



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113861033 A

(43) 申请公布日 2021. 12. 31

(21) 申请号 202111293558.X

(22) 申请日 2021.11.03

(71) 申请人 江苏海洋大学

地址 222000 江苏省连云港市高新区苍梧路59号

(72) 发明人 徐国想 姜琴 施鹏飞 王苏广
李曹悦 漆乾鹏 高春源

(74) 专利代理机构 北京和联顺知识产权代理有限公司 11621

代理人 黄伟锐

(51) Int. Cl.

C07C 201/08 (2006.01)

C07C 205/06 (2006.01)

C07C 201/16 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

连续低温硝化制备1-硝基萘的工艺

(57) 摘要

本发明公开了连续低温硝化制备1-硝基萘的工艺,主要包含有硝化、预洗、中和、洗涤工序,硝化装置由三台硝化釜、一台废酸萃取釜、两台预洗釜、两台中和釜、两台洗涤釜串联而成,三台所述硝化釜包括1#硝化釜、2#硝化釜和3#硝化釜,两台所述预洗釜包括1#预洗釜和2#预洗釜,两台中和釜包括1#中和釜和2#中和釜,两台所述洗涤釜包括1#洗涤釜和2#洗涤釜。本发明工艺参数稳定,提高并稳定产品的得率和质量,有利于安全生产,易于实现自动化控制。



1. 连续低温硝化制备1-硝基萘的工艺,其特征在于,主要包含有硝化、预洗、中和、洗涤工序,硝化装置由三台硝化釜、一台废酸萃取釜、两台预洗釜、两台中和釜、两台洗涤釜串联而成,三台所述硝化釜包括1#硝化釜、2#硝化釜和3#硝化釜,两台所述预洗釜包括1#预洗釜和2#预洗釜,两台所述中和釜包括1#中和釜和2#中和釜,两台所述洗涤釜包括1#洗涤釜和2#洗涤釜,具体步骤如下:

步骤1:硝化

萘、二氯乙烷从1#硝化釜和萃取釜分别加入各自总量的95%、5%,硫酸、硝酸全部由1#硝化釜加入,硝化液再依次流入2#硝化釜、3#硝化釜,进行三釜串联釜式连续硝化反应,3#硝化釜内硝化液实现连续分离,得废酸和酸性硝化物,下层部分废酸循环回1#硝化釜,用于调节硝化模数,其余废酸进入废酸萃取釜,经萃取、分离,上层酸性硝化物进入1#硝化釜,下层废酸去浓酸,浓缩酸循环套用;

步骤2:预洗

酸性硝化物从3#硝化釜流入1#预洗釜,预洗水由2#预洗釜加入,两台预洗釜之间相互串联,硝化物与预洗废水逆流,预洗废水逐台流到1#预洗釜,再流到萃取釜,回收酸性废水中的硝酸、硫酸,酸性硝化流到2#预洗釜;

步骤3:中和

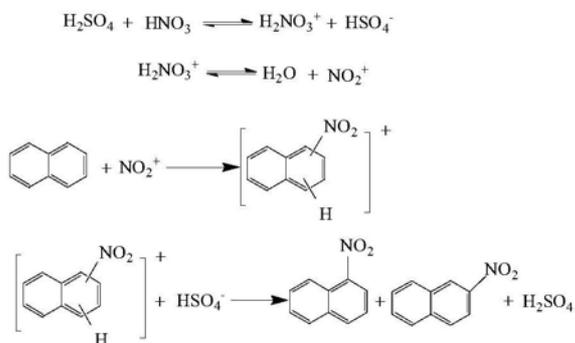
酸性硝化物从2#预洗釜流入1#中和釜,纯碱溶液连同洗涤废水由2#中和釜加入,两台中和釜之间相互串联,硝化物与废水逆流进行中和反应,废水逐台流到1#中和釜,并从1#中和釜流出,硝化物从2#中和釜流出;

