



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106660934 B

(45)授权公告日 2020.03.03

(21)申请号 201580043175.3

(22)申请日 2015.06.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106660934 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(30)优先权数据
14173583.7 2014.06.24 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.02.10

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/063924 2015.06.22

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/197521 DE 2015.12.30

(73)专利权人 科思创德国股份有限公司
地址 德国勒沃库森

(72)发明人 T.克瑙夫 P.德林达

(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 万雪松

(51)Int.Cl.
C07C 201/08(2006.01)
C07C 205/06(2006.01)

(56)对比文件
WO 2014016290 A1,2014.01.30,
WO 2013113651 A1,2013.08.08,
US 3431312 A,1969.03.04,
CN 101012169 A,2007.08.08,
CN 102153476 A,2011.08.17,
CN 1680198 A,2005.10.12,
CN 103080012 A,2013.05.01,

审查员 杨莹

权利要求书1页 说明书18页 附图2页

(54)发明名称

制备硝基苯的方法

(57)摘要

本发明涉及通过在绝热条件下用硝酸和硫酸的混合物将苯硝化而连续制备硝基苯的方法,其中在生产停工期间不是停运整个生产装置,而是该生产装置完全或至少部分“循环”运行。本发明进一步涉及制备硝基苯的装置和运行硝基苯制备装置的方法。

1. 在生产停工1小时至1天的期间运行硝基苯制备装置的方法,所述的硝基苯制备装置包含下列装置段:

(I) 用于用硝酸和硫酸的混合物硝化苯以形成硝基苯的反应器,

(II) 用于将在反应器 (I) 中获得的反应混合物相分离成含硫酸的水相和含硝基苯的有机相的相分离设备,

(III) 用于浓缩所述含硫酸的水相的蒸发器 (III.a) 和用于容纳浓缩的含硫酸的水相并将其供应给反应器 (I) 的硫酸储罐 (III.b),

(IV) 为了来自 (II) 的含硝基苯的有机相的洗涤:

(IVa) 用于来自 (II) 的含硝基苯的有机相的洗涤和随后相分离的具有相分离单元的洗涤容器或洗涤容器和单独的相分离设备,

(IVb) 用于来自 (IVa) 的含硝基苯的有机相的洗涤和随后相分离的具有相分离单元的洗涤容器或洗涤容器和单独的相分离设备,

(IVc) 用于来自 (IVb) 的含硝基苯的有机相的洗涤和随后相分离的具有相分离单元的洗涤容器或洗涤容器和单独的相分离设备,

(V) 用于提纯来自 (IV) 的含硝基苯的有机相的蒸馏设备,

(VI) 用于收集和随后净化来自 (IV) 中的第一洗涤阶段的废水的废水收集容器和蒸馏或汽提设备,和

(VII) 用于收集和随后净化来自 (IV) 中的第二洗涤阶段的废水的废水收集容器和蒸馏或汽提设备,在该蒸馏或汽提设备上游和/或下游可连接热压力分解设备,

其中一个或多个装置段 (I) 至 (VII) 停运,其前提条件是至少一个装置段不停运,经下列步骤:

(i) 停止向反应器 (I) 供应苯和硝酸和任选的硫酸;

(ii) 运行尚未停运的至少一个装置段1小时至1天,以使来自各自装置段的输出料流用作各自装置段或上游装置段的输入料流,由此以循环模式运行所述尚未停运的至少一个装置段;

(iii) 停运至少一个装置段;

(iv) 任选打开在步骤 (iii) 中停运的所述至少一个装置段;

(v) 在所述至少一个停运的装置段中进行保养、清洁、检查和/或维修措施;

(vi) 任选封闭和任选惰性化来自步骤 (v) 的所述至少一个装置段;

(vii) 启动来自步骤 (vi) 的所述至少一个装置段;

(viii) 开始向反应器 (I) 供应苯和硝酸。

2. 如权利要求1中所述的方法,其中尚未停运的每一装置段中的输出料流再用作相应装置段或上游装置段的输入料流。

3. 如权利要求1或2的至少一项中所述的方法,其中来自装置段 (V) 的输出料流用作装置段 (IV) 的输入料流。

4. 如权利要求1或2的至少一项中所述的方法,其中硝基苯制备装置是绝热运行的。

制备硝基苯的方法

[0001] 本发明涉及通过用硝酸和硫酸的混合物将苯硝化而连续制备硝基苯的方法,其中在生产停工期间,不是停运整个生产装置,而是该生产装置完全或至少部分“循环”运行。本发明进一步涉及制备硝基苯的装置和运行硝基苯制备装置的方法。

[0002] 硝基苯是化学工业中的重要中间体,其特别是苯胺制备以及因此二苯基甲烷系列的二-和多异氰酸酯和基于其的聚氨酯的制备所需的。

[0003] 苯用硝酸硝化以产生粗制硝基苯已经是许多出版物和专利申请的主题。现今常见的方法基本对应于用硫酸和硝酸的混合物(这通常被称作混合酸)将苯绝热硝化的概念。这种方法最早在US 2,256,999中要求保护,并描述在例如EP 0 436 443 B1、EP 0 771 783 B1和US 6 562 247 B2的当前的实施方案中。使用绝热反应方式的方法的特征特别是在于不采取技术措施向反应混合物供热或从中排热。

[0004] 用混合酸硝化苯的等温法也是已知的,如描述在例如EP 0 156 199 B1中。

[0005] 不使用硫酸就能够硝化苯的方法也是已知的,例如从US 2 739 174或US 3 780 116中。

[0006] 原则上,用硝酸或氧化氮硝化苯的气相法也是可行的,但由此可实现的收率目前仍低(EP 0 078 247 B1、EP 0 552 130 B1)。

[0007] 所有这些方法的共同点在于,首先形成的反应产物是粗制硝基苯,其通常含有硝酸和- 如果用混合酸进行硝化 - 硫酸、水、苯作为杂质,和二硝基苯、苯的硝化氧化产物,尤其是硝化酚(硝基酚)作为有机杂质。该粗制硝基苯还可含有由作为杂质包含在所用苯中的化合物形成的有机化合物(WO 2008/148608 A1)。此外,粗制硝基苯通常还含有有可能以溶解形式存在于酸残留物或粗制硝基苯中的金属盐(DE 10 2007 059 513 A1)。这些杂质是不合意的,因为它们会不利地影响使用硝基苯的下游工艺,例如苯胺的制备。例如在US 6,288,289 B1、EP 1 593 654 A1、EP 1 816 117 B1和WO 2011/021057 A1中描述了包括洗涤和蒸馏阶段的合适的后处理方法。

[0008] 用于制备硝基苯的反应过程的品质因此一方面由粗产物中的不合意次要组分和杂质的含量定义,该次要组分和杂质由该反应的不适当进行形成。另一方面,反应过程的品质被定义为整个过程可以运行而没有技术上的生产中断或使得必须介入该过程的问题,并且避免或使原料的损失保持至少最小化。

[0009] 这些问题例如会在硝化反应的启动和/或停运中发生。此类问题可能例如是形成导致设备(硝化罐、热交换器、导管等)中的结块和堵塞的固体。另一缺点在于,如果在反应器或另一装置段上或中必须进行检查、保养、维修和清洁操作,必须定期总是切断所有装置段,因为工艺步骤相辅相成并因此始终相继进行。因此,必须排空整个装置,这造成相当大量的废料。此外,必须耗费能量以使反应器和装置段再次达到各自的运行温度。由于装置检查、维修和清洁措施或出现的原材料或助剂短缺的此类生产停工,无论是计划内还是计划外的,都是对连续工作的装置或连续工作的工艺的经济运行具有显著影响的频发装置状态。

[0010] 尽管所述现有技术方法成功地以高收率制备硝基苯并且最终产物的品质没有损

失,但仅描述了在正常运行状态下的方法。没有考虑由于装置检查、维修和清洁措施或例如原材料或助剂短缺的生产停工。同时,生产停工,无论是计划内还是计划外的,都是对连续工作的装置的经济运行具有显著影响的频发装置状态。

[0011] 这样的生产停工可以是预先计划的检查停工,其中为此该装置停运,切断能源供应并通常打开所有要检查的装置段并为了检查而清洁。这样的检查可能花费一周或多周。在检查结束后,封闭生产装置,任选惰性化并提供助剂,并且在可供应相应的能源和原材料后,就再启动。但是,生产停工不一定与反应器或该装置中的另一设备的打开或另一机械干预相关联,而是也可与由于各种其它原因,例如在原材料供应中断时的生产装置停运和重启相关联。在这样的情况下,该装置通常以部分负荷运行并在最坏的情况下,当物流供应链中断时,必须停运。此外,对生产装置中的保养、清洁或维修的要求可能迫使生产停工。当生产中最多一天时,通常被描述为硝基苯工艺中的短暂停工。所有这些生产停工在实践中的特征在于,发生生产损失,并且在装置重启时,例如在必须惰性化时,消耗氮气,或在加热该装置或原料时,需要如蒸汽和电力之类的能量。

[0012] 本领域技术人员知道,半连续或连续运行的工业方法无法从运行中的生产装置即刻转变到生产停工,而是必须预先以受控方式停运。发生事故时的装置停机也是这种情况。为了能够在生产停工后再生产,该装置必须再次提升(hochgefahren)到生产停工前的工艺参数。必须加热反应物和装置,任选必须将装置惰性化,并且将该装置的反应物负荷逐渐增加到所需目标值。在这一启动阶段的过程中,因此进一步损失生产量并且必须耗费过多能量以使冷却的装置准备好启动,然后将其在也观察所有运行相关参数的情况下提升到所需目标值。

[0013] 因此盼望一种制备硝基苯的方法,其中通过简单措施就能够在耗时、能量消耗、助剂和原材料消耗和/或废物减少方面优化硝基苯制备法的运行中的生产停工。这会带来连续运行的方法或相应生产装置的生产率或经济可行性的不可忽视程度的改进。

