

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(10) 国际公布号

WO 2020/052577 A1

(43) 国际公布日

2020 年 3 月 19 日 (19.03.2020)

(51) 国际专利分类号:

C07C 309/50 (2006.01) C07C 309/40 (2006.01)

C07C 303/22 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/105277

(22) 国际申请日: 2019 年 9 月 11 日 (11.09.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201811067656.X 2018年9月13日 (13.09.2018) CN

201910570207.5 2019年6月27日 (27.06.2019) CN

(71) 申请人: 山东创蓝垚石环保技术有限公司 (SHANDONG CHUANGLAN YAOSHI ENVIRONMENTAL PROTECTION TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省济南市高新区综合保税区港兴三路北段1号济南药谷研发平台区2号楼1109房间, Shandong 250101 (CN)。

(72) 发明人: 王在军(WANG, Zaijun); 中国山东省济南市高新区综合保税区港兴三路北段1号济南药谷研发平台区2号楼1109房间, Shandong 250101 (CN)。 张克宏(ZHANG, Kehong); 中国山东省济南市高新区综合保税区港兴三路北段1号济南药谷研发平台区2号楼1109房间, Shandong 250101 (CN)。 任帅昌(REN, Shuaichang); 中国山东省济南市高新区综合保税区港兴三路北段1号济南药谷研发平台区2号楼1109房间, Shandong 250101 (CN)。 杨海军(YANG, Haijun); 中国山东省济南市高新区综合保税区港兴三路北段1号济南药谷研发平台区2号楼1109房间, Shandong 250101 (CN)。 石艳(SHI, Yan); 中国山东省济南市高新区综合保税区港兴三路北段1号济南药谷研发平

台区2号楼1109房间, Shandong 250101 (CN)。 刘吉康(LIU, Jikang); 中国山东省济南市高新区综合保税区港兴三路北段1号济南药谷研发平台区2号楼1109房间, Shandong 250101 (CN)。 代兴远(DAI, Xingyuan); 中国山东省济南市高新区综合保税区港兴三路北段1号济南药谷研发平台区2号楼1109房间, Shandong 250101 (CN)。 张云敬(ZHANG, Yunjing); 中国山东省济南市高新区综合保税区港兴三路北段1号济南药谷研发平台区2号楼1109房间, Shandong 250101 (CN)。 朱德俊(ZHU, Dejun); 中国山东省济南市高新区综合保税区港兴三路北段1号济南药谷研发平台区2号楼1109房间, Shandong 250101 (CN)。 刘瑞芬(LIU, Ruifen); 中国山东省济南市高新区综合保税区港兴三路北段1号济南药谷研发平台区2号楼1109房间, Shandong 250101 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金融街35号国际企业大厦A座16层, Beijing 100033 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING H ACID BY RECYCLING ALKALI FUSION MOTHER LIQUOR

(54) 发明名称: 一种通过碱熔母液循环利用生产H酸的工艺

(57) Abstract: A process for producing H acid by recycling an alkali fusion mother liquor. The alkali fusion mother liquor is used as a neutralization liquor for a denitration reaction liquor, or a neutralization liquor for a denitration liquor after cooling, crystallization, and filtration of filter cake. The neutralized denitration reaction liquor is then reduced to produce an amino T acid. The filtrate obtained after cooling and filtration of the denitration liquor is subjected to coordinaton extraction to obtain the amino T acid, and then subjected to reverse extraction and reduction to produce amino T acid. The diluted acid remaining after the nitro T acid in the denitrification liquor filtrate has been extracted is used for the acidification of the amino T acid, thereby reducing the amount of acid and alkali and the production cost in the production process of H acid.

(57) 摘要: 一种通过碱熔母液循环利用生产H酸的工艺, 通过碱熔母液作为脱硝反应液的中和液或脱硝液经降温、结晶、过滤滤饼的中和液, 中和后再经还原生产氨基T酸, 而脱硝液降温过滤后的滤液经络合萃取出氨基T酸, 再经反萃、还原生产氨基T酸。脱硝液滤液萃取硝基T酸后的稀酸用于氨基T酸的酸化, 降低了H酸生产过程中酸、碱的用量和生产成本。



WO 2020/052577 A1

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。
- 包括经修改的权利要求及声明 (条约第19条(1))。

一种通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺

技术领域

本发明涉及 H 酸的制备技术领域，尤其涉及一种通过不断循环利用母液生产 H 酸的工艺。

5 背景技术

H 酸（1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸单钠）是生产活性染料的重要中间体。目前，H 酸的生产以精萘为原料，经磺化、硝化、脱硝、中和、还原、氯化钠盐析等工序先制备出氨基 T 酸，氨基 T 酸再经碱熔、酸化等工序生产 H 酸，然而，生产 H 酸过程中产生的母液属于高浓度、高酸度、高盐度、高色度、高毒性的“五高”有机废水，化学需氧量
10 （Chemical Oxygen Demand-COD）高达 8-10 万，盐分高达 10-20%，色度高达 4000-6000 倍，采用传统的生化和物化方法难以有效对这些“五高”有机废水处理；而采用非常规的萃取、热解、吸附等方法处理，仅预处理成本就较高，而且还无法做到彻底、有效的处理。目前，国内尚无企业能够有效处理 H 酸生产中产生的“五高”有机废水，并使之达到排放标准。尽管也有一些废水可以经过 MVR 浓缩生产硫酸铵、氯化钠的混合
15 盐，但这种混合盐因含大量有机物，且难以提纯，只能作为固废处理。因此，一种清洁环保的 H 酸的生产工艺显得非常迫切和重要。

专利号为 ZL201410816923.4 的中国发明专利所提供的技术方案以氢氧化钾代替传统的氨水作为中和液生产硝基 T 酸，并用氢氧化钾代替氢氧化钠碱熔，生成硫酸钾母液经 MVR 浓缩结晶、高温煅烧生产硫酸钾，彻底解决了困扰企业的环保问题，同时还提
20 高了产品的收率，但这种方法的缺点是氢氧化钾用量太大，每吨 H 酸产品消耗 48% 的氢氧化钾 11 吨以上，不利于控制产品的生产成本。

基于这一问题，本发明进一步研究了一种通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，以期在确保清洁、环保的基础上，降低 H 酸的生产成本。

发明内容

25 针对上述现有技术中存在的问题，本发明旨在提供一种通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，以期在确保清洁、环保的基础上，降低 H 酸的生产成本。

本发明的目的之一是提供亚硫酸盐在生产 H 酸产生的脱硝反应液的中和中的应用。

本发明的目的之二是提供一种通过母液循环利用生产 H 酸的工艺。

本发明的目的之三是提供一种络合萃取生产 H 酸的方法。

为实现上述发明目的，具体的，本发明公开了下述技术方案：

首先，本发明公开了一种生产 H 酸的碱熔母液，所述碱熔母液为含有亚硫酸盐的溶液。

优选地，将所述碱熔母液用于 H 酸生产过程中脱硝反应液的中和，即碱熔母液在 H 酸生产中中和脱硝反应液的应用；碱熔母液与脱硝反应液的比例可根据实际需要进行调节。

进一步地，所述脱硝反应液与碱熔母液的比例为 1: (0.4-2)，重量份。

进一步地，所述脱硝反应液与碱熔母液的比例为 1: (0.8-1.5)，优选为 1: (0.9-1.2)，重量份。

进一步地，所述脱硝反应液与碱熔母液的比例为 1: (0.4-1.0)，优选为 1: (0.5-0.8)，重量份。

进一步地，所述碱熔母液中亚硫酸盐溶液的浓度为 30%-50%，优选为 35%-45%，质量。

进一步地，所述亚硫酸盐包括亚硫酸钠、亚硫酸钾等。

其次，本发明公开了一种通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，包括如下步骤：

(1) 将制备硝基 T 酸盐的原料经磺化、硝化、脱硝后的反应液用含亚硫酸盐的碱熔母液进行中和，升温脱除生成的二氧化硫，然后降温、结晶、分离，得到硝基 T 酸盐固体和滤液，备用，二氧化硫用于 H 酸碱熔物的中和；

(2) 对步骤 (1) 中的滤液继续中和，然后降温、结晶、分离，得到硫酸盐和滤液，所述滤液可被进一步萃取后再用稀碱反萃，得到的反萃液备用；所述硫酸盐可被进一步洗涤，得到的洗涤液备用；

(3) 用步骤 (2) 中的滤液、反萃液、洗涤液中的至少一种溶解步骤 (1) 中的硝基 T 酸盐，溶解液经催化加氢或还原反应、酸化、结晶、过滤后得到氨基 T 酸固体和滤液；

(4) 将步骤 (3) 中的氨基 T 酸与碱液碱熔反应，得到含有 H 酸的碱熔反应液，将碱熔反应液用步骤 (1) 中得到的二氧化硫进行酸化，降温、过滤，即可分离 H 酸和含亚硫酸盐的母液。

步骤 (1) 中，所述制备硝基 T 酸盐的原料为精萘。

步骤 (1) 中，所述亚硫酸盐包括亚硫酸钠、亚硫酸钾。

所述脱硝反应液与碱熔母液的比例为 1: (0.4-2)，重量份。

进一步地,所述脱硝反应液与碱熔母液的比例为 1: (0.8-1.5), 优选为 1: (0.9-1.2), 重量份。

进一步地,所述脱硝反应液与碱熔母液的比例为 1: (0.4-1.0), 优选为 1: (0.5-0.8), 重量份。

5 进一步地,所述亚硫酸盐溶液的浓度为 30%-50%, 优选为 35%-45%, 质量。

步骤(1)中,所述二氧化硫的脱除温度为 80℃-100℃。

步骤(2)中,所述中和用的物质包括亚硫酸盐溶液、氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液、氨水或轻烧镁等,中和用物质的浓度可根据实际需要进行调配;进一步地,所述亚硫酸盐包括亚硫酸钠、亚硫酸钾。

