(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105461571 A
(43)申请公布日 2016.04.06

(21)申请号 201510578026.9
(22)申请日 2015.09.11
(66)本国优先权数据
201410848706.3 2014.12.29 CN
(71)申请人 浙江龙盛集团股份有限公司
地址 312368 浙江省绍兴市上虞市道墟镇
申请人 上虞市金冠化工有限公司
(72)发明人 余青结 曾银城 祝培明 陆军 李世华 张桂香 周俊锋 倪松涛
(74)专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公司 33201
代理人 黄美娟 俞慧
(51)Int.Cl.
*C07C 211/52*(2006.01)
*C07C 209/74*(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种连续化合成2,6-二氯对硝基苯胺的清洁工艺

(57)摘要

一种连续化合成2,6-二氯对硝基苯胺的清洁工艺，所述工艺为：采用多级串联的反应釜，连续地将对硝基苯胺、盐酸以及氯气投加至一级反应釜中，搅拌下进行氯化反应，上一级反应釜内的物料通过泵一部分进入自身反应釜内循环，一部分进入下一级反应釜内继续氯化反应，上一级反应釜产生的尾气进入到下一级反应釜内继续氯化反应，末级反应釜内的物料通过泵一部分进入自身反应釜内循环，经检测反应完全后，一部分连续出料过滤，所得的滤饼即为2,6-二氯对硝基苯胺产品，过滤所得母液进入母液回收槽，向母液回收槽中的母液鼓空气，鼓出来的氯化氢尾气回用，母液鼓空气到一定酸度时打入到母液储槽中，母液储槽中的母液替代盐酸循环套用。

CN 105461571 A

1.一种连续化合成2,6-二氯对硝基苯胺的清洁工艺,所述工艺为:采用多级串联的反应釜,按照对硝基苯胺、盐酸、氯气的进料摩尔比为1:(9～15):(1.8～2.0)的配比,连续地将对硝基苯胺、盐酸以及氯气投加至一级反应釜中,搅拌下进行氯化反应,上一级反应釜内的物料通过泵一部分进入自身反应釜内循环,一部分进入下一级反应釜内继续氯化反应,上一级反应釜产生的尾气进入到下一级反应釜内继续氯化反应,控制各级反应釜的氯化反应温度在5℃～65℃,末级反应釜内的物料通过泵一部分进入自身反应釜内循环,经检测反应完全后,一部分连续出料过滤,所得的滤饼即为2,6-二氯对硝基苯胺产品,过滤所得母液进入母液回收槽,向母液回收槽中的母液鼓空气,鼓出来的氯化氢尾气回用,母液鼓空气到一定酸度时打入到母液储槽中,母液储槽中的母液替代盐酸循环套用。

2.一种连续化合成2,6-二氯对硝基苯胺的清洁工艺,所述工艺为:采用多级串联的反应釜,按照对硝基苯胺、盐酸、氯气的进料摩尔比为1:(9～15):(1.8～2.0)的配比,连续地将对硝基苯胺、盐酸以及氯气投加至一级反应釜中,搅拌下进行氯化反应,上一级反应釜内的物料通过泵一部分进入自身反应釜内循环,一部分进入下一级反应釜内继续氯化反应,上一级反应釜产生的尾气进入到下一级反应釜内继续氯化反应,控制各级反应釜的氯化反应温度在5℃～65℃,末级反应釜内的物料通过泵一部分进入自身反应釜内循环,经检测反应完全后,一部分连续出料进行离心分离,得到2,6-二氯对硝基苯胺产品和母液,母液进入母液回收槽,向母液回收槽中的母液鼓空气,鼓出来的氯化氢尾气回用,母液鼓空气到一定酸度时打入到母液储槽中,母液储槽中的母液替代盐酸循环套用。

3.如权利要求1或2所述的清洁工艺,其特征在于:对硝基苯胺和盐酸先投加到打浆釜中混合,再通过泵连续地投加到一级反应釜中。

4.如权利要求1～3之一所述的清洁工艺,其特征在于:所述的对硝基苯胺、盐酸、氯气的摩尔比为1:(11～13):(1.82～1.98)。

5.如权利要求1～3之一所述的清洁工艺,其特征在于:氯化反应温度为25℃～45℃。

6.如权利要求1～3之一所述的清洁工艺,其特征在于:盐酸质量分数为28～35%;向母液回收槽中的母液鼓空气,至母液中的盐酸质量分数为28%～35%时停止鼓气,母液进入母液储槽。