[0014] 已经发现,令人惊讶地,对于硝基苯制备法,当(以简化形式表示并且不限于此)在短暂停工期间使许多装置段尽可能处于“循环模式”(“待机”)以能够在该措施后立即再重启整个装置时,实现这一目的。还已经发现,令人惊讶地,处于循环模式1小时至1天的装置中的能量消耗有时小于完全停运该装置一天然后再启动时。借助不受短暂停工影响的装置段中的有针对性的循环模式,实现仍有待下文更详细阐释的多种优点。

[0015] 本发明因此提供下列:

[0016] 用于制备硝基苯的方法,优选绝热运行的用于制备硝基苯的方法,其包含步骤

[0017] (I) 在反应器中用在硫酸中的硝酸硝化苯以形成硝基苯,其中苯以质量流量 m_1 、硝酸以质量流量 m_2 、硫酸以质量流量 m_3 引入所述反应器;

[0018] (II) 在相分离设备中将来自步骤(I)的反应混合物进行相分离以成为含硫酸的水相和含硝基苯的有机相;和任选地(和优选地),步骤(III)至(VII):

[0019] (III) 通过在蒸发设备(所谓的“闪蒸器”)中蒸发水而浓缩步骤(II)中获得的水相以产生具有提高的硫酸浓度的含硫酸的水相,且其中将浓缩的含硫酸的水相经硫酸罐再循环到步骤(I)并用作质量流量 m_3 的成分;

[0020] (IV) 在至少两个阶段中洗涤步骤(II)中获得的含硝基苯的有机相并在各阶段后分离出水相,其中在各阶段中使用具有相分离单元的洗涤容器或洗涤容器和单独的相分离

设备，

[0021] (V) 在蒸馏设备中蒸馏，优选精馏在步骤(IV)的最后一个阶段中获得的含硝基苯的有机相，

[0022] (VI) 后处理来自步骤(IV)的第一洗涤阶段的废水，包括将废水收集在废水收集容器中并在蒸馏或汽提设备中净化这种废水，

[0023] (VII) 后处理来自步骤(IV)的第二洗涤阶段的废水，包括将废水收集在废水收集容器中并在蒸馏或汽提设备中净化这种废水，其中所述蒸馏或汽提设备的上游和/或下游可以连接热压力分解设备，其中

[0024] 在来自步骤(I)至(VII)(如果进行它们)的一个或多个装置段停运时，将质量流量 m_1 和质量流量 m_2 降至0并在尚未停运的至少一个装置段中，所述输出料流再用作各自装置段或上游装置段的输入料流。

[0025] 本发明进一步提供制备硝基苯的装置，其仍待下文详细描述并适用于实施本发明的方法。

[0026] 最后，本发明提供运行硝基苯制备装置的方法，其仍待下文详细描述。

[0027] 装置段的“停运”是指其停工，以可以在该装置段中进行检查、维修、保养或清洁措施。本发明因此涉及可被描述为用于装置段中的检查、维修、清洁或保养目的或例如由于时间有限的原料或助剂短缺的“短暂停工”的这类生产停工。本发明能够在这种措施的过程中不必停运整个生产装置。相反，本发明能够以所谓的“循环模式”运行不受检查、维修、保养或清洁措施影响的装置段或相应的工艺步骤。因此，该装置的完全停运仅限于特殊(少有)情况，例如全面装置检查。根据本发明，术语“停运”因此包括，在存在 m 个在本发明的含义内的装置段的情况下(在这方面，也参见下一段)，其中 m 是自然数，最多 $m-1$ 个这些装置段停运。根据本发明，至少一个装置段因此不“停运”(即“完全停工”)。本发明优选涉及1至2个装置段，更优选1个装置段停运的情况。因此，根据本发明，在一个装置段(或多个装置段，而非所有装置段)停运的情况下，在每种情况下中断进一步产物的形成(由于质量流量 m_1 和 m_2 降至0，因此不再能产生进一步的产物)。但是，根据本发明还包括来自步骤(I)的反应器以循环模式运行(在这方面，也参见下一段)并且在上述定义的含义内的另一装置段停运的情况。

[0028] “循环模式”在本发明中被理解是指来自一个装置段的输出料流用作这一装置段或直接或间接(即在它们之间存在其它装置段)连接在所涉装置段上游的另一装置段的输入料流。在本文中，“装置段”是指在通过本发明的方法制备硝基苯的装置中与各步骤(I)至(V)(如果进行它们)对应的装置段。

[0029] 例如，来自步骤(I)的装置段包含“一反应器”，其中这一术语还包括使用多个反应器(例如串联的多个反应器的级联)的实施方案(换言之，在这方面以及与其它装置段的其它设备相关的词语“一”应被视为不定冠词并且不是指数词“一个”)。并联或串联的反应器也是硝基苯制备的现有技术中已知的，并且也可以以特定尺寸和运行特性带来优点。一装置段因此可包含多个，即不同设备(例如步骤(IV)中的洗涤容器和相分离设备)。来自步骤(II)的装置段包含相分离设备，来自步骤(III)的装置段包含蒸发设备，来自步骤(IV)的装置段除用于各洗涤阶段的粗制硝基苯罐外还包含洗涤容器(具有用于相分离的集成单元或其后接着单独的相分离设备)，来自步骤(V)的装置段包含蒸馏设备。会认识到，装置段除上

文明确详述的设备外还可包含外围设备,例如泵、热交换器等。

[0030] 也可经一装置段的多个设备建立该循环模式。例如,来自一装置段中串联的多个设备的最后一个设备的输出料流可用作这一装置段中串联的设备的第一设备的输入料流。也可以仅对一装置段的一部分设备使用循环模式,例如当来自一装置段中串联的多个设备的最后一个设备的输出料流不是再循环到第一设备中而是再循环到这一装置段的其它设备中时。

[0031] 也可经多个装置段建立该循环模式。例如,来自一装置段的最后一个设备的输出料流,例如在步骤(V)的蒸馏中获得的硝基苯料流可用作上游装置段的第一个设备,例如步骤(IV)中的洗涤的输入料流,在这种情况下通过使来自举例提到的蒸馏的输出料流充当洗涤的输入料流来建立循环模式。

[0032] 通过 m_1 和 m_2 (即流入步骤(I)的反应器的苯和硝酸的质量流量)的停运,确保在如上所述为了制备装置的一个区段的检查、保养、维修和/或清洁而进行的或由(一种或多种)原材料和/或(一种或多种)助剂的短缺造成的中断的过程中,步骤(I)中的反应不继续发生。通过这一点和通过将来自至少一个未中断步骤和相应装置段的输出料流用作各自步骤和相应装置段或上游装置段的输入料流,确保这些步骤和相应装置段各自“循环”运行。

[0033] 下面描述本发明的方法的实施方案。它们可任意互相组合,除非从上下文中明确看出相反的意思。

[0034] 本发明的方法的各个步骤优选以连续工艺进行。

[0035] 本发明的方法特别优选还包含步骤(III)、(IV)、(V)、(VI)和(VII)。

[0036] 整个硝基苯制备方法可以在概念上如下细分:

[0037] 1.) 硝化反应(步骤(I)和相应装置段)及相分离(步骤(II)和相应装置段)和硫酸的浓缩(步骤(III)和相应装置段),

[0038] 2.) 洗涤(优选酸性、碱性和中性洗涤;步骤(IV)和相应装置段),

[0039] 3.) 蒸馏(步骤(V)和相应装置段),和

[0040] 4.) 任选地(和优选地),酸性废水后处理(步骤(VI)和相应装置段),和

[0041] 5.) 任选地(和优选地),碱性废水后处理(步骤(VII)和相应装置段)。

[0042] 步骤(IV)优选包含步骤

[0043] (IVa) 在至少一次酸性洗涤中洗涤步骤(II)中获得的含硝基苯的有机相,然后将相分离成水相和含硝基苯的有机相(第一洗涤阶段);

[0044] (IVb) 在至少一次碱性洗涤中用选自氢氧化钠、碳酸钠和碳酸氢钠的碱的水溶液洗涤步骤(IVa)中获得的有机相,然后将相分离成水相和含硝基苯的有机相(第二洗涤阶段);

[0045] (IVc) 在至少一次中性洗涤,优选两至四次中性洗涤,更优选两至三次中性洗涤,最优选两次中性洗涤中用水洗涤步骤(IVb)中获得的有机相,然后将相分离成水相和含硝基苯的有机相(第三洗涤阶段)。

[0046] 在一个优选实施方案中,本发明的方法因此包含步骤

[0047] (I) 在反应器中用硝酸和硫酸的混合物硝化苯以形成硝基苯,其中将苯以质量流量 m_1 以及将硝酸(质量流量 m_2)和硫酸(质量流量 m_3)的混合物引入所述反应器;

[0048] (II) 在相分离设备中将来自步骤(I)的反应混合物进行相分离以成为水相和含

硝基苯的有机相，

[0049] (III) 在蒸发设备中浓缩来自步骤(II)的含硫酸的水相以产生具有提高的硫酸浓度的含硫酸的水相，且其中将浓缩的含硫酸的水相经硫酸罐再循环到步骤(I)并用作质量流量 m_3 的成分；

[0050] (IV) 在至少两个阶段中洗涤步骤(II)中获得的含硝基苯的有机相，其中在各阶段中使用具有相分离单元的洗涤容器或洗涤容器和单独的相分离设备，这包括

[0051] (IVa) 在至少一次洗涤，优选一次至两次洗涤，更优选一次洗涤(所谓的“酸性洗涤”)中洗涤步骤(II)中获得的含硝基苯的有机相，然后将相分离成水相和含硝基苯的有机相，

