



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105566118 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201610034496. 3

(22) 申请日 2008. 12. 10

(30) 优先权数据

102007059513. 3 2007. 12. 11 DE

(62) 分案原申请数据

200810186326. 2 2008. 12. 10

(71) 申请人 拜耳材料科技股份有限公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 A·劳施 T·诺夫 J·博尔顿

A·拉考斯

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

代理人 侯婧 钟守期

(51) Int. Cl.

C07C 201/08(2006. 01)

C07C 205/06(2006. 01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

通过绝热硝化制备硝基苯的方法

(57) 摘要

本发明涉及连续制备硝基苯的方法。该方法包括用硫酸和硝酸的混合物对苯进行绝热硝化，其中，以含硫酸的水相的体积为基准计，反应区中可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的总浓度小于900毫克/升。

1. 一种连续制备硝基苯的方法,该方法包括

用硫酸和硝酸的混合物对苯进行绝热硝化,其中,以含硫酸的水相的体积为基准计,反应区中可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的总浓度小于900毫克/升;

将硝化步骤中得到的反应混合物分离为水相和有机相,将水从水相中蒸发;

将所得的浓硫酸的一部分再循环到硝化步骤中;

额外地将浓度大于65重量%并且含有小于或等于100毫克/升可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的硫酸引入所述硝化步骤中。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述用于对苯进行绝热硝化的反应区具有至少两个分散元件。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述用于硝化步骤的硝酸含有小于10毫克/升可形成微溶金属硫酸盐的金属离子。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述相分离步骤中得到的有机相用于对加入反应区的苯进行加热。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,可形成微溶金属硫酸盐的金属离子是Al、Ca、Cr、Mg、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sr、Cd和/或Ba,以含硫酸的水相的体积为基准计,反应区中这些金属离子的总含量小于800毫克/升。

通过绝热硝化制备硝基苯的方法

[0001] 本申请是申请日为2008年12月10日的、发明名称为“通过绝热硝化制备硝基苯的方法”的、申请号为200810186326.2的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请根据35U.S.C.§119(a-d)要求于2007年12月11日提交的德国专利申请第10 2007 059 513.3号的优先权。

[0004] 发明背景

[0005] 本发明涉及通过在反应区中用硫酸和硝酸的混合物对苯进行绝热硝化来连续制备硝基苯的方法,其中,以含硫酸的水相的体积为基准计,反应区内含硫酸的水相中可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的含量小于900毫克/升。

[0006] 本发明涉及通过用硫酸和硝酸的混合物(混合酸)对苯进行绝热硝化来连续制备硝基苯的方法。这种方法最先揭示在美国专利2,256,999中,最近的实施方式的描述见例如美国专利4,091,042、美国专利5,313,009和美国专利5,763,697。

[0007] 所描述的绝热硝化方法具有一个共同的特征,即原料物质苯和硝酸在过量很多的硫酸中反应,吸收反应产生的热量和反应过程中形成的水。为了进行反应,将硝酸与硫酸混合,得到所谓的混合酸,将苯计量加入到该混合酸中。苯与硝酸反应,得到水和主要的硝基苯。对反应混合物的温度以及苯、硝酸和硫酸的浓度加以选择,使得在反应区后得到苯、硝基苯、硫酸和水的混合物,然后基本除去该混合物中的硝酸。该反应所需的温度通常在70-145℃之间。为了形成混合酸,通常采用的硝酸浓度为60-98重量%,硫酸浓度为60-96重量%。以硝酸的量为基准计,至少采用化学计量量的苯,但是优选比化学计量所需的苯的量过量2-10%。这些方法和这些参数同样优选在依据本发明的方法中实现。

[0008] 苯和硝酸反应的反应区可包括一系列的搅拌釜、环形反应器或管式反应器,因为反应需要良好、充分的混合。因此,优选使用的是具有以下特征的管式反应器:在该管式反应器中设置若干分散元件,所述元件在管式反应器的整个长度方向上分布,以确保苯、硝酸和硫酸以及水充分混合。例如,在美国专利4,994,242和美国专利申请2003/0055300 A1中描述了可采用的这种反应器以及分散元件的形式。这些方法和这些参数同样优选在依据本发明的方法中实现。

