



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106946234 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(21)申请号 201710138089.1

(22)申请日 2017.03.09

(71)申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15
号北京化工大学

(72)发明人 张卫东 刘乐乐 杜昕洋 龙波

(74)专利代理机构 北京天悦专利代理事务所

(普通合伙) 11311

代理人 田明 周敏毅

(51)Int.Cl.

C01B 21/14(2006.01)

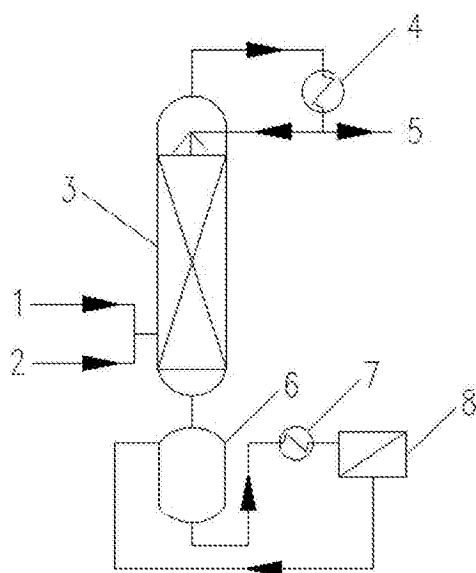
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种硫酸羟胺的制备方法

(57)摘要

本发明属于化工领域,涉及一种硫酸羟胺的制备方法。所述的制备方法是以硫酸与酮肟为原料,在反应精馏系统中制备硫酸羟胺,包括如下步骤:(1)将硫酸溶液与酮肟加入到反应精馏系统中进行反应精馏;(2)从反应精馏系统塔顶将馏出的馏出物依次采出,当反应液中硫酸羟胺浓度达到2~8.5mol/L时,同步进行结晶过滤操作;(3)将反应液进一步降温,进行结晶过滤。用本发明的方法制备硫酸羟胺,可以大幅降低生产能耗,并可实现工艺废水的零排放。



1. 一种硫酸羟胺的制备方法, 其是将硫酸与酮肟在反应精馏系统中制备硫酸羟胺, 包括如下步骤:

(1) 将硫酸溶液与酮肟加入到反应精馏系统中进行反应精馏;

(2) 从反应精馏系统塔顶将馏出物采出, 当反应精馏塔釜中的硫酸羟胺浓度达到2~8.5mol/L时, 同步进行结晶过滤操作;

(3) 将反应液进一步降温, 进行结晶过滤。

2. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于: 步骤(1)中所述的硫酸溶液的质量百分比浓度为50~65%。

3. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于: 步骤(1)中所述的酮肟为丙酮肟、丁酮肟或两种肟的混合液。

4. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于: 步骤(1)中酮肟与硫酸溶液中的水的摩尔比为(0.31~0.76):1。

5. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于: 步骤(1)中所述的硫酸与酮肟的摩尔比为(0.45~0.6):1。

6. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于: 步骤(1)中反应精馏系统的绝对压力为0.02~0.1MPa。

7. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于: 步骤(1)中反应精馏系统的塔釜温度为40~90℃。

8. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于: 步骤(1)中反应精馏系统的塔项回流比为0~6。

9. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于: 步骤(2)中将结晶过滤处理后的滤液在下次反应精馏时一并加入反应精馏系统中进行步骤(1)的反应精馏操作。

一种硫酸羟胺的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工领域,涉及一种硫酸羟胺的制备方法。

背景技术

[0002] 硫酸羟胺是一种有用途广泛的化工产品,可用于合成农药原料、医药原料、橡胶助剂原料、天然橡胶稳定剂、金属处理剂、纤维改质剂、显影剂、还原剂以及聚合物催化剂等。

[0003] 传统的硫酸羟胺的制备方法主要有硝基甲烷法、天然气(甲烷)硝化法、一氧化氮还原法、二磺酸铵盐水解法等。但硝基甲烷法产品收率低,副产物种类多,分离设备投资大;二磺酸铵盐水解法生产工艺虽成熟,但只适合于大型工厂生产,投资成本大;其余方法则均存在工艺流程长、产品质量不稳定,后处理麻烦,收率低等问题。

[0004] 针对以上传统方法存在的问题,中国专利申请CN 200910096601.6公开了一种羟胺盐的制备方法,其是在精馏塔内,将酮肟在酸性溶液中进行水解反应生成羟胺盐和酮,从精馏塔顶产出的酮及时排出,具体制备步骤为:酮肟和无机酸的摩尔配比为1:0.4~3,分别取酮肟和无机酸;将上述步骤中的酮肟和无机酸水溶液从精馏塔中部进料,并减压控制塔釜内温度为40~100℃,塔顶回流比在1~6;至塔顶无酮馏出时,冷却釜液结晶,过滤,洗涤,干燥得到羟胺盐固体。

[0005] 中国专利申请CN 201310097499.8在CN 200910096601.6公开的方法的基础上做了进一步的改进,在调整工艺参数的基础上进行了塔釜内的回流。