步骤4:洗涤

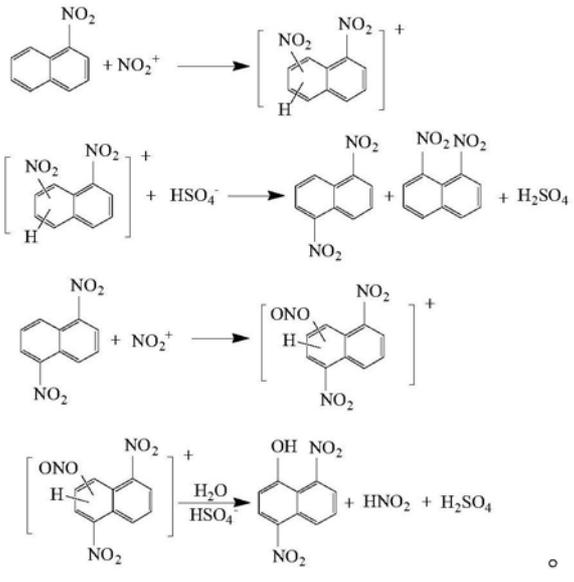
硝化物从2#中和釜流入1#洗涤釜,洗涤水由2#洗涤釜加入,两台洗涤釜之间相互串联,硝化物与洗涤水逆流,进行充分洗涤,废水逐台流到1#洗涤釜,并从1#洗涤釜流至2#中和釜,洗涤合格的硝化物从2#洗涤釜流入硝基萘中转槽。

2. 根据权利要求1所述的连续低温硝化制备1-硝基萘的工艺,其特征在于,所述二氯乙烷为溶剂,所述硝酸和硫酸的混酸为硝化试剂。

3. 根据权利要求1所述的连续低温硝化制备1-硝基萘的工艺,其特征在于,硝化反应机理:首先硝酸与硫酸反应,生成硝酸合氢离子与负硫酸氢根;硝酸合氢离子分解成水与 NO_2^+ 硝酰阳离子; NO_2^+ 硝酰阳离子再与硝基苯反应生成阳离子络合物;而后阳离子络合物分解,得硝化物与氢离子;氢离子与硫酸氢根结合为硫酸;反应式为



同时硝化过程中发生过硝化生成二硝化合物和氧化副反应生成硝基酚,反应式为



o

连续低温硝化制备1-硝基萘的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及化工生产技术领域,尤其涉及连续低温硝化制备1-硝基萘的工艺。

背景技术

[0002] 芳烃硝化是经典的有机合成反应,1-硝基萘的制备即可通过萘的硝化反应来实现,1-硝基萘是合成医药、染料、农药、橡胶防老剂等的重要中间体,在化学工业中有着重要而广泛的应用。

[0003] 1-硝基萘的传统合成方法生产是以萘为原料,经由浓硝酸、浓硫酸组成的混酸硝化制得,同时副产2-硝基萘,1-硝基萘的合成根据生产工艺可分为间歇硝化法和连续硝化法,与间歇硝化法相比,连续硝化法的优点较为明显:①反应温度、投料量、反应物浓度等工艺参数稳定,不随时间的变化而变化,故反应可在较为有利的条件下进行,有利于提高并稳定产品的得率和质量;②工艺条件变化小,工人操作方便,有利于安全生产,且易于实现自动化控制;相对而言,连续逆流硝化法更便于运用自动控制和安全科学的成果,从根本上消除事故形成的主要因素(反应温度、投料量、反应物浓度等不稳定因素);如果生产企业暂时不能达到这样的要求,则可采取两个或两个以上的相对安全措施,形成最佳安全组合体系,取得最大程度的安全生产可能,目前国内连续硝化采用的是无溶剂硝化法,但副产2-硝基萘较多。

[0004] 为此,我们提出来连续低温硝化制备1-硝基萘的工艺解决上述问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决现有技术中工艺参数不稳定,工艺条件变化较大的问题,而提出的连续低温硝化制备1-硝基萘的工艺。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用了如下技术方案:

[0007] 连续低温硝化制备1-硝基萘的工艺,主要包含有硝化、预洗、中和、洗涤工序,硝化装置由三台硝化釜、一台废酸萃取釜、两台预洗釜、两台中和釜、两台洗涤釜串联而成,三台所述硝化釜包括1#硝化釜、2#硝化釜和3#硝化釜,两台所述预洗釜包括1#预洗釜和2#预洗釜,两台所述中和釜包括1#中和釜和2#中和釜,两台所述洗涤釜包括1#洗涤釜和2#洗涤釜,具体步骤如下:

[0008] 步骤1:硝化

[0009] 萘、二氯乙烷从1#硝化釜和萃取釜分别加入各自总量的95%、5%,硫酸、硝酸全部由1#硝化釜加入,硝化液再依次流入2#硝化釜、3#硝化釜,进行三釜串联釜式连续硝化反应,3#硝化釜内硝化液实现连续分离,得废酸和酸性硝化物,下层部分废酸循环回1#硝化釜,用于调节硝化模数,其余废酸进入废酸萃取釜,经萃取、分离,上层酸性硝化物进入1#硝化釜,下层废酸去浓酸,浓缩酸循环套用;

[0010] 步骤2:预洗

[0011] 酸性硝化物从3#硝化釜流入1#预洗釜,预洗水由2#预洗釜加入,两台预洗釜之间

相互串联,硝化物与预洗废水逆流,预洗废水逐台流到1#预洗釜,再流到萃取釜,回收酸性废水中的硝酸、硫酸,酸性硝化流到2#预洗釜;

[0012] 步骤3:中和

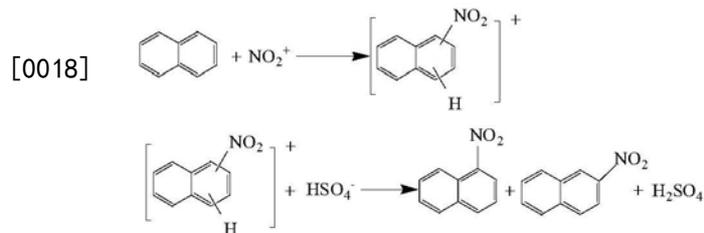
[0013] 酸性硝化物从2#预洗釜流入1#中和釜,纯碱溶液连同洗涤废水由2#中和釜加入,两台中和釜之间相互串联,硝化物与废水逆流进行中和反应,废水逐台流到1#中和釜,并从1#中和釜流出,硝化物从2#中和釜流出;

[0014] 步骤4:洗涤

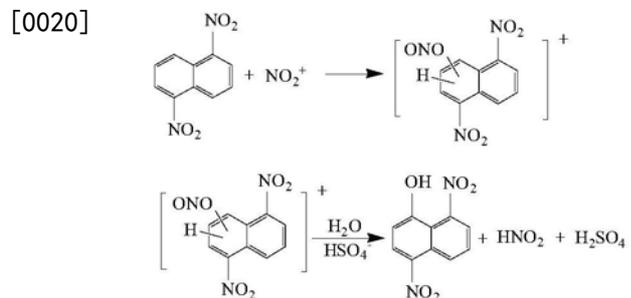
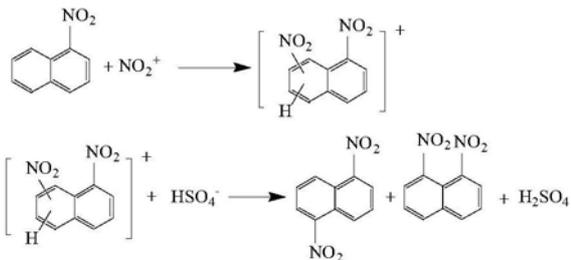
[0015] 硝化物从2#中和釜流入1#洗涤釜,洗涤水由2#洗涤釜加入,两台洗涤釜之间相互串联,硝化物与洗涤水逆流,进行充分洗涤,废水逐台流到1#洗涤釜,并从1#洗涤釜流至2#中和釜,洗涤合格的硝化物从2#洗涤釜流入硝基萘中转槽。

[0016] 优选的,所述二氯乙烷为溶剂,所述硝酸和硫酸的混酸为硝化试剂。

[0017] 优选的,硝化反应机理:首先硝酸与硫酸反应,生成硝酸合氢离子与负硫酸氢根;硝酸合氢离子分解成水与 NO_2^+ 硝酰阳离子; NO_2^+ 硝酰阳离子再与硝基苯反应生成阳离子络合物;而后阳离子络合物分解,得硝化物与氢离子;氢离子与硫酸氢根结合为硫酸;反应式为



