



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103539705 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201310505565. 0

页 .

(22) 申请日 2013. 10. 23

审查员 王一婷

(73) 专利权人 浙江闰土研究院有限公司

地址 312368 浙江省绍兴市上虞市道墟镇称
山下

(72) 发明人 高立江 赵国生 阮海兴

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限
公司 33224

代理人 胡红娟

(51) Int. Cl.

C07C 275/40(2006. 01)

C07C 273/18(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 昭 57-24348 A, 1982. 02. 08, 实施例 1, 说
明书第 4—6 栏 .

CN 13214400 A, 2013. 07. 24, 说明书第 1—5

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种间脲基苯胺盐酸盐的清洁生产工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种间脲基苯胺盐酸盐的清洁生产工艺,包括如下步骤:将间苯二胺溶解在氯化钠盐水反应体系中,加入助剂,控制反应温度为 -5°C -25°C ,然后再加入氰酸钠和盐酸进行反应,反应完全后,经过后处理得到所述的间脲基苯胺盐酸盐;所述的助剂为硝酸或硝酸盐。该生产工艺采用盐水代替纯水作为底水,利用氯化钠的盐析作用,使反应中生成的间脲基苯胺盐酸盐能够及时的析出,防止副产物二脲的生成,得到的间脲基苯胺盐酸盐纯度能达到 98% 以上,收率为 95% 以上,含量为 75%—80%,污水量减少 50%,并且工艺简单、自动化程度高。

1. 一种间脲基苯胺盐酸盐的清洁生产工艺,其特征在于,包括如下步骤:将间苯二胺溶解在氯化钠盐水反应体系中,加入助剂,控制反应温度为 $-5^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$,然后再加入氰酸钠和盐酸进行反应,反应完全后,经过后处理得到所述的间脲基苯胺盐酸盐;

所述的助剂为硝酸或硝酸盐;

氰酸钠通过分段均匀加入,盐酸采用连续滴加的方式加入,反应体系的pH值通过所述的氰酸钠的加入量和盐酸的加入速度进行控制;

所述的氰酸钠和盐酸的加入过程中,通过在线系统控制反应的pH值,氰酸钠的加入量及pH控制如下:

(1)1~3小时内加入总量40~55%的氰酸钠,控制pH为0.8-1.0;

(2)0.5~1.5小时内加入总量15~25%的氰酸钠,控制pH为1.0-1.3;

(3)1~3小时内加入总量15~30%的氰酸钠,控制pH为1.1-1.4;

(4)0.5~1.5内加入总量1~10%的氰酸钠,控制pH为1.2-1.5;

所述的氰酸钠加完后,继续控制pH为1.2-1.5直至反应结束。

2. 根据权利要求1所述的间脲基苯胺盐酸盐的清洁生产工艺,其特征在于,所述的氯化钠盐水的重量百分浓度为5%~25%。

3. 根据权利要求1所述的间脲基苯胺盐酸盐的清洁生产工艺,其特征在于,所述的助剂的用量为所述的间苯二胺质量的0.5%~3%。

4. 根据权利要求1所述的间脲基苯胺盐酸盐的清洁生产工艺,其特征在于,以摩尔量计,所述的间苯二胺:盐酸:氰酸钠为1:2.2~2.5:1.05~1.08。

5. 根据权利要求1所述的间脲基苯胺盐酸盐的清洁生产工艺,其特征在于,所述的后处理包括:升温到 $60^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 溶解后再降温到 $20^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 重结晶,进压滤机压滤,滤饼压干后即产物,滤液收集后套用到下一批,作为下一批反应的底水。

6. 根据权利要求5所述的间脲基苯胺盐酸盐的清洁生产工艺,其特征在于,所述的滤液降温 $0^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 析出副产物杂质,过滤后得到的二次滤液调节浓度后再进行套用。

一种间脲基苯胺盐酸盐的清洁生产工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种染料中间体的生产方法,具体涉及指一种高纯度间脲基苯胺盐酸盐的清洁生产工艺。

背景技术

[0002] 间脲基苯胺盐酸盐,结构如式(I)所示,是一种重要的染料中间体,主要用于活性、酸性染料等精细化工品的生产,以其为原料生产的活性染料 4RFN 金黄是活性染料黄色品种中最大的单色染料。

