

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 201/08 (2006.01)

C07C 205/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610001028.2

[43] 公开日 2006年6月28日

[11] 公开号 CN 1793106A

[22] 申请日 2006.1.17

[21] 申请号 200610001028.2

[71] 申请人 甘肃银光化学工业集团有限公司

地址 730900 甘肃省白银市白银区银光路1号

[72] 发明人 尹世英 张金鹏 张路遥 雍亚兰
李明

[74] 专利代理机构 中国兵器工业集团公司专利中心
代理人 曾敬

权利要求书5页 说明书15页 附图4页

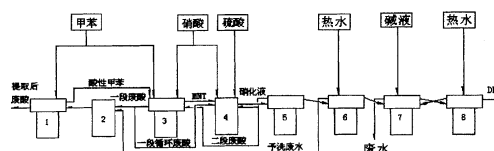
[54] 发明名称

连续制备二硝基甲苯的方法及其装置

[57] 摘要

本发明涉及连续制备二硝基甲苯的方法和适用该方法的设备，所述的方法是用甲苯与硝酸和硫酸组成的混酸在恒温条件下反应分两步制备二硝基甲苯，两步反应中都将有机相和废酸相静置分离，第一、第二阶段分离的酸相循环使用；甲苯、硝酸和混酸同时加入反应器内的导流筒中间，通过桨式搅拌器搅拌使物料充分混合后，在导流筒内部（搅拌区）和外部（循环区）进行循环；物料在反应器内充分反应后通过提升装置进入分离器内进行重力沉降分离，分离器内部设计安装有废酸循环装置、停车循环装置和碟片式分离装置。废酸循环装置可以将分离器内的废酸直接返回到反应器内参与反应，改变反应器内有机相和无机相的比例关系，进而提高反应效果；停车循环装置可以简化开车和停车的操作，并提高了反应器的安全性能；碟片式分离装置

可以在不增加分离器面积的情况下，增加分离器的分离能力。



1、连续制备二硝基甲苯的方法，其特征在于，甲苯与硝酸和硫酸组成的混酸在恒温条件下分两步反应制备二硝基甲苯：加入的浓硫酸的浓度应在 80%（质量）以上，优选在 90%（质量）以上，硝酸浓度在 80%（质量）以上，优选在 90%（质量）以上；a) 第一步是甲苯和硝酸反应生成一硝基甲苯（MNT），反应中混酸组成为 60~80%（质量）的硫酸、0.02~3%（质量）的硝酸、20~40%（质量）的水和 0~2%（质量）的氮氧化物，温度控制在 20~60℃之间，优选控制在 30~50℃之间，在反应中投入的甲苯和浓硝酸的摩尔比为 1:0.7~1.3，优选控制在 1:0.8~1.2 之间；b) 第二步是反应生成的一硝基甲苯继续和硝酸反应生成二硝基甲苯（DNT），反应中混酸组成为 70~80%（质量）的硫酸、2~7%（质量）的硝酸、15~25%（质量）的水、0~2%（质量）的氮氧化物和 0~1%的氧化物，温度控制在 55~100℃之间，优选控制在 58~80℃之间，在反应中投入的一硝基甲苯（MNT）和浓硝酸的摩尔比为 1:0.7~1.3，优选控制在 1:0.8~1.2 之间，甲苯和浓硫酸的摩尔比为 1:1.3~2.2，优选控制在 1:1.4~2.0；具体为：

甲苯加入反应釜（1）、（3），浓硝酸加入反应釜（3）、（4），浓硫酸加入反应釜（4），反应釜（1）反应分离后的酸性甲苯进入反应釜（3）进行第一步反应生成一硝基甲苯（MNT）；反应釜（3）反应分离后的一硝基甲苯（MNT）进入反应釜（4）进行第二步反应生成二硝基甲苯（DNT），反应釜（4）反应后的二硝基甲苯和废酸一起进入反应釜（5）进行进一步反应，将没有反应完的一硝基甲苯全部硝化成二硝基甲苯，物料在反应釜（5）反应分离后二硝基甲苯进入反应釜（6），同时加入热水进行洗涤得到含有少量杂质的二硝基甲苯；反应分离的废酸从反应釜（5）依次进入反应釜（4）、（3）、（2）、（1），而反应产生的硝化物从反应釜（3）依次进入反应釜（4）、（5），这样废酸和硝化物形成了逆向流动的特点；反应釜（3）产生的废酸一部分进入反应釜（2），一部分进入反

反应釜（4）进行循环使用，即第一步反应分离后的废酸返回第二步参与反应；反应釜（5）分离后的废酸一部分返回反应釜（4），一部分返回反应釜（3）；反应釜（6）分离后的洗涤水也进入反应釜（2）并和废酸混合后进入反应釜（1），没有外排的酸性废水；反应釜（1）内的废酸经甲苯萃取分离后去脱硝浓缩处理，回收后返回系统循环使用；在反应釜（7）内加入来自反应釜（6）的二硝基甲苯和一定浓度的碱性溶液进行中和以去除二硝基甲苯中所含的酸性杂质和副产物，反应釜（7）内的物料分离后，产生的废水排入废水处理系统，二硝基甲苯进入反应釜（8），同时加入热水进一步洗涤后得到符合质量要求的（80/20）二硝基甲苯，其中（80/20）二硝基甲苯产品用标准方法分析没有 MNT 和 TNT，(2.5+3.5)DNT 和 (2.3+3.4) DNT 的百分含量之和小于或等于 4.7%。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于物料可分别加入反应釜（1）、（2）、（3）、（4）、（5）、（6）、（7）、（8）内的导流筒（12）中间，导流筒内有搅拌器区域称为搅拌区（16），导流筒外区域称为循环区（17），搅拌区和循环区的径向截面积之比为 1：1~6，优选在 1：1~3，循环区和搅拌区的流速和流量接近或者相等，搅拌器产生的推液量和物料的加入量之比大于 100，优选在 300~500 之间，反应釜内液体的循环次数在 7 次以上，反应放出的热量由导流筒（12）外蛇管（11）内的冷却介质通过热交换带走，保持硝化机内恒温。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于物料在反应釜内反应后，通过提升装置（14）进入分离器内进行重力沉降分离，物料绕分离器机体(9)流动一周后分离为无机相（废酸）和有机相（硝化物），在流动过程中硝化物向上汇集，最终从硝化物出口（28）流出去，废酸向下汇集，最终从废酸出口（27）流出去。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于加入的浓硫酸的浓度应在 93%

