

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6661555号  
(P6661555)

(45) 発行日 令和2年3月11日 (2020.3.11)

(24) 登録日 令和2年2月14日 (2020.2.14)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 7 C 201/16 (2006.01)** C O 7 C 201/16  
**C O 7 C 201/08 (2006.01)** C O 7 C 201/08  
**C O 7 C 205/06 (2006.01)** C O 7 C 205/06

請求項の数 4 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2016-575028 (P2016-575028)	(73) 特許権者	515266223
(86) (22) 出願日	平成27年6月22日 (2015.6.22)		コベストロ、ドイチュラント、アクチエン
(65) 公表番号	特表2017-525666 (P2017-525666A)		ゲゼルシャフト
(43) 公表日	平成29年9月7日 (2017.9.7)		COVESTRO DEUTSCHLAN
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/063924		D AG
(87) 国際公開番号	W02015/197521		ドイツ連邦共和国51373レーパーケー
(87) 国際公開日	平成27年12月30日 (2015.12.30)		ゼン、カイザー・ビルヘルム アレー、6
審査請求日	平成30年6月22日 (2018.6.22)		O
(31) 優先権主張番号	14173583.7	(74) 代理人	100091982
(32) 優先日	平成26年6月24日 (2014.6.24)		弁理士 永井 浩之
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100082991
			弁理士 佐藤 泰和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニトロベンゼンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニトロベンゼン調製用のプラントが下記のプラント部分を含んでなる、1時間から最大1日の生産の停止の間のニトロベンゼン調製用のプラントの運転方法：

( I ) ニトロベンゼン形成のための、硝酸と硫酸の混合物と、ベンゼンのニトロ化用の反応器、

( I I ) 反応器 ( I ) で得られた反応混合物の、含水硫酸含有相と有機ニトロベンゼン含有相への相分離用相分離装置、

( I I I ) 含水硫酸含有相の濃縮用蒸発器 ( I I I . a )、および濃縮含水硫酸含有相調節および反応器 ( I ) へのその供給用の硫酸貯蓄槽 ( I I I . b )、

( I V ) ( I I ) からの有機ニトロベンゼン含有相の洗浄のための：

( I V a ) ( I I ) からの有機ニトロベンゼン含有相の洗浄およびその後の相分離用の、相分離装置つき洗浄容器、または洗浄容器および別の相分離装置、

( I V b ) ( I V a ) からの有機ニトロベンゼン含有相の洗浄およびその後の相分離用の、相分離装置つき洗浄容器、または洗浄容器および別の相分離装置、

( I V c ) ( I V b ) からの有機ニトロベンゼン含有相の洗浄およびその後の相分離用の、相分離装置つき洗浄容器、または洗浄容器および別の相分離装置、

( V ) ( I V c ) の相分離において得られた有機ニトロベンゼン含有相精製用の蒸留装置、

( V I ) 排水回収容器ならびに ( I V ) からの第一洗浄段階からの排水の回収およびその

10

20

後の清浄のための蒸留またはストリッピング用装置、並びに

( V I I ) ( I V ) からの第二洗浄段階からの排水の回収およびその後の清浄のための、排水回収容器、および熱圧力分解用装置の上流および / または下流に接続してもよい蒸留またはストリッピング用装置、であって、

ここで、整備、清掃、点検および / または修繕が 1 つ以上のプラント部分で実行できるように、プラント部分 ( I ) ~ ( V I I ) の 1 つ以上の停止によって停止され、ただし、少なくとも 1 つのプラント部分がそのような停止によって停止されず、下記の工程が実行される :

( i ) ベンゼンおよび硝酸および場合により硫酸の、反応器 ( I ) への供給の停止、  
( i i ) 1 時間から最大 1 日、停止していないそれぞれのプラント部分からの出力流が、それぞれのプラント部分または上流プラント部分として用いられるような、少なくとも 1 つのプラント部分の運転、それにより循環モードで停止されていない少なくとも 1 つのプラント部分の運転、

10

( i i i ) 少なくとも 1 つのプラント部分の停止、

( i v ) 工程 ( i i i ) において停止した少なくとも 1 つのプラント部分の任意の開放、

( v ) 停止した少なくとも 1 つのプラント部分における、整備、清掃、点検および / または修繕処置の実行、

( v i ) 工程 ( v ) からの少なくとも 1 つのプラント部分の任意の閉鎖および任意の不活動化、

( v i i ) 工程 ( v ) または工程 ( v i ) からの少なくとも 1 つのプラント部分の立ち上げ、

20

( v i i i ) 反応器 ( I ) へのベンゼンおよび硝酸の供給の開始。

【請求項 2】

ニトロベンゼンの調製用の反応器が断熱的に運転される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

プラント部分 ( V ) からの出力流が、プラント部分 ( I V ) 用の入力流として用いられる、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

停止されていない全てのプラント部分を、循環モードに切り替える、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【発明の背景】

【0001】

本発明は、硝酸と硫酸の混合物とベンゼンをニトロ化することによってニトロベンゼンを連続的に調製する方法であって、生産停止の間、生産プラント全体を停止するより、生産プラントを全体的にまたは少なくとも部分的に循環して運転する方法に関する。本発明は、さらにニトロベンゼン調製用のプラントおよびニトロベンゼン調製用のプラントの運転方法に関する。

【0002】

ニトロベンゼンは、特にアニリンの調製用、従ってまたジフェニルメタンシリーズのジ - およびポリイソシアネートならびにそれらに基づくポリウレタンの調製用に必要とされる、化学産業において重要な中間体である。

40

【0003】

粗製ニトロベンゼンを得るための硝酸とのベンゼンのニトロ化は、既に多数の刊行物および特許出願の主題となってきた。現在標準とされる方法は、一般的に混酸と称される、ベンゼンの硫酸と硝酸の混合物による断熱ニトロ化の概念に本質的に相当する。このような方法は、初めて U S 2 , 2 5 6 , 9 9 9 において主張され、現在の態様 (例えば、E P 0 4 3 6 4 4 3 B 1、E P 0 7 7 1 7 8 3 B 1 および U S 6 5 6 2 2 4 7 B 2 ) において開示されている。反応混合物へ熱を供給するかまたは反応混合物から熱を取り除くために技術的手段が用いられないことが、断熱反応レジームを含む方法の具体的な特性である。

50

## 【 0 0 0 4 】

混酸とのベンゼンのニトロ化のための等温法も公知であり、例えば E P 0 1 5 6 1 9 9 B 1 において開示されている。

## 【 0 0 0 5 】

例えば、U S 2 7 3 9 1 7 4 または U S 3 7 8 0 1 1 6 からの、硫酸の使用を必要としないベンゼンのニトロ化法も公知である。

## 【 0 0 0 6 】

原理的に、硝酸または窒素酸化物とのベンゼンのニトロ化のための気相法も可能であるが、それによる達成可能な収量は、現在依然として低い ( E P 0 0 7 8 2 4 7 B 1、E P 0 5 5 2 1 3 0 B 1 )。

10

## 【 0 0 0 7 】

これら全ての方法の共通因子は、第一に形成される反応産物が、典型的に、不純物として硝酸および - ニトロ化が混酸で達成された場合 - 硫酸、水、ベンゼン、ならびに有機不純物として、ジニトロベンゼン、ベンゼンの硝酸化産物、特にニトロ化フェノール ( ニトロフェノール ) を含有する、粗製ニトロベンゼンであることである。粗製ニトロベンゼンは、同様に、使用されたベンゼン中の不純物として存在していた化合物から形成された有機化合物を含んでもよい ( W O 2 0 0 8 / 1 4 8 6 0 8 A 1 )。また、粗製ニトロベンゼンはしばしば、酸残基中または粗製ニトロベンゼン中に溶解した形態で存在し得る金属塩も含む ( D E 1 0 2 0 0 7 0 5 9 5 1 3 A 1 )。これら不純物は、ニトロベンゼンが使用される下流工程 ( 例えば、アニリンの調製 ) に不利に影響し得るため望ましくない。洗浄および蒸留段階を含む好適な処理法は、例えば U S 6 , 2 8 8 , 2 8 9 B 1、E P 1 5 9 3 6 5 4 A 1、E P 1 8 1 6 1 1 7 B 1 および W O 2 0 1 1 / 0 2 1 0 5 7 A 1 において開示されている。

20

## 【 0 0 0 8 】

ニトロベンゼン調製の反応法の性質は、従って第一に、反応の不適切な実行から発生する、粗産物中の望まない二次的成分および不純物の含有量によって定義される。第二に、ニトロベンゼン調製の反応法の性質は、全体の方法が技術的生産停止または方法内で介入を必要とする問題なしに運転され得ること、および原料の損失が阻止されるか少なくとも最小化されることにおいて定義される。

## 【 0 0 0 9 】

30

このような問題は、例えば、ニトロ化反応の立ち上げおよび停止において発生し得る。この種の問題は、例えば、装置 ( ニトロ化槽、熱交換器、導管等 ) 内での固化および阻害につながる固体の形成であり得る。さらなる不利な点は、反応器でまたは別のプラント部分において、点検、整備、修繕および清掃運転が必要となった際に、方法工程が常に連続して進むために互いに基づいているため、全てのプラント部分のスイッチを切ることが常に定期的に必要なことである。結果として、プラント全体を空にする必要があり、そのため相当量の廃棄物につながる。さらに、反応器およびプラント部分を、それぞれの運転温度に戻すためにエネルギーを浪費しなければならない。計画されていたか否かに関わらない、プラント点検、修繕および清掃処置、または発生する原料または助材の不足のためのこのような生産停止は、連続的に働くプラントまたは方法の経済的運転に相当な影響を与える再発性のプラント状態である。

40

## 【 0 0 1 0 】

記載された先行技術の方法は、最終産物の品質を損なわずに高い収量でニトロベンゼンを調製することに成功しているが、記載されているのは、運転の通常状態における方法のみである。プラント点検ならびに修繕および清掃の処置のため、または、例えば、原料または助材の不足のための生産停止は考慮されていない。同時に、計画されていたか否かに関わらず、生産停止は、連続的に運転するプラントの経済的運転に相当な影響を与える再発性プラント状態である。

## 【 0 0 1 1 】

このような生産停止は、事前に計画されている点検停止でもよく、その目的はプラント

50

を停止し、エネルギー供給スイッチを切り、典型的には検査の目的のために点検する全てのプラント部分を開放し清掃することである。このような点検は、1週間以上かかる場合がある。点検が終了すると、生産プラントは閉められ、場合により不活動化され、助材が供給され、一度適切なエネルギー源および原料が入手可能となった場合、立ち上げられる。しかし、生産停止は、必ずしも開放あるいは反応器またはプラント内の別の装置への機械的介入に関連している訳ではなく、多様な他の理由（例えば、原料供給が停止した場合）のための生産プラントの停止および再開にも関連付いているかもしれない。このような場合、プラントを典型的には部分負荷運転において運転し、最悪の場合、物流的サプライチェーンが中断されると停止しなければならない。さらに、生産プラントにおける整備、清掃または修繕の必要によって生産停止せざるを得ないことがある。ニトロベンゼン法におけるここでの停止は、典型的には最大1日生産が中断された際に、一時的として記載される。生産の損失があること、およびプラントの再開において（例えば、不活動化が必要な際）窒素が消費されること、またはプラントまたは原料の加熱において、蒸気および電力等のエネルギー形態が必要となることは、これら全ての実務における生産停止の特性である。

