

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96116731

※ 申請日期：96.5.11

※IPC 分類：C27C 263/10, 273/27

C01B 7/00, 273/27

31/28, 273/27

17/88, 273/27

一、發明名稱：(中文/英文)

氯及異氰酸酯之偶合製造方法

PROCESS FOR THE COUPLED PRODUCTION OF CHLORINE AND
ISOCYANATES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

拜耳材料科學股份有限公司

BAYER MATERIALSCIENCE AG

代表人：(中文/英文)

1.潘尼爾/PERCHENEK, NILS

2.柯麥克/KLIMIUK-JAPADITA, MEIKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51368 號

51368 Leverkusen, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國/Germany

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1.杜葛爾/DUGAL, MARKUS

2.貝恩德/PENNEMANN, BERND

3.卡波爾/KAEMPER, FRIEDHELM

國 籍：(中文/英文)

1.-3.均為德國/GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；2006 年 05 月 13 日；10 2006 022 447.7

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種聯合生產(coupled production)氯和異
氰酸酯的方法，其中用於分別生產這些物質的硫酸在使用
5 後合併，濃縮在一起，並且返回到生產這些物質中的一種
或兩種的方法中。

【先前技術】

氯和硝化的芳族化合物是例如生產聚胺基甲酸酯原料
10 如甲苯二異氰酸酯(TDI)或二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)所
需的重要工業中間體。在生產光氣中需要氯氣，而氯氣用
於由胺生產異氰酸酯。在胺的光氯化反應中作為副產物形
成的氯化氫(HCl)在各種再循環方法後可以重新轉化為氯。
但是，也可以由氯化鈉之類的其他原料通過電解方法生產
15 氯。

用於生產氯的各種工業方法的例子包括：

1. 通過 NaCl 電解方法生產氯。
2. 用隔膜或膜作為陽極室和陰極室之間的分隔介質，通
過 HCl 水溶液的電解使 HCl 轉化為氯。
- 20 3. 在具有耗氧陰極(ODC)的電解池中，在氧存在下，通過
HCl 水溶液的電解使 HCl 轉化為氯。
4. 在較高的溫度下，在催化劑上，HCl 與氧發生氣相氧
化而使 HCl 氣體轉化為氯。該轉化過程的副產物也是
水。這種稱為“迪肯製法”(“Deacon process”)的方法

已經使用了不止一個世紀。

在大部分由 HCl 水溶液或氣態 HCl 生產氯的方法中，在反應和任選的第一處理步驟(例如，吸收未反應的 HCl)後，生產氣體(process gas)經歷乾燥步驟，除去會干擾之後的處理步驟(例如，氯液化或蒸餾)或應用的任何水含量。硫酸質量在硫酸和水的質量總和中占 90.0%至 98.0%的濃硫酸用作乾燥劑。形成大量硫酸質量在硫酸和水的質量總和中占 70.0%至 89.9%的稀硫酸。該稀硫酸必須花費能量在蒸餾設備中濃縮，或者被廢棄。

JP 2004-269408 和 JP 2001-192647 描述了在乾燥塔中用硫酸乾燥氯氣的方法，其中硫酸的損失減少，使用的硫酸的分流通過與高濃度新鮮硫酸混合而再循環，但是該文獻中沒有描述用過的硫酸蒸餾得到的濃度。此外，這些文獻中都沒有提及來自該過程的濃硫酸或稀硫酸也可以形成硝化反應中硝化酸的一部分。

US 3201201 描述了通過絕熱閃蒸對來自 HCl 氧化和硫酸再生的氯氣進行乾燥。該文獻也沒有描述硫酸在用硝化酸的硝化反應中的用途。硝基苯、二硝基苯、硝基氯苯、硝基氯甲苯、硝基甲苯和二硝基甲苯之類的一硝化或二硝化的芳族化合物除了少數例外一般都通過硝化方法產生，在硝化方法中，芳族原料化合物(例如，苯、氯苯或甲苯)與硝酸經硫酸催化的兩相反應進行反應，形成所需的一硝化或二硝化芳族化合物。可以使用該方法的各種變化形式，例如，等溫硝化或絕熱硝化。例如，EP-A 0708076 中