[0052] (IVb) 在至少一次碱性洗涤，优选一次至两次碱性洗涤，更优选一次碱性洗涤中用选自氢氧化钠、碳酸钠和碳酸氢钠的碱的水溶液洗涤步骤(IVa)中获得的含硝基苯的有机相，然后将相分离成水相和含硝基苯的有机相，

[0053] (IVc) 在至少一次中性洗涤，优选两至四次中性洗涤，更优选两至三次中性洗涤，最优选两次中性洗涤中用水洗涤步骤(IVb)中获得的含硝基苯的有机相，然后将相分离成水相和含硝基苯的有机相，

[0054] (V) 蒸馏，优选精馏在步骤(IVc)中获得的含硝基苯的有机相，以获得经提纯的硝基苯，

[0055] (VI) 后处理来自步骤(IVa)的废水，包括将废水收集在废水收集容器中和在蒸馏或汽提设备中净化这种废水，和

[0056] (VII) 后处理来自步骤(IVb)的废水，包括将废水收集在废水收集容器中和在蒸馏或汽提设备中净化这种废水，其中所述蒸馏或汽提设备的上游和/或下游可以连接热压力分解设备，

[0057] 其中，如果来自步骤(I)至(VII)的一个或多个装置段停运，将质量流量 m_1 和质量流量 m_2 降至0，并在尚未停运的至少一个装置段中，所述输出料流再用作各自装置段或上游装置段的输入料流。

[0058] 热压力分解在此被理解是指后处理碱性废水的方法，其中有机杂质在升高的压力和升高的温度的作用下分解。合适的方法是本领域技术人员已知的并描述在例如EP 1 593 654 B1中。在本发明中，尤其优选将(任选在蒸馏或汽提设备中预处理的)碱性废水在排除氧气的情况下在50巴至350巴的绝对压力下加热到150°C至500°C的温度。

[0059] 附图1显示具有三个洗涤阶段的实施方案(没有任选的热压力分解)，其中工艺料流在正常运行中：

[0060] 苯(1)、硝酸(2)和硫酸(3)在反应器(1000)中转化。这一步骤(I)的工艺产物料流4在相分离设备(2000)中分离成水相(5)和含硝基苯的有机相(7)(步骤(II))。基本由稀硫酸构成的水相(5)在蒸发设备(3000)中浓缩(步骤(III))。由此获得的浓缩的含硫酸的相经硫酸罐(4000)再循环到步骤(I)的反应器(1000)中并用作质量流量 m_3 的成分。步骤(II)中获得的有机相(7)经粗制硝基苯罐(5000)供入各个洗涤阶段(5010 - “酸性洗涤”；5020 - “碱性洗涤”；5030 - “中性洗涤”)，其中为简单起见没有显示供应的洗液料流。在此产生废水料流8、10和12和洗涤过的含硝基苯的有机相13(步骤(IV))，其具有分步骤(IVa)、(IVb)和(IVc))。有机相13在蒸馏设备(6000)中提纯(步骤(V))，其中经塔顶取出低沸物(基本未转

化的苯) (料流15) 和在塔底取出硝基苯(料流14)。在该低沸物分离后可接着进一步蒸馏提纯阶段(未显示), 其中经塔顶或作为侧流取出料流14以分离出高沸点杂质。

[0061] 来自第一洗涤阶段(IVa) 的废水8经由废水收集容器(7010) 供入(料流16) 提纯设备(8010), 以获得净化的废水(17) (步骤(VI))。这一设备8010是蒸馏或汽提设备。来自第二洗涤阶段(IVb) 的废水10经由废水收集容器(7020) 供入(料流18) 提纯设备(8020), 以获得净化的废水(19) (步骤(VII))。这一设备8020是蒸馏或汽提设备。如已经提到, 设备8020的上游和/或下游可以连接热压力分解设备(未显示在图1中)。来自第三洗涤阶段(IVc) 的废水12可以如现有技术中已知的那样弃置或进一步使用(未显示在图1中)。

[0062] 所述实施方案尤其涉及1小时至1天的生产短暂停工的情况。通过本发明的操作方式, 生产装置完全或部分在个别装置段的循环模式下运行。在此特别优选在每种情况下经硝基苯制备方法的上文指定的组成部分进行循环模式。这意味着(1) 硝化反应及相分离和硫酸浓缩, (2) 洗涤(酸性、碱性和中性洗涤), (3) 蒸馏和(4) 酸性废水后处理和(5) 碱性废水后处理各自以循环模式运行。

[0063] 在此优选的是, 至少在步骤(IV) 和(V) 中, 输出料流再用作相应装置段的输入料流。这可包括, 来自步骤(IV) 的输出料流也再用作这一步骤的输入料流, 并且在步骤(V) 中以完全相同的方式操作。但是, 或者, 步骤(IV) 和(V) 也可以一起以循环模式运行, 即来自步骤(IV) 的输出料流形成步骤(V) 的输入料流, 且来自步骤(V) 的输出料流形成步骤(IV) 的输入料流。这一操作方式以示意性和高度简化的形式显示在图2中。例如, 通过使来自蒸馏的输出物(硝基苯) 进入粗制硝基苯罐(Rohnitrotank) 并从此处经洗涤回到蒸馏, 蒸馏可以与洗涤一起循环运行。

[0064] 在此尤其优选的是, 如果在步骤(I) 至(VII) 的至少一个步骤中中断该方法(即来自步骤(I) 至(VII) 的一个或多个装置段停运)(其中步骤(IV) 包含上述分步骤), 每个其它的, 即不受中断影响的步骤(I) 至(VII) 中的输出料流再用作各自装置段的输入料流。由此, 特别有利地取得本发明的效果。

[0065] 本发明进一步提供制备硝基苯的装置, 其包含装置段:

[0066] (I) 用于用硝酸和硫酸的混合物硝化苯以形成硝基苯的反应器,

[0067] (II) 用于将在反应器(I) 中获得的反应混合物相分离成含硫酸的水相和含硝基苯的有机相的相分离设备, 和任选地(和优选地), 装置段(III) 至(VII):

[0068] (III) 用于浓缩所述含硫酸的水相的蒸发器(III.a) 和用于容纳浓缩的含硫酸的水相并将其供应给反应器(I) 的硫酸储罐(III.b),

[0069] (IV) 每个洗涤阶段的具有相分离单元的洗涤容器或每个洗涤阶段的洗涤容器和单独的相分离设备, 其用于来自(II) 的含硝基苯的有机相的至少两阶段洗涤,

[0070] (V) 用于提纯来自(IV) 的含硝基苯的有机相的蒸馏设备,

[0071] (VI) 用于收集和随后净化来自(IV) 中的第一洗涤阶段的废水的废水收集容器和蒸馏或汽提设备,

[0072] (VII) 用于收集和随后净化来自(IV) 中的第二洗涤阶段的废水的废水收集容器和蒸馏或汽提设备, 在该蒸馏或汽提设备的上游和/或下游可连接热压力分解设备,

[0073] 其中

[0074] 配置所述装置, 以使如果一个或多个装置段(I) 至(VII) (如果它们存在) 停运, 不

将苯和硝酸进一步引入反应器 (I), 并且彼此独立地或同时, 在至少一个不受停运影响的装置段中, 所述输出料流再循环并用作各自装置段或上游装置段的输入料流。配置所述装置以使“如果一个或多个装置段 (I) 至 (VII) (如果它们存在) 停运, 不将苯和硝酸进一步引入反应器 (I)”应被理解是指, 在一装置段停运之前或同时, 中断苯和硝酸的供应; 即在至少一个不受停运影响的装置段中建立循环模式之前或同时, 中断苯和硝酸的供应。就设备技术而言, 这可以以各种方式实现, 例如通过安装在一个或多个装置段停运时 (在将一个或多个不停运的装置段设置为循环模式时) 自动中断苯和硝酸供应的工艺控制单元。能够仅在中断苯和硝酸供应时设置为循环模式的阻隔电路 (Sperrschaltung) 的布置同样可行。合适的软件和硬件产品可商购并且是本领域技术人员已知的。任选必要的编程和适配操作在对本领域技术人员而言常规的例行工作内。

[0075] 显而易见的是, 尤其配置这种装置, 以能够在其中进行本发明的方法。因此, 本发明的方法的优点和效果也适用于本发明的装置。

[0076] 装置段 (IV) 更优选包含:

[0077] (IVa) 用于来自 (II) 的含硝基苯的有机相的洗涤和随后相分离的具有相分离单元的洗涤容器或洗涤容器和单独的相分离设备,

[0078] (IVb) 用于来自 (IVa) 的含硝基苯的有机相的洗涤和随后相分离的具有相分离单元的洗涤容器或洗涤容器和单独的相分离设备,

[0079] (IVc) 用于来自 (IVb) 的含硝基苯的有机相的洗涤和随后相分离的具有相分离单元的洗涤容器或洗涤容器和单独的相分离设备。

[0080] 在此尤其优选的是, 彼此独立地或同时, 不受中断影响的每个其它装置段中的质量输出流再循环并再用作各自装置段或上游装置段的质量输入流。因此, 在不受中断影响的装置段中, 进行至少一种循环模式。

[0081] 如果两个或更多个硝化反应器线路应并联运行, 则可以首先以本发明的循环模式运行一个反应器线路并将其它反应器线路相继设置为本发明的循环模式。但是, 或者, 在本发明中也可以将所有硝化反应器线路同时或基本同时转变成本发明的循环模式。本发明的方法和装置还包括3或4个反应器线路通往1或2个相分离设备、1或2个相分离设备通往2个闪蒸器、和任选从闪蒸器中流出的硫酸导入硫酸储器的情况。从相分离设备流出的有机相可以例如在具有蒸馏的单线路洗涤中后处理。

[0082] 下面列出各种循环模式的实例:

[0083] 1.) 在由硝化器及硫酸循环泵、相分离器、具有真空泵和冷凝器的闪蒸器和硫酸储器构成的硝化反应及相分离和硫酸浓缩中, 同时停运苯料流和硝酸料流。然后可以借助硫酸循环泵在反应起始条件 (优选101°C) 下将循环的硫酸经硝化器、相分离、闪蒸器 (硫酸浓缩) 泵入硫酸储器并从此处循环地泵回硝化器几小时。

[0084] 2.) 在由粗制硝基苯罐和酸性、碱性和中性洗涤构成的洗涤中, 中断从相分离设备到粗制硝基苯罐的粗制硝基苯料流。然后可以将洗涤过的粗制硝基苯循环地从中性洗涤泵往粗制硝基苯罐、经过酸性洗涤和碱性洗涤并回到中性洗涤, 这持续不定时间。洗水以逆流方式进入中性洗涤, 经过碱性洗涤到碱性废水后处理。在此过程中, 将粗制硝基苯从粗制硝基苯罐到酸性洗涤的流量和洗水到中性洗涤的流量降至最小负荷。

[0085] 3.) 在由热交换器、具有最终产物硝基苯的塔底提取和自然循环蒸发器的硝基苯

塔、具有真空泵的蒸气冷凝器、蒸气相分离设备和具有泵的回流苯储器构成的蒸馏中,在已停运该反应后,在洗涤中不再出现粗制硝基苯。将来自硝基苯塔的塔底输出物经热交换器送回粗制硝基苯罐并因此循环经过所有洗涤和经过硝基苯塔。将所得蒸气(苯和水)冷凝并在蒸气相分离设备中分离成水相和有机相。同样将含苯的有机相送往粗制硝基苯罐。该水相经酸性洗涤和酸性废水后处理处置(真空系统保持运行)。该循环模式可运行不定时间。

[0086] 4.) 在由废水储罐、热交换器、具有冷凝系统的废水蒸馏、废水冷却器和通往酸性洗涤的出口构成的酸性废水后处理中,在硝化已停运后,不再出现酸性废水。该废水蒸馏可以用蒸汽运行不定时间,在这种情况下来自该废水塔的塔底物中的酸性废水以循环模式送往废水储罐并将所得蒸气送往酸性洗涤。

[0087] 5.) 在由废水储罐、热交换器、具有冷凝系统的废水蒸馏和通往热压力分解装置(TDZ)的出口构成的碱性废水后处理中,在碱性洗涤已停运后,不再出现碱性废水。该废水蒸馏可以用蒸汽运行不定时间,在这种情况下来自该废水塔的塔底物中的碱性废水以循环模式送往废水储罐并将所得蒸气送往酸性洗涤。由具有高压泵的废水储器、热交换器、蒸汽加热器、驻留管(Verweilzeitrohr)和冷却器构成的TDZ可以用蒸汽运行不定时间,在这种情况下来自TDZ出口的碱性废水以循环模式送往废水储器。

[0088] 这些实例当然只是许多可能的循环模式的例子,其确切配置取决于在生产装置中的具体情况,因此不能一概而论。但是,所有可行的循环模式的共有特征在于,当该装置是单线路的硝基苯线路时,没有产物离开该装置。

[0089] 如果两个或更多个硝基苯反应器线路并联运行,则当例如该装置以部分负荷运行时,产物可以但不是必须离开该装置。

[0090] 本发明进一步提供运行硝基苯制备装置的方法,其包含装置段:

[0091] (I) 用于用硝酸和硫酸的混合物硝化苯以形成硝基苯的反应器,

[0092] (II) 用于将在反应器(I)中获得的反应混合物相分离成含硫酸的水相和含硝基苯的有机相的相分离设备,和任选地(和优选地),装置段(III)至(VII):

[0093] (III) 用于浓缩所述含硫酸的水相的蒸发器(III.a)和用于容纳浓缩的含硫酸的水相并将其供应给反应器(I)的硫酸储罐(III.b),

[0094] (IV) 每个洗涤阶段的具有相分离单元的洗涤容器或每个洗涤阶段的洗涤容器和单独的相分离设备,其用于来自(II)的含硝基苯的有机相的至少两阶段洗涤,装置段(IV)更优选包含上文指定的组成部分(IVa)、(IVb)和(IVc),

[0095] (V) 用于提纯来自(IV)的含硝基苯的有机相的蒸馏设备,

[0096] (VI) 用于收集和随后净化来自(IV)中的第一洗涤阶段的废水的废水收集容器和蒸馏或汽提设备,

[0097] (VII) 用于收集和随后净化来自(IV)中的第二洗涤阶段的废水的废水收集容器和蒸馏或汽提设备,在该蒸馏或汽提设备的上游和/或下游可连接热压力分解设备,

[0098] 其中一个或多个装置段(I)至(VII)(如果它们存在)的停运经下列步骤实现:

[0099] (i) 停止向反应器(I)供应苯和硝酸和任选的硫酸;

[0100] (ii) 运行至少一个装置段,以使来自各自装置段的输出料流用作各自装置段或上游装置段的输入料流(循环模式);

[0101] (iii) 停运至少一个装置段。

- [0102] 尤其优选地,该装置是用于制备硝基苯的本发明的装置。
- [0103] 在一个优选实施方案中,本发明的方法包含下列其它步骤:
- [0104] (iv) 任选打开在步骤(iii)中停运的所述至少一个装置段;
- [0105] (v) 进行保养、清洁、检查和/或维修措施;
- [0106] (vi) 任选封闭和任选惰性化来自步骤(v)的所述至少一个装置段;
- [0107] (vii) 启动来自步骤(vi)的所述至少一个装置段;
- [0108] (viii) 开始向反应器(I)供应苯和硝酸。
- [0109] 更优选地,将尚未停止运行(停运)的每一装置段切换到循环模式,因此有利地实现本发明的优点和效果。
- [0110] 在本发明的装置中,本发明的方法可以例如如下进行:
- [0111] 在第一步骤中,同时停运苯和硝酸的输入料流。然后可以借助硫酸循环泵在反应起始条件(优选101℃)下将循环的硫酸经硝化器、相分离、闪蒸器(硫酸浓缩)泵入硫酸储器并从此处循环地泵回硝化器。
- [0112] 在第二步骤中,在将来自中性洗涤的洗涤过的粗制硝基苯送往粗制硝基苯罐、经过酸性洗涤和碱性洗涤并回到中性洗涤后,这些洗涤处于循环模式中。
- [0113] 在第三步骤中,蒸馏与洗涤一起处于循环模式中。
- [0114] 在第四步骤中,酸性废水后处理处于循环模式中。
- [0115] 在第五步骤中,包含废水塔和TDZ的碱性废水后处理处于循环模式中。
- [0116] 将例如受保养措施影响的装置段停运、排空、清洁并任选为即将采取的措施打开。然后进行保养措施并再封闭该装置段、惰性化并装载助剂和原料,并准备好启动。
- [0117] 为了重新启动该装置,首先将酸性废水后处理、伴随蒸馏的洗涤、然后硝化投入运行。碱性废水后处理按需要投入运行,因为其借助缓冲罐(废水储罐)与该装置的其余部分解耦。
- [0118] 该装置从循环模式中重启可以例如如下进行:
- [0119] 1.) 在由废水储罐、热交换器、具有冷凝系统的废水蒸馏、废水冷却器和通往酸性洗涤的出口构成的酸性废水后处理中,在硝化已停运后,酸性废水再次出现。通过将来自该废水塔的塔底物中的酸性废水送往废水导管,使该废水蒸馏投入运行。
- [0120] 2.) 在由粗制硝基苯罐和酸性、碱性和中性洗涤构成的洗涤中,将来自粗制硝基苯罐的粗制硝基苯送入酸性洗涤,经过碱性洗涤到中性洗涤。将离开中性洗涤的粗制硝基苯送往蒸馏。洗水以逆流进入中性洗涤,经过碱性洗涤到碱性废水后处理。在此过程中,将粗制硝基苯从粗制硝基苯罐到酸性洗涤的流量和洗水到中性洗涤的流量提高至启动负荷。
- [0121] 3.) 在由热交换器、具有最终产物硝基泵的塔底提取和自然循环蒸发器的硝基苯塔、具有真空泵的蒸气冷凝器、蒸气相分离设备和具有泵的回流苯储器构成的蒸馏中,粗制硝基苯再次出现。将来自硝基苯塔的塔底输出物经热交换器送往最终产物罐。将所得蒸气(苯和水)冷凝并在蒸气相分离设备中分离成水相和有机相。将含苯的有机相送往回流苯罐。该水相继续经酸性洗涤和酸性废水后处理处置。
- [0122] 4.) 在由具有硫酸循环泵的硝化器、相分离设备、具有真空泵和冷凝器的闪蒸器和硫酸储器构成的硝化反应及相分离和硫酸浓缩中,循环的硫酸继续借助硫酸循环泵在反应起始条件(优选101℃)下经硝化器、相分离和闪蒸器(硫酸浓缩)回到硫酸储器中。同时,

接通苯料流和硝酸料流。将在相分离设备中获得的粗制硝基苯供入粗制硝基苯罐。

[0123] 5.) 在由废水储罐、热交换器、具有冷凝系统的废水蒸馏和通往热压力分解装置(TDZ)的出口构成的碱性废水后处理中,在碱性洗涤已启动后,碱性废水再次出现。将来自该废水塔的塔底物中的碱性废水送往TDZ,且所得蒸气继续送往酸性洗涤。现在,向由具有高压泵的废水储器、热交换器、蒸汽加热器、驻留管和冷却器构成的TDZ装载汽提过的碱性废水并将来自TDZ的输出物送往废水导管。

