



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106631813 A

(43)申请公布日 2017. 05. 10

(21)申请号 201611198595.1

(22)申请日 2016.12.22

(71)申请人 河北美邦工程科技股份有限公司
地址 050035 河北省石家庄市高新区黄河大道98号澳怡大厦1-1201

(72)发明人 卢远峰 吕志 刘东 闫利军
魏朝帅 王素霞

(74)专利代理机构 石家庄新世纪专利商标事务
所有限公司 13100

代理人 董金国

(51) Int. Cl.

C07C 205/26(2006.01)

C07C 201/16(2006.01)

C07C 201/12(2006.01)

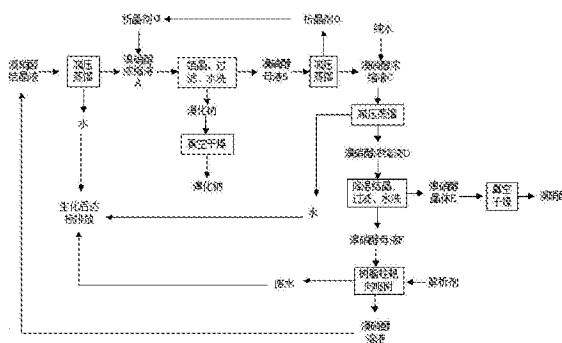
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种溴硝醇精制工艺

(57)摘要

本发明公开了一种溴硝醇精制工艺。将利用常规方法制备的溴硝醇粗品结晶液,经减压蒸馏得到的浓缩液中加入析晶剂进行结晶,得到产品溴化钠,母液进行再次蒸馏,加入纯水进行结晶,得到产品溴硝醇,对获得的母液再进行树脂吸附残余的溴硝醇,经解析后回用到溴硝醇粗品结晶液中,整个工艺过程,无溴硝醇的损失,废水直接进行生化处理。本发明可得到纯度99%以上的溴化钠和溴硝醇产品,溴硝醇的收率在99%以上。与现有一次减压蒸馏结晶相比,提高了溴硝醇收率,降低了废水中溴硝醇和溴化钠含量,可直接排入生化系统,降低了废水处理成本,减轻了环境污染。



1. 一种溴硝醇精制工艺,其特征包括以下步骤:

(1) 取利用硝基甲烷、甲醛与液溴进行羟烷基化反应和溴化反应后得到的溴硝醇粗品结晶液,备用;

(2) 将溴硝醇粗品结晶液进行减压蒸馏,得到溴硝醇浓缩液A,蒸馏出的水经生化处理达标排放;

(3) 在步骤(2)得到的溴硝醇浓缩液A中加入析晶剂 α 进行结晶,保持25~30min,降温至-5℃~10℃并持续搅拌50~70min,再经过滤、水洗后得到溴化钠晶体和含有析晶剂 α 的溴硝醇母液B,将溴化钠晶体在35℃~48℃时进行真空干燥得到质量分数99%以上的溴化钠产品;

(4) 将步骤(3)中得到的含有析晶剂 α 的溴硝醇母液B在温度为30℃~90℃时进行减压蒸馏,得到溴硝醇浓缩液C,蒸出的析晶剂 α 经冷凝后回用;向溴硝醇浓缩液C中加入纯水并不断搅拌,在温度为45℃~70℃继续减压蒸馏浓缩,得到溴硝醇浓缩液D,蒸出的水经生化处理达标排放;将溴硝醇浓缩液D自然冷却,冷却时慢速搅拌50~70min,继续降温至-5℃~10℃时持续搅拌50~70min使溴硝醇结晶析出,过滤、水洗后得到溴硝醇晶体E和溴硝醇母液F,将溴硝醇晶体E在38℃~42℃时进行真空干燥得到质量分数99%以上的溴硝醇产品;

(5) 将步骤(4)得到的溴硝醇母液F送入树脂柱靶向吸附单元,定向吸附溴硝醇,流出的废水经生化处理后达标排放;

(6) 将步骤(5)工作后的树脂柱采用甲醇或者纯水进行解析,得到溴硝醇溶液G,返回到步骤(1)溴硝醇粗品结晶液中;

(7) 将步骤(6)中经过解析后的树脂柱依次使用稀盐酸、稀氢氧化钠、纯水清洗后备用。

2. 根据权利要求1所述的工艺,其特征包括步骤(2)减压蒸馏控制温度30℃~90℃。

3. 根据权利要求1所述的工艺,其特征包括步骤(3)中析晶剂 α 为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丙二醇中的一种;或者为丙酮、丁酮中的一种;或者为甲酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯中的一种;或者为乙腈、四氢呋喃、DMF、DMAC中的一种;或者为他们的任意混合液。