(质量)以上,浓硝酸的浓度应在95%(质量)以上,一段混酸中硫酸有效浓度(Φ)为74-78%,硝酸含量为0.02-1%,系统的反应温度为30-50℃,二段混酸中硫酸有效浓度(Φ)为78-81%,硝酸含量为2.5-7%,系统的反应温度为55-70℃;反应釜(1)、(2)控制温度20~50℃,反应釜(3)控制温度20~50℃,废酸中的硝酸含量0~3%,甲苯含量0~3%,反应釜(4)、(5)控制温度50~100℃,废酸中的硝酸含量0~10%,反应釜(6)控制温度70~100℃,反应釜(7)控制温度60~85℃,反应釜(8)控制温度60~85℃。

5、实现权利要求1所述的方法的专用反应釜(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8),其特征在于反应釜由机体(10)、导流筒(12)、蛇管(11)、搅拌轴(13)和搅拌器(15)组成,在机体(10)内部中心线位置安装有搅拌轴(13),搅拌轴(13)下端安装有桨式搅拌器(15),通过搅拌轴(13)转动带动桨式搅拌器(15)同向转动,导流筒(12)沿搅拌轴(13)轴向环绕悬空,导流筒(12)外壁盘绕蛇管(11),蛇管(11)进出口穿过机体(10)。

6、实现权利要求1所述的方法的专用分离器(9),其特征在于反应釜(1)、(3)、(5)上带有静止分离器(9),分离器(9)内有废酸循环装置(29)、停车循环装置(30)和碟片式分离装置(26);废酸循环装置(29)由阀座(18)、阀芯(19)、阀杆(20)和手动或自动调节装置(21)组成,阀座安装在分离器底部,便于废酸返回反应釜内进行循环;停车循环装置(30)由阀座(22)、阀芯(23)、阀杆(24)和手动或自动调节装置(25)组成,安装在硝化物出口附近,阀座距分离器底部有一定的距离,可以将分离器内的有机相返回到反应釜内进行循环;碟片式分离装置(26)由一组有一定高度、且间隔一定距离的钢板组成,钢板之间存在一定距离的狭缝,并且钢板与分离器底部平面成20~90度角,优选30~60度角,该装置在分离器内沿顺着物料流动的方向安装,使物

料顺利流过钢板之间的狭缝，即物料流动的方向和狭缝的方向一致，该装置中钢板的高度比分离器内物料的总高略高一点。

7、实现权利要求 1 所述方法的专用提升装置（14），其特征在于该提升装置（14）呈圆锥型、圆锥带螺旋型、圆锥带筋板型、圆筒型、圆筒带筋板型、圆筒圆锥结合型、圆筒圆锥结合型（带筋板）等类型中的一种；提升装置（14）沿搅拌轴（13）轴向环绕，提升装置（14）上下端部同搅拌轴（13）牢固连接，随搅拌轴（13）同向转动；物料靠提升装置旋转时对液体产生一个离心力向上运动将液体提升到一定高度，从提升装置（14）的下入口进入涌到上出口流出，进入分离器。

8、根据权利要求 5 或 6 或 7 所述装置，其特征在于反应釜内提升装置（14）的下端和导流筒（12）上端之间存在一定距离，提升装置（14）下端浸入反应釜内物料的深度为 10~150 毫米，优选在 20~100 毫米，搅拌器在导流筒内的中部，导流筒和搅拌器直径比为 1:0.1~0.8，优选控制在 1:0.1~0.5 之间。

9、连续制备二硝基甲苯的装置，其特征在于由 8 台反应釜按顺序串联起来，反应釜（1）、（3）、（5）带有静止分离器（9），反应釜和分离器是上下一体布置，物料在反应釜反应后靠提升装置（14）进入分离器（9），物料分离后分别进入前、后台反应釜，整个系统内物料是连续流动的；反应釜由机体（10）、导流筒（12）、蛇管（11）、搅拌轴（13）和搅拌器（15）组成，在机体（10）内部中心线位置安装有搅拌轴（13），搅拌轴（13）下端安装有桨式搅拌器（15），通过搅拌轴（13）转动带动桨式搅拌器（15）同向转动，导流筒（12）沿搅拌轴（13）轴向环绕悬空，导流筒（12）外壁盘绕蛇管（11），蛇管（11）进出口穿过机体（10）；分离器内有废酸循环装置（29）、停车循环装置（30）和碟片式分离装置（26）；废酸循环装置（29）由阀座（18）、阀芯（19）、阀杆（20）和