[0009] 在反应区后得到的基本不含硝酸的反应混合物进入相分离设备中,在此形成两相。第一相称为粗制硝基苯,主要包含硝基苯、苯和少量溶解在硝基苯中的硫酸和水。第二相也称为废酸,主要包含水、硫酸和溶解在硫酸中的硝基苯。

[0010] 相分离设备的任务是将粗制硝基苯相和废酸相完全分离,使得只有能够物理相溶于其它相的物质无法分离。因为这种物理相溶物质,粗制硝基苯总是含有一定量的硫酸,而废酸总是含有一定量的粗制硝基苯。这些方法和这些参数同样优选在依据本发明的方法中实现。

[0011] 在绝热硝化中,在相分离设备中分离出的粗制硝基苯按照惯例并且优选地进行洗涤和通过蒸馏进行后处理(working up)。例如EP 181 61 17 A1中描述了该操作。

[0012] 在绝热硝化中,按照惯例并且优选地将相分离设备中分离出的废酸引入使水闪

蒸掉的设备中。在此设备中,通过降低压力,利用已经通过绝热步骤得到的废酸的高温,使水从废酸中蒸发,从而得到浓硫酸,该浓硫酸的浓度基本上相当于反应区之前硫酸的浓度。依据现有技术中揭示的苯绝热硝化的实施方式,该实施方式也优选用于本发明的方法中,将通过闪蒸得到的硫酸(即循环酸)收集在缓冲罐中,完全再循环到反应区中。通过完全再循环硫酸最有效地利用了反应热。通过再循环硫酸,形成硫酸循环,该循环基本上包括反应区、相分离设备、蒸发器、缓冲罐和连接管路。

[0013] 在本领域中已经知道,与硫酸中的硫酸根形成微溶金属硫酸盐的金属离子可能存在于硫酸中。这些金属离子包括元素Al、Ca、Cr、Mg、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sr、Cd和Ba,尤其是Ca或钙和Fe或铁离子。如果可形成微溶金属硫酸盐的这些金属离子的浓度大于溶解度极限,则金属硫酸盐会在硫酸中沉淀,形成固体,这些固体会与硫酸一起被携带到循环中,直到它们沉降,并累积在表面上或狭窄的位置。

[0014] 在现有技术中还已知,可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的溶解度极限很大程度上取决于溶液的温度,也就是说硫酸的温度。因此,溶解在冷硫酸中的金属离子比溶解在热硫酸中的金属离子少。因此,金属硫酸盐优选作为固体在冷硫酸中获得,或者在硫酸冷却的位置(例如在热交换器中)获得。这种在热交换器中产生固体被认为是有问题的,因为可能导致热交换器的表面被覆盖,因而造成热交换器效率下降。这种产生固体的方式由于减小了热交换器管路中的自由截面而限制了能够通过热交换器的物质的量。表1显示了一些所选的温度,钙(Ca)和铁(Fe)的溶解度极限(毫克/升)(来源:K.-H. Wehde: Untersuchungen zum Löslichkeitsverhalten anorganischer Sulfate und zur Wärmeübertragung bei der Aufkonzentrierung verunreinigter Schwefelsäure, Doctorate Thesis, University of Essen, 1984, 第65页&第70页):

[0015]

温度	钙, Ca ²⁺ [毫克/升]	铁, Fe ²⁺ [毫克/升]
20°C	105	300
60°C	---	770
100°C	230	1,670
110°C	260	2,360

[0016] 表1:在70重量%浓度的硫酸中钙离子和铁离子的溶解度极限

[0017] 现有技术考虑到了上述金属硫酸盐从热交换器中沉淀出来的现象,故而定期冲洗循环酸流经的所有热交换器。该定期冲洗步骤除去了已经从浓硫酸中结晶出来的金属硫酸盐。关于这些内容的描述见例如DE 340 97 17 C2。

