하나의 그러한 변화를 수행하고, 여기서 질량 유량 \dot{m}_{20} 을 통해 니트로화에 공급된 질산 (2)의 양에서의 이러한 적어도 하나의 변화는 하기 경우이고:
- [0027] (I) 0.50 시간 초과 동안 값 $\dot{m}_2 (E) < 0.95 \cdot \dot{m}_2 (A)$ 로의 감소
- [0028] 또는
- [0029] (II) 0.50 시간 초과 동안 값 $\dot{m}_2 (E) > 1.05 \cdot \dot{m}_2 (A)$ 로의 증가,
- [0030] 여기서
- [0031] 경우 (I)에
- [0032] (a) 비 $\dot{m}_1 (E) / \dot{m}_2 (E)$ 는 $\dot{m}_1 (A) / \dot{m}_2 (A)$ 에 비해 증가되어:
- [0033] $1.03 \cdot \dot{m}_1 (A) / \dot{m}_2 (A) \leq \dot{m}_1 (E) / \dot{m}_2 (E) \leq 1.50 \cdot \dot{m}_1 (A) / \dot{m}_2 (A)$, 특히
- [0034] $1.05 \cdot \dot{m}_1 (A) / \dot{m}_2 (A) \leq \dot{m}_1 (E) / \dot{m}_2 (E) \leq 1.50 \cdot \dot{m}_1 (A) / \dot{m}_2 (A)$ 가 되고,
- [0035] 비 $\dot{m}_2 (E) / \dot{m}_3 (E)$ 는 비 $\dot{m}_2 (A) / \dot{m}_3 (A)$ 에 비해 최대 정도로 변경되어:
- [0036] $0.98 \cdot \dot{m}_2 (A) / \dot{m}_3 (A) \leq \dot{m}_2 (E) / \dot{m}_3 (E) \leq 1.02 \cdot \dot{m}_2 (A) / \dot{m}_3 (A)$ 가 되거나,
- [0037] 또는
- [0038] (b) 비 $\dot{m}_2 (E) / \dot{m}_3 (E)$ 는 비 $\dot{m}_2 (A) / \dot{m}_3 (A)$ 에 비해 감소되어:
- [0039] $0.45 \cdot \dot{m}_2 (A) / \dot{m}_3 (A) \leq \dot{m}_2 (E) / \dot{m}_3 (E) \leq 0.97 \cdot \dot{m}_2 (A) / \dot{m}_3 (A)$, 특히
- [0040] $0.45 \cdot \dot{m}_2 (A) / \dot{m}_3 (A) \leq \dot{m}_2 (E) / \dot{m}_3 (E) \leq 0.95 \cdot \dot{m}_2 (A) / \dot{m}_3 (A)$ 가 되고,
- [0041] 비 $\dot{m}_1 (E) / \dot{m}_2 (E)$ 는 비 $\dot{m}_1 (A) / \dot{m}_2 (A)$ 에 비해 최대 정도로 변경되어:
- [0042] $0.98 \cdot \dot{m}_1 (A) / \dot{m}_2 (A) \leq \dot{m}_1 (E) / \dot{m}_2 (E) \leq 1.02 \cdot \dot{m}_1 (A) / \dot{m}_2 (A)$ 가 되거나,
- [0043] 또는
- [0044] (c) 비 $\dot{m}_1 (E) / \dot{m}_2 (E)$ 는 $\dot{m}_1 (A) / \dot{m}_2 (A)$ 에 비해 증가되어:
- [0045] $1.03 \cdot \dot{m}_1 (A) / \dot{m}_2 (A) \leq \dot{m}_1 (E) / \dot{m}_2 (E) \leq 1.50 \cdot \dot{m}_1 (A) / \dot{m}_2 (A)$, 특히

- [0046] $1.05 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 1.50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 가 되고,
- [0047] 비 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 비 $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 에 비해 감소되어:
- [0048] $0.45 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 0.97 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$, 특히
- [0049] $0.45 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 0.95 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 가 되고,
- [0050] 경우 (II)에
- [0051] (a) 비 $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 비 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 에 비해 감소되어:
- [0052] $0.45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 0.97 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$, 특히
- [0053] $0.45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 0.95 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 가 되고,
- [0054] 비 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 비 $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 에 비해 최대 정도로 변경되어:
- [0055] $0.98 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1.02 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 가 되거나,
- [0056] 또는
- [0057] (b) 비 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 비 $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 에 비해 증가되어:
- [0058] $1.03 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$, 특히
- [0059] $1.05 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 가 되고,
- [0060] 비 $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 비 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 에 비해 최대 정도로 변경되어:
- [0061] $0.98 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 1.02 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 가 되거나,
- [0062] 또는
- [0063] (c) 비 $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 비 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 에 비해 감소되어:
- [0064] $0.45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 0.97 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$, 특히
- [0065] $0.45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 0.95 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 가 되고,
- [0066] 비 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 비 $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 에 비해 증가되어:
- [0067] $1.03 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$, 특히
- [0068] $1.05 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 가 되는 것인
- [0069] 방법을 제공한다.
- [0070] 완전히 놀랍게도, **로드에서의 감소**의 경우에 - 경우 (I)에 - 비 $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 를 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 에 비해 상당히 증가시키고/거나 비 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 를 비 $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_2(A)$ 에 비해 상당히 감소시키는 것이 유리하고, 또는, 로드에서의 증가의 경우에 - 경우 (II)에 - 비 $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 를 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 에 비해 상당히 감소시키고/거나 비 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_2(E)$ 를 비 $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_2(A)$ 에 비해 상당히 증가시키는 것이 유리하

다는 것이 밝혀졌다. 생산 사이클이 로드의 다중 변화를 포함하는 경우에, 생산 사이클의 과정에서 나중에 로드에서의 변화는 또한 로드의 이전의 변화와 상이한 변형으로 수행될 수 있고; 예를 들어, 로드의 제1 변화는 변형 (b)에 의해 수행될 수 있고 로드의 나중의 변화는 변형 (c)에 의해 수행될 수 있다.

[0071] 본 발명에 따르면, 니트로화에 스트림 10, 20 및 30을 공급한다. 니트로화를 적합한 반응기에서 수행한다. 적합한 반응기의 예는 하기에 더 상세히 설명되어 있다. 언급된 3개의 스트림을, 예를 들어 kg/h로 보고된 각각의 질량 유량 \dot{m}_i 로 니트로화 반응기에 연속적으로 공급한다. 이 경우에, \dot{m}_{10} 및 \dot{m}_{20} 은, w_1 및 w_2 의 주어진 값에 대해, 벤젠 (1)이 질산 (2)에 대하여 화학량론적 과량으로 존재하도록 항상 선택된다. 화학량론적 면에서, 벤젠 분자로의 니트로 기의 도입을 위해, 하나의 분자의 질산이 필요하다. 따라서, 1 몰의 벤젠의 니트로벤젠으로의 니트로화를 위해, 화학량론적 면에서 1 몰의 질산이 필요하다. 공급된 출발 물질의 질량 유량에 상응하는 생성물 (본질적으로 니트로벤젠, 과잉 벤젠 및 회색된 황산, 즉 반응의 물을 함유하는 황산)의 질량 유량은 니트로화 반응기로부터 연속적으로 배출된다.

[0072] 스트림 z에서 성분 i의 질량 기준 비율 w_i 는 성분 i의 질량 유량 및 스트림 z의 총 질량 유량의 몫을 나타낸다. 예를 들어, 벤젠의 질량 기준 비율 w_1 이 0.980인 경우에, 벤젠-함유 스트림 10은 98.0 질량% 정도의 벤젠 및 2.0 질량% 정도의 다른 구성성분 (예를 들어 벤젠 스트림 10에 바람직한 구성으로 존재하는 재순환된 벤젠 ("복귀 벤젠")의 비율로부터의 지방족 유기 화합물)으로 이루어진다. 질산 스트림 및 황산 스트림 20 및 30의 질량 기준 비율 w_2 및 w_3 은 이러한 산이 실제로 해리된 형태로 존재한다는 사실에 상관없이, 각각의 스트림에서의 HNO_3 (2) 및 H_2SO_4 (3)의 이론적인 질량 기준 비율을 나타낸다. 예를 들어, 70.0% 황산이 스트림 30으로서 사용된 경우에, $w_3 = 0.700$ 이다.