概括了各種常用方法和反應器類型。

為了再使用，必須在反應和濃縮後通過蒸餾(例如，消耗能量的)將硫酸從硝化產物中分離。根據所需的目標濃度，通過如 US 6156288 和 DE-A 19642328 中描述的多級真空蒸餾或 US 3201201 中描述的閃蒸對反應後回收的硫酸進行濃縮。

因此，現有技術描述的氯乾燥的常用方法得到大量稀硫酸，該稀硫酸必須在耗能大的蒸餾設備中濃縮，或者通過氯生產的廢水被廢棄。在芳族化合物硝化的過程中，用作催化劑的硫酸為了再使用，同樣要在反應後消耗大量能量進行濃縮。在此過程中，大量硫酸會經產物/廢水途徑損失，必須用新鮮硫酸替代。在廢水被運輸到廢水處理設備之前，必須先使用大量氫氧化鈉溶液對來自氯生產和硝化過程的廢水中含有的硫酸進行中和。

儘管 US 5888920 描述了在烷基化反應、氯乾燥或硝化中產生的稀硫酸在適當濃縮後如何能夠返回到得到它的反應過程中，但是 US 588920 沒有描述由硝化或氯乾燥過程得到的稀硫酸如何能夠在這兩種硫酸合併和濃縮後返回到兩個過程的一個過程或兩個過程中，而不需要考慮初始稀硫酸是從哪個過程得到的。

【發明內容】

本發明的目的是提供一種聯合生產氯和異氰酸酯的方法，該方法可以將在兩個過程中得到的稀硫酸在一個合併

的過程中進行處理，而不需要高耗能和高投資成本，這樣中和劑以既能夠返回到氯生產又能夠返回到硝化反應中的方式得到節省，而不需要考慮稀硫酸最初是由哪個過程得到的。

- 5 該目的通過聯合生產異氰酸酯和氯的方法來實現，其中用於兩個過程的硫酸在使用後合併，一起濃縮，再返回到兩個過程的一個或兩個過程中。

【實施方式】

10 本發明涉及一種聯合生產異氰酸酯和氯的方法，所述方法包括以下步驟：

- a) 使用硝酸在濃度為 65.0 質量%至 98.0 質量%的硫酸存在下對甲苯、鹵代甲苯、苯和鹵代苯之類的芳族化合物進行硝化，形成相應的一硝化或二硝化芳族化合物，直到硫酸濃度減小 0.5 質量%至 25 質量%為止；
15 b) 將步驟 a)中得到的稀硫酸轉移到硫酸濃縮設備中；
c1) 步驟 a)中得到的一硝化或二硝化的芳族化合物與氫反應，形成相應的胺或二胺；
c2) 如果 c1)中形成的胺是苯胺，則苯胺進一步與甲醛反應，形成二苯基甲烷系列的二胺和多胺；
20 d) 步驟 c1)或 c2)中產生的胺在兩個相互獨立的反應中與光氣反應，形成相應的異氰酸酯；
e) 將在胺與光氣反應中形成的氯化氫水溶液或氣態氯化氫轉移到氯氣生產裝置中；

- f) 在氯氣生產裝置中生產氯氣；
- g) 用濃度在硫酸和水的總質量中占 90.0% 至 99.0% 的硫酸處理氯氣，直到硫酸濃度在硫酸和水的總質量中占 65.0% 至 90.0% 為止，從而從步驟(f)所得氯氣中除去反應水或其他來源的水分(“乾燥”)；
- h) 使步驟 g)中得到的乾燥氯氣與一氧化碳反應，生產光氣；
- i) 將步驟 h)中得到的光氣引入步驟 d)中進行的光氯化反應，
- j) 將步驟 g)中得到的稀硫酸轉移到(i)步驟 b)的硫酸濃縮設備中，或者(ii)轉移到一個或多個根據步驟 a)進行的硝化反應中，然後將在這個/這些硝化反應中得到的進一步稀釋的硫酸轉移到步驟 b)相同的硫酸濃縮設備中；
- k) 在硫酸濃縮設備中，通過一個或多個真空蒸餾階段提高來自步驟 b)和 g)的合併後的稀硫酸流的濃度，或者通過在不同蒸餾階段後，按照依據步驟 a)的芳烴硝化反應或依據步驟 g)的氯氣乾燥的一個或多個處理階段中的需要，移出分流，將來自步驟 b)和 g)的合併後的稀硫酸流的濃度提高至幾個不同的經升高的濃度；和
- l) 使從步驟 k)中得到的合併的濃硫酸流或分離的濃硫酸分流返回，完全或部分用於步驟 g)和/或步驟 a)中。