10

#### 【0012】

当業者は、運転中の生産プラントから半連続的または連続的手順で運転した産業的方法は、生産停止に直ちに切り替えることはできず、前もって制御された様式において停止しなければならないことを承知している。これは、事故が起きた場合のプラント停止の場合についても同様である。生産停止後に再度生産を可能にするため、プラントを、生産停止前の方法パラメーターまで遡らなければならない。反応物および装置は加熱されなければならない、装置は不活動化されなければならないかもしれず、反応物との装置の負荷は所望の目標値に徐々に増大する。従って、この立ち上げ段階の間、生産容量の依然とした損失があり、始動に冷却されたプラントを準備するため、次いで、全ての運転上関連のパラメーターを監視しながらも、それを所望の目標値まで運転率を上げるため、エネルギーの不均衡な量が消費されなければならない。

20

#### 【0013】

従って望ましいのは、所要時間、エネルギー消費、助材および原料消費および/または排出物の低減の観点における、ニトロベンゼンの調製方法の運転において単純な手段によって生産停止の最適化を可能とする、ニトロベンゼンの調製方法である。これは、連続的運転法または相当する生産プラントの生産性または経済的持続率における無視できない程の改善につながる。

30

#### 【0014】

驚くべきことに、ニトロベンゼンの調製方法のためのこの目的は、（単純化した形態でそれに対する制限無しに表現すると）全体プラントを再度当該処置の直後に始動できるように、一時停止の間、可能な限り多くのプラント部分が循環モード（「オン・スタンバイ」）にされた際に達成されることが見出された。驚くべきことに、1時間から最大1日循環モードになったプラント内でのエネルギー消費は、時として、1日プラントを完全に停止し、次いで再度始動することより少ないことも見出された。一時停止に影響されていないプラント部分における制御された循環モードによって、多様な利点を与えられ、それは以下において詳細に説明されるとおりである。

40

#### 【0015】

本発明は、従って以下を提供する。

下記の工程を含んでなる、好ましくは断熱的に運転される、ニトロベンゼンの調製、即ち：

（Ⅰ） 反応器内へ $m_1$ の質量流量でベンゼン、 $m_2$ の質量流量で硝酸、および $m_3$ の質量流量で硫酸で導入した、反応器内でニトロベンゼンを形成するための、硫酸中での硝酸とのベンゼンのニトロ化、

（Ⅱ） 相分離装置内での工程（Ⅰ）からの反応混合物の相を、含水硫酸含有相と有機ニトロベンゼン含有相とに分離、および場合により（および好ましくは）工程（Ⅲ）

50

～(V I I)：

(I I I) 上昇した硫酸濃度を有する含水硫酸含有相を得るため、蒸発装置(「フラッシュ蒸発器」と呼ばれる)内で水を蒸発することによる、工程(I I)で得られた水相の濃縮、ならびに硫酸槽を経由した工程(I)への濃縮硫酸含有水相の再循環および $m_3$ の質量流量の構成要素としてのそれらの使用、

(I V) 少なくとも2つの段階での工程(I I)で得られた有機ニトロベンゼン含有相の洗浄、ならびに、各段階において、相分離装置つき洗浄容器、または洗浄容器および別の相分離装置を使用した各段階後の水相の分離、

(V) 蒸留装置での、工程(I V)の最終段階で得られた有機ニトロベンゼン含有相の蒸留、好ましくは精留、

(V I) 排水回収容器内での排水の回収、および蒸留またはストリッピング用装置内での当該排水の清浄を含む、工程(I V)の第一洗浄段階からの排水の後処理(Working up)

、  
(V I I) 排水回収容器内での排水の回収、および、熱圧力分解用の装置の上流および/または下流に接続され得る蒸留またはストリッピング用装置内での当該排水の清浄を含む、工程(I V)の第二洗浄段階からの排水の後処理、  
を含む方法であって、

工程(I)～(V I I)を行い、これらのプラント部分の1つ以上が停止した場合には、質量流量 $m_1$ および質量流量 $m_2$ がゼロに低減され、かつ停止していない少なくとも1つのプラント部分において、それぞれのプラント部分または上流プラント部分として出力流が再度用いられる、ニトロベンゼンの調製方法。

【0016】

本発明は、さらに、ニトロベンゼン調製用のプラントを提供し、以下に詳細に記載されるとおりであり、それは本発明の方法の実行に好適である。

【0017】

最後に、本発明は、ニトロベンゼン調製用のプラントの運転方法を提供し、以下において詳細に記載される。

【0018】

プラント部分の「停止」とは、プラント部分において点検、修繕、整備または清掃処置の実行ができるような、その停止を意味する。従って、本発明は、プラント部分における、点検、修繕、清掃または整備目的のための、または、例えば原料または助材による時限的不足の結果としての「一時停止」とも説明できるような生産停止に関する。本発明は、生産プラントの全体を停止させることなく、プラント部分においてこのような処置の実行を可能とする。代わりに、本発明は、点検、修繕、整備または清掃処置に影響されないプラント部分、または「循環モード」における対応する方法工程の運転を可能とする。従って、プラントの完全な停止は、例外的な(稀な)場合に限られ、例えば、完全なプラント点検が挙げられる。本発明によれば、用語「停止」は従って、本発明の意味の範囲内で $m$ プラント部分が存在する場合において(この点について、以下次の段落も参照のこと)、 $m$ が自然数である場合、これらプラント部分の最大 $m-1$ の停止を含む。本発明によれば、従って少なくとも1つのプラント部分は、「停止」(即ち、「完全に停止」)していない。好ましくは、本発明は、1つ～2つのプラント部分、より好ましくは1つのプラント部分の停止の場合に関する。従って、本発明によれば、1つのプラント部分(または全てのプラント部分ではないが2つ以上のプラント部分)が停止した場合、さらなる産物の形成が常に中断される(質量流量 $m_1$ および $m_2$ が、ゼロに低減されることでさらなる産物が生産できないため)。しかし、本発明によれば、工程(I)からの反応器を循環モード(この点について、次の段落も参照のこと)で運転し、上記定義の意味の範囲内における別のプラント部分を停止する場合も含まれる。

【0019】

本発明の内容において「循環モード」とは、プラント部分からの出力流が、このプラント部分、あるいは直接的または間接的に(即ち、間にさらなるプラント部分を有して)問

10

20

30

40

50

題のプラント部分の上流に接続された別のプラント部分用の入力流として使用されることを意味すると理解される。本明細書の内容において、「プラント部分（プラントセクション）」とは、本発明の方法によるニトロベンゼン調製用のプラントにおいて、各工程（Ⅰ）～（Ⅴ）がおこなわれた場合、それらに対応するプラント部分（プラントセクション）を意味する。

【 0 0 2 0 】

例えば、工程（Ⅰ）からのプラント部分には、「反応器」を含み、この用語は、2つ以上の反応器（例えば、連続して接続された2つ以上の反応器の縦列）が使用される態様も含む（換言すると、これに関する、そして同様に別のプラント部分の別の装置に関する、用語「ある（a）」は、不確定な品目とみなされるべきであり、数字「1」を意味しない）。同様に、平行してまたは連続して接続された反応器は、ニトロベンゼン調製の先行技術において公知であり、特定の寸法および運転特性に有利性を発揮することができる。従って、プラント部分は、2つ以上の装置、即ち、異なる装置（例えば、工程（ⅠⅤ）における、洗浄容器および相分離装置）を含んでもよい。工程（ⅠⅠ）からのプラント部分は相分離装置を、工程（ⅠⅠⅠ）からのプラント部分は蒸発器を含んでなり、工程（ⅠⅤ）からのプラント部分は、各洗浄段階用の粗製ニトロベンゼン槽だけでなく、（組込装置つきかまたは別の相分離装置が後に続く）洗浄容器を、そして工程（Ⅴ）からのプラント部分は蒸留装置を含む。プラント部分は、上記で明確に詳述された装置だけでなく、周辺装置（例えば、ポンプ、熱交換器等）も含んでもよいことは理解されるべきである。

【 0 0 2 1 】

循環モードは、プラント部分の幾つかの装置に構築することもできる。例えば、プラント部分に連続して接続された複数の装置の最後の装置からの出力流を、プラント部分に連続して接続された装置の第一装置用の入力流として用いてもよい。同様に、循環モードをプラント部分の装置の一部にのみ適用することも可能であり、例として、プラント部分において連続して接続された複数の装置の最後の装置からの出力流が、このプラント部分の第一ではなく、さらなる装置に再循環されたときが挙げられる。

【 0 0 2 2 】

循環モードは、2つ以上のプラント部分に構築することもできる。例えば、プラント部分の最終装置からの出力流（例えば、工程（Ⅴ）において蒸留から得られたニトロベンゼン流）を、上流プラント部分の第一装置の入力流として用いることができ、例として、循環モードが、例として記載された蒸留からの出力流が洗浄の入力流としての役割を果たすように構築された場合の工程（ⅠⅤ）における洗浄が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

$m_1$  および  $m_2$  の停止（即ち、工程（Ⅰ）からの反応器内へのベンゼンおよび硝酸の質量流量）によって、上記に記載されたように、生産プラントの区分の点検、整備、修繕および/または清掃のために導入されたかあるいは原料（複数可）および/または助材（複数可）の不足に起因した中断の間、工程（Ⅰ）における反応が続いて行われないことが確保される。これと、各工程および対応するプラント部分または上流プラント部分用の入力流としての、少なくとも一つ中断されていない工程および対応するプラント部分からの出力流の使用によって、工程および対応するプラント部分がそれぞれ循環して運転されることが確保される。

【 0 0 2 4 】

本発明の方法の態様は、以下において記載されている。内容に明らかに反しない限り、これらを所望により互いに組み合わせてもよい。

【 0 0 2 5 】

本発明の個別の工程は、好ましくは連続的運転の範囲で実行される。

【 0 0 2 6 】

本発明の方法は、工程（ⅠⅠⅠ）、（ⅠⅤ）、（Ⅴ）、（ⅤⅠ）および（ⅤⅠⅠ）を含むことも特に好ましい。

【 0 0 2 7 】

全体のニトロベンゼン調製方法は、以下の概念的用語に再分割できる。

1. ) ニトロ化反応（工程（Ⅰ）および対応するプラント部分）と相分離（工程（ⅠⅠ）および対応するプラント部分）および硫酸の濃縮（工程（ⅠⅠⅠ）および対応するプラント部分）、
2. ) 洗浄（好ましくは、酸性、アルカリ性および中性洗浄；工程（ⅠⅤ）および対応するプラント部分）、
3. ) 蒸留（工程（Ⅴ）および対応するプラント部分）および
4. ) 場合により（および好ましくは）酸性排水後処理（工程（ⅤⅠ）および対応するプラント部分）および
5. ) 場合により（および好ましくは）アルカリ性排水後処理（工程（ⅤⅠⅠ）および対応するプラント部分）。

10

#### 【0028】

好ましくは、工程（ⅠⅤ）は、下記を含んでなる：

- （ⅠⅤa）少なくとも1つの酸性洗浄での、工程（ⅠⅠ）で得られた有機ニトロベンゼン含有相の洗浄、次いで相を水相と有機ニトロベンゼン含有相とに分離（第一洗浄段階）；
- （ⅠⅤb）水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムからなる群から選択される基の水溶液との、少なくとも1つのアルカリ性洗浄での、工程（ⅠⅤa）で得られた有機相の洗浄、次いで相を水相と有機ニトロベンゼン含有相とに分離（第二洗浄段階）；
- （ⅠⅤc）水との、少なくとも1つの中性洗浄、好ましくは2つ～4つの中性洗浄、より好ましくは2つ～3つの中性洗浄、最も好ましくは2つの中性洗浄での、工程（ⅠⅤb）で得られた有機相の洗浄、次いで相を水相と有機ニトロベンゼン含有相とに分離（第三洗浄段階）。

