



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106928100 B

(45)授权公告日 2018.11.13

(21)申请号 201511008174.3

C07C 303/22(2006.01)

(22)申请日 2015.12.29

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106928100 A

CN 102936213 A, 2013.02.20,

CN 102936214 A, 2013.02.20,

CS 204080 B1, 1981.03.31,

CN 105130853 A, 2015.12.09,

EP 0013558 A1, 1980.07.23,

CN 102320995 A, 2012.01.18,

方东等. 芳香族化合物绿色硝化反应研究进展.《含能材料》.2008,第16卷(第1期),

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 沈阳化工研究院有限公司

地址 110021 辽宁省沈阳市铁西区沈辽东路8号

审查员 陆悠玲

(72)发明人 刘东 孟明扬 马瑛 高嘉新

王玉灿 杨林涛

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司

公司 21002

代理人 李颖 何薇

(51)Int.Cl.

C07C 309/40(2006.01)

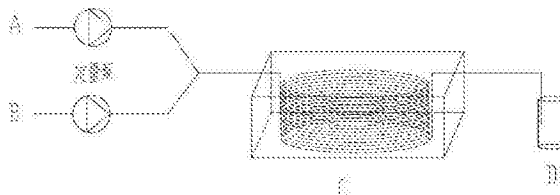
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种萘磺酸类化合物的连续硝化方法

(57)摘要

本发明属于有机合成领域,具体涉及一种萘磺酸类化合物的连续硝化方法。将被硝化物萘磺酸类化合物和硝化剂通过定量泵按照硝酸比为1.0-1.4或2.1-2.4的比例同时物料连续进入处于水浴和超声环境下的不锈钢环形反应装置的通道内,在超声波产生的机械作用和20-70℃下混合反应40-120s,反应后连续出料。本发明萘磺酸类化合物的连续硝化方法,萘磺酸类化合物的硫酸溶液和硝化用酸通过定量泵同时连续进料入环形通道,在环形通道内受到液体流动的向心力和超声波作用于液体产生的振动、内摩擦等机械效应的影响下充分混合,完成反应。



1. 一种萘磺酸类化合物的连续硝化方法,其特征在于:将萘磺酸类化合物的硫酸溶液和硝化剂通过定量泵按照硝酸比为1.0-1.4或2.1-2.4的比例同时连续进入处于水浴和超声环境下的不锈钢环形反应装置的通道内,在超声波产生的机械作用和20-70℃下混合反应40-120s,反应后连续出料;

所述反应装置由恒温水浴、反应通道、超声波换能器三部分组成,恒温水浴内设有反应通道,底部外壁设有超声波换能器;反应器一端通过三通阀分别与控制硝化试剂与被硝化物的进料的定量泵调相连通;另一端与接收瓶相连;

所述萘磺酸类化合物为1-萘磺酸,2-萘磺酸,1,5-萘二磺酸,1,6-萘二磺酸,1,7-萘二磺酸,2,6-萘二磺酸,2,7-萘二磺酸,1,3,6-萘三磺酸或1,3,7-萘三磺酸。

2. 根据权利要求1所述的萘磺酸类化合物的连续硝化方法,其特征在于:将被硝化物萘磺酸类化合物的硫酸溶液和硝化剂通过定量泵按照硝酸比为1.1-1.2或2.2-2.3的比例同时连续进入处于水浴和超声环境下的不锈钢环形反应装置的通道内,在超声波产生的机械作用和30-50℃下混合反应80-120s,反应后连续出料。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述萘磺酸类化合物的硫酸溶液是质量浓度为15%-55%的1,3,6-萘三磺酸、2,6-萘二磺酸或2,7-萘二磺酸的硫酸溶液。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:所述萘磺酸类化合物为质量浓度为25%-45%。

5. 根据权利要求1所述的萘磺酸类化合物的连续硝化方法,其特征在于:所述硝化剂是97%的发烟硝酸或混酸;其中,混酸为97%发烟硝酸与98%硫酸配制成的混酸混合所得。

