

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101607917 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200910033551. 7

CN 1631873 A, 2005. 06. 29, 说明书第 1 页第 1 段至第 4 页第 1 段.

(22) 申请日 2009. 06. 23

DD 226872 A1, 1985. 09. 04, 说明书第 1 页第 1 段至第 11 页第 3 段.

(73) 专利权人 泰兴市扬子医药化工有限公司

地址 225400 江苏省泰兴市经济开发区新港南路 16 号

王纪康等. 水相和醇相中催化加氢还原制备氨基酚类化合物的研究. 《广西化工》. 1998, 第 27 卷 (第 2 期), 1-4.

(72) 发明人 周照明 任文忠 季雪峰 陈小平

审查员 张建英

(74) 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任公司 32218

代理人 徐冬涛

(51) Int. Cl.

C07C 215/76(2006. 01)

C07C 213/02(2006. 01)

B01J 23/755(2006. 01)

B01J 21/02(2006. 01)

(56) 对比文件

RO 79141 A, 1982. 08. 30, 说明书第 1 栏第 1 行至第 4 栏第 50 行.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

高品质对氨基苯酚的生产方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高品质对氨基苯酚的生产方法,将对硝基苯酚钠溶解于体积浓度为 35~65%的醇类水溶液中,配成含对硝基苯酚钠 15~30%的溶液,再加入 Ni-Al 催化剂,置换氮气后通入氢气并维持氢气压力在 1.5~2.0MPa 下在 70~90℃进行间隙式氢化反应,反应结束反应溶液经过超滤、盐酸酸化、脱色、低温结晶、抗氧化精制、分离以及干燥,得到高品质对氨基苯酚;其中所述的醇类水溶液为乙醇水溶液或丁醇水溶液。本方法流程短,生产能力大,综合成本低,产品收率高,自动化程度高,劳动强度低,氢化母液及精制母液循环套用,废水产生量低,无废渣产生,具有显著的经济效益和社会效益。

CN 101607917 B

1. 一种高品质对氨基苯酚的生产方法,其特征在于将对硝基苯酚钠溶解于体积浓度为 35 ~ 65% 的醇类水溶液中,配成含对硝基苯酚钠 15 ~ 30% 的溶液,再加入 Ni-Al 催化剂,置换氮气后通入氢气并维持氢气压力在 1.5 ~ 2.0MPa 下在 70 ~ 90°C 进行间隙式氢化反应,反应结束反应溶液经过超滤、盐酸酸化、脱色、低温结晶、抗氧化精制、分离以及干燥,得到高品质对氨基苯酚;其中所述的醇类水溶液为乙醇水溶液或丁醇水溶液;所述的盐酸酸化、脱色、低温结晶和抗氧化精制步骤在氮气保护下进行。

2. 根据权利要求 1 所述的生产方法,其特征在于所述的醇类水溶液为丁醇水溶液。

3. 根据权利要求 1 所述的生产方法,其特征在于所述的 Ni-Al 催化剂的用量为对硝基苯酚钠质量的 1 ~ 10%。

4. 根据权利要求 1 所述的生产方法,其特征在于间隙式氢化反应温度为 70 ~ 80°C。

5. 根据权利要求 1 或 4 所述的生产方法,其特征在于间隙式氢化反应在氢化釜中间歇式进行。

6. 根据权利要求 1 所述的生产方法,其特征在于所述的盐酸酸化步骤为采用盐酸将超滤后的反应液的 pH 值调至 6 ~ 8。

7. 根据权利要求 1 所述的生产方法,其特征在于所述的低温结晶步骤在 -20 ~ -25°C 下进行。

8. 根据权利要求 1 所述的生产方法,其特征在于所述的抗氧化精制步骤为将结晶后的对氨基苯酚在质量浓度为 10 ~ 20% 的焦亚硫酸钠水溶液中进行浸泡。

高品质对氨基苯酚的生产方法

技术领域

[0001] 本发明属于精细化工领域,具体涉及一种对氨基苯酚的生产方法。

背景技术

[0002] 对氨基苯酚(PAP)是一种用途广泛的重要有机原料和中间体,主要在医药工业中用以制造扑热息痛、安妥明等药品;也用于染料工业,制造偶氮染料、硫化染料、酸性染料和毛皮染料,可以做为照像用的2,4-二氨基苯酚、N-(4-羟苯基甘氨酸)的原料,也可以作抗氧剂4-羟基二苯胺和4-(2-辛氨基酚)的原料,在橡胶工业中可作防老剂。