4. 根据权利要求1所述的工艺,其特征包括步骤(5)中树脂型号为MB-051、MB-053、MB-081中的一种。

一种溴硝醇精制工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化工产品的精制工艺,具体涉及溴硝醇精制工艺,属于精细化工技术领域。

背景技术

[0002] 溴硝醇 (Bronopol),化学名称:2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇,又称溴硝丙醇、2-硝基-2-1,3-丙二醇、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇(布罗波尔)、皮乐宝等。能溶于丙酮、2-甲氧基乙醇、甲苯等有机溶剂,工业品纯度高于90%,有轻微吸湿性。溴硝醇是一种新型杀菌防腐剂,主要用于化妆品、皮革防腐。在农业、医药上用作杀菌剂。还是一种广谱高效的工业杀菌剂,用来防止细菌和藻类在造纸、工业循环冷却水、金属加工用润滑油、纸浆、木材、涂料和胶合板中的生长繁殖,广泛用于造纸厂纸浆和循环冷却水系统。制备溴硝醇的方法主要有两种:第一种是先羟烷基化反应后溴化反应,即硝基甲烷和甲醛在碱催化下缩合生成硝基丙二醇,然后用氢氧化钠中和生成钠盐,再用溴素溴化生成2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇,催化剂可用苛性碱、氢氧化钙、甲醇钠等。该合成路线相关专利有巴斯福公司申请的中国专利CN1538949,日本KI公司的专利JP57002242(1982-1-7)和JP6001756(1994-1-11)等。第二种是先溴化反应后羟烷基化反应,即先将硝基甲烷在碱性条件下成盐,后与溴素进行溴化反应生成溴硝基甲烷,再与甲醛进行缩合制得溴硝醇。该合成路线相关专利有日本片山化学工业研究所的日本专利JP1132549(1989-5-25)和美国大湖公司专利US5075510(1991-12-24)等。

[0003] 上述两种合成方法在得到溴硝醇粗品后,先进行减压蒸馏,降温结晶,离心水洗后,晶体进行干燥得到产品溴硝醇,在此过程中排放的废水含有溴硝醇、溴化钠和一些杂质,COD高,废水排放量大,产品损失较大。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种溴硝醇精制工艺,解决了现有溴硝醇精制工艺中产品收率低和存在的废水污染问题。

[0005] 具体的,本发明的一种溴硝醇精制工艺,包括以下步骤:

(1)取利用硝基甲烷、甲醛与液溴进行羟烷基化反应和溴化反应得到的溴硝醇粗品结晶液,备用;

(2)将溴硝醇粗品结晶液进行减压蒸馏,得到溴硝醇浓缩液A,蒸馏出的水经生化处理达标排放;

减压蒸馏最适宜的温度30℃~90℃;

(3)在步骤(2)得到的溴硝醇浓缩液A中加入析晶剂 α 进行结晶,保持25~30min,降温至-5℃~10℃并持续搅拌50~70min,再经过滤、水洗后得到溴化钠晶体和含有析晶剂 α 的溴硝醇母液B,将溴化钠晶体在35℃~48℃时进行真空干燥得到质量分数为99%以上的溴化钠产品;

其中,常用的析晶剂 α 为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、丙二醇中的一种;或者为丙酮、丁酮中的一种,或者为甲酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯中的一种;或者为乙腈、四氢呋喃、DMF、DMAC中的一种;也可以是上述溶剂的几种混合溶液;

(4)将步骤(3)中得到的含有析晶剂 α 的溴硝醇母液B在温度为 $30^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 时进行减压蒸馏,得到溴硝醇浓缩液C,蒸出的析晶剂 α 经冷凝后回用;向溴硝醇浓缩液C中加入纯水并不断搅拌,在温度为 $45^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 继续减压蒸馏浓缩,得到溴硝醇浓缩液D,蒸馏出的水经生化处理达标排放;将溴硝醇浓缩液D自然冷却,冷却时慢速搅拌 $50\sim 70\text{min}$,继续降温至 $-5^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 并持续搅拌 $50\sim 70\text{min}$ 使溴硝醇结晶析出,过滤、水洗后得到溴硝醇晶体E和溴硝醇母液F,将溴硝醇晶体E在 $38^{\circ}\text{C}\sim 42^{\circ}\text{C}$ 时进行真空干燥得到质量分数为99%以上的溴硝醇产品;