7.如权利要求1～3之一所述的清洁工艺,其特征在于:各级反应釜上都连接一个喷射器,反应釜内一部分物料通过泵经由喷射器进行自身反应釜内循环,同时喷射器中产生的负压可吸入氯气或上一级产生的尾气。

8.如权利要求1～3之一所述的清洁工艺,其特征在于:所述反应釜采用2～4级串联。

9.如权利要求1～3之一所述的清洁工艺,其特征在于:所述的过滤采用多个并联的压滤机;所述的离心分离采用多个并联的离心机。

10.如权利要求1～3之一所述的清洁工艺,其特征在于:所述的母液回收槽采用多个并联。

11.如权利要求1或2所述的清洁工艺,其特征在于:将末级反应釜产生的氯化氢尾气回用。

12.如权利要求11所述的清洁工艺,其特征在于:末级反应釜产生的氯化氢尾气和母液回收槽中鼓出来的氯化氢尾气用于间氨基乙酰苯胺的合成。

13.如权利要求11所述的清洁工艺,其特征在于:末级反应釜产生的氯化氢尾气和母液

回收槽中鼓出来的氯化氢尾气进入尾气处理系统回收盐酸；

所述尾气处理系统是采用多级串联的尾气吸收塔，氯化氢尾气进入一级吸收塔被水喷淋吸收，前一级吸收塔里未被吸收的氯化氢尾气进入下一级吸收塔继续被水喷淋吸收，吸收液通过泵进入自身吸收塔内循环继续吸收氯化氢尾气，末级吸收塔用液碱吸收前一级吸收塔里少量逃逸的氯化氢尾气，吸收液通过泵进入自身吸收塔内循环，末级吸收塔的尾气经检测合格后排放，当一级吸收塔中盐酸的质量分数达到设定值时，回收盐酸，将除了末级吸收塔外的下一级吸收塔中的吸收液泵入前一级吸收塔中，并向倒数第二级吸收塔补充水，当末级吸收塔的吸收液pH值≤10时，进废水处理系统，并向末级吸收塔补充液碱。

# 一种连续化合成2,6-二氯对硝基苯胺的清洁工艺

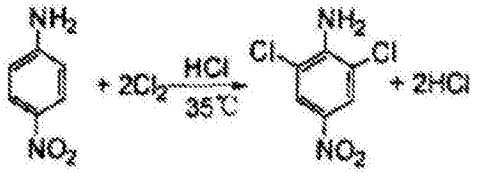
## (一)技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成2,6-二氯对硝基苯胺的清洁工艺,尤其是一种连续化合成2,6-二氯对硝基苯胺的清洁工艺。

## (二)背景技术

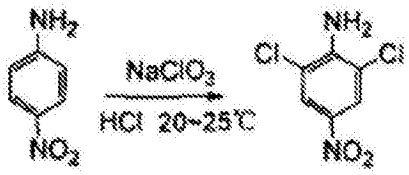
[0002] 2,6-二氯对硝基苯胺是重要的染料中间体,用于分散黄棕3GL、分解黄棕2RFL、分散棕3R、分散棕5R等分散染料的合成,其合成方法主要有以下几种:

[0003] (1)直接氯化法

[0004] 

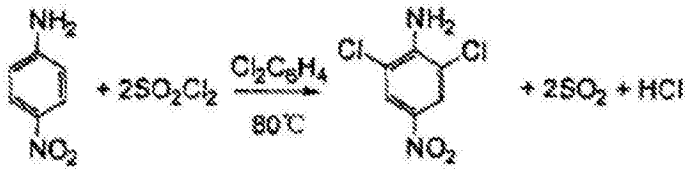

[0005] 对硝基苯胺在盐酸条件下,在35℃与氯气反应而得。该方法虽然原料价廉易得,收率95%,纯度≥98%,但需回收处理氯化氢尾气。

[0006] (2)氯酸钠法

[0007] 

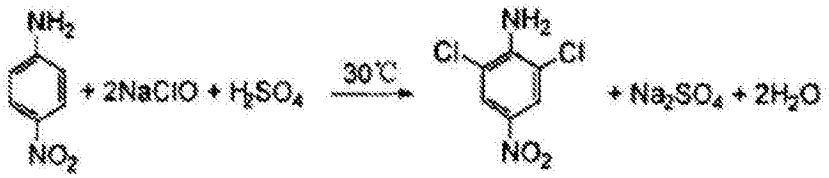

[0008] 对硝基苯胺在盐酸条件下,在20℃～25℃与氯酸钠反应而得。该方法原料价格高,工艺复杂,收率90%,成本高。

[0009] (3)二氯硫酰法

[0010] 