手动或自动调节装置（21）组成，阀座安装在分离器底部，便于废酸返回反应釜内进行循环；停车循环装置（30）由阀座（22）、阀芯（23）、阀杆（24）和手动或自动调节装置（25）组成，安装在硝化物出口附近，阀座距分离器底部有一定的距离，可以将分离器内的有机相返回到反应釜内进行循环；碟片式分离装置（26）由一组有一定高度、且间隔一定距离的钢板组成，钢板之间存在一定距离的狭缝，并且钢板与分离器底部平面成 20~90 度角，优选 30~60 度角，该装置在分离器内沿顺着物料流动的方向安装，使物料顺利流过钢板之间的狭缝，即物料流动的方向和狭缝的方向一致，该装置中钢板的高度比分离器内物料的总高略高一点；提升装置（14）呈圆锥型、圆锥带螺旋型、圆锥带筋板型、圆筒型、圆筒带筋板型、圆筒圆锥结合型、圆筒圆锥结合型（带筋板）等类型中的一种；提升装置（14）沿搅拌轴（13）轴向环绕，提升装置（14）上下端部同搅拌轴（13）牢固连接，随搅拌轴（13）同向转动；物料靠提升装置旋转时对液体产生一个离心力向上运动将液体提升到一定高度，从提升装置（14）的入口进入向上涌到出口流出，进入分离器。

连续制备二硝基甲苯的方法及其装置

技术领域

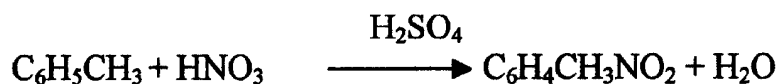
本发明涉及用硝、硫混酸分两步对甲苯硝化制备二硝基甲苯（DNT）的方法，具体地说，本发明涉及的是在特别设计的装置中连续制备二硝基甲苯（DNT）的方法。

技术背景

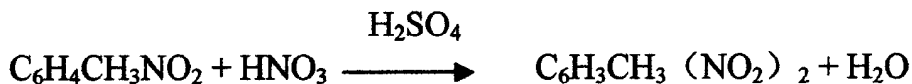
二硝基甲苯（DNT）简称为地恩梯，主要用做制备甲苯二异氰酸酯的前体，分子式为 $C_6H_3CH_3(NO_2)_2$ ，它共有六种异构体，需要生产的是 2, 4-DNT 和 2, 6-DNT 两种结构的二硝基甲苯，产品中 2, 4-DNT 和 2, 6-DNT 的质量比约为 80/20，所以也叫（80/20）DNT。其余四种结构的二硝基甲苯均为副产物。

所述制备二硝基甲苯的常规工业方法是甲苯与硝硫混酸分两步恒温硝化反应，见 Ullmanns Encyklopadie Der technischen chemie, 第四版，第 17 卷，第 392 页，Verlag Chemie, Weinheim 1979。其反应过程分为两个阶段：

第一阶段：由甲苯硝化为一硝基甲苯（MNT）



第二阶段：由一硝基甲苯硝化为二硝基甲苯（DNT）



现有工艺中存在成品得率低、副产物多、设备多、路线长、能耗高等缺陷。

针对存在的上述缺陷，科技人员进行了大量的研究，发表了大量的文献试图解决，下面是几个典型的探索。

EP95111993A 公开了一种方法，其特征是甲苯连续二步硝化反应生产 DNT 异构体化合物：（1）在连续式反应器中甲苯与硝酸反应，其中含（i）80-100%

(wt) 无机物由 60-90% (wt) H_2SO_4 , 1-20% (wt) HNO_3 和至少 5% (wt) 水构成, (ii) 0-20% (wt) 有机物由 70-100% 硝基甲苯异构体和副产品构成, 环境温度 0-140°C, 摩尔比率 HNO_3 : 甲苯 = (0.7:1) -(1.2:1); (2) 二级分离; (3) 经闪蒸, 加热后, 去除酸相中至少 5% 的水分, 加入 50-100% (wt) HNO_3 , 并连续返回到 (1) 段; (4) 反应有机相主要是一硝基甲苯, 环境温度 20-200°C, 摩尔比率 HNO_3 : 一硝基甲苯 = (0.7:1) -(1.2:1); (5) 分离进入阶段 2; (6) 经闪蒸后浓缩酸相, 加入 MNT。

EP96108857A 公开了一种方法, 其特征是一硝基甲苯异构混合物 (MNT) 经连续硝化反应生成 DNT 异构体化合物 (1) MNT 与硝酸 (I) 在环境温度下反应, HNO_3 与 MNT 摩尔比: (0.7-1.4): 1; (2) 两相分离; (3) 闪蒸, 去除酸相中至少 5% 的水份, 如有必要, 加热, 加入 50-100% (wt) HNO_3 , 循环返回系统; (I) 组成 (i) 80-100% (wt) 无机化合物成分 60-90% (wt) H_2SO_4 , 1-20% (wt) HNO_3 和至少 5% (wt) 水分构成, (ii) 0-20% (wt) 有机化合物, 由 70-100% 硝基甲苯异构体和剩余副产品构成。

中国发明专利申请 200410006845.8 公开了一种方法, 其特征是这种方法由以下步骤组成: a) 第一步, 使甲苯和硝化酸进行绝热反应, 将至少 90% 的甲苯反应掉, 且不超过 70% 的所用甲苯反应形成了二硝基甲苯, 然后将所述包含一硝基甲苯的有机相和所述包含硫酸的酸性水相分离, 通过闪蒸将所述包含硫酸的酸性水相浓缩, 并将所得浓硫酸循环返回到第一步反应中, 和/或返回到第二步反应中, 和/或返回到第二步的浓缩过程中, b) 第二步, 使来自第一步的包含一硝基甲苯的有机相完全和硝化酸进行等温反应, 然后将所述有机相和所述包含硫酸的酸性水相分离, 通过真空蒸发将所述包含硫酸的酸性水相浓缩, 并将所得浓硫酸循环返回到第一步反应中, 和/或返回到第二步反应中。

CN9510929448 公开了一种方法，其特征是在绝热条件下用硝化酸硝化甲苯，其方式使得一些一硝基甲苯存在于反应混合物中，然后处理硝化反应混合物以除去 5%（重量）水，然后将反应混合物分离成有机相和酸相。从有机相中回收产物二硝基甲苯，酸相可在加入硝酸以补充在硝化反应中所消耗的硝酸后再循环使用。