[0124] 整个硝基苯装置现在以降低的负荷(启动负荷)运行,并且现在提升到所需目标产量。

[0125] 在此特别优选以降低的负荷运转该生产装置,因为否则不能足够快地提供硝化、洗涤、废水后处理和蒸馏所需的温度分布,这会导致不完全硝化及增加的副产物和变困难的后处理条件。

[0126] 例如对于硝化反应及相分离和硫酸浓缩、洗涤(粗制硝基苯罐、酸性、碱性和中性洗涤)、蒸馏和酸性废水后处理和碱性废水后处理,可以如下切换至循环模式:

[0127] 通过停止向硝化反应器供应苯进料和硝酸进料,整个装置在第一步骤(步骤a))中停运。循环的硫酸继续运行,将仍在硝化反应器中形成的粗制硝基苯冲入相分离设备。相在此分离,并将残留的粗制硝基苯排放到粗制硝基苯罐。在闪蒸器中,从循环的硫酸中脱除残留有机物并借助蒸汽保持在起始温度(大约101°C)。

[0128] 此后在步骤b)中,将洗涤切换至循环模式,其中将粗制硝基苯料流和洗水料流设定为最小负荷。

[0129] 在随后的步骤c)中,在保持真空下将蒸馏切换至循环模式。

[0130] 在步骤d)中,在已停运该反应后,将酸性废水后处理切换至循环模式。

[0131] 在步骤e)中,在来自步骤b)的洗涤已停运后,将碱性废水后处理(包括TDZ)切换至循环模式。

[0132] 在步骤f)中,受短暂停工影响的装置段短暂停运,并实施短暂停工措施。

[0133] 在步骤g)中,受短暂停工影响的装置段准备好再次运行。

[0134] 随后在步骤h)中,整个装置从循环模式中再次运转,然后达到所需目标负荷。

[0135] 本发明的方法产生下列优点:

[0136] i) 由于将用于生产停工的该装置停运和重启所花费的时间极大地降至最低,该装置的利用率提高,因此生产率提高。

[0137] ii) 不存在用于更大装置容量的资本成本和相关的维护成本。

[0138] iii) 可以使用更小的最终产物罐,因为需要的缓冲容量较小。因此,也带来最终产物罐的较低资本成本和维护成本。

[0139] iv) 在许多情况下,由于不需要重启对于停运的装置段的所需准备,如助剂和原料的加热或设备等的加热,节省能量。

[0140] v) 节省助剂,如蒸汽冷凝液和氮气。

[0141] vi) 泵(尤其是在硝化区中)和真空泵的维修易感性的改进,因为当在停工的情况下停运它们时,其滑环密封件在泵每次重启时受损。因此,避免随后的维修,这又对该装置的生产率和维护成本具有正面影响。

[0142] vii) 避免多余的废物,例如过量苯、过量硝酸或硝酸/硫酸混合物、苯的硝化氧化

产物和与粗产物、废水的混合物，它们另外必须提纯并且在该装置必须完全重新启动时产生。

[0143] 本发明的操作方式的成功令本领域技术人员感到惊讶，因为为了原则上节省能量和能够专注于在生产停工中即将采取的保养措施，技术人员更可能停运整个装置，尤其是因为对于本发明的方法和本发明的装置，接受用于再循环管路（包括泵）、设备改造和附加工艺控制技术的附加资本成本。

[0144] 下面通过实施例阐述本发明。

实施例

[0145] 以ppm或%计的含数值是基于各自的材料/料流的总质量计的质量含量。除非另行指明，分析值已借助气相色谱法测定。

[0146] 用于在“试运行(eingefahren)”生产装置中制备硝基苯的一般条件

[0147] 在50 t/h硝基苯的生产负荷下，将硫酸料流、硝酸料流、新鲜苯料流和回流苯料流计量加入到硝化反应器中。基于硝酸计，使用5%至10%过量的苯。在硝酸与苯在绝热反应方式下完全转化产生硝基苯后，将现在大约130°C热的反应产物供入相分离设备，在此将反应产物分离成有机相(= 粗制硝基苯，除硝基苯外还含有苯)和水相(= 废酸，除硫酸外还含有小含量的硝基苯和苯)。在蒸发器中通过突然降压对主要包含硫酸的水相施以水的闪蒸并由此浓缩。将浓缩的硫酸储存在硫酸罐中以再使用。在相分离设备中分离后，粗制硝基苯在粗制硝基苯冷却中冷却至大约50°C并送往洗涤操作。这种洗涤包含酸性洗涤阶段、碱性洗涤阶段和中性洗涤阶段。

[0148] 由此获得的已基本脱除硝基酚和盐的经提纯的粗制硝基苯的料流再加热，并在蒸馏塔中脱除水、苯和其它低沸物(它们从塔顶分离出)以获得干燥的纯硝基苯。将来自蒸馏塔的冷凝的塔顶产物供入相分离设备，在此该塔顶产物分离成有机相(包含苯)和水相。有机相暂时储存在缓冲罐中，并如上文已经描述的那样从此处送回硝化反应器的进料中以供反应。这样的装置的电流消耗为大约890 kW/h。

[0149] 在碱性洗涤中获得的废水如下进行后处理：

[0150] 将来自碱性洗涤的废水送往沉降槽，在此分离出未溶解的苯和硝基苯。将3.5吨/小时的具有2870 ppm的硝基苯含量、409 ppm的苯含量和11809 ppm的硝基酚含量和12.8的pH值(与碱性洗涤之前的起始硝基酚含量相比，1.8%的NaOH过量)的碱性废水送入汽提塔，以通过用水蒸气的汽提经塔顶从这种碱性废水中除去苯和硝基苯。为此，使用500千克/小时的6巴蒸汽。该塔顶部的压力为1.05巴(绝对)，且温度为99.5°C。该汽提塔的顶部配有垂直冷凝器，在此冷凝出含苯和硝基苯的蒸气，然后再循环到酸性洗涤中。来自汽提塔的99°C热的湿废气直接连到冷凝器上并喷洒来自酸水罐的30°C热的酸性水。这防止在使用从冷凝器中单独导出该废气的传统废气导管时在该废气导管的干燥区中可形成的硝酸铵和/或亚硝酸铵的可能沉积(所提到的铵盐可能由碱性废水中存在的氨和氧化氮形成)。将该酸性水与冷凝的蒸气一起供入酸性洗涤。可以例如借助冗余的安全装置监测汽提塔的故障。在汽提后，获得含有仅最多10 ppm的浓度的苯和最多10 ppm的浓度的硝基苯的碱性废水。随后，由此处理过的碱性废水在热压力分解装置中在20分钟停留时间、290°C的温度和90巴的绝对压力下处理。将在此生成的废水冷却至80°C。此后，该废水用直接蒸汽汽提。在来自汽提

塔的塔底物中,在1.02巴的绝对压力下获得4.0吨/小时的料流,其基本含有水、氨、二氧化碳和有机物。将该塔顶产物冷凝并冷却至35℃。从该冷凝物中排出有机物的清除料流。将0.25吨/小时的脱除有机物的含水冷凝物料流作为回流再循环到汽提塔中。送往生物污水净化装置的所得废水中的有机物含量为4726 ppm。该废水中的铵含量小于87 ppm。在来自汽提塔的废气区中完全没有沉积物的问题。

[0151] 由此制备的硝基苯通常具有大约99.96%的纯度(GC)、0.0028%的残留苯含量(GC)、0.0273%的1,3-二硝基苯含量(GC)和< 5 ppm的硝基酚含量(HPLC)。此外,硝基苯具有0.0079%的水含量(根据Karl Fischer测定)。

[0152] 实施例1(对比例): 在完全停运该装置下的生产装置短暂停工、清洁措施和该装置的重新启动

[0153] 该装置的短暂停工用于进行硝化区中的清洁操作。为此,该装置完全停运,即硝化、洗涤、蒸馏、酸性水后处理和碱性废水后处理。在清洁操作期间切断能量供应。在清洁操作后重新启动,其中必须预先惰活性化、填充和加热整个装置。

[0154] 完全停运该装置的程序:

[0155] 首先,停运硝化:停运苯和硝酸的输入料流的计量泵。在苯和硝酸原材料后5分钟,停运来自闪蒸器的蒸汽。硫酸的循环继续运行1小时直至从由硝化器、相分离设备、闪蒸器和循环硫酸储罐构成的硝化循环中排出所有有机物。然后通过停运循环泵,中断100℃热的硫酸循环。硝化器、相分离设备和闪蒸器留在硫酸下。剩余的循环硫酸位于硫酸储罐中。硫酸的总存量为74吨。与循环泵同时,停运连至闪蒸器的真空泵并用氮气破坏真空。现在,该硝化循环休眠。耗时2小时,不破坏真空1小时。

[0156] 此后,通过中断从酸性水储罐到酸性水汽提器的酸性废水进料,停运酸性水后处理。停运送往酸性水汽提器的蒸汽和汽提器的塔底泵。现在,该酸性水后处理休眠。耗时5分钟。

[0157] 接着,通过中断从粗制硝基苯罐到酸性洗涤的粗制硝基苯进料,停运洗涤。通过停止在各洗涤上游的粗制硝基苯输送泵,切断粗制硝基苯经过酸性、碱性和中性洗涤的路径。这些洗涤具有48℃的运行温度并保持载有粗制硝基苯。同时,通过关停各自的泵,切断酸性、碱性和中性洗水路径。耗时5分钟。

[0158] 然后,通过中断粗制硝基苯的进料并消除送往蒸馏塔的蒸汽,停运蒸馏。此后立即,通过停运塔底泵而中断产物排出,并通过停止苯泵而停运塔顶的回流。在停运真空泵并用氮气通气后,该蒸馏休眠。耗时5分钟。

[0159] 最后,通过将热压力分解设置为循环模式并停运送往该压力分解的蒸汽,停运碱性废水后处理。同时,通过关停废水泵而停止向和从该汽提器的碱性废水供应和排出,并关闭送往汽提器的蒸汽。耗时5分钟。在10小时后,一旦该循环水冷却到低于100℃就停止热压力分解(TDZ)的循环模式。