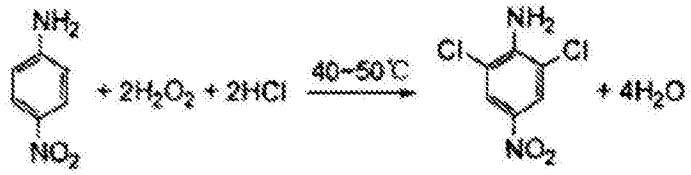

[0011] 对硝基苯胺在二氯苯条件下,在80℃与二氯硫酰反应而得。该方法原料二氯硫酰运输困难,需自产二氯硫酰,且产生大量的二氧化硫和氯化氢气体,三废处理困难,收率92.1%,纯度≥98%。

[0012] (4)次氯酸法

[0013] 


[0014] 对硝基苯胺在硫酸条件下,在30℃与次氯酸的硫酸溶液反应而得。该方法需消耗大量的硫酸和次氯酸钠,生产中废酸排放量大,收率85%,纯度≥96%。

[0015] (5)过氧化氢法

[0016] 


[0017] 对硝基苯胺在40℃～50℃条件下，与过氧化氢及盐酸反应而得。该反应得到的产品收率82%，纯度≥99%，但需消耗大量的过氧化氢和盐酸。

[0018] 通过上述五种生产方法的对比，认为直接氯化法优于其他四种，如公开专利CN101423480A中采用连续化直接氯化法生产2,6-二氯对硝基苯胺，将多个大体积的反应釜依次相连通，并将尾气吸收塔与最后一个反应釜相连通，然后将已反应好的物料从反应釜中泵出，经压滤、洗涤至中性，烘干即得产品。该生产工艺可以提高产量、降低生产成本，但尾气吸收塔中的氯化氢气体和物料压滤后的母液还需后续处理。

## (三)发明内容

[0019] 为了解决上述问题，本发明提供一种连续化合成2,6-二氯对硝基苯胺的清洁工艺，该工艺收率高，得到的产品纯度高，并且无废水产生，真正实现废水零排放的清洁生产。

[0020] 本发明采用的技术方案如下：

[0021] 一种连续化合成2,6-二氯对硝基苯胺的清洁工艺，所述工艺如下：采用多级串联的反应釜，按照对硝基苯胺、盐酸、氯气的进料摩尔比为1:(9～15):(1.8～2.0)的配比，连续地将对硝基苯胺、盐酸以及氯气投加至一级反应釜中，搅拌下进行氯化反应，上一级反应釜内的物料通过泵一部分进入自身反应釜内循环，一部分进入下一级反应釜内继续氯化反应，上一级反应釜产生的尾气(氯化氢和未反应完的氯气)进入到下一级反应釜内继续氯化反应，控制各级反应釜的氯化反应温度在5℃～65℃，末级反应釜内的物料通过泵一部分进入自身反应釜内循环，经检测反应完全后，一部分连续出料过滤或离心分离，得到2,6-二氯对硝基苯胺产品，和母液，母液进入母液回收槽，向母液回收槽中的母液鼓空气，鼓出来的氯化氢尾气回用，母液鼓空气到一定酸度时打入到母液储槽中，母液储槽中的母液替代盐酸循环套用。

[0022] 进一步，所述的对硝基苯胺、盐酸、氯气的摩尔比优选为1:(11～13):(1.82～1.98)。

[0023] 进一步，盐酸的质量分数为28～35%，优选为28%～33%。

[0024] 进一步，所述的氯化反应温度优选为25℃～45℃。

[0025] 进一步，对硝基苯胺和盐酸先投加到打浆釜中混合，再通过泵连续地投加到一级反应釜中。

[0026] 进一步，向母液回收槽中的母液鼓空气，至母液中的盐酸质量分数为28%～35%(优选为28%～33%)时停止鼓气，母液进入母液储槽。

[0027] 进一步，各级反应釜上都连接一个喷射器，反应釜内一部分物料通过泵经由喷射器进行自身反应釜内循环，同时喷射器中产生的负压可吸入氯气或上一级产生的尾气，从而流体和气体在喷射器中可充分混合后进入反应釜，有利于反应釜内氯化反应的进行。