中国发明申请 96106184.7 公开了一种方法，其特征是用特定的硝化酸将邻位异构体含量低的一硝基甲苯和一硝基甲苯异构体混合物硝化。硝化反应在绝热条件下进行。在硝化反应中硝酸与一硝基甲苯的摩尔比通常大约 0.7: 1-1.4: 1。然后将有机相和包含硫酸的酸性水相分离。处理酸相以除去至少 5%（重量）水。除去水后，将浓度为大约 50-100%（重量）的硝酸加到经处理的酸相中，加入量满足本发明方法可用的硝化酸的组成限制。然后将浓缩的酸相返回到硝化反应中。

与以上所述的方法相比采用本专利技术生产的产品纯度较高，原材料消耗较低，容易实现工业化大规模连续生产。

发明内容

本发明要解决的技术问题是提供一种连续制备二硝基甲苯（DNT）的方法，该方法较现有技术相比易于大规模工业化生产，确保生产的安全稳定和产品的质量，降低原材料的消耗，减少废水的产生量。本发明要解决的另一个技术问题是通过研究对设备和工艺的关系，提供一种实现连续制备二硝基甲苯（DNT）的方法的专用装置，减少现有技术的设备，缩短工艺路线，节能降耗，操作安全。

本发明的总体技术方案是甲苯与硝酸和硫酸组成的混酸在恒温条件下分两步反应制备二硝基甲苯：加入的浓硫酸的浓度应在 80%（质量）以上，优选在

90%（质量）以上，硝酸浓度在 80%（质量）以上，优选在 90%（质量）以上；第一步是甲苯和硝酸反应生成一硝基甲苯（MNT），反应中混酸组成为 60~80%（质量）的硫酸、0.02~3%（质量）的硝酸、20~40%（质量）的水和 0~2%（质量）的氮氧化物，温度控制在 20~60℃之间，优选控制在 30~50℃之间，在反应中投入的甲苯和浓硝酸的摩尔比为 1:0.7~1.3，优选控制在 1:0.8~1.2 之间；第二步是反应生成的一硝基甲苯继续和硝酸反应生成二硝基甲苯（DNT），反应中混酸组成为 70~80%（质量）的硫酸、2~7%（质量）的硝酸、15~25%（质量）的水、0~2%（质量）的氮氧化物和 0~1%的氧化物，温度控制在 55~100℃之间，优选控制在 58~80℃之间，在反应中投入的一硝基甲苯（MNT）和浓硝酸的摩尔比为 1:0.7~1.3，优选控制在 1: 0.8~1.2 之间，甲苯和浓硫酸的摩尔比为 1: 1.3~2.2，优选控制在 1: 1.4~2.0。

工艺流程具体为甲苯加入反应釜（1）、（3），浓硝酸加入反应釜（3）、（4），浓硫酸加入反应釜（4），反应釜（1）反应分离后的酸性甲苯进入反应釜（3）进行第一步反应生成一硝基甲苯（MNT）；反应釜（3）反应分离后的一硝基甲苯（MNT）进入反应釜（4）进行第二步反应生成二硝基甲苯（DNT），反应釜（4）反应后的二硝基甲苯和废酸一起进入反应釜（5）进行进一步反应，将没有完全反应的一硝基甲苯全部硝化成二硝基甲苯，物料在反应釜（5）反应分离后二硝基甲苯进入反应釜（6），同时加入热水进行洗涤得到含有少量杂质的二硝基甲苯；反应分离的废酸从反应釜（5）依次进入反应釜（4）、（3）、（2）、（1），而反应产生的硝化物从反应釜（3）依次进入反应釜（4）、（5），这样废酸和硝化物形成了逆向流动的特点；反应釜（3）产生的废酸一部分进入反应釜（2），一部分进入反应釜（4）进行循环使用，即第一步反应分离后的废酸返回第二步参与反应；反应釜（5）分离后的废酸一部分返回反应釜（4），一部分返回反应

釜（3）；反应釜（6）分离后的洗涤水也进入反应釜（2）并和废酸混合后进入反应釜（1），没有外排的酸性废水；反应釜（1）内的废酸经甲苯萃取分离后去脱硝浓缩处理，回收后返回系统循环使用；在反应釜（7）内加入来自反应釜（6）的二硝基甲苯和一定浓度的碱性溶液进行中和以去除二硝基甲苯中所含的酸性杂质，反应釜（7）内的物料分离后，产生的废水排入废水处理系统，二硝基甲苯进入反应釜（8），同时加入热水进一步洗涤后得到符合质量要求的（80/20）二硝基甲苯，其中（80/20）二硝基甲苯产品用标准方法分析没有 MNT 和 TNT，(2.5+3.5)DNT 和 (2.3+3.4) DNT 的百分含量之和小于或等于 4.7%。

连续制备二硝基甲苯的装置由 8 台反应釜按顺序串联起来，反应釜（1）、（3）、（5）带有静止分离器（9），反应釜和分离器是上下一体布置，物料在反应釜反应后靠提升装置（14）进入分离器（9），物料分离后再进入前、后台反应釜，整个系统内物料是连续流动的；反应釜由机体（10）、导流筒（12）、蛇管（11）、搅拌轴（13）和搅拌器（15）组成，在机体（10）内部中心线位置安装有搅拌轴（13），搅拌轴（13）下端安装有桨式搅拌器（15），通过搅拌轴（13）转动带动桨式搅拌器（15）同向转动，导流筒（12）沿搅拌轴（13）轴向环绕悬空，导流筒（12）外壁盘绕蛇管（11），蛇管（11）进出口穿过机体（10）；分离器内有废酸循环装置、停车循环装置和碟片式分离装置（26）；废酸循环装置由阀座（18）、阀芯（19）、阀杆（20）和手动或自动调节装置（21）组成，阀座安装在分离器底部，便于废酸返回反应釜内进行循环，参与反应，改变反应釜内废酸相和有机相的比例关系，从而改变物料在反应釜内的停留时间；提高反应釜的生产能力；停车循环装置由阀座（22）、阀芯（23）、阀杆（24）和手动或自动调节装置（25）组成，安装在硝化物出口附近，阀座距分离器底部有一定的距离，可以将分离器内的有机相返回到反应釜内进行循环；碟片式分