20

#### 【0029】

好ましい態様において、本発明の方法は従って下記の工程を含んでなる：

- （Ⅰ）反応器内へ $m_1$ の質量流量でベンゼンおよび硝酸（ $m_2$ の質量流量）と硫酸（ $m_3$ の質量流量）の混合物を導入した、反応器内でニトロベンゼンを形成するための、硝酸と硫酸の混合物とのベンゼンのニトロ化；
- （ⅠⅠ）相分離装置内での工程（Ⅰ）からの反応混合物の相を水相と有機ニトロベンゼン含有相とに分離；
- （ⅠⅠⅠ）上昇した硫酸濃度を有する含水硫酸含有相を得るための、蒸発装置内での工程（ⅠⅠ）からの硫酸含有水相の濃縮、ならびに硫酸槽を経由した工程（Ⅰ）への濃縮硫酸含有水相の再循環および $m_3$ の質量流量の構成要素としてのそれらの使用；
- （ⅠⅤ）各段階において、相分離装置つき洗浄容器、または洗浄容器および別の相分離装置を使用した、少なくとも2つの段階での、工程（ⅠⅠ）で得られた有機ニトロベンゼン含有相の洗浄であって、下記を含んでなる：
  - （ⅠⅤa）少なくとも1つの洗浄、好ましくは1つまたは2つの洗浄、より好ましくは1つの洗浄（「酸性洗浄（複数可）」と呼ばれる）での、工程（ⅠⅠ）で得られた有機ニトロベンゼン含有相の洗浄、次いで相を水相と有機ニトロベンゼン含有相とに分離、
  - （ⅠⅤb）水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムからなる群から選択される基の水溶液との、少なくとも1つのアルカリ性洗浄、好ましくは1つまたは2つのアルカリ性洗浄、より好ましくは1つのアルカリ性洗浄での、工程（ⅠⅤa）で得られた有機相の洗浄、次いで相を水相と有機ニトロベンゼン含有相とに分離、
  - （ⅠⅤc）水との、少なくとも1つの中性洗浄、好ましくは2～4つの中性洗浄、より好ましくは2～3つの中性洗浄、最も好ましくは2つの中性洗浄での、工程（ⅠⅤb）で得られた有機相の洗浄、次いで相を水相と有機ニトロベンゼン含有相とに分離。
- （Ⅴ） 浄化されたニトロベンゼンを得るための、蒸留装置での、工程（ⅠⅤc）で得られた有機ニトロベンゼン含有相の蒸留、好ましくは精留；
- （ⅤⅠ） 排水回収容器内での排水の回収、および蒸留またはストリップング用装置内での当該排水の清浄を含む、工程（ⅠⅤa）の排水の後処理；および

30

40

50

( V I I ) 排水回収容器内での排水の回収、および、熱圧力分解用装置の上流および / または下流に接続されていてもよい蒸留またはストリッピング用装置内での当該排水の清浄を含む、工程 ( I V b ) の排水の後処理、

ここで、工程 ( I ) ~ ( V I I ) のプラント部分の 1 つ以上を停止させた場合、質量流量  $m_1$  および質量流量  $m_2$  がゼロに低減され、かつ停止されていない、少なくとも 1 つのプラント部分において、それぞれのプラント部分または上流プラント部分として出力流が再度用いられる。

#### 【 0 0 3 0 】

熱圧力分解は、ここで、有機不純物が上昇した圧力および上昇した温度の作用の下で分解される、アルカリ性排水の後処理法を意味すると解される。好適な方法は、当業者において公知であり、例えば E P 1 5 9 3 6 5 4 B 1 において開示されている。本発明の内容において、5 0 b a r ~ 3 5 0 b a r の絶対圧力で、1 5 0 から 5 0 0 の温度まで、酸素を除外してアルカリ性排水 ( 場合により、蒸留またはストリッピングのために事前処理される ) を加熱することが特に好ましい。

#### 【 0 0 3 1 】

添付された図面、図 1 は、規則的運転における方法流を有する、( 熱圧力分解のない ) 3 つの洗浄段階を有する態様を示す：

ベンゼン ( 1 ) 、硝酸 ( 2 ) および硫酸 ( 3 ) を反応器 ( 1 0 0 0 ) 内で変換させる。この工程 ( I ) の方法産物、流れ ( 4 ) は、相分離装置 ( 2 0 0 0 ) 内で、水相 ( 5 ) と有機ニトロベンゼン含有相 ( 7 ) とに分離される ( 工程 ( I I ) ) 。本質的に薄い硫酸からなる水相 ( 5 ) は、蒸留装置 ( 3 0 0 0 ) 内で濃縮される ( 工程 ( I I I ) ) 。このように得られた濃縮硫酸含有相は、硫酸槽 ( 4 0 0 0 ) を経由して工程 ( I ) の反応器 ( 1 0 0 0 ) へと再循環され、質量流量  $m_3$  の構成要素として用いられる。工程 ( I I ) で得られた有機相 ( 7 ) は、単純化のために供給された洗浄液体流を示していないが、粗製ニトロベンゼン槽 ( 5 0 0 0 ) を経由して個別の洗浄段階 ( 5 0 1 0 - 「酸性洗浄」 ; 5 0 2 0 - 「アルカリ性洗浄」 ; 5 0 3 0 - 「中性洗浄」 ) へ供給される。これは、排水流 8 、1 0 および 1 2 、ならびに洗浄された有機ニトロベンゼン含有相 1 3 ( 工程 ( I V ) と構成工程 ( I V a ) 、( I V b ) および ( I V c ) ) をもたらす。有機相 1 3 は、蒸留装置 ( 6 0 0 0 ) ( 工程 ( V ) ) 内で精製され、塔頂 ( overhead ) の低沸点物 ( 本質的に未転換のベンゼン ) ( 流れ 1 5 ) および底部のニトロベンゼン ( 流れ 1 4 ) を取り除かれる。この低沸点物の除去の後に、流れ 1 4 が、高沸点不純物の除去のために、塔頂でまたは副流として取り除かれる、さらなる蒸留生成段階 ( 図示されていない ) が続いてよい。

#### 【 0 0 3 2 】

第一洗浄段階 ( I V a ) からの排水は、排水回収容器 ( 7 0 1 0 ) を経由して精製装置 ( 8 0 1 0 ) へと供給され ( 流れ 1 6 ) 、清浄された排水 ( 1 7 ) ( 工程 ( V I ) ) をもたらす。この装置 8 0 1 0 は、蒸留またはストリッピング用の装置である。第二洗浄段階 ( I V b ) からの排水 1 0 は、排水回収容器 ( 7 0 2 0 ) を経由して精製装置 ( 8 0 2 0 ) へと供給され ( 流れ 1 8 ) 、清浄された排水 ( 1 9 ) をもたらす ( 工程 ( V I I ) ) 。この装置 8 0 2 0 は、蒸留またはストリッピング用の装置である。既に言及したように、装置 8 0 2 0 は、熱圧力分解用装置の上流および / または下流に接続してもよい ( 図 1 には示されていない ) 。第三洗浄段階 ( I V c ) からの排水 1 2 は、先行技術から公知のように、処分してもさらに用いてもよい ( 図 1 には示されていない ) 。

#### 【 0 0 3 3 】

記載された態様は、特に、1 時間から最大 1 日までの生産における一時的停止の場合に関する。本発明の方法は、生産プラントを、それぞれのプラント部分の循環モードで完全にまたは部分的に運転させることを可能とする。ここで、ニトロベンゼン調製方法の上記で定義された構成要素に対して、それぞれの場合において、循環モードを実行することが特に好ましい。これは、( 1 ) 相分離および硫酸の濃縮とのニトロ化反応、( 2 ) 洗浄 ( 酸性、アルカリ性および中性の洗浄 ) 、( 3 ) 蒸留および ( 4 ) 酸性排水後処理および ( 5 ) アルカリ性排水後処理が、それぞれ循環モードにされることを意味する。



## 【0034】

ここで、少なくとも工程（ⅠⅤ）および（Ⅴ）において、出力流が、対応するプラント部分用に入力流として再度用いられる場合、好ましい。これには、工程（ⅠⅤ）からの出力流を再度この工程の入力流として使用し、全く同じ様式で工程（Ⅴ）を行うことを含んでもよい。しかし、代わりに、循環モードで工程（ⅠⅤ）および（Ⅴ）を一緒に運転することも可能であり、それは工程（ⅠⅤ）からの出力流が、工程（Ⅴ）用の入力流を形成し、工程（Ⅴ）からの出力流が、工程（ⅠⅤ）用の入力流を形成することを意味する。この方法は、図2で図式的かつ極めて単純化された形態で示されている。例えば、蒸留は、洗浄と一緒に循環されてもよく、ここで蒸留（ニトロベンゼン）からの出力が粗製ニトロ槽へ流入し、そこから洗浄を通り蒸留に戻される。

10

## 【0035】

本内容において、工程（ⅠⅤ）が上記構成工程を含むと同時に、工程（Ⅰ）～（ⅤⅠⅠ）の少なくとも1つにおいて方法が中断された場合（即ち、工程（Ⅰ）～（ⅤⅠⅠ）の少なくとも1つ以上のプラント部分の停止）、その他全ての工程（Ⅰ）～（ⅤⅠⅠ）（即ち、中断によって影響されていないその他全ての工程）の出力流が、各プラント部分用の入力流として再度用いられることが特に好ましい。このようにして、本発明の効果は、特に有利な程に明らかとなる。

## 【0036】

本発明は、さらに下記のプラント部分を含んでなる、ニトロベンゼン調製用のプラントである。即ち、

20

（Ⅰ）ニトロベンゼンを形成するための、硝酸と硫酸の混合物とのベンゼンのニトロ化用の反応器、

（ⅠⅠ）反応器（Ⅰ）で得られた反応混合物の、含水硫酸含有相と有機ニトロベンゼン含有相への相分離用相分離装置、ならびに場合により（ならびに好ましくは）プラント部分（ⅠⅠⅠ）～（ⅤⅠⅠ）：

（ⅠⅠⅠ）含水硫酸含有相の濃縮用蒸発器（ⅠⅠⅠ．a）、および濃縮含水硫酸含有相調節および反応器（Ⅰ）への供給用の硫酸貯蓄槽（reservoir tank）（ⅠⅠⅠ．b）、

（ⅠⅤ）（ⅠⅠ）からの有機ニトロベンゼン含有相の少なくとも2段階洗浄用の、洗浄段階1つあたりの相分離装置つき洗浄容器、または洗浄段階1つあたりの洗浄容器および別の相分離装置、

30

（Ⅴ）（ⅠⅤ）からの有機ニトロベンゼン含有相精製用の蒸留装置、

（ⅤⅠ）排水回収容器ならびに（ⅠⅤ）からの第一洗浄段階からの排水の回収およびその後の清浄のための蒸留またはストリッピング用装置、

（ⅤⅠⅠ）排水回収容器および、熱圧力分解用装置の上流および/または下流に接続してもよい、（ⅠⅤ）の第二洗浄段階からの排水の回収およびその後の清浄のための蒸留またはストリッピング用装置、

ここで、プラント部分（Ⅰ）～（ⅤⅠⅠ）が存在し、これらの1つ以上が停止した場合には、反応器（Ⅰ）へのさらなるベンゼンおよび硝酸の導入が起こらず、互いに独立してまたは同時に、停止により影響されていない少なくとも1つのプラント部分において、出力流が再循環され、各プラント部分または上流プラント部分用の入力流として用いられる。