步驟 a)中各芳族化合物的硝化反應在彼此不相連的互相獨立的反應器中進行。硝化反應在硫酸存在下進行。硫

酸的濃度取決於待硝化的化合物和硝化的程度。以硫酸和水的總質量為基準計，一般使用濃度為 65.0 質量%至 98.0 質量%的硫酸來催化硝化反應。在硝化反應完成後，稀釋硫酸，並根據硫酸的用量和硝化階段的數目使硫酸的濃度比所使用硫酸的初始濃度低 0.5 至 25 個百分點。

如果在步驟 f)中按照以下方法中的任一種生產氯氣，則本發明的方法是有利的：NaCl 電解；通過膜方法或隔膜方法進行的 HCl 電解；在具有耗氧陰極的電解池中進行的 HCl 電解；和/或用氧進行的 HCl 催化氧化。

當在步驟 a)中產生的硝化產物是硝基苯、二硝基苯、硝基氯苯、硝基氯甲苯、硝基甲苯和/或二硝基甲苯時，本發明的方法是特別有利的。

如果在與其他硫酸在硫酸濃縮設備中合併之前，將步驟 g)中得到的稀硫酸中殘餘氯和/或 HCl 的濃度降低到小於 1000ppm 的 Cl，則本發明的方法是有利的。

如果在與其他硫酸在硫酸濃縮設備中合併之前，將步驟 g)中得到的稀硫酸中殘餘氯和/或 HCl 的濃度降低到小於 10ppm 的 Cl，則本發明的方法是特別有利的。

如果在返回到本發明方法的步驟 1)中之前，使用以下物質將可從步驟 a)得到的稀硫酸或從步驟 k)得到的濃硫酸中所用的雜質除去，則本發明的方法是有利的：無機氮化合物如亞硝基硫酸，殘餘濃度減少到小於 0.3 重量%；或者高揮發性有機化合物如二硝基甲苯、硝基苯、二硝基苯、硝基苯酚、硝基甲酚、硝基苯甲醇、硝基苯甲醛，殘餘濃

度減少到小於 50ppm；或者低揮發性有機化合物如羥基硝基苯甲酸、硝基苯甲酸或脂族羧酸，殘餘濃度減少到小於 500ppm；或者揮發性硫化合物如 SO_2 ，殘餘濃度減少到小於 30ppm。

5 如果甲苯用於步驟 a) 中，在步驟 a) 中使用硫酸通過二硝化反應生產二硝基甲苯，其中在第一硝化階段中硫酸的濃度為 86.0 質量% 至 96.0 質量% (以硫酸和水的總質量為基準計)，而在第二硝化階段稀釋到硫酸濃度為 80.0 質量% 至 85.9 質量% (以硫酸和水的總質量為基準計)，然後二硝基甲苯依據步驟 c1) 與氫反應，形成甲苯二胺(TDA)，甲苯二胺隨後與光氣依據步驟 d) 反應，形成甲苯二異氰酸酯(TDI)，則本發明方法是有利的。

10 在第二硝化階段得到的濃度為 85.0 質量% 至 85.9 質量% (以硫酸和水的總質量為基準計) 的硫酸優選再一次回到步驟 a) 的第一硝化階段中，然後稀釋到濃度為 70.0 質量% 至 79.9 質量% 的硫酸 (以硫酸和水的總質量為基準計)，然後依據步驟 b) 將該硫酸加入到硫酸濃縮設備中。

