



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월13일

(11) 등록번호 10-1929059

(24) 등록일자 2018년12월07일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 201/08 (2006.01) C07C 201/16 (2006.01)
 C07C 205/06 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2013-7002064</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2011년07월26일
 심사청구일자 2016년07월25일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2013년01월25일</p> <p>(65) 공개번호 10-2013-0129893</p> <p>(43) 공개일자 2013년11월29일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/062827</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2012/013672
 국제공개일자 2012년02월02일</p> <p>(30) 우선권주장
 10 2010 038 519.0 2010년07월28일 독일(DE)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
 US02217263 A1*
 US04091042 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
 바이엘 인텔렉처 프로퍼티 게엠베하
 독일, 40789 몬헤임 엠 라인, 알프레드-노엘-스트라쎄 10</p> <p>(72) 발명자
 크나우프, 토마스
 독일 41542 도르마겐 발가이머 스트라쎄 89
 라코에스, 알렉산드르
 독일 47805 크레펠트 울멘스트라쎄 21
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 양영준, 위혜숙</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김예훈

(54) 발명의 명칭 **단열 질화에 의한 니트로벤젠의 생성 방법**

(57) 요약

본 발명은 상 분리 이후에 수득된 조 생성물로부터 이것의 세척 전에 미반응 벤젠을 단열 반응열을 이용하여 분리하는, 단열 조건하에 벤젠을 질산 및 황산의 혼합물로 질화시켜서 니트로벤젠을 연속 생성하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

라우쉬, 안드레아스 칼

독일 41564 카르스트 루빈벡 17

울프, 디트리히

독일 50678 쾰른 트라얀스트라쎄 14

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 단열 조건하에 벤젠을 질산 및 황산의 혼합물로 질화하는 단계,
- b) 단계 a)에서 수득된 공정 생성물을 적어도 황산, 니트로벤젠 및 벤젠을 함유하는 수성 상, 및 적어도 니트로벤젠 및 벤젠을 함유하는 유기 상으로의 상 분리에 의해 분리하는 단계,
- c) 단계 b)에서 수득된 수성 상을 증발기로 이동시켜서 황산을 압력 감소에 의해 농축시키고, 적어도 물, 니트로벤젠 및 벤젠을 함유하는 기체 스트림은 증발기로부터 제거한 후에 응축시키고, 상기 생성된 농축된 황산은 단계 a)로 다시 공급하는 단계,
- d) 단계 b)에서 수득된 유기 상 중에 함유된 벤젠의 20 질량% 내지 100 질량%를 단계 a)에서 수득된 단열 반응열을 이용한 벤젠 증발에 의해 증류시켜 분리하여 벤젠이 고갈된 사전정제된 니트로벤젠을 수득하는 단계,
- e) 단계 d)에서 수득된 사전정제된 니트로벤젠을 세척한 후에 상 분리에 의해 물을 분리하여 정제된 니트로벤젠을 수득하는 단계

에 의한 니트로벤젠의 연속 생성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 d)에서, 단계 b)에서 수득된 유기 상 중에 함유된 벤젠의 20 질량% 내지 99.8 질량%를 분리해 내고, 단계 e) 이후에

- f) 단계 e)에서 수득된 정제된 니트로벤젠으로부터 벤젠 및 물을 증류에 의해 분리하여 건조된 순수한 니트로벤젠을 수득하는 단계

를 수행하는 것인, 니트로벤젠의 연속 생성 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 적어도 물, 니트로벤젠 및 벤젠을 함유하는, 단계 c)에서 수득된 응축된 기체 스트림을 물 분리 후에 단계 d)에서의 증류에 의한 벤젠의 분리에 공급하는 것인, 니트로벤젠의 연속 생성 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 단계 e)에서의 세척이 산, 알칼리성 및 중성 세척 단계 각각 중 적어도 하나로 이루어진 것인, 니트로벤젠의 연속 생성 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 단계 d)에서, 단계 b)에서 수득된 유기 상 중에 함유된 벤젠의 99.8 질량% 초과 내지 100 질량%를 증류에 의해 분리해 내는 것인, 니트로벤젠의 연속 생성 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 단계 e)에서 수득된 정제된 니트로벤젠을 추가로 정제하지 않는 것인, 니트로벤젠의 연속 생성 방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 단계 f)에서 수득된 건조된 순수한 니트로벤젠을 추가로 정제하지 않는 것인, 니트로벤젠의 연속 생성 방법.

청구항 8

- (i) 제6항에 따른 방법으로 정제된 니트로벤젠을 수득하는 단계; 및

(ii) 단계 (i)에서 수득한 정제된 니트로벤젠을 수소화하여 아닐린을 제조하는 단계를 포함하는 아닐린의 제조 방법.

청구항 9

(i) 제7항에 따른 방법으로 건조된 순수한 니트로벤젠을 수득하는 단계;

(ii) 단계 (i)에서 수득한 건조된 순수한 니트로벤젠을 수소화하여 아닐린을 제조하는 단계를 포함하는 아닐린의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 상 분리 이후에 수득된 조 생성물로부터 이것의 세척 전에 미반응 벤젠을 단일 반응열을 이용하여 분리하는, 단일 조건하에 벤젠을 질산 및 황산의 혼합물로 질화시켜서 니트로벤젠을 연속 생성하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 벤젠을 질산으로 질화시켜서 조 니트로벤젠을 생성하는 것은 많은 간행물 및 특허 출원에서 이미 다루어져 왔다. 황산 및 질산의 혼합물 (소위 혼합 산)로 벤젠을 단일 질화시켜서 니트로벤젠을 생성하는 연속 공정은 미국 특허 2,256,999에서 최초로 청구되었고, 현행 형태는 미국 특허 4,091,042, 미국 특허 5,313,009 및 미국 특허 5,763,697에 기재되어 있다.

