



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102936214 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 09

(21) 申请号 201110233570. 1

1-6.

(22) 申请日 2011. 08. 15

US 4111979 A, 1978. 09. 05, 全文.

(73) 专利权人 中国中化股份有限公司

CN 1911907 A, 2007. 02. 14, 全文.

地址 100031 北京市西城区复兴门内大街
28 号

CN 101367753 A, 2009. 02. 18, 全文.

专利权人 沈阳化工研究院有限公司

US 4325889 A, 1982. 04. 20, 全文.

(72) 发明人 马瑛 王玉灿 孟明扬 徐飒英
杨文东 高嘉新 刘东 李春梅
蒲爱军 马文静 欧云川

孙永辉. 新工艺合成 H 酸. 《中国优秀博士学位论文全文数据库(硕士) 工程科技 I
辑》. 2002, 第 5-15 页.

审查员 张旋

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限
公司 21002

代理人 周秀梅 何薇

(51) Int. Cl.

C07C 309/50 (2006. 01)

C07C 303/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101717355 A, 2009. 11. 25, 权利要求 1.

CN 101780994 A, 2010. 07. 21, 权利要求

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种清洁制备 H 酸的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种清洁制备 H 酸的方法：以精萘为原料，浓硫酸磺化制备 2,7- 萘二磺酸，分离出其中的副产 2,6- 萘二磺酸后，2,7- 萘二磺酸于磺化母液中直接进行硝化反应制备 1,8- 二硝基 -3,6- 萘二磺酸；硝化母液回用于萘磺化反应步骤；加氢还原制备的 1,8- 二氨基 -3,6- 萘二磺酸经酸性水解制备 H 酸。反应中硝化母液和水解母液循环套用，采用萃取工艺处理多次循环后的母液以去除其中累积的杂质。本发明的方法大大降低了 H 酸生产过程中所产生的废水，较现有工艺降低 80% 以上，同时可以提高产品质量和收率。

1. 一种清洁制备 H 酸的方法：以精萘为原料，浓硫酸磺化制备 2,7- 萘二磺酸，分离出其中的副产 2,6- 萘二磺酸后，2,7- 萘二磺酸于磺化母液中直接进行硝化反应制备 1,8- 二硝基 -3,6- 萘二磺酸；硝化母液回用于萘磺化反应步骤；加氢还原制备的 1,8- 二氨基 -3,6- 萘二磺酸经酸性水解制备 H 酸（1- 氨基 -8- 萘酚 -3,6- 二磺酸）；反应中硝化母液和水解母液循环套用，采用叔胺类物质作萃取剂，与稀释剂、添加剂混合后，萃取处理多次循环后的母液以去除其中累积的杂质；

所述的萃取剂选自三庚基叔胺、三辛基叔胺、三壬基叔胺或三癸基叔胺；

所述的稀释剂为轻油、煤油或二甲苯；

所述的添加剂为正庚醇、正辛醇或正壬醇。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于包括如下操作步骤：

1) 磺化

将精萘与浓硫酸加热进行磺化反应，生成 2,7- 萘二磺酸及 2,6- 萘二磺酸，将 2,6- 萘二磺酸从反应液中分离出来，磺化母液用于后步硝化反应；

2) 硝化

磺化母液浓缩并补加浓硫酸调整酸浓度后，向其中滴入 97 ~ 99% 硝酸进行硝化反应，制备 1,8- 二硝基 -3,6- 萘二磺酸，分离出 1,8- 二硝基 -3,6- 萘二磺酸，硝化母液用于磺化反应；

3) 转位及磺化

2,6- 萘二磺酸与硫酸加热进行转位反应，再与前步硝化母液混合，补加精萘和硫酸，继续进行磺化反应，生成 2,7- 萘二磺酸；

4) 加氢还原

将 1,8- 二硝基 -3,6- 萘二磺酸水溶液中和，加入 Pd/C 催化剂，催化加氢制备 1,8- 二氨基 -3,6- 萘二磺酸；

5) 水解

将 1,8- 二氨基 -3,6- 萘二磺酸水溶液与浓硫酸加热进行水解反应，制备 H 酸（1- 氨基 -8- 萘酚 -3,6- 二磺酸），反应结束后降至室温，过滤得到 H 酸，水解母液经浓缩后直接套用于下次水解反应；