10 优选地,步骤(2)中,所述中和用的物质选用氢氧化钠、氢氧化钾。

在本发明实际试验生产过程中,采用亚硫酸盐对步骤(1)中的滤液进一步进行中和时,发现采用氢氧化钠或氢氧化钾对步骤(1)中的滤液进行中和更有利于实际生产,其原因是:亚硫酸盐其实是二氧化硫溶于碱液(例如氢氧化钠)生成的,亚硫酸盐在中和滤液中的酸性物质时,可以看作是亚硫酸盐先分解成二氧化硫和碱液,碱液和酸性物质进行中和反应,而二氧化硫又释放了出来,因此,亚硫酸盐和步骤(1)中滤液的中和反应相当于是碱液和滤液中的酸性物质直接的中和反应,也就是,采用亚硫酸盐进行中和时,相当于额外多了将二氧化硫溶于碱液中的步骤,但这一过程并不能带来额外的效果,反而在对产生的二氧化硫进行收集、存储时容易出现发生泄露的可能(这种气体必须收集处理,不能直接排放),而二氧化硫不仅具有强烈的刺激性臭味,且一旦泄露
15 进入人的呼吸道、肺部后,生成的腐蚀性亚硫酸会对人的呼吸系统造成伤害,这在实际生产中是必须避免的,而采用氢氧化钠或氢氧化钾进行直接中和时,则可以避免采用亚硫酸盐中和时额外产生二氧化硫,且采用氢氧化钠或氢氧化钾中和能够取得和亚硫酸盐中和基本相同的中和效果。

进一步优选地,步骤(2)中,所述中和用的物质选用轻烧镁粉剂。

25 轻烧镁是一种由菱镁矿、水镁石等矿石经过高温煅烧得到的,高温煅烧过程中矿石分解排出了其中的 CO_2 、 H_2O 等成分,这使轻烧镁粉颗粒质地疏松,包含着大量的微孔,具有很高的化学反应活性,而本发明将轻烧镁作为步骤(1)中滤液的中和剂时,轻烧镁不仅能够中和掉滤液中的酸液,而且在中和过程中酸液能够对轻烧镁颗粒起到改性作用,在轻烧镁颗粒中制造出更加丰富的微孔、裂纹等,而且在轻烧镁颗粒表面制造出丰富的 Mg-O 活性位点,从而不间断改善轻烧镁的物理和化学特性;这样,酸液实现了对
30

轻烧镁的改性,被改性后更具反应活性的轻烧镁又实现了对酸液的中和,两者相互促进,能够快速、高效地完成对滤液的中和,且不会产生其他额外的有毒有害的废弃物;另外,轻烧镁成本低,更有利于降低 H 酸的生产成本,而且中和过程中生成的硫酸镁经过纯化处理后还可以作为副产品出售,能够进一步抵消 H 酸的生产成本。

5 进一步地,步骤(2)中,将步骤(1)中的滤液中和到液体酸度 2%-10%即可,具体的中和液用量根据实际需要添加即可。

进一步地,步骤(2)中,所述采用的萃取剂为 N235 和 200#溶剂油,优选地,萃取剂为质量比为 1:3 的 N235 和 200#溶剂油形成的络合萃取剂。

进一步地,步骤(2)中,所述的稀碱为氢氧化钾或氢氧化钠,优选地,氢氧化钾
10 或氢氧化钠的质量浓度为 5%-10%。

进一步地,步骤(2)中,用和硫酸盐等质量的水洗涤硫酸盐。

进一步地,步骤(3)中,所述催化加氢反应中采用的催化剂为镍催化剂。

进一步地,步骤(3)中,所述催化加氢反应的温度为 80℃-120℃。

进一步地,步骤(3)中,所述还原反应采用的还原剂包括铁粉、锌粉等。

15 进一步地,步骤(4)中,所述碱熔用的碱液包括氢氧化钾或氢氧化钠溶液。

进一步地,步骤(4)中,所述碱熔反应在 160℃-195℃之间进行,时间为 0.5h-5h,优选为 0.5h-2h。

步骤(1)中对亚硫酸盐产生的二氧化硫进行收集的主要原因是:其可以用于步骤(4)中碱熔反应液的中和,这样既可以替代用于酸化步骤(4)中碱熔母液的酸,降低
20 H 酸的生产成本,二氧化硫又可以经过和碱熔母液的反应转变成亚硫酸盐,得到含有亚硫酸盐的碱熔母液;用步骤(4)中得到的含亚硫酸盐的碱熔母液对步骤(1)中脱硝后的反应液进行中和,这样不仅实现了含亚硫酸盐的碱熔母液的循环利用,而且也省去了对步骤(4)中的含亚硫酸盐的碱熔母液这种“五高”有机废水的处理,在大幅度降低 H 酸的生产成本的同时,使 H 酸的生产工艺更加清洁环保;这样可以循环利用碱熔母液,
25 达到节约氢氧化钾或氢氧化钠溶液的消耗量,降低产品生产成本的目。另外,如果步骤(4)中得到的含亚硫酸盐的碱熔母液的浓度不够,还可以通过额外添加亚硫酸盐或浓缩的方式解决。

之所以采用碱熔母液再次中和步骤(1)中的滤液,其原因是该滤液中含有部分脱硝后的产物,经过再次中和后可以再得到一部分硝基 T 酸盐,而硝基 T 酸盐是后续步骤
30 中制备 H 酸的重要中间产物,这样可以提高原料的利用率。

步骤(2)中,经过分离后,得到的滤液中仍然含有一部分硝基 T 酸盐产品,因此,

可以通过萃取的方式再次从该滤液中提取这部分硝基 T 酸盐产品，首先，经过油萃（油相）后，硝基 T 酸盐进入了油相中，然后再氢氧化钾或氢氧化钠（水相）反萃该油相，即可使硝基 T 酸盐进入反萃液（水相）中，提高了反萃液中硝基 T 酸的浓度，这样更有利于后续的反应。

5 由于步骤（2）得到的硫酸盐表面仍然附着有一部分硝基 T 酸盐产品，因此，可以选择对该部分硫酸盐进行洗涤，洗涤后再用含有硝基 T 酸盐的洗涤液、步骤（2）中得到的含有硝基 T 酸盐的反萃液溶解步骤（1）中的硝基 T 酸盐，即可得到含有硝基 T 酸盐的混合液，该混合液将用于下一步氨基 T 酸的制备，这样可以实现硝基 T 酸盐、洗涤液、反萃液最大限度的利用。

10 进一步地，所述通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺还包括制取硫酸盐的步骤，具体如下：

 S1：将步骤（3）中分离出氨基 T 酸固体后的滤液与碱液（优选为氢氧化钠或氢氧化钾）反应，并将反应液的 pH 调节至中性，经蒸发、浓缩、结晶后得到硫酸盐（优选为硫酸钾或硫酸钠）固体；

15 S2：对步骤 S1 中得到的硫酸盐固体与步骤（2）中得到的硫酸盐进行高温煅烧，去除其中的有机物等杂质，即可得到符合国家标准硫酸盐。

 优选地，S2 中，煅烧的温度为 800℃-1000℃，煅烧时间可根据硫酸盐的量进行调节，优选为 0.5h-1h。

 进一步地，所述制取硫酸盐的步骤还包括：对煅烧过程中产生的尾气的处理步骤，
20 优选为煅烧尾气经 RTO 蓄热式焚烧炉处理达标后排放。

 需要说明的是，本发明的生产工艺中，蒸馏、蒸发以及浓缩等过程中产生的水蒸汽或蒸馏水均可回收再用于生产，以达到节水的目的。

 上述工艺用碱熔母液来中和脱硝液，减少了碱的用量，尤其可以用轻烧镁、石灰等代替氨水进一步中和脱硝液，减少废水产生量，大大降低了成本。但生产过程会有硫酸
25 镁或硫酸钙产生，废盐量相对较大，且需要对这些废盐处置利用。本发明提供了一种络合萃取生产 H 酸的方法，该络合萃取方法可以与上述通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺相结合，以解决上述技术问题。

 本发明提供的络合萃取生产 H 酸的方法，该方法是在通过碱熔母液循环利用结合络合萃取来生产 H 酸，包括如下步骤：

30 1) 将精萘经过磺化、硝化、脱硝后的硝基 T 酸反应液降温，析出硝基 T 酸固体，

析出的硝基 T 酸固体与滤液的质量比为 1:0.8-1.2;

2) 将硝基 T 酸固体加水打浆后, 用 H 酸碱熔母液中和, 将产生的二氧化硫脱除, 得到硝基 T 酸盐溶液;

3) 将过滤硝基 T 酸后的滤液采用络合萃取剂萃取, 萃取后的剩余滤液中硫酸含量
5 为 30%-50% (质量百分数), 萃取液经水洗、碱液反萃后, 得硝基 T 酸盐溶液, 水洗液中硫酸含量为 15%-25% (质量百分数);

4) 将步骤 2) 和 3) 中得到的硝基 T 酸盐溶液分别加入催化剂, 催化加氢或铁粉还原, 还原后的溶液经酸化、过滤得氨基 T 酸, 酸化用酸为步骤 3) 中所述萃取后的剩余滤液;