40

「1つ以上のプラント部分（Ⅰ）～（ⅤⅠⅠ）が停止した場合、それらが存在していた場合、反応器（Ⅰ）へのさらなるベンゼンおよび硝酸の導入が起こらない」ようなプラントの設計は、プラント部分停止の前または同時に、ベンゼンおよび硝酸の供給が中断されること、換言すると、停止の影響を受けていない少なくとも1つのプラント部分における循環モードの構築の前またはそれと同時に、ベンゼンおよび硝酸の供給が中断されることを意味すると理解されるべきである。装置に関しては、多様な様式で実行することが可能であり、例として、（停止してはならない1つ以上のプラント部分を循環モードに設定した上で）1つ以上のプラント部分の停止において自動的にベンゼンおよび硝酸の供給を中断する、方法制御装置の組み入れを介することが挙げられる。ベンゼンおよび硝酸の中断された供給の場合にのみ循環モードへの設定を可能とする、バリヤ回路の設置も同様に考え

50

られる。好適なソフトウェアおよびハードウェア製品は、市販されていて当業者に公知である。一切の必要なプログラミングおよび適用運転は、当業者に慣例的なルーチンの職務の範囲内である。

【0037】

このプラントは、特に、プラント内で本発明の方法を実行できるように構成されたことが明白となる。従って、本発明の有用性および効果は、本発明のプラントにも適用される。

【0038】

より好ましくは、プラント部分(IV)は、下記を含んでなる：

(IVa) (II)からの有機ニトロベンゼン含有相の洗浄およびその後の相分離用の、  
相分離装置つき洗浄容器、または洗浄容器および別の相分離装置、  
(IVb) (IVa)からの有機ニトロベンゼン含有相の洗浄およびその後の相分離用の、  
相分離装置つき洗浄容器、または洗浄容器および別の相分離装置、  
(IVc) (IVb)からの有機ニトロベンゼン含有相の洗浄およびその後の相分離用の、  
相分離装置つき洗浄容器、または洗浄容器および別の相分離装置。

【0039】

ここで、互いに独立してまたは同時に、中断によって影響されていない全ての他のプラント部分の出力質量流量が再循環され、各プラント部分または上流プラント部分用の入力質量流量として再度用いられることは特に好ましい。従って、中断によって影響されていないプラント部分において、少なくとも1つの循環モードが実行される。

【0040】

万が一、2つのニトロ化反応器ラインを平行して運転する場合、第一に一方の反応器ラインを本発明の循環モードで運転し、他方の反応器ラインを連続して本発明の循環モードに設定することが可能である。しかし、代わりに、本発明の内容において、全てのニトロ化反応器ラインを、同時にまたは本質的に同時に本発明の循環モードに移すことも可能である。本発明による方法およびプラントには、3つまたは4つの反応器ラインが、1つまたは2つの相分離装置内へ向かい、1つまたは2つの相聞知装置が、2つのフラッシュ蒸発器内へ向かい、かつ後者から流出する硫酸が、場合により硫酸貯槽に導かれる場合も同様に含む。相分離装置から出願する有機相は、例えば、蒸留を含む単一ラインにおいて後処理することができる。

【0041】

異なる循環モードの例を以下の通り列挙する：

1) 硫酸循環ポンプつきニトロ化器(nitrator)、相分離器、真空ポンプおよび凝縮器つきフラッシュ蒸発器、および硫酸貯蓄槽からなる、相分離と硫酸の濃縮とのニトロ化反応において、ベンゼン流および硝酸流は同時に停止される。循環している硫酸は、次いで、反応開始条件(好ましくは101)下で、硫酸循環ポンプによってニトロ化器、相分離、フラッシュ蒸発器(硫酸濃縮物)を通して硫酸貯蓄槽内へ入り、そこから巡回して、数時間の間、ニトロ化器に戻ることができる。

2) 粗製ニトロベンゼン槽および酸性、アルカリ性および中性洗浄からなる洗浄において、相分離装置から粗製ニトロ槽への粗製ニトロベンゼン流は中断される。洗浄された粗製ニトロベンゼンは、次いで、ポンプで、中性洗浄から粗製ニトロ槽へ流れ、不定期間の間循環して、酸性洗浄およびアルカリ性洗浄を経由し、中性洗浄に戻ることができる。洗浄水は、アルカリ性洗浄からアルカリ性排水後処理を経由し、対流して中性洗浄へ流れる。この過程において、粗製ニトロベンゼン槽から酸性洗浄への粗製ニトロベンゼンの流速、および中性洗浄への洗浄水の流速は最少負荷に低減される。

3) 熱交換器、ニトロベンゼン最終産物の取り出し底部(bottoms withdrawal)および自然循環蒸発器を有するニトロベンゼンカラム、真空ポンプつき蒸気凝縮器、蒸気相分離装置およびポンプつき戻りベンゼン貯蓄槽からなる蒸留において、反応が止まると、洗浄において粗製ニトロベンゼンはそれ以上発生しない。ニトロベンゼンカラムからの底部出力は、熱交換器を経由し、粗製ニトロベンゼン槽に戻され、そのため全ての洗浄およびニト

10

20

30

40

50

ロベンゼンカラムに循環する。得られた蒸気（ベンゼンおよび水）は、凝縮され、蒸気相分離装置内で水相と有機相とに分離される。ベンゼン含有有機相は同様に粗製ニトロベンゼン槽へと導かれる。水相は、酸性洗浄および酸性排水後処理（真空システムは運転中のままである）を介して処分される。循環モードは、不定期間運転することができる。

4) 排水貯蓄槽、熱交換器、凝縮システムつき排水蒸留器、排水冷却器および酸性洗浄への出口からなる酸性排水後処理において、ニトロ化が停止した後、それ以上の酸性排水は発生しない。排水蒸留を、不定期間の間蒸気とともに運転することができ、その場合、排水カラムからの底部内の酸性排水を排水貯蓄槽へ循環モードにし、得られた蒸気を酸性洗浄へ流す。

5) 排水貯蓄槽、熱交換器、凝縮システムつき排水蒸留器および熱圧力分解（TDZ: thermal pressure decomposition）用のプラントの出口からなる、アルカリ性排水後処理において、アルカリ性洗浄が停止した後、それ以上のアルカリ性排水は発生しない。排水蒸留を、不定期の間、蒸気と運転することができ、その場合、排水カラムからの底部内のアルカリ性排水を循環モードにし、排水貯蓄槽へ入れ、得られた蒸気を酸性洗浄へ流す。高圧力ポンプつき排水貯蓄槽、熱交換器、蒸気加熱器、滞留（dwell）チューブおよび冷却器からなるTDZは、不定期間の間、蒸気とともに運転してもよく、その場合、TDZの出口からのアルカリ性排水を、排水貯蓄槽へ循環モードにする。

#### 【0042】

これら例は、確かに生産プラントの特定の状況に依存する正確な設計、多数の潜在的循環モードの単なる代表であるため、一般化することはできない。しかし、全ての考えられる循環モードに共通する特性は、プラントが単独ニトロベンゼンラインの際に製品がプラントを離れないことである。

#### 【0043】

万が一、2つ以上のニトロベンゼン反応器ラインを平行して運転する場合、例えば、プラントを部分的負荷で運転した際に、産物をプラントから離すことは可能であるが、必須ではない。

#### 【0044】

本発明は、さらに下記のプラント部分を含んでなる、ニトロベンゼン調製用のプラントの運転方法を提供する。即ち、

(I) ニトロベンゼン形成のための、硝酸と硫酸の混合物とベンゼンのニトロ化用の反応器、

(II) 反応器(I)で得られた反応混合物の、水相と有機ニトロベンゼン含有相とへの相分離用相分離装置、および場合により（および好ましくは）プラント部分(III)～(VII)：

(III) 含水硫酸含有相の濃縮用蒸発器(IIIa)、および濃縮含水硫酸含有相調節および反応器(I)へのその供給用の硫酸貯蓄槽(III.b)、

(IV) (II)、より好ましくは上記構成要素(IVa)、(IVb)および(IVc)を含んでなるプラント部分(IV)からの有機ニトロベンゼン含有相の少なくとも2段階洗浄用の、洗浄段階1つあたりの相分離装置つき洗浄容器、または洗浄段階1つあたりの洗浄容器および別の相分離装置、

(V) (IV)からの有機ニトロベンゼン含有相精製の蒸留装置、

(VI) 排水回収容器ならびに(IV)からの第一洗浄段階からの排水の回収およびその後の清浄のための蒸留またはストリッピング用装置、

(VII) (IV)の第二洗浄段階からの排水の回収およびその後の清浄のための、排水回収容器、ならびに熱圧力分解用装置の上流および/または下流に接続してもよい蒸留またはストリッピング用装置、

ここで、もしプラント部分(I)～(VII)が存在していた場合、これらの1つ以上の停止が、下記の工程を通して行うことで達成される。即ち、

(i) ベンゼンおよび硝酸および場合により硫酸の、反応器(I)への供給の停止；

(ii) それぞれのプラント部分からの出力流が、それぞれのプラント部分または上流プ

10

20

30

40

50

ラント部分として用いられる（循環モード）ような、少なくとも1つのプラント部分の運転；

（ i i i ） 少なくとも1つのプラント部分の停止。

【 0 0 4 5 】

特に好ましくは、プラントは、ニトロベンゼン調製用の本発明のプラントである。

【 0 0 4 6 】

好ましい態様において、本発明のこの方法は、下記のさらなる工程を含んでなる：

（ i v ） 工程（ i i i ）において停止した少なくとも1つのプラント部分の任意の開放；

（ v ） 整備、清掃、点検および/または修繕処置の実行；

（ v i ） 工程（ v ）からの少なくとも1つのプラント部分の任意の閉鎖および任意の不活動化； 10

（ v i i ） 工程（ v i ）からの少なくとも1つのプラント部分の立ち上げ；

（ v i i i ） 反応器（ I ）へのベンゼンおよび硝酸の供給の開始。

【 0 0 4 7 】

より好ましくは、停止されていない全てのプラント部分を、循環モードに切り替え、それ故に本発明の有用性および効果は、有利的に達成される。

【 0 0 4 8 】

本発明のプラントにおいて、本発明の方法は、例えば、下記の通り実行することができる：

第一工程において、ベンゼンおよび硝酸の入力流を同時に停止する。循環している硫酸を、次いで、硫酸循環ポンプによって、反応開始条件（好ましくは 1 0 1 ）下で、ニトロ化器、相分離、フラッシュ蒸発器（硫酸濃縮）を経由し、硫酸貯蓄槽へ送ることができ、そこから巡回してニトロ化器に戻ることができる。 20

第二工程において、一度洗浄された中性洗浄からの粗製ニトロベンゼンが粗製ニトロ槽へ、酸性洗浄およびアルカリ性洗浄を経由し、中性洗浄へ戻るよう導かれると、洗浄を循環モードにする。

第三工程において、蒸留を洗浄とともに循環モードにする。

第四工程において、酸性排水後処理を循環モードにする。

第五工程において、排水カラムおよび T D Z を含むアルカリ性排水後処理を循環モードにする。 30

【 0 0 4 9 】

例えば、整備処置に影響されたプラント部分は、保留中の処置のために、停止され、空にされ、清掃され、場合により開放される。次いで、整備処置を実行し、プラント部分を再度閉鎖し、不活動化し、助材および原料で充填し、再始動のために準備する。

【 0 0 5 0 】

プラントを再度始動するため、第一に酸性排水後処理、蒸留と洗浄、次いでニトロ化の運転を始める。アルカリ性排水後処理は、緩衝槽（排水貯蓄槽）によってプラントの残りから切り離されているため、必要に応じて運転する。