6) 母液处理

硝化反应母液循环套用五次、水解母液循环套用十次后，采用叔胺类物质作为萃取剂，与稀释剂、添加剂混合后，萃取酸性母液以去除多次循环套用的母液中累积的杂质；

所述的萃取剂选自三庚基叔胺、三辛基叔胺、三壬基叔胺或三癸基叔胺；

所述的稀释剂为轻油、煤油或二甲苯；

所述的添加剂为正庚醇、正辛醇或正壬醇。

3. 按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于：

磺化反应中精萘与浓硫酸的摩尔比为 1:3.5 ~ 6.0，搅拌升温至 155 ~ 200 °C，保温反应 5 ~ 7 小时，生成 2,7- 萘二磺酸及副产 2,6- 萘二磺酸；反应结束后，反应液降温至 40 ~ 60 °C，加水稀释并保温 0 ~ 2 小时，水加入量为反应液重量的 10 ~ 20%；过滤分离固体 2,6- 萘二磺酸，2,7- 萘二磺酸于滤液中送至硝化反应釜。

4. 按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于：

硝化反应中首先浓缩稀释的磺化母液至硫酸浓度为 88~95%，补加浓硫酸调整 2,7-萘二磺酸与硫酸的质量比为 1:1.7~5.1，控制反应温度 0~70℃，将硝酸于 1~2 小时内缓缓滴入磺化母液中，硝酸加入量为 2,7-萘二磺酸的 2.2~3.5 摩尔倍数，滴加完毕保温反应 1~2 小时，得到 1,8-二硝基-3,6-萘二磺酸；硝化反应结束后，加水稀释反应液至硫酸浓度为 50~65%，升温至 80~120℃，鼓泡吹脱剩余少量硝酸后，降温至 15~30℃，过滤分离得到固体 1,8-二硝基-3,6-萘二磺酸，硝化母液回用于磺化反应。

5. 按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于：

转位及磺化反应中首先向磺化反应的副产 2,6-萘二磺酸中加入浓度为 74~82% 硫酸进行转位反应，硫酸的加入量为 2,6-萘二磺酸重量的 0.4~0.6 倍，升温至 120~130℃，保温反应 0.5~2 小时，继续升温至 155~210℃ 反应 7~10 小时后；转位反应结束后物料降温至 110℃，加入前步硝化母液，再补加精萘和浓硫酸，精萘和浓硫酸的补加量分别为首次磺化反应投料量的 30% 和 5%；减压浓缩升温至 145℃，继续升温至 155~200℃ 反应 5~7 小时，制备 2,7-萘二磺酸；反应结束后，反应液降温至 40~60℃，加水稀释并保温 0~2 小时，水加入量为反应液重量的 10~20%；过滤分离固体 2,6-萘二磺酸，2,7-萘二磺酸于滤液中送至硝化反应釜。

6. 按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于：

加氢还原反应中先将 1,8-二硝基-3,6-萘二磺酸溶于水中，硝基物质量分数占溶液总重的 5~20%，采用 0.5~10% 的 Pd/C 作为催化剂，催化剂加入量为 1,8-二硝基-3,6-萘二磺酸重量的 1~8%，反应温度 40~130℃，反应压力 1.0~2.5MPa，反应时间 1~4.5 小时，催化加氢制备 1,8-二氨基-3,6-萘二磺酸；反应结束后滤出催化剂回收套用，1,8-二氨基-3,6-萘二磺酸于加氢还原液中。

7. 按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于：

水解反应中将加氢还原液常压浓缩至釜温为 102~106℃，加入硫酸，硫酸加入量为 1,8-二氨基-3,6-萘二磺酸的 3.5~5 倍重量，1,8-二氨基-3,6-萘二磺酸水解反应温度 105~135℃，反应时间 12~20 小时；反应结束后降至室温，抽滤，得产品 H 酸；滤液于真空度 -0.09MPa 下减压浓缩至硫酸浓度 50% 以上，套用于下批水解反应中。