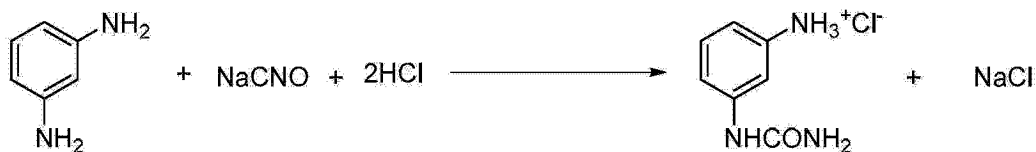
[0003]



(I)。

[0004] 目前间脲基苯胺盐酸盐最常用的合成方法为:以间苯二胺为原料,与盐酸和氰酸钠在水相中反应而成,其反应方程式如下:

[0005]



[0006] 由于反应生成的间脲基苯胺盐酸盐大量溶解在反应体系中,会继续与盐酸和氰酸钠反应生成双脲,故而,一般市售的间脲基苯胺盐酸盐成品纯度只能做到 96%,而且由于反应体系中有一定量间苯二胺尚未反应,母液中间脲基苯胺盐酸盐溶解残留等原因,一般收率只有 88%左右,同时每生产一吨间脲基苯胺盐酸盐约会产生 7 吨左右的高盐高 COD 废水,另外传统方法合成的间脲基苯胺盐酸盐含固量低,含量只有 60%~70%,用于合成染料时,含量检测偏差大,容易造成投料不准确,造成染料质量不稳定。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种间脲基苯胺盐酸盐的清洁生产工艺,该生产工艺收率高、污染小,并且得到的间脲基苯胺盐酸盐的含量和纯度高。

[0008] 一种间脲基苯胺盐酸盐的清洁生产工艺,包括如下步骤:将间苯二胺溶解在氯化钠盐水反应体系中,加入助剂,控制反应温度为 $-5^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$,然后再加入氰酸钠和盐酸进行反应,反应完全后,经过后处理得到所述的间脲基苯胺盐酸盐。

[0009] 本发明中,以氯化钠盐水代替纯水作为底水,使反应生成的间脲基苯胺盐酸盐由于盐析作用从反应体系中析出,从而阻止间脲基苯胺的进一步反应,防止双脲的生成,提高了该生产工艺收率以及间脲基苯胺盐酸盐的纯度。

[0010] 所述的氯化钠盐水的浓度对产品纯度和反应效率有很大影响,氯化钠浓度过低,

盐析作用弱,反应生成的间脲基苯胺盐酸盐难以及时析出,会进一步反应生成二脲;浓度过高,会降低间苯二胺的溶解度,降低反应效率,所述的氯化钠盐水的重量百分浓度为5%~25%,优选为10%~20%,最优选为12%~16%。

[0011] 所述的助剂的作用为提高产物的固含量,所述的助剂为硝酸或硝酸盐,优选为硝酸钠;所述的助剂的用量为间苯二胺质量的0.5%~3%。

[0012] 所述的反应温度优选为0℃~15℃。

[0013] 本发明中,所述的盐酸和氰酸钠用量稍微过量即可,不宜过多,过多会造成原料的浪费和副产物二脲的增多,作为优选,以摩尔量计,所述的间苯二胺:盐酸:氰酸钠为1:2.2~2.5:1.05~1.08。

[0014] 本发明中,所述的氰酸钠通过分段均匀加入,盐酸采用连续滴加的方式加入,反应体系的pH值通过所述的氰酸钠的加入量和盐酸的加入速度进行控制。

[0015] 在加所述的氰酸钠之前,首先加盐酸调节反应体系的pH至0.8以下,所述的氰酸钠通过自动加料装置分段均匀加料。

[0016] 作为进一步的优选,所述的氰酸钠和盐酸的加入过程中,通过在线系统控制反应的pH值(已设定的程序),氰酸钠的分段加入量及pH控制如下:

[0017] (1) 1~3小时内加入总量40~55%的氰酸钠,控制pH为0.8-1.0;