[0018] 此外,目前已经发现,这种麻烦的金属硫酸盐沉积物不仅会出现在热交换器中,而且可能出现在可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的浓度足够高并且温度足够低以致于形成固体的任何位置,而且,还出现在硫酸的流速较慢或硫酸流经的管路的截面很小以致于金属硫酸盐累积的位置,这给整个工艺流程造成麻烦。

[0019] 因此,可以看到金属硫酸盐的沉积物不仅出现在热交换器中,而且在罐的底部、测量位置(例如液面测量处)和特意设有较小的通孔的分散元件上也有沉积物。这类分散元件的例子的描述见例如美国专利4,994,242。金属硫酸盐的沉积物同样也可能出现在闪蒸蒸发器中,在该蒸发器中,要特意使硫酸冷却,同时使水蒸发,酸的浓度增加。金属盐的沉积物

还可能在反应之后的后处理部分形成,例如由于夹带的金属硫酸盐而在废水处理系统中形成。为了降低这些沉积物带来的不利影响,依据上述现有技术,定期清洗可能出现沉积物的装置部件是必须的。但是,该清洗处理涉及生产的停工时间,因而涉及额外的成本。

发明内容

[0020] 目前已经发现,通过硝化得到的硫酸中的低含量金属离子对硫酸的浓缩有积极的影响。因此,如果金属离子的含量较低,在从苯硝化得到的反应混合物中分离水相后得到的含硫酸的废酸的闪蒸(即涉及膨胀的蒸发)中,可以使所得浓硫酸中的硫酸浓度更高。发明人推测这是因为在废酸中含有低含量金属离子的情况下,在闪蒸蒸发器中水的蒸发性提高。因此,目前已经发现,在其它完全相同的条件下进行闪蒸的过程中(即废酸温度相同,废酸中硫酸含量相同,闪蒸蒸发器中的压力相同),如果使用具有小于900毫克/升的低金属离子含量的废酸,则可以得到 H_2SO_4 浓度最多提高了0.25%的浓硫酸。在本申请的实施例4和实施例5中对此进行了说明。

[0021] 因此,本发明涉及连续制备硝基苯的方法,该方法包括用硫酸和硝酸的混合物对苯进行绝热硝化。在该方法中,以含硫酸的水相的体积为基准计,反应区中可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的总浓度小于900毫克/升。

[0022] 目前还发现,较低的金属离子浓度还能降低硫酸的沸点,使得硫酸浓缩所需的能量较低。

[0023] 本发明的一个目的是提供一种便宜且可靠的方法,在该方法中,固体沉积以及相关的可能导致例如测量点失效的堵塞风险最小化,同时,硝化产生的硫酸可以在消耗较低能量的情况下再次浓缩。

[0024] 已经令人惊奇地发现,如果在用含有硫酸和硝酸的混合酸对苯进行硝化的过程中,通过水闪蒸再次得到的硫酸没有完全作为循环酸再循环到反应区中,而是部分地排出(slucice out),用金属离子含量低的新鲜硫酸替代,则对热交换器和硫酸流经的管路进行清洗以除去沉淀的固体金属硫酸盐的操作可以省略或消除。

[0025] 在本文中,将硫酸排出,重新更新到符合以下要求的程度:在反应区内含硫酸的水相中可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的浓度低于溶解度极限的浓度。换言之,对于钙离子,该浓度优选低于100毫克/升,对于铁,该浓度优选低于300毫克/升。依据本发明,以反应区中含硫酸的水相为基准计,可形成微溶金属硫酸盐的所有金属离子的总浓度优选小于900毫克/升。更优选可形成微溶金属硫酸盐的所有金属离子的总浓度小于500毫克/升。

[0026] 含有小于900毫克/升的可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的反应区中含硫酸的水相,可通过本发明的几种实施方式实现,特别是在通过苯的绝热硝化制备硝基苯的装置中。

[0027] 本发明涉及通过用硫酸和硝酸的混合物对苯进行绝热硝化来连续制备硝基苯的方法,其中,以含硫酸的水相的体积为基准计,反应区中可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的总浓度小于900毫克/升,优选小于500毫克/升。