(5)将步骤(4)得到的溴硝醇母液F送入树脂柱靶向吸附单元,定向吸附溴硝醇,流出的废水经生化处理后达标排放;

常用树脂柱中的树脂型号为MB—051的大孔吸附树脂,市场上能买到;

(6)将步骤(5)工作后的树脂柱采用甲醇或者纯水进行解析,得到溴硝醇溶液G,回到步骤(1)溴硝醇粗品结晶液中;

(7)将步骤(6)中经过解析后的树脂柱依次采用稀盐酸、稀氢氧化钠、纯水清洗后备用。

[0006] 本发明取得的有益效果如下:

本发明的工艺,产品溴硝醇的收率可达99%以上,产品溴硝醇的质量纯度可高达99%以上。本发明可得到高品质的溴化钠。排放的废水中溴化钠和溴硝醇的含量显著降低,废水可直接进行生化处理,降低了环保压力和废水处理费用。

附图说明

[0007] 图1为本发明的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0008] 以下实施例用于说明本发明。需要强调的是,所给出的具体实施例仅用于说明和解释本发明,并不限制本发明。

[0009] 实施例1 一种溴硝醇精制工艺,包括以下步骤:

(1)采用常规方法,利用硝基甲烷、甲醛与液溴进行羟烷基化反应和溴化反应后得到1000L溴硝醇粗品结晶液,其中溴硝醇含量为 232.5kg/L ;

(2)将步骤(1)得到的1000L溴硝醇粗品结晶液在温度 58°C 时进行减压蒸馏,得到溴硝醇浓缩液A,蒸出的水经生化处理达标排放;

(3)在步骤(2)得到的溴硝醇浓缩液A中加入析晶剂乙腈进行结晶,保持 25min ,后降温至 3°C 并持续搅拌 55min ;再经过滤、水洗后得到溴化钠晶体和含有析晶剂乙腈的溴硝醇母液B,将溴化钠晶体在 40°C 时进行真空干燥得到质量分数为99.49%的溴化钠产品 136kg ;

(4)将步骤(3)中得到的含有析晶剂乙腈的溴硝醇母液B在温度为 58°C 进行减压蒸馏,得到溴硝醇浓缩液C,蒸出的析晶剂乙腈经冷凝后回用,向溴硝醇浓缩液C中加入纯水 220L 并不断搅拌,在温度为 63°C 时继续减压蒸馏浓缩,得到溴硝醇浓缩液D,蒸出的水经生化处理后达标排放;将溴硝醇浓缩液D自然冷却,冷却时慢速搅拌 65min ,继续降温至 0°C 并持续

搅拌50min使溴硝醇结晶析出,过滤、水洗后得到溴硝醇晶体E和溴硝醇母液F,将溴硝醇晶体E在42℃时进行真空干燥30min得到质量分数为99.32%的溴硝醇产品200.9kg;

(5)将步骤(4)得到的溴硝醇母液F送入树脂柱靶向吸附单元,定向吸附溴硝醇,废水经生化处理后达标排放;

所用树脂柱中的树脂型号为MB—051的大孔吸附树脂,市场上能买到。

[0010] (6)将步骤(5)工作后的树脂柱采用甲醇进行解析,得到溴硝醇溶液G,回到步骤(1)溴硝醇粗品结晶液中;经检测此时溴硝醇溶液G中含有溴硝醇30.426kg;

(7)将步骤(6)中经过解析后的树脂柱依次利用稀盐酸、稀氢氧化钠、纯水清洗后备用。

[0011] 本实施例,从1000L(溴硝醇含量232.5kg/L)溴硝醇粗品中共得到溴硝醇产品231.3kg,收率为99.49%。

[0012] 实施例2 一种溴硝醇精制工艺,包括以下步骤:

(1)采用常规方法,利用硝基甲烷、甲醛与液溴进行羟烷基化反应和溴化反应后得到1000L溴硝醇粗品结晶液,其中溴硝醇含量为240kg/L;

(2)将步骤(1)得到的1000L溴硝醇粗品在温度为65℃时进行减压蒸馏,得到溴硝醇浓缩液A,蒸馏出的水经生化处理达标排放;

(3)在步骤(2)得到的溴硝醇浓缩液A中加入析晶剂乙醇进行结晶,保持26min,后降温至2℃并持续搅拌60min;再经过滤、水洗后得到溴化钠晶体和含有析晶剂乙醇的溴硝醇母液B,将溴化钠晶体在41℃时进行真空干燥得到质量分数为99.98%的溴化钠产品108.71kg;