[0018] (2) 0.5~1.5小时内加入总量15~25%的氰酸钠,控制pH为1.0-1.3;

[0019] (3) 1~3小时内加入总量15~30%的氰酸钠,控制pH为1.1-1.4;

[0020] (4) 0.5~1.5小时内加入总量1~10%的氰酸钠,控制pH为1.2-1.5;

[0021] 所述的氰酸钠加完后,继续控制pH为1.2-1.5直至反应结束。采用上述加料方式,可以使反应体系中的氰酸钠的浓度和pH值保持在合适的范围,该范围能够最大限度地降低副产物二脲的生成,从而达到提高产物收率和纯度的目的。

[0022] 作为进一步的优选,加料过程如下:

[0023] 在线系统控制pH=0.8-1.0,通过自动加料装置2小时内均匀加入占总量的50%的氰酸钠;控制在pH=1.0-1.3,1小时内均匀加入占总量的23%的氰酸钠;控制在pH=1.1-1.4,2小时内均匀加入占总量的25%的氰酸钠;控制在pH=1.2-1.5,1小时内均匀加入占总量的2%的氰酸钠;加完后,在pH=1.2-1.5,反应半小时后取样,检测间苯二胺的含量,液相色谱检测间苯二胺 \leq 2.5%为反应终点。

[0024] 所述的后处理包括:升温到60℃~100℃溶解后再降温到20℃~40℃重结晶,进压滤机压滤,滤饼压干后即产物,滤液收集后套用到下一批,作为下一批反应的底水。

[0025] 作为优选,所述的滤液降温0℃~10℃析出副产物杂质,过滤后得到的二次滤液调节浓度后再进行套用。所述的副产物杂质为双脲,将双脲析出后,能够使得滤液直接套用,降低了污水的排放。

[0026] 同现有技术相比,本发明的有益效果体现在:

[0027] (1) 以氯化钠盐水代替纯水作为底水,通过氯化钠的盐析作用使产物及时从反应体系中析出,从而阻止间脲基苯胺的进一步反应,防止双脲的生成,提高了该生产工艺收率至95%以上,使产物的纯度达到98%以上;

[0028] (2) 采用硝酸或者硝酸盐作为助剂,提高了产物的固含量,使固含量达到75%-80%;

[0029] (3) 通过将滤液回收套用, 降低了污水的排放, 使污水量减少了 50%。

具体实施方式

[0030] 实施例 1

[0031] 在反应锅内放纯水 1600L, 开动搅拌。往反应锅中投入工业氯化钠 300kg。密闭设备, 开真空吸入间苯二胺 220kg, 加入硝酸钠 1.1 公斤, 加 30% 盐酸调节 pH 值到 0.8 以下, 待物料全部溶解后, 降温到 0℃ 后, 开启自动加料装置开始加入氰酸钠粉末, 同时开启盐酸自动滴加系统滴加盐酸。在线系统控制 pH=0.8-1.0, 通过自动加料装置 2 小时内加入占总量的 50% 的氰酸钠, 控制在 pH=1.0-1.3, 1 小时内加入占总量的 23% 的氰酸钠, 控制在 pH=1.1-1.4, 2 小时内加入占总量的 25% 的氰酸钠, 控制在 pH=1.2-1.5, 1 小时内加入占总量的 2% 的氰酸钠, 加完后, 在 pH=1.2-1.5 反应半小时后取样, 检测间苯二胺的含量, 液相色谱检测间苯二胺 ≤ 2.5% 为反应终点, 此过程消耗盐酸 570kg, 氰酸钠 142kg。

[0032] 反应结束后, 升温到 100℃ 溶解后再降温至 20℃ -40℃ 重结晶。滤饼压干后, 滤液进行后续套用, 出滤饼为 360kg, 检测滤饼 HPLC 纯度为 98.51%, 滤饼固含量为 74.7%, 收率为 87.45%。

[0033] 实施例 2

[0034] 将实施例 1 的滤液收集后降温 5℃ 析出双脲, 过滤除杂后, 收集盐水为 2800kg, 取其 1500kg 加水 400kg 调节盐水浓度后打入反应锅内, 密闭设备, 开真空吸入间苯二胺 220kg, 加入硝酸钠 6 公斤, 按实施例 1 的方法加入氰酸钠和盐酸, 此过程消耗盐酸 573kg, 氰酸钠 139kg。