[0028] 在本文中,可形成微溶金属硫酸盐的金属离子优选是Al(即铝)、Ca(即钙)、Cr(即铬)、Mg(即镁)、Mn(即锰)、Fe(即铁)、Co(即钴)、Ni(即镍)、Cu(即铜)、Sr(即锶)、Cd(即镉)和Ba(即钡),更优选的是Ca(钙)和Fe(铁)。较佳地,以含硫酸的水相的体积为基准计,反应区

中这些金属离子(即Al、Ca、Cr、Mg、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sr、Cd和Ba)的总含量小于800毫克/升,更优选小于450毫克/升。

[0029] 发明详述

[0030] 依据本发明,发明的优选实施方式如下所述:

[0031] 原料物质苯和硝酸在过量很多的硫酸中反应,硫酸吸收反应产生的热量和反应过程中形成的水。对于进行所述反应的方法,将硝酸与硫酸混合,得到所谓的混合酸,将苯计量加入到该混合酸中。苯与硝酸反应,得到水和主要的硝基苯。对反应混合物的温度以及苯、硝酸和硫酸的浓度进行优选,使得在反应区后得到苯、硝基苯、硫酸和水的混合物,所述反应区通常在硝化反应器中。充分除去该混合物中的硝酸。该反应所需的温度通常在70-145℃之间。为了形成混合酸,通常使用浓度为60-98重量%的硝酸,浓度为60-96重量%的硫酸。以硝酸的量为基准计,苯的用量优选至少为符合化学计量比的量。但是,更优选与化学计量比所需的苯量相比,苯的用量过量2-10%。

[0032] 苯和硝酸反应的反应区可包括一系列的搅拌釜、环形反应器或管式反应器。反应需要良好、充分的混合。因此,优选使用的是具有以下特征的管式反应器:在该管式反应器中设置若干分散元件,所述元件在反应器的整个长度上分布,确保苯、硝酸和硫酸以及水充分混合。例如,在美国专利4,994,242和美国公开专利申请2003/0055300 A1中描述了可使用的这种反应器以及合适的分散元件的形式,所述专利文献的内容通过参考结合于此。

[0033] 在反应区后得到的基本不含硝酸的反应混合物进入相分离设备中,在此形成两相。第一相称为粗制硝基苯,主要包含硝基苯、苯和少量溶解在硝基苯中的硫酸和水。第二相称为废酸,主要包含水、硫酸和溶解在硫酸中的硝基苯。

[0034] 相分离设备的任务是将粗制硝基苯相和废酸相完全分离,使得只有能够物理相溶于其它相的物质无法分离。因为这种物理相溶物质,粗制硝基苯总是含有一定量的硫酸,而废酸总是含有一定量的粗制硝基苯。

[0035] 依据本发明,优选通过蒸馏对在相分离设备中分离出的粗制硝基苯进洗涤和/或后处理。用于洗涤和蒸馏的其它合适方法的描述见例如EP 181 61 17 A1,该专利据信对应于美国专利7,326,816,其内容通过参考结合于此。

[0036] 优选将在相分离设备中分离出的废酸引入使水快速蒸发(闪蒸)的设备中。在此设备中,通过降低压力,利用已经通过绝热步骤得到的废酸的高温,使水从废酸中蒸发,从而得到浓硫酸。事实上,该浓硫酸的浓度基本上相当于反应区之前的硫酸的浓度。按照现有技术中已知的苯绝热硝化的实施方式,将通过闪蒸得到的硫酸收集在缓冲罐中,完全再循环到反应区中;该实施方式也优选用于本发明的方法中。该再循环的硫酸也称为循环酸。通过完全再循环硫酸,最有效地利用了反应热。通过再循环硫酸,形成硫酸循环,该循环主要包括反应区、相分离设备、蒸发器、缓冲罐和连接管路。