[0003] 国内外在该领域的研究比较活跃。关于还原生产PAP的方法有以下几种:

[0004] (1)、对硝基苯酚铁粉还原法:该工艺采用对硝基氯化苯和烧碱为原料,在水解釜中加热至155~160℃,使其自然升温到168℃后保温反应3-4h,保温时压力控制在0.8~0.88MPa之间,温度在166~170℃之间,不得超过175℃,保温结束后放压至0.3~0.4MPa,将料压入酸化锅中。水解反应生成的对硝基苯酚钠压入酸化锅后,开冷却水待温度降至80℃左右时,加入盐酸调节PH值至2左右,冷却至28~32℃放料,固体物料经铁粉还原即得对氨基苯酚。在该工艺简单,规模较大,三废污染严重,属国家产业政策中淘汰项目。

[0005] (2)、对硝基苯酚催化加氢法:该工艺采用对硝基氯化苯和烧碱为原料,具有与铁粉还原法中一致的水解酸化工艺,其还原工艺采用间隙加氢,以雷尼镍为催化剂,水为溶剂,将对硝基苯酚投入加氢还原釜中后,在90-100℃还原成对氨基苯酚水溶液,趁热过滤催化剂,滤液经过冷却结晶后,离心烘干,得对氨基苯酚成品。该工艺需要贵金属催化剂和纯氢,设备投资高,而且运行能耗很高。而且该工艺产生的氨基废水呈碱性,PH值在9-10之间,原水COD大于20000mg/l,对污水处理设施冲击大,环保很难处理。

[0006] (3)、硝基苯电化学合成法:该工艺是将硝基苯在电极上先还原成亚硝基苯,再到苯胺后催化重排得对氨基苯酚,副产苯胺及偶氮,电极采用铜或者蒙乃尔合金或者铜及汞极化。此方法技术要求很高、生产控制比较严格,电力消耗较高,不适合电力紧张的地方使用,在较发达的国家和地区较多采用;

[0007] (4)、硝基苯催化加氢法:该工艺采用硝基苯为原料,催化剂采用铂、钯,载体为活性炭或者三氧化二铝,反应温度为80-90℃,反应介质为10-20%的稀硫酸溶液,反应收率80%左右。硝基苯在酸性介质中还原生成苯基羟胺,在催化剂作用下重排生成对氨基苯酚,副产苯胺。此法收率可达80%,原料成本低、污染小、产品纯度高,是目前国外70年代发展起来的新技术,已在美国、日本、西欧各国工业化,我国也有几个厂家已采用此法。因产品中带有苯胺能够致癌,抑制了它在医药中的发展;

[0008] (5)、对硝基苯酚钠连续加氢法:该工艺是将固含量在6-15%的对硝基苯酚钠水溶液进入加氢塔内连续加氢还原反应,后经过酸化反应及从酸化液中收集出对氨基苯酚。此方法用到Ni-C做催化剂,反应温度控制在60-100℃,压力控制在1.5-3.0MPa,该工艺采用水作溶剂,生产的对氨基苯酚在水中的溶解度低,很容易饱和,一旦温度下降极易析出,导致系统不畅,故产品品质不高,尤其是含量及外观不能达标;而且也不能确保安全生产。