10 5) 将氨基 T 酸中加入碱和甲醇进行碱熔, 碱熔终点后, 将步骤 2) 中收集的二氧化硫对碱熔液进行酸化, 将所得固体过滤后, 加水打浆, 再用步骤 3) 中的水洗液进行酸化、过滤, 滤饼经水洗、过滤、干燥, 得产品。

过滤出的硝基 T 酸固体以及萃取硝基 T 酸后的反萃液, 用通过加氢或铁粉还原生产氨基 T 酸, 氨基 T 酸酸化用酸可以用络合萃取硝基 T 酸后的剩余滤液代替硫酸。萃取
15 硝基 T 酸后的萃取液, 先用水洗涤, 萃入萃取液的硫酸部分被洗到水中。控制洗水量, 洗水中的硫酸含量可达 20% 左右。这部分稀硫酸无色透明, 有机物很小, 可用于 H 酸的酸化用酸, 而不影响 H 酸的产品质量。

该方法不但可以减少中和脱硝液碱用碱、氨基 T 酸酸化硫酸用量、H 酸酸化硫酸用量, 而且整个生产过程中只用一种碱, 母液中只有一种盐, 母液经浓缩结晶回收硫酸盐,
20 浓缩出的水用于生产中, 生产过程无废气、废水和废渣产生。生产工艺绿色环保, 综合成本较传统工艺下降 25% 以上。

在一些络合萃取生产 H 酸的实施例中, 步骤 1) 中, 将硝基 T 酸反应液降温至 -5℃ -10℃。

在一些络合萃取生产 H 酸的实施例中, 步骤 2) 中, 所述 H 酸碱熔母液中亚硫酸钠
25 的含量为 35%-45%。

在一些络合萃取生产 H 酸的实施例中, 步骤 2) 中, 将硝基 T 酸固体加水打浆后, 用 H 酸碱熔母液中和, 至硝基 T 酸浆液的 pH 值为 4-6。

在一些络合萃取生产 H 酸的实施例中, 步骤 3) 中, 所述络合萃取剂为 N₂₃₅ 和溶剂油以及苯烷基醚的混合物, N₂₃₅ 在络合萃取剂中的质量百分数为 20%-50%, 可以为 20%、
30 25%、30%、35%、40%、45% 或 50%。

进一步的, 所述溶剂油为 200#溶剂油或煤油。

进一步的, 所述的苯烷基醚类化合物包括苯甲醚、苯乙醚、本丁醚、苯辛醚等。

在一些实施例中, 步骤 3) 中, 所述萃取后的剩余滤液中硫酸含量为 35%-45% (质量百分数)。

5 萃取硝基 T 酸后的滤液中, 硝基 T 酸的含量可降到 0.5% 以下, 硫酸含量为 40% 左右, 可以用于氨基 T 酸的酸化。

在一些络合萃取生产 H 酸的实施例中, 步骤 4) 中, 所述催化剂为镍催化剂, 催化加氢的温度为 80°C-120°C。

在一些络合萃取生产 H 酸的实施例中, 步骤 5) 中, 所述碱为氢氧化钠或氢氧化钾。

10 进一步的, 所述碱的质量分数为 40%-50%。

进一步的, 步骤 5) 中, 碱熔的温度为 160°C-195°C, 碱熔的时间为 1-3 小时。

与现有技术相比, 本发明取得的有益效果是:

(1) 本发明提供的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺通过用亚硫酸盐代替氢氧化钾或氢氧化钠作为脱硝反应液的中和液, 在制备 H 酸的过程中产生的含亚硫酸盐的
15 碱熔母液可以不断被循环利用, 不仅大幅度降低了氢氧化钾或氢氧化钠的消耗, 而且也减少了对碱熔母液的处理量, 有效降低了产品的生产成本。与专利号为 ZL201410816923.4 的中国发明专利中提供的方法相比, 本发明通过用含亚硫酸盐的 H 酸碱熔母液代替氢氧化钾中和脱硝反应液, 在制备 H 酸的过程中循环利用, 降幅分别达到 54.5% 和 56.25% 以上, 大幅度降低了氢氧化钾或氢氧化钠的消耗, 有效降低了产品的
20 生产成本。

(2) 本发明提供的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺有效降低了碱熔母液反应后废液的产生量, 实际生产应用显示: 由传统工艺的生产每吨 H 酸产生 25-30 吨废液降低到 15 吨左右, 生产成本及环保处理费都大大降低。

(3) 本发明提供的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺可以采用轻烧镁和氨水
25 作为进一步的中和物质, 中和过程中酸液实现了对轻烧镁的改性, 被改性后更具反应活性的轻烧镁又实现了对酸液的中和, 两者相互促进, 能够快速完成对滤液的中和; 另外, 轻烧镁成本低, 更有利于降低 H 酸的生产成本, 而且中和过程中生成的硫酸镁经过纯化处理后还可以作为副产品出售, 能够进一步抵消 H 酸的生产成本。

(4) 本发明提供的络合萃取生产 H 酸的方法通过将脱硝物降温结晶、过滤出硝基
30 T 酸, 硝基 T 酸用碱熔母液中和并进一步还原生产氨基 T 酸。过滤硝基 T 酸后的母液,

用 N_{235} 和溶剂油将滤液萃取出来，再用碱液反萃，反萃液经还原生产氨基 T 酸。萃取硝基 T 酸后的滤液，硝基 T 酸的含量可降到 0.5% 以下，硫酸含量 40% 左右，可用于氨基 T 酸的酸化用酸。萃取硝基 T 酸的萃取液，反萃前先用水将萃入萃取液的硫酸洗涤出来，调整洗水量，洗出的硫酸浓度可达 20% 左右，无色透明可用于 H 酸的酸化用酸而不影响质量，通过这种循环，不但节省了中和脱硝液的用碱，以及氨基 T 酸、H 酸酸化用硫酸，而且，整个生产过程中只用一种碱，母液中只有一种盐，母液经浓缩结晶回收硫酸盐，浓缩出的水套用到生产中，生产过程无废气、废水、废渣产生。生产工艺绿色环保，有效解决了 H 酸企业环保难题，综合生产成本较传统工艺下降 25% 以上。

具体实施方式

应该指出，以下详细说明都是例示性的，旨在对本申请提供进一步的说明。除非另有指明，本文使用的所有技术和科学术语具有与本申请所属技术领域的普通技术人员通常理解相同含义。

需要注意的是，这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式，而非意图限制根据本申请的示例性实施方式。如在这里所使用的，除非上下文另外明确指出，否则单数形式也意图包括复数形式，此外，还应当理解的是，当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时，其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

正如背景技术所介绍的，尽管本发明在前期的研究中以氢氧化钾代替传统的氨水生产硝基 T 酸，并用氢氧化钾代替氢氧化钠碱熔，彻底解决了困扰企业的环保问题，同时还提高了产品的收率，但这种方法的缺点是氢氧化钾用量太大，每吨 H 酸产品消耗 48% 的氢氧化钾 11 吨以上，不利于控制产品的生产成本；因此，本发明提出一种通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，下面结合具体实施方式对本发明做进一步的说明。

需要说明的是，实施例 1 中，步骤（1）所述的含亚硫酸盐的碱熔母液是由采用本发明的工艺生产 H 酸时步骤（4）产生的，第一次生产 H 酸时，加入的是新配制的硫酸盐溶液作为脱硝得到的反应液的中和液，经过将中和过程中产生的二氧化硫用于对步骤（4）碱熔反应液的酸化，最终得到含亚硫酸盐的碱熔母液即可用于实施例 1 步骤（1）脱硝得到的反应液的中和。

实施例 1

一种通过母液循环利用生产 H 酸的工艺，包括如下步骤：

（1）取精萘经传统工艺磺化、硝化、脱硝得到的硝基 T 酸反应液 400 份（重量份，下同），取含亚硫酸钾 45% 的碱熔母液 560 份与硝基 T 酸反应液进行中和反应，并在

80-100℃下脱除中和反应过程中产生的二氧化硫 1h，然后将反应液降至室温、结晶、过滤，得到硝基 T 酸盐固体和滤液，备用；二氧化硫集中收集，备用；

(2) 取质量浓度为 45%的亚硫酸钾碱熔母液 250 份，继续与步骤(1)中产生的滤液中和，并在 80-100℃下脱除中和反应过程中产生的二氧化硫 1h，然后降温、结晶、过滤，得到硫酸钾固体和滤液，并用与硫酸钾固体等质量的水洗涤硫酸钾，洗涤液备用，
5 滤液用络合萃取剂(N235: 200#溶剂油=1:3, 质量比)萃取，然后用 10%的氢氧化钾反萃，得反萃液，备用；

(3) 用步骤(2)中的洗涤液与反萃液溶解步骤(1)中的硝基 T 酸盐，加入镍催化剂 32 份，在 80℃下催化加氢到终点，降至室温，过滤，用 50%的硫酸酸化，过滤，
10 得到氨基 T 酸 227 份，氨基 T 酸含量 38%；

(4) 取步骤(3)中的氨基 T 酸 200 份，加入 120 份 48%氢氧化钾碱熔，反应温度控制在 160-170℃之间，时间为 3h，放料，用 1 倍水稀释，用步骤(1)和(2)中得到的二氧化硫进行酸化、过滤、水洗，再经过滤、闪蒸干燥，即得 H 酸和含亚硫酸钾的碱熔母液，其中，H 酸为 72.3 份，含量 82.56%，纯度 98.89%；