[0160] 完全停运在不冲洗和排空这些设备、泵和管路的情况下耗时总共2小时,如果忽略TDZ的停转(冷运转)。在现代自动化生产装置中,用于停转操作的人员数仅起到次要作用。

[0161] 清洁措施的程序:

[0162] 必须清除在从相分离设备到粗制硝基苯罐的粗制硝基苯流动中的苯预热器中的堵塞:

[0163] 首先,将相分离容器中的料位降低50%,以使有机材料不能继续进入待清洁的苯预热器中。随后,通过安装在相分离设备和苯预热器之间的冲洗管套(Spülstutzen)用冷凝液冲洗苯预热器1小时,以除去粗制硝基苯和痕量硫酸。将冲洗冷凝液导出至酸性洗涤。此后,将苯预热器与入口和出口机械分离,并使用连至污水净化装置的另外两个冲洗管套用大量冷凝液冲洗出苯预热器中构成堵塞的黑色沉淀物。耗时3小时。在拆除所有3个冲洗管套后,安装苯预热器的入口和出口。为此耗时2小时。此后,将受影响的管路加热和冷却数次,在此过程中用新的密封件再紧固法兰接头。耗时2小时。

[0164] 该清洁措施耗时总共8小时。在现代自动化生产装置中,用于准备清洁措施,即该装置的部分排空、用于具有入口和出口的苯预热器的初步清洁和随后用冷凝液初步清洁的冲洗管套的安装的人员数起到重要作用。在这种情况下,需要另外一个生产工人。同样需要用于清洁措施的管路拆卸和装配的工人和清洁人员本身。

[0165] 重新启动该装置的程序:

[0166] 整个生产装置中的真空泵预先投入运行。相分离设备和经清洁的苯预热器用100 Nm³氮气惰性化。

[0167] 首先,通过启动粗制硝基苯泵使从粗制硝基苯罐到酸性洗涤的粗制硝基苯供应投入运行,启动洗涤。此后,通过开启各自的泵,启动酸性、碱性和中性洗水路径。然后通过开启在各洗涤上游的粗制硝基苯输送泵,启动粗制硝基苯经过酸性、碱性和中性洗涤的路径。被粗制硝基苯和洗水填充的洗涤设备为45℃并在该生产装置已启动后缓慢再升温到48℃。

[0168] 在中性洗涤的最后一个阶段通过供入3 t/h的冷凝液而投入运行后,通过向蒸馏塔施加真空并将45℃热的粗制硝基苯从最后中性洗涤送往蒸馏塔,启动蒸馏。此后,启动该塔的塔底泵并将粗制硝基苯送往粗制硝基苯罐。现在向该蒸馏塔供应2 t/h的16巴蒸汽并加热至170℃。在塔顶在50℃下,通过启动苯泵,使回流投入运行。洗涤和蒸馏在4.5小时后为该生产装置的重启做好准备。

[0169] 与洗涤和蒸馏并行,通过施加1 t/h的6巴蒸汽以加热酸性水汽提器并启动该汽提器的塔底泵,启动酸性水后处理。随后,启动从酸性水储罐到酸性水汽提器的酸性废水进料。现在,该酸性水后处理为该生产装置的重启做好准备。包括借助气相色谱法对酸性废水进行的有机物分析在内,启动酸性水汽提器耗时1小时。

[0170] 与洗涤和蒸馏并行,通过向已处于循环模式的热压力分解供应0.6 t/h的110巴蒸汽以使循环水从85℃达到285℃,启动碱性废水后处理。在排出碱性废水前2小时,向汽提器供应0.5 t/h的6巴蒸汽,并通过启动废水泵,启动通往和来自汽提器的碱性废水的供应和排出。耗时8小时。

[0171] 在洗涤和蒸馏为该生产装置的重启做好准备前和在酸性水后处理以循环模式运行后1.5小时,启动硫酸循环泵并使硫酸循环地经过硝化器、相分离设备、闪蒸器和硫酸储罐。在闪蒸器中启动真空,然后施加2.4 t/h的6巴蒸汽,这将循环的硫酸加热到起始温度。这一操作耗费1小时,直至将冷却到93℃的循环硫酸加热到100℃。

[0172] 在4.5小时后,洗涤和蒸馏准备好运行,并通过以标称容量的50%(这相当于25 t/h的硝基苯产量)启动苯和硝酸泵,启动该生产装置。在1分钟后,反应产物到达相分离设备,并将酸性水汽提器设定为排出酸性废水,并将蒸馏的塔底泵设定为最终产物硝基苯的产物排出。生产装置提高到标称负荷(这在现代生产装置中自动化进行)耗时另外1小时。

[0173] 包括清洁措施在内,用于该装置停转和启动的能量和助剂和时间消耗的评估:

[0174] 该措施的总耗时为15小时。这适用于人员足够并且没有出现技术困难的情况。清洁本身耗时8小时。为了停运,需要2.5小时。启动花费4.5小时。

[0175] 因此,损失总共775吨的硝基苯产量。蒸汽消耗为4.4吨的6巴蒸汽、8吨的16巴蒸汽和4.8吨的110巴蒸汽。在该装置的停转中和在该措施期间,不消耗蒸汽。用于停转的氮气消耗为550 Nm³且用于重启该装置的氮气消耗为100 Nm³。冷凝液的消耗为15.5 m³ (2 m³用于洗涤热交换器和13.5 m³用于启动中性洗涤)。电流消耗总计6130 kW。对于该装置的停转,TDZ需要1100 kW,硝化需要180 kW且洗涤需要445 kW。对于该装置的启动,洗涤需要4005 kW且循环硫酸泵需要400 kW。在清洁措施期间,不消耗电流。

[0176] 实施例2(本发明): 不受清洁措施影响的装置段处于循环模式下的生产装置短暂停工、清洁措施和该装置的重新启动

[0177] 该装置的短暂停工用于硝化区中的清洁操作。为此,该硝化区完全停运且其它装置段,如洗涤、蒸馏、酸性和碱性废水后处理处于循环模式。在清洁操作期间仅在硝化区中切断能量(真空保持待机)。在清洁操作后,再启动该装置,其中必须完全惰性化、填充和加热仅硝化区。

[0178] 完全停运硝化和将其余装置段设置为循环模式的程序:

[0179] 首先,通过借助汽提器的塔底泵(其需要10 kW/h)将酸性废水排放到废水通道中切换回排放到酸性水储罐中,使酸性水后处理处于循环模式。将送往酸性水汽提器的蒸汽从1.2 t/h节流至0.7 t/h的6巴蒸汽并将借助酸性水泵(其需要10 kW/h)从酸性水储罐到酸性水汽提器中的酸性水进料从20 m³减至13 m³。酸性水后处理借助自动化在33秒内转换成循环模式。

[0180] 接着,通过借助TDZ的高压泵(其需要55 kW/h)将热压力分解(TDZ)的碱性废水排放到废水通道中切换回排放到碱性废水储罐中,使碱性废水后处理处于循环模式。将送往压力分解的蒸汽从0.32 t/h节流至0.20 t/h的110巴蒸汽并将碱性废水储罐到TDZ中的碱性废水进料从4.0 m³/h减至2.5 m³/h。TDZ借助自动化在5分钟内转换成循环模式,因为TDZ进料的减少手动进行。

[0181] 同时,通过中断碱性废水排放到TDZ中并借助汽提器的塔底泵(其需要10 kW/h)将碱性废水切换回废水罐,使碱性废水的汽提器处于循环模式。将送往碱性废水汽提器的蒸汽从0.4 t/h节流至0.25 t/h的6巴蒸汽,并借助碱性废水注射泵(其需要10 kW/h)将废水罐到碱性废水汽提器中的碱性废水进料从4 m³减至2.5 m³。碱性废水汽提器借助自动化在27秒内转换成循环模式。

[0182] 接着,通过借助该塔的塔底泵(其需要24 kW/h)将最终产物硝基苯从硝基苯塔排放到硝基苯储罐中切换到粗制硝基苯罐中,使洗涤和蒸馏处于循环模式。同时,蒸气相分离设备的含苯的有机相通过自然流出送往粗制硝基苯罐。该蒸气相分离设备的水相经酸性洗涤和酸性废水后处理处置。硝基苯塔的真​​空系统保持运行。通过借助输送泵将粗制硝基苯罐的内容物经所有洗涤送回硝基苯塔,建立该循环模式。粗制硝基苯罐、酸性洗涤、碱性洗涤和3次中性洗涤各自具有输送泵,其各需要24 kW/h。将进入洗涤或蒸馏的粗制硝基苯进料从42 t/h减至27 t/h。将送往硝基苯塔的蒸汽从2.5 t/h节流至1.6 t/h的16巴蒸汽。将用于中性洗涤的洗水从6.3 m³/h减至4.0 m³/h。洗涤和蒸馏借助自动化在5分钟内转换成

循环模式。

[0183] 最后,通过停运苯和硝酸的输入料流的计量泵,停运硝化。在苯和硝酸原材料后5分钟,停运闪蒸器的蒸气。硫酸的循环继续运行1小时,直至从由硝化器、相分离设备、闪蒸器和循环硫酸储罐构成的硝化循环中排出所有有机物。然后通过停运循环泵,中断100℃热的硫酸循环。硝化器、相分离设备和闪蒸器留在硫酸下。剩余的循环硫酸位于硫酸储罐中。与循环泵同时,停运连至闪蒸器的真空泵并用350 Nm³的氮气破坏真空。现在,该硝化循环休眠。该停运耗时2小时。

