



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106083596 B

(45)授权公告日 2018.06.29

(21)申请号 201610408055.5

(22)申请日 2016.06.12

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106083596 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(73)专利权人 江苏省海洋资源开发研究院(连云港)

地址 222000 江苏省连云港市海州区通灌南路108号

(72)发明人 徐国想 王苏广 于建民 伏广龙 赵跃强 尹福军

(74)专利代理机构 南京理工大学专利中心 32203

代理人 邹伟红

(51)Int.Cl.

C07C 201/08(2006.01)

C07C 205/12(2006.01)

(56)对比文件

CN 1793106 A,2006.06.28,说明书第4页第2段,第6页第3段.

CN 104045563 A,2014.09.17,说明书第1-2页.

CN 104649910 A,2015.05.27,说明书第[0010]-[0015]段.

许小亮等.2,5-二氯硝基苯新生产工艺.《氯碱工业》.2015,第51卷(第8期),19-20,23.

审查员 高虎

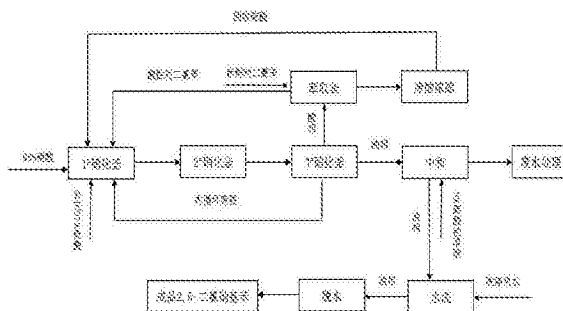
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种连续硝化制备2,5-二氯硝基苯的方法

(57)摘要

本发明公开了一种连续硝化制备2,5-二氯硝基苯的方法,包括以下步骤:采用三级釜式连续化反应,硫酸、硝酸和萃取釜中的对二氯苯同时加入第一级硝化釜中进行硝化反应,硝化液通过各硝化釜自带的提升器依次进入下一级硝化釜中反应,在第三级硝化釜完成反应后,分离油相和酸相,油相经中和、水洗和脱水得到2,5-二氯硝基苯,酸相中的部分废酸内循环回第一级硝化釜,剩余废酸进入萃取釜,经对二氯苯萃取后分离得到酸性对二氯苯和萃取废酸,萃取废酸经浓缩成浓缩硫酸和酸性对二氯苯进入第一级硝化釜中循环套用。本发明采用自动化控制,取消了混酸配制过程,简化了工艺流程,可以实现硝化反应连续化、硝化液分离连续化和废酸萃取连续化。



1. 一种连续硝化制备2,5-二氯硝基苯的方法,其特征在于,具体步骤如下:采用三级釜式连续化反应,硫酸、硝酸和萃取釜中的对二氯苯同时加入第一级硝化釜中进行硝化反应,硝化液通过各硝化釜自带的提升器依次进入下一级硝化釜中反应,控制硝化反应温度为58~68℃,各级硝化釜中反应模数为3~4,硫酸浓度为82~83%,在第三级硝化釜完成反应后,分离油相和酸相,油相经中和、水洗和脱水得到2,5-二氯硝基苯,酸相中的部分废酸内循环回第一级硝化釜,剩余废酸进入萃取釜,经对二氯苯萃取后分离得到酸性对二氯苯和萃取废酸,萃取废酸在真空条件下、釜温控制在290~320℃浓缩成含量 $\geq 97\%$ 的浓缩硫酸,浓缩硫酸和酸性对二氯苯进入第一级硝化釜中循环套用。

2. 根据权利要求1所述的连续硝化制备2,5-二氯硝基苯的方法,其特征在于,所述的第一级硝化釜的温度为58~62℃,第二级硝化釜的温度为65~68℃,第三级硝化釜的温度为65~68℃,萃取釜的温度为68~70℃。

3. 根据权利要求1所述的连续硝化制备2,5-二氯硝基苯的方法,其特征在于,采用质量分数为97%的硫酸和质量分数为98%的硝酸作为原料。

4. 根据权利要求1所述的连续硝化制备2,5-二氯硝基苯的方法,其特征在于,控制硝酸和对二氯苯的摩尔比为1.00~1.05:1,硫酸与硝酸的摩尔比为1.08~1.35:1。