15 如果苯在步驟 a) 中硝化，在步驟 a) 中使用硫酸通過一硝化反應得到硝基苯，其中硫酸的濃度為 69.5 質量% 至 72.5 質量% (以硫酸和水的總質量為基準計)，而硝化過程中稀釋到硫酸濃度為 66.5 質量% 至 69.4 質量% (以硫酸和水的總質量為基準計)，然後硝基苯與氫反應，形成苯胺，苯胺隨後與甲醛在酸催化劑存在下反應，形成二苯基甲烷系列的二胺和多胺，該物質隨後與光氣反應，形成相應的二

苯基甲烷系列的二異氰酸酯和多異氰酸酯，則本發明方法也是有利的。

對於依據本發明的方法的氯生產，可以使用本領域技術人員已知的任何氯生產方法。氯生產的已知方法的例子包括：NaCl 電解；用隔膜或膜作為陽極室和陰極室之間的分隔介質電解 HCl 水溶液使 HCl 轉化為氯；在具有耗氧陰極(ODC)的電解池中在氧存在下電解 HCl 水溶液使 HCl 轉化為氯；在催化劑上，在較高的溫度下，通過 HCl 在氧作用下的氣相氧化使 HCl 氣體轉化為氯。

特別優選的是通過在含有至少一種金屬的固定催化劑上，在 180°C 至 500°C 的溫度範圍內，依照迪肯製法或衍生自迪肯製法的方法，HCl 氣體在氧作用下的氣相氧化反應來生產氯(例如 EP-743277-B1；DE 19734412-A1；DE 19748299-A1；DE 10242400；和 DE 10244996 中所述的)，其中至少一種金屬為元素或結合形式，選自 Cu、Ru、Au、Rh、Pd、Pt、Os、Ir、Ag、Re、Ce、Bi、Ni、Co、Ga、Fe 和 Nd。金屬或金屬化合物可以不負載或負載在以下物質上：例如鋁氧化物、矽氧化物、鈦氧化物、鋯氧化物或錫氧化物之類的金屬或半金屬氧化物，混合金屬氧化物，陶瓷材料，活性炭，炭黑或碳納米管，金屬或半金屬碳化物，金屬或半金屬氮化物，或者金屬或半金屬硫化物。

如果催化氣相氧化用於使步驟 e)中形成的氯化氫反應，則通常將來自光氯化過程的氣態氯化氫轉移到 HCl 氯化過程中。在氯化氫氣體進行氣相氧化之前，可任選地進

行純化操作，例如，除去光氣、殘餘溶劑如氯苯或鄰二氯
苯、氯化烴、有機和無機硫或氮化合物或碳氧化物如 CO 或
CO₂。可以使用的分離或純化操作是例如吸附、吸附/去吸
附、冷凍濃縮、壓縮、加壓蒸餾或選擇性氧化。可以根據
5 本領域技術人員已知的任何技術進行產物氣流的催化氣相
氧化和處理。EP-B1 743277、US 6852667、DE-A 19734412、
WO 2005014470、DE-A 10244996、US-A 200411411 和 EP-B
767138 中描述了這類技術的例子。

步驟 a)的硝化方法可用於生產許多硝基芳族化合物，
10 特別是選自下組的物質：硝基苯、二硝基苯、硝基氯苯、
硝基氯甲苯、硝基甲苯和二硝基甲苯。可以使用本領域技
術人員已知的所有硫酸催化硝化方法，例如 EP-A 0708076
中所描述的。

也可以將一個或多個不同的氯生產方法與一個或多個
15 硝基芳族化合物生產方法或異氰酸酯生產方法聯合。

可通過現有技術中任何從硫酸中除去水的常規方法對
酸進行濃縮。這些方法的例子包括單級或多級真空蒸餾或
閃蒸，微波加熱或電隔膜法。但是，特別優選使用單級或
多級真空蒸餾和/或閃蒸。

20 在本發明方法的一個特別優選的實施方式中，使用濃
度為 90.0 質量%至 98.0 質量%(以硫酸和水的總質量為基
準計)的濃硫酸來乾燥氯氣，由氯氣乾燥產生的濃度為 70.0
質量%至 90.0 質量%(以硫酸和水的總質量為基準計)的稀
硫酸被引入到硝化設備(例如，用於甲苯二硝化的設備)中的