(5) 将步骤(3)中的分离出氨基 T 酸固体后得到的滤液与氢氧化钾反应，并将反应液的 pH 调节至中性，经蒸发、浓缩、结晶后得到硫酸钾固体，将该硫酸钾固体与步骤(2)中产生的硫酸钾在 1000℃下进行煅烧 0.5h，去除其中的有机物等杂质，即可得到符合国家标准硫酸盐；

(6) 对步骤(5)中煅烧过程中产生的尾气经 RTO 蓄热式焚烧炉处理达标后排放。

20 实施例 2

一种通过母液循环利用生产 H 酸的工艺，包括如下步骤：

(1) 取精萘经传统工艺磺化、硝化、脱硝得到的硝基 T 酸反应液 1000 份(重量份，下同)，用含亚硫酸钠浓度 40%的碱熔母液 1200 份与硝基 T 酸反应液进行中和反应，并在 80-100℃下脱除中和反应过程中产生的二氧化硫 3h，然后将反应液降至室温、结晶、
25 过滤，得到硝基 T 酸盐固体和滤液，备用；二氧化硫集中收集，备用；

(2) 取用质量浓度为 40%的亚硫酸钠碱熔母液 600 份，继续与步骤(1)中产生的滤液中和，并在 80-100℃下脱除中和反应过程中产生的二氧化硫 3h，然后降温、结晶、过滤，得到硫酸钠固体和滤液，并用与硫酸钠固体等质量的水洗涤硫酸钠，洗涤液备用，
30 滤液用络合萃取剂(N235: 200#溶剂油=1:3, 质量比)萃取，然后用 5%的氢氧化钠反萃，得反萃液，备用；

(3) 用步骤(2)中的洗涤液与反萃液溶解步骤(1)中的硝基 T 酸盐, 加入镍催化剂 60 份, 在 80℃下催化加氢到终点, 降至室温, 过滤, 用 50%的硫酸酸化, 过滤, 得到氨基 T 酸 530 份, 氨基 T 酸含量 39.56%, 质量;

(4) 取步骤(3)中的氨基 T 酸 500 份, 加入 400 份 48%氢氧化钠碱熔, 甲醇 100 份, 反应温度控制在 190-195℃之间, 时间为 5h, 放料, 用 1.5 倍水稀释, 用步骤(1)和(2)中得到的二氧化硫进行酸化、过滤、闪蒸干燥, 即得 H 酸和含亚硫酸钠的碱熔母液, 其中, H 酸 192.1 份, 含量 86.15%, 色谱纯度 99.05%;

(5) 将步骤(3)中的分离出氨基 T 酸固体后的滤液与氢氧化钠反应, 并将反应液的 pH 调节至中性, 经蒸发、浓缩、结晶后得到硫酸钠固体, 将该硫酸钠固体与步骤(2)中产生的硫酸钾在 750℃下进行煅烧 1h, 去除其中的有机物等杂质, 即可得到符合国家标准硫酸盐;

(6) 对步骤(5)中煅烧过程中产生的尾气经 RTO 蓄热式焚烧炉处理达标后排放。

实施例 3

一种通过母液循环利用生产 H 酸的工艺, 包括如下步骤:

(1) 取精萘经传统工艺磺化、硝化、脱硝得到的硝基 T 酸反应液 400 份(重量份, 下同), 取含亚硫酸钾 45%的碱熔母液 560 份与硝基 T 酸反应液进行中和反应, 并在 80-100℃下脱除中和反应过程中产生的二氧化硫 1h, 然后将反应液降至室温、结晶、过滤, 得到硝基 T 酸盐固体和滤液, 备用; 二氧化硫集中收集, 备用;

(2) 取轻烧镁粉剂 300 份, 继续与步骤(1)中产生的滤液中和, 然后降温、结晶、过滤, 得到硫酸镁固体和滤液, 并用与硫酸镁固体等质量的水洗涤硫酸镁, 洗涤液备用, 滤液用络合萃取剂(N235: 200#溶剂油=1:3, 质量比)萃取, 然后用 8%的氢氧化钾反萃, 得反萃液, 备用;

(3) 用步骤(2)中的洗涤液与反萃液溶解步骤(1)中的硝基 T 酸盐, 加入镍催化剂 32 份, 在 80℃下催化加氢到终点, 降至室温, 过滤, 用 50%的硫酸酸化, 过滤, 得到氨基 T 酸 148 份, 氨基 T 酸含量 40.34%, 质量;

(4) 取步骤(3)中的氨基 T 酸 135 份, 加入 120 份 48%氢氧化钾碱熔, 反应温度控制在 160-170℃之间, 时间为 3h, 放料, 用 1 倍水稀释, 用步骤(1)得到的二氧化硫进行酸化、过滤、水洗, 再经过滤、闪蒸干燥, 即得 H 酸和含亚硫酸钾的碱熔母液, 其中, H 酸为 52.1 份, 含量 81.21%, 纯度 99.16%。

实施例 4

一种通过母液循环利用生产 H 酸的工艺，包括如下步骤：

(1) 取精萘经传统工艺磺化、硝化、脱硝得到的硝基 T 酸反应液 500 份（重量份，下同），取含亚硫酸钾 35% 的碱熔母液 1000 份与硝基 T 酸反应液进行中和反应，并在 80-100℃ 下脱除中和反应过程中产生的二氧化硫 1h，然后将反应液降至室温、结晶、过滤，得到硝基 T 酸盐固体和滤液，备用；二氧化硫集中收集，备用；

(2) 取质量浓度为 28% 的氨水 450 份，继续与步骤 (1) 中产生的滤液中和，然后降温、结晶、过滤，得到硫酸钾、硫酸铵的湿盐固体和滤液；

(3) 用步骤 (2) 中的滤液溶解步骤 (1) 中的硝基 T 酸盐，加入镍催化剂 30 份，在 120℃ 下催化加氢到终点，降至室温，过滤，用 50% 的硫酸酸化，过滤，得到氨基 T 酸 153 份，氨基 T 酸含量 45.34%，质量；

(4) 取步骤 (3) 中的氨基 T 酸 145 份，加入 115 份 50% 氢氧化钠碱熔，反应温度控制在 160-170℃ 之间，时间为 2.5h，放料，用 1 倍水稀释，用步骤 (1) 得到的二氧化硫进行酸化、过滤、水洗，再经过滤、闪蒸干燥，即得 H 酸和含亚硫酸钾的碱熔母液，其中，H 酸为 58.2 份，含量 83.19%，纯度 99.28%。

15 实施例 5

一种通过母液循环利用生产 H 酸的工艺，包括如下步骤：

(1) 取精萘经传统工艺磺化、硝化、脱硝得到的硝基 T 酸反应液 400 份（重量份，下同），取实施例 4 步骤 (4) 产生的含亚硫酸钠的碱熔母液 600 份，将其配制成亚硫酸钠的质量浓度为 45% 的中和液，与硝基 T 酸反应液进行中和反应，并在 80-100℃ 下脱除中和反应过程中产生的二氧化硫 1h，然后将反应液降至室温、结晶、过滤，得到硝基 T 酸盐固体和滤液，备用；二氧化硫集中收集，备用；

(2) 取质量浓度 30% 的氢氧化钠 300 份，继续与步骤 (1) 中产生的滤液中和，然后降温、结晶、过滤，得到硫酸钠固体和滤液，并用与硫酸钠固体等质量的水洗涤硫酸钠，洗涤液备用；

(3) 用步骤 (2) 中的滤液与洗涤液溶解步骤 (1) 中的硝基 T 酸盐，加入镍催化剂 35 份，在 80℃ 下催化加氢到终点，降至室温，过滤，用 50% 的硫酸酸化，过滤，得到氨基 T 酸 272 份，氨基 T 酸含量 45.51%，质量；

(4) 取步骤 (3) 中的氨基 T 酸 250 份，加入 200 份 45% 氢氧化钠碱熔，反应温度控制在 160-170℃ 之间，时间为 0.5h，放料，用 1 倍水稀释，用步骤 (1) 得到的二氧化硫进行酸化、过滤、水洗，再经过滤、闪蒸干燥，即得 H 酸和含亚硫酸钠的碱熔母液，

其中，H 酸为 113.96 份，含量 80.33%，纯度 98.83%。

实施例 6

一种通过母液循环利用生产 H 酸的工艺，包括如下步骤：

(1) 取精萘经传统工艺磺化、硝化、脱硝得到的硝基 T 酸反应液 1000 份（重量份，下同），取实施例 5 步骤（4）产生的含亚硫酸钠的碱熔母液 800 份，将其配制成亚硫酸钠的质量浓度为 45% 的中和液，与硝基 T 酸反应液进行中和反应，并在 80-100℃ 下脱除中和反应过程中产生的二氧化硫 1h，然后将反应液降至室温、结晶、过滤，得到硝基 T 酸盐固体和滤液，备用；二氧化硫集中收集，备用；

(2) 取质量浓度 35% 的氢氧化钾 530 份，继续与步骤（1）中产生的滤液中和，然后降温、结晶、过滤，得到硫酸钾固体和滤液，用络合萃取剂（N235：200#溶剂油=1:3，质量比）对滤液进行萃取，然后用 8% 的氢氧化钾反萃，得反萃液，备用；

(3) 用步骤（2）中的萃取液溶解步骤（1）中的硝基 T 酸盐，加入 40 份铁粉在 100℃ 下进行还原反应，降至室温，过滤，用 50% 的硫酸酸化，过滤，得到氨基 T 酸 433 份，氨基 T 酸含量 46.47%，质量；