离装置(26)由一组有一定高度、且间隔一定距离的钢板组成,钢板之间存在一定距离的狭缝,并且钢板与分离器底部平面成20~90度角,优选30~60度角,该装置在分离器内沿顺着物料流动的方向安装,使物料顺利流过钢板之间的狭缝,即物料流动的方向和狭缝的方向一致,该装置中钢板的高度比分离器内物料的总高略高一点;提升装置(14)呈圆锥型、圆锥带螺旋型、圆锥带筋板型、圆筒型、圆筒带筋板型、圆筒圆锥结合型(不带筋板)、圆筒圆锥结合型(带筋板)等类型中的一种;提升装置(14)沿搅拌轴(13)轴向环绕,提升装置(14)上下端部同搅拌轴(13)牢固连接,随搅拌轴(13)同向转动;物料靠提升装置旋转时对液体产生一个离心力向上运动将液体提升到一定高度,从提升装置(14)的入口进入向上涌到出口流出,进入分离器。

所述的方法特征在于物料可分别加入反应釜(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)内都有的导流筒(12)中间,导流筒内有搅拌器区域称为搅拌区(16),导流筒外区域称为循环区(17),搅拌区和循环区的径向截面积之比为1:1~6,优选在1:1~3,循环区和搅拌区的流速和流量接近或者相等,搅拌器产生的推液量和物料的加入量之比大于100,优选在300~500之间,反应釜内液体的循环次数在7次以上,反应放出的热量由导流筒(12)外蛇管(11)内的冷却介质通过热交换带走,保持硝化机内恒温。

所述的方法特征在于物料在反应釜内反应后,通过提升装置(14)进入分离器内进行重力沉降分离,物料绕分离器机体(9)流动一周后分离为无机相(废酸)和有机相(硝化物),在流动过程中硝化物向上汇集,最终从硝化物出口(28)流出去,废酸向下汇集,最终从废酸出口(27)流出去。

所述的方法特征在于加入的浓硫酸的浓度应在93%(质量)以上,浓硝酸的浓度应在95%(质量)以上,一段混酸中硫酸有效浓度(Φ)为74-78%,硝

酸含量为 0.02-1%，系统的反应温度为 30-50℃，二段混酸中硫酸有效浓度（Φ）为 78-81%，硝酸含量为 2.5-7%，系统的反应温度为 55-70℃；反应釜（1）、（2）控制温度 20~50℃，反应釜（3）控制温度 20~50℃，废酸中的硝酸含量 0~3%，甲苯含量 0~3%，反应釜（4）、（5）控制温度 50~100℃，废酸中的硝酸含量 0~10%，反应釜（6）控制温度 70~100℃，反应釜（7）控制温度 60~85℃，反应釜（8）控制温度 60~85℃；反应釜（6）反应后的硝化物组成为硝化物（DNT）96%、硫酸 1.1%，硝酸 1.0%，水 2.0%。

所述装置特征在于反应釜内提升装置（14）的下端和导流筒（12）上端之间存在一定距离，提升装置（14）下端浸入反应釜内物料的深度为 10~150 毫米，优选在 20~100 毫米，搅拌器在导流筒内的中部，导流筒和搅拌器直径比为 1:0.1~0.8，优选控制在 1:0.1~0.5 之间。

连续生产二硝基甲苯的工艺有以下几方面的特点：

1、硫酸直接加入反应釜（4）参与反应，反应分离的废酸从反应釜（5）依次进入反应釜（4）、（3）、（2）、（1）；而反应产生的硝化物从反应釜（3）依次进入反应釜（4）、（5），这样废酸和硝化物形成了逆向连续流动。

2、反应釜（3）产生的废酸一部分进入反应釜（2），一部分进入反应釜（4）进行循环使用，即第一步反应分离后的废酸返回第二步参与生成二硝基甲苯的反应。

3、部分甲苯加入反应釜（1）来萃取第一步反应分离后废酸中所含的有机物和降低废酸中的硝酸含量，进而降低原材料的消耗。

4、反应釜（4）反应后废酸和硝化物没有分离，全部进入反应釜（5）进一步反应后在进行分离，这样可以保障和提高产品的质量。

5、反应釜（6）产生的酸性废水全部进入反应釜（2）进行利用，没有外排

的酸性废水。

6、反应釜（3）内反应分离的废酸进入反应釜（2）内和来自反应釜（6）的洗涤水混合稀释后再进入反应釜（1）进行甲苯的萃取。

为实现上述方法，提高产品质量，降低原材料消耗，提高反应釜的安全性，对反应釜的结构和工艺之间的关系进行了系统的研究。釜式反应釜内以导流筒（12）为界分为两个区域，导流筒内有搅拌器称为搅拌区（16），导流筒外没有搅拌器分为循环区（17）。反应釜的反应能力和生产能力的大小关键是机内的物料的混合是否均匀、良好，要使机内的物料混合均匀就必须使机内的物料在搅拌区（16）和循环区（17）的流量和流速接近或者相等。两区内物料的流量和流速接近或者相等的首要条件是两区的截面积要接近或者相等，其次要确定提升装置（14）和导流筒上部的相对位置，确保导流筒上部有一定的液位高度，保障循环区（16）和搅拌区（17）的流量和流速接近或者相等。硝化反应釜内一般采用螺旋浆式搅拌器（15），如果搅拌的方向为向下，则加入反应釜内的物料要加在导流筒内，如果搅拌的方向为向上，则加入反应釜内的物料要加在靠近机壁的位置，有利于物料的混合，并且加入的物料量和搅拌器产生的推液量之比在 100 以上，根据研究最好在 300~500 之间，物料在循环区和搅拌区内的循环次数要在 7 次以上。经过系统的研究，要通过提升装置（14）、导流筒（12）、搅拌器（15）的相对位置，循环区（16）和搅拌区（17）的截面积的大小来保障反应釜内的传质和反应，使传质速度略大于反应速度，进而提高反应釜的反应能力。