[0073] 벤젠 (1)이 본 발명에 따라 과량으로 사용되므로, 니트로벤젠의 수율은 사용된 질산의 처리량에 의해 (로드에 의해), 즉 질량 유량 \dot{m}_2 에 의해 결정된다. 본 발명의 방법은 로드의 적어도 하나의 변화, 즉 \dot{m}_2 (A)를 갖는 시작 상태 (A)에서부터 \dot{m}_2 (E)를 갖는 최종 상태 (E)까지 진행되는 질량 유량 \dot{m}_2 에서의 변화를 포함한다. 질량 유량 \dot{m}_{20} 을 통해 니트로화에 공급되는 질산 (2)의 양에서의 변화, 즉 본 문맥에서는 질량 유량 \dot{m}_2 에서의 변화는 0.50 시간 초과, 바람직하게는 2.0 시간 초과, 보다 바람직하게는 6.0 시간 초과, 훨씬 더 바람직하게는 12 시간 초과, 훨씬 더 특별히 바람직하게는 24 시간 초과, 기간 동안의 5.00% 초과 만큼의 변화이다 (즉 로드에서의 감소의 경우에는 \dot{m}_2 (E) < 0.95 · \dot{m}_2 (A) 또는 로드에서의 증가의 경우에는 \dot{m}_2 (E) > 1.05 · \dot{m}_2 (A)). 더 작은 변화 또는 더 짧은 기간에 걸친 변화는, 본 발명의 목적상, 일상적인 작동에서 몇 번이고 발생할 수 있는 로드의 의도하지 않은 변화로서 간주되어야 한다. 바람직하게는, 본 발명의 맥락에서 로드에서의 변화는, 본 발명의 목적상 로드의 큰 변화로서 간주될 수 없기 때문에, 상기 언급된 범위 0.95 · \dot{m}_2 (A) 내지 1.05 · \dot{m}_2 (A)를 당연히 배제하고, 하기와 같이 정의된 범위: $0.40 \cdot \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_2(E) \leq 2.50 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내에서 달라진다. 본 발명의 방법은 물론 또한 로드의 다중 변화, 특히 우선 경우 (I)에 따른 로드에서의 감소 및, 나중 시점에, 경우 (II)에 따른 로드에서의 증가를 포함할 수 있다.

[0074] 예를 들면, 명판 로드에서의 제조로부터 진행되는 로드의 반감 (즉 \dot{m}_2 (E) = 0.50 · \dot{m}_2 (A))은 하기와 같이 고려되어야 할 것이다:

[0075] 적절한 질량 유량 $\dot{m}_2 = \dot{m}_2$, 명판을 갖는 명판 로드에서의 작동 시, 본 발명의 방법은 선행 기술로부터 공지된 바와 같이 수행될 수 있다. 공지된 $\dot{m}_2 = \dot{m}_2$, 명판을 사용하여, w_2 (및 그에 따른 \dot{m}_{20}) 및 스트림 10 및 30의 파라미터 w_i 및 \dot{m}_i 는 통상의 기술자에 의해 관련 기술분야의 그의 지식의 범주 내에서 해당하는 생산 설비의 경계 조건을 고려하여 정해진다. 생산 설비는, 예를 들어 수요에서의 감소로 인해, 예를 들어 질산 (2)의 처리량이 반감될 때까지 원하는 제품을 연속적으로 생산한다. 본 발명의 용어에서, 이는 시작 상태 (A) (= 명판 로드에서의 제조)에서부터 최종 상태 (E) (절반 로드에서의 제조)까지 진행되는 작동 모드에서의 변화를 의미한다. 로드에서의 감소는 니트로화로 유도되는 질산 질량 유량 \dot{m}_2 의 반감과 자동적으로 관련이 있다. 원칙

적으로, 이러한 반감은 w_2 를 반감시키고 \dot{m}_{20} 을 일정하게 유지함으로써 달성될 수 있었다. 그러나, 로드에서의 변화에서, 질량 기준 비율 w_2 를 동일하게 유지하고 \dot{m}_{20} 을 변화시키는 것 (구체적인 예에서 이를 절반으로 줄이는 것)이 바람직하다. 각각의 질량 기준 비율 w_1 및 w_3 에 대해서도 마찬가지이다. 선행 기술과는 대조적으로, 그것은 단순히 질량 유량 \dot{m}_{10} 및 \dot{m}_{30} 이 \dot{m}_{20} 과 동일한 정도로 감소되는 경우가 아니라; 대신, 비 $\dot{m}_1 (E) / \dot{m}_2 (E)$ 가 $\dot{m}_1 (A) / \dot{m}_2 (A)$ 에 비해 상당히 증가되고/거나 비 $\dot{m}_2 (E) / \dot{m}_3 (E)$ 가 비 $\dot{m}_2 (A) / \dot{m}_2 (A)$ 에 비해 상당히 감소된다. 언급된 질량 비 중 하나만 상당히 증가되거나 또는 감소된 경우 (상기 언급된 변형 (a) 및 (b)), 각 경우에 다른 질량 비는 본질적으로 동일하게 유지된다. 용어 "상당히 증가하다 또는 감소하다" 및 "본질적으로 동일하게 유지하다"는 본원에서 상기 언급된 변형 (a), (b) 및 (c)에 열거된 수치 한계에 의해 정의된다. 본 발명에 따른 모든 실시양태에 바람직한 바와 같이, 모든 질량 기준 비율 w_i 가 일정하게 유지되는 경우에, 이러한 조치 과정은 비 $\dot{m}_{10} (E) / \dot{m}_{20} (E)$ 가 $\dot{m}_{10} (A) / \dot{m}_{20} (A)$ 에 비해 상당히 증가되고/거나 비 $\dot{m}_{20} (E) / \dot{m}_{30} (E)$ 가 비 $\dot{m}_{20} (A) / \dot{m}_{30} (A)$ 에 비해 상당히 감소된다는 진술과 동등하다. 본 발명에 따르면, 모든 실시양태가 변형 (b)에 따라 로드에서의 감소를 수행하는 것이 바람직하다.

- [0076] 절반-로드에서 특정 제조 기간 후에, 제조는 이어서 다시 명판 로드로 (또는 제품에 대한 수요가 아직 원래 값에 다시 도달하지 않은 경우에 더 낮은 값, 예를 들어 3/4 로드로) 증가되어야 한다. 본 발명의 용어에서, 절반-로드에서의 제조는 이제 (새로운) 시작 상태이고 명판 로드 (또는 더 낮은 값, 예를 들어 3/4 로드)에서의 제조는 최종 상태이다. 따라서, 본 발명에 따르면, 비 $\dot{m}_1 (E) / \dot{m}_2 (E)$ 는 $\dot{m}_1 (A) / \dot{m}_2 (A)$ 에 비해 상당히 감소되고/거나 비 $\dot{m}_2 (E) / \dot{m}_2 (E)$ 는 비 $\dot{m}_2 (A) / \dot{m}_2 (A)$ 에 비해 상당히 증가된다. 본 발명에 따르면, 모든 실시양태가 변형 (b)에 따라 로드에서의 증가를 수행하는 것이 바람직하다. 상기 작성된 다른 진술도 상응하게 적용가능하다. 바람직하게는, 로드의 제1 변화 전과 같은 조건이 재설정된다.
- [0077] 먼저 다양한 가능한 **본 발명의 실시양태의 간단한 요약**이 이어진다:
- [0078] 모든 다른 실시양태와 조합될 수 있는, 본 발명의 **제1 실시양태**에서, 벤젠의 니트로벤젠으로의 니트로화가 단열적으로 작동된다.
- [0079] 제1 실시양태의 특정한 구성인, 본 발명의 **제2 실시양태**에서, 벤젠의 니트로벤젠으로의 니트로화는 하기 단계를 포함한다:
- [0080] (I) 반응기에서 벤젠을 질산 및 황산으로 니트로화하여 니트로벤젠을 형성하며, 여기서 벤젠-함유 스트림 10을 \dot{m}_{10} 의 질량 유량으로, 질산-함유 스트림 20을 \dot{m}_{20} 의 질량 유량으로 및 황산-함유 스트림 30을 \dot{m}_{30} 의 질량 유량으로 반응기에 도입하는 단계;
- [0081] (II) 상 분리 장치에서 단계 (I)로부터의 반응 혼합물의 상을 수성, 황산-함유 상 및 유기 니트로벤젠-함유 상으로 분리하는 단계;
- [0082] (III) 증발 장치에서 물을 증발시킴으로써 단계 (II)에서 수득된 수성 상을 농축시켜 상승된 황산 농도를 갖는 수성 황산-함유 상을 제공하며, 여기서 농축된 황산-함유 수성 상을 단계 (I)로 재순환시키고 이를 황산-함유 스트림 30의 구성성분으로서 사용하는 단계;
- [0083] (IV) 적어도 2개 스테이지로, 단계 (II)에서 수득된 유기, 니트로벤젠-함유 상을 세척하고 각 스테이지 후에 수성 상을 분리하는 단계;
- [0084] (V) 단계 (I)로 재순환되고 벤젠-함유 스트림 10의 구성성분으로서 사용되는 미전환된 벤젠을 제거하면서 단계 (IV)의 마지막 스테이지에서 수득된 유기, 니트로벤젠-함유 상을 증류, 바람직하게는 정류하는 단계.
- [0085] 제2 실시양태의 특정한 구성인, 본 발명의 **제3 실시양태**에서, 단계 (V) 이후에 하기 단계가 이어진다:
- [0086] (VI) 단계 (IV)의 제1 세척 스테이지로부터의 폐수를 후처리하는 단계로서, 증류 또는 스트리핑을 위한 장치에서 이러한 폐수를 세정하는 것을 포함하는 단계,
- [0087] (VII) 단계 (IV)의 제2 세척 스테이지로부터의 폐수를 후처리하는 단계로서, 증류 또는 스트리핑을 위한 장치에

서 이러한 폐수를 세정하는 것을 포함하며, 여기서 열적 압력 분해를 위한 장치가 증류 또는 스트리핑을 위한 장치의 상류 및/또는 하류에 연결될 수 있는 것인 단계.