(4) 取步骤（3）中的氨基 T 酸 370 份，加入 300 份 50% 氢氧化钾碱熔，反应温度控制在 170-180℃ 之间，时间为 2h，放料，用 1 倍水稀释，用步骤（1）得到的二氧化硫进行酸化、过滤、水洗，再经过滤、闪蒸干燥，即得 H 酸和含亚硫酸钾的碱熔母液，其中，H 酸为 94.2 份，含量 83.22%，纯度 99.19%。

实施例 7

一种通过母液循环利用生产 H 酸的工艺，包括如下步骤：

(1) 取精萘经传统工艺磺化、硝化、脱硝得到的硝基 T 酸反应液 600 份（重量份，下同），取含亚硫酸钠的质量浓度为 50% 的碱熔母液 240 份，与硝基 T 酸反应液进行中和反应，并在 80-100℃ 下脱除中和反应过程中产生的二氧化硫 2h，然后将反应液降至室温、结晶、过滤，得到硝基 T 酸盐固体和滤液，备用；二氧化硫集中收集，备用；

(2) 取质量浓度 25% 的氨水 400 份，继续与步骤（1）中产生的滤液中和，然后降温、结晶、过滤，得到硫酸铵固体和滤液，用络合萃取剂（N235：200#溶剂油=1:3，质量比）对滤液进行萃取，然后用 5% 的氢氧化钠反萃，得反萃液，备用；

(3) 用步骤（2）中的萃取液溶解步骤（1）中的硝基 T 酸盐，加入 40 份锌粉在 110℃ 下进行还原反应，降至室温，过滤，用 50% 的硫酸酸化，过滤，得到氨基 T 酸 112 份，氨基 T 酸含量 44.45%，质量；

(4) 取步骤(3)中的氨基 T 酸 200 份, 加入 170 份 45%氢氧化钠碱熔, 反应温度控制在 180-195℃之间, 时间为 1h, 放料, 用 1 倍水稀释, 用步骤(1)得到的二氧化硫进行酸化、过滤、水洗, 再经过滤、闪蒸干燥, 即得 H 酸和含亚硫酸钠的碱熔母液, 其中, H 酸为 82.4 份, 含量 85.22%, 纯度 99.01%。

5 实施例 8

一种通过母液循环利用生产 H 酸的工艺, 包括如下步骤:

(1) 取精萘经传统工艺磺化、硝化、脱硝得到的硝基 T 酸反应液 600 份(重量份, 下同), 取含亚硫酸钠的质量浓度为 35%的碱熔母液 600 份, 与硝基 T 酸反应液进行中和反应, 并在 80-100℃下脱除中和反应过程中产生的二氧化硫 3h, 然后将反应液降至
10 室温、结晶、过滤, 得到硝基 T 酸盐固体和滤液, 备用; 二氧化硫集中收集, 备用;

(2) 取轻烧镁粉剂 400 份, 继续与步骤(1)中产生的滤液中和, 然后降温、结晶、过滤, 得到硫酸镁固体和滤液;

(3) 用步骤(2)中的滤液溶解步骤(1)中的硝基 T 酸盐, 加入 80 份铁粉在 100℃下进行还原反应, 降至室温, 过滤, 用 50%的硫酸酸化, 过滤, 得到氨基 T 酸 293 份,
15 氨基 T 酸含量 43.88%;

(4) 取步骤(3)中的氨基 T 酸 400 份, 加入 65 份 45%氢氧化钠碱熔, 反应温度控制在 180-190℃之间, 时间为 2h, 放料, 用 1 倍水稀释, 用步骤(1)得到的二氧化硫进行酸化、过滤、水洗, 再经过滤、闪蒸干燥, 即得 H 酸和含亚硫酸钠的碱熔母液, 其中, H 酸为 161.4 份, 含量 82.41%, 纯度 99.2%。

20 实施例 9

一种通过母液循环利用生产 H 酸的工艺, 包括如下步骤:

(1) 取精萘经传统工艺磺化、硝化、脱硝得到的硝基 T 酸反应液 600 份(重量份, 下同), 取含亚硫酸钾的质量浓度为 50%的碱熔母液 540 份, 与硝基 T 酸反应液进行中和反应, 并在 80-100℃下脱除中和反应过程中产生的二氧化硫 3h, 然后将反应液降至
25 室温、结晶、过滤, 得到硝基 T 酸盐固体和滤液, 备用; 二氧化硫集中收集, 备用;

(2) 取轻烧镁粉剂 400 份, 继续与步骤(1)中产生的滤液中和, 然后降温、结晶、过滤, 得到硫酸镁和硫酸钾的固体和滤液;

(3) 用步骤(2)中的滤液溶解步骤(1)中的硝基 T 酸盐, 加入 80 份铁粉在 100℃下进行还原反应, 降至室温, 过滤, 用 50%的硫酸酸化, 过滤, 得到氨基 T 酸 293 份,
30 氨基 T 酸含量 43.88%;

(4) 取步骤(3)中的氨基 T 酸 400 份, 加入 65 份 48%氢氧化钾碱熔, 反应温度控制在 165-175℃之间, 时间为 1h, 放料, 用 1 倍水稀释, 用步骤(1)得到的二氧化硫进行酸化、过滤、水洗, 再经过滤、闪蒸干燥, 即得 H 酸和含亚硫酸钾的碱熔母液, 其中, H 酸为 119.46 份, 含量 82.41%, 纯度 99.2%。

5 实施例 10

一种通过母液循环利用生产 H 酸的工艺, 包括如下步骤:

(1) 取精萘经传统工艺磺化、硝化、脱硝得到的硝基 T 酸反应液 600 份(重量份, 下同), 取含亚硫酸钠的质量浓度为 35%的碱熔母液 300 份, 与硝基 T 酸反应液进行中和反应, 并在 80-100℃下脱除中和反应过程中产生的二氧化硫 2h, 然后将反应液降至
10 室温、结晶、过滤, 得到硝基 T 酸盐固体和滤液, 备用; 二氧化硫集中收集, 备用;

(2) 取轻烧镁粉剂 180 份, 继续与步骤(1)中产生的滤液中和, 然后降温、结晶、过滤, 得到硫酸镁固体和滤液;

(3) 用步骤(2)中的滤液溶解步骤(1)中的硝基 T 酸盐, 加入镍催化剂 25 份, 在 100℃下催化加氢到终点, 降至室温, 过滤, 用 50%的硫酸酸化, 过滤, 得到氨基 T
15 酸 124 份, 氨基 T 酸含量 41.31%, 质量;

(4) 取步骤(3)中的氨基 T 酸 100 份, 加入 80 份 45%氢氧化钠碱熔, 反应温度控制在 180-190℃之间, 时间为 2h, 放料, 用 1 倍水稀释, 用步骤(1)得到的二氧化硫进行酸化、过滤、水洗, 再经过滤、闪蒸干燥, 即得 H 酸和含亚硫酸钠的碱熔母液, 其中, H 酸为 39.7 份, 含量 83.97%, 纯度 99.23%。

20 实施例 11

一种通过母液循环利用生产 H 酸的工艺, 包括如下步骤:

(1) 取精萘经传统工艺磺化、硝化、脱硝得到的硝基 T 酸反应液 600 份(重量份, 下同), 取含亚硫酸钾的质量浓度为 30%的碱熔母液 720 份, 与硝基 T 酸反应液进行中和反应, 并在 80-100℃下脱除中和反应过程中产生的二氧化硫 3h, 然后将反应液降至
25 室温、结晶、过滤, 得到硝基 T 酸盐固体和滤液, 备用; 二氧化硫集中收集, 备用;

(2) 取轻烧镁粉剂 400 份, 继续与步骤(1)中产生的滤液中和, 然后降温、结晶、过滤, 得到硫酸镁和硫酸钾固体和滤液;

(3) 用步骤(2)中的滤液溶解步骤(1)中的硝基 T 酸盐, 加入镍催化剂 50 份, 在 90℃下催化加氢到终点, 降至室温, 过滤, 用 50%的硫酸酸化, 过滤, 得到氨基 T
30 酸 418 份, 氨基 T 酸含量 42.07%, 质量;

(4) 取步骤(3)中的氨基 T 酸 300 份, 加入 320 份 48%氢氧化钾碱熔, 反应温度控制在 165-170℃之间, 时间为 1.5h, 放料, 用 1 倍水稀释, 用步骤(1)得到的二氧化硫进行酸化、过滤、水洗, 再经过滤、闪蒸干燥, 即得 H 酸和含亚硫酸钠的碱熔母液, 其中, H 酸为 121.75 份, 含量 81.22%, 纯度 99.17%。

5 实施例 12

一种通过 H 酸碱熔母液和络合萃取生产 H 酸的方法, 包括如下步骤:

1) 取精萘经过传统工艺磺化、硝化、脱硝后的硝基 T 酸反应液 600 份(重量份), 搅拌降温到 5℃, 过滤, 得到硝基 T 酸固体 280 份, 滤液 320 份。

2) 硝基 T 酸固体用 280 份加水打浆, 用 360 份 H 酸碱熔母液(亚硫酸钠含量 39.82%)中和, 产生二氧化硫(在 80-100℃下脱除中和反应过程中产生的二氧化硫), 用于 H 酸碱熔液的中和, 脱除二氧化硫后即得硝基 T 酸钠溶液。