5. 根据权利要求1所述的连续硝化制备2,5-二氯硝基苯的方法,其特征在于,第三级硝化釜完成反应后,分离油相和酸相,酸相中的80%废酸内循环回第一级硝化釜套用,20%废酸进入萃取釜。

6. 根据权利要求1所述的连续硝化制备2,5-二氯硝基苯的方法,其特征在于,所述的油相中和、水洗和脱水的具体方法为:在油相中滴加65~70℃的、质量分数为8%的碳酸钠热水溶液,中和pH至8~9,静置分层,油层加热水洗涤至pH为7~8,蒸馏脱水得2,5-二氯硝基苯。

7. 根据权利要求1所述的连续硝化制备2,5-二氯硝基苯的方法,其特征在于,所述的萃取废酸浓缩的具体方法为:萃取废酸抽真空至-0.090Mpa,升温至290~320℃进行蒸馏,得到含量 $\geq 97\%$ 的浓缩硫酸。

## 一种连续硝化制备2,5-二氯硝基苯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于2,5-二氯硝基苯的合成领域,涉及一种连续硝化制备2,5-二氯硝基苯的方法。

### 背景技术

[0002] 2,5-二氯硝基苯是重要的化工中间体,主要用于生产2,5-二氯苯胺、大红色基GG、红色基3GL、红色基RL和三氯新(2,4,4-三氯-2-羟基二苯醚)等,此外,还可作为氮肥增效剂用以提高水稻产量。

[0003] 目前工业化生产2,5-二氯硝基苯均采用间歇生产工艺,以硫酸作底酸,加入对二氯苯,然后滴加硝酸、硫酸配制的混酸硝化,中和、洗涤、脱水得2,5-二氯硝基苯产品。间歇生产工艺存在生产能力低、劳动强度大、工作环境差、原料消耗高、生产成本低、三废处理量大等系列问题。采用连续化工艺,结合自动化控制手段,可以有效解决上述问题。中国专利申请201310601213.5公开了一种酸套用连续化硝化制备2,5-二氯硝基苯的方法,该方法保留了混酸配制工序,混酸和对二氯苯同时进入三级釜式连续化反应器部分连续化,将硝化反应结束分层后产生的大量废酸全部萃取浓缩,然后套用于下批次的混酸硝化,此方法废酸处理量大,增加了废酸处理成本。此外,传统工艺中,油相酸相界面会出现乳化层,专利CN104649910A虽通过控制硫酸脱水值及反应温度,只产生少量乳化层,但乳化现象并未得到根本控制。

[0004] 因此,需要开发新的工艺,简化2,5-二氯硝基苯制备的连续化工艺,最大程度地减少乳化层的产生,提高原料的利用率,降低废酸处理成本。

### 发明内容

[0005] 针对目前2,5-二氯硝基苯生产工艺没有全部连续化、废酸循环量大、油相酸相界面存在乳化层的问题,本发明提供了一种连续硝化制备2,5-二氯硝基苯的方法,采用连续硝化制备2,5-二氯硝基苯,该方法采用自动化控制,取消了混酸配制过程,简化了工艺流程,可以实现硝化反应连续化、硝化液分离连续化和废酸萃取连续化。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种连续硝化制备2,5-二氯硝基苯的方法,具体步骤如下:采用三级釜式连续化反应,硫酸、硝酸和萃取釜中的对二氯苯同时加入第一级硝化釜中进行硝化反应,硝化液通过各硝化釜自带的提升器依次进入下一级硝化釜中反应,控制硝化反应温度为58~68℃,各级硝化釜中反应模数为3~4,硫酸浓度为82~83%,在第三级硝化釜完成反应后,分离油相和酸相,油相经中和、水洗和脱水得到2,5-二氯硝基苯,酸相中的部分废酸内循环回第一级硝化釜,剩余废酸进入萃取釜,经对二氯苯萃取后分离得到酸性对二氯苯和萃取废酸,萃取废酸在真空条件下、釜温控制在290~320℃浓缩成含量 $\geq 97\%$ 的浓缩硫酸,浓缩硫酸和酸性对二氯苯进入第一级硝化釜中循环套用。