硫酸濃縮裝置中。提供給硝化/酸濃縮過程的酸量相當於硝化/酸濃縮過程中全部或部分的硫酸損失。

在另一種操作模式中，也可以將氯乾燥過程中得到的硫酸直接引入到硝化過程的一個或多個反應階段中，用作硝化反應的催化劑，然後將形成的稀硫酸提供給酸濃縮階段。在此方式中，通過合併這些過程，避免了對來自氯氣乾燥過程的硫酸的廢棄以及相關的用氫氧化鈉溶液進行的中和處理或者特殊處理，從而最大程度地減少了購買用於硝化過程的新鮮硫酸的量。

為了防止硝化過程中的腐蝕和氯污染，在將稀硫酸引入到硝化設備或硝化過程中的硫酸濃縮設備中前，可任選地分離除去來自步驟 g) 的氯生產過程的稀硫酸中的雜質(例如，殘餘氯)。可通過許多方法進行硫酸的這種純化，例如 DE-A 2063592(吸附在活性炭上)或 Khorasani 等的 Journal of Bangladesh Academy of Sciences, 1982, 6(1-2), 205-207(用空氣汽提)中描述的方法。為了避免腐蝕問題，還可以在硫酸濃縮設備中使用耐蝕材料，例如 JP 2006045610 中描述的特種鎳合金。優選通過汽提除去殘餘的氯。這裏除去硫酸中殘餘的氯和 HCl，使得殘餘氯的濃度小於 1000ppm，優選小於 100ppm，最優選小於 10ppm。

在本發明的另一個實施方式中，來自步驟 g) 的氯氣乾燥過程的稀硫酸和來自步驟 b) 的硝化過程的稀硫酸在一個硫酸濃縮設備中合併，進行處理，濃硫酸的一部分返回到步驟 a) 的硝化過程中，一部分返回到步驟 g) 的氯乾燥

過程中，或者進入其他硝化設備中，產生與第一硝化設備不同的芳族硝基化合物。所述方法的這種特別的實施方式採用一個硫酸濃縮設備可以達到以下目的：(i)使氯氣乾燥；(ii)在第一硝化設備中生產二硝基甲苯；(iii)在第二硝化設備中生產硝基苯，使用可從氯乾燥過程得到的稀硫酸，任選地在濃縮步驟 k)之前，作為兩個硝化步驟中的催化劑。如果來自氯乾燥過程的稀硫酸的量超過這些硝化過程中的一個過程中的硫酸損失，則該方法是有利的。從而可以通過再循環的部分減少新鮮硫酸在氯乾燥步驟 g)中的用量。

因為對於硝化反應的催化和氯乾燥可能需要不同的硫酸濃度，所以硫酸可以在幾個階段中濃縮，以提供適當的符合需要的硫酸濃度。因此，例如，如 EP-A 0903336 中所述的，甲苯硝化需要濃度為 86 質量%至 91 質量%的硫酸(以硫酸和水的總質量為基準計)，而對於氯乾燥，96.0 質量%至 98.0 質量%的高濃度硫酸(以硫酸和水的總質量為基準計)是有利的。在此情況中，可以如下這樣的方式實施本發明的方法：全部物流在硫酸濃縮設備中濃縮至硝化所需的濃度，只有氯乾燥中所需的分流進一步在另一蒸餾階段中濃縮。在此方式中，還可以實現降低投資成本的目的。

在來自通常酸濃縮階段的硫酸返回到氯氣乾燥過程中前，可任選地進行純化步驟，以除去會破壞氯生產過程的任何可能組分，諸如有機硝基化合物、苯甲酸、亞硝氯或亞硝基硫酸。可通過吸附或汽提方法進行上述操作。

如果甲苯或苯用作芳族原料化合物，則本發明的方法是特別有利的。因此在甲苯的情況中，在步驟 a)的二硝化反應後可以得到二硝基甲苯，二硝基甲苯隨後與氫在步驟 c1)中通過任何已知的方法反應，形成甲苯二胺(TDA)，然後在步驟 d)中通過任何已知的方法甲苯二胺與光氣反應，形成甲苯二異氰酸酯(TDI)。