[0184] 清洁措施的准备(建立洗涤、蒸馏、碱性和酸性废水的循环模式和停运硝化)在不冲洗和排空这些设备、泵和管路的情况下耗时总共2小时和11分钟。

[0185] 清洁措施的程序: 清洁措施如实施例1中所述进行。

[0186] 重新启动该装置的程序:

[0187] 闪蒸器的真空泵预先投入运行。相分离设备和经清洁的苯预热器用100 Nm³氮气惰性化。通过启动硫酸循环泵并使硫酸循环地经过硝化器、相分离设备、闪蒸器和硫酸储罐,随硝化的启动而开始运行该装置。在闪蒸器中,已启动真空,施加2.4 t/h的6巴蒸汽,这将循环的硫酸加热到起始温度。这一操作耗费1小时,直至将冷却到93℃的循环硫酸加热到100℃。现在,通过以标称容量的50%(这相当于25 t/h的硝基苯产量)启动苯和硝酸泵,开始该硝化。在1分钟后,反应产物到达相分离设备,将酸性水汽提器设定为排出酸性废水并将蒸馏的塔底泵设定为最终产物硝基泵的产物排出。同时,将碱性废水后处理的汽提器设定为排放到TDZ中,并将TDZ从循环模式设定为排放到废水通道中。生产装置提高到标称负荷(这在现代生产装置中自动化进行)耗时另外1小时。

[0188] 包括清洁措施在内,用于该装置停转和从循环模式启动的能量和时间消耗的评估:

[0189] 该措施的总耗时为11小时12分钟。这特别适用于人员足够并且没有出现技术困难的情况。清洁本身耗时8小时。停转到循环模式需要2小时11分钟。从循环模式启动耗时1小时1分钟。

[0190] 由此,损失总共585吨的硝基苯产量。用于循环模式的蒸汽消耗为12吨的6巴蒸汽、13吨的16巴蒸汽和1.6吨的110巴蒸汽。在该装置停转到循环模式中,不消耗蒸汽。用于停转到循环模式的氮气消耗为350 Nm³且用于从循环模式重新启动该装置的氮气消耗为100 Nm³。用于该措施的冷凝液消耗为47 m³(2 m³用于冲洗热交换器和45 m³用于洗涤的停转和启动和循环模式)。电流消耗总计8525 kW。该装置的停转消耗1943 kW,清洁措施期间的循环模式为该循环模式消耗5680 kW且该装置的启动消耗905 kW的电流。

[0191] 用于清洁措施的完全停运(对比例1)vs 循环模式(实施例2)的结论:

[0192] 作为完全停运(对比例1)vs 循环模式(实施例2)的结论,可以确定,通过较低的氮气消耗,特别通过该装置的较高利用率(这表现为较高的产量),足以补偿对电流和冷凝液的额外需求。蒸汽消耗大致相同。为清洁措施节省的时间为3小时48分钟,这相当于190吨硝基苯的改进的产量。

[0193] 实施例3(对比例):在完全停运该装置下的生产装置短暂停工、维修措施和该装置的重新启动

[0194] 该装置短暂停工以进行洗涤中的维修措施:为此,该装置完全停运,即硝化、洗涤

和蒸馏。在维修措施期间切断能量供应。在维修后,重新启动该装置,其中必须惰性化、填充和加热整个装置。

[0195] 完全停运该装置的程序:

[0196] 该装置如实施例1中所述停运。完全停运在不冲洗和排空这些设备、泵和管路的情况下又耗时2小时,如果忽略TDZ的停转(冷运转)。

[0197] 维修措施的程序:

[0198] 中性洗涤中的泄漏管路的密封:为此,用 10 m^3 的氮气将下游洗涤设备中受影响的管路吹空。然后用 2 m^3 的冷凝液冲洗并排空该管路。随后,更换该管路中的损坏密封件。维修措施花费总共1.5小时。在现代自动化生产装置中,用于准备该维修,即冲洗管路的人员数起到重要作用。在这种情况下,需要另外一个生产工人。同样需要用于管路拆卸和装配以更换损坏密封件的工人。

[0199] 重新启动该装置的程序:

[0200] 整个生产装置中的真空泵预先投入运行。

[0201] 随后,如实施例1中所述重新启动该装置。该装置在4.5小时后已重新启动并可提高到标称负荷。

[0202] 包括清洁措施在内,用于该装置停转和启动的能量和时间消耗的评估:

[0203] 该措施的总耗时为8.5小时,因为人员足够并且没有出现技术困难。维修本身耗时1.5小时。为了停运,需要2.5小时。启动花费4.5小时。因此,损失总共450吨的硝基苯产量。蒸汽消耗为3.4吨的6巴蒸汽和8吨的16巴蒸汽和4.8吨的110巴蒸汽。在该装置的停转中,不消耗蒸汽。需要总共 610 Nm^3 的氮气,其中 550 Nm^3 用于该装置的停转且 50 Nm^3 用于重启,且另外 10 Nm^3 用于维修操作。

[0204] 冷凝液的消耗为 15.5 m^3 (2 m^3 用于冲洗管路和 13.5 m^3 用于启动中性洗涤)。电流消耗总计 5470 kW 。对于该装置的停转,TDZ需要 440 kW ,硝化需要 180 kW 且洗涤需要 445 kW 。对于该装置的启动,洗涤需要 4005 kW 且循环硫酸泵需要 400 kW 。在维修措施期间,不消耗电流。

[0205] 实施例4(本发明):不受维修措施影响的装置段处于循环模式下的生产装置短暂停工、维修措施和该装置的重新启动

[0206] 该装置短暂停工以进行硝基苯洗涤中的维修操作:为此,洗涤和蒸馏完全停运。其它装置段,如硝化和酸性和碱性废水后处理处于循环模式。在维修操作期间仅在洗涤和蒸馏中切断能量供应(真空保持待机)。在维修后,重新启动该装置。

[0207] 完全停运洗涤和蒸馏和将其余装置段设置为循环模式的程序:

[0208] 首先,通过借助汽提器的塔底泵(其需要 10 kW/h)将酸性废水排放到废水通道中切换回排放到酸性水储罐中,使酸性水后处理处于循环模式。将送往酸性水汽提器的蒸汽从 1.2 t/h 节流至 0.7 t/h 的6巴蒸汽,并将借助酸性水泵(其需要 10 kW/h)从酸性水储罐到酸性水汽提器中的酸性水进料从 20 m^3 减至 13 m^3 。酸性水后处理借助自动化在29秒内转换成循环模式。

[0209] 接着,通过借助TDZ的高压泵(其需要 55 kW/h)将热压力分解(TDZ)的碱性废水排放到废水通道中切换回排放到碱性废水储器中,使碱性废水后处理处于循环模式。将送往压力分解的蒸汽从 0.32 t/h 节流至 0.20 t/h 的110巴蒸汽,并将从碱性废水储器到TDZ中的

碱性废水进料从4.0 m³/h减至2.5 m³/h。TDZ借助自动化在5分钟内转换成循环模式,因为TDZ进料的减少手动进行。

[0210] 同时,通过中断碱性废水排放到TDZ中并借助汽提器的塔底泵(其需要10 kW/h)将碱性废水切换回废水罐,使碱性废水的汽提器处于循环模式。将送往碱性废水汽提器的蒸汽从0.4 t/h节流至0.25 t/h的6巴蒸汽,并借助碱性废水注射泵(其需要10 kW/h)将从废水罐到碱性废水汽提器中的碱性废水进料从4 m³减至2.5 m³。碱性废水汽提器借助自动化在31秒内转换成循环模式。

[0211] 接着,停运硝化的原料。停运苯和硝酸输入料流的计量泵。循环的硫酸在100℃下继续循环地经过硝化器、相分离设备、闪蒸器和循环硫酸储罐。闪蒸器需要0.3 t/h的6巴蒸汽。耗时1分钟。

[0212] 最后,通过中断从粗制硝基苯罐到酸性洗涤的粗制硝基苯进料,停运洗涤。通过停运在各洗涤上游的粗制硝基苯输送泵,切断粗制硝基苯经过酸性、碱性和中性洗涤的路径。这些洗涤为48℃并保持载有粗制硝基苯。同时,通过关停各自的泵,切断酸性、碱性和中性洗水路径。耗时5分钟。

[0213] 然后,通过中断粗制硝基苯的进料并消除送往蒸馏塔的蒸汽,停运蒸馏。此后立即,通过停运塔底泵而中断产物排出,并通过停止苯泵而停运塔顶的回流。真空泵继续运行。耗时5分钟。

[0214] 维修措施的准备(建立硝化和碱性和酸性废水后处理的循环模式和停运洗涤和蒸馏)在不冲洗和排空这些设备、泵和管路的情况下耗时总共11分钟。

[0215] 维修措施的程序:

[0216] 维修措施如实施例3中所述进行。耗时又为1.5小时。循环模式期间的蒸汽消耗为1.6吨的6巴蒸汽和0.4吨的110巴蒸汽。在循环模式期间真空泵和硫酸循环泵的运行需要400 kW的电流。

[0217] 重新启动该装置的程序:

[0218] 首先,通过启动粗制硝基苯泵以使从粗制硝基苯罐到酸性洗涤的粗制硝基苯供应投入运行,启动洗涤。此后,通过开启各自的泵,启动酸性、碱性和中性洗水路径。然后通过开启在各洗涤上游的粗制硝基苯输送泵,启动粗制硝基苯经过酸性、碱性和中性洗涤的路径。被粗制硝基苯和洗水填充的洗涤设备为45℃并在该生产装置已启动后缓慢再升温到48℃。

[0219] 在中性洗涤的最后一个阶段通过供入3 t/h的冷凝液而投入运行后,通过将45℃热的粗制硝基苯从最后中性洗涤送往蒸馏塔,启动蒸馏。此后,启动该塔的塔底泵并将粗制硝基苯送往粗制硝基苯罐。现在,向该蒸馏塔供应2 t/h的16巴蒸汽并加热至170℃。在塔顶在50℃下,通过启动苯泵,使回流投入运行。洗涤和蒸馏在1小时后为该生产装置的重启做好准备。