【 0 0 5 1 】

循環モードからのプラントの再開は、例えば、下記のように実行することができる： 40

1 ) 排水貯蓄槽、熱交換器、凝縮システムつき排水蒸留器、排水冷却器および酸性洗浄への出口からなる酸性排水後処理において、ニトロ化が停止した後、酸性排水が再度発生する。底部内の酸性排水を、排水カラムから排水管へ送ることにより、排水蒸留を運転する。

2 ) 粗製ニトロベンゼン槽および酸性、アルカリ性および中性洗浄からなる洗浄において、粗製ニトロ槽からの粗製ニトロベンゼンは、中性洗浄からアルカリ性洗浄を経由し、酸性洗浄へ流れる。中性洗浄を離れる粗製ニトロベンゼンは、蒸留器へ送られる。洗浄水は、アルカリ性洗浄からアルカリ性排水後処理を経由し、対流で中性洗浄へ流される。この過程の間に、粗製ニトロベンゼン槽から中性洗浄への粗製ニトロベンゼンの流速、および中性洗浄への洗浄水の流速は、始動負荷へ上げられる。 50

3) 熱交換器、ニトロベンゼン最終産物の取り出し底部および自然循環蒸発器を有するニトロベンゼンカラム、真空ポンプつき蒸気凝縮器、蒸気相分離装置およびポンプつき戻りベンゼン貯蓄槽からなる蒸留において、粗製ニトロベンゼンが再度発生する。ニトロベンゼンカラムからの底部出力は、熱交換器を経由し、最終産物槽へ送られる。得られた蒸気(ベンゼンおよび水)は、凝縮され、蒸気相分離装置内で水相と有機相とに分離される。ベンゼン含有有機相は、戻りベンゼン槽へ搬送される。水相は、引き続き酸性洗浄および酸性排水後処理を介して処分される。

4) 硫酸循環ポンプつきニトロ化器、相分離装置、真空ポンプおよび凝縮器つきフラッシュ蒸発器および硫酸貯蓄槽からなる、相分離と硫酸の濃縮物とのニトロ化反応において、循環している硫酸は、硫酸循環ポンプによって、反応開始条件(好ましくは101)下で、ニトロ化器、相分離およびフラッシュ蒸発器(硫酸濃縮)を経由し、硫酸貯蓄槽へ戻され続ける。同時に、ベンゼン流および硝酸流のスイッチを入れる。相分離装置内で得られた粗製ニトロベンゼンは、粗製ニトロベンゼン槽へ供給される。

5) 排水貯蓄槽、熱交換器、凝縮システムつき排水蒸留器および熱圧力分解(TDZ)用のプラントの出口からなる、アルカリ性排水後処理において、アルカリ性洗浄が立ち上げられた後、アルカリ性排水が再度発生する。排水カラムからの底部内のアルカリ性排水はTDZに送られ、得られた蒸気は酸性洗浄へ引き続き流される。高圧ポンプつき排水貯蓄槽、熱交換器、蒸気加熱器、滞留チューブおよび冷却器からなるTDZは、次いでストリップされたアルカリ性排水で充填され、TDZからの出力は、排水管に送られる。

【0052】

完全なニトロベンゼンプラントを、この時点で低減された負荷(開始負荷)で運転し、ここで所望の目標生産まで運転率を上げることができる。

【0053】

ここで、低減された負荷で生産プラントの運転率を上げることが特に好ましく、それは、さもないと、ニトロ化、洗浄、排水後処理および蒸留に必要な温度プロファイルが十分に早く利用可能とならないためであり、そのため増加した副産物およびより複雑な後処理条件を伴う不完全なニトロ化につながり得る。

【0054】

循環モードへの切替は、例えば、相分離と硫酸の濃縮とのニトロ化反応、洗浄(粗製ニトロベンゼン槽、酸性、アルカリ性および中性の洗浄)、蒸留および下記のとりの酸性排水後処理のために実行し得る。

【0055】

ニトロ化反応器へのベンゼンの供給および硝酸の供給を停止させることによって、第一工程(工程a)においてプラント全体が停止される。循環している硫酸は循環し続け、ニトロ化反応器内で依然として形成されている粗製ニトロベンゼンは、相分離装置内へ流される。相はその中で分離され、残留粗製ニトロベンゼンは、粗製ニトロベンゼン槽へと排出される。フラッシュ蒸発器において、循環している硫酸は、残留有機物を含まず、蒸気によって開始温度(約101)で保たれる。

【0056】

その後の工程b)において、洗浄は循環モードへと切り替えられ、粗製ニトロベンゼン流および排水流は最少負荷に設定される。

【0057】

その後の工程c)において、蒸留は、真空を保持して循環モードへと切り替えられる。

【0058】

工程d)において、反応が停止した後、酸性排水後処理は循環モードへと切り替えられる。

【0059】

工程e)において、工程b)からの洗浄が停止した後、アルカリ性排水後処理(TDZを含む)は循環モードへと切り替えられる。

【0060】

10

20

30

40

50

工程 f) において、一時停止による影響を受けたプラント部分は一時的に停止し、一時停止処置が実行される。

【0061】

工程 g) において、一時停止による影響を受けたプラント部分は、再度運転の準備がされる。

【0062】

続いて、工程 h) において、全体のプラントは循環モードから運転率が再度上げられ、所望の目標負荷にされる。

【0063】

本発明の方法は、下記の利点を生じさせる。

10

i) 生産停止のためのプラントの停止および再開にかかる時間が大いに最小化されるため、プラントの利用可能性の増加を理由とする、生産率の増加。

ii) より大きなプラント容量および関連の維持費に対する資本コストがないこと。

iii) 必要とされる緩衝容量がより小さいため、最終産物槽で作業することが可能である。結果として、同様に最終産物のためのより少ない資本コストおよび維持費も発生する。

iv) 助材および原料の加熱または装置の加熱等の、再始動に必要とされるプラント部分の停止に要求される準備が必要でないため、多くの場合においてエネルギー節約が発生する。

v) 蒸気濃縮物および窒素等の助材の節約。

20

vi) 修繕が必要な、特にニトロ化範囲におけるポンプおよび真空ポンプの脆弱性は改善され、それはそのスリップリングシールが、停止の場合にスイッチを切られる際に、ポンプの毎度の再開の負荷をかけられているからである。従って、その後の修繕は回避され、これは同様にプラントの生産性および維持費に好ましい効果を有する。

vii) 追加的に精製しなければならない、かつプラントを完全に新しく始動しなければならない際に発生する、過剰な廃棄物の回避、例えば、過剰なベンゼン、過剰な硝酸または硝酸/硫酸混合物、ベンゼンの硝酸化物および粗生産物または排水との混合物。

【0064】

原則的に、エネルギーを節約し、生産停止において予定されている整備処置への専念を可能とするために、当業者が、特に、本発明の方法および本発明のプラントのために、パイプラインの再利用、装置の取り替えおよび追加的方法管理技術用の追加コストを受け入れなければならないことを理由として、全体のプラントを停止する可能性が非常に高いため、本発明の方法の成功は当業者にとって驚くべきものである。

30

【0065】

本発明は、実施例によって以下に例証される。

【実施例】

【0066】

p p mまたは%における本明細書の数値は、各材料/流れの全質量に基づく質量部である。分析値は、別の指示がない限り、ガスクロマトグラフィーによって決定された。

【0067】

40

「慣らし(run-in)」生産プラントにおけるニトロベンゼン調製の一般条件

50 t/hのニトロベンゼンの生産負荷にて、硫酸流、硝酸流、新しいベンゼン流および戻りベンゼン流をニトロ化器に計量添加した。硝酸に対して5%~10%過剰のベンゼンを用いた。断熱反応レジームにおいて、ニトロベンゼンを形成するための、ベンゼンとの硝酸の変換の完了後、この時点で約130の反応産物を相分離装置へ供給し、ここで反応産物を、有機相(=ニトロベンゼンの他にベンゼンも含む、粗製ニトロベンゼン)と水相(=硫酸の他に少ない割合のニトロベンゼンおよびベンゼンも含む、廃酸)に分離させた。主に硫酸を含んでなる水相は、蒸発器内の圧力を不意に降下させることによって水のフラッシュ蒸発を受け、このように濃縮させた。濃縮した硫酸を、再利用のために硫酸槽内に保管した。相分離装置内で除去した後、粗製ニトロベンゼン冷却作業において粗製

50

ニトロベンゼンは約 50 に冷却され、洗浄作業に送られた。この洗浄は、酸性洗浄段階、アルカリ性洗浄段階および中性洗浄段階を含んでいる。

【0068】

実質的にニトロフェノールおよび塩から解放され、このようにして得られた、精製された粗製ニトロベンゼンの流れは、再度加熱され、かつ蒸留カラムにおいて水、ベンゼンおよび塔頂で除去された他の低沸点物から解放され、乾燥した純粋ニトロベンゼンが形成された。蒸留カラムからの濃縮頂上生産物を相分離装置へ供給し、そこで頂上産物を、(ベンゼンを含んでなる)有機相および水相へ分離させた。上記で既に記載したように、有機相を、直ちに緩衝槽に保存し、かつ反応のためにそこからニトロ化反応器の供給へ戻した。このようなプラントの電力消費は約 890 kW/h である。

10

【0069】

アルカリ性洗浄で得られた排水を下記のとおりに後処理した。

アルカリ性洗浄からの排水を、未溶解ベンゼンおよびニトロベンゼンを分離させた沈殿槽に流し入れた。2870 ppm のニトロベンゼン含有量、409 ppm のベンゼン含有量および 11809 ppm のニトロフェノール含有量、および 12.8 の pH (アルカリ性洗浄前のニトロフェノールの開始含有量と比較して 1.8% 過剰な NaOH) を有した 1 時間あたり 3.5 トンのアルカリ性排水を、蒸気でストリッピングすることによってこの塔頂のアルカリ性排水からベンゼンおよびニトロベンゼンを除去するために、ストリッピングカラムへと導いた。この目的のために、500 kg/h の 6 bar 蒸気を使用した。塔頂上部の圧力は 1.05 bar (絶対値) であって、温度は 99.5 であつた。ストリッピングカラムの頂上部には、垂直凝縮器が備わり、そこでベンゼン含有蒸気およびニトロベンゼン含有蒸気が、凝縮し出され、次いで酸性洗浄へと再循環された。ストリッピングカラムからの 99 の湿ったオフガスを凝縮器に直接接続し、30 で酸性水槽からの酸性水を噴霧した。これは、凝縮器から出たオフガスの別々の伝送に使用される、従来のオフガス管の乾燥域に形成し得る、硝酸アンモニウムおよび/または亜硝酸アンモニウムの潜在的堆積を防止する(言及されたアンモニウム塩は、アルカリ性排水に存在するアンモニア酸化物および窒素酸化物から形成し得る)。酸性水を、凝縮蒸気とともに酸性洗浄に供給した。ストリッピングカラムの一切の不具合は、例えば、余剰安全装置によって監視することができる。ストリッピング後、最大 10 ppm だけのベンゼンおよび最大 10 ppm のニトロベンゼンを含有したアルカリ性排水を得た。続いて、このように処理したアルカリ性排水を、20 分の滞留時間、290 の温度、および 90 bar の絶対圧力で、熱圧力分解のためにプラントで処理した。ここで発生した排水を 80 に冷却した。その後、排水を直流でストリップした。ストリッピングカラムの底部において、1.02 bar の絶対圧力で、本質的に水、アンモニア、二酸化炭素および有機物を含有した、1 時間あたり 4.0 トンの流れを得た。頂上産物を凝縮し、35 に冷却した。濃縮物から有機物の浄化流を排出した。有機物が枯渇した、1 時間あたり 0.25 トンの水相濃縮流を、還流としてストリッピングカラムへと再循環させた。生物学的水処理プラントに送られた、得られた排水における有機物の割合は、4726 ppm であつた。排水中のアンモニウム含有量は、87 ppm 未満であつた。ストリッピングカラムからのオフガスの領域における堆積に関しては、全く問題がなかった。