在二硝化生產二硝基甲苯的情況中，在一硝基甲苯進一步硝化形成二硝基甲苯第二硝化階段中，在加入硝酸前，通常使用濃度為 86.0 質量%至 96.0 質量%的硫酸(以硫酸和水的總質量為基準計)。然後用硝化反應過程中形成的水稀釋該硫酸，使硫酸濃度降低至 80.0 質量%至 85.9 質量%(以硫酸和水的總質量為基準計)。從第二硝化階段得到濃度為 80.0 質量%至 85.9 質量%的稀硫酸隨後用作給料硫酸，用於甲苯轉化為一硝基甲苯的第一硝化階段，使用的硫酸在此第一硝化階段中硫酸濃度被稀釋至 70.0 質量%至 79.9 質量%。

在苯的情況中，根據步驟 a)的一硝化反應得到硝基苯，該硝基苯隨後通過任何已知的方法與氫反應，形成苯胺，苯胺隨後在酸催化劑存在下與甲醛反應，形成二苯基甲烷系列的二胺和多胺。所述二胺和多胺隨後可與光氣在步驟 d)中通過任何已知的方法反應，形成相應的二苯基甲烷系列的二異氰酸酯和多異氰酸酯。

在苯的硝化反應中，在加入硝酸之前，使用的硫酸的濃度為 69.5 質量%至 72.5 質量%的硫酸。在硝化反應完成

後，由該硝化過程得到的硫酸的濃度為 66.5 質量%至 69.4 質量%。

由本發明方法得到的氯隨後可與一氧化碳通過任何已知的方法反應，形成光氣，該光氣可用於由 TDA 或 MDA 分別生產 TDI 或 MDI。在 TDA 和 MDA 光氯化過程中生產的氯化氫隨後可通過任何已知的方法反應，形成氯。

雖然在前文中為了說明起見對本發明進行了詳細的描述，但應理解，這些詳細描述僅僅是為了說明，在不偏離本發明的精神和範圍的情況下本領域技術人員可對其進行修改，本發明可由申請專利範圍限定。

五、中文發明摘要：

一種聯合生產氯和異氰酸酯的方法，其中用於兩個過程的硫酸在使用後合併，一起濃縮，回到所述一個或兩個過程中。

六、英文發明摘要：

A process for the coupled production of chlorine and isocyanates in which the sulfuric acid used for both processes is combined after use, concentrated together and returned to one or both processes.

十、申請專利範圍：

1. 一種聯合生產異氰酸酯和氯的方法，其包括以下步驟：

(1) 使用硝酸在濃度為 65.0 質量%至 98.0 質量%的硫酸存在下對芳族化合物進行硝化，形成相對應的一硝化或二硝化芳族化合物，直到硫酸濃度減小 0.5 質量%至 25 質量%為止；

(2) 將步驟(1)中得到的濃度降低的硫酸轉移到硫酸濃縮設備中，在該設備中濃縮硫酸；

(3) 使步驟(1)中得到的一硝化或二硝化的芳族化合物與氫反應，形成胺或二胺；

(4) 如果(3)中形成的胺是苯胺，則使苯胺進一步與甲醛反應，形成二苯基甲烷的二胺和/或多胺；

(5) 使步驟(3)或(4)中產生的胺與光氣反應，形成異氰酸酯；

(6) 將在步驟(5)中形成的溶解在水中的氯化氫或氣態氯化氫轉移到氯氣生產裝置中；

(7) 在氯氣生產裝置中生產氯氣；

(8) 用硫酸濃度為 90.0 質量%至 99.0 質量%的硫酸處理氯氣，直到硫酸濃度為 65.0 質量%至 90.0 質量%為止，從來自步驟(7)的氯氣中除去反應水或來自其他方面的水分；