[0003] 출발 물질인 벤젠 및 질산을 매우 과량의 황산 중에서 반응시키고 이러한 반응 동안에 반응열이 발생하며 물이 형성된다는 것은 상기 기재된 단일 공정의 공통적인 특징이다. 반응 혼합물에 저장된 반응열의 일부를 상기 반응시 형성된 물 및 질산과 함께 도입된 물에 의해 희석된 황산을 재농축시키는데 이용하는 것은 상기 언급한 단일 공정의 특징이다. 나머지 반응열은 반응 혼합물의 유기 상 중에 잔류한다.

[0004] 미국 특허 5,313,009는 질산 및 황산을 혼합하여 소위 혼합 산을 형성하고, 벤젠을 상기 혼합 산에 계량 첨가하여 질산과 반응시켜서 물 및 실질적으로 니트로벤젠을 형성하는, 니트로벤젠의 단일 생성 방법을 기재한다. 반응 혼합물의 온도 및 벤젠, 질산 및 황산의 농도는 반응 대역의 하류에서 벤젠, 니트로벤젠, 황산 및 물의 실질적으로 질산-무함유 혼합물이 수득되도록 선택된다. 벤젠은 질산의 양을 기초로 하여 적어도 화학양론적 양으로 사용된다.

[0005] 반응 대역의 하류에서 수득된 실질적으로 질산-무함유 반응 혼합물은 상 분리기로 공급되어 여기서 유기 상 및 수성 상의 2개 상이 형성된다. 유기 상은 조 니트로벤젠이라 지칭되며 실질적으로 니트로벤젠, 벤젠, 및 니트로벤젠 중에 용해된 특정 양의 황산 및 물로 이루어진다. 수성 상은 폐산(spent acid)이라 지칭되며 실질적으로 물, 황산, 및 황산 중에 용해된 니트로벤젠으로 이루어진다.

[0006] 상 분리기에서 분리된 폐산은 물의 플래쉬(flash) 증발 장치로 도입되고, 여기서 급속한 압력 강하 및 단일 반응 절차의 결과로 달성된 폐산의 높은 온도에 의해 상기 폐산으로부터 물이 증발되어 농축된 황산이 수득되며, 이것의 농도는 반응 대역 상류에서의 농도에 실질적으로 상응한다. 미국 특허 5,313,009에는 반응열을 황산 농축 이외에 사용하는 것에 대해 기재되어 있지 않다. 따라서, 이러한 방법은 발생된 반응열이 완전히 사용되지 않는다는 단점이 있다.

[0007] 미국 특허 4,091,042 (컬럼 3, 제44행 내지 제58행)는 4개의 직렬형 교반 용기에서 반응이 수행되고 4번째 교반 용기로부터의 반응 혼합물이 연속적으로 작동되는 상 분리를 지나면서 폐산이 유기 상으로부터 분리되는, 니트로벤젠의 생성 방법을 기재한다. 폐산은 상기 폐산에 저장된 반응열을 이용하여 플래쉬 증발기에서 감압하에 농축된다. 유기 상은 4-단계 향류(counter-current) 추출 세척기로 연속 도입되고, 여기서 산성 성분들, 예컨대 황산 잔류물, 디니트로페놀 및 피크르산이 탄산나트륨 용액과의 접촉으로 추출된다. 세척된 유기 상은 증기 증류되어 잉여 벤젠이 회수된다. 이 공정에서 생성물 중 잉여 벤젠의 양은 0.28% 내지 10.4%일 수 있는데 (예를 들어, 표 4 내지 표 9 참조), 이러한 잉여 벤젠은 반응의 전환으로 인한 것이며 또한 이 공정에서 조 니트로벤젠 중의 벤젠 함량을 감소시키는 어떠한 기술적 수단도 이용되지 않았기 때문이다. 이러한 공정 역시 발생된 모든 반응열이 사용되는 것이 아니라 폐산에 저장된 오직 일부만이 사용된다는 점에서 단점이 있다.