[0019] 同时硝化过程中发生过硝化生成二硝化合物和氧化副反应生成硝基酚,反应式为



[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0022] 1、反应温度、投料量、反应物浓度等工艺参数稳定,不随时间的变化而变化,故反应可在较为有利的条件下进行,有利于提高并稳定产品的得率和质量;

[0023] 2、工艺条件变化小,工人操作方便,有利于安全生产,且易于实现自动化控制。

[0024] 本发明工艺参数稳定,提高并稳定产品的得率和质量,有利于安全生产,易于实现自动化控制。

附图说明

[0025] 图1为本发明提出的连续低温硝化制备1-硝基萘的工艺流程图。

具体实施方式

[0026] 下面将结合实施例对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。

[0027] 在本发明的描述中,需要理解的是,术语“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”、“顶”、“底”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。

[0028] 参照图1,连续低温硝化制备1-硝基萘的工艺,主要包含有硝化、预洗、中和、洗涤工序,硝化装置由三台硝化釜、一台废酸萃取釜、两台预洗釜、两台中和釜、两台洗涤釜串联而成,三台硝化釜包括1#硝化釜、2#硝化釜和3#硝化釜,两台预洗釜包括1#预洗釜和2#预洗釜,两台中和釜包括1#中和釜和2#中和釜,两台洗涤釜包括1#洗涤釜和2#洗涤釜,具体步骤如下:

[0029] 步骤1:硝化

[0030] 萘、二氯乙烷从1#硝化釜和萃取釜分别加入各自总量的95%、5%,硫酸、硝酸全部由1#硝化釜加入,硝化液再依次流入2#硝化釜、3#硝化釜,进行三釜串联釜式连续硝化反应,3#硝化釜内硝化液实现连续分离,得废酸和酸性硝化物,下层部分废酸循环回1#硝化釜,用于调节硝化模数,其余废酸进入废酸萃取釜,经萃取、分离,上层酸性硝化物进入1#硝化釜,下层废酸去浓酸,浓缩酸循环套用;

[0031] 步骤2:预洗

[0032] 酸性硝化物从3#硝化釜流入1#预洗釜,预洗水由2#预洗釜加入,两台预洗釜之间相互串联,硝化物与预洗废水逆流,预洗废水逐台流到1#预洗釜,再流到萃取釜,回收酸性废水中的硝酸、硫酸,酸性硝化流到2#预洗釜,需要说明的是,预洗的作用是用水洗去硝化物中的酸与水溶性杂质,减少中和过程中纯碱用量;

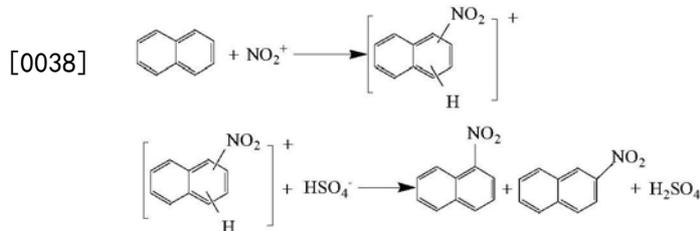
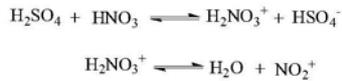
[0033] 步骤3:中和

[0034] 酸性硝化物从2#预洗釜流入1#中和釜,纯碱溶液连同洗涤废水由2#中和釜加入,两台中和釜之间相互串联,硝化物与废水逆流进行中和反应,废水逐台流到1#中和釜,并从1#中和釜流出,硝化物从2#中和釜流出,需要说明的是,中和的目的是中和酸,更主要是将硝基酚与纯碱作用生成硝基酚钠盐,而后溶于水,与硝化物分离;