- [0088] 제2 및 제3 실시양태의 특정한 구성인, 본 발명의 **제4 실시양태**에서, 단계 (IV)는 하기 단계를 포함한다:
- [0089] (IVa) 단계 (II)에서 수득된 유기 니트로벤젠-함유 상을 적어도 1회 세척으로 세척하고, 이어서 상기 상을 수성 상 및 유기 니트로벤젠-함유 상으로 분리하는 단계 (제1 세척 스테이지);
- [0090] (IVb) 단계 (IVa)에서 수득된 유기 상을, 바람직하게는 수산화나트륨, 탄산나트륨 및 탄산수소나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 염기의 수용액으로 적어도 1회 알칼리성 세척으로 세척하고, 이어서 상기 상을 수성 상 및 유기 니트로벤젠-함유 상으로 분리하는 단계 (제2 세척 스테이지);
- [0091] (IVc) 단계 (IVb)에서 수득된 유기 상을 물로 적어도 1회 중성 세척, 바람직하게는 2회 내지 4회 중성 세척, 보다 바람직하게는 2회 내지 3회 중성 세척, 가장 바람직하게는 2회 중성 세척으로 세척하고, 이어서 상기 상을 수성 상 및 유기 니트로벤젠-함유 유기 상으로 분리하는 단계 (제3 세척 스테이지).
- [0092] 모든 다른 실시양태와 조합될 수 있는, 본 발명의 **제5 실시양태**에서, 비 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 는 1.26 내지 1.74의 범위, 바람직하게는 1.28 내지 1.61의 범위, 보다 바람직하게는 1.29 내지 1.55의 범위, 가장 바람직하게는 1.30 내지 1.49의 범위이다.
- [0093] 모든 다른 실시양태와 조합될 수 있는, 본 발명의 **제6 실시양태**에서, 로드에서의 변화는, 본 발명의 목적상 로드의 큰 변화로서 간주될 수 없기 때문에 $\dot{m}_2(E)$ 에 대한 $0.95 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.05 \cdot \dot{m}_2(A)$ 의 범위를 제외한, 하기와 같이 정의된 범위: $0.40 \cdot \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_2(E) \leq 2.50 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내에서 이루어진다.
- [0094] 제6 실시양태의 특정한 구성인, 본 발명의 **제7 실시양태**에서, 로드에서의 변화는,
- [0095] 경우 (I) (즉 $\dot{m}_2(E) < 0.95 \cdot \dot{m}_2(A)$)에, 하기 관계:
- [0096] $\dot{m}_2(E)$ 가 $0.80 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.95 \cdot \dot{m}_2(A)$ 의 범위인 경우에, $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 $1.03 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$, 특히 $1.05 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 의 범위의 값으로 조정되는 것;
- [0097] $\dot{m}_2(E)$ 가 $0.65 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.80 \cdot \dot{m}_2(A)$ 의 범위인 경우에, $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 $> 1.20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 의 범위의 값으로 조정되는 것;
- [0098] 및
- [0099] $\dot{m}_2(E)$ 가 $0.40 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.65 \cdot \dot{m}_2(A)$ 의 범위인 경우에, $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 $> 1.40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 의 범위의 값으로 조정되는 것
- [0100] 이 적용가능하고;
- [0101] 또한, 경우 (II) (즉 $\dot{m}_2(E) > 1.05 \cdot \dot{m}_2(A)$)에, 하기 관계:
- [0102] $\dot{m}_2(E)$ 가 $> 1.05 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_2(A)$ 의 범위인 경우에, $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 $0.75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $0.97 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$, 특히 $0.75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $0.95 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 의 범위의 값으로 조정되는 것;
- [0103] $\dot{m}_2(E)$ 가 $> 1.50 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $2.00 \cdot \dot{m}_2(A)$ 의 범위인 경우에, $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 $0.55 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 의 범위의 값으로 조정되는 것;
- [0104] 및

- [0105] \dot{m}_2 (E)가 $> 2.00 \cdot \dot{m}_2$ (A) 내지 $2.50 \cdot \dot{m}_2$ (A)의 범위인 경우에, \dot{m}_1 (E) / \dot{m}_2 (E)는 $0.45 \cdot \dot{m}_1$ (A) / \dot{m}_2 (A) 내지 $< 0.55 \cdot \dot{m}_1$ (A) / \dot{m}_2 (A)의 범위의 값으로 조정되는 것
- [0106] 이 적용가능한 것인
- [0107] 변형 (a)에 의해 수행된다.
- [0108] 제6 실시양태의 특정한 구성인, 본 발명의 **제8 실시양태**에서, 로드에서의 변화는,
- [0109] 경우 (I) (즉 \dot{m}_2 (E) $< 0.95 \cdot \dot{m}_2$ (A))에, 하기 관계:
- [0110] \dot{m}_2 (E)가 $0.80 \cdot \dot{m}_2$ (A) 내지 $< 0.95 \cdot \dot{m}_2$ (A)의 범위인 경우에, \dot{m}_2 (E) / \dot{m}_3 (E)는 $0.80 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A) 내지 $0.97 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A), 특히 $0.80 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A) 내지 $0.95 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A)의 범위의 값으로 조정되는 것;
- [0111] \dot{m}_2 (E)가 $0.65 \cdot \dot{m}_2$ (A) 내지 $< 0.80 \cdot \dot{m}_2$ (A)의 범위인 경우에, \dot{m}_2 (E) / \dot{m}_3 (E)는 $0.65 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A) 내지 $< 0.80 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A)의 범위의 값으로 조정되는 것;
- [0112] 및
- [0113] \dot{m}_2 (E)가 $0.40 \cdot \dot{m}_2$ (A) 내지 $< 0.65 \cdot \dot{m}_2$ (A)의 범위인 경우에, \dot{m}_2 (E) / \dot{m}_3 (E)는 $0.40 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A) 내지 $< 0.65 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A)의 범위의 값으로 조정되는 것
- [0114] 이 적용가능하고;
- [0115] 또한, 경우 (II) (즉 \dot{m}_2 (E) $> 1.05 \cdot \dot{m}_2$ (A))에, 하기 관계:
- [0116] \dot{m}_2 (E)가 $> 1.05 \cdot \dot{m}_2$ (A) 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_2$ (A)의 범위인 경우에, \dot{m}_2 (E) / \dot{m}_3 (E)는 $1.03 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A) 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A), 특히 $1.05 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A) 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A)의 범위의 값으로 조정되는 것;
- [0117] \dot{m}_2 (E)가 $> 1.50 \cdot \dot{m}_2$ (A) 내지 $2.00 \cdot \dot{m}_2$ (A)의 범위인 경우에, \dot{m}_2 (E) / \dot{m}_3 (E)는 $> 1.50 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A) 내지 $2.00 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A)의 범위의 값으로 조정되는 것;
- [0118] 및
- [0119] \dot{m}_2 (E)가 $> 2.00 \cdot \dot{m}_2$ (A) 내지 $2.50 \cdot \dot{m}_2$ (A)의 범위인 경우에, \dot{m}_2 (E) / \dot{m}_3 (E)는 $> 2.00 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A) 내지 $2.50 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A)의 범위의 값으로 조정되는 것
- [0120] 이 적용가능한 것인
- [0121] 변형 (b)에 의해 수행된다.
- [0122] 제6 실시양태의 특정한 구성인, **본 발명의 제9 실시양태**에서, 로드에서의 변화는,
- [0123] 경우 (I) (즉 \dot{m}_2 (E) $< 0.95 \cdot \dot{m}_2$ (A))에, 하기 관계:
- [0124] \dot{m}_2 (E)가 $0.80 \cdot \dot{m}_2$ (A) 내지 $< 0.95 \cdot \dot{m}_2$ (A)의 범위인 경우에, \dot{m}_1 (E) / \dot{m}_2 (E)는 $1.03 \cdot \dot{m}_1$ (A) / \dot{m}_2 (A) 내지 $1.20 \cdot \dot{m}_1$ (A) / \dot{m}_2 (A), 특히 $1.05 \cdot \dot{m}_1$ (A) / \dot{m}_2 (A) 내지 $1.20 \cdot \dot{m}_1$ (A) / \dot{m}_2 (A)의 범위의 값으로 조정되고 \dot{m}_2 (E) / \dot{m}_3 (E)는 $0.80 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A) 내지 $0.97 \cdot \dot{m}_2$ (A) / \dot{m}_3 (A)

(A), 특히 $0.80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $0.95 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 의 범위의 값으로 조정되는 것;

[0125] $\dot{m}_2(E)$ 가 $0.65 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.80 \cdot \dot{m}_2(A)$ 의 범위인 경우에, $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 $> 1.20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 의 범위의 값으로 조정되고 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 $0.65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $< 0.80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 의 범위의 값으로 조정되는 것;

[0126] 및

[0127] $\dot{m}_2(E)$ 가 $0.40 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.65 \cdot \dot{m}_2(A)$ 의 범위인 경우에, $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 $> 1.40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 의 범위의 값으로 조정되고 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 $0.40 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $< 0.65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 의 범위의 값으로 조정되는 것

[0128] 이 적용가능하고;

[0129] 또한, 경우 (II) (즉 $\dot{m}_2(E) > 1.05 \cdot \dot{m}_2(A)$)에, 하기 관계:

[0130] $\dot{m}_2(E)$ 가 $> 1.05 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_2(A)$ 의 범위인 경우에, $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 $0.75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $0.97 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$, 특히 $0.75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $0.95 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 의 범위의 값으로 조정되고 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 $1.03 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$, 특히 $1.05 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 의 범위의 값으로 조정되는 것;

[0131] $\dot{m}_2(E)$ 가 $> 1.50 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $2.00 \cdot \dot{m}_2(A)$ 의 범위인 경우에, $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 $0.55 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 의 범위의 값으로 조정되고 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 $> 1.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $2.00 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 의 범위의 값으로 조정되는 것;

[0132] 및

[0133] $\dot{m}_2(E)$ 가 $> 2.00 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $2.50 \cdot \dot{m}_2(A)$ 의 범위인 경우에, $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 $0.45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.55 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 의 범위의 값으로 조정되고 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 $> 2.00 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $2.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 의 범위의 값으로 조정되는 것

[0134] 이 적용가능한 것인

[0135] 변형 (c)에 의해 수행된다.