[0028] 进一步，所述反应釜优选2～4级串联。

[0029] 进一步，末级反应釜设有检测口，用KI试纸检测无颜色变化则判定反应完全。

[0030] 进一步，所述过滤或离心分离指一般的物理过滤或机械分离，如可以用压滤机过滤或离心机分离，为达到物料的连续移出，优选压滤机或离心机为多个并联，即末级反应釜出来的物料进入并联的压滤机或离心机中的一只，当压滤机或离心机饱和后，切换至其他压滤机或离心机以保证物料的连续移出。所述压滤机或离心机优选3～5只并联。

[0031] 进一步，为达到母液的连续移出，所述母液回收槽可为多个并联，压滤机滤出或离心分离出的母液连续进入并联的母液回收槽中的一只，达到设定液位时，切换至其他空槽以保证母液的连续移出。所述母液回收槽优选2只或3只并联。

[0032] 进一步，将末级反应釜产生的氯化氢尾气回用。

[0033] 更进一步，所述末级反应釜产生的氯化氢尾气和母液回收槽中鼓出来的氯化氢尾气的回用，具体指的是氯化氢尾气可用于间氨基乙酰苯胺的合成，如可以按照公开专利CN101328133A中所述的方法或类似方法合成；或是氯化氢尾气进入尾气处理系统回收盐酸，所述尾气处理系统是采用多级串联的尾气吸收塔，氯化氢尾气进入一级吸收塔被水喷淋吸收，前一级吸收塔里未被吸收的氯化氢尾气进入下一级吸收塔继续被水喷淋吸收，吸收液通过泵进入自身吸收塔内循环继续吸收氯化氢尾气，末级吸收塔用液碱吸收前一级吸收塔里少量逃逸的氯化氢尾气，吸收液通过泵进入自身吸收塔内循环，末级吸收塔的尾气经检测合格后排放，当一级吸收塔中盐酸的质量分数达到设定值时，回收盐酸，将下一级吸收塔(除了末级吸收塔外)中的吸收液泵入前一级吸收塔中，并向倒数第二级吸收塔补充水，当末级吸收塔的吸收液pH值≤10时，进废水处理系统，并向末级吸收塔补充液碱。

[0034] 进一步，所述尾气吸收塔优选为3～5级串联。

[0035] 进一步，所述第一级吸收塔中盐酸的质量分数达到设定值，设定值一般是大于或等于25％。进一步，所述液碱质量分数优选为5～15％。

[0036] 与现有技术相比，本发明所述的连续化合成2,6-二氯对硝基苯胺的清洁工艺，其有益效果体现在：1、采用多级串联的反应釜，上一级反应釜内的部分物料和尾气进入到下一级反应釜内继续氯化反应，实现连续化生产同时也避免了尾气排放；2、末级反应釜产生的氯化氢尾气和母液回收槽鼓出来的氯化氢尾气用于间氨基乙酰苯胺的合成或经尾气处理系统处理后回收盐酸，母液循环套用，无废水排放同时也减少了盐酸用量，实现尾气及废水的有效处理和资源综合利用；3、用本发明所述方法制备的2,6-二氯对硝基苯胺纯度≥98％、收率≥96％。

[0037] 综上所述，本发明所述连续化合成2,6-二氯对硝基苯胺的清洁工艺，实现尾气及废水的有效处理和资源综合利用，无尾气及废水产生，是一种真正的连续化清洁生产工艺，具有显著的经济效益和社会效益。

## (四)附图说明

[0038] 图1为本发明实施例采用的一种连续化合成工艺流程图，其中1为打浆釜，2、3、4分别为一级、二级、三级反应釜，5、6、7均为喷射器，8、9、10为压滤器，11、12均为母液回收槽，13为母液储槽；

[0039] 图2为本发明实施例采用的另一种连续化合成工艺流程图，其中1为打浆釜，2、3、4分别为一级、二级、三级反应釜，5、6、7均为喷射器，8、9、10为压滤器，11、12均为母液回收

槽,13为母液储槽;

[0040] 图3为本发明实施例5、6采用的尾气处理系统流程图,其中14、15、16、17分别为一级、二级、三级、四级尾气吸收塔。

## (五)具体实施方式

[0041] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但本发明的保护范围并不限于此。

[0042] 实施例1

[0043] 连续化合成:

[0044] 如图1,采用三级串联的反应釜(2、3、4)、三只并联的压滤机(8、9、10)及两只并联的母液回收槽(11、12),一、二、三级反应釜的容积为50m$^3$,控制氯化温度40～45℃,母液回收槽容积为50m$^3$,压滤机容积为400m$^3$,母液储槽容积为100m$^3$,母液回收槽液位设定为容积的90%。