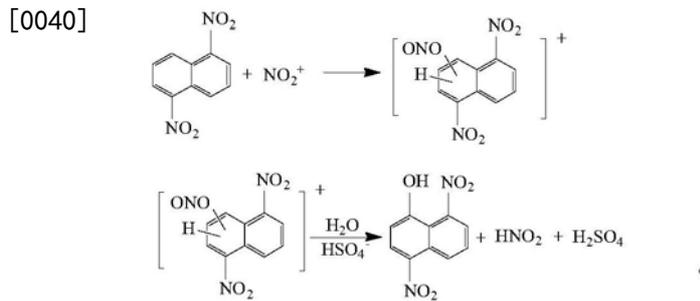
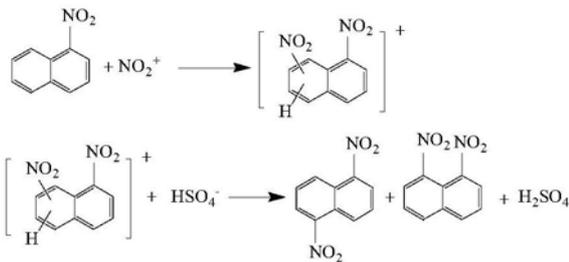
[0035] 步骤4:洗涤

[0036] 硝化物从2#中和釜流入1#洗涤釜,洗涤水由2#洗涤釜加入,两台洗涤釜之间相互串联,硝化物与洗涤水逆流,进行充分洗涤,废水逐台流到1#洗涤釜,并从1#洗涤釜流至2#中和釜,洗涤合格的硝化物从2#洗涤釜流入硝基萘中转槽,需要说明的是,中和后洗涤的目的是洗去硝化物中残留的纯碱、硫酸钠、硝酸钠与硝基酚钠盐等杂质。

[0037] 本发明中,二氯乙烷为溶剂,硝酸和硫酸的混酸为硝化试剂,硝化反应机理:首先硝酸与硫酸反应,生成硝酸合氢离子与负硫酸氢根;硝酸合氢离子分解成水与NO₂⁺硝酰阳离子;NO₂⁺硝酰阳离子再与硝基苯反应生成阳离子络合物;而后阳离子络合物分解,得硝化物与氢离子;氢离子与硫酸氢根结合为硫酸;反应式为



[0039] 同时硝化过程中发生过硝化生成二硝化合物和氧化副反应生成硝基酚,反应式为



[0041] 本发明中,硫酸有效浓度(φ值)对反应的影响:

[0042] 其他条件均不变的条件下,改变硫酸有效浓度(φ值),考察硫酸有效浓度(φ值)对硝化反应的影响,结果见表1

[0043] 表1硫酸有效浓度(φ值)对硝化反应的影响

序号	φ /%	转化率%	收率%	1-硝基萘%	2-硝基萘%	硝基酚%
1	56.0	99.5	95.5	96.61	2.61	0.1280
2	56.5	99.6	96.4	96.42	2.60	0.1145
3	57.0	99.8	97.5	96.65	2.57	0.1073
4	57.5	100	98.4	96.72	2.48	0.0850
5	58.0	100	98.5	96.71	2.61	0.0793
6	58.5	100	98.6	96.62	2.70	0.0790
7	59.0	100	97.7	96.65	2.58	0.0788
8	59.5	100	97.5	96.68	2.60	0.0762

[0045]

9	60.0	100	96.2	96.52	2.72	0.0719
---	------	-----	------	-------	------	--------

[0046] 注： $\phi = \text{废酸中硫酸的质量分数} / (\text{废酸中硫酸的质量分数} + \text{废酸中水的质量分数})$ 。

[0047] 由上表可知，在混酸中，硫酸作为活化剂，它使硝酸离解成 NO_2^+ ，而 NO_2^+ 是最强的活化硝化剂；同时作为一种强脱水剂，硫酸能与硝化反应所生成的水结合为硫酸的水合物，使硝酸不被水稀释，甚至使硝酸不含水，避免硝酸作酸式电离，提高硝酸的利用率。在一定范围内， ϕ 增大，转化率和收率均升高并趋于稳定，继续增大 ϕ 则收率开始下降，原因是 ϕ 增大，导致二硝化副反应发生，但氧化釜反应降低，硝基酚生成量减少，硫酸有效浓度(ϕ)对异构体2-硝基萘生成比例影响不大。因此综合考虑硫酸有效浓度(ϕ)控制在57.5%~58.5%之间较为合适。