8. 按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于：

采用萃取工艺处理循环套用五次的硝化母液和循环套用十次的水解母液，去除其中累积的杂质；所述的萃取工艺中，油相体系包括萃取剂、稀释剂、添加剂三种试剂；适宜的萃取操作条件为：油相体系加入待处理的母液中，于 15~45℃ 搅拌萃取 0.25~2 小时，静置 0.5~4 小时，分离有机相和水相；有机相经 5~30% 浓度的 NaOH 水溶液反萃取处理后，重复用于下批萃取操作；水相为处理好的母液、循环套用。

9. 按照权利要求 8 所述的方法，其特征在于：

处理硝化反应母液的油相体系的配比为，萃取剂、稀释剂、添加剂的体积比为 1:2~6:0.05~0.2，油相体系与反应母液的体积比为 1:2~8。

10. 按照权利要求 8 所述的方法，其特征在于：

处理水解母液的油相体系的配比为，萃取剂、稀释剂、添加剂的体积比为 1:1.5~5:0.05~0.2，油相体系与水解母液的体积比为 1:2~6。

一种清洁制备 H 酸的方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机合成领域，具体涉及一种清洁制备 H 酸的方法。

背景技术

[0002] H 酸 (1- 氨基 -8- 萘酚 -3,6- 二磺酸) 是萘系中最为重要的有机中间体，主要用于生产活性染料、直接染料、酸性染料和变色酸等产品，并广泛应用于印染、纺织、棉织品和化工等行业。1984 年日本首先提出了双胺法制备 H 酸的合成工艺：精萘二磺化制得的 2,7- 萘二磺酸，经混酸硝化生成 1,8- 二硝基 -3,6- 萘二磺酸，然后采用铁粉还原得到 1,8- 二氨基 -3,6- 萘二磺酸，最后经水解制备 H 酸。该工艺与传统老工艺相比虽然在产品质量和收率等方面取得了很大进步，但仍存在铁泥和酸性废水量大的环境问题。JP56077254 公开了一种 2,7- 萘二磺酸的制备及母液套用工艺，使磺化母液得以循环利用，从而降低了磺化反应步骤产生的废酸量。但随着母液套用次数的增加，杂质不断积累，产品 2,7- 萘二磺酸质量下降，不利于后续反应的进行。之后 CN101717355A 公开的一种制备 H 酸合成工艺中使用加氢工艺替代铁粉还原，但对于硝化母液及磺化和酸性水解所产生的酸性母液仍未提供合适的利用或处理方法，废酸问题依然存在。一直以来，H 酸生产工艺中废水排放量大成为行业中亟待解决的难题。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种清洁制备 H 酸的方法，以解决现有技术中 H 酸生产过程中废水排放量大的问题。为了实现上述目的，本发明采用双胺法、按照以下技术方案制备 H 酸：以精萘为原料，浓硫酸磺化制备 2,7- 萘二磺酸，分离出其中的副产 2,6- 萘二磺酸后，2,7- 萘二磺酸于磺化母液中直接进行硝化反应制备 1,8- 二硝基 -3,6- 萘二磺酸；硝化母液回用于磺化反应步骤；加氢还原制备的 1,8- 二氨基 -3,6- 萘二磺酸经酸性水解制备 H 酸 (1- 氨基 -8- 萘酚 -3,6- 二磺酸)。反应中硝化母液和水解母液循环套用，采用萃取工艺处理多次循环后的母液以去除其中累积的杂质。本发明的方法大大降低了 H 酸生产过程中所产生的废水（较现有工艺降低 80% 以上），同时可以提高产品质量和收率，从而实现了本发明的目的。

[0004] 本发明具体的操作如下：

[0005] 1) 磺化

[0006] 将精萘与浓硫酸 (98%，下同) 加热进行磺化反应，生成 2,7- 萘二磺酸及 2,6- 萘二磺酸，将 2,6- 萘二磺酸从反应液中分离出来，磺化母液用于后步硝化反应；

[0007] 2) 硝化

[0008] 磺化母液浓缩并补加浓硫酸调整酸浓度后，向其中滴入 97 ~ 99% 硝酸进行硝化反应，制备 1,8- 二硝基 -3,6- 萘二磺酸，分离出 1,8- 二硝基 -3,6- 萘二磺酸，硝化母液用于磺化反应；

[0009] 3) 转位及磺化

[0010] 2,6-萘二磺酸与硫酸加热进行转位反应,再与前步硝化母液混合,补加精萘和硫酸,继续进行磺化反应,生成2,7-萘二磺酸;