[0045] 往打浆釜(1)中同时连续的打入原料进行打浆,控制对硝基苯胺的进料速度为690kg/h,31%盐酸的进料速度为7065kg/h,打浆釜(1)中的物料再以7755kg/h的速度进入一级反应釜(2);氯气通过喷射器(5)以674kg/h的流速通入一级反应釜(1)中,一级反应釜(2)中的物料通过泵一部分自循环,一部分以8429kg/h的流速进入二级反应釜(3),一级反应釜(2)的尾气被喷射器(6)吸到二级反应釜(3)内继续氯化反应;二级反应釜(3)中的物料通过泵一部分自循环,一部分以8429kg/h的流速进入三级反应釜(4),二级反应釜(3)的尾气被喷射器(7)吸到三级反应釜(4)内继续氯化反应;三级反应釜(4)中的物料通过泵一部分自循环,经检测反应完全后(用KI试纸检测无颜色变化则判定反应完全),一部分以8429kg/h的流速打入压滤机过滤(物料先进压滤机(8),压滤机(8)饱和后切换至压滤机(9),同时压滤机(8)移出滤饼,备用;压滤机(9)饱和后切换至压滤机(10),同时压滤机(9)移出滤饼,备用;压滤机(10)饱和后切换至压滤机(8),同时压滤机(10)移出滤饼,备用;依次循环下去);压滤机出来的母液以5781kg/h的流速进入母液回收槽中(母液先进入母液回收槽(11),当液位到设定值时切换至母液回收槽(12),同时向母液回收槽(11)中鼓空气,鼓出来的氯化氢气体收集后直接用于间氨基乙酰苯胺的合成,鼓到盐酸浓度为31%时停止鼓空气,母液进入母液储槽(13);母液回收槽(12)的液位到设定值时再切换至母液回收槽(11),同时向母液回收槽(12)中鼓空气,鼓出来的氯化氢气体收集后直接用于间氨基乙酰苯胺的合成,鼓到盐酸浓度为31%时停止鼓空气,母液进入母液储槽(13);依次循环下去);母液储槽(13)中的母液可替代盐酸,循环套用。

[0046] 压滤机出来的滤饼经水洗干燥后,得到本发明所述的2,6-二氯对硝基苯胺,测得纯度(HPLC)98.8%、收率97.3%。

[0047] 尾气回用:

[0048] 取间乙酰氨基苯胺母液660Kg,其中含:盐酸33Kg、醋酸59.4Kg、间乙酰氨基苯胺30Kg、间苯二胺50Kg、间二乙酰氨基苯胺60Kg,在常温下通过差量法通入上述收集的HCl气体30Kg,加入间苯二胺88g和冰醋酸56Kg(折百量),升温至96～104℃反应20h后,降温至35℃以下过滤,得到的滤饼抽干后,加入20Kg水洗涤,得到纯度(HPLC)为99%的间乙酰氨基苯胺。

[0049] 实施例2

[0050] 按实施例1中所述的操作方法，只是将盐酸换成母液储槽中的母液，压滤机出来的滤饼经水洗干燥后，得到本发明所述的2,6-二氯对硝基苯胺，测得纯度(HPLC)98.4%、收率96.9%。收集的HCl气体用于间乙酰氨基苯胺的合成，可得到纯度(HPLC)为99%的间乙酰氨基苯胺。

[0051] 实施例3

[0052] 连续化合成：

[0053] 按实施例1中所述的连续化合成操作方法，不同的是原料的流速：对硝基苯胺的进料速度为552kg/h，29%盐酸的进料速度为5790kg/h，打浆釜中的物料再以6342kg/h的速度进入一级反应釜；氯气通过喷射器以525kg/h的流速通入一级反应釜中，上一级反应釜的物料以6867kg/h的流速通入下一级反应釜；再以6867kg/h的流速打入压滤机过滤，压滤机也以6867kg/h的流速进入母液回收槽；母液回收槽中鼓空气，当鼓到盐酸浓度为29%时停止鼓空气，母液进入母液储槽，同时收集氯化氢尾气；母液储槽中的母液可替代盐酸，循环套用。