- [0008] 미국 특허 5,763,697 (컬럼 6, 제17행 내지 제28행)은 튜브형 반응기로부터의 질화 혼합물이 정적 또는 동적 상 분리기에서 분리되는, 니트로벤젠의 생성 방법을 기재한다. 수득된 폐산은 정제 및 농축된다. 분리된 니트로벤젠은 약 5% 내지 10% 벤젠을 함유하며, 미량의 용해된 질산, 질소계 기체 및 니트로페놀의 제거를 목적으로 하는 세척 단계로 공급된 후 건조 또는 증류 단계에서 잔류 벤젠 및 물이 제거된다. 유기 상에 저장된 에너지는 사용되지 않으며, 세척 전에 니트로벤젠 중의 벤젠 함량을 감소시키기 위한 기술적 수단도 없다.
- [0009] 그러나, 반응열의 도움을 받아 반응 혼합물로부터 잉여 벤젠을 분리하려는 시도도 있었다.
- [0010] 미국 특허 3,928,475는 대략 화학양론적 비율의 벤젠 및 질산이 니트로벤젠, 벤젠 및 황산을 함유하는 반응 용기로 도입되어 그 안에서 혼합되고 이러한 혼합물로부터 물/벤젠 공비 혼합물이 증발되며, 이때 상기 공비 혼합물의 수성 상은 질산을 함유하고 상기 공비 혼합물의 유기 상은 벤젠에 추가하여 니트로벤젠도 함유하는, 니트로벤젠의 생성 방법을 기재한다. 그러나, 이 방법은 반응열이 질산 및 니트로벤젠을 증발시키는 데에도 사용되어야 한다는 단점이 있다. 추가로, 공비 혼합물의 수성 상 중에 함유된 묽은 질산은 반응 용기로 다시 공급되지 못하고 폐수 처리되도록 배치된다.
- [0011] 미국 특허 3,981,935는 미국 특허 3,928,475에 기재된 방법의 한 형태를 대표하며 동일한 방식의 단점을 갖는다. 이러한 형태의 방법에서, 공비 혼합물의 유기 상은 후-반응기에서 추가로 반응되고 주 반응기로 다시 공급되지 않는다. 따라서, 미국 특허 3,928,475의 단점이 변함없이 지속된다.
- [0012] 동시 공비 증류를 이용하여 니트로벤젠을 생성하는 방법의 개념은 또한 호스트라서(Hochstrasser) 및 렌켄(Renken)에 의해서도 기재된 바 있고 ([P. Hochstrasser, A. Renken, Chem.-Ing. Tech. 59 (1987), No. 2, p. 172-173]), 이 문헌에서는 질산 손실의 문제점이 상세하게 논의되어 있다. 따라서, 반응 및 증류가 동시에 수행되는 경우에는, 질산이 반응의 증발된 물과 함께 방출되어 상기 손실에 추가의 손실이 더해지기 때문에 (질산은 유기 상 중에 특정 용해도를 갖기 때문에 어떠한 경우에도 발생됨) 언제나 비교적 높은 질산 손실이 예상된다.
- [0013] 선행 기술에 따르면, 예를 들어 EP 1 816 117 A1 (제2면, 제26행 내지 제42행), 미국 특허 4,091,042 (상기 참조) 또는 미국 특허 5,763,697 (상기 참조)에 기재된 바와 같이, 반응 장치에서 형성되어 산 상으로부터 분리된 조 니트로벤젠은 세척 및 증류 후처리를 거친다. 이러한 절차는 조 니트로벤젠을 세척 단계를 위해 통상적으로 100℃ 내지 145℃인 반응 종료 온도로부터 50℃ 미만으로 냉각시킨다는 것을 의미한다. 증류에 의한 분리는 잉여 벤젠을 분리해내기 위함이며, 이때 전체 생성물 스트림을 니트로벤젠의 비점, 즉 대기압하에서는 211℃ 또는 감압하에서는 상응하게 더 낮은 온도, 예를 들어 350 hPa에서는 170℃로 재가열할 것이 요구된다. 이러한 방법은 온도 수준이 낮아서 조 니트로벤젠 스트림의 에너지 함유분이 완전하게 사용되지 못하고, 또한 조 니트로벤젠 스트림을 세척 후에 추가 구매한 에너지로 가열해야 한다는 점에서 단점이 있다. 이러한 방법은 세척 후 요구되는 재가열로 인해 에너지 관점에서도 단점이 있고, 또한 공정 종료시에 물 세척을 위해 냉각된 니트로벤젠 스트림이 다시 비점으로 가열될 수 있도록 하는 증류 컬럼이 구비되어야 한다는 점에서 장치 측면에서도 복잡하다.

발명의 내용

- [0014] 따라서, 본 발명의 목적은 반응열의 사용을 최적화하여 니트로벤젠 생성시의 에너지 비용을 줄이는 동시에 장치 측면에서도 이점이 달성되는 방법을 제공하는 것이었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 놀랍게도, 이러한 목적이
- [0016] a) 단열 조건하에 벤젠을 질산 및 황산의 혼합물 (혼합 산)로 질화하는 단계,
- [0017] b) 단계 a)에서 수득된 공정 생성물을 적어도 황산, 니트로벤젠 및 벤젠을 함유하는 수성 상 (= 폐산), 및 적어도 니트로벤젠 및 벤젠을 함유하는 유기 상 (= 조 니트로벤젠)으로의 상 분리에 의해 분리하는 단계,
- [0018] c) 단계 b)에서 수득된 수성 상을 증발기로 이동시켜서 황산을 압력 감소에 의해 농축시키고, 적어도 물, 니트로벤젠 및 벤젠을 함유하는 기체 스트림은 증발기로부터 제거한 후에 응축시키고, 상기 생성된 농축된 황산은 단계 a)로 다시 공급하는 단계,
- [0019] d) 단계 b)에서 수득된 유기 상 중에 함유된 벤젠의 20 질량% 내지 100 질량%, 바람직하게는 50 질량% 내지

100 질량%, 특히 바람직하게는 90 질량% 내지 100 질량%를 단계 a)에서 수득된 단열 반응열을 이용한 벤젠 증발에 의해 증류시켜 분리하여 벤젠이 고갈된 사전정제된 니트로벤젠을 수득하는 단계,

[0020] e) 단계 d)에서 수득된 사전정제된 니트로벤젠을 세척한 후에 상 분리에 의해 물을 분리하여 정제된 니트로벤젠을 수득하는 단계

[0021] 에 의한 니트로벤젠의 연속 생성 방법을 통해 달성될 수 있다는 것을 알아냈다.