[0035] 反应结束后, 升温到 100℃ 溶解后再降温至 20℃ 重结晶。滤饼压干后, 出滤饼为 374kg, 检测滤饼 HPLC 纯度为 98.64%, 滤饼固含量为 80.0%, 收率为 97.36%。

[0036] 实施例 3

[0037] 将实施例 2 的滤液收集后降温 0℃ 析出双脲, 过滤除杂后, 收集盐水为 2800kg, 取其 1400kg 加水 500kg 调节盐水浓度后打入反应锅内密闭设备, 开真空吸入间苯二胺 220kg, 吸入硝酸 3 公斤, 按实施例 1 的方法加入氰酸钠和盐酸, 此过程消耗盐酸 569kg, 氰酸钠 140kg。

[0038] 反应结束后, 升温到 100℃ 溶解后再降温至 40℃ 重结晶。滤饼压干后, 出滤饼为 378kg, 检测滤饼 HPLC 纯度为 98.63%, 滤饼固含量为 77.9%, 收率为 95.78%。

[0039] 对比例 1

[0040] 在反应锅内放纯水 1600L, 开动搅拌。往反应锅吸入间苯二胺 220kg, 加入硝酸钠 1.1 公斤, 加 30% 盐酸调节 pH 值到 0.8 以下, 待物料全部溶解后, 降温到 0℃ 温度后, 开启自动加料装置开始加入氰酸钠粉末, 同时开启盐酸自动滴加系统滴加盐酸。在线系统控制 pH=0.8-1.0, 通过自动加料装置 2 小时内加入占总量的 50% 的氰酸钠, 控制在 pH=1.0-1.3, 1 小时内加入占总量的 23% 的氰酸钠, 控制在 pH=1.1-1.4, 2 小时内加入占总量的 25% 的氰酸钠, 控制在 pH=1.2-1.5, 1 小时内加入占总量的 2% 的氰酸钠, 加完后, 在 pH=1.2-1.5 反应半小时后取样, 此过程消耗盐酸 570kg, 氰酸钠 142kg。检测滤饼 HPLC 纯度为 63.3%, 二脲 HPLC 纯度为 35.9%。

[0041] 对比例 2

[0042] 按实施例 1 的方法,不加硝酸钠合成间脲盐酸盐,检测滤饼 HPLC 纯度为 98.42%,滤饼固含量为 60.1%,收率为 86.35%。

[0043] 对比例 3

[0044] 在反应锅内放纯水 1600L,开动搅拌。往反应锅吸入间苯二胺 220kg,加入硝酸钠 1.1 公斤,加 30% 盐酸调节 pH 值到 0.8 以下,待物料全部溶解后,降温到 0℃ 温度后,开启自动加料装置开始加入氰酸钠粉末,同时开启盐酸自动滴加系统滴加盐酸。在线系统始终控制 pH=0.8-1.0,加完例 1 相当量的氰酸钠,取样检测间苯二胺含量为 6.47%,检测滤饼 HPLC 纯度为 99.31%,滤饼固含量为 75.1%,收率为 76.23%。

[0045] 对比例 4

[0046] 在反应锅内放纯水 1600L,开动搅拌。往反应锅吸入间苯二胺 220kg,加入硝酸钠 1.1 公斤,加 30% 盐酸调节 pH 值到 1.2-1.5,待物料全部溶解后,降温到 0℃ 温度后,开启自动加料装置开始加入氰酸钠粉末,同时开启盐酸自动滴加系统滴加盐酸。在线系统始终控制 pH=1.2-1.5,加完实施例 1 相当量的氰酸钠,取样检测间苯二胺含量为 0.5%,检测滤饼 HPLC 纯度为 92.02%,滤饼固含量为 70.0%,收率为 90.1%。

[0047] 上述实施例和对比例中的纯度指的是 HPLC 纯度,产品通过 HPLC 与市购的标准品的 HPLC 的保留时间完全一致,含量采用国家标准 GB/T25807-2010 中的方法进行测定。