[0054] 压滤机出来的滤饼经水洗干燥后，得到本发明所述的2,6-二氯对硝基苯胺，测得纯度(HPLC)98.9%、收率97.2%。

[0055] 尾气回用：

[0056] 取间乙酰氨基苯胺母液660Kg，其中含：盐酸59.4Kg、醋酸105Kg、间乙酰氨基苯胺44Kg、间苯二胺63Kg、间二乙酰氨基苯胺80Kg，在常温下通过差量法通入上述收集的HCl气体25Kg，加入间苯二胺88Kg和冰醋酸56Kg(折百量)，升温至96～104℃反应20h后，降温至35℃以下过滤，得到的滤饼抽干后，加入30Kg水洗涤，得到纯度(HPLC)为99%的间乙酰氨基苯胺。

[0057] 实施例4

[0058] 按实施例3中所述的连续化合成操作方法，只是将盐酸换成母液储槽中的母液，压滤机出来的滤饼经水洗干燥后，得到本发明所述的2,6-二氯对硝基苯胺，测得纯度(HPLC)98.5%、收率96.7%。

[0059] 收集的HCl气体用于间乙酰氨基苯胺的合成，可得到纯度(HPLC)为99%的间乙酰氨基苯胺。

[0060] 实施例5

[0061] 连续化合成：

[0062] 如图2，按实施例1中所述的连续化合成操作方法，不同的是原料的流速：对硝基苯胺的进料速度为552kg/h，29%盐酸的进料速度为5790kg/h，打浆釜中的物料再以6342kg/h的速度进入一级反应釜；氯气通过喷射器以525kg/h的流速通入一级反应釜中，上一级反应釜的物料以6867kg/h的流速通入下一级反应釜，收集三级反应釜(4)中产生的氯化氢尾气；再以6867kg/h的流速打入压滤机过滤，压滤机也以6867kg/h的流速进入母液回收槽；母液回收槽中鼓空气，当鼓到盐酸浓度为29%时停止鼓空气，母液进入母液储槽，同时收集氯化氢尾气；母液储槽中的母液可替代盐酸，循环套用。

[0063] 压滤机出来的滤饼经水洗干燥后，得到本发明所述的2,6-二氯对硝基苯胺，测得纯度(HPLC)98.9%、收率97.2%。

[0064] 尾气回用：

[0065] 如图3所示的尾气处理系统，采用4级串联的尾气吸收塔(14、15、16、17)，吸收塔直径1m、高度7.8m，一级吸收塔(14)、二级吸收塔(15)及三级吸收塔(16)加入水至容积的75％，四级吸收塔(17)加入10％液碱至容积的75％：将上述收集的氯化氢尾气连续的进入一级吸收塔(14)被水喷淋吸收，吸收液通过泵进行自循环继续吸收氯化氢尾气，一级吸收塔(14)中未被吸收的氯化氢尾气进入二级吸收塔(15)被水喷淋继续吸收，吸收液通过泵进行自循环，二级吸收塔(15)中未被吸收的氯化氢尾气进入三级吸收塔(16)被水喷淋继续吸收，吸收液通过泵进行自循环，三级吸收塔(16)中少量逃逸的氯化氢尾气进入四级吸收塔(17)被液碱喷淋吸收，四级吸收塔(17)中的尾气经检测合格后经风机排入大气。当一级吸收塔(14)中吸收液的盐酸质量分数达到为28％时，回收盐酸，并将二级吸收塔(15)的吸收液泵入一级吸收塔(14)中，三级吸收塔(16)的吸收液泵入二级吸收塔(15)中，同时向三级吸收塔(16)中加入水至容积的75％；当四级吸收塔(17)中的吸收液pH值＜10时，泵入公司废水处理系统，同时加入10％液碱至容积的75％。

[0066] 实施例6

[0067] 按实施例5中所述的连续化合成操作方法，只是将盐酸换成母液储槽中的母液，压滤机出来的滤饼经水洗干燥后，得到本发明所述的2,6-二氯对硝基苯胺，测得纯度(HPLC)98.5％、收率96.7％。

[0068] 收集的HCl气体也按实施例5中所述的尾气回用操作方法，只是将10％的液碱换成8％的液碱，当一级吸收塔(14)中吸收液的盐酸质量分数达到为31％时，回收盐酸。