3) 将步骤 1) 中滤液用络合萃取剂(N₂₃₅: 200#溶剂油: 苯甲醚=3:4:3, 重量比)萃取, 硝基 T 酸萃取后剩余的萃后水硫酸为 41.3%, 萃取液先用 80 份水洗涤, 得到硫酸含量 20%左右的洗水 100 份, 再用 15%的氢氧化钠溶液对萃取液进行反萃, 反萃液 15 287 份(反萃液即为硝基 T 酸钠溶液)。

4) 将步骤(2)得到的硝基 T 酸钠溶液, 加入 15 份镍催化剂, 在 120℃加氢到终点, 滤去催化剂, 用(3)中萃取后生成的稀硫酸酸化、过滤得到氨基 T 酸 298 份, 氨基 T 酸的含量 38.5%。

5) 将步骤(3)的反萃液加入 5 份镍催化剂, 在 120℃加氢到终点。滤去催化剂, 20 再经酸化、过滤得到氨基 T 酸 89 份, 含量 32.8%。

6) 将 290 份氨基 T 酸加入 195 份 48%氢氧化钠及 60 份甲醇进行碱熔, 在 185-188℃温度下碱熔 1.5 小时, 放料, 用水稀释, 用(2)中产生的二氧化硫酸化, 过滤得固体, 固体用水打浆, 用步骤 3) 的洗水生成稀硫酸酸化、过滤, 滤饼再用 1 倍水洗, 再过滤、烘干得到产品 108 份, 含量 85.78%, 纯度 99.15%。

25 实施例 13

一种通过 H 酸碱熔母液和络合萃取法生产 H 酸的方法, 包括如下步骤:

1) 取精萘经过传统工艺磺化、硝化、脱硝后的硝基 T 酸反应液 800 份(重量份), 搅拌降温到 0℃, 过滤得到硝基 T 酸固体 409 份, 滤液 391 份。

2) 硝基 T 酸 409 份用水打浆, 用 660 份 H 酸碱熔母液(亚硫酸钾含量 42.36%)中和, 产生二氧化硫, 用了 H 酸碱熔液的中和, 脱除二氧化硫后即得硝基 T 酸钾溶液。

3) 将步骤 1) 中过滤硝基 T 酸固体后的滤液用络合萃取剂 (N₂₃₅: 200#溶剂油: 苯乙醚=2:4:4, 重量比) 萃取, 硝基 T 酸萃取后剩余的水溶液为 39.8% 的稀硫酸, 萃取液用 100 份水洗, 得到含量为 19.3% 的稀硫酸 128 份, 再用 20% 的氢氧化钾对萃取液进行反萃, 反萃液 362 份, 为硝基 T 酸钾溶液。

5 4) 将步骤 2) 和中得到硝基 T 酸钾溶液合并, 加入 20 份镍催化剂, 在 80℃, 加氢到终点, 滤去催化剂, 用 (3) 中萃取后生成稀硫酸 (含量 39.8%) 中和、过滤得到氨基 T 酸 370 份, 氨基 T 酸的含量 41.3%。

5) 将实例 3 中反萃液加入 6 份镍催化剂, 在 120℃加氢到终点。滤去催化剂, 再经酸化、过滤得到氨基 T 酸 108 份, 含量 34.6%。

10 6) 将 350 份氨基 T 酸加入 360 份 48% 氢氧化钾及 90 份甲醇进行碱熔, 在 165℃-168℃碱熔两小时, 放料, 用水稀释, 用步骤 1) 中收集的二氧化硫进行酸化, 酸化后过滤, 固体用水打浆, 用步骤 3) 中洗涤萃取液生成的稀硫酸 (含量 19.3%) 酸化, 再过滤, 滤饼再用 1 倍水洗涤, 过滤烘干, 得到 H 酸单钾盐 180 份, 含量 81.6%, 纯度 99.46%。

实施例 14

15 一种通过 H 酸碱熔母液和络合萃取生产 H 酸的方法, 包括如下步骤;

1) 取精萘经过传统工艺磺化、硝化、脱硝后的硝基 T 酸反应液 600 份 (重量份), 搅拌降温到 -5℃, 过滤, 得到硝基 T 酸固体 300 份, 滤液 300 份。

2) 硝基 T 酸固体加入 300 份水打浆, 用 360 份 H 酸碱熔母液 (亚硫酸钠含量 39.82%) 中和, 产生二氧化硫, 用于 H 酸碱熔液的中和, 脱除二氧化硫后即得硝基 T 酸钠溶液。

20 3) 将步骤 1) 中滤液用络合萃取剂 (N₂₃₅: 200#溶剂油: 苯丁醚=2:5:3, 重量比) 萃取, 硝基 T 酸萃后的水溶液为 38% 的稀硫酸, 萃取液先用 90 份水洗涤, 得到硫酸含量 18% 的洗水 100 份, 再用 15% 的氢氧化钠溶液对萃取液进行反萃, 反萃液 290 份 (反萃液即为硝基 T 酸钠溶液)。

25 4) 将步骤 (2) 得到的硝基 T 酸钠溶液合并, 加入 50 份镍催化剂, 在 100℃加氢到终点, 滤去催化剂, 用 (3) 中萃取后生成的稀硫酸酸化、过滤得到氨基 T 酸 290 份, 氨基 T 酸的含量 40.5%。

5) 将步骤 3 中的反萃液加入 4 份镍催化剂, 于 100-120℃加氢到终点, 滤去催化剂, 再经酸化、过滤得到氨基 T 酸 86 份, 含量 35.3%。

30 6) 将 290 份氨基 T 酸加入 197 份 48% 氢氧化钠及 61 份甲醇进行碱熔, 在 185-188℃温度下碱熔 1.5 小时, 放料, 用水稀释, 用 (2) 中收集的二氧化硫酸化, 过滤得固体,

固体用水打浆，用步骤 3) 的洗水稀硫酸酸化、过滤，滤饼再用 1 倍水洗，再过滤、烘干得到产品 109 份，含量 85.57%，纯度 99.25%。

以上所述仅为本申请的优选实施例，并不用于限制本申请，对于本领域的技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内，所作的任何修改、

5 等同替换、改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，其特征在于：包括如下步骤：

(1) 将制备硝基 T 酸盐的原料经碘化、硝化、脱硝后的反应液用含亚硫酸盐的碱熔母液进行中和，升温脱除生成的二氧化硫，然后降温、结晶、分离，得到硝基 T 酸盐固体和滤液，备用，二氧化硫用于 H 酸碱熔物的中和；

(2) 对步骤(1)中的滤液继续中和，然后降温、结晶、分离，得到硫酸盐和滤液，所述滤液可被进一步萃取后再用稀碱反萃，得到的反萃液备用；所述硫酸盐可被进一步洗涤，得到的洗涤液备用；

(3) 用步骤(2)中的滤液、反萃液、洗涤液中的至少一种溶解步骤(1)中的硝基 T 酸盐，溶解液经催化加氢或还原反应、酸化、结晶、过滤后得到氨基 T 酸固体和滤液；

(4) 将步骤(3)中的氨基 T 酸与碱液碱熔反应，得到含有 H 酸的碱熔反应液，将碱熔反应液用步骤(1)和(2)中得到的二氧化硫进行酸化，降温、过滤，即可分离 H 酸和含亚硫酸盐的母液。

2. 如权利要求 1 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，其特征在于：所述脱硝后的反应液与碱熔母液的比例为 1: (0.4-2)，重量份；

或，步骤(1)中，所述亚硫酸盐为亚硫酸钠和/或亚硫酸钾；

或，步骤(1)中，所述二氧化硫的脱除温度为 80℃-100℃。

3. 如权利要求 1 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，其特征在于：所述脱硝后的反应液与碱熔母液的比例为 1: (0.8-1.5)。

4. 如权利要求 3 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，其特征在于：所述脱硝后的反应液与碱熔母液的比例为 1: (0.9-1.2)，重量份。

5. 如权利要求 1 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，其特征在于：所述脱硝后的反应液与碱熔母液的比例为 1: (0.4-1.0)。

6. 如权利要求 5 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，其特征在于：所述脱硝后的反应液与碱熔母液的比例为 1: (0.5-0.8)，重量份。

7. 如权利要求 1 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，其特征在于：步骤(2)中，所述中和用的物质为亚硫酸盐溶液、氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液、氨水或轻烧镁；

或，步骤(2)中，将步骤(1)中的滤液中和到液体酸度 2%-10%；

或，步骤(2)中，所述采用的萃取剂为 N235 和/或 200#溶剂油；

或, 步骤(2)中, 所述反萃采用氢氧化钾或氢氧化钠的稀溶液;

或, 步骤(2)中, 用和硫酸盐等质量的水洗涤硫酸盐。

8. 如权利要求 7 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 步骤(2)中, 所述亚硫酸盐为亚硫酸钠和/或亚硫酸钾。

5 9. 如权利要求 7 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 步骤(2)中, 所述中和用的物质选用氢氧化钠和/或氢氧化钾。

10. 如权利要求 7 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 步骤(2)中, 所述中和用的物质选用轻烧镁粉剂。

10 11. 如权利要求 7 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 步骤(2)中, 所采用的萃取剂为质量比为 1:3 的 N235 和 200#溶剂油形成的络合萃取剂。

12. 如权利要求 7 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 步骤(2)中, 所述反萃采用氢氧化钾或氢氧化钠的稀溶液, 且氢氧化钾或氢氧化钠的质量浓度为 5-10%。

15 13. 如权利要求 1 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 步骤(3)中, 所述催化加氢反应中采用的催化剂为镍催化剂;

或, 步骤(3)中, 所述催化加氢反应的温度为 80°C-120°C;

或, 步骤(3)中, 所述还原反应采用的还原剂为铁粉和/或锌粉;