6. 根据权利要求5所述的萘磺酸类化合物的连续硝化方法,其特征在于:所述混酸中97%发烟硝酸占混酸总质量的30%-97%。

7. 根据权利要求6所述的萘磺酸类化合物的连续硝化方法,其特征在于:所述混酸中97%发烟硝酸占混酸总质量的50%-80%。

8. 根据权利要求1所述的萘磺酸类化合物的连续硝化方法,其特征在于:所述反应通道是由薄壁不锈钢管环形盘绕加工而成。

一种萘磺酸类化合物的连续硝化方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机合成领域,具体涉及一种萘磺酸类化合物的连续硝化方法。

背景技术

[0002] 萘磺酸类硝基化合物是生产酸性染料、直接染料、活性染料等多类染料品种的重要中间体,其制备方法普遍采用硫酸作溶剂,反应釜中滴加硝酸或硝硫混酸的间歇硝化方式进行。生产萘磺酸硝基化合物存在着放热量大,放热速率快,体系易飞温等特点,用反应釜间歇硝化的生产方式,换热面积小,危险性大,生产效率低。

[0003] 捷克专利CS204080和日本专利JP58128364分别提出了用釜式串联连续化硝化制备1-硝基-3,6,8-三磺酸的方法,二者在不同程度上提高了生产效率,降低了劳动强度,但是因受反应釜换热能力的限制,在提高效率和增加安全性上的进步有限。

[0004] 中国专利CN102320995提出了一种H酸生产中的萘-2,7-二磺酸的管式连续硝化方法,采用内部装有填料或混合构件、外部带有夹套的管式反应器,物料连续通过管式反应器,反应温度为40~50℃,反应时间为60分钟,但未提及具体反应效果如何,不知道是否有实际应用价值。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种萘磺酸类化合物的连续硝化方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明所采用的技术方案如下:

[0007] 一种萘磺酸类化合物的连续硝化方法,将被硝化物萘磺酸类化合物和硝化剂通过定量泵按照硝酸比为1.0-1.4或2.1-2.4的比例同时物料连续进入处于水浴和超声环境下的不锈钢环形反应装置的通道内,在超声波产生的机械作用和20-70℃下混合反应40-120s,反应后连续出料。通过高效液相色谱分析,反应的转化率大于98%,选择性为90-99%。

[0008] 进一步的是,将被硝化物萘磺酸类化合物和硝化剂通过定量泵按照硝酸比为1.1-1.2或2.2-2.3的比例同时物料连续进入处于水浴和超声环境下的不锈钢环形反应装置的通道内,在超声波产生的机械作用和30-50℃下混合反应80-120s,反应后连续出料。

[0009] 所述萘磺酸类化合物为1-萘磺酸,2-萘磺酸,1,5-萘二磺酸,1,6-萘二磺酸,1,7-萘二磺酸,2,6-萘二磺酸,2,7-萘二磺酸,1,3,6-萘三磺酸或1,3,7-萘三磺酸。

[0010] 所述萘磺酸类化合物为质量浓度为15%-55%的1,3,6-萘三磺酸、2,6-萘二磺酸或2,7-萘二磺酸的硫酸溶液。

[0011] 所述萘磺酸类化合物为质量浓度为25%-45%。

[0012] 所述硝化剂是97%的发烟硝酸或混酸;其中,混酸为97%发烟硝酸与98%硫酸配制成的混酸混合所得。

[0013] 所述混酸中97%发烟硝酸占混酸总质量的30%-97%。

[0014] 所述混酸中97%发烟硝酸占混酸总质量的50%-80%。

[0015] 所述反应装置由恒温水浴、反应通道、超声波换能器三部分组成,恒温水浴内设有反应通道,底部外壁设有超声波换能器;反应器一端通过三通阀分别与控制硝化试剂与被硝化物的进料的定量泵调相连通;另一端与接收瓶相连。

[0016] 所述反应通道是由薄壁不锈钢管环形盘绕加工而成。

[0017] 本发明连续硝化萘磺酸的方法,与现有技术相比有如下优点:

[0018] 本发明萘磺酸类化合物的连续硝化方法,萘磺酸化合物的硫酸溶液和硝化用酸通过定量泵同时连续进料入环形通道,在环形通道内受到液体流动的向心力和超声波作用于液体产生的振动、内摩擦等机械效应的影响下充分混合,完成反应。