物料在反应釜内反应完后，通过提升装置（14）进入分离器内进行分离，分离器的形式有很多，在本专利发明中采用静止分离器，其原理是利用互不相容的两种物料的密度不同，根据重力沉降进行分离，在分离过程中密度大的物

料向下聚集，密度小的物料向上聚集，只要有足够的分离面积和分离时间，混合物料就会在分离器内分层完全分离开来。在二硝基甲苯的制造中由于废酸的密度比硝化物（一硝基甲苯、二硝基甲苯）的密度大，因此，在分离器内分层后废酸沉积在下部，而硝化物聚集在上部，并形成明显的有机相和无机相的分界。

利用废酸沉积在分离器下部这一特点在分离器内安装了废酸循环装置，该装置由阀座（18）、阀芯（19）、阀杆（20）和手动或自动调节装置（21）组成，阀座安装在分离器底部，便于废酸返回反应釜内。使用该装置可以使沉积在分离器底部的废酸进入反应釜内参与反应，改变反应釜内无机相（废酸）和有机相（硝化物）的比例关系，从而影响反应釜的传质速度和反应速度，以及物料在反应釜内的停留时间，进而影响反应的效果，提高反应釜的生产能力，也便于控制产品的质量。

利用硝化物聚集在分离器的上部这一特点，在分离器内设计安装了停车循环装置，该装置由阀座（22）、阀芯（23）、阀杆（24）和手动或自动调节装置（25）组成，该装置的阀座距分离器底部有一定的距离。在生产中需要停车时，打开该装置，分离器内的有机相就会返回到反应釜内，使反应釜内的液面逐渐上升，这样提升装置下端浸入液面的深度加大，提升装置的提升到分离器内的物料增多，当通过停车循环装置返回反应釜的物料的量 and 提升装置的提升到分离器内的物料的量相等后，反应釜内的液面停止上升，同时分离器内的液面停止下降，分离器内的物料也停止流出分离器，这样达到停车的目的。利用停车循环装置可以简化开车和停车过程中的操作，在开车和停车中和自动控制系统配合只需开关这一个装置，无须开关其他的阀门就可达到开车和停车的目的，简化了操作步骤，减轻了职工的劳动强度。停车循环装置还增强了反应釜的安

全性能，当反应釜、分离器出现高温时，打开该装置，分离器内的有机相返回到反应釜，使物料在反应釜和分离器之间进行循环，使分离器内部的物料流动状况有缓慢的层流变为激烈湍流，加剧了物料混合的程度，使有机相和无机相充分混合，同时充分利用反应釜内的冷却装置（11），降低反应釜和分离器内物料的温度，保障反应釜的安全。

要使混合物料在分离器内充分分离，就需要一定的分离面积和分离时间，但分离器不可能做的非常大，为了在有限的空间内获得最大的分离效果，在分离器内设计安装了碟片式分离装置，在有限的空间内增加分离的能力。碟片式分离装置由一组有一定高度、且间隔一定距离钢板组成，钢板之间存在一定距离的狭缝，并且钢板与分离器底部平面成 20~90 度角，该装置在分离器内顺着物料流动的方向安装，使物料顺利流过钢板之间的狭缝。使用碟片式分离装置后，分离器的分离能力不仅和分离器面积有关，而且和分离器的高度有关。

本发明所用提升装置（14）呈圆锥型、圆锥带螺旋型、圆锥带筋板型、圆筒型、圆筒带筋板型、圆筒圆锥相结合（不带筋板）、圆筒圆锥相结合（带筋板）等类型；提升装置是靠旋转时对液体产生一个离心力，并在离心力的作用下向上运动，将液体提升到一定高度。提升量的大小与提升装置的旋转速度、提升装置下端浸入液面的深度、提升装置上、下端直径的大小，以及提升装置的高度、提升装置的形状及液体的密度等等因素有关。

通过研究工艺条件、工艺流程和设备结构之间的相互关系，来保障和提高产品的质量，降低原材料定额消耗，减少废水的排放量。其中（80/20）二硝基甲苯产品中不含 MNT 和 TNT，(2.5+3.5)DNT、(2.3+3.4) DNT 的百分含量之和小于等于 4.7%。

附图说明：

图 1 是实现连续制造二硝基甲苯的工艺流程简图；

图 2 是实现连续制造二硝基甲苯的反应釜、分离器的组装图；

图 3 是反应釜的俯视、剖视图；

图 4 是分离器的俯视、剖视图；

反应釜由机体（10）、导流筒（12）、蛇管（11）、搅拌器（15）、搅拌轴（13）等主要部件组成；分离器由分离器机体（9）、废酸循环装置(29)、停车循环装置(30)及碟片式分离装置(26)等主要部件组成。废酸循环装置由阀座（18）、阀芯（19）、阀杆（20）和手动或自动调节装置（21）组成，停车循环装置，该装置由阀座（22）、阀芯（23）、阀杆（24）和手动或自动调节装置（25）组成，提升装置（14）呈圆锥型、圆锥带螺旋型、圆锥带筋板型、圆筒型、圆筒带筋板型、圆筒圆锥相结合（不带筋板）、圆筒圆锥相结合（带筋板）等类型。