[0022] '단열 조건하에'는 벤젠 및 혼합 산 사이의 반응 (단계 a))이 항온(thermostatically) 조절되지 않는다는 것을 의미한다. 출발 물질인 벤젠 및 혼합 산을 각각 원하는 온도가 되게 하여 혼합한 후에 (상당한) 반응열이 냉각 매질에 의해 감쇄되게 하지 않으면서 서로 반응시킨다. 이 절차에서, 반응열은 반응 혼합물의 온도 상승에서 정량적으로 반영된다 (약간의 불가피한 열 손실 제외).

[0023] 본 발명에 따라 제안된 바와 같이 세척 단계 이전에 증류에 의한 벤젠 분리를 수행하는 경우에는 다음과 같은 이점이 있다:

[0024] i) 조 니트로벤젠에 저장된 반응열이 단계 d)에서의 벤젠 증발에 사용될 수 있다. 따라서, 선행 기술에서는 통상적인 세척 단계 이후의 증류에서 요구되는 가열이 더이상 필요치 않기 때문에 상당한 에너지 절약이 이루어진다 (실시예 2).

[0025] ii) 니트로벤젠이 물로 포화된 경우라 할지라도 이러한 니트로벤젠이 이것의 추가 용도에 제공될 수 있다는 점이 보장된다면, 선행 기술에서는 통상적인 세척 단계 하류에서의 증류 컬럼 및 열 교환제 사용이 없어도 된다. 예를 들어 니트로벤젠이 아닐린 생성 공정에 사용되는 경우가 그러한데, 이는 아닐린 합성 동안 임의의 경우에서 물이 형성되기 때문에 상기 공정을 방해하지 않으며 이것이 오히려 유리할 수도 있기 때문이다 (EP 0 696 573 B1 및 EP 1 882 681 A1 참조).

[0026] iii) 추가로, 단계 d)에서의 대안적인 벤젠 분리는 반응 (단계 a)) 및 상 분리 (단계 b)) 직후의 벤젠 분리가 또한 세척 단계 (단계 e))에서의 유압 하중을 감소시킨다는 이점을 갖는다.

[0027] iv) 세척 단계 이전에 벤젠을 분리하기 때문에, 세척 단계 (단계 e))에서의 상 분리 시간이 단축되어 상 분리를 위해 제공되는 용기의 부피가 감소될 수 있다 (실시예 5 참조).

[0028] 이러한 니트로벤젠의 생성 방법은 유기 상에 저장된 반응열을 이용하기 때문에 에너지 측면에서만이 아니라 장치 측면에서도 최적화된다.

[0029] 본 발명에 따른 방법은 선행 기술에서는 발견되지 않는 수많은 특성을 특징으로 한다. 예를 들어, 본 발명에 따라서 벤젠을 단열 질화하고 이후 세척 단계 이전에 반응 혼합물로부터 벤젠을 분리하여 니트로벤젠을 생성하는 경우에는, 니트로벤젠 후처리의 마지막 단계까지 벤젠의 분리가 수행되지 않는 지금까지의 통상적인 공정에 비해 설비 이용성 증대, 유지비 감소, 투자 비용 감소 및 에너지 비용 감소가 달성된다. 또한, 이와 같은 놀랄 만한 긍정적인 에너지- 및 장치-관련 효과 뿐만이 아니라, 조 니트로벤젠의 취급시에는 그의 산 함량으로 인해 까다로운 물질-관련 요구사항이 충족되어야 하고 그로 인해 추가 비용이 초래되기 때문에 본 발명에 따른 절차가 당업자에게는 명백하지 않다. 선행 기술에 따라, 당업자는 내산성이어서 비교적 고가인 물질을 사용해야 하는 물질-관련 문제점으로 인해 세척 단계 이전에는 벤젠을 분리해 내지 않을 것이고, 통상의 전문적 지식을 기초로 할 때 이러한 추가 비용이 공정의 다른 시점에서 다시 충당된다는 것은 알지 못할 것이다.

[0030] 본 발명에 따른 방법의 단계 a) 및 단계 b)는, 단계 a)에서의 공정이 단열 공정이고 단계 b)에서 수득되는 조 니트로벤젠의 온도가 100°C 초과 내지 145°C, 바람직하게는 120°C 초과 내지 140°C라면 니트로벤젠을 생성하는 임의의 원하는 공정에 따라 수행될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법의 단계 a)는 DE 10 2008 048713 A1, 단락 [0024]에 기재된 바와 같이 수행되고, 상기 문헌의 내용은 이에 따라 본 개시내용의 일부로 간주된다.

[0031] 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 및 단계 c)는 원칙적으로 선행 기술로부터 공지되어 있다. 바람직하게는, 단계 b) 및 단계 c)는 EP 2 070 907 A1, 단락 [0024] 및 [0027]에 기재된 바와 같이 수행되며, 상기 문헌의 내용은 이에 따라 본 개시내용의 일부로 간주된다.