[0019] 本发明通过在硝化反应过程中引入超声波辐射,配合反应通道内反应液的流动,使萘磺酸与硝化试剂能够充分混合,快速完成反应。

[0020] 具体是,将反应液流体置于超声波辐射范围内,发现超声波产生的高频机械震动能够明显促进传质过程,并显著提高化学反应速率。通过超声波震动强化反应介质混合的连续硝化方法,反应效果好,反应效率高,降低了反应物的停留时间,缩小了反应体积,增加了硝化反应的安全性。

[0021] 本发明的萘磺酸类化合物的连续硝化方法,较现有生产工艺相比,在保证反应效果的情况下,可明显缩短反应时间,提高反应速度,很大程度上增强了硝化过程的安全性;具体为

[0022] (1) 将以往需要几个小时完成的萘磺酸硝化反应缩短到分秒级别,提高了生产效率。

[0023] (2) 反应装置结构简单,恒温水浴下为普通的超声波换能器,反应通道为市售普通不锈钢管简单加工而成,维修更换都很方便。

[0024] (3) 反应体积小,相对换热面积大,保证了反应过程无热量的积累,有效降低了热风险,保证了硝化反应过程的安全性。

[0025] (4) 反应为连续流过程,通过超声波产生的机械效应促进传质。反应过程简单易控,工艺参数稳定,反应选择性高。

附图说明

[0026] 图1为本发明实施例提供的连续硝化萘磺酸的装置示意图;其中,A为被硝化物萘磺酸的硫酸溶液,B为硝化剂混酸或发烟硝酸,C为连续硝化反应装置。

[0027] 图2为为本发明实施例提供的连续硝化萘磺酸的装置示意图中装置C的放大图。

[0028] 通过如图1所示的连续硝化反应装置进行。图2反应装置是由不锈钢管加工而成的环形通道和底部带有普通的超声波换能器的恒温水浴组成。

具体实施方式

[0029] 通过以下实施例,对本发明作进一步具体说明。但是并不因此限制本发明的内容,本领域技术人员对本发明内容做的简单替换或改变也属于本发明权利保护范围之内。

[0030] 按照图1所示的示意图,被硝化物A和硝化剂B通过定量泵按照设定的比例同时进料入装置C中的反应通道内。进料之前,预先调节好被硝化物A的进料温度和装置C恒温水浴的温度,并打开超声波发生装置,在超声波产生的机械作用下,物料在环形通道内流动混

合,完成硝化反应。

[0031] 反应装置C所述反应装置由恒温水浴、反应通道、超声波换能器三部分组成,恒温水浴内设有反应通道,底部外壁设有超声波换能器;反应器一端通过三通阀分别与控制硝化试剂与被硝化物的进料的定量泵调相连通;另一端与接收瓶相连。所述反应通道是由薄壁不锈钢管环形盘绕加工而成。反应装置中的恒温水浴可进行外部循环,当水温升高时,通过外循环补充部分低温水,当水温降低时,通过外循环给予适当加热,这样始终保持水浴温度基本恒定,为连续硝化反应提供稳定的温度环境。反应通道是由薄壁不锈钢管环形盘绕加工而成,固定在恒温水浴槽内。通道进料端设有三通,三通的两个支管分别连接不同的定量泵,通过两个定量泵调节硝化试剂与被硝化物的进料比例。两种原料在三通处混合进入环形反应通道,完成反应后由尾端流出,被接收瓶接收。反应过程中由超声波换能器提供高频振动,促进硝化反应进行。超声波换能器呈品字形被安装在恒温水浴底部,将上面的环形通道笼罩在声波辐射范围内。

[0032] 实施例1

[0033] 被硝化物A为质量分数45%的1,3,6-萘三磺酸硫酸溶液,硝化剂B为含发烟硝酸质量分数80%的混酸,具体为混酸中97%的发烟硝酸与98%的硫酸按照质量比为4.7:1的比例配制,装置C恒温水浴的温度为50℃。将被硝化物A预热到50℃,与硝化剂B通过定量泵,按照流量比A:B=8.0:1同步进入环形通道反应生成8-硝基-1,3,6-萘三磺酸,硝酸比为1.2,停留时间为100s,反应后物料连续流入接收瓶中。通过HPLC分析,反应转化率达到100%,选择性为99.2%。