[0048] 本发明中，模数对反应的影响：

[0049] 在其他条件均不变的条件下，改变模数，考察模数对硝化反应的影响，结果见表2

[0050] 表2模数对硝化反应的影响

[0051]

序号	模数	转化率%	收率%	1-硝基萘%	2-硝基萘%	硝基酚%
1	0.5	94.6	95.5	96.58	2.58	0.1275
2	1.0	96.2	97.8	96.47	2.62	0.1123
3	1.5	98.5	98.4	96.55	2.53	0.1056
4	2.0	99.9	98.4	96.69	2.64	0.0842
5	2.5	100	98.2	96.70	2.68	0.0786
6	3.0	100	98.3	96.67	2.57	0.0781
7	3.5	100	98.1	96.59	2.62	0.0785
8	4.0	99.8	97.6	96.62	2.65	0.0863
9	4.5	99.7	97.4	96.63	2.59	0.0946

[0052] 由上表可知，硝化反应过程中，模数增大，反应速度加大，氧化副反应减少。由于硝酸在废酸、有机相中的分配系数不同，导致硝酸在两者中的数量差别较大，它在废酸中用于硝化，在硝化物中则用于氧化，硝化釜内废酸增多，有机相则减少。在一定范围内，模数增大，转化率和收率均升高，氧化副反应减少，硝基酚生成量下降，但模数过大，转化率及收率均相应降低，氧化副反应增加，硝基酚生成量上升，设备产能降低。表2数据表明，硝化反应适宜模数为2.5~3.5。

[0053] 本发明中，反应温度对反应的影响：

[0054] 在其他条件均不变的条件下，改变反应温度，考察反应温度对硝化反应的影响，结果见表3

[0055] 表3反应温度对硝化反应的影响

[0056]

序号	温度/°C	转化率/%	收率/%	1-硝基萘/%	2-硝基萘/%	硝基酚/%
1	0	98.2	96.4	96.75	2.38	0.0784
2	5	98.4	97.1	96.72	2.40	0.0796
3	10	99.8	97.9	96.65	2.58	0.0878
4	15	100	98.4	96.69	2.64	0.0895
5	20	100	98.2	96.62	2.68	0.0898
6	25	100	97.6	96.46	2.93	0.0945

7	30	100	96.8	96.31	3.26	0.1035
8	35	100	95.5	95.64	3.85	0.1140
9	40	100	94.7	94.37	4.26	0.1269

[0057] 硝化反应为强放热反应,温度升高会导致反应速度加快,而速度加快又进一步使温度升高,并有二硝基化合物生成,且含量可达质量分数2.5%~3.5%,同时高温易引起燃烧和爆炸,因此硝化过程需注意控制温度。硝化反应速度每提高10℃,反应速度提高2.2倍,而氧化副反应提高4倍,硝基酚生成量相应上升,同时2-硝基萘生成量明显增加。表3中数据表明,硝化反应适宜温度控制在15~20℃。

[0058] 本发明中,废酸中硝酸含量对反应的影响:

[0059] 在其他条件均不变的条件下,改变废酸中硝酸含量,考察废酸中硝酸含量对硝化反应的影响,结果见表4

[0060] 表4废酸中硝酸含量对硝化反应的影响

序号	硝酸含量/%	转化率/%	收率/%	1-硝基萘/%	2-硝基萘/%	硝基酚/%
1	1.15	99.5	96.1	96.42	2.61	0.1523
2	1.25	99.8	97.3	96.51	2.66	0.1442
3	1.35	100	98.6	96.51	2.73	0.1305
4	1.45	100	98.0	96.58	2.61	0.980
5	1.55	100	98.5	96.74	2.58	0.862
6	1.65	100	98.2	96.69	2.59	0.861
7	1.75	100	98.7	96.62	2.64	0.857
8	1.85	100	98.2	96.72	2.63	0.858
9	1.95	100	98.1	96.65	2.61	0.849