[0032] 단계 d)에서, 바람직하게는 복수개의 이론적 플레이트를 갖는 증류 컬럼 형태의 열 분리 작업을 통해 벤젠이 조 니트로벤젠으로부터 부분적으로 내지 완전하게 분리된다. 상기 절차는 바람직하게는 감압하에, 바람직하게는 절대 압력하에서 0.05 bar 내지 1.0 bar, 특히 바람직하게는 0.1 bar 내지 0.5 bar의 증류 컬럼 헤드에서 수행

된다. 증류 컬럼으로의 공급물은 단계 b)로부터의 조 니트로벤젠 스트림을 함유할 뿐만이 아니라 또한 단계 c)에서의 황산 농축시에 적어도 물, 니트로벤젠 및 벤젠을 함유하는 기체 스트림을 응축시키고 이후에 상 분리기에서 상기 응축물로부터 물을 분리함으로써 수득된 유기 스트림을 포함할 수 있다. 따라서, 이러한 특정 실시양태에서, 본 발명은 적어도 물, 니트로벤젠 및 벤젠을 함유하는 단계 c)에서 수득된 응축된 기체 스트림이 물 분리 후에 단계 d)에서의 벤젠 증류에 의한 분리에 공급되는 방법을 제공한다.

[0033] 증류 컬럼으로의 공급물은 바람직하게는 공급물의 총 질량을 기준으로 2.0 질량% 내지 15 질량%의 벤젠을 함유한다. 증류 컬럼으로의 공급물에는 벤젠 질화의 부산물 (특히, 디니트로벤젠 및 니트로페놀) 및 또한 물 및 황산이 추가로 존재한다. 질산 및 또한 용해된 질소계 기체도 존재할 수 있다.

[0034] 증류 컬럼은 임의의 원하는 형상일 수 있고, 바람직하게는 팩킹형 또는 플레이트형 컬럼의 형태일 수 있다. 증류 컬럼은 3개 내지 40개, 바람직하게는 5개 내지 20개, 특히 바람직하게는 7개 내지 15개의 이론적 플레이트를 가져야 한다. 증류 컬럼은 가열 수단이 장착되거나 장착되지 않은 형태로 구성될 수 있다. 벤젠의 완전한 분리를 원하는 경우에는 예를 들어 순환 증발기를 사용한 추가의 가열이 바람직한데, 이는 '완전한' 벤젠 분리에는 일반적으로 단일 반응 절차에서 조 니트로벤젠에 저장된 에너지보다 더 많은 에너지가 요구되기 때문이다. 용해된 질소계 기체의 존재로 인해, 불활성 기체를 증류 컬럼에 공급하여 기체 산화질소가 효과적으로 배출되도록 하는 것이 편리할 수 있다.

[0035] 분리된 벤젠은 단일 단계 또는 다단계 응축으로 액화되고 상 분리기로 공급되어 유사하게 응축된 물이 분리된다. 분리된 벤젠은 이전 반응 (단계 a))으로 다시 공급되는 것이 바람직하다. 이를 달성하기 위해서는, 이것이 이전 반응 (단계 a))으로 다시 공급될 벤젠-함유 스트림의 총 질량을 기준으로 10 질량% 미만의 니트로벤젠, 바람직하게는 4.0 질량% 미만의 니트로벤젠을 함유해야 하며, 특히 바람직한 것은 니트로벤젠이 없는 경우이다.

[0036] 단계 b)에서 수득된 조 니트로벤젠에 '가능한 한 완전하게' 벤젠이 없는 경우, 단계 d)에서의 증류는 원하는 잔류 벤젠 함량이 달성되도록 구성된다 (예를 들어, 상응하게 많은 수의 이론적 플레이트에 의함). 특히, 본 발명의 이러한 실시양태는 단계 d)에서, 단계 b)에서 수득된 유기 상 중에 함유된 벤젠의 99.80 질량% 초과 내지 100 질량%, 바람직하게는 99.95 질량% 초과 내지 99.99 질량%, 특히 바람직하게는 99.99 질량% 초과 내지 99.999 질량%가 증류에 의해 분리되는 방법을 제공한다. 벤젠의 100% 분리는 기술적으로 매우 복잡할 수 있기 때문에, 바람직한 실시양태에서 벤젠의 적은 잔량 (바람직하게는 100 ppm, 특히 바람직하게는 10 ppm)은 분리되지 않는다.

[0037] 많은 경우에, 단계 e)에서 수득된 정제된 니트로벤젠은 추가의 정제 단계 또는 건조 단계 없이 추가로 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 이러한 실시양태는 단계 e)에서 수득된 정제된 니트로벤젠을 추가로 정제하지 않고 추가 용도에 바로 제공하는 방법을 제공한다. 바람직한 것은, 단계 a) 내지 단계 e)에 따른 본 발명의 방법으로 수득된 정제된 니트로벤젠을 아닐린으로의 수소화에 사용하는 경우이다.

[0038] 또한, 벤젠을 단계 d)에서 단지 부분적으로만 분리하는 것도 가능하다. 본 발명의 이러한 실시양태는 단계 d)에서, 단계 b)에서 수득된 유기 상 중에 함유된 벤젠의 20 질량% 내지 99.8 질량%, 바람직하게는 50 질량% 내지 95 질량%, 특히 바람직하게는 70 질량% 내지 85 질량%가 분리되는 방법을 제공한다. 이러한 절차는 또한 벤젠의 부분적인 분리가 세척 단계에서 상 분리 시간을 감소시킨다는 점에서도 유리하다. 세척 단계 이전에 벤젠을 부분적으로만 분리하는 바람직한 형태에서, 이후에는 정제된 니트로벤젠으로부터 잔류 벤젠 및 존재하는 물의 증류에 의한 분리가 수행된다. 따라서, 본 발명의 이러한 바람직한 실시양태는 단계 d)에서, 단계 b)에서 수득된 유기 상 중에 함유된 벤젠의 20 질량% 내지 99.8 질량%, 바람직하게는 50 질량% 내지 95 질량%, 특히 바람직하게는 70 질량% 내지 85 질량%를 분리해 내고, 단계 e) 이후에

[0039] f) 단계 e)에서 수득된 정제된 니트로벤젠으로부터 벤젠 및 물을 증류에 의해 분리하여 건조된 순수한 니트로벤젠을 수득하는 단계

[0040] 를 수행하는 방법을 제공한다.