发明内容

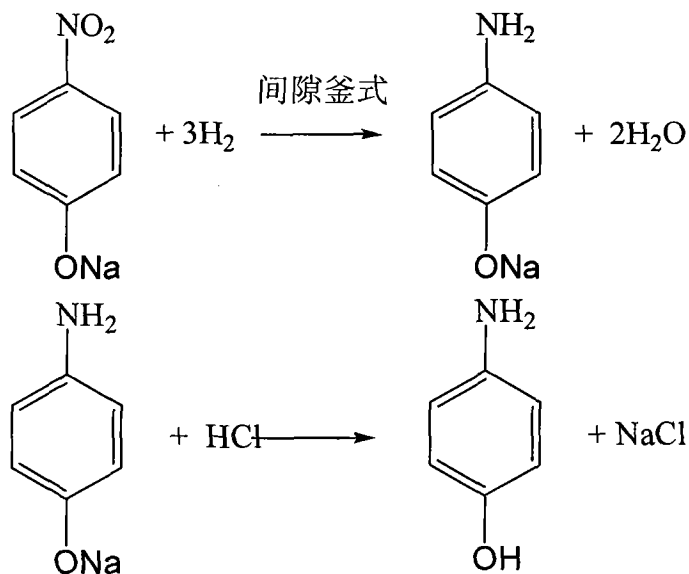
[0009] 本发明的目的针对现有对氨基苯酚的几种生产方法所存在的种种不足,提供一种间隙式清洁工艺,流程短,生产能力大,劳动强度低,收率高、设备投资少、综合成本低、有利于环境保护和节约资源的对氨基苯酚生产方法。

[0010] 本发明的目的可以通过以下措施达到:

[0011] 一种高品质对氨基苯酚的生产方法,将对硝基苯酚钠溶解于体积浓度为 35 ~ 65% 的醇类水溶液中,配成含对硝基苯酚钠 15 ~ 30% 的溶液,再加入 Ni-Al 催化剂,置换氮气后通入氢气并维持氢气压力在 1.5 ~ 2.0MPa 下在 70 ~ 90℃ 进行间隙式氢化反应,反应结束反应溶液经过超滤、盐酸酸化、脱色、低温结晶、抗氧化精制、分离以及干燥,得到高品质对氨基苯酚;其中所述的醇类水溶液为乙醇水溶液或丁醇水溶液,优选为丁醇水溶液。

[0012] 本方法的反应方程式如下:

[0013]



[0014] 本发明间隙式氢化反应在氢化釜中间歇式进行,氢化釜需先经过氮气置换合格后再通氢气反应,可以间隙的通入 1.5-2.0MPa 的氢气,并维持氢气压力在 1.5-2.0MPa 之间,间隙式氢化反应温度优选为 70 ~ 80℃。本发明采用 Ni-Al 催化剂,其用量为对硝基苯酚钠质量的 1 ~ 10%。

[0015] 反应后的料液经超滤后进入经氮气保护的酸化、脱色、结晶釜中,进行剩余的单元操作,即盐酸酸化、脱色、低温结晶和抗氧化精制步骤在氮气保护下进行。其中产生的母液循环套用,去配置下批氢化反应液。

[0016] 酸化步骤是通过适量盐酸将对氨基苯酚钠转化成对氨基苯酚,其中 PH 值控制在 6-8 左右,经活性炭脱色过滤后到结晶釜进行冷却结晶,如冷却至 -20 ~ -25℃ 结晶,然后进行固液分离,母液循环套用。

[0017] 因对氨基苯酚在空气中极易氧化,固料必须迅速转移至抗氧化精制工序。精制工序中使用的抗氧化剂为焦亚硫酸钠,焦亚硫酸钠配成 10-20% 的水溶液。将对氨基苯酚浸泡于焦亚硫酸钠水溶液中,搅拌一段时间,进行固液分离,母液循环套用,固料再经烘干、成品去包装。关于抗氧化剂的选择,我们一开始选择了亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫代硫酸钠等,但是保

存时间都没有焦亚硫酸钠长,而且允许范围内的同样量的抗氧化剂含量对下游产品的影响最小。

[0018] 本发明的方法可以得到高品质的对氨基苯酚,其中对于高品质的概念,一般是指含量在 98.5%以上,而更为详细的指标如表 1 所示。

[0019] 表 1 高品质对氨基苯酚的标准

[0020]

含量%	水分	Fe 盐	抗氧化剂
≥ 98.5	≤ 0.5%	≤ 1PPm	≤ 0.5%
透光率%	外观色泽	灰份	熔点
≥ 99.5	味精状、白色	≤ 1.5%	186-189℃

[0021] 本发明的有益效果:

[0022] 本发明公开了高品质对氨基苯酚新的生产方法,将对硝基苯酚钠在 35-65%的丁醇水溶液中配制成对硝基苯酚钠含量为 15-30%左右的溶液后进行间隙釜式加氢还原反应生产对氨基苯酚钠,对氨基苯酚钠再经酸化反应得到对氨基苯酚。