[0062] 提高硝酸含量,对硝化反应有利,对氧化副反应有抑制作用。根据反应原理,废酸中硝酸含量升高,硝酰阳离子浓度升高,则氧化副反应速度降低,硝化反应速度升高,如果再提高废酸中硝酸含量,随废酸流失的硝酸就会增多,使硝酸的消耗升高。结合表4中数据,综合考虑认为,硝酸含量控制在1.55%~1.65%较为适宜。

[0063] 本发明中,硝酸比对反应的影响:

[0064] 在其他条件均不变的条件下,改变硝酸比,考察硝酸比对硝化反应的影响,结果见表5

[0065] 表5硝酸比对硝化反应的影响

序号	硝酸比	转化率/%	收率/%	1-硝基萘/%	2-硝基萘/%	硝基酚/%
1	0.90	78.5	83.2	96.35	2.41	0.1424
2	0.95	99.8	97.3	96.47	2.53	0.1352
3	1.00	100	98.2	96.59	2.81	0.1084
4	1.05	100	98.4	96.48	2.69	0.8532
5	1.10	100	98.5	96.68	2.49	0.7528
6	1.15	100	98.2	96.61	2.62	0.9450
7	1.20	100	98.0	96.65	2.59	0.1165
8	1.25	100	97.8	96.60	2.77	0.1336

9	1.30	100	97.5	96.48	2.59	0.1542
---	------	-----	------	-------	------	--------

[0067] 芳香族化合物硝化过程中当硝酸不足理论量时,硝基酚成量多,但当硝酸超过理论量过多时,硝基酚的生成量也随之增加。硝酸不足理论量时,硝基酚的增加是因为在反应后期存在着亚硝酰硫酸。在生成硝基酚的同时,亦生成等摩尔的亚硝酰离子,而当生成的亚硝酰离子很快结合成亚硝酰硫酸时,又促进了硝基酚的生成。但当硝酸超过一定量时,硝基酚又会增加。而此时硝基酚的生成,则是过多的硝酰阳离子发生自位硝化的产物。表5数据表明,硝化反应适宜的硝酸比为1.05~1.10:1。

[0068] 综上所述,以萘、硫酸、硝酸、二氯乙烷为原料,进行低温连续硝化生产1-硝基萘,适宜的工艺条件为:硫酸有效浓度(ϕ 值)为57.5%~58.5%;模数为2.5~3.5;反应温度为15~20℃、废酸中硝酸含量为1.55%~1.65%;硝酸比为1.05~1.10:1。

[0069] 需要说明的是,在本文中,诸如第一和第二等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来,而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。

[0070] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

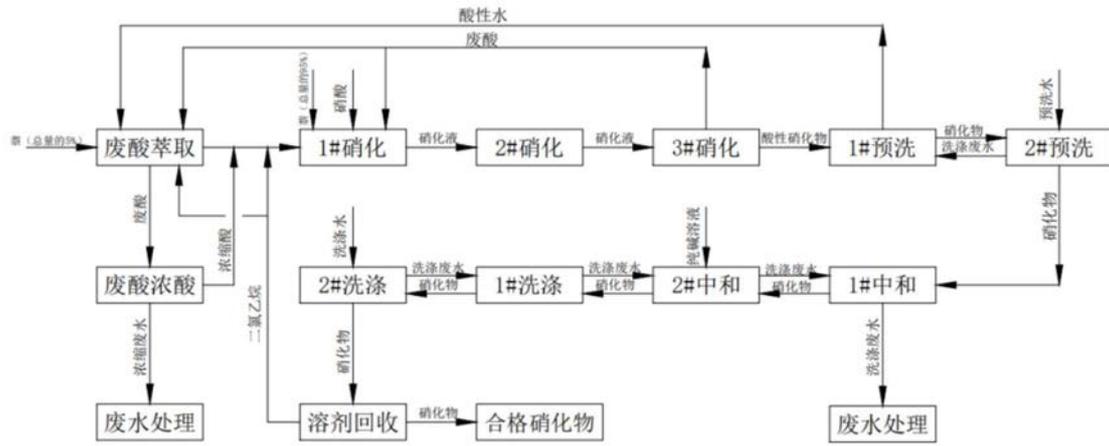


图1