[0037] 已经令人吃惊地发现,用于硝化的硝酸是将金属离子引入通过苯绝热硝化制备硝基苯的生产装置中的主要来源。金属离子通过腐蚀过程进入硝酸(例如,Fe、Ni、Cr、Al),而腐蚀可以就在硝酸装置/设备中发生,或者在传输媒介(例如管道、船只等)中发生,或者金属离子通过制备硝酸中使用的水引入硝酸(例如,Mg、Ca、Ba)。因此,可以通过使用高品质硝酸限制循环酸中金属离子的浓度。为了避免循环酸中金属离子浓度增加,优选使用含有小于10毫克/升、更优选小于5毫克/升、最优选小于1毫克/升可形成微溶金属硫酸盐的金属离

子的硝酸。

[0038] 为了完全消除金属离子在循环酸中的累积以及由此引起的金属离子在反应区内含硫酸的水相中的累积,可能必须使用不含金属离子的硝酸。但是,制备和运输这样的硝酸是不切实际的,所以更有效的措施是在循环酸和反应区内含硫酸的水相中实现低金属离子浓度。

[0039] 还令人惊讶地发现,如果循环酸不是如现有技术所述完全再循环到反应区中,而是一部分循环酸被排出,并用具有较低金属含量的相当浓度或更高浓度(即>65重量%的 H_2SO_4)的硫酸替上,则可以对在相分离和浓缩后得到的浓缩的再循环硫酸(循环酸)中的金属离子浓度以及反应区内含硫酸的水相中的金属离子浓度进行最有效地调节。为此,在硫酸循环的任何所需位置排出循环酸,所述硫酸循环优选至少包括反应区、相分离设备、蒸发器、缓冲罐和连接管路,并且在硫酸循环的任何另一所需位置注入新鲜硫酸,直到可形成微溶金属硫酸盐的金属离子达到所需的浓度,依据本发明,在反应区中含硫酸的水相中该金属离子的浓度低于900毫克/升。

[0040] 对于新鲜硫酸的加入,必须注意的是少量循环酸已经从硫酸循环中排出,因为它们作为在粗制硝基苯中的溶液离开了相分离设备。一般而言,在相分离设备中常用的120°C-145°C的温度下,溶解在粗制硝基苯中的硫酸的量不超过粗制硝基苯的0.25重量%。而且,随粗制硝基苯排出的硫酸不是全部以溶解的形式存在,而是作为在粗制硝基苯中单独的第二相(乳液)存在,并且在本发明中应理解为排出的硫酸的量。

[0041] 经证实,只有在新鲜硫酸具有的 H_2SO_4 浓度与循环酸相当或更高,并且新鲜硫酸的金属离子含量明显低于排出的循环酸金属离子含量时,循环酸的排出和新鲜硫酸的加入才是有效的。依据本发明, H_2SO_4 浓度优选大于65重量%、更优选大于70重量%、最优选大于95重量%,且可形成微溶金属硫酸盐的金属离子含量优选等于或小于100毫克/升、更优选小于50毫克/升的硫酸用于替代排出的循环酸。

[0042] 通过采用上述三种措施中的任一种,或者优选使用它们的组合,可以确保反应区内含硫酸的水相中可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的含量小于900毫克/升。在通过绝热硝化制备硝基苯的方法中使用这种水相或硫酸可以提供以下所述的一些优点。

[0043] 由于金属离子的浓度低,因此微溶的金属硫酸盐不再在反应区中沉淀出来,仍然留在循环中。因此,对热交换器、测量点和缓冲罐的清洁操作可以省略或消除,所述清洁操作通常用浓度为96重量%的硫酸进行,常常需要拆卸受污染的设备,因此,非常耗时和耗成本。因此,本发明的方法增加了装置/设备的可利用性,降低了维护费用。

[0044] 通过保持反应区中含硫酸的水相或引入循环中的硫酸中的低金属离子浓度,消除了以下风险:大量金属硫酸盐以固体形式得到,所述固体累积在反应区中,例如累积在喷嘴或通常特意设有较小的通孔的分散元件中,因而抑制了反应区中的充分混合,使得苯的绝热硝化反应不能完全进行。如果发生这种情况,则必须彻底更新循环酸。彻底更新循环酸需要花费相当多的劳力,涉及高的储存、处置和替换成本。通过依据本发明连续排出和更新循环酸可以大大降低这项支出。