图 5 是不同类型的提升装置。

具体实施方式

以下结合附图详细叙述本发明的各种优选实施例。

硝化采用硝硫混酸作硝化剂，一、二段连续硝化，混酸与硝化物逆向流动的生产工艺。为了降低稀释后废酸中的硝化物含量，本工艺采用了用甲苯萃取废酸中硝化物的方法。甲苯萃取的目的是利用甲苯萃取稀释废酸中所含的少量硝化物，同时甲苯与废酸中的硝酸反应，减少废酸中的硝酸含量。硝化过程中的硫酸起脱水和促进硝酸离解为硝酰阳离子（ NO_2^+ ）的作用，硝酸含量的高低和反应系统温度的高低与反应速度成正比，所以必须严格控制硫酸含量、硝酸含量及硝化系统的反应温度。一段主要工艺参数控制如下：

混酸中硫酸有效浓度（ Φ ）为：74%-78%

混酸中硝酸含量为：0.02%-1%

系统的反应温度为：30℃-50℃

二段硝化为了避免过硝化，尽量减少三硝基甲苯（TNT）的生成，同时为了保证一硝基甲苯（MNT）的硝化完全，二段采用严格控制硫酸含量和硝酸含量，二段主要工艺参数控制如下：

混酸中硫酸有效浓度（ Φ ）为：78%-81%

混酸中硝酸含量为：2.5%-7%

系统的反应温度为：55℃-70℃

反应釜(1)、(2)控制温度：20~50℃，废酸密度：1.50~1.60 g/cm³。

反应釜(3)控制温度：20~50℃，废酸中的硝酸含量：0~3%，甲苯含量 0~3%。

反应釜(4)、(5)控制温度：50~100℃，废酸中的硝酸含量：0~10%。

反应釜(6)控制温度：60~100℃。

反应釜(7)温度：60℃-85℃

反应釜(8)温度：60℃-85℃

实施例一：

反应釜直径为 180 cm，高 270 cm；反应釜内导流筒的直径为 105cm，搅拌区的面积为 0.87 m²，循环区的面积为 0.98 m²，两区面积之比为 1:1.3；搅拌器产生的推液量为 58 m³/min，搅拌区的流速为 1.11 m/s，循环区的流速为 0.98m/s，两区的流速之比为 0.98。

分离器的直径为 240 cm，高 80 cm，没有加碟片式分离装置时的分离面积为 4 m²左右，加一组角度为 120 度、钢板之间间隔 25 毫米、钢板与分离器底部平面的角度为 45 度，高为 70 cm 的碟片式分离装置后的分离面积为 27 m²左右，分离面积增加了近 7 倍左右；分离器内废酸循环装置的阀座的直径为 50cm；停车循环装置的阀座直径为 15cm，阀座距分离器底部距离为 35cm。分离器内废

酸的液层高度为45cm左右,硝化物的液层高度为10cm左右,总液位高度为55cm左右。

按照本专利中所述的流程,其中反应釜(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)采用上述反应釜,反应釜(1)、(3)、(5)所带分离器采用上述分离器。加料量为甲苯100份,硝酸(95%)145份,硫酸(93%)185份。各反应釜控制条件如下表:

反应釜	温度	硫酸浓度%	硝酸浓度%	水%	其他%
1	40	65.69	0.64	32.29	0.43
2	42	65.29	6.29	27.17	0.45
3	45	77.22	0.58	19.49	2.1
4	65	75.48	6.43	15.41	1.95
5	65	75.57	6.69	14.93	2.36
6	70				
7	70				
8	70				

第一步是甲苯和硝酸反应生成一硝基甲苯(MNT),反应中混酸组成为60%(质量)的硫酸、0.02%(质量)的硝酸、37.98%(质量)的水和2%(质量)的氮氧化物;第二步是反应生成的一硝基甲苯继续和硝酸反应生成二硝基甲苯(DNT),反应中混酸组成为70%(质量)的硫酸、2%(质量)的硝酸、25%(质量)的水、2%(质量)的氮氧化物和1%的氧化物。

产品质量如下表:

纯度%	2,4-DNT%	2,6-DNT%	2.5+3.5DNT%	2.3+3.4DNT%	MNT%	TNT%
95.5	79.4	20.6	0.7	3.8	0.0	0.0

实施例二:

反应釜1加入甲苯42份,反应釜3加入浓硝酸(80%)11份,反应釜4加入浓硝酸(80%)24份、浓硫酸(80%以上)40份。各反应釜控制条件如下表:

反应釜	温度	硫酸浓度%	硝酸浓度%	水%	其他%
1	38.2	64.86	0.68	25.28	0.53
2	41	65.98	4.77	30.24	0.75
3	40	74.67	0.53	22.27	1.68
4	62	75.16	4.82	18.4	2.58

5	65	75.32	4.36	17.09	3.75
6	75				
7	75				
8	75				

第一步是甲苯和硝酸反应生成一硝基甲苯 (MNT)，反应中混酸组成为 77% (质量) 的硫酸、3% (质量) 的硝酸、20% (质量) 的水和 0% (质量) 的氮氧化物；第二步是反应生成的一硝基甲苯继续和硝酸反应生成二硝基甲苯 (DNT)，反应中混酸组成为 80% (质量) 的硫酸、5% (质量) 的硝酸、15% (质量) 的水、0% (质量) 的氮氧化物和 0% 的氧化物，产品质量如下表：

纯度%	2,4-DNT%	2,6-DNT%	2,5+3,5DNT%	2,3+3,4DNT%	MNT%	TNT%
95.5	79.5	20.5	0.6	3.9	0.0	0.0

最佳实施例

反应釜直径为 130 cm，高 240 cm；分反应器内导流筒的直径为 50 cm，搅拌区的面积为 0.19 m²，循环区的面积为 0.27 m²，两区面积之比为 1:1.4；搅拌器产生的推液量为 22 m³/min，搅拌区的流速为 1.92 m/s，循环区的流速为 1.35m/s，两区的流速之比为 0.7。