[0136] 니트로벤젠의 제조를 위한 생산 사이클이 본 발명의 맥락에서 로드의 다중 변화를 포함하는 경우에, 제7, 제8 및 제9 실시양태는 또한 조합될 수 있다. 예를 들어, 로드는 먼저 제7 실시양태 (경우 (I))에서 명판 로드로부터 절반-로드로 진행하여 감소되고, 이후의 시점에 제8 실시양태 (경우 (II))에 따라 3/4 로드로 증가되고, 더 이후의 시점에 제9 실시양태 (경우 (III))에 따라 명판 로드로 다시 회복될 수 있다.

[0137] 제8 및 제9 실시양태의 특정한 구성인, 본 발명의 제10 실시양태에서: $0.98 \cdot \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_3(E) \leq 1.02 \cdot \dot{m}_3(A)$, 특히 $\dot{m}_3(A) = \dot{m}_3(E)$ 이다.

[0138] 모든 다른 실시양태와 조합될 수 있는, 본 발명의 제11 실시양태에서, $w_1(A) = w_1(E)$ 이다.

[0139] 모든 다른 실시양태와 조합될 수 있는, 본 발명의 제12 실시양태에서, $w_2(A) = w_2(E)$ 이다.

[0140] 모든 다른 실시양태와 조합될 수 있는, 본 발명의 제13 실시양태에서, $w_3(A) = w_3(E)$ 이다.

- [0141] 모든 다른 실시양태와 조합될 수 있는, 본 발명의 **제14 실시양태**에서, $w_1(A) = w_1(E)$, $w_2(A) = w_2(E)$ 및 $w_3(A) = w_3(E)$ 이다.
- [0142] 모든 다른 실시양태와 조합될 수 있는, 본 발명의 **제15 실시양태**에서, 방법은 경우 (I)에 따른 질량 유량 \dot{m}_{20} 을 통해 니트로화에 공급된 질산 (2)의 양에서의 감소를 포함하며, 여기서 이러한 감소는 변형 (b)에 따라 수행된다.
- [0143] 모든 다른 실시양태, 특히 제15 실시양태와 조합될 수 있는, 본 발명의 **제16 실시양태**에서, 방법은, 특히 제15 실시양태에 따른 질량 유량 \dot{m}_{20} 을 통해 니트로화에 공급된 질산 (2)의 양의 앞선 감소 후에, 경우 (II)에 따른 질량 유량 \dot{m}_{20} 을 통해 니트로화에 공급된 질산 (2)의 양에서의 증가를 포함하며, 여기서 이러한 증가는 변형 (b)에 따라 수행된다.
- [0144] 모든 다른 실시양태와 조합될 수 있는, 본 발명의 **제17 실시양태**에서,
- [0145] 경우 (I)에
- [0146] (a) 비 $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 에 비해 증가되어:
- [0147] $1.05 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 1.50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 가 되고,
- [0148] 비 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 비 $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 에 비해 최대 정도로 변경되어:
- [0149] $0.98 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1.02 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 가 되거나,
- [0150] 또는
- [0151] (b) 비 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 비 $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 에 비해 감소되어:
- [0152] $0.45 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 0.95 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 가 되고,
- [0153] 비 $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 비 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 에 비해 최대 정도로 변경되어:
- [0154] $0.98 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 1.02 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 가 되거나,
- [0155] 또는
- [0156] (c) 비 $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 비 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 에 비해 증가되어:
- [0157] $1.05 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 1.50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 가 되고,
- [0158] 비 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 비 $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 에 비해 감소되어:
- [0159] $0.45 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 0.95 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 가 되고;
- [0160] 경우 (II)에
- [0161] (a) 비 $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 비 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 에 비해 감소되어:
- [0162] $0.45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 0.95 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 가 되고,
- [0163] 비 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 비 $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 에 비해 최대 정도로 변경되어:
- [0164] $0.98 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1.02 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 가 되거나,

- [0165] 또는
- [0166] (b) 비 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 비 $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 에 비해 증가되어:
- [0167] $1.05 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 가 되고,
- [0168] 비 $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 비 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 에 비해 최대 정도로 변경되어:
- [0169] $0.98 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 1.02 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 가 되거나,
- [0170] 또는
- [0171] (c) 비 $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 비 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 에 비해 감소되어:
- [0172] $0.45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A) \leq \dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E) \leq 0.95 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 가 되고,
- [0173] 비 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 비 $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 에 비해 증가되어:
- [0174] $1.05 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) \leq 1.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 가 된다.
- [0175] 상기 간단히 요약된 실시양태 및 본 발명의 추가 가능한 구성은 이하에서 상세히 설명한다. 반대가 문맥으로부터 통상의 기술자에게 명백하지 않는 한 다양한 실시양태가 원하는 대로 서로 조합가능하다.
- [0176] w_1 의 벤젠 (1)의 질량 기준 비율로 벤젠 (1)을 함유하는 스트림 10은 본질적으로, 즉, 스트림 10의 총 질량을 기준으로, 바람직하게는 적어도 95.0 질량%의 정도, 보다 바람직하게는 적어도 98.0 질량%의 정도의 벤젠으로 이루어지고; 다시 말해서, 스트림 10 중 벤젠 (1)의 질량 기준 비율 w_1 은, 바람직하게는 적어도 0.950, 보다 바람직하게는 적어도 0.980이다. 본 발명에 따라, 벤젠이 과량으로 사용되기 때문에 (cf. (ii)), 미전환된 벤젠의 비율이 항상 남아 있고, 이것은 바람직하게는, 임의적으로 정제 후에, 니트로화로 재순환되어 스트림 10의 일부분이 된다. 이러한 재순환된 벤젠 스트림에 존재하는 불순물은, 새로 공급된 벤젠에 존재하는 임의의 불순물과 함께, 스트림 10의 나머지 일부분을 구성한다. 마찬가지로 반응 후에 남아 있는 것은 황산이며, 이는 단지 희석되었지만 화학적으로 소비되지는 않았다. 바람직하게는, 황산은 농축되고, 임의적으로 정제 후에, 니트로화로 재순환되고 스트림 30의 일부분으로서 사용된다.
- [0177] 본 발명의 한 실시양태에서, 시작 상태에서, 연속 작동으로, 2.00% 내지 40.0%의 범위, 보다 바람직하게는 3.00% 내지 30.0%의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 4.00% 내지 25.0%의 범위, 매우 특별히 바람직하게는 5.00% 내지 20.00%의 범위의 화학량론적 과량의 벤젠을 유지하는 것이 바람직하다. 이것은 바람직하게는 1.26 내지 1.74, 보다 바람직하게는 1.28 내지 1.61, 훨씬 더 바람직하게는 1.29 내지 1.55, 매우 특별히 바람직하게는 1.30 내지 1.49의 범위의 비 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 에 상응한다. (20.00%보다 높은 과량 (예를 들어 45.00%, 40.00% 또는 30.00%)의 벤젠은 일반적으로 바람직하지 않지만 물론 가능하다.) 이러한 실시양태는 감소된 로드를 사용한 공정 체제 (특히 시작 상태에서 명판 로드 및 최종 상태에서 부분-로드에서의 작동)에 우선적으로 적합하다. 어쨌든, 화학량론적 과량의 벤젠을 가능한 적게 유지하는 것이 바람직하다 (그러나 너무 낮지는 않은데, 그렇지 않으면 디니트로벤젠의 형성의 증가된 정도가 있을 수 있기 때문이다). 결과적으로, 첫 번째로, 원하지 않는 부산물 (특히 고체 침착물)의 형성이 감소되고, 두 번째로, 더 적은 벤젠이 회수되어야 하므로 에너지가 절약된다. 따라서, 시작 상태 (특히 명판 로드에서의 제조)에서, (2.00% 내지 20.00% 범위의 벤젠의 화학량론적 과량에 따라) 비 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 를 1.26 내지 1.49의 범위의 값으로 설정하는 것이 특히 바람직하다.
- [0178] 질산 로드가 이어서 감소될 경우에, 이것은 변형 (A)로 수행되며, 여기서 $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 와 비교하여 증가된다. 증가의 정도는 로드에서의 변화의 정도에 따라 달라진다. 바람직하게는 하기와 같다:

로드에서의 변화의 정도: $\dot{m}_2(E)$ 는 하기 범위 내에 있음	증가의 정도: $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 하기 범위 내에 있음
$0.80 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.95 \cdot \dot{m}_2(A)$	$1.03 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$, 특히 $1.05 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$
$0.65 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.80 \cdot \dot{m}_2(A)$	$> 1.20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$
$0.40 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.65 \cdot \dot{m}_2(A)$	$> 1.40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$

[0179]

[0180]

변형 (a)에서, 질산 로드가 명판 로드 (부분-로드)보다 낮은 작동 상태에서부터 (특히 다시 명판 모드로) 증가 될 경우에, 본 발명에 따르면, 비 \dot{m}_1 / \dot{m}_2 는 감소된다. 감소의 정도는 로드에서의 변화의 정도에 따라 달라진다. 바람직하게는 하기와 같다:

로드에서의 변화의 정도: $\dot{m}_2(E)$ 는 하기 범위 내에 있음	감소의 정도: $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 하기 범위 내에 있음
$> 1.05 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_2(A)$	$0.75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $0.97 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$, 특히 $0.75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $0.95 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$
$> 1.50 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $2.00 \cdot \dot{m}_2(A)$	$0.55 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$
$> 2.00 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $2.50 \cdot \dot{m}_2(A)$	$0.45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.55 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$

[0181]

[0182]

여기서 명판 로드에서부터 진행되는 로드에서의 감소의 원래 상황과 비교하여 시작 상태 및 최종 상태가 뒤바뀌었다는 점에 주목해야 한다.

[0183]

질산 로드가 2.00% 내지 40.0%의 범위, 보다 바람직하게는 3.00% 내지 30.0%의 범위, 훨씬 더 바람직하게는 4.00% 내지 25.0%의 범위, 매우 특별히 바람직하게는 5.00% 내지 20.00%의 범위 (바람직하게는 1.26 내지 1.74, 보다 바람직하게는 1.28 내지 1.61, 훨씬 더 바람직하게는 1.29 내지 1.55의 범위, 매우 특별히 바람직하게는 1.30 내지 1.49의 범위의 비 $\dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 에 상응함; 상기 참조)의 벤젠의 바람직한 화학량론적 과량을 갖는 시작 상태에서부터 진행하여 감소될 경우에, 이것은 또한 변형 (b)로 수행될 수 있으며, 여기서 비 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 $\dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 와 비교하여 감소된다. 바람직하게는 하기와 같다:

로드에서의 변화의 정도: $\dot{m}_2(E)$ 는 하기 범위 내에 있음	감소의 정도: $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 하기 범위 내에 있음
$0.80 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.95 \cdot \dot{m}_2(A)$	$0.80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $0.97 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$. 특히 $0.80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $0.95 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$
$0.65 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.80 \cdot \dot{m}_2(A)$	$0.65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $< 0.80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$
$0.40 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.65 \cdot \dot{m}_2(A)$	$0.40 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $< 0.65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$

[0184]

[0185] 변형 (b)에서, 절대 값 \dot{m}_3 을 일정하게 또는 적어도 본질적으로 ($\pm 2.0\%$) 일정하게 유지하는 것 (즉, 보다 바람직하게는, $0.98 \cdot \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_3(E) \leq 1.02 \cdot \dot{m}_3(A)$)이 특히 바람직하다. 바람직한 바와 같이, w_3 이 또한 일정하게 유지되는 경우에, 이는 질량 유량 \dot{m}_{30} 이 바람직하게 유지되거나 또는 본질적으로 ($\pm 2.0\%$) 유지된다는 것을 의미한다. \dot{m}_3 이 동일하게 유지되는 경우에, 로드의 백분율 감소는 비 \dot{m}_2 / \dot{m}_3 의 백분율 감소에 상응한다. 예를 들어, 시작 값의 75%로의 로드에서의 감소 (즉 $\dot{m}_2(E) = 0.75 \cdot \dot{m}_2(A)$)의 경우에, 비 \dot{m}_2 / \dot{m}_3 은 이어서 마찬가지로 시작 값의 75%로 감소된다 (즉 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) = 0.75 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$).

[0186] 변형 (b)에서, 질산 로드가 명판 로드 (부분-로드)보다 낮은 작동 상태에서부터 (특히 다시 명판 로드로) 증가될 경우에, 본 발명에 따르면, 비 \dot{m}_2 / \dot{m}_3 은 증가된다. 바람직하게는 하기와 같다:

로드에서의 변화의 정도: $\dot{m}_2(E)$ 는 하기 범위 내에 있음	증가의 정도: $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 하기 범위 내에 있음
$> 1.05 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_2(A)$	$1.03 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$, 특히 $1.05 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$
$> 1.50 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $2.00 \cdot \dot{m}_2(A)$	$> 1.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $2.00 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$
$> 2.00 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $2.50 \cdot \dot{m}_2(A)$	$> 2.00 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $2.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$

[0187]

[0188] 여기서도, \dot{m}_3 을 일정하게 또는 적어도 본질적으로 일정하게 유지하는 것이 특히 바람직하다 (즉, 보다 바람직하게는, $0.98 \cdot \dot{m}_3(A) \leq \dot{m}_3(E) \leq 1.02 \cdot \dot{m}_3(A)$). \dot{m}_3 이 동일하게 유지되는 경우에, 로드의 백분율 증가는 비 \dot{m}_2 / \dot{m}_3 의 백분율 증가에 상응한다. 예를 들어, 시작 값의 125%로의 로드에서의 증가 (즉 $\dot{m}_2(E) = 1.25 \cdot \dot{m}_2(A)$)의 경우에, 비 \dot{m}_2 / \dot{m}_3 은 이어서 마찬가지로 시작 값의 125%로 증가된다 (즉 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E) = 1.25 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$).

[0189] 본 발명의 변형 (c)는 상기 언급된 변형 (a) 및 (b)의 조합이며, 즉,

[0190] · 로드에서의 감소의 경우에, $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 상당히 증가하고 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 상당히 감소하며,

[0191] · 로드에서의 증가의 경우에, $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 상당히 감소하고 $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 상당히 증가한다.

[0192] 그렇지 않으면, 변형 (a) 및 (b)에 대해 상기 언급된 진술이 상응하여 적용될 수 있다.

[0193] 따라서, 로드에서의 감소의 경우에, 이는 바람직하게는 하기와 같은 경우이다:

로드에서의 변화의 정도: $\dot{m}_2(E)$ 는 하기 범위 내에 있음	증가의 정도: $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 하기 범위 내에 있음	감소의 정도: $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 하기 범위 내에 있음
$0.80 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.95 \cdot \dot{m}_2(A)$	$1.03 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$, 특히 $1.05 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$	$0.80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $0.97 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$, 특히 $0.80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $0.95 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$
$0.65 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.80 \cdot \dot{m}_2(A)$	$> 1.20 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$	$0.65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $< 0.80 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$
$0.40 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.65 \cdot \dot{m}_2(A)$	$> 1.40 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$	$0.40 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $< 0.65 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$

[0194]

[0195] 로드에서의 증가의 경우에, 이는 바람직하게는 하기와 같은 경우이다:

로드에서의 변화의 정도: $\dot{m}_2(E)$ 는 하기 범위 내에 있음	감소의 정도: $\dot{m}_1(E) / \dot{m}_2(E)$ 는 하기 범위 내에 있음	증가의 정도: $\dot{m}_2(E) / \dot{m}_3(E)$ 는 하기 범위 내에 있음
$> 1.05 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_2(A)$	$0.75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $0.97 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$, 특히 $0.75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $0.95 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$	$1.03 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$, 특히 $1.05 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $1.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$
$> 1.50 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $2.00 \cdot \dot{m}_2(A)$	$0.55 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.75 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$	$> 1.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $2.00 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$
$> 2.00 \cdot \dot{m}_2(A)$ 내지 $2.50 \cdot \dot{m}_2(A)$	$0.45 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$ 내지 $< 0.55 \cdot \dot{m}_1(A) / \dot{m}_2(A)$	$> 2.00 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$ 내지 $2.50 \cdot \dot{m}_2(A) / \dot{m}_3(A)$

[0196]

[0197] 세 변형 (a), (b) 및 (c) 중에, 파라미터 \dot{m}_2 / \dot{m}_3 의 효과가 파라미터 \dot{m}_1 / \dot{m}_2 의 효과보다 뚜렷하게 크기 때문에 변형 (b)가 가장 바람직하다.