[0008] 本发明中,所述的反应模数是指酸相和油相的体积比。

[0009] 本发明中,采用质量分数为97%的硫酸和质量分数为98%的硝酸作为原料。

[0010] 本发明采用三级釜式连续化反应,控制硝酸和对二氯苯的摩尔比为1.00~1.05:1,硫酸与硝酸的摩尔比为1.08~1.35:1。

[0011] 在本发明的具体实施例中,第三级硝化釜完成反应后,分离油相和酸相,酸相中的80%废酸内循环回第一级硝化釜套用,20%废酸进入萃取釜。

[0012] 在三级釜式连续硝化反应过程中,为了保证反应正常,控制二硝化等副反应以及抑制乳化现象,控制第一级硝化釜的温度为58~62℃,第二级硝化釜的温度为65~68℃,第三级硝化釜的温度为65~68℃,萃取釜的温度为68~70℃。

[0013] 本发明中,油相中和、水洗和脱水的具体方法为:在油相中滴加65~70℃的、质量分数为8%的碳酸钠热水溶液,中和pH至8~9,静置分层,油层加热水洗涤至pH为7~8,蒸馏脱水得2,5-二氯硝基苯。

[0014] 本发明中,萃取废酸浓缩的具体方法为:萃取废酸抽真空至-0.090Mpa,升温至290~320℃进行蒸馏,得到含量≥97%的浓缩硫酸。

[0015] 本发明中的硝化釜均自带提升器,且第三级硝化釜为反应、分离一体机,萃取釜为萃取、分离一体机。

[0016] 与现有技术相比,本发明具有以下显著效果:

[0017] 1、取消配酸装置,硫酸、硝酸同时加入第一级硝化釜,对二氯苯加入萃取釜,优化了工艺流程;

[0018] 2、各级硝化釜均带提升器,具备反应、提升功能,第三级硝化釜和萃取釜还带有分离器,具备自动分离功能,设备结构紧凑,占地面积小;

[0019] 3、第三级硝化釜硝化液分离后的80%的废酸进入第一级硝化釜中循环套用,提高了硝化釜内的反应模数,改善了传质条件,有利于控制二硝化等副反应,消除乳化现象;

[0020] 4、通过控制反应模数、硫酸浓度以及各硝化釜的反应温度,减少二硝化等副反应,并抑制乳化现象的产生,得到的2,5-二氯硝基苯产品质量稳定。

## 附图说明

[0021] 图1为本发明的连续硝化制备2,5-二氯硝基苯的方法的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0022] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详述。

[0023] 实施例1

[0024] 1、生产装置采用3台硝化釜和1台萃取釜组合而成,3台硝化釜全容积分别为2.5m<sup>3</sup>、1.5m<sup>3</sup>、1.5m<sup>3</sup>,有效容积分别为:1.2m<sup>3</sup>、1.1m<sup>3</sup>、1.1m<sup>3</sup>;萃取釜全容积为1.5m<sup>3</sup>,有效容积为1.1m<sup>3</sup>,过程中控制1<sup>#</sup>硝化釜温度58~62℃,2<sup>#</sup>硝化釜温度65~68℃;3<sup>#</sup>硝化釜温度65~68℃;萃取釜温度68~70℃;反应模数3~4,硫酸浓度82~83%。向萃取釜进320L/h对二氯苯,待萃取釜有酸性对二氯苯流入1<sup>#</sup>硝化釜,向1<sup>#</sup>硝化釜投175L/h的97%硫酸,120L/h的98%硝酸,硝化液通过各釜提升器依次提升至下一级硝化釜,最终在3<sup>#</sup>硝化釜内完成反应、分离,得到油相硝化物和废酸,80%废酸回1<sup>#</sup>硝化釜循环套用,20%流至萃取釜。

[0025] 2、中和洗涤:油相硝化物滴加65~70℃8%碳酸钠热水溶液中和PH至8~9,静置分

层,油层加热水洗涤两次PH至7~8,油层蒸馏脱水得2,5-二氯硝基苯,气相色谱分析得到含量 $\geq 99.5\%$ 的2,5-二氯硝基苯成品。

[0026] 3、硝化废酸转至蒸馏釜中,抽真空至 $-0.090\text{Mpa}$ ,升温蒸馏至釜温 $290\sim 320^\circ\text{C}$ 得到含量 $\geq 97\%$ 的浓缩硫酸。