20

30

40

【0070】

このようにして調製されたニトロベンゼンは、典型的には、約 99.96% (GC) の純度、0.0028% (GC) の残留ベンゼン含有量、0.0273% (GC) の 1,3-ジニトロベンゼン含有量および < 5 ppm (HPLC) のニトロフェノール含有量を有する。またニトロベンゼンは、(Karl Fischer により決定された) 0.0079% の含水量を有する。

【0071】

例 1 (比較例 1) : プラントの完全停止、清掃処置およびプラントの再始動を伴う、生産プラントの一時停止

プラントの一時停止を、ニトロ化域における清掃作業の実行のために行った。この目的

50

のために、全体的（即ち、ニトロ化、洗浄、蒸留、酸性水後処理およびアルカリ性排水後処理）にプラントを停止した。清掃作業中、エネルギー供給のスイッチを切った。清掃作業後、事前のプラントの不活動化、充填および加熱が必要であったプラントを再度始動した。

#### 【 0 0 7 2 】

プラントの完全停止法：

第一に、ニトロ化を停止した：ベンゼンおよび硝酸の入力流の計量ポンプのスイッチを切った。フラッシュ蒸発器からの蒸気を、ベンゼンおよび硝酸原料の5分後に停止した。硫酸の循環は、全ての有機物が、ニトロ化器、相分離装置、フラッシュ蒸発器および再循環硫酸貯蓄槽からなるニトロ化回路から排出されるまで1時間続いた。次いで、100での硫酸の循環を、循環ポンプのスイッチを切ることによって中断した。ニトロ化器、相分離装置およびフラッシュ蒸発器は、待機中(standing)硫酸下に残された。残留し、循環している硫酸は、硫酸貯蓄槽内に存在していた。硫酸の全残留量は、74トンであった。循環ポンプと同時に、フラッシュ蒸発器への真空ポンプのスイッチを切り、真空状態を窒素で崩した。ニトロ化回路を、次いで休ませた。かかった時間は、真空状態を終わらせた1時間を除いて、2時間であった。

10

#### 【 0 0 7 3 】

その後、酸性水後処理を、酸性水貯蓄槽から酸性水ストリッパーへの酸性排水供給を中断することによって停止した。酸性水ストリッパーおよびストリッパーの底部ポンプへの蒸気を停止した。酸性水後処理を、次いで休ませた。かかった時間は5分であった。

20

#### 【 0 0 7 4 】

次に、洗浄を、粗製ニトロベンゼン槽から酸性洗浄への粗製ニトロベンゼン供給を中断することによって停止した。酸性、アルカリ性および中性洗浄を通る粗製ニトロベンゼンの経路を、各洗浄の粗製ニトロベンゼン上流用の配送ポンプを止めることによって停止した。洗浄は、48の運転温度を有し、かつ粗製ニトロベンゼンが充填されたまま残された。同時に、酸性、アルカリ性および中性洗浄水経路を、各ポンプのスイッチを切ることによって停止した。かかった時間は5分であった。

#### 【 0 0 7 5 】

次いで、蒸留を、粗製ニトロベンゼンの供給を中断し、蒸留カラムへの蒸気を取り除くことによって停止した。その後直ちに、産物排出を、底部ポンプのスイッチを切ることによって中断し、カラムの頂上部の戻り流を、ベンゼンポンプを停止することによって停止した。真空ポンプのスイッチを切り、窒素で通気させた後、蒸留を停止した。かかった時間は5分であった。

30

#### 【 0 0 7 6 】

最後に、アルカリ性排水後処理を、熱性圧力分解を循環モードに設定し、圧力分解への蒸気を停止することによって停止した。同時に、ストリッパーへのアルカリ性排水の供給およびストリッパーからのアルカリ性排水の除去を、排水ポンプのスイッチを切り、ストリッパーへの蒸気を停止することによって停止した。かかった時間は5分であった。熱圧力分解(TDZ)の循環モードは、循環水が100未満に冷却されるや否や、10時間後に停止した。

40

#### 【 0 0 7 7 】

完全な停止には、装置、ポンプ、パイプラインを浄化し空にすることなく、TDZ停止を行うことなく、合計2時間を要した。現代の自動化生産プラントにおいて、停止作業に必要な人員数は、些細な役割しか果たさない。

#### 【 0 0 7 8 】

清掃処置方法：

相分離装置から粗製ニトロ槽への粗製ニトロベンゼン供給におけるベンゼン事前加熱器内の阻害物を取り除く必要があった：

まず始めに、それ以上の有機材が清掃されるベンゼン事前加熱器内へ流入できないように、相分離容器内の水準を50%低減した。続いて、粗製ニトロベンゼンおよび微量の硫

50



酸を除去するために、ベンゼン予備加熱器を、相分離装置とベンゼン予備加熱器との間に搭載された浄化スタブを通して、濃縮物で1時間浄化した。浄化濃縮物は酸性洗浄へ送られた。その後、ベンゼン事前加熱器を、入口と出口とに機械的に分断し、ベンゼン事前加熱器内の障害物を構成している黒い沈殿物を、2つのさらなる浄化スタブを用いて大量の濃縮物とともに水処理プラントへ洗浄し出した。かかった時間は3時間であった。全ての3つの浄化スタブを分解した後、ベンゼン事前加熱器の入口および出口を搭載した。これにかかった時間は2時間であった。その後、影響を受けたパイプラインを数回加熱し冷却した、その過程においてフランジ接続が新しいシールで再度締め付けられた。かかった時間は2時間であった。

【0079】

10

清掃処置は、合計8時間かかった。現代の自動化生産プラントにおいて、清掃処置（即ち、プラントを部分的に空にすること、入口および出口つきのベンゼン事前加熱器の予備洗浄用に浄化スタブを搭載すること、続く凝縮物との予備清掃）の準備に必要な人員数は、重要な役割を果たす。この場合において、1人の追加的生産作業員が必要である。清掃処置用のパイプラインの分解および組立用の作業員ならびに清掃作業員自体も同様に必要である。

【0080】

プラントの再開法：

生産プラント全体中の真空ポンプを、前もって運転した。相分離装置および清掃したベンゼン事前加熱器を、 $100\text{ m}^3$  (STP)の窒素で不活動化した。

20

【0081】

第一に、粗製ニトロベンゼン槽から酸性洗浄への粗製ニトロベンゼンの供給を運転するために、洗浄を、粗製ニトロベンゼンポンプを開始することによって開始した。その後、酸性、アルカリ性および中性洗浄水経路を、各ポンプのスイッチを入れることによって開始した。次いで、酸性、アルカリ性および中性洗浄を通る粗製ニトロベンゼン経路を、各洗浄の粗製ニトロベンゼン上流用の配送ポンプのスイッチを入れることによって開始した。粗製ニトロベンゼンおよび洗浄水で充填された洗浄装置は45 であって、生産プラントが開始された後に、48 へ徐々に暖め戻された。

【0082】

3 t/hの濃縮物を供給することによって、一度中性洗浄の最終段階が運転されると、蒸留カラムに真空を適用し、45 で最終中性洗浄から蒸留カラムへ粗製ニトロベンゼンを流すことによって、蒸留を開始した。その後、カラムの底部ポンプを開始し、粗製ニトロベンゼンを粗製ニトロベンゼン槽へと流した。次いで、蒸留カラムに2 t/hの16 bar 蒸気を供給し、170 まで加熱した。カラムの頂上部で50 にて、ベンゼンポンプを開始することによって還流を運転した。4.5時間後、生産プラント再開のために、洗浄および蒸留の準備が整った。

30

【0083】

洗浄および蒸留に平行して、酸性水ストリッパを加熱するために1 t/hの6 bar の蒸気を適用し、ストリッパの底部ポンプを開始することにより、酸性水後処理を開始した。続いて、酸性水貯蓄槽から酸性水ストリッパへの酸性排水の供給を開始した。次いで、生産プラント再開のために酸性水後処理の準備が整った。ガスクロマトグラフィーによる有機物用の酸性排水の分析を含めた酸性水ストリッパにかかった時間は1時間であった。

40

【0084】

洗浄および蒸留に平行して、循環水を85 から285 に持っていくために、アルカリ性排水後処理を、0.6 t/hの110 bar 蒸気で循環モードにされた熱圧力分解の供給によって開始した。アルカリ性排水排出の2時間前に、ストリッパに0.5 t/hの6 bar の蒸気を供給し、ストリッパへのアルカリ性排水の入口およびストリッパからのアルカリ性排水の出口を、排水ポンプを始動することによって始動した。かかった時間は8時間であった。

50

## 【 0 0 8 5 】

洗浄および蒸留が生産プラントの再開に向けて準備が整う 1 時間半前から酸性水後処理が循環モードで運転した後の間、硫酸循環ポンプを開始し、硫酸を、ニトロ化器、相分離装置、フラッシュ蒸発器および硫酸貯蓄槽を通して循環して流した。フラッシュ蒸発器内で真空を開始し、次いで、循環している硫酸を開始温度に加熱した 2 . 4 t / h の 6 b a r 蒸気を適用した。この運転は、循環している硫酸が 9 3 に冷却し 1 0 0 に加熱されるまで 1 時間かかった。

## 【 0 0 8 6 】

4 . 5 時間後、洗浄および蒸留の運転準備が整い、2 5 t / h のニトロベンゼンの生産出力に相当する、5 0 % の銘板容量でベンゼンおよび硝酸ポンプを開始することによって生産プラントを開始した。1 分後、反応産物が相分離装置に到達し、酸性水ストリッパーは酸性排水の排出に設定され、蒸留の底部カラムはニトロベンゼン最終産物の産物排出に設定された。現代の生産プラントでは自動化されている、銘板負荷までの生産プラントの始動には追加の 1 時間がかかった。

## 【 0 0 8 7 】

清掃処置を含めたプラントの停止および立ち上げに必要なエネルギーと助材およびかかった時間の評価：

処置にかかった合計時間は 1 5 時間であった。これは、十分な人員が利用可能であり、技術的問題が発生しなかった場合に当てはまる。清掃自体にかかった時間は 8 時間であった。停止には 2 . 5 時間が必要であった。始動は 4 . 5 時間かかった。

## 【 0 0 8 8 】

従って、合計 7 7 5 トンのニトロベンゼン生産が失われた。蒸気消費量は、4 . 4 トンの 6 b a r 蒸気、8 トンの 1 6 b a r 蒸気、および 4 . 8 トンの 1 1 0 b a r 蒸気であった。プラントの停止および処置の間、蒸気は消費されなかった。停止のためのニトロゲンの消費は、5 5 0 m<sup>3</sup> ( S T P ) であり、プラントの始動のためのニトロゲンの消費は、1 0 0 m<sup>3</sup> ( S T P ) であった。濃縮物の消費量は、1 5 . 5 m<sup>3</sup> ( 熱交換器の浄化に 2 m<sup>3</sup> および中性洗浄の始動に 1 3 . 5 m<sup>3</sup> ) であった。電力の消費量は合計 6 1 3 0 k W であった。プラントの停止には、T D Z のために 1 1 0 0 k W、硝酸のために 1 8 0 k W、洗浄のために 4 4 5 k W が必要であった。プラントの立ち上げには、洗浄のために 4 0 0 5 k W、循環している硫酸ポンプのために 4 0 0 k W が必要であった。清掃処置の間、電力は消費されなかった。