[0198] 선택된 변형에 상관없이, **벤젠의 니트로벤젠으로의 니트로화**는 바람직하게는 단열적으로 수행되고 보다 바람직하게는 하기 단계를 포함한다:

[0199] (I) 반응기에서 벤젠을 질산 및 황산으로 니트로화하여 니트로벤젠을 형성하며, 여기서 벤젠-함유 스트림 10을 \dot{m}_{10} 의 질량 유량으로, 질산-함유 스트림 20을 \dot{m}_{20} 의 질량 유량으로 및 황산-함유 스트림 30을 \dot{m}_{30} 의 질량 유량으로 반응기에 도입하는 단계;

[0200] (II) 상 분리 장치에서 단계 (I)로부터의 반응 혼합물의 상을 수성, 황산-함유 상 및 유기 니트로벤젠-함유 상으로 분리하는 단계;

[0201] (III) 증발 장치 ("플래시 증발기")에서 물을 증발시킴으로써 단계 (II)에서 수득된 수성 상을 농축시켜 상승된

황산 농도를 갖는 수성 황산-함유 상을 제공하며, 여기서 농축된 황산-함유 수성 상을 단계 (I)로 재순환시키고 이를 황산-함유 스트림 30의 구성성분으로서 사용하는 단계;

- [0202] (IV) 적어도 2개 스테이지로, 단계 (II)에서 수득된 유기, 니트로벤젠-함유 상을 세척하고 각 스테이지 후에 수성 상을 분리하는 단계;
- [0203] (V) 단계 (I)로 재순환되고 벤젠-함유 스트림 10의 구성성분으로서 사용되는 미전환된 벤젠을 제거하면서 단계 (IV)의 마지막 스테이지에서 수득된 유기, 니트로벤젠-함유 상을 증류, 바람직하게는 정류하는 단계,
- [0204] (VI) 임의적으로 및 바람직하게는 단계 (IV)의 제1 세척 스테이지로부터의 폐수를 후처리하는 단계로서, 증류 또는 스트리핑을 위한 장치에서 이러한 폐수를 세정하는 것을 포함하는 단계,
- [0205] (VII) 임의적으로 및 바람직하게는 단계 (IV)의 제2 세척 스테이지로부터의 폐수를 후처리하는 단계로서, 증류 또는 스트리핑을 위한 장치에서 이러한 폐수를 세정하는 것을 포함하며, 여기서 열적 압력 분해를 위한 장치가 증류 또는 스트리핑을 위한 장치의 상류 및/또는 하류에 연결될 수 있는 것인 단계.
- [0206] **단계 (I)**은 원칙적으로 선행 기술로부터 공지된 임의의 단열적으로 작동되는 니트로화 방법에 의해 수행될 수 있다. 본 발명의 방법의 이 단계의 실행을 위해, 다수의 분산 요소가 반응기의 길이에 걸친 분포로 배열되고, 이것이 벤젠, 질산 및 황산의 집중 분산 및 혼합을 보장하는 것인 관형 반응기를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 반응기, 및 유용한 분산 요소의 형태는, 예를 들어, EP 0708 076 B1 (도 2) 및 EP 1 291 078 A2 (도 1)에 기재되어 있다. 바람직하게는, 단계 (I)은 DE 10 2008 048 713 A1, 특히 단락 [0024]에 기재된 바와 같은 공정 체제에서 실행된다.
- [0207] **단계 (II)**에서 상 분리는 마찬가지로 통상의 기술자에게 공지된 분리 용기에서 선행 기술로부터 자체 공지된 방법에 의해 이루어진다. 수성 상은 본질적으로 황산 (반응의 물의 형성의 결과로서 희석됨) 뿐만 아니라 무기 불순물을 함유하며; 유기 상은 본질적으로 니트로벤젠 뿐만 아니라 과잉 벤젠 및 유기 불순물을 함유한다.
- [0208] **단계 (III)**에서 수성 상의 농축은 원칙적으로 선행 기술로부터 공지된 바와 같이 이루어진다. 수성 상에서 황산은 물을 감압의 영역 내로 증발시킴으로써 플래시 증발기에서 농축된다. 혼합 산을 사용한 벤젠의 단열적으로 실행되는 니트로화에서 반응 조건의 정확한 선택이 주어진다면, 발열 반응의 반응열은, 플래시 증발기에서, 반응기 공간 내로의 진입 시 벤젠 및 질산과의 반응 이전에 가졌던 황산-함유 수성 상의 농도 및 온도가 동시에 다시 확립될 수 있는 황산-함유 수성 상의 이러한 상당한 가열을 달성한다. 이는, 예를 들어, EP 2 354 117 A1, 특히 단락 [0045]에 기재되어 있다. 이와 같이 수득된 농축된 황산은 재순환되고 스트림 30의 구성성분으로서 사용된다.
- [0209] 바람직하게는, **단계 (IV)**는 하기 단계를 포함한다.
- [0210] (IVa) 단계 (II)에서 수득된 유기 니트로벤젠-함유 상을 적어도 1회 세척으로 세척하고, 이어서 상기 상을 수성 상 및 유기 니트로벤젠-함유 상으로 분리하는 단계 (제1 세척 스테이지). 통상적으로 여전히 미량의 산을 함유하는 유기 상을 여기서 바람직하게는 1회 내지 2회 세척으로, 바람직하게는 1회 세척으로, 수성 세척액으로 세척하고, 이어서 상 분리에 의해 산성 수성 상으로부터 분리한다 (각 개별 세척 후에 여러 번 세척의 경우에). 이러한 작동에서, 조 니트로벤젠에 함유된 산 잔류물을 씻어 내고; 따라서, 이러한 공정 단계는 또한 산성 세척으로 지칭된다. 여기서 절차는 바람직하게는 pH < 5 (20°C에서 측정됨)가 산성 세척 시 상 분리 후에 수득된 수성 상에서 확립되도록 한다. 사용된 수성 세척액은 임의의 종류의 물, 예를 들어 탈염수 또는 증기 응축물일 수 있다. 물은 또한 용해된 염을 함유할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 산성 세척의 수행을 위해, 작동에서 수득된 수성 스트림을 재순환시킨다.
- [0211] (IVb) 단계 (IVa)에서 수득된 유기 상을, 바람직하게는 수산화나트륨, 탄산나트륨 및 탄산수소나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 염기의 수용액으로 적어도 1회 알칼리성 세척으로 세척하고, 이어서 상기 상을 수성 상 및 유기 니트로벤젠-함유 상으로 분리하는 단계 (제2 세척 스테이지). 수성 염기 용액으로서 수산화나트륨 용액을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 알칼리성 세척은 이하에서 수산화나트륨 용액에 대해 기재되며; 다른 염기가 사용된 경우에 통상의 기술자가 적절한 변경을 하는 것은 간단한 문제이다. 사용된 수산화나트륨 용액은 바람직하게는 (20°C에서 측정된) 9.0 내지 14의 pH를 갖는다. 수산화나트륨 용액 대 유기 상 (본질적으로는 니트로벤젠)의 질량 비는 단계 (I)에서 사용된 과량의 벤젠에 좌우되며 바람직하게는 1:80 내지 1:500이다. 사용된 수산화나트륨 용액의 pH 및 유기 상에 대한 그의 질량 비는 산성 불순물 (예를 들어 부산물로서 형성된 니트로페놀 및 단계 (II)에서 불완전하게 제거된 산성 잔류물)이 이러한 알칼리성 세척에서 대부분 내지 완전히, 바람직하게는 완전히 중화되도록 조정된다. 알칼리성 폐수의 후속 후처리는, 예를 들어 EP 1 593 654 A1 및 EP 1

132 347 A2에 따라, 선행 기술의 방법에 의해 이루어질 수 있다. 이와 같이 수득된 유기, 니트로벤젠-함유 상은 바람직하게는 20°C 내지 60°C, 보다 바람직하게는 30°C 내지 50°C의 온도를 갖는다. 이는 바람직하게는, 니트로벤젠 뿐만 아니라, 4.0 질량% 내지 10 질량%의 벤젠, 및 각 경우에 수득된 유기 상의 총 질량을 기준으로, 100 ppm 미만, 보다 바람직하게는 60 ppm 미만의 니트로페놀을 함유한다.

[0212] (IVc) 단계 (IVb)에서 수득된 유기 상을 물로 적어도 1회 중성 세척, 바람직하게는 2회 내지 4회 중성 세척, 보다 바람직하게는 2회 내지 3회 중성 세척, 가장 바람직하게는 2회 중성 세척으로 세척하고, 이어서 상기 상을 수성 상 및 유기 니트로벤젠-함유 유기 상으로 분리하는 단계 (제3 세척 스테이지). 이는 원칙적으로 선행 기술에서 통상적인 임의의 방법에 의해 달성될 수 있다. 여기서 사용된 세척수는 바람직하게는 탈염수, 보다 바람직하게는 탈염수와 증기 응축물 (즉 임의의 발열 공정 단계와 물의 열 교환에 의해 수득된 증기의 응축물)의 혼합물, 가장 바람직하게는 증기 응축물이다. 마지막 중성 세척에서 전기영동법이 사용된 절차가 바람직하다 (WO 2012/013678 A2 참조).

[0213] 세척된 니트로벤젠은, 단계 (V)에서, 추가 후처리에 의해 용해된 물, 미전환된 벤젠 및 임의의 유기 불순물이 최종적으로 제거된다. 이러한 후처리는 증류에 의해, 특히 정류에 의해 이루어지며, 여기서 물 및 벤젠의 증기 및 임의의 유기 불순물은 오버헤드에서 배출된다. 증기는 냉각되고 분리 용기로 유입된다. 물은 하부 상에서 분리되고 제거된다. 상부 상에는 벤젠 및 저 비중물이 있다. 이러한 상부 상은, 임의적으로 추가 정제 후에, 복귀 벤젠으로서 다시 단계 (I)의 니트로화에 공급되며, 여기서 이것은 스트림 10의 일부이다. 사용된 증류 장치는 바람직하게는 정류 칼럼이다. 증류로부터의 저부 생성물은, 임의적으로 니트로벤젠이 증류물로서 (즉 상류 또는 측류 생성물로서) 수득된 것인 추가 증류 후에 순수 니트로벤젠으로서 추가 적용 (예컨대 아닐린으로의 수소화)으로 보내진다.