[0023] 利用本发明生产出的高品质对氨基苯酚具有以下优点:

[0024] (1)、本发明生产的高品质对氨基苯酚收率由现在的 92%提高到 98%以上,而且缩短了工艺流程。

[0025] (2)、本发明由于实现了间隙釜式加氢还原,所以流程简洁,设备投资省,利用率高,过程无物料排放、外溢及泄漏,最大限度的降低了物料消耗,减少了跑冒滴漏,而且氢化母液及精制母液循环套用,极大的减少了污水产生量,保护了环境。对硝基苯酚钠间隙反应与连续反应相比,能够方便、准确的判断氢化反应的终点,转化效率高、产品纯度高。

[0026] (3)、通过对新老工艺的比较,发现新工艺的原料成本较老工艺(老工艺是指铁粉还原工艺)下降了 1500 元/吨左右,废水排放量由原来的 20 吨废水/吨产品降低为 6.5 吨废水/吨产品,而且产生的废水经过大孔径树脂吸附后,易于生化、好氧,废水处理运行质态优于其他工艺,更主要的是新方法较之于铁粉还原减少了大量废渣铁泥的产生,实现了清洁生产,能为减排工作做出很大的贡献。

[0027] (4)、本发明与连续对硝基苯酚钠氢化还原相比,采用一定比列的丁醇水溶液,从而带来了良好的效果,如缩短反应时间,明显增加产能;可能是使对硝基苯酚钠的溶解度增加,增加了反应液的浓度,从反应动力学的角度增加了正向反应的推动力。本方法中各阶段反应温度均在低温下反应,没有副反应,不产生副产品,品质得到了保证。产品含量在 98.5%以上,透光率 99.5%以上,产品收率大于 98.0%。

[0028] 具体实施方式

[0029] 实施例 1

[0030] 将 6500ml 的丁醇体积含量为 35%的水溶液加入到 10000ml 带搅拌的氢化反应釜中,再向其中加入 3300g 对硝基苯酚钠(纯度 ≥ 70.0%),然后再向其中加入 150 克 Ni-Al 催化剂,加料完毕,进行氮气置换,氮气置换合格,开启搅拌并升温,同时通入 1.5 ~ 2.0MPa 的氢气,温度控制在 70℃进行氢化反应。经高效液相色谱检测,当对硝基苯酚钠的峰值几乎消失时,说明氢化还原反应已经结束,停止供氢,沉降一段时间后,进行超滤,滤液进入酸化釜内,加盐酸进行酸化反应,至 pH6 ~ 8 酸化结束加活性炭脱色,再经精密过滤后压入结晶釜内冷却至 -20℃结晶,待对氨基苯酚完全析出后,进行固液分离,母液回收套用,固料浸泡

于质量含量为 15% 的焦亚硫酸钠水溶液中, 搅拌一段时间进行精制 (其中酸化至精制的步骤需在氮气保护下进行), 固液分离、去真空干燥, 得到固料 1560.34g, 含量 98.50%, 熔点 187℃ (指标在 186 ~ 189℃), 收率 98%。其他指标也达到表 1 的标准。

[0031] 实施例 2

[0032] 将氢化反应温度调整至 80℃, 其他同实施例 1, 得到固料 1558.76g, 含量 98.60%, 熔点 187℃, 收率 98%。其他指标也达到表 1 的标准。

[0033] 实施列 3

[0034] 将氢化反应温度调整至 90℃, 其他同实施例 1, 得到固料 1555.60g, 含量 98.80%, 熔点 188℃, 收率 98%。其他指标也达到表 1 的标准。

[0035] 实施例 4

[0036] 将丁醇水溶液的含量调整至 45%, 氢化温度控制在 70℃, 其他同实施例 1, 得到固料 1559.55g, 含量 98.55%, 熔点 187℃, 收率 98%。其他指标也达到表 1 的标准。

[0037] 实施例 5

[0038] 将丁醇水溶液的含量调整至 55%, 氢化温度控制在 70℃, 其他同实施例 1, 得到固料 1559.07g, 含量 98.58%, 熔点 188℃, 收率 98%。其他指标也达到表 1 的标准。