(4)将步骤(3)中得到的含有析晶剂乙醇的溴硝醇母液B在温度为60℃时进行减压蒸馏,得到溴硝醇浓缩液C,蒸出的析晶剂乙醇经冷凝后回用,向溴硝醇浓缩液C中加入纯水230L,在温度为62℃时继续减压蒸馏浓缩,得到溴硝醇浓缩液D,蒸出的水经生化处理后达标排放;将溴硝醇浓缩液D自然冷却,冷却时慢速搅拌60min,继续降温至0℃并持续搅拌60min使溴硝醇结晶析出,过滤、水洗后得到溴硝醇晶体E和溴硝醇母液F,将溴硝醇晶体E在41℃时进行真空干燥30min得到质量分数为99.52%的溴硝醇产品225.65kg;

(5)将步骤(4)得到的溴硝醇母液F送入树脂柱靶向吸附单元,定向吸附溴硝醇,流出的废水直接经生化处理后达标排放;

其中,所用树脂柱中的树脂型号为MB—053的大孔吸附树脂,市场有售。

[0013] (6)将步骤(5)工作后的树脂柱采用纯水进行解析,得到溴硝醇溶液G,直接回用到溴硝醇粗品结晶液中(经检测此时溴硝醇溶液G中含有溴硝醇13.158kg);

(7)将步骤(6)中经过解析后的树脂柱依次利用稀盐酸、稀氢氧化钠、纯水清洗后备用。

[0014] 本实施例,1000L(溴硝醇含量240kg/L)溴硝醇粗品中共得到溴硝醇产品238.8kg,收率为99.50%。

[0015] 实施例3 一种溴硝醇精制工艺,包括以下步骤:

(1)采用常规方法,利用硝基甲烷、甲醛与液溴进行羟烷基化反应和溴化反应后得到1000L溴硝醇结晶液,其中溴硝醇含量为235kg/L;

(2)将步骤(1)得到的1000L溴硝醇粗品在温度为60℃时进行减压蒸馏,得到溴硝醇浓缩液A,蒸馏出的水经生化处理达标排放;

(3)在步骤(2)得到的溴硝醇浓缩液A中加入235L析晶剂甲酸甲酯进行结晶,边结晶边搅拌,保持30min,后降温至1℃并持续搅拌65min;再经过滤、水洗后得到溴化钠晶体和含有

析晶剂甲酸甲酯的溴硝醇母液B,将溴化钠晶体在39℃时进行真空干燥得到质量分数为99.85%的溴化钠产品117.5kg;

(4)将步骤(3)中得到的含有析晶剂甲酸甲酯的溴硝醇母液B在温度为62℃时进行减压蒸馏,得到溴硝醇浓缩液C,蒸出的析晶剂甲酸甲酯经冷凝后回用,向溴硝醇浓缩液C中加入纯水225L,在温度为64℃时继续减压蒸馏浓缩,得到溴硝醇浓缩液D,蒸出的水经生化处理后达标排放;将溴硝醇浓缩液D自然冷却,冷却时慢速搅拌55min,继续降温至0℃并持续搅拌55min使溴硝醇结晶析出,过滤、水洗后得到溴硝醇晶体E和溴硝醇母液F,将溴硝醇晶体E在40℃时进行真空干燥30min得到质量分数为99.64%的溴硝醇产品220.4kg;

(5)将步骤(4)得到的溴硝醇母液F送入树脂柱靶向吸附单元,定向吸附溴硝醇,流出的废水直接经生化处理后达标排放;

其中,所用树脂柱中的树脂型号为MB—081的大孔吸附树脂,市场有售。

[0016] (6)将步骤(5)工作后的树脂柱采用甲醇进行解析,得到溴硝醇溶液G,直接回用到溴硝醇粗品结晶液中(经检测此时溴硝醇溶液G中含有溴硝醇13.6kg);

(7)将步骤(6)中经过解析后的树脂柱依次利用稀盐酸、稀氢氧化钠、纯水清洗后备用。

[0017] 本实施例,1000L(溴硝醇含量235kg/L)溴硝醇粗品中共得到溴硝醇产品234kg,收率为99.57%。

[0018] 实施例4 一种溴硝醇精制工艺,包括以下步骤:

(1)采用常规方法,利用硝基甲烷、甲醛与液溴进行羟烷基化反应和溴化反应后得到1000L溴硝醇结晶液,其中溴硝醇含量为250kg/L;