[0011] 4) 加氢还原

[0012] 将1,8-二硝基-3,6-萘二磺酸水溶液中和,加入Pd/C催化剂,催化加氢制备1,8-二氨基-3,6-萘二磺酸;

[0013] 5) 水解

[0014] 将1,8-二氨基-3,6-萘二磺酸水溶液与浓硫酸加热进行水解反应,制备H酸(1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸),反应结束后降至室温,过滤得到H酸,水解母液经浓缩后直接套用于下次水解反应;

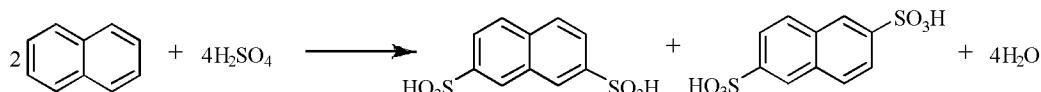
[0015] 6) 母液处理

[0016] 硝化反应母液循环套用五次、水解母液循环套用十次后,采用叔胺类物质作为萃取剂去除多次循环套用的母液中累积的杂质。

[0017] 本发明优选的操作条件为:

[0018] 1) 磺化

[0019]

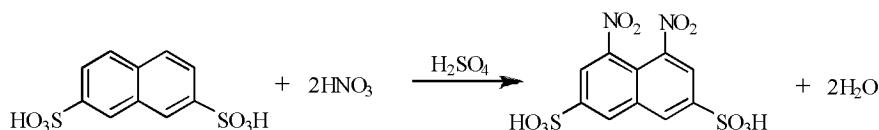


[0020] 精萘与浓硫酸的摩尔比为1:3.5~6.0,搅拌升温至155~200℃,保温反应5~7小时,生成2,7-萘二磺酸及副产2,6-萘二磺酸,液相色谱检测至精萘反应完全。

[0021] 磺化反应结束后,反应液降温至40~60℃,加水稀释并保温0~2小时,水加入量为反应液重量的10~20%,过滤分离固体2,6-萘二磺酸,2,7-萘二磺酸于滤液中(稀释的磺化母液)送至硝化反应釜。

[0022] 2) 硝化

[0023]

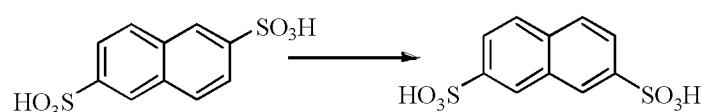


[0024] 浓缩稀释的磺化母液至硫酸浓度为88~95%,补加浓硫酸调整2,7-萘二磺酸与硫酸的质量比为1:1.7~5.1,控制反应温度0~70℃,将硝酸于1~2小时内缓缓滴入磺化母液中,硝酸加入量为2,7-萘二磺酸的2.2~3.5摩尔倍数,滴加完毕保温反应1~2小时,得到1,8-二硝基-3,6-萘二磺酸,液相色谱检测2,7-萘二磺酸反应完全即为终点。

[0025] 硝化反应结束后,加水稀释反应液至硫酸浓度为50~65%,升温至80~120℃,鼓泡吹脱剩余少量硝酸后,降温至15~30℃,过滤分离得到固体1,8-二硝基-3,6-萘二磺酸,硝化母液回用于磺化反应。

[0026] 3) 转位及磺化

[0027]



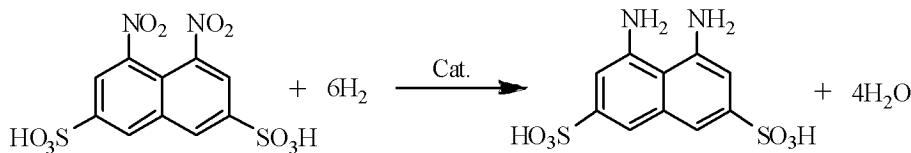
[0028] 磺化反应的副产2,6-萘二磺酸中加入浓度为74~82%硫酸进行转位反应,硫酸