或, 步骤(3)中, 如果硝基 T 酸盐无法全部溶解, 补充适量的水即可。

20 14. 如权利要求 1 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 步骤(4)中, 所述碱液为氢氧化钾或氢氧化钠溶液;

或, 步骤(4)中, 所述碱熔反应在 160°C-195°C 之间进行, 反应时间为 0.5h-5h。

15. 如权利要求 13 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 步骤(4)中, 所述碱熔反应反应时间为 0.5h-2h。

25 16. 如权利要求 1 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 还包括制取硫酸盐的步骤, 具体如下:

S1: 将步骤(3)中滤液与碱液反应, 并将反应液的 pH 调节至中性, 经蒸发、浓缩、结晶后得到硫酸盐固体;

S2: 对步骤 S1 中的硫酸盐与步骤(2)中产生的硫酸盐进行高温煅烧, 去除其中的有机物杂质, 即可。

30 17. 如权利要求 16 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于:

S2 中, 所述煅烧的温度为 800℃-1000℃, 煅烧时间为 0.5h-1h。

18. 如权利要求 16 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于:
S1 中, 所述碱液为氢氧化钠和/或氢氧化钾。

19. 如权利要求 16 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于:
5 所述制取硫酸盐的步骤还包括对煅烧过程中产生的尾气的处理步骤。

20. 如权利要求 19 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于:
所述对煅烧过程中产生的尾气的处理步骤为: 煅烧尾气经 RTO 蓄热式焚烧炉处理达标后排放。

21. 一种络合萃取生产 H 酸的方法, 其特征在于: 该方法是在通过碱熔母液循环利
10 用结合络合萃取来生产 H 酸, 包括如下步骤:

1) 将精萘经过磺化、硝化、脱硝后的硝基 T 酸反应液降温, 析出硝基 T 酸固体, 使析出的硝基 T 酸固体与滤液的质量比为 1:0.8-1.2;

2) 将硝基 T 酸固体加水打浆后, 用 H 酸碱熔母液中和, 将产生的二氧化硫脱除, 得到硝基 T 酸盐溶液;

15 3) 将滤液采用络合萃取剂萃取, 萃取后的剩余滤液中硫酸含量为 30%-50%, 质量百分数, 萃取液经水洗、碱液反萃后, 得硝基 T 酸盐溶液, 水洗液中硫酸含量为 15%-25%, 质量百分数;

4) 将步骤 2) 得到的硝基 T 酸盐溶液分别加入催化剂, 催化加氢或铁粉还原, 还原后的溶液经酸化、过滤得氨基 T 酸溶液, 酸化用酸为步骤 3) 中所述萃取后的剩余滤液;

20 5) 向氨基 T 酸中加入碱和甲醇进行碱熔, 用步骤 2) 中产生的二氧化硫对碱熔液进行酸化, 将过滤后所得固体, 加水打浆, 再用步骤 3) 中的水洗液进行酸化、过滤, 滤饼经水洗、过滤、干燥, 得产品。

22. 如权利要求 21 所述的络合萃取生产 H 酸的方法, 其特征在于: 步骤 1) 中, 将硝基 T 酸反应液降温至 -5℃~10℃。

25 23. 如权利要求 21 所述的络合萃取生产 H 酸的方法, 其特征在于: 步骤 2) 中, 所述 H 酸碱熔母液中亚硫酸钠的含量为 35%-45%。

24. 如权利要求 21 所述的络合萃取生产 H 酸的方法, 其特征在于: 步骤 2) 中, 将硝基 T 酸固体加水打浆后, 用 H 酸碱熔母液中和至硝基 T 酸浆液的 pH 值为 4-6。

25 25. 如权利要求 21 所述的络合萃取生产 H 酸的方法, 其特征在于: 步骤 3) 中, 所述络合萃取剂为 N₂₃₅ 溶剂油和苯烷基醚的混合物, N₂₃₅ 在络合萃取剂中的质量百分数为

20%-50%。

26. 如权利要求 25 所述的络合萃取生产 H 酸的方法，其特征在于：所述溶剂油为 200#溶剂油或煤油。

27. 如权利要求 25 所述的络合萃取生产 H 酸的方法，其特征在于：所述苯烷基醚
5 为苯甲醚、苯乙醚、苯丁醚、苯辛醚。

28. 如权利要求 21 所述的络合萃取生产 H 酸的方法，其特征在于：步骤 3) 中，所述萃取后的剩余滤液中硫酸含量为 35%-45%，质量百分数。

29. 如权利要求 21 所述的络合萃取生产 H 酸的方法，其特征在于：步骤 4) 中，所述催化剂为镍催化剂，催化加氢的温度为 80℃-120℃。

10 30. 如权利要求 21 所述的络合萃取生产 H 酸的方法，其特征在于：步骤 5) 中，所述碱为氢氧化钠或氢氧化钾。

31. 如权利要求 30 所述的络合萃取生产 H 酸的方法，其特征在于：所述碱的质量分数为 40%-50%。

15 32. 如权利要求 21 所述的络合萃取生产 H 酸的方法，其特征在于：步骤 5) 中，碱熔的温度为 160℃-195℃，碱熔的时间为 1 小时-3 小时。

经修改的权利要求

国际局收到日：2020年01月20日（20.01.2020）

1. 一种通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，其特征在于：包括如下步骤：

(1) 将制备硝基 T 酸盐的原料经磺化、硝化、脱硝后的反应液用含亚硫酸盐的碱熔母液进行中和，升温脱除生成的二氧化硫，然后降温、结晶、分离，得到硝基 T 酸盐固体和滤液，备用，二氧化硫用于 H 酸碱熔物的中和；

(2) 对步骤(1)中的滤液继续中和，然后降温、结晶、分离，得到硫酸盐和滤液，所述滤液可被进一步萃取后再用稀碱反萃，得到的反萃液备用；所述硫酸盐可被进一步洗涤，得到的洗涤液备用；

(3) 用步骤(2)中的滤液、反萃液、洗涤液中的至少一种溶解步骤(1)中的硝基 T 酸盐，溶解液经催化加氢或还原反应、酸化、结晶、过滤后得到氨基 T 酸固体和滤液；

(4) 将步骤(3)中的氨基 T 酸与碱液碱熔反应，得到含有 H 酸的碱熔反应液，将碱熔反应液用步骤(1)和(2)中得到的二氧化硫进行酸化，降温、过滤，即可分离 H 酸和含亚硫酸盐的母液。

2. 如权利要求 1 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，其特征在于：所述脱硝后的反应液与碱熔母液的比例为 1: (0.4-2)，重量份；

或，步骤(1)中，所述亚硫酸盐为亚硫酸钠和/或亚硫酸钾；

或，步骤(1)中，所述二氧化硫的脱除温度为 80℃-100℃。

3. 如权利要求 1 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，其特征在于：所述脱硝后的反应液与碱熔母液的比例为 1: (0.8-1.5)。

4. 如权利要求 3 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，其特征在于：所述脱硝后的反应液与碱熔母液的比例为 1: (0.9-1.2)，重量份。

5. 如权利要求 1 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，其特征在于：所述脱硝后的反应液与碱熔母液的比例为 1: (0.4-1.0)。

6. 如权利要求 5 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，其特征在于：所述脱硝后的反应液与碱熔母液的比例为 1: (0.5-0.8)，重量份。

7. 如权利要求 1 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺，其特征在于：步骤(2)中，所述中和用的物质为亚硫酸盐溶液、氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液、氨水或轻烧镁；

或，步骤(2)中，将步骤(1)中的滤液中和到液体酸度 2%-10%；

或，步骤(2)中，所述采用的萃取剂为 N235 和/或 200#溶剂油；

或, 步骤(2)中, 所述反萃采用氢氧化钾或氢氧化钠的稀溶液;

或, 步骤(2)中, 用和硫酸盐等质量的水洗涤硫酸盐。

8. 如权利要求 7 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 步骤(2)中, 所述亚硫酸盐为亚硫酸钠和/或亚硫酸钾。

5 9. 如权利要求 7 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 步骤(2)中, 所述中和用的物质选用氢氧化钠和/或氢氧化钾。

10. 如权利要求 7 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 步骤(2)中, 所述中和用的物质选用轻烧镁粉剂。

10 11. 如权利要求 7 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 步骤(2)中, 所采用的萃取剂为质量比为 1:3 的 N235 和 200#溶剂油形成的络合萃取剂。

12. 如权利要求 7 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 步骤(2)中, 所述反萃采用氢氧化钾或氢氧化钠的稀溶液, 且氢氧化钾或氢氧化钠的质量浓度为 5-10%。

15 13. 如权利要求 1 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 步骤(3)中, 所述催化加氢反应中采用的催化剂为镍催化剂;

或, 步骤(3)中, 所述催化加氢反应的温度为 80°C-120°C;

或, 步骤(3)中, 所述还原反应采用的还原剂为铁粉和/或锌粉;

或, 步骤(3)中, 如果硝基 T 酸盐无法全部溶解, 补充适量的水即可。

20 14. 如权利要求 1 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 步骤(4)中, 所述碱液为氢氧化钾或氢氧化钠溶液;

或, 步骤(4)中, 所述碱熔反应在 160°C-195°C 之间进行, 反应时间为 0.5h-5h。

15. 如权利要求 13 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 步骤(4)中, 所述碱熔反应反应时间为 0.5h-2h。

25 16. 如权利要求 1 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于: 还包括制取硫酸盐的步骤, 具体如下:

S1: 将步骤(3)中滤液与碱液反应, 并将反应液的 pH 调节至中性, 经蒸发、浓缩、结晶后得到硫酸盐固体;

S2: 对步骤 S1 中的硫酸盐与步骤(2)中产生的硫酸盐进行高温煅烧, 去除其中的有机物杂质, 即可。

30 17. 如权利要求 16 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于:

S2 中, 所述煅烧的温度为 800℃-1000℃, 煅烧时间为 0.5h-1h。

18. 如权利要求 16 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于:
S1 中, 所述碱液为氢氧化钠和/或氢氧化钾。

19. 如权利要求 16 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于:
5 所述制取硫酸盐的步骤还包括对煅烧过程中产生的尾气的处理步骤。

20. 如权利要求 19 所述的通过碱熔母液循环利用生产 H 酸的工艺, 其特征在于:
所述对煅烧过程中产生的尾气的处理步骤为: 煅烧尾气经 RTO 蓄热式焚烧炉处理达标后排放。

21. 一种络合萃取生产 H 酸的方法, 其特征在于: 该方法是在通过碱熔母液循环利用
10 结合络合萃取来生产 H 酸, 包括如下步骤:

1) 将精萘经过磺化、硝化、脱硝后的硝基 T 酸反应液降温, 析出硝基 T 酸固体, 使析出的硝基 T 酸固体与滤液的质量比为 1:0.8-1.2;

2) 将硝基 T 酸固体加水打浆后, 用 H 酸碱熔母液中和, 将产生的二氧化硫脱除, 得到硝基 T 酸盐溶液;

15 3) 将滤液采用络合萃取剂萃取, 萃取后的剩余滤液中硫酸含量为 30%-50%, 质量百分数, 萃取液经水洗、碱液反萃后, 得硝基 T 酸盐溶液, 水洗液中硫酸含量为 15%-25%, 质量百分数; 其中, 所述络合萃取剂为 N₂₃₅ 溶剂油和苯烷基醚的混合物, N₂₃₅ 在络合萃取剂中的质量百分数为 20%-50%;

4) 将步骤 2) 得到的硝基 T 酸盐溶液分别加入催化剂, 催化加氢或铁粉还原, 还原
20 后的溶液经酸化、过滤得氨基 T 酸溶液, 酸化用酸为步骤 3) 中所述萃取后的剩余滤液;

5) 向氨基 T 酸中加入碱和甲醇进行碱熔, 用步骤 2) 中产生的二氧化硫对碱熔液进行酸化, 将过滤后所得固体, 加水打浆, 再用步骤 3) 中的水洗液进行酸化、过滤, 滤饼经水洗、过滤、干燥, 得产品。

22. 如权利要求 21 所述的络合萃取生产 H 酸的方法, 其特征在于: 步骤 1) 中, 将
25 硝基 T 酸反应液降温至 -5℃~10℃。

23. 如权利要求 21 所述的络合萃取生产 H 酸的方法, 其特征在于: 步骤 2) 中, 所述 H 酸碱熔母液中亚硫酸钠的含量为 35%-45%。

24. 如权利要求 21 所述的络合萃取生产 H 酸的方法, 其特征在于: 步骤 2) 中, 将硝基 T 酸固体加水打浆后, 用 H 酸碱熔母液中和至硝基 T 酸浆液的 pH 值为 4-6。

30 25. 如权利要求 21 所述的络合萃取生产 H 酸的方法, 其特征在于: 所述溶剂油为

200#溶剂油或煤油。

26. 如权利要求 21 所述的络合萃取生产 H 酸的方法，其特征在于：所述苯烷基醚为苯甲醚、苯乙醚、苯丁醚、苯辛醚。

27. 如权利要求 21 所述的络合萃取生产 H 酸的方法，其特征在于：步骤 3) 中，所述萃取后的剩余滤液中硫酸含量为 35%-45%，质量百分数。

28. 如权利要求 21 所述的络合萃取生产 H 酸的方法，其特征在于：步骤 4) 中，所述催化剂为镍催化剂，催化加氢的温度为 80℃-120℃。

29. 如权利要求 21 所述的络合萃取生产 H 酸的方法，其特征在于：步骤 5) 中，所述碱为氢氧化钠或氢氧化钾。

30. 如权利要求 29 所述的络合萃取生产 H 酸的方法，其特征在于：所述碱的质量分数为 40%-50%。

31. 如权利要求 21 所述的络合萃取生产 H 酸的方法，其特征在于：步骤 5) 中，碱熔的温度为 160℃-195℃，碱熔的时间为 1 小时-3 小时。

条约第19条第（1）款的声明创造性

修改后的权利要求 21 将络合萃取剂缩限为“N₂₃₅ 溶剂油和苯烷基醚的混合物，N₂₃₅ 在络合萃取剂中的质量百分数为 20%-50%”。

修改后的权利要求 21 与对比文件 3 的区别技术特征至少包括：络合萃取剂为 N₂₃₅ 溶剂油和苯烷基醚的混合物，N₂₃₅ 在络合萃取剂中的质量百分数为 20%-50%。

包括对比文件 3 在内的现有技术常用的萃取剂（例如磺化煤油和/或 N₂₃₅）在用于萘磺酸化类萃取时，存在如下问题：萃取液分为三相（有机相、水相和中间相），而且萃取效果较差，无法实现工业连续化萃取的问题。

修改后权利要求在 21 采用的特殊络合剂（N₂₃₅ 溶剂油和苯烷基醚的混合物，N₂₃₅ 在络合萃取剂中的质量百分数为 20%-50%）进行络合萃取生产 H 酸所能够有效解决上述问题，可以实现常温下萃取，萃取效率高，萃取液分为有机相和水相，没有中间相，有利于工业上连续萃取。本发明在工业化生产具有明显优势。

综上所述修改后的权利要求 21 具备创造性，基于此，从属权利要求 22-31 也具备创造性。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/105277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 309/50(2006.01)i; C07C 303/22(2006.01)i; C07C 309/40(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI, 万方, WANFANG, STN (CAPLUS), 百度, BAIDU: H酸, T酸, 染料, 碱熔, 回收, 亚硫酸盐, 亚硫酸钠, 亚硫酸钾, 循环, nitronaphthalene, sulphonic, T-acid, H-acid, recycle, SO3, 结构通式检索, search for structural general formula

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109096155 A (SHANDONG YAOSHI CHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 December 2018 (2018-12-28) embodiments 1-10	1-20
PY	CN 109096155 A (SHANDONG YAOSHI CHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 December 2018 (2018-12-28) embodiments 1-10	21-32
Y	CN 105669500 A (JIANGSU JIHUA CHEMICAL CO., LTD.) 15 June 2016 (2016-06-15) description, paragraphs [0007]-[0024] and [0034]-[0042]	21-32
A	CN 104592063 A (QINGDAO OGAKI CHEMICAL CO., LTD.) 06 May 2015 (2015-05-06) embodiments 1-2	1-32
A	US 4534905 A (BAYER AG) 13 August 1985 (1985-08-13) embodiments 1-4	1-32



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 2019

Date of mailing of the international search report

10 December 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/105277

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109096155	A	28 December 2018	CN	109096155	B	21 June 2019
CN	105669500	A	15 June 2016	None			
CN	104592063	A	06 May 2015	CN	104592063	B	10 February 2016
US	4534905	A	13 August 1985	EP	0041631	A1	16 December 1981
				JP	S5721361	A	04 February 1982
				IN	156130	B	18 May 1985
				EP	0041631	B1	01 June 1983
				DE	3020441	A1	03 December 1981
				JP	S6210501	B2	06 March 1987

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/105277

A. 主题的分类

C07C 309/50(2006.01)i; C07C 303/22(2006.01)i; C07C 309/40(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, WPI, EPDOC, CNKI, 万方, STN (CAPLUS), 百度: H酸, T酸, 染料, 碱熔, 回收, 亚硫酸盐, 亚硫酸钠, 亚硫酸钾, 循环, nitronaphthalene, sulphonic, T-acid, H-acid, recycle, S03, 结构通式检索

C. 相关文件

类 型*

引用文件, 必要时, 指明相关段落

相关的权利要求

PX

CN 109096155 A (山东垚石化工科技有限公司) 2018年 12月 28日 (2018 - 12 - 28)
实施例1-10

1-20

PY

CN 109096155 A (山东垚石化工科技有限公司) 2018年 12月 28日 (2018 - 12 - 28)
实施例1-10

21-32

Y

CN 105669500 A (江苏吉华化工有限公司) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15)
说明书第[0007]-[0024], [0034]-[0042]段

21-32

A

CN 104592063 A (青岛奥盖克化工股份有限公司) 2015年 5月 6日 (2015 - 05 - 06)
实施例1-2

1-32

A

US 4534905 A (BAYER AG) 1985年 8月 13日 (1985 - 08 - 13)
实施例1-4

1-32

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 11月 27日

国际检索报告邮寄日期

2019年 12月 10日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

王超

电话号码 86-(10)-53962337

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/105277

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109096155	A	2018年 12月 28日	CN 109096155 B	2019年 6月 21日
CN	105669500	A	2016年 6月 15日	无	
CN	104592063	A	2015年 5月 6日	CN 104592063 B	2016年 2月 10日
US	4534905	A	1985年 8月 13日	EP 0041631 A1	1981年 12月 16日
				JP S5721361 A	1982年 2月 4日
				IN 156130 B	1985年 5月 18日
				EP 0041631 B1	1983年 6月 1日
				DE 3020441 A1	1981年 12月 3日
				JP S6210501 B2	1987年 3月 6日