(2)将步骤(1)得到的1000L溴硝醇粗品在温度为65℃时进行减压蒸馏,得到溴硝醇浓缩液A,蒸馏出的水经生化处理后达标排放;

(3)在步骤(2)得到的溴硝醇浓缩液A中加入250L析晶剂丙酮进行结晶,保持30min,后降温至0℃并持续搅拌65min;再经过滤、水洗后得到溴化钠晶体和含有析晶剂丙酮的溴硝醇母液B,将溴化钠晶体在40℃时进行真空干燥得到质量分数为99.80%的溴化钠产品126kg;

(4)将步骤(3)中得到的含有析晶剂丙酮的溴硝醇母液B在温度为64℃时进行减压蒸馏,得到溴硝醇浓缩液C,蒸出的析晶剂丙酮经冷凝后回用,向溴硝醇浓缩液C中加入纯水225L,在温度为65℃时继续减压蒸馏浓缩,得到溴硝醇浓缩液D,蒸出的水经生化处理后达标排放;将溴硝醇浓缩液D自然冷却,冷却时慢速搅拌65min,继续降温至0℃并持续搅拌65min使溴硝醇结晶析出,过滤、水洗后得到溴硝醇晶体E和溴硝醇母液F,将溴硝醇晶体E在40℃时进行真空干燥30min得到质量分数为99.74%的溴硝醇产品225.5kg;

(5)将步骤(4)得到的溴硝醇母液F送入树脂柱靶向吸附单元,定向吸附溴硝醇,流出的废水直接经生化处理后达标排放;

其中,所用树脂柱中的树脂型号为MB—051的大孔吸附树脂,市场有售。

[0019] (6)将步骤(5)工作后的树脂柱采用水进行解析,得到溴硝醇溶液G,直接回用到溴硝醇粗品结晶液中(经检测此时溴硝醇溶液G中含有溴硝醇23kg);

(7)将步骤(6)中经过解析后的树脂柱依次利用稀盐酸、稀氢氧化钠、纯水清洗后备用。

[0020] 本实施例,1000L(溴硝醇含量250kg/L)溴硝醇粗品中共得到溴硝醇产品248.5kg,收率为99.4%。

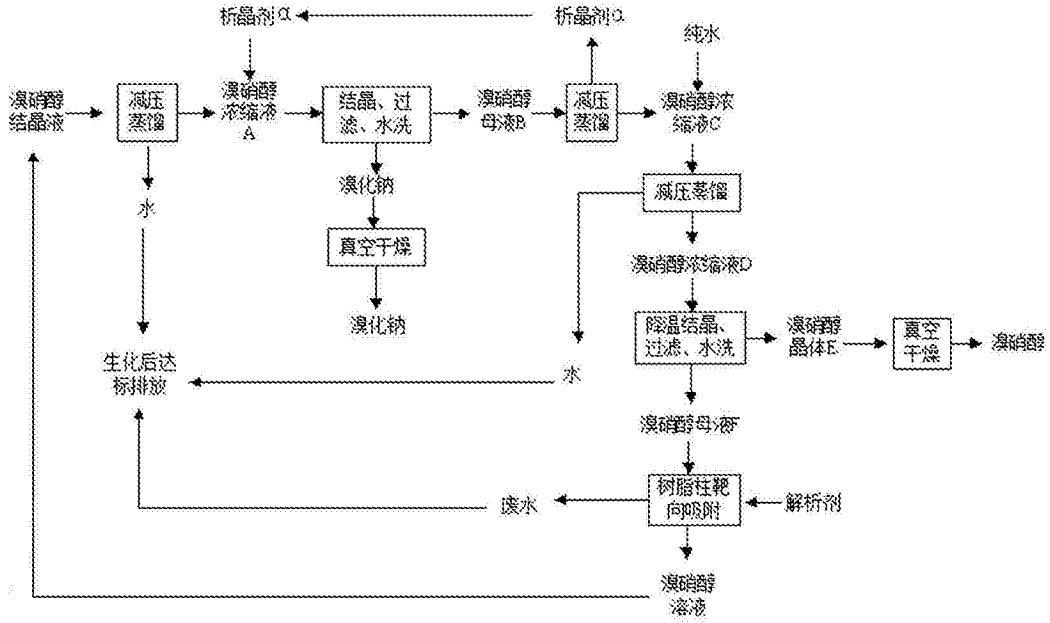


图1