[0214] 단계 (IVa)의 세척으로부터의 산성 수성 상은, 단계 (VI)에서, 바람직하게는 산성 폐수 후처리에서 유기물이 제거되고 생물학적 수처리 설비로 보내진다. 산성 폐수 후처리는 특히 폐수 리저버 탱크, 열 교환기, 응축 시스템을 가진 폐수 증류, 폐수 응축기 및 산성 세척으로의 출구를 포함한다. 벤젠 및 니트로벤젠을 포함하는, 폐수 증류로부터의 응축되지 않은 증기는 단계 (IV)의 세척으로, 특히 단계 (IVa)의 산성 세척으로 재순환된다.

[0215] 단계 (IVb)의 세척으로부터의 알칼리성 수성 상은, 단계 (VII)에서, 바람직하게는 폐수 리저버 탱크, 열 교환기, 응축 시스템을 가진 폐수 증류, 및 열적 압력 분해를 위한 시스템을 포함하는 알칼리성 폐수 후처리에서 유기물이 제거된다. 본 발명의 맥락에서, 열적 압력 분해는 유기 불순물이 높은 압력 및 높은 온도의 작용하에 분해되는 알칼리성 폐수의 후처리 방법을 의미하는 것으로 이해된다. 적합한 방법은 통상의 기술자에게 공지되어 있고, 예를 들어, EP 1 593 654 B1에 기재되어 있다. 본 발명의 맥락에서, 알칼리성 폐수 (증류 또는 스트리핑을 위한 장치에서 임의적으로 미리 처리됨)를, 산소의 배제하에, 150°C 내지 500°C의 온도로 50 bar 내지 350 bar의 절대 압력하에 가열하는 것이 특히 바람직하다.

발명의 효과

[0216] 방향족 화합물의 상승된 양 및/또는 황산의 상승된 양에도 불구하고, 놀랍게도, 본 발명의 절차는 그럼에도 불구하고 본 발명의 방법을 매력적이게 만드는 많은 이점을 가져온다는 것이 밝혀졌다:

[0217] i) 피크르산 또는 질소 산화물 (NO_x)과 같은 부산물의 형성이 감소된다.

[0218] ii) 산성 세척 시 황산 손실이 더 적다.

[0219] iii) 많은 과량의 벤젠이 니트로화 후 및 세척 후 더 양호한 상 분리로 이어진다. 이것은 산성 세척의 경우에 특히 해당된다 (안정적인 에멀전의 형성 및 그에 따른 상 분리의 불가능성의 위험에서의 감소).

[0220] iv) 본 발명의 방법은 수요에서의 감소의 경우에 병렬로 작동되는 개별 니트로화 라인의 중단에 실행가능한 대안을 제공한다. 예를 들어, 명판 로드에서 존재하는 2개의 니트로화 라인 중 하나를 작동시키고 다른 하나를 완전히 정지시키는 대신, 절반-로드에서 라인 둘 다를 작동시키는 것이 본 발명의 방법에 의해 가능하며, 이는 수요가 다시 증가했을 때 비용이 많이 들고, 에너지-집약적인 제2 니트로화 라인의 재시동을 피할 수 있다는 것을 의미한다. 이는 정지되고 일정 기간 후에 다시 가동될 필요가 없는 모든 장치 부품 (예를 들어 펌프)을 절약한다.

[0221] v) 부분-로드 작동에서도 순수 니트로벤젠의 양호한 제품 품질의 결과로서, 추가 적용에서, 특히 촉매적 기체 상 아닐린 공정에서 이러한 니트로벤젠의 사용과 관련하여 이점이 발생한다. 니트로벤젠 히터 및 증발기에서 추가의 불순물이 방지된다. 니트로벤젠을 수소 기체 스트림에 주입하는 경우에, 촉매의 선택성 및/또는 수명에

서의 감소를 초래하는 촉매 표면의 추가의 오염이 또한 방지된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

실시예

ppm 또는 % 단위의 함량 수치는 각각의 물질/스트림의 총 질량을 기준으로 한 질량부이다. 달리 언급되지 않는 한, 분석 값은 고성능 액체 크로마토그래피 (HPLC - 니트로페놀) 및 기체 크로마토그래피 (GC - 다른 부산물 및 벤젠)에 의해 결정되었다.

A. 명판 로드에서의 정규 작동 시 니트로벤젠의 제조를 위한 일반적인 조건

니트로화 반응기 내로 황산 스트림 ($\dot{m}_{30} = 210 \text{ t/h}$; $w_3 = 0.713$), 질산 스트림 ($\dot{m}_{20} = 10,000 \text{ kg/h}$; $w_2 = 0.685$) 및 95 질량%의 신선 벤젠 및 5 질량%의 복귀 벤젠으로 이루어진 벤젠 스트림 ($\dot{m}_{10} = 9800 \text{ kg/h}$; $w_1 = 0.989$)을 계량 투입하였다. 질산을 기준으로 14.14% 과량의 벤젠을 사용하였다. 단일 반응 체제에서 질산을 벤젠으로 전환시켜 니트로벤젠을 제공하는 것이 완료되었을 때, 이제 약 130°C인 반응 생성물을, 반응 생성물이 유기 상 (= 니트로벤젠 뿐만 아니라 벤젠을 또한 함유하는, 조 니트로벤젠) 및 수성 상 (= 황산 뿐만 아니라 적은 비율의 니트로벤젠 및 벤젠을 또한 함유하는, 폐산)으로 분리되는 상 분리 장치로 공급하였다. 주로 황산을 포함하는 수성 상에 증발기의 압력을 급격히 낮춤으로써 물의 플래시 증발을 적용하고, 이러한 방식으로 농축시켰다. 농축된 황산은 재사용을 위해 황산 탱크에서 저장하였다. 상 분리 장치에서 제거된 후, 조 니트로벤젠을 조 니트로벤젠 냉각 작동에서 약 50°C로 냉각시키고 세척 작동으로 보냈다. 이러한 세척은 산성 세척 스테이지, 알칼리성 세척 스테이지 및 중성 세척 스테이지를 포함한다.

니트로페놀 및 염이 실질적으로 제거되고 이러한 방식으로 수득된 정제된 조 니트로벤젠의 스트림을 다시 가열하고, 증류 칼럼에서, 오버헤드에서 제거된 물, 벤젠 및 기타 저 비등물을 없게 하여, 건조된 순수 니트로벤젠을 제공하였다. 증류 칼럼으로부터의 응축된 상단 생성물을, 상단 생성물이 유기 상 (벤젠을 포함함) 및 수성 상으로 분리되는 상 분리 장치로 공급하였다. 유기 상은 중간에 버퍼 탱크에 저장되고, 이미 상기에 기재된 바와 같이, 거기에서 다시 반응을 위해 니트로화 반응기의 공급부로 유입되었다.

알칼리성 세척에서 수득된 폐수를 하기와 같이 후처리하였다:

알칼리성 세척으로부터의 폐수는 용해되지 않은 벤젠 및 니트로벤젠이 분리되는 침강 탱크로 유입되었다. 평균, 2870 ppm의 니트로벤젠 함량, 409 ppm의 벤젠 함량 및 11,809 ppm의 니트로페놀 함량 및 12.8의 pH를 갖는 시간 당 3.5 톤의 알칼리성 폐수 (알칼리성 세척 전의 니트로페놀의 시작 함량에 비해 1.8% 과량의 NaOH)가 스트리핑 칼럼 내로 인도되어 증기로 스트리핑함으로써 이러한 알칼리성 폐수로부터 벤젠 및 니트로벤젠을 오버헤드에서 제거하였다. 이 목적을 위해, 500 kg/h의 6 bar 증기가 사용되었다. 칼럼의 상단에서의 압력은 1.05 bar (절대)였고, 온도는 99.5°C였다. 스트리핑 칼럼의 상단은 벤젠- 및 니트로벤젠-함유 증기가 응축되고 이어서 산성 세척으로 재순환되는 수직 응축기가 장착되어 있다. 스트리핑 칼럼으로부터의 99°C의 습한 오프가스는 응축기로 직접 안내되고 30°C에서 산성 수 탱크로부터의 산성 수로 분무함으로써 켄칭되었다. 이는 응축기로부터의 오프가스의 개별 인도에 사용되는 종래의 오프가스 도관의 건조 영역에서 형성될 수 있는, 암모늄 질산염 및/또는 암모늄 아질산염의 가능한 침착을 방지하였다 (언급된 암모늄 염은 알칼리성 폐수에 존재하는 암모니아 및 질소 산화물로부터 형성될 수 있다). 산성 수는 응축된 증기와 함께 산성 세척에 공급되었다. 스트리핑 칼럼의 임의의 고장은, 예를 들어 중복 안전 장치에 의해 모니터링될 수 있다. 스트리핑 후에, 벤젠을 10 ppm 이하의 농도로만 함유하고 니트로벤젠을 10 ppm 이하의 농도로 함유하는 알칼리성 폐수가 수득되었다. 후속적으로, 이와 같이 처리된 알칼리성 폐수는 열적 압력 분해를 위한 설비에서 20 min의 체류 시간, 290°C의 온도 및 90 bar의 절대 압력으로 처리되었다. 여기서 발생하는 폐수는 80°C로 냉각되었다. 그 후에, 폐수를 직접 증기로 스트리핑하였다. 스트리핑 칼럼으로부터의 하단에서, 시간당 4.0 톤의 스트림이 1.02 bar의 절대 압력에서 수득되었고, 이는 본질적으로 물, 암모니아, 이산화탄소 및 유기물을 함유하였다. 상단 생성물은 응축되고 35°C로 냉각되었다. 유기물의 퍼지 스트림은 응축물로부터 배출되었다. 시간당 0.25 톤의 유기물이 제거된 수성 응축물 스트림이 환류액으로서 스트리핑 칼럼으로 재순환되었다. 생물학적 수처리 설비로 보내지는, 수득된 폐수 중 유기물의 비율은 4726 ppm이었다. 폐수 중 암모늄 함량은 87 ppm 미만이었다. 일반적으로, 스트리핑 칼럼으로부터의 오프가스의 영역에서 침착물에 관한 문제는 전혀 없었다.