## 【 0 0 8 9 】

例 2 ( 本発明 ) : 清掃処置の影響を受けていないプラント部分での循環モードを伴う生産プラントの一時停止、清掃処置およびプラントの再開

## 【 0 0 9 0 】

ニトロ化域の清掃作業のためにプラントを一時停止した。この目的のため、ニトロ化域を完全に停止し、洗浄、蒸留ならびに酸性およびアルカリ性洗浄等の他のプラント部分を循環モードにした。清掃作業中のエネルギー供給のスイッチは、ニトロ化域においてのみ切られた ( 真空はスタンバイのままであった ) 。清掃作業後、ニトロ化域のみを完全に不活動化、充填、加熱する必要があったプラントを再度立ち上げた。

## 【 0 0 9 1 】

ニトロ化の完全な停止および残りのプラント部分を循環モードにする調節の方法：

第一に、酸性水後処理を、ストリッパーの底部ポンプを用いて排水チャンネルへの酸性排水の排出を酸性排水貯蓄槽へ戻すことによって循環モードにし、これには 1 0 k W / h を必要とする。酸性水ストリッパーへの蒸気を 1 . 2 t / h から 0 . 7 t / h の 6 b a r 蒸気へ抑制し、1 0 k W / h が必要な、酸性水ポンプによる酸性水貯蓄槽から酸性水ストリッパーへの酸性水の供給を 2 0 m<sup>3</sup> から 1 3 m<sup>3</sup> へ低減した。酸性水後処理から循環モードへの切り替えは、自動化によって 3 3 秒以内に行われた。

## 【 0 0 9 2 】

次いで、アルカリ性排水後処理を、T D Z の高圧ポンプを用いて排水チャンネルへの熱

10

20

30

40

50

圧分解（TDZ）のアルカリ性排水の排出をアルカリ性排水貯蓄槽へ戻すことによって循環モードにし、これには55kW/hが必要であった。圧力分解に必要な蒸気を0.32t/hから0.20t/hの110bar蒸気に抑制し、アルカリ性排水貯蓄槽からTDZへのアルカリ性排水の供給を4.0m<sup>3</sup>/hから2.5m<sup>3</sup>/hへ低減した。TDZの循環モードへの切り替えは、TDZへの供給の低減が手動で行われたために、自動化によって5分以内に行われた。

#### 【0093】

同時に、アルカリ性排水のストリッパーを、TDZへのアルカリ性排水の排出を中断し、底部ポンプを用いてアルカリ性排水を排水槽へ戻すことによって循環モードにし、これには10kW/hを必要とする。アルカリ性排水用のストリッパーへの蒸気を0.4t/hから0.25t/hの6bar蒸気に抑制し、排水槽からストリッパーへの、アルカリ性排水用のアルカリ性排水の供給を、10kW/hを必要とする噴射ポンプによって4m<sup>3</sup>から2.5m<sup>3</sup>へ低減した。アルカリ性排水用ストリッパーの循環モードへの切り替えは、自動化によって27秒以内に行われた。

#### 【0094】

次に、洗浄および蒸留を、カラムの底部ポンプを用いて、ニトロベンゼンカラムからニトロベンゼン貯蓄槽への、ニトロベンゼン最終産物の排出を、粗製ニトロベンゼン槽へ変更することによって循環モードにし、これには24kW/hを必要とする。同時に、蒸気相分離装置のベンゼン含有有機相は、自然流出によって粗製ニトロベンゼン槽へと導かれた。蒸気相分離装置の水相を、酸性洗浄および酸性排水後処理を介して処分した。ニトロベンゼンカラムの真空システムは運転中のままであった。循環モードを、搬送ポンプを用いて、粗製ニトロベンゼン槽の内容物を、全ての洗浄を通して、ニトロベンゼンカラムへ戻すことによって構築した。粗製ニトロ槽、酸性洗浄、アルカリ性洗浄および3つの中性洗浄は、それぞれ搬送ポンプを有し、それぞれ24kW/hを必要とする。ニトロベンゼンカラムへの蒸気を2.5t/hから1.6t/hの16barへと抑制した。中性洗浄用の洗浄水を6.3m<sup>3</sup>/hから4.0m<sup>3</sup>/hへ低減した。洗浄および蒸留の循環モードへの切り替えは、自動化によって5分以内に行われた。

#### 【0095】

最後に、ニトロ化を、ベンゼンおよび硝酸の入力流用計測ポンプのスイッチを切ることによって停止した。フラッシュ蒸発器からの蒸気は、ベンゼンおよび硝酸原料の5分後に止まった。硫酸の循環は、全ての有機物が、ニトロ化器、相分離装置、フラッシュ蒸発器および循環硫酸貯蓄槽からなるニトロ化回路から排出されるまで1時間続いた。次いで、100での硫酸の循環を、循環ポンプのスイッチを切ることによって中断した。ニトロ化器、相分離装置およびフラッシュ蒸発器は待機中硫酸下に残された。残りの循環している硫酸は硫酸貯蓄槽内に存在していた。循環ポンプと同時に、フラッシュ蒸発器への真空ポンプを停止し、真空状態を350m<sup>3</sup>（STP）の窒素で崩した。ニトロ化回路を次いで休止した。停止にかかった時間は2時間であった。

#### 【0096】

装置、ポンプおよび配管を浄化しかつ空にすることなく、清掃処置のための準備（洗浄、蒸留、アルカリ性および酸性排水およびニトロ化の停止の循環モードの構築）に合計2時間11分かかった。

#### 【0097】

清掃処置方法：例1に記載されたように清掃処置を行った。

#### 【0098】

プラントの再開方法：

フラッシュ蒸発器用の真空ポンプを事前に運転した。相分離装置および洗浄されたベンゼン予備加熱器を100m<sup>3</sup>（STP）のニトロゲンで不活動化した。プラントの立ち上げを、硫酸循環ポンプを開始し、硫酸を、ニトロ化器、相分離装置、フラッシュ蒸発器および硫酸貯蓄槽に循環して流し通すことによるニトロ化の開始で始めた。フラッシュ蒸発器内で、真空は既に開始されていて、次いで2.4t/hの6bar蒸気を適用し、循環

10

20

30

40

50

している硫酸を開始温度に加熱した。93 に冷却された循環している硫酸が100 に加熱されるまで、この運転は1時間かかった。次いで、25 t/hのニトロベンゼンの出力産物に相当する、50%の銘板容量でベンゼンおよび硝酸ポンプを始めることによってニトロ化を開始した。1分後、反応産物が相分離装置内に到達し、酸性水ストリッパーは酸性排水の排出に設定され、蒸留の底部カラムはニトロベンゼン最終産物の産物排出に設定された。同時に、アルカリ性排水後処理用のストリッパーをTDZへの排出に切り替え、循環モードからTDZを排水チャンネルへの排出へと切り替えた。現代の生産プラントにおいて自動化されている、生産プラントの銘板負荷までの運転に追加の1時間がかかった。

#### 【0099】

清掃処置を含む、循環モードからのプラントの停止および立ち上げに必要なエネルギーおよびかかった時間の評価：

処置にかかった合計時間は11時間12分であった。特にこれは、十分な人員が利用可能で、かつ技術的問題が発生しなかった場合に適用される。清掃自体にかかった時間は8時間であった。循環モードへの停止に2時間11分かかった。循環モードからの立ち上げに1時間1分かかった。

#### 【0100】

このように、合計585トンのニトロベンゼン生産が失われた。蒸気消費量は、循環モードのために12トンの6 bar 蒸気、13トンの16 bar 蒸気および1.6トンの110 bar 蒸気であった。循環モードへのプラントの停止において、蒸気は消費されなかった。循環モードへ停止のためのニトロゲンの消費量は350 m<sup>3</sup> (STP) であって、循環モードからのプラントの再開用のニトロゲンの消費量は100 m<sup>3</sup> (STP) であった。処置にかかった濃縮物の消費量は47 m<sup>3</sup> であった(熱交換器の浄化に2 m<sup>3</sup>、洗浄の循環モードの停止および立ち上げに45 m<sup>3</sup>)。消費電力の合計は8525 kWであった。プラントの停止で1943 kW、清掃処置中の循環モードで、循環モードに5680 kW、プラントの立ち上げに905 kWの電力を消費した。

#### 【0101】

完全な停止(比較例1)対清掃処置のための循環モード(例2)の結論：

完全な停止(比較例1)対循環モード(例2)の結論として、電力および濃縮物の過剰な要求は、窒素のより少ない消費量によってだけではなく、より高い生産出力によって現れている、特にプラントのより高い利用可能性によって補償されていると言い得る。蒸気消費量はほぼ同じである。清掃処置に割かれた時間は3時間48分であり、これは190トンのニトロベンゼンの改善した生産出力に相当する。

#### 【0102】

例3(比較例)：プラントの完全停止、修繕処置およびプラントの再開を伴う、生産プラントの一時停止

洗浄運転における修繕処置のためのプラントの一時停止：この目的のために、プラントを全体的に(即ち、ニトロ化、洗浄および蒸留)停止した。修繕処置中、エネルギー供給のスイッチを切った。修繕後、不活動化、充填およびプラント全体を加熱する必要があったプラントを再度立ち上げた。

#### 【0103】

プラントの完全停止方法：

プラントを例1に記載されたように停止した。完全な停止は、この場合もやはり、装置、ポンプ、配管を浄化し空にすることなく、TDZの停止を行うことなく、2時間かかった。

#### 【0104】

修繕処置方法：

中性洗浄において漏れているパイプラインのシーリング：この目的のために、下流洗浄装置において影響を受けたパイプラインを10 m<sup>3</sup>の窒素で吹き払った(blown clear)。次いで、パイプラインを2 m<sup>3</sup>の濃縮物で浄化し、空にした。続けて、パイプライン中

10

20

30

40

50

の不良シールを取り替えた。修繕処置は合計 1.5 時間かかった。現代の自動化生産プラントにおいて、修繕（即ち、パイプラインの浄化）の準備に必要な人員数は重要な役割を果たす。この場合において、追加的に 1 人の生産作業員が必要である。不良シールを取り替えるために、パイプラインの解体および組立用の作業員も同様に必要である。

#### 【0105】

プラントの再開方法：

全体の生産プラントにおける真空ポンプを事前に運転した。

続けて、プラントを例 1 において記載されたように再開した。プラントは、4.5 時間後に再度立ち上げられ、銘板負荷まで運転率を上げることができる。

#### 【0106】

清掃処置を含む、プラントの運転率の低下および立ち上げに必要なエネルギーおよびかかった時間の評価：

十分な人員が利用可能であり、かつ技術的問題が発生し無かったため、処置にかかった合計時間は 8.5 時間であった。修繕自体にかかった時間は 1.5 時間であった。停止には 2.5 時間が必要であった。立ち上げには 4.5 時間かかった。従って、合計 450 トンのニトロベンゼン生産が失われた。蒸気消費は、3.4 トンの 6 bar 蒸気および 8 トンの 16 bar 蒸気および 4.8 トンの 110 bar 蒸気であった。プラントの停止において、蒸気は消費されなかった。合計  $610\text{ m}^3$  (STP) の窒素が必要であり、そのうち  $550\text{ m}^3$  (STP) が運転率低下のため、および  $50\text{ m}^3$  (STP) がプラントの再開のため、およびさらなる  $10\text{ m}^3$  (STP) が修繕処置のためであった。