[0041] 한편, 본 발명에 따른 방법을 단계 a) 내지 단계 e)에 따라 수행하는 것이 유리한지 또는 단계 a) 내지 단계 f)에 따라 수행하는 것이 유리한지의 여부는 니트로벤젠의 의도된 용도에 따라 달라진다. 건조 니트로벤젠이 필수적인 용도에는 본 발명에 따른 방법을 단계 a) 내지 단계 f)에 따라 수행할 필요가 있지만, 원칙적으로는 상기 실시양태 둘다 니트로벤젠의 사용에 물이 지장을 주지 않는 경우에 사용될 수 있다. 이때, 후자의 경우에서 어떠한 실시양태가 유리한지는 주로 생산 설비의 주어진 경제 조건에 따라 달라진다. 예를 들어, 니트로벤

젠 설비가 새로 구축된 경우에는 단계 f)를 생략하는 것이 유리할 수 있는데, 이로 인해 증류 장치가 절약될 수 있기 때문이다. 본 발명에 따른 방법이 단계 f)에 적합한 증류 장치를 이미 갖고 있는 기존의 생산 설비에 적용되는 경우에는 단계 a) 내지 단계 f)에 따른 실시양태가 보다 더 편리할 수 있다. 따라서, 니트로벤젠의 의도된 용도가 동일하고 이에 따라 순도 기준이 동일하다면, 어떠한 경우에는 단계 a) 내지 단계 e)로 이루어진 실시양태가 유리하고 또 다른 경우에는 단계 a) 내지 단계 f)로 이루어진 실시양태가 유리하다는 것이 충분히 이해될 수 있다.

[0042] 본 발명에 따른 방법을 단계 a) 내지 단계 f)에 따라 수행하는 것이 유리한 경우에는 일반적으로 단계 f) 이후에 추가의 정제 단계 (예를 들어, 니트로벤젠 자체의 증류)가 필요치 않다. 따라서, 본 발명의 이러한 실시양태는 단계 f)에서 수득된 건조된 순수한 니트로벤젠을 추가로 정제하지 않고 추가 용도에 바로 제공하는 방법을 제공한다. 바람직한 것은, 단계 a) 내지 단계 f)에 따른 본 발명의 방법으로 수득된 건조된 순수한 니트로벤젠을 아닐린으로의 수소화에 사용하는 경우이다.

[0043] 상기 방법의 바람직한 실시양태를 도 1에 나타냈다. 황산 스트림 (11), 질산 스트림 (12) 및 벤젠 스트림 (13)을 반응기 (1)에 공급한다. 단열 반응 절차에서 질산이 벤젠과 완전히 반응하여 니트로벤젠을 생성하는 경우의 반응 생성물 (14)는 온도가 약 130℃이고 상 분리기 (2)로 공급되며, 여기서 상기 반응 생성물 (14)는 유기 상 ((15) = 조 니트로벤젠. 이것은 니트로벤젠에 추가하여 벤젠을 함유함) 및 수성 상 ((16) = 폐산. 이것은 황산에 추가하여 소량의 니트로벤젠 및 벤젠을 함유함)으로 분리된다. 주로 황산을 함유하는 수성 상 (16)은 증발기 (3)에서 급속한 압력 감소 (60 mbar 내지 120 mbar로 감소함. (19) = 진공 펌프의 방향)에 의해 물이 플래쉬 증발되어 농축된다. 농축된 황산 (17)은 추가 사용을 위해 황산 탱크 (4)에 저장된다. 황산의 농축시에 물, 황산, 니트로벤젠 및 벤젠을 함유하는 증기 스트림 (18)이 수득되고, 이러한 증기 스트림 (18)은 응축기 (5)에서 응축된다. 액화된 응축물 (20)은 상 분리기 (6)에서 유기 상 및 수성 상으로 분리되고, 수성 상 (21)은 세척 단계로 공급되는 반면에 유기 상은 역시 세척 단계로 공급 (22)되거나 - 바람직하게는 - (23)을 통해 조 니트로벤젠 (15)와 합하여져 스트림 (24)를 형성한다. 스트림 (24) - 상 분리기로부터의 조 니트로벤젠 (15) 및 임의로는 스트림 (23)으로부터의 조 니트로벤젠으로 이루어짐 -는 벤젠 분리 장치 (7)로 공급되고, 여기서 벤젠 및 물은 헤드 (25)에서 분리되고, 벤젠이 고갈된 사전정제된 니트로벤젠은 바닥부 생성물 (26)으로서 수득되는데 여기에는 벤젠이 완전히 또는 부분적으로 없다. 사전정제된 니트로벤젠 (26)은 세척 단계 (8)로 공급된다. 이로써 생성된 정제된 니트로벤젠 스트림 (27)에는 니트로페놀 및 염이 대체로 없으며, 이것은 증류 컬럼 (9)에서 임의로 다시 가열되고 여전히 존재하는 물 및 임의의 벤젠이 제거되어 둘다 헤드 (28)에서 분리될 수 있으며, 이로써 건조된 순수한 니트로벤젠 (29)이 수득되어 탱크 (10)에 저장된다.