的加入量为 2,6-萘二磺酸重量的 0.4~0.6 倍,升温至 120~130℃,保温反应 0.5~2 小时,继续升温至 155~210℃,反应 7~10 小时,液相色谱跟踪检测约 35% 的 2,6-萘二磺酸转位成 2,7-萘二磺酸达到反应终点。转位反应结束后,物料降温至 110℃,加入前步硝化母液,再补加精萘和浓硫酸,精萘和浓硫酸的补加量分别为首次磺化反应投料量的 30% 和 5%。真空度 -0.09MPa 减压浓缩升温至 145℃,继续升温于 155~200℃ 反应 5~7 小时,制备 2,7-萘二磺酸,其中副产 2,6-萘二磺酸的分离方法同上。稀释的磺化母液套用于硝化反应。

[0029] 按照以上操作条件,磺化反应总收率大于 90%,生成的 2,6-萘二磺酸可以经转位反应生成 2,7-萘二磺酸。

[0030] 4) 加氢还原

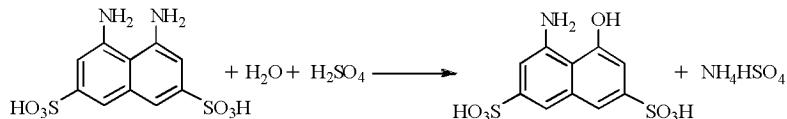
[0031]



[0032] 1,8-二硝基-3,6-萘二磺酸溶于水中,硝基物质量分数占溶液总重的 5~20%,采用 0.5~10% 的 Pd/C 作为催化剂,催化剂加入量为 1,8-二硝基-3,6-萘二磺酸重量的 1~8%,反应温度 40~130℃,反应压力 1.0~2.5MPa,反应时间 1~4.5 小时,催化加氢制备 1,8-二氨基-3,6-萘二磺酸。反应结束后滤出催化剂直接套用于下次催化加氢反应,得到 1,8-二氨基-3,6-萘二磺酸于加氢还原液中。

[0033] 5) 水解

[0034]



[0035] 加氢还原液常压浓缩至釜温为 102~106℃,加入硫酸,硫酸加入量为 1,8-二氨基-3,6-萘二磺酸的 3.5~5 倍重量,1,8-二氨基-3,6-萘二磺酸水解反应温度 105~135℃,反应时间 12~20 小时,液相色谱跟踪检测反应终点为原料 1,8-二氨基-3,6-萘二磺酸小于 2%。反应结束后降至室温,抽滤,得产品 H 酸 (1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸)。滤液(即水解母液)于真空度 -0.09MPa 下减压浓缩至硫酸浓度 50% 以上,套用于下批水解反应中。

[0036] 水解反应加入硫酸的浓度与加氢还原液的浓度(以还原液浓缩时的釜温表征)有关。当还原液浓度较低、例如釜温 102℃ 时,应加入 98% 的浓硫酸;当还原液浓度较高、例如釜温接近 106℃ 时,加入浓度 50% 及以上的硫酸即可。因此,当使用水解母液循环套用时,可很方便地调节加氢还原液和水解母液的浓缩浓度,同时补加少量浓硫酸,即可保证水解反应顺利进行。

[0037] 6) 母液处理

[0038] 采用萃取工艺处理循环套用五次的硝化母液和循环套用十次的水解母液,去除其中累积的杂质。萃取工艺中,油相体系包括萃取剂、稀释剂及添加剂三种试剂。萃取剂为三烷基叔胺,选自三庚基叔胺、三辛基叔胺、三壬基叔胺或三癸基叔胺;稀释剂为轻油、煤油或

二甲苯;添加剂选自正庚醇、正辛醇或正壬醇。适宜的萃取操作条件为:油相体系加入待处理的母液中,于15~45℃搅拌萃取0.25~2小时,静置0.5~4小时,分离有机相和水相。有机相经5~30%浓度的NaOH水溶液反萃取处理后,重复用于下批萃取操作;水相即为处理好的母液,循环套用。

[0039] 处理硝化反应母液的油相体系的配比为,萃取剂、稀释剂、添加剂的体积比为1:2~6:0.05~0.2,油相体系与反应母液的体积比为1:2~8。

[0040] 处理水解母液的油相体系的配比为,萃取剂、稀释剂、添加剂的体积比为1:1.5~5:0.05~0.2,油相体系与水解母液的体积比为1:2~6。

[0041] 采用以上处理方法可以有效去除酸性母液中的杂质:硝化母液COD_{Cr}值可由约50000mg/L降至约3000mg/L,水解母液COD_{Cr}值由约20000mg/L降至约2500mg/L,萃取处理后的酸液达到继续套用的要求,同时大大降低了生产过程中废酸液的产生和排放,废酸排放量较现有工艺降低80%以上,解决了H酸生产过程中三废量大并且难以治理的问题。同时,本方法解决了母液因多次套用而使得反应体系中杂质积累,如果继续套用会导致产品颜色变深、物料粘稠、产品含量和质量降低无法达到后续工艺对该中间体的质量要求等问题。