[0034] 实施例2

[0035] 被硝化物A为质量分数55%的1,3,6-萘三磺酸硫酸溶液,硝化剂B为硝酸质量分数97%的发烟硝酸,装置C恒温水浴的温度为70℃。将被硝化物A预热到70℃,与硝化剂B通过定量泵,按照流量比A:B=6.1:1同步进入环形通道反应生成8-硝基-1,3,6-萘三磺酸,硝酸比为1.4,停留时间为60s,反应后物料连续流入接收瓶中。通过HPLC分析,反应转化率达到100%,选择性为96.8%。

[0036] 实施例3

[0037] 被硝化物A为质量分数35%的2,6-萘二磺酸硫酸溶液,硝化剂B为含发烟硝酸质量分数50%的混酸,具体是混酸中97%的发烟硝酸与98%的硫酸按照质量比为1:0.94的比例配制,装置C恒温水浴的温度为40℃,将被硝化物A预热到40℃,与硝化剂B通过定量泵,按照流量比为5.7:1同步进入环形通道反应生成1-硝基-3,7-萘二磺酸,硝酸比为1.1停留时间为80s,反应后物料连续流入接收瓶中。通过HPLC分析,反应转化率达到99.5%,选择性为93.7%。

[0038] 实施例4

[0039] 被硝化物A为质量分数25%的2,6-萘二磺酸硫酸溶液,硝化剂B为含发烟硝酸质量分数30%的混酸,具体是混酸中97%的发烟硝酸与98%的硫酸按照质量比为1:2.233的比例配制,装置C恒温水浴的温度为20℃,被硝化物A的初始温度为20℃,与硝化剂B通过定量泵,按照流量比为4.1:1同步进入环形通道反应生成1-硝基-3,7-萘二磺酸,硝酸比为1.3,停留时间为60s,反应后物料连续流入接收瓶中。通过HPLC分析,反应转化率达到100%,选择性为90.6%。

[0040] 实施例5

[0041] 被硝化物A为质量分数35%的2,7-萘二磺酸硫酸溶液,硝化剂B为含发烟硝酸质量分数60%的混酸,具体是混酸中97%的发烟硝酸与98%的硫酸按照质量比为1:0.617的比例配制,装置C恒温水浴的温度为30℃,被硝化物A的初始温度为30℃,与硝化剂B通过定量泵,按照流量比为6.2:1同步进入环形通道反应生成1-硝基-3,6-萘二磺酸,硝酸比为1.2停留时间为80s,反应后物料连续流入接收瓶中。通过HPLC分析,反应转化率达到100%,选择性为93.1%。

[0042] 实施例6

[0043] 被硝化物A为质量分数45%的2,7-萘二磺酸硫酸溶液,硝化剂B为含发烟硝酸质量分数40%的混酸,具体是混酸中97%的发烟硝酸与98%的硫酸按照质量比为1:1.425的比例配制,装置C恒温水浴的温度为40℃,将被硝化物A预热到40℃,与硝化剂B通过定量泵,按照流量比为3.9:1同步进入环形通道反应生成1-硝基-3,6-萘二磺酸,硝酸比为1.0,停留时间为40s,反应后物料连续流入接收瓶中。通过HPLC分析,反应转化率达到98.0%,选择性为92.5%。

[0044] 实施例7

[0045] 被硝化物A为质量分数25%的2,6-萘二磺酸硫酸溶液,硝化剂B为含发烟硝酸质量分数70%的混酸,具体是混酸中97%的发烟硝酸与98%的硫酸按照质量比为1:0.386的比例配制,装置C恒温水浴的温度为50℃,将被硝化物A预热到50℃,与硝化剂B通过定量泵,按照流量比为5.2:1同步进入环形通道反应生成1,5-二硝基-3,7-萘二磺酸,硝酸比为2.2,停留时间为120s,反应后物料连续流入接收瓶中。通过HPLC分析,反应转化率达到100%,选择性为94.2%。