#### 【0107】

濃縮物の消費量は  $15.5\text{ m}^3$  (パイプラインの浄化に  $2\text{ m}^3$  および中性洗浄の立ち上げに  $13.5\text{ m}^3$ ) であった。消費電力は合計  $5470\text{ kW}$  であった。プラントの運転率低下のために、TDZ に  $440\text{ kW}$ 、ニトロ化に  $180\text{ kW}$  および洗浄に  $445\text{ kW}$  が必要であった。プラントの立ち上げのために、洗浄に  $4005\text{ kW}$ 、および循環している硫酸のポンプに  $400\text{ kW}$  が必要であった。修繕処置の間、電力は消費されなかった。

#### 【0108】

例 4（本発明）：修繕処置の影響を受けていないプラント部分における循環モード、修繕処置およびプラントの再開を伴う、生産プラントの一時停止

ニトロベンゼン洗浄における修繕運転のためのプラントの一時停止：この目的のために、洗浄および蒸留を完全に停止した。ニトロ化ならびに酸性およびアルカリ性排水後処理等の他のプラント部分を循環モードにした。修繕運転中のエネルギー供給のスイッチを、洗浄および蒸留（真空はスタンドバイのままであった）においてのみ切った。修繕後、プラントを再開した。

#### 【0109】

洗浄および蒸留の完全停止および残ったプラント部分の循環モードへの調節方法：

第一に、酸性水後処理を、ストリッパーの底部ポンプを用いて、排水チャンネルへの酸性排水の排出を、酸性水貯蓄槽へ戻すことによって循環モードにし、これには  $10\text{ kW/h}$  を必要とする。酸性水ストリッパーへの蒸気を  $1.2\text{ t/h}$  から  $0.7\text{ t/h}$  の 6 bar 蒸気へ抑制し、 $10\text{ kW/h}$  を必要とする、酸性水ポンプを用いた、酸性水貯蓄槽から酸性水ストリッパーへの酸性水供給を  $20\text{ m}^3$  から  $13\text{ m}^3$  へ低減した。酸性水後処理の循環モードへの切り替えは、自動化によって 29 秒以内に行われた。

#### 【0110】

次いで、TDZ の高圧ポンプを用いて、排水チャンネルへの熱圧力分解 (TDZ) のアルカリ性排水後処理の排出を、アルカリ性排水貯蓄槽へ戻すことによって循環モードにし、これには  $55\text{ kW/h}$  を必要とする。圧力分解への蒸気を  $0.32\text{ t/h}$  から  $0.20\text{ t/h}$  の 110 bar 蒸気へ抑制し、アルカリ性排水貯蓄槽から TDZ へのアルカリ性排水の供給を  $4.0\text{ m}^3/\text{h}$  から  $2.5\text{ m}^3/\text{h}$  へ低減した。TDZ の循環モードへの切り替えは、TDZ への供給の低減は手動で行われたために、自動化によって 5 分以内に行われた。

## 【0111】

同時に、アルカリ性排水のストリッパーを、TDZへのアルカリ性排水の排出を中断し、ストリッパーの底部ポンプを用いた、アルカリ性排水の排水槽へ戻すことによって循環モードにし、これには10kW/hを必要とする。アルカリ性排水用のストリッパーへの蒸気を、0.4t/hから0.25t/hの6bar蒸気へと抑制し、かつ排水槽からアルカリ性排水用ストリッパーへのアルカリ性排水の供給を、10kW/hを必要とする、アルカリ性排水用噴出ポンプにより4m<sup>3</sup>から2.5m<sup>3</sup>へ低減した。アルカリ性排水用ストリッパーの循環モードへの切り替えは自動化によって、31秒以内に行われた。

## 【0112】

次いで、ニトロ化への原料を停止した。ベンゼンおよび硝酸の入力流用の計量ポンプのスイッチを切った。循環している硫酸は、100でニトロ化器、相分離装置、フラッシュ蒸発器および循環している硫酸の貯蓄槽を通して循環し続けた。フラッシュ蒸発器は0.3t/hの6bar蒸気を必要とした。かかった時間は1分であった。

10

## 【0113】

最後に、洗浄を、粗製ニトロベンゼン槽から酸性洗浄への粗製ニトロベンゼン供給を中断することによって停止した。酸性、アルカリ性および中性洗浄を通る粗製ニトロベンゼン経路を、各洗浄の粗製ニトロベンゼン上流用搬送ポンプを停止することによって停止した。洗浄は48であり、粗製ニトロベンゼンで充填されたままであった。同時に、酸性、アルカリ性および中性洗浄水経路を、各ポンプのスイッチを切ることによって停止した。かかった時間は5分であった。

20

## 【0114】

次いで、蒸留を、粗製ニトロベンゼンの供給を中断し、蒸留カラムへの蒸気を取り除くことによって停止した。その後直ちに、産物の排出を底部ポンプのスイッチを切ることによって中断し、カラムの頂上での戻り流をベンゼンポンプを停止することによって停止した。真空ポンプは運転し続けた。かかった時間は5分であった。

## 【0115】

装置、ポンプ、パイプラインを浄化し、かつ空にすることなく、修繕処置のための準備（ニトロ化およびアルカリ性および酸性排水後処理における循環モードの構築ならびに洗浄および蒸留の停止）に合計11分かかった。

## 【0116】

修繕処置方法：

例3において記載されたように修繕処置を行った。かかった時間は、同様に1.5時間であった。循環モード中の蒸気消費量は、1.6トンの6bar蒸気および0.4トンの110bar蒸気であった。真空ポンプおよび循環モードの間の硫酸循環ポンプの運転に400kWの電力が必要であった。

30

## 【0117】

プラントの再開方法：

第一に、洗浄を、粗製ニトロベンゼン槽から酸性洗浄への粗製ニトロベンゼン供給を運転するために、粗製ニトロベンゼンポンプを開始することによって開始した。その後、酸性、アルカリ性および中性洗浄水経路を、各ポンプのスイッチを入れることによって開始した。次いで、酸性、アルカリ性および中性洗浄を通る粗製ニトロベンゼン経路を、各洗浄の粗製ニトロベンゼン上流用の搬送ポンプのスイッチを入れることによって開始した。粗製ニトロベンゼンおよび洗浄水で充填された洗浄装置は45であり、生産プラントが開始された後、徐々に48まで温め戻された。

40

## 【0118】

3t/hの濃縮物を供給することによって、一度最後の中性洗浄を運転すると、最終中性洗浄から蒸留カラムへ、45で、粗製ニトロベンゼンを流すことによって蒸留を開始した。その後、カラムの底部ポンプを開始し、粗製ニトロベンゼンを粗製ニトロベンゼン槽へ流した。次いで、蒸留カラムに2t/hの16bar蒸気を供給し、170まで加熱した。カラムの頂上で50にて、還流を、ベンゼンポンプを開始することによって運

50

転した。1時間後、生産プラントの再開のための洗浄および蒸留の準備が整った。

【0119】

ニトロ化を、25 t/hのニトロベンゼンの生産出力に相当する、50%の銘板容量でベンゼンおよび硝酸ポンプを開始することによって開始した。1分後、反応物が相分離装置に到達し、酸性水ストリッパは酸性排水の排出に設定され、蒸留の底部カラムはニトロベンゼン最終産物の産物排出に設定された。同時に、アルカリ性排水後処理用ストリッパをTDZへの排出に切り替え、かつTDZを循環モードから排水チャンネル内への排出に切り替えた。銘板負荷まで生産プラントの運転率を上げるために追加の1時間がかかった。

【0120】

修繕処置を含む、循環モードからのプラント停止および立ち上げに必要なエネルギーおよびかかった時間の評価：

処置にかかった時間は、合計3時間41分であった。修繕自体にかかった時間は1.5時間であった。循環モードへの停止には11分かかった。循環モードからの立ち上がりには1時間1分かかった。

【0121】

従って、合計165トンのニトロベンゼン生産が失われた。蒸気消費量は、1.6トンの6 bar 蒸気、2トンの16 bar 蒸気および0.8トンの110 bar 蒸気であった。循環モードへのプラントの停止において、蒸気は消費されなかった。修繕処置には10 m<sup>3</sup> (STP)の窒素が必要であり、プラントの再開に50 m<sup>3</sup> (STP)の窒素が必要であった。濃縮物の消費量は7 m<sup>3</sup> (パイプラインの浄化に2 m<sup>3</sup> および中性洗浄の運転率低下および立ち上げに5 m<sup>3</sup>)であった。電力消費量は合計1593 kWであった。プラントの停止で、循環モードへニトロ化の運転率低下に178 kW、清掃処置の間の循環モードに510 kW、かつプラントの立ち上げに905 kWの電力を消費した。

【0122】

修繕処置のための完全停止(比較例3)対循環モード(例4)の結論：

完全停止(比較例3)対循環モード(例4)の結論として、より少ない量の蒸気、電力、窒素および濃縮物が循環モードにおいて消費され、かつその上、より高い生産出力によって現れているプラントの利用可能性は極めて向上していた。修繕処置に確保された時間は5時間48分であり、それは290トンのニトロベンゼンの改善した生産出力に相当する。

10

20

30

【図 1】

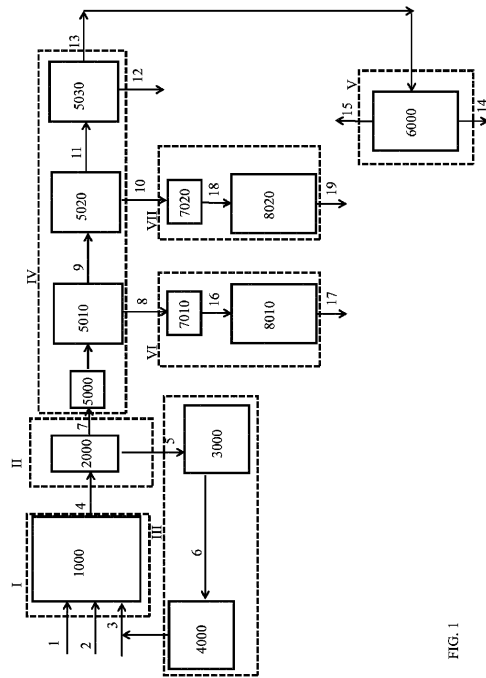


FIG. 1

【図 2】

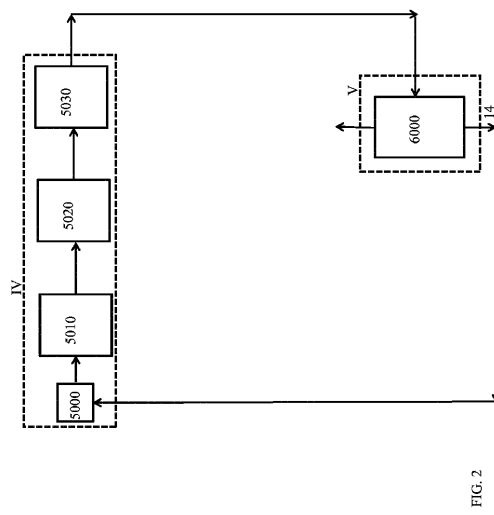


FIG. 2



---

フロントページの続き

(74)代理人 100105153

弁理士 朝倉 悟

(74)代理人 100126099

弁理士 反町 洋

(74)代理人 100120617

弁理士 浅野 真理

(74)代理人 100143971

弁理士 藤井 宏行

(72)発明者 トーマス、クナーフ

ドイツ連邦共和国ドルマーゲン、バルクハイマー、シュトラーセ、89

(72)発明者 ペーター、ドリンダ

ドイツ連邦共和国クレーフェルト、アカツィエンシュトラーセ、92

審査官 石井 徹

(56)参考文献 国際公開第2014/016290(WO, A1)

特表2013-538677(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 201/08

C07C 201/16

C07C 205/06

CAplus/REGISTRY(STN)