[0042] 因此,本发明从工艺路线上解决了H酸三废量大并难以治理等问题,同时杜绝了产生W酸及T酸等副产物的可能性,提高了产品纯度;硝化、水解反应母液循环套用提高了硫酸在反应中的利用率。本发明提供的清洁制备H酸的方法,在反应母液循环套用的基础上,采用萃取技术处理循环母液,实现了酸性母液循环利用,使H酸生产过程中进一步减少了废酸的排放,较现有工艺的废酸排放量降低80%以上。本发明提供的方法更为绿色环保,更适合应用于大规模工业化生产。

具体实施方式

[0043] 通过以下实施例,对本发明作进一步具体说明。但是本发明绝非仅限于此。

[0044] 实施例

[0045] 第一步:磺化

[0046] 将480公斤浓硫酸加入到500立升反应釜中,搅拌下加入128公斤精萘,缓缓升温至177~181℃,保温反应5小时,然后缓缓降温至50℃,控制反应液温度为50~60℃,将109立升水缓缓滴入反应液中,稀释磺化反应液,并于60℃保温搅拌1小时,过滤分离2,6-萘二磺酸,液相色谱分析(面积归一法,下同)产品含量90.17%,折百重95.6公斤。

[0047] 第二步:硝化

[0048] 于真空度-0.09MPa减压浓缩上述磺化反应步骤的滤液至硫酸浓度为93%,补加348公斤浓硫酸,然后升温至35℃,缓缓滴入85公斤98%硝酸,控制反应温度35~45℃,滴加时间约为1.5小时,滴加完毕于45℃保温反应1小时,然后将料液转入800立升反应釜中,搅拌并缓缓滴入255立升水,于115~120℃鼓泡吹脱3小时,降温至25℃,过滤得到1,8-二硝基-3,6-萘二磺酸,产品含量98.13%,折百重194.6公斤,收率90.61%。硝化母液用于下步转位及磺化反应。

[0049] 第三步:转位及磺化

[0050] 将36.8公斤75%的硫酸加入到200立升反应釜中,搅拌下加入折百重61.3公斤

的 2,6- 萍二磺酸, 升温至 120 ~ 125℃ 保温反应 2 小时, 继续升温至 188 ~ 192℃ 保温反应 8 小时, 然后降温至 110℃, 将料转入装有前步硝化母液 428 公斤 (已升温至 110℃) 的 500 立升反应釜混合后, 补加 38.4 公斤精萘和 24 公斤浓硫酸, 真空度 -0.09MPa 浓缩升温至 145℃, 继续升温于 177 ~ 181℃ 反应 5 小时, 进行磺化反应。然后于 3 小时内缓慢降温至 50℃, 控制反应液温度为 50 ~ 60℃, 将 109 立升水缓缓滴入反应液中, 稀释磺化反应液, 于 60℃ 保温搅拌 1 小时, 过滤分离得到 2,6- 萍二磺酸, 液相色谱分析产品含量 88.59%, 磺化母液继续套用于硝化反应。

[0051] 第四步 : 加氢还原

[0052] 将折百重 23.8 公斤的 1,8- 二硝基 -3,6- 萍二磺酸溶于 270 立升水中, 加入 12 公斤氢氧化钠调至中性, 与 2% 的 Pd/C0.5 公斤一同加入 500 立升高压釜。封闭高压釜, 先后用氮气、氢气置换釜内气体各四次, 此时釜内氢气压力为 0.5MPa。在高速搅拌下升温至 70 ~ 80℃、通入氢气并保持釜内氢气压力为 1.4 ~ 1.6MPa, 反应 2.5 小时还原反应结束。室温下经过滤器压出加氢还原液, 得到 1,8- 二氨基 -3,6- 萍二磺酸二钠盐的水溶液 302.7 公斤, 液相色谱分析产品含量 98.36%, 收率 95.33%。催化剂直接套用于下次催化加氢反应。