[0046] 实施例8

[0047] 被硝化物A为质量分数15%的2,6-萘二磺酸硫酸溶液,硝化剂B为含发烟硝酸质量分数40%的混酸,具体是混酸中97%的发烟硝酸与98%的硫酸按照质量比为1:1.425的比例配制,装置C恒温水浴的温度为50℃,将被硝化物A预热到50℃,与硝化剂B通过定量泵,按照流量比为4.7:1同步进入环形通道反应生成1,5-二硝基-3,7-萘二磺酸,硝酸比为2.4,停留时间为120s,反应后物料连续流入接收瓶中。通过HPLC分析,反应转化率达到100%,选择性为92.3%。

[0048] 实施例9

[0049] 被硝化物A为质量分数35%的2,7-萘二磺酸硫酸溶液,硝化剂B为含发烟硝酸质量分数30%的混酸,具体是混酸中97%的发烟硝酸与98%的硫酸按照质量比为1:2.233的比例配制,装置C恒温水浴的温度为40℃,被硝化物A的初始温度为40℃,与硝化剂B通过定量泵,按照流量比为1.8:1同步进入环形通道反应生成1,8-二硝基-3,6-萘二磺酸,硝酸比为2.1,停留时间为80s,反应后物料连续流入接收瓶中。通过HPLC分析,反应转化率达到100%,选择性为91.7%。

[0050] 实施例10

[0051] 被硝化物A为质量分数25%的2,7-萘二磺酸硫酸溶液,硝化剂B为含发烟硝酸质量分数50%的混酸,具体是混酸中97%的发烟硝酸与98%的硫酸按照质量比为1:0.94的比例配制,装置C恒温水浴的温度为30℃,被硝化物A的初始温度为30℃,与硝化剂B通过定量泵,

按照流量比为3.7:1同步进入环形通道反应生成1,8-二硝基-3,6-萘二磺酸,硝酸比为2.3,停留时间为120s,反应后物料连续流入接收瓶中。通过HPLC分析,反应转化率达到100%,选择性为94.9%。

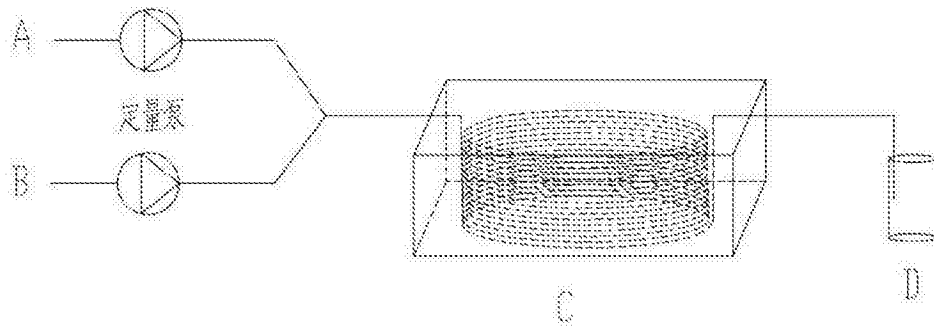


图1

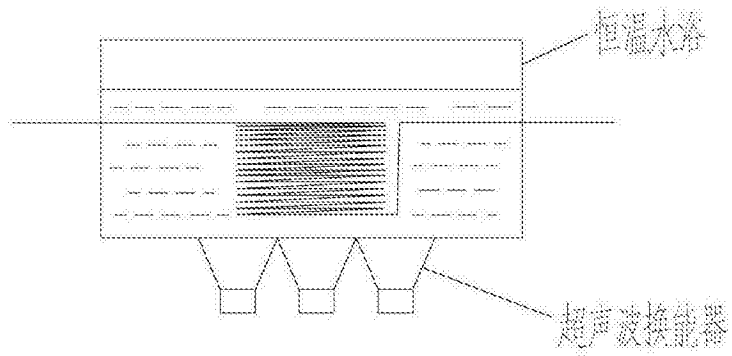


图2