[0045] 通过保持反应区中含硫酸的水相或引入循环中的硫酸中的低金属离子浓度,引入用于执行浓缩操作的闪蒸蒸发器的硫酸不具有增大的传热系数或增高的沸点。因此,浓缩操作所需的能量没有增加。

[0046] 通过保持反应区中含硫酸的水相或引入循环中的硫酸中的低金属离子浓度,从相分离设备得到的粗制硝基苯流也具有较低金属离子含量,这是因为溶解在其中的硫酸或作为第二相存在的硫酸具有较低金属离子含量。这使得这种粗制硝基苯流通过具有窄通孔的热交换器成为可能,而无须担心金属硫酸盐在热交换器中沉淀出来,并且堵塞热交换器。因此,离开相分离设备、温度通常在120℃至145℃之间的粗制硝基苯可用于通过热交换器对加入到反应区的苯或硝酸进行预热。这种措施节省了粗制硝基苯的冷却成本和循环酸的加热成本。

[0047] 依据本发明的方法具有现有技术中没有的一些特征。因此,在通过苯的绝热硝化来制备硝基苯的过程中,如果反应区中含硫酸的水相中可形成微溶金属硫酸盐的金属离子含量小于900毫克/升、优选小于500毫克/升,则可以实现更高的装置/设备利用效率,降低维护成本,降低操作成本。结果,得到粗制硝基苯,该产物的热量可用于热交换器中,以对原料物质苯和/硝酸的物流进行预热,而不必担心金属硫酸盐在热交换器中沉淀,进而堵塞热交换器。可以通过以下方式实现低金属离子浓度:使用金属离子含量低的硝酸,连续或定期地排出一部分循环酸,用金属含量低而其浓度相当或更高的新鲜硫酸替换循环酸。

[0048] 然而,如果在任何位置意外地形成了固体金属硫酸盐,则可以用H₂SO₄浓度大于80重量%、优选大于96重量%的硫酸再次溶解这些固体金属硫酸盐。

[0049] 以下实施例进一步详细说明了本发明的方法。在上文中陈述的本发明的精神或范围不受这些实施例的限制。本领域技术人员容易理解,可以采用以下方法中所述条件的各种公知变化形式。除非另有说明,所有温度是℃,所有份数和百分数分别是重量份数和重量百分数。

实施例:

[0050] 实施例1(对比例)

[0051] 通过绝热硝化制备硝基苯的方法在一反应区中进行,该反应区在进口处具有分散元件,用于彻底混合苯和混合酸,其中通过原子吸收光谱检测到循环酸中的金属含量为钙46毫克/升,铁950毫克/升。使用该循环酸进行硝化过程。反应区中得到的含硫酸的水相中,可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的含量为950毫克/升,该含量是以含硫酸的水相的体积为基准计。

[0052] 含有29毫克/升钙和5毫克/升铁的硝酸随后用于绝热硝化。由于该硝酸在苯硝化中的消耗以及循环酸完全再循环到反应区中,该循环酸中金属离子的浓度增加到180毫克/升钙和1200毫克/升铁。而且,相当多的金属硫酸盐在反应区进口处的分散元件上沉淀,导致分散元件处的压力损失从13.5巴增加到14.5巴,硫酸的可能通过量减少了18%。因此,硝基苯的生产率降低了16%。结果,必须停止装置/设备的运转,以昂贵的方式用96%的浓硫酸清洗反应区,因为用主要包含水的工艺冷凝物清洁是不成功的。

[0053] 实施例2(对比例)

[0054] 通过用混合酸绝热硝化苯来制备硝基苯的方法用循环酸进行,所述循环酸金属含量为70毫克/升钙、20毫克/升铝、80毫克/升镍、120毫克/升铬和660毫克/升铁,也可以描述为共950毫克/升可形成微溶金属硫酸盐的金属离子。通过原子吸收光谱没有检测到任何其它可形成微溶金属硫酸盐的金属离子。使用该循环酸进行硝化过程。反应区内含硫酸的