[0039] 实施例 6

[0040] 将丁醇水溶液的含量调整至 65%, 氢化温度控制在 70℃, 其他同实施例 1, 得到固料 1559.23g, 含量 98.57%, 熔点 186℃, 收率 98%。其他指标也达到表 1 的标准。

[0041] 实施例 7

[0042] 将对硝基苯酚钠调整至 2800g, 在溶液中占 25% 的含量, 氢化温度控制在 80℃, 其他同实施例 1, 得到固料 1346.62g, 含量 98.54%, 熔点 186℃, 收率 98%。其他指标也达到表 1 的标准。

[0043] 实施例 8

[0044] 将对硝基苯酚钠调整至 2300g, 在溶液中占 20% 的含量, 氢化温度控制在 80℃, 其他同实施例 1, 得到固料 1076.97g, 含量 98.57%, 熔点 187℃, 收率 98%。其他指标也达到表 1 的标准。

[0045] 实施例 9

[0046] 将对硝基苯酚钠调整至 1700g, 在溶液中占 15% 的含量, 氢化温度控制在 80℃, 得到固料 806.99g, 含量 98.66%, 熔点 187℃, 收率 98%。其他指标也达到表 1 的标准。

[0047] 对比例 1: 连续加氢法和间隙加氢法的对比

[0048] ①、连续加氢法是将对硝基苯酚钠溶解于水中, 将溶液连续通过管式反应器进行氢化反应, 管式反应器中填有 Ni-C 催化剂。在水中, 对硝基苯酚钠的溶液度较小, 反应液浓度低, 产量收到了限制; 同时物料经过管式反应器后, 原料不能完全转化, 仍然有部分原料残余在产品中, 整个反应转化率低, 产品纯度受到影响; 另外经过管式反应器后产出的对氨基苯酚色泽棕黄, 透光率偏低; 而且收率偏低, 远远低于间隙釜式法, 成本明显偏高。

[0049] ②、间隙釜式法是将对硝基苯酚钠溶解于丁醇中, 加入到氢化反应釜中, 釜中加有 Ni-Al 催化剂。其产能明显优于连续加氢法; 物料在氢化釜内能够完全反应, 经高效液相色谱检测合格后才进入下道工序, 产品中无原料残余, 整个反应转化率高, 产品纯度较高; 产品的外观类似于味精状, 色泽白, 透光率均大于 99.0%; 而且收率达到 98.0%, 远远高于

连续加氢法,成本较之于连续法有明显的优势。

[0050] ③、相应参数的对比列表

[0051]

加氢方式	溶剂	催化剂	反应过程	含量	熔点	透光率	色泽
连续	水	Ni-C	不能充分反应、残余原料多	< 95%	184℃	< 99%	棕黄
间隙	丁醇	Ni-AL	能充分反应、无残余原料	≥ 98%	≥ 184℃	≥ 99%	白色

[0052] 对比例 2 :采用乙醇代替丁醇

[0053] 操作同实施例 1,投料量及先后顺序均不改变,只是将丁醇改为乙醇,氢化温度仍然控制在 80℃,得到固料 1512.00g,含量 97.5%,熔点 184℃(纯品 186℃),收率 94%。

[0054] 与实施例 1 相比,无论质量和收率都比丁醇做溶剂差。尤其是收率,相差接近 4 个百分点,成本明显升高。

[0055] 对比例 3 :采用丙醇代替丁醇

[0056] 操作同实施例 1,投料量及先后顺序均不改变,只是将丁醇改为丙醇,氢化温度仍然控制在 80℃,得到固料 1412.00g,含量 92.5%,熔点 181℃(纯品 186℃),收率 83.28%。

[0057] 与实施例 1 相比,无论质量和收率都比乙醇和丁醇做溶剂差。尤其是收率,相差接近 15 个百分点,成本明显升高,含量也明显下降。

[0058] 对比例 4 :采用戊醇代替丁醇

[0059] 操作同实施例 1,投料量及先后顺序均不改变,只是将丁醇改为戊醇,氢化温度仍然控制在 80℃,得到固料 1003.28g,含量 79.5%,熔点 176℃,收率 50.85%。

[0060] 与实施例 1 相比,无论质量和收率都比乙醇和丁醇做溶剂差。尤其是收率,相差接近 40 个百分点,成本明显升高,含量也明显下降。