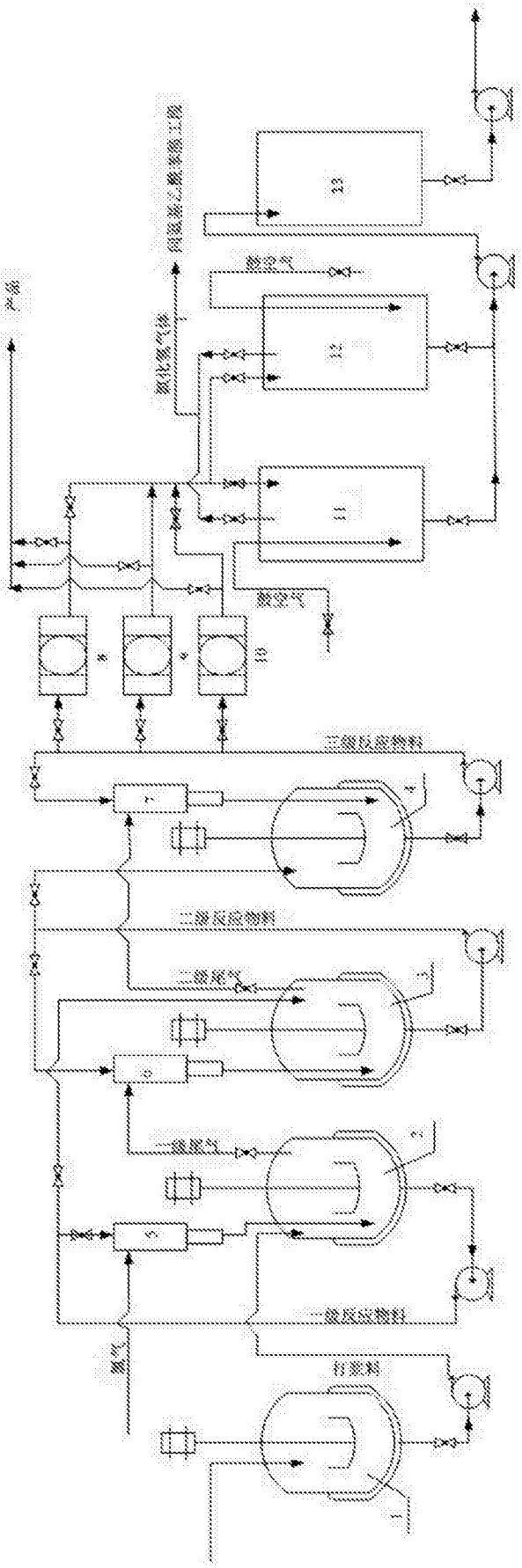

产品
氯化氢尾气
回用
鼓空气
13
12
11
8
9
10
三级反应物料
三级尾气
二级反应物料
二级尾气
一级尾气
一级反应物料
氯气
打浆料
7
6
5
4
3
2
1