水相中,可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的含量为905毫克/升,该含量是以含硫酸的水相的体积为基准计。

[0055] 在相分离设备中得到的粗制硝基苯用于在板式热交换器中对苯进行预热,而循环硫酸完全再循环到反应区中。在6周的时间内,将可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的总含量小于10毫克/升的硝酸用于硝化反应。6周后,反应区内含硫酸的水相中,可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的含量为675毫克/升,该含量是以含硫酸的水相的体积为基准计。

[0056] 6周后,板式热交换器的通孔由于沉淀了金属硫酸盐而部分堵塞。由于通孔部分堵塞,所产出的粗制硝基苯不能完全流过这些通孔,又返回到相分离设备中,结果导致相分离受到影响。因此,需要拆卸和清洁板式热交换器。

[0057] 实施例3(依据本发明的实施例)

[0058] 通过用混合酸绝热硝化苯来制备硝基苯的方法用循环酸进行,所述循环酸的金属含量为90毫克/升钙、10毫克/升铝、10毫克/升镍、10毫克/升铬和100毫克/升铁,或共220毫克/升可形成微溶金属硫酸盐的金属离子。通过原子吸收光谱没有检测到任何其它可形成微溶金属硫酸盐的金属离子。使用该循环酸进行硝化过程。反应区中含硫酸的水相中,可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的含量为200毫克/升,该含量是以含硫酸的水相的体积为基准计。

[0059] 在相分离设备中得到的粗制硝基苯可用于在板式热交换器中对苯进行预热。

[0060] 在12周的时间内,每天连续排出0.9米³的循环酸,用0.7米³的H₂SO₄含量为96重量%的硫酸替代。在此期间,可形成微溶金属硫酸盐的金属离子(即Fe、Cr、Ni、Al和Ca)的平均含量,相对于96重量%浓度的用于该更新操作的硫酸总共为50毫克/升,相对于硝酸为1毫克/升。12周后,在热交换器中没有形成沉积物,反应区的通过量也没有变化。6周后,在反应区内含硫酸的水相中,可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的含量为400毫克/升,该含量是以含硫酸的水相的体积为基准计。

[0061] 实施例4

[0062] 通过用混合酸绝热硝化苯来制备硝基苯的方法用循环酸在两级实验中进行。首先,在实验的第一次循环(the first pass of experiment)中(依据本发明),循环酸中可形成微溶金属硫酸盐的金属离子的含量为600毫克/升,最后,在实验的第二次循环中(不依据本发明),循环酸中可形成微溶金属硫酸盐的金属离子含量为1,350毫克/升。

[0063] 通过闪蒸蒸发器蒸发的水的量约为10吨/小时。在实验的两次循环中,闪蒸蒸发器中的温度和压力完全相同,工业规模保持不变(即最大变化为±0.5°C和±1毫巴)。但是,在实验的第一次循环中得到的硫酸的H₂SO₄浓度比在实验的第二次循环中得到的硫酸的H₂SO₄浓度高0.25重量%。

[0064] 实施例5

[0065] 重复实施例4的两次循环实验。这一次,在实验的第一次循环中可形成微溶金属硫酸盐的金属离子含量为400毫克/升(依据本发明),在实验的第二次循环中该金属离子含量为1,900毫克/升(不依据本发明)。通过闪蒸蒸发器蒸发的水的量约为8吨/小时。在实验的两次循环中,闪蒸蒸发器中的温度和压力完全相同,工业规模保持不变(即最大变化为±0.5°C和±1毫巴)。在实验的第一次循环中得到的硫酸的H₂SO₄浓度比在实验的第二次循环中得到的硫酸的H₂SO₄浓度高0.10重量%。

[0066] 虽然在前文中为了说明起见对本发明进行了详细的描述,但应理解,这些详细描述仅仅是为了说明,在不偏离本发明的精神和范围的情况下,本领域技术人员可对其进行修改,本发明仅由权利要求书限定。