[0220] 现在,通过以标称容量的50%(这相当于25 t/h的硝基苯产量)启动苯和硝酸泵,开始该硝化。在1分钟后,反应产物到达相分离设备,将酸性水汽提器设定为排出酸性废水并将蒸馏的塔底泵设定为最终产物硝基泵的产物排出。同时,将碱性废水后处理的汽提器设定为排放到TDZ中,并将TDZ从循环模式设定为排放到废水通道中。生产装置提高到标称负荷耗时另外1小时。

[0221] 包括维修措施在内,用于该装置停转和从循环模式启动的能量和时间消耗的评估:

[0222] 该措施的总耗时为3小时41分钟。维修本身耗时1.5小时。停转到循环模式需要11分钟。从循环模式启动耗时1小时1分钟。

[0223] 因此,损失总共165吨的硝基苯产量。蒸汽消耗为1.6吨的6巴蒸汽、2吨的16巴蒸汽和0.8吨的110巴蒸汽。在该装置停转到循环模式中,不消耗蒸汽。维修措施需要10 Nm³的氮气且该装置的重新启动需要50 Nm³的氮气。冷凝液消耗为7 m³ (2 m³用于冲洗管路和5 m³用于中性洗涤的停转和启动)。电流消耗总计1593 kW。该装置的停转为使硝化停转到循环模式消耗178 kW,为清洁措施期间的循环模式消耗510 kW且为该装置的启动消耗905 kW的电流。

[0224] 用于维修措施的完全停运(对比例3)vs 循环模式(实施例4)的结论:

[0225] 作为完全停运(对比例3)vs 循环模式(实施例4)的结论,可以确定,在循环模式中消耗较少量的蒸汽、电流、氮气和冷凝液,并且最重要地,该装置的利用率(这表现为更高的产量)明显更好。为维修措施节省的时间为5小时48分钟,这相当于290吨硝基苯的改进的产量。

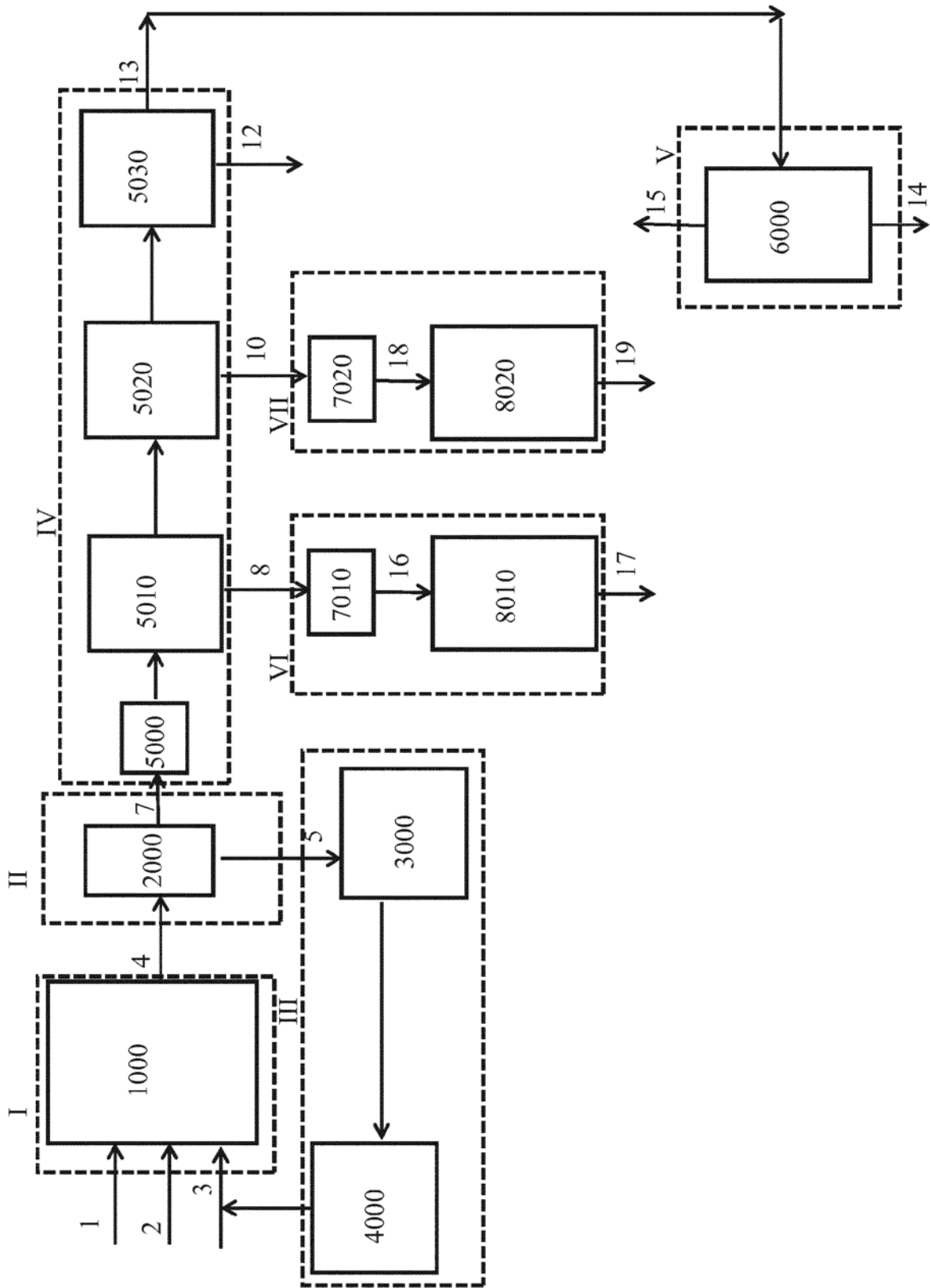


图 1

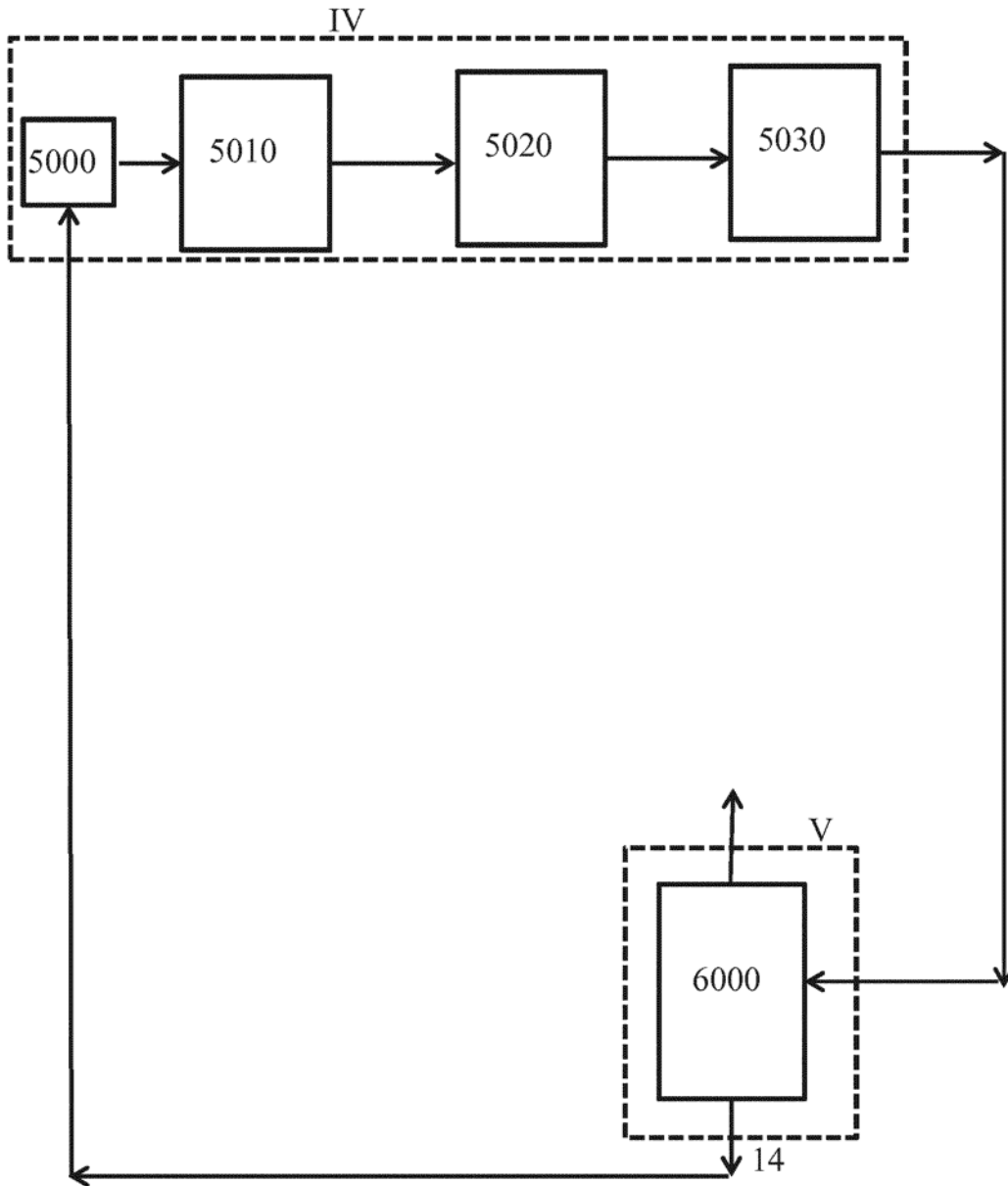


图 2