(9) 使步驟(8)中得到的氯氣與一氧化碳反應，生產光氣；

(10) 將步驟(9)中得到的光氣引入在步驟(5)中進行的反

應中，

(11) 將步驟(8)中得到的硫酸轉移到(i)步驟(2)的硫酸濃縮設備中，或者(ii)轉移到至少一個根據步驟(1)進行的硝化反應中，然後將在這種硝化反應中得到的進一步稀釋的硫酸轉移到步驟(2)的硫酸濃縮設備中；

(12) 通過一個或多個真空蒸餾階段或者通過在不同蒸餾階段後移出分流，按照依據步驟(1)的芳族硝化反應或依據步驟(8)的氯氣處理的要求，來提高在硫酸濃縮設備中合併的步驟(2)和(8)的硫酸流的濃度；
和

(13) 使來自步驟(12)的濃縮的硫酸返回到步驟(8)和/或步驟(1)中。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其特徵在於，使用以下方法進行步驟(7)：NaCl 電解；通過膜或隔膜方法進行的 HCl 電解；在具有耗氧陰極的電解池中進行的 HCl 電解；或用氧進行的 HCl 催化氧化。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其特徵在於，步驟(1)的產物是硝基苯、二硝基苯、硝基氯苯、硝基氯甲苯、硝基甲苯或二硝基甲苯。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其特徵在於，在依據步驟(12)在硫酸濃縮設備中合併之前，除去來自步驟(8)的硫酸中的殘餘氯和/或 HCl，使其殘餘濃度降低到小於 1000ppm Cl。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其特徵在於，在依據步驟(12)在硫酸濃縮設備中合併之前，除去來自步驟(8)的硫酸中的殘餘氯和/或 HCl，使其殘餘濃度降低到小於 10ppm Cl。
- 5 6. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其特徵在於，在步驟(13)之前，使用無機氮化合物除去來自步驟(1)的濃度降低的硫酸中的雜質或來自步驟(12)的濃硫酸中的雜質，使雜質的殘餘濃度降低到以總質量為基準計小於 0.3 重量%。
- 10 7. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其特徵在於，在步驟(13)之前，使用高揮發性有機化合物除去來自步驟(1)的濃度降低的硫酸中的雜質或來自步驟(12)的濃硫酸中的雜質，使雜質的殘餘濃度降低到小於 50ppm。
- 15 8. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其特徵在於，在步驟(13)之前，使用低揮發性有機化合物除去來自步驟(1)的濃度降低的硫酸中的雜質或來自步驟(12)的濃硫酸中的雜質，使雜質的殘餘濃度降低到小於 500ppm。
- 20 9. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其特徵在於，在步驟(13)之前，使用揮發性硫化合物除去來自步驟(1)的濃度降低的硫酸中的雜質或來自步驟(12)的濃硫酸中的雜質，使雜質的殘餘濃度降低到小於 30ppm。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其特徵在於，甲苯是用在步驟(1)中的芳族化合物，濃度為 86.0 質量%至 96.0 質量%的硫酸用於生產一硝基甲苯，在硝化形成二

硝基甲苯的過程中硫酸濃度被稀釋至 80.0 質量%至 85.9 質量%，所述二硝基甲苯與氫反應形成甲苯二胺，甲苯二胺隨後與光氣反應形成甲苯二異氰酸酯。

5 11. 如申請專利範圍第 10 項所述的方法，其特徵在於，將濃度為 80.0 質量%至 85.9 質量%的硫酸返回到用於生產一硝基甲苯的過程中，在加料到步驟(2)的硫酸濃縮設備中之前，硫酸濃度進一步被稀釋到 70.0 質量%至 79.9 質量%的濃度。

10 12. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其特徵在於，苯是在步驟 a)中被硝化的芳族化合物，在該步驟中使用濃度為 69.5 質量%至 72.5 質量%的硫酸，在該硝化形成硝基苯的過程中，硫酸被稀釋至硫酸濃度為 66.5 質量%至 69.4 質量%，硝基苯與氫反應形成苯胺，苯胺隨後與甲醛在酸催化劑存在下反應，形成二苯基甲烷的二胺和/或多胺，所述二胺和/或多胺隨後與光氣反應，形成二苯基甲烷的二異氰酸酯和/或多異氰酸酯。

15

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（無）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無