图1

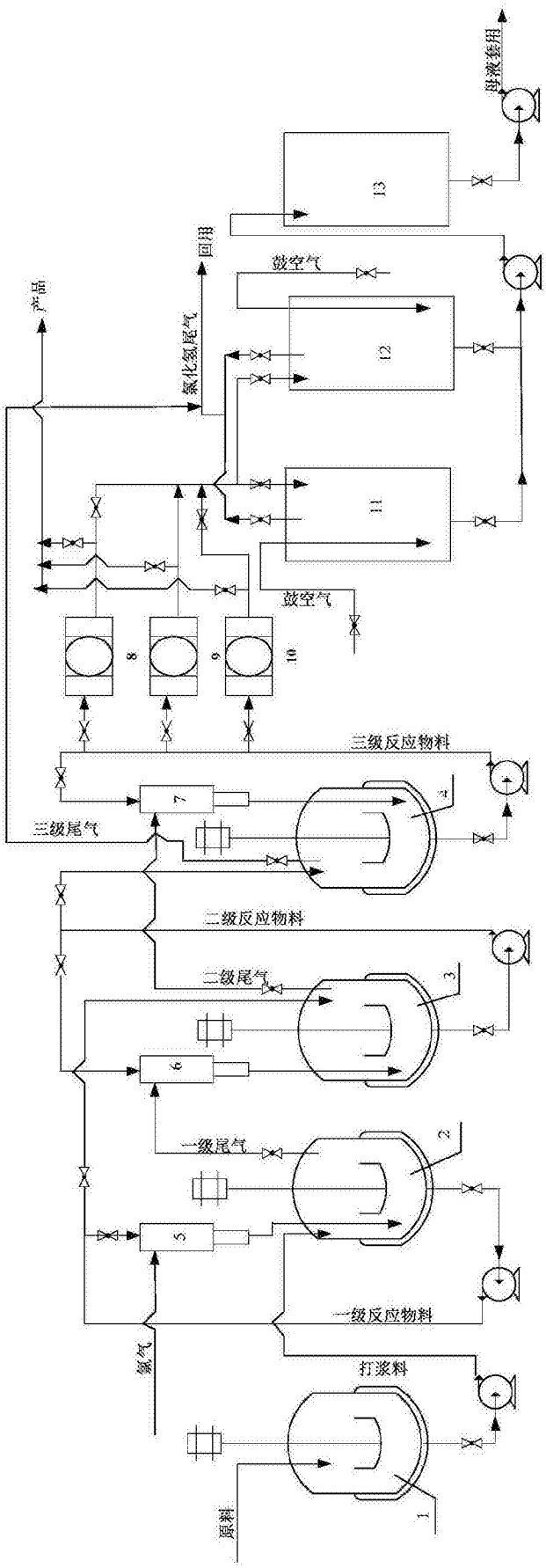

母液套用
回用
鼓空气
产品
氯化氢尾气
13
12
11
8
9
10
三级反应物料
三级尾气
二级反应物料
二级尾气
一级尾气
一级反应物料
氯气
打浆料
原料
7
6
5
4
3
2
1

图2

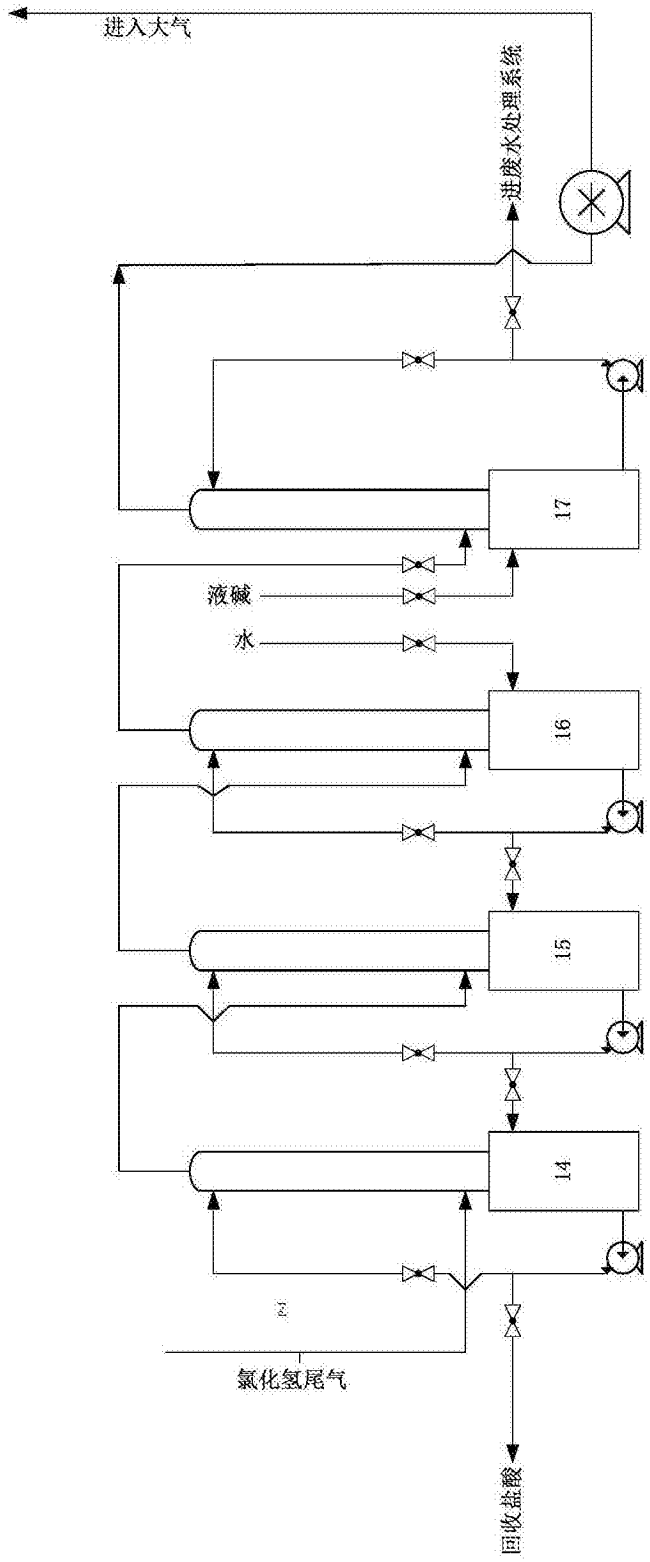



图3