[0053] 第五步 : 水解

[0054] 将 605.4 公斤加氢还原液常压蒸水浓缩至 103℃, 缓缓滴入 203.5 公斤浓硫酸, 反应温度 130 ~ 135℃, 反应时间 15 小时, 1,8- 二氨基 -3,6- 萍二磺酸与硫酸进行水解反应, 制备 H 酸 (1- 氨基 -8- 萍酚 -3,6- 二磺酸)。反应结束后降至室温, 过滤得到折百重 36.9 公斤的 H 酸产品, 液相色谱分析产品含量 98.43%, 收率 90.51%。

[0055] 水解母液循环套用 : 真空度 -0.09MPa 浓缩水解母液至硫酸浓度为 85%, 加氢还原液常压蒸水浓缩至 104℃, 操作条件同上, 并补加 13 公斤浓硫酸进行水解反应, 得到折百重 37.1 公斤的 H 酸产品, 液相色谱分析产品含量 98.07%, 收率 90.98%。

[0056] 第六步 : 母液处理

[0057] 将 8 立升三庚基叔胺与 36 立升轻油、1.3 立升正壬醇混合后加入循环套用五次后的 270 公斤 (185 立升) 硝化反应母液中 ($COD_{cr} = 48300mg/L$), 于 25 ~ 30℃ 经搅拌使有机相和水相充分混合 1 小时, 静置 2.5 小时使两相充分分离, 放出水相 ($COD_{cr} = 2900mg/L$), 水相浓缩后, 直接套用于磺化反应; 有机相加入 15 立升 30% 的 NaOH 水溶液进行反萃取处理, 分离出有机相用于下次萃取反应。

[0058] 将 6 立升三癸基叔胺、30 立升二甲苯与 1 立升正辛醇的混合萃取相加入 240 公斤 (180 立升) 水解母液中 ($COD_{cr} = 22100mg/L$), 于 25 ~ 30℃ 经搅拌使有机相和水相充分混合 0.5 小时, 静置 1.5 小时使两相充分分离, 放出水相 ($COD_{cr} = 2600mg/L$), 水相浓缩后, 直接套用于水解反应; 有机相加入 10 立升 30% 的 NaOH 水溶液进行反萃取处理, 分离出有机相用于下次萃取反应。

[0059] 母液萃取处理后的套用 :

[0060] 1) 硝化母液萃取处理后的套用

[0061] 将 36.8 公斤 75% 的硫酸加入到 200 立升反应釜中, 搅拌下加入折百重 61.3 公斤的 2,6- 萍二磺酸, 升温至 120 ~ 125℃ 保温反应 2 小时, 继续升温至 188 ~ 192℃ 保温反应 8 小时, 然后降温至 110℃, 将料转入装有 110℃ 的经萃取处理的硝化母液 403 公斤的 500 立升反应釜混合后, 补加 38.4 公斤精萘和 29 公斤硫酸, 真空度 -0.09MPa 浓缩升温至 145℃,

继续升温于 177 ~ 181℃ 反应 5 小时, 进行磺化反应。然后缓缓降温至 50℃, 控制反应液温度为 50 ~ 60℃, 将 109 立升水缓缓滴入反应液中, 稀释磺化反应液, 于 60℃ 保温搅拌 1 小时, 过滤分离得到 2,6-萘二磺酸, 液相色谱分析产品含量 89.01%, 磺化母液继续套用于后步硝化反应直至套用五次后再次进行萃取处理。

[0062] 2) 水解母液萃取处理后的套用

[0063] 222 公斤经萃取处理并于真空度 -0.09MPa 下浓缩至硫酸浓度为 90% 的水解母液, 加入到常压蒸水浓缩至 104℃ 的加氢还原液中, 并补加 18 公斤浓硫酸进行水解反应, 反应温度 130 ~ 135℃, 反应时间 15 小时, 进行水解反应制备 H 酸。反应结束后降至室温, 过滤得到折百重 37.0 公斤的 H 酸产品, 液相色谱分析产品含量 98.29%, 收率 90.69%。水解母液继续套用十次后再次进行萃取处理。