[0044] 사전정제된 니트로벤젠의 세척은 바람직하게는 적어도 3-단계 추출 형태로 수행되고, 이것은 바람직하게는 향류 추출로서 수행된다. 세척은 바람직하게는 20℃ 내지 95℃의 온도 범위에서 수행된다.

[0045] 제1 단계에서 과량의 황산이 물과의 접촉으로 분리되고 (소위 산 세척), 제2 단계에서 유기 부산물이 알칼리성 세척수와의 접촉으로 추출되고 (소위 알칼리성 세척), 마지막으로 제3 단계 (소위 중성 세척)에서 잉여 라이 (lye) 및 염이 분리된다. 따라서, 본 발명의 이러한 실시양태는 단계 e)에서의 세척이 산, 알칼리성 및 중성 세척 단계 각각 중 적어도 하나로 이루어진 방법을 제공한다.

[0046] 산 세척을 생략하는 것이 가능하지만, 이런 경우에는 알칼리성 세척에서 라이에 대한 요건이 증가한다. 적합한 라이는 암모니아수, 알칼리 탄산염 및 탄산수소염, 및 또한 알칼리 및 알칼리성 토류 수산화물이다.

[0047] 중성 세척은 물을 사용한 단일 단계 또는 다단계 세척으로 수행될 수 있다. 중성 세척은 또한 막 모듈 또는 원심분리기의 사용으로 라이 잔류물 및 염을 분리함으로써 대체될 수도 있다. 또한, 중성 세척은 소비자 요건을 충족시키는 품질의 니트로벤젠이 이미 미리 수득된 경우에도 완전히 생략될 수 있다. 예를 들어, 세척 종료시 니트로페놀의 농도는 200 ppm 미만, 바람직하게는 20 ppm 미만, 특히 바람직하게는 5 ppm 미만이다.

[0048] 실시예

[0049] 하기 실시예 1 내지 4는 아스펜(Aspen) 모의실험을 기초로 하며, 이것은 기존의 니트로벤젠 설비에서 검증되었다. 기본 절차는 도 1에 나타냈지만, 실시예에 따라서 모든 장치가 사용된 것은 아니다.

[0050] 실시예 1 (비교예): 세척 후 증류에 의한 벤젠의 분리

[0051] 본 실시예에서는, 장치 (7) 없이 공정의 모의실험을 실시하였다. 따라서, 스트림 (15, 21 및 22)를 세척 단계 (8)에 바로 공급하였다. 컬럼 (9)에서 벤젠을 350 mbar하에 함량이 100 ppm이 될 때까지 분리하기 위해서는 스트림 (27)을 40℃에서 170℃로 가열해야 했다. 컬럼 (9)에서 벤젠을 완전히 분리하기 위한 에너지 요구량은 스

트럼 (27) 가열에 요구되는 양에 상응하며, 39.2 kW/t_{니트로벤젠}이었다.

[0052] 실시예 2 (본 발명에 따름): 세척 전 오직 스트럼 (15)의 증류에 의한 벤젠의 부분적 분리

[0053] 본 실시예에서는, 장치 (7)을 7개의 이론적 플레이트 및 증발기를 갖는 증류 컬럼으로서 사용하여 공정의 모의 실험을 실시하였다. 공급물 (24)는 127℃ 온도의 조 니트로벤젠 스트럼 (15)만으로 이루어졌고, 7 질량% 벤젠을 함유하였다. 따라서, 스트럼 (21 및 22)는 세척 단계 (8)에 바로 공급되었다. 컬럼 (7)은 스트럼 (26) 중의 벤젠 함량이 단지 2 질량% 벤젠이 되도록 하는 방식으로 350 mbar에서 작동시켰다. 이를 위해서는 15.5 kW/t_{니트로벤젠}이 필요하였다. 그러나, 스트럼 (26)은 출구 온도가 146℃였기 때문에 7.5 kW/t_{니트로벤젠}이 에너지 통합에 의해 회수되어 1.5 bar 증기를 생성할 수 있었다. 벤젠 일부가 이미 분리되었기 때문에, 컬럼 (9)는 벤젠 함량을 100 ppm으로 감소시키기 위해서 단지 29.4 kW/t_{니트로벤젠}의 에너지 공급량으로만 작동되었다. 따라서, 컬럼 (7 및 9)에서의 벤젠 분리를 위한 총 에너지 요구량은 컬럼 (7)에서의 에너지 통합을 고려할 때 단지 37.4 kW/t_{니트로벤젠}이었다.

[0054] 실시예 3 (본 발명에 따름): 세척 전 합한 스트럼 (15 및 23)의 증류에 의한 벤젠의 부분적 분리

[0055] 본 실시예에서는, 장치 (7)을 6개의 이론적 플레이트 및 증발기를 갖는 증류 컬럼으로서 사용하여 공정의 모의 실험을 실시하였다. 공급물 (24)는, 일부는 7 질량% 벤젠을 함유하는 127℃ 온도의 조 니트로벤젠 스트럼 (15), 및 다른 일부는 유사하게 7 질량% 벤젠을 함유하는 40℃ 온도의 응축물 스트럼 (23)으로 이루어졌다. 컬럼 공급물 (24)에서는 혼합 온도 110℃가 달성되었다. 컬럼 (7)은 스트럼 (26) 중의 벤젠 함량이 단지 2 질량% 벤젠이 되도록 하는 방식으로 150 mbar에서 작동시켰다. 이를 위해서는 13.2 kW/t_{니트로벤젠}이 필요하였다. 150 mbar의 저압으로 인해 스트럼 (26)의 출구 온도가 겨우 115℃에 불과했기 때문에, 이 경우에는 에너지 통합이 고려되지 않았다. 벤젠 일부가 이미 분리되었기 때문에, 컬럼 (9)는 벤젠 함량을 100 ppm으로 감소시키기 위해서 단지 23.6 kW/t_{니트로벤젠}의 에너지 공급량으로만 작동되었다. 따라서, 컬럼 (7 및 9)에서의 벤젠 분리를 위한 총 에너지 요구량은 단지 36.8 kW/t_{니트로벤젠}이었다.