[0027] 4、浓缩酸套用:向萃取釜进 $320\text{L/h}$ 对二氯苯,待萃取釜有酸性对二氯苯流入1<sup>#</sup>硝化釜,向1<sup>#</sup>硝化釜投 $175\text{L/h}$ 浓缩硫酸, $120\text{L/h}$ 98%硝酸,硝化液通过各釜提升器依次提升至下一级硝化釜,最终在3<sup>#</sup>硝化釜内完成反应、分离,得到油相硝化物和废酸,80%废酸回1<sup>#</sup>硝化釜循环套用,20%流至萃取釜,套用5批,结果如表1。

[0028] 表1废酸浓度和反应模数对连续硝化及废酸套用后产品质量的影响

批次	废酸浓度	模数	2,5-二氯硝基苯	二硝	乳化现象
[0029] 0	82.5%	3.2	99.62%	0.02	无
1	82.8%	3.1	99.58%	0.03	无
2	82.1%	3.5	99.72%	0.01	无
[0030] 3	83.5%	3.0	99.65%	0.06	无
4	82.4%	3.6	99.53%	0.05	无
5	82.7%	3.3	99.63%	0.04	无

[0031] 从表1可知,通过控制硝化釜中反应模数在3~4之间,硫酸浓度在82~83%之间,制备得到的2,5-二氯硝基苯含量在99.5%以上,二硝类副产物含量极少,连续硝化反应后不存在乳化现象。

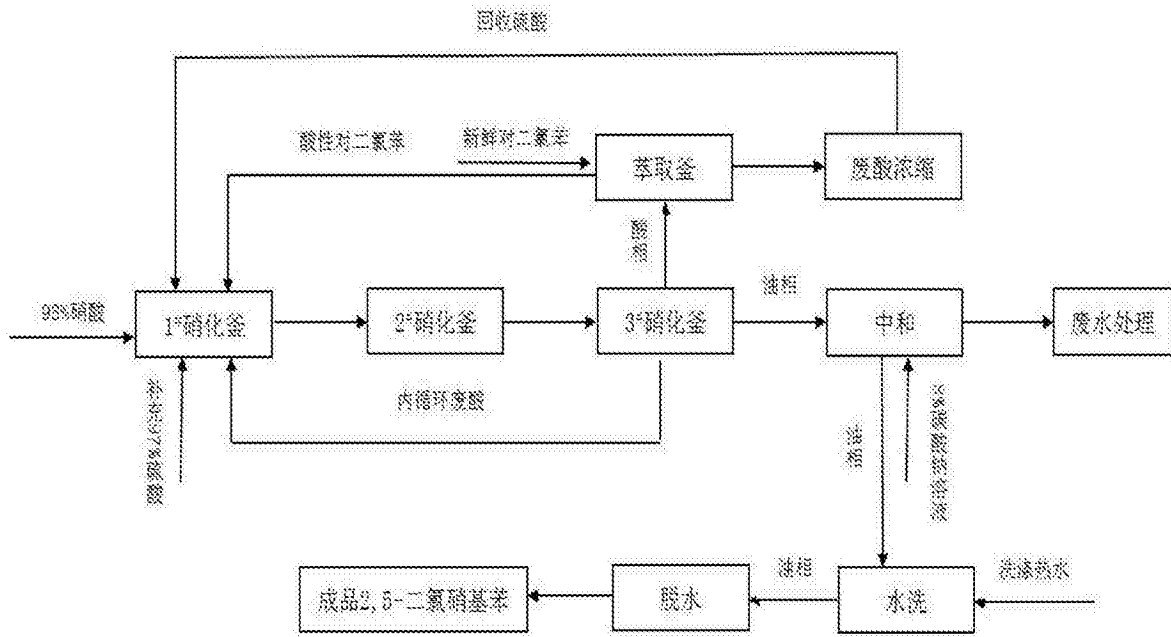


图1