分离器的直径为 160 cm，高 60 cm，没有加碟片式分离装置时的分离面积为 1.88 m² 左右，加一组角度为 120 度、钢板之间间隔 25 毫米、钢板与分离器底部平面的角度为 45 度，高为 55 cm 的碟片式分离装置后的分离面积为 7.5 m² 左右，分离面积增加了近 4 倍左右；分离器内废酸循环装置的阀座的直径为 50cm；停车循环装置的阀座直径为 8cm，阀座距分离器底部距离为 30cm。分离器内废酸的液层高度为 40~35cm 左右，硝化物的液层高度为 10~15cm 左右，总液位高度为 50cm 左右。

按照本专利中所述的流程，其中反应釜 (1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8) 采用上述反应釜，反应釜 (1)、(3)、(5) 所带分离器采用上述分离器。加料量为甲苯 72 份，硝酸 (98%) 98 份，硫酸 (95%) 143 份。各反应釜

控制条件如下表：

反应釜	温度	硫酸浓度%	硝酸浓度%	水%	其他%
1	38	67.76	3.54	27.28	0.33
2	40	67.25	1.64	29.24	0.65
3	46	77.89	0.26	20.27	1.08
4	63	75.16	5.65	16.4	2.18
5	67	74.01	6.58	16.09	2.75
6	75				
7	75				
8	75				

第一步是甲苯和硝酸反应生成一硝基甲苯(MNT)，反应中混酸组成为 77% (质量) 的硫酸、3% (质量) 的硝酸、20% (质量) 的水和 0% (质量) 的氮氧化物；第二步是反应生成的一硝基甲苯继续和硝酸反应生成二硝基甲苯(DNT)，反应中混酸组成为 78% (质量) 的硫酸、7% (质量) 的硝酸、15% (质量) 的水、0% (质量) 的氮氧化物和 0~% 的氧化物。

产品质量如下表：

纯度%	2,4-DNT%	2,6-DNT%	2,5+3,5DNT%	2,3+3,4DNT%	MNT%	TNT%
95.5	79.4	20.6	0.6	3.9	0.0	0.0

尽管已在以上的举例说明中详细描述了本发明，但应当理解的是，所述的细节仅用于举例说明，本领域技术人员可以在不背离本发明的权利要求所限的精神和范围内对其做出变动。

图1

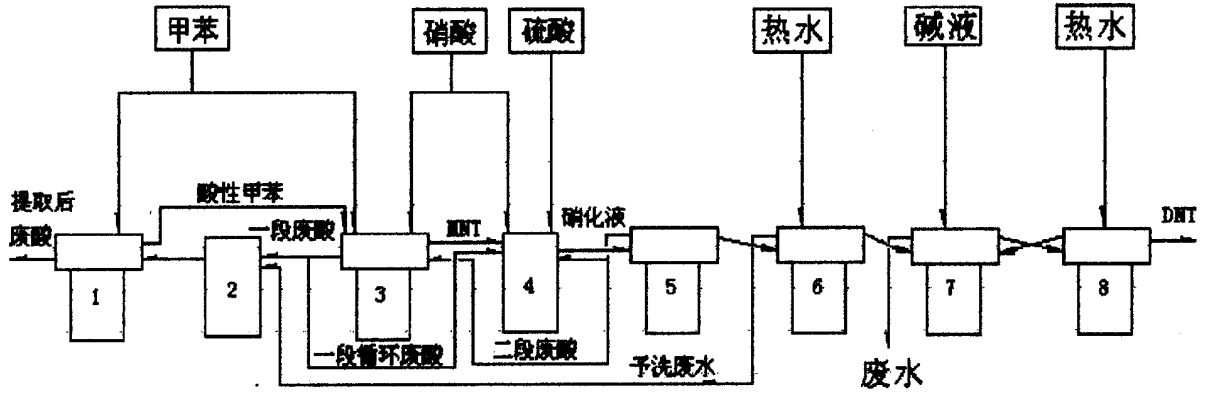


图2

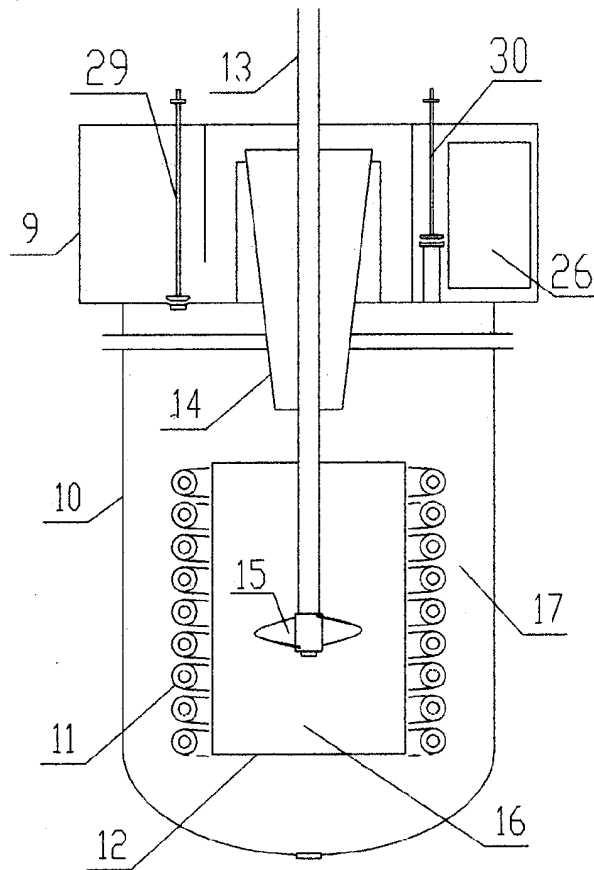


图3