[0056] 실시예 4 (본 발명에 따름): 세척 전 합한 스트럼 (15 및 23)의 증류에 의한 벤젠의 완전한 분리

[0057] 본 실시예에서는, 장치 (7)을 10개의 이론적 플레이트 및 증발기를 갖는 증류 컬럼으로서 사용하여 공정의 모의 실험을 실시하였다. 공급물 (24)는, 일부는 7 질량% 벤젠을 함유하는 127℃ 온도의 조 니트로벤젠 스트럼 (15), 및 다른 일부는 유사하게 7 질량% 벤젠을 함유하는 40℃ 온도의 응축물 스트럼 (23)으로 이루어졌다. 컬럼 공급물 (24)에서는 혼합 온도 115℃가 달성되었다. 컬럼 (7)은 스트럼 (26) 중의 벤젠 함량이 단지 100 ppm이 되도록 하는 방식으로 350 mbar에서 작동시켰다. 이를 위해서는 컬럼 (7)의 증발기에서 41.2 kW/t_{니트로벤젠}의 가열 전력이 필요하였다. 그러나, 스트럼 (26)은 출구 온도가 170℃였기 때문에 22.3 kW/t_{니트로벤젠}이 에너지 통합에 의해 회수되어 1.5 bar 증기를 생성할 수 있었다. 벤젠은 니트로벤젠으로부터 이미 완전하게 제거되었기 때문에, 세척 후의 증류는 수행하지 않았고 컬럼 (9)를 완전히 생략하였다. 따라서, 컬럼 (7)에서의 벤젠 분리를 위한 총 에너지 요구량은 에너지 통합을 고려할 때 단지 18.9 kW/t_{니트로벤젠}이었다.

표 1

실시에 1 내지 4의 주요 데이터

실시예:	1	2	3	4
벤젠 분리의 형태	세척 후에 완전한 분리를 수행함 (통상적)	세척 전에 스트림 (23) 없이 부분적 분리를 수행함	세척 전에 스트림 (23)을 포함시켜 사용하여 부분적 분리를 수행함	세척 전에 스트림 (23)을 포함시켜 사용하여 완전한 분리를 수행함
컬럼 (7) 내 플레이트의 수	n. a.	7	6	10
컬럼 (7) 내 압력 수준 (mbar)	n. a.	350	150	350
컬럼 (9) 내 압력 수준 (mbar)	350	350	350	n. a.
컬럼 공급물 (24) 중 벤젠 함량 (질량%)	n. a.	7	7	7
컬럼 배출물 (26) 중 벤젠 함량 (질량%)	7	2	2	0.01
순수한 니트로벤젠 (29) 중 잔류 벤젠 (ppm)	100	100	100	100
특별한 에너지 요구량 (kW/t 니트로벤젠)	39.2	37.4	36.8	18.9

n.a.: 해당 장치가 모의실험의 일부로 포함되지 않았기 때문에 적용가능하지 않음

[0058]

[0059] 실시예 5 (상 분리 및 벤젠 함량 사이의 관계를 설명하기 위함)

[0060]

벤젠 함량이 상 분리에 미치는 영향을 조사하기 위해서, 혼합물의 총 질량을 기준으로 벤젠 함량 0 질량% 내지 9 질량%의 니트로벤젠을 사용하였다. 경우 (a)에서의 니트로벤젠은 2000 ppm의 니트로페놀 및 황산 잔류물을 함유하였고, 경우 (b)에서는 니트로페놀 및 산이 없었다. 따라서, 산 세척의 경우는 (a)의 샘플에서 재현되었고, 중성 세척은 경우는 (b)에서 재현되었다. 2가지 경우 모두, 세척시에 벤젠의 사전 분리가 명확한지 여부를 체크하기 위해서 벤젠 함량을 변화시켰다. 2-리터 교반 용기에서, 각각의 경우마다 니트로벤젠 샘플 1 리터를 각 경우에 증류수 360 mL와 함께 1분 동안 500 rpm으로 디스크 교반기를 사용하여 교반하였다. 교반기를 정지시킨 후, 상 분리 완료까지의 시간을 측정하였다 (표 2 참조). 본 실시예는 산 세척 및 중성 세척 둘다에서 벤젠 함량이 낮은 것이 상 분리 시간에 긍정적인 효과를 가지며, 이에 따라 벤젠의 부분적 분리에 의해 상 분리에 필요한 용기의 크기가 감소될 수 있음을 보여준다.

표 2

실시예 5의 결과

(a) 2000 ppm 니트로페놀을 함유하는 조 니트로벤젠을 사용한 산 세척 관련 시험

벤젠 함량	2%	6%	9%
상 분리 시간	78 초	212 초	238 초

(b) 정제된 니트로벤젠을 사용한 중성 세척 관련 시험

벤젠 함량	0%	4%	9%
상 분리 시간	11 초	18 초	31 초

[0061]

도면

도면1