이러한 방식으로 제조된 니트로벤젠은, 평균, 약 99.96%의 순도 (GC), 0.0028%의 잔류 벤젠 함량 (GC) 및 0.0079%의 물 함량 (칼 피셔(Karl Fischer)에 따라 결정됨)을 가졌다. 하기 표는 명판 로드에서의 작동 조건을

요약한 것이다:

표 1: 명판 로드에서의 작동 조건

$\dot{m}_{10} /$ (kg h ⁻¹)	w ₁	$\dot{m}_{20} /$ (kg h ⁻¹)	w ₂	\dot{m}_1 / \dot{m}_2	$\dot{m}_{30} /$ (t · h ⁻¹)	w ₃	\dot{m}_2 / \dot{m}_3
9800	0.989	10 000	0.685	1.41	210	0.713	0.0457

주석:

$$\dot{m}_1 / \dot{m}_2 = \dot{m}_{10} / \dot{m}_{20} \cdot w_1/w_2; \dot{m}_2 / \dot{m}_3 = \dot{m}_{20} / \dot{m}_{30} \cdot w_2/w_3.$$

B. 명판 로드보다 낮은 로드에서의 니트로벤젠의 제조

모든 질량 기준 비율 w_i는 명판 로드에서의 작동과 관련하여 동일하게 유지되었다.

실시예 1 (비교): \dot{m}_{10} 의 상응하는 감소 및 \dot{m}_{30} 의 상응하는 감소가 있는 명판 로드의 약 93%로의 질산 로드에서의 감소

A 하에 상기 기재된 바와 같이 명판 로드에서 제조를 진행하면서, 질량 유량 \dot{m}_{20} 을 9301 kg/h (\dot{m}_{20} (E) / \dot{m}_{20} (A) = \dot{m}_2 (E) / \dot{m}_2 (A) = 0.9301에 상응함)로 감소시켰다. 질량 유량 \dot{m}_{10} 은 8954 kg/h로 감소시켰고, 즉 비 \dot{m}_1 (E) / \dot{m}_2 (E)는 시작 상태와 비교하여 본질적으로 1.39에서 유지되었다.

질량 유량 \dot{m}_{30} 은 195 t/h로 감소시켰고, 즉 비 \dot{m}_2 / \dot{m}_3 은 본질적으로 0.0458에서 유지되었다.

실시예 2 (본 발명): \dot{m}_{10} 에서의 감소 및 \dot{m}_{30} 의 유지가 있는 명판 로드의 약 93%로의 질산 로드에서의 감소

A 하에 상기 기재된 바와 같이 명판 로드에서 제조를 진행하면서, 질량 유량 \dot{m}_{20} 을 9298 kg/h (\dot{m}_{20} (E) / \dot{m}_{20} (A) = \dot{m}_2 (E) / \dot{m}_2 (A) = 0.9298에 상응함)로 감소시켰다. 질량 유량 \dot{m}_{10} 은 8937 kg/h로 감소시켰고, 즉 비 \dot{m}_1 (E) / \dot{m}_2 (E)는 시작 상태와 비교하여 본질적으로 1.39에서 유지되었다. 실시예 1과 비교하여 \dot{m}_{10} (E) 및 \dot{m}_{20} (E)에서의 약간의 공칭 차는 비교성을 손상시키지 않았다.

질량 유량 \dot{m}_{30} 은 일정하게 유지되었고, 즉 비 \dot{m}_2 / \dot{m}_3 은 0.0425로 감소하였다.

실시예 3 (비교): \dot{m}_{10} 의 상응하는 감소 및 \dot{m}_{30} 의 상응하는 감소가 있는 명판 로드의 약 60%로의 질산 로드에서의 감소

A 하에 상기 기재된 바와 같이 명판 로드에서 제조를 진행하면서, 질량 유량 \dot{m}_{20} 을 6052 kg/h (\dot{m}_{20} (E) / \dot{m}_{20} (A) = \dot{m}_2 (E) / \dot{m}_2 (A) = 0.6052에 상응함)로 감소시켰다. 질량 유량 \dot{m}_{10} 은 5956 kg/h로 감소시켰고, 즉 비 \dot{m}_1 (E) / \dot{m}_2 (E)는 시작 상태와 비교하여 본질적으로 1.42에서 유지되었다.

질량 유량 \dot{m}_{30} 은 127 t/h로 감소시켰고, 즉 비 \dot{m}_2 / \dot{m}_3 은 시작 상태와 비교하여 0.0458에서 본질적으로 일정하게 유지되었다.

실시예 4 (본 발명): \dot{m}_{10} 의 상응하는 감소 및 (본질적으로) \dot{m}_{30} 의 유지가 있는 명판 로드의 약 60%로의 질산 로드에서의 감소

A 하에 상기 기재된 바와 같이 명판 로드에서 제조를 진행하면서, 질량 유량 \dot{m}_{20} 을 6005 kg/h (\dot{m}_{20} (E) /

$\dot{m}_{20} (A) = \dot{m}_2 (E) / \dot{m}_2 (A) = 0.6005$ 에 상응함)로 감소시켰다. 질량 유량 \dot{m}_{10} 은 5945 kg/h로 감소시켰고, 즉 비 $\dot{m}_1 (E) / \dot{m}_2 (E)$ 는 시작 상태와 비교하여 본질적으로 1.43에서 유지되었다. 실시예 3과 비교하여 $\dot{m}_{10} (E)$ 및 $\dot{m}_{20} (E)$ 에서의 약간의 공칭 차는 비교성을 손상시키지 않았다.

[0247] 질량 유량 \dot{m}_{30} 은 최소 207 t/h로만 감소시켰고, 즉 비 \dot{m}_2 / \dot{m}_3 은 시작 상태와 비교하여 0.0279로 감소하였다.

[0248] 실시예 5 (본 발명): \dot{m}_1 / \dot{m}_2 에서의 증가 및 (본질적으로) \dot{m}_{30} 의 유지가 있는 명판 로드의 약 60%로의 질산 로드에서의 감소

[0249] A 하에 상기 기재된 바와 같이 명판 로드에서 제조를 진행하면서, 질량 유량 \dot{m}_{20} 을 6011 kg/h ($\dot{m}_{20} (E) / \dot{m}_{20} (A) = \dot{m}_2 (E) / \dot{m}_2 (A) = 0.6011$ 에 상응함)로 감소시켰다. 질량 유량 \dot{m}_{10} 은 6064 kg/h로 감소시켰고, 즉 비 $\dot{m}_1 (E) / \dot{m}_2 (E)$ 는 시작 상태와 비교하여 1.46으로 증가하였다.

[0250] 질량 유량 \dot{m}_{30} 은 최소 206 t/h로만 감소시켰고, 즉 비 \dot{m}_2 / \dot{m}_3 은 시작 상태와 비교하여 0.0280으로 감소하였다.

[0251] 하기 표는 부산물 함량을 서로 비교한 것이다:

[0252] 표 2: 니트로벤젠의 부산물 함량

하기로부터의 니트로벤젠	\dot{m}_1 / \dot{m}_2 <i>A와 비교하여</i>	\dot{m}_2 / \dot{m}_3 <i>A와 비교하여</i>	C _{1,3-DNB} / ppm	C _{DNP} / ppm	C _{PS} / ppm
명판 로드 (A)에서의 작동	-	-	250	1819	137
실시예 1 (비교)	ess. 동일함	ess. 동일함	316	2388	215
실시예 2 (본 발명 - 변형 (b))	ess. 동일함	감소함	284	1841	148
실시예 3 (비교)	ess. 동일함	ess. 동일함	522	2479	321
실시예 4 (본 발명 - 변형 (b))	ess. 동일함	감소함	301	1945	162
실시예 5 (본 발명 - 변형 (c))	증가함	감소함	289	1928	157

[0253]

[0254] **주석:**

[0255] ess. = 본질적으로; c = 농도; DNB = 디니트로벤젠; DNP = 디니트로페놀; PS = 피크르산.

[0256] 모든 경우에 로드에서의 감소는 증가된 부산물 형성으로 이어진다는 것이 즉시 명백하였다. 그러나, 부산물 함량의 증가는 비교 실험에서보다 본 발명의 절차의 경우에 상당히 작았다.