[0006] 上述两件中国专利申请虽然都公开了通过反应精馏制备硫酸羟胺的方法,但是整个制备过程的酸肟比较大,反应物酸过量,造成了原料的浪费,而且蒸水能耗都较大,还需降温进行硫酸羟胺的结晶,精馏及结晶过程能耗均较高。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种通过酮肟与硫酸的反应精馏制备硫酸羟胺的方法,以大幅降低精馏能耗,并实现工艺废水的零排放。

[0008] 为实现此目的,在基础的实施方案中,本发明提供一种硫酸羟胺的制备方法,其是将硫酸与酮肟在反应精馏系统中制备硫酸羟胺,包括如下步骤:

[0009] (1) 将硫酸溶液与酮肟加入到反应精馏系统中进行反应精馏;

[0010] (2) 从反应精馏系统塔顶将馏出的馏出物依次采出,当反应液中硫酸羟胺浓度达到2~8.5mol/L时,同步进行结晶过滤操作;

[0011] (3) 将反应液进一步降温,进行结晶过滤。

[0012] 在一种优选的实施方式中,本发明提供一种硫酸羟胺的制备方法,其中步骤(1)中所述的硫酸溶液的质量百分比浓度为50~65%。

[0013] 在一种优选的实施方式中,本发明提供一种硫酸羟胺的制备方法,其中步骤(1)中所述的酮肟为丙酮肟、丁酮肟或两种肟的混合液。

[0014] 在一种优选的实施方式中,本发明提供一种硫酸羟胺的制备方法,其中步骤(1)中

酮肟与硫酸溶液中的水的摩尔比为(0.31~0.76):1。

[0015] 在一种优选的实施方式中,本发明提供一种硫酸羟胺的制备方法,其中步骤(1)中酮肟与硫酸溶液中的水的摩尔比为(0.31~0.55):1。

[0016] 在一种优选的实施方式中,本发明提供一种硫酸羟胺的制备方法,其中步骤(1)中所述的硫酸与酮肟的摩尔比为(0.45~0.6):1。

[0017] 在一种优选的实施方式中,本发明提供一种硫酸羟胺的制备方法,其中步骤(1)中所述的硫酸与酮肟的摩尔比为(0.5~0.6):1。

[0018] 在一种优选的实施方式中,本发明提供一种硫酸羟胺的制备方法,其中步骤(1)中反应精馏系统的绝对压力为0.02~0.1MPa。

[0019] 在一种优选的实施方式中,本发明提供一种硫酸羟胺的制备方法,其中步骤(1)中反应精馏系统的塔釜温度为40~90℃。

[0020] 在一种优选的实施方式中,本发明提供一种硫酸羟胺的制备方法,其中步骤(1)中反应精馏系统的塔顶回流比为0~6。

[0021] 在一种优选的实施方式中,本发明提供一种硫酸羟胺的制备方法,其中步骤(2)中将结晶过滤处理后的滤过液输送回反应精馏系统进行利用,或在下次反应精馏时一并加入反应精馏系统中进行步骤(1)的反应精馏操作。

[0022] 在一种优选的实施方式中,本发明提供一种硫酸羟胺的制备方法,其中对步骤(2)、步骤(3)所得硫酸羟胺晶体进一步进行洗涤、干燥处理。

[0023] 本发明的制备方法的各种优势包括:

[0024] 1) 将酮肟水解、反应-精馏及反应-结晶高效耦合,通过及时将酮和硫酸羟胺晶体连续原位移出,提高了酮肟转化率与硫酸羟胺收率(硫酸羟胺单次收率≥90%);同时调节回流比减少酮肟的馏出,增加原料利用率,因此工艺有很高的经济性;

[0025] 2) 加入酸的初始浓度较高,降低了含水量,从而降低了精馏能耗及废水排放;

[0026] 3) 反应精馏过程中有晶体析出后可及时降温促进结晶并过滤析出的晶体,以避免反应体系因粘度过高而影响传质和传热,防止局部过热,避免副反应发生,保证了硫酸羟胺产品品质;

[0027] 4) 可循环利用结晶滤过液,提高了硫酸羟胺总收率;

[0028] 5) 副产物酮经过简单处理可回用制备酮肟,环境友好;

[0029] 6) 过滤所得晶体经过洗涤、干燥后得到高品质的硫酸羟胺固体产品,其纯度高,产品质量稳定。

附图说明

[0030] 图1为实现本发明的制备方法的反应装置的示意图。

具体实施方式

[0031] 以下结合实施例对本发明的具体实施方式作出进一步的说明。

[0032] 以下实施例1-6的方法均在图1所示的装置中实施,其中1为酮肟进料口,2为硫酸进料口,3为精馏塔,4为塔顶冷凝器,5为接真空泵口,6为精馏塔塔釜,7为冷凝器,8为过滤装置。

[0033] 实施例1:

[0034] 将丁酮肟、50wt%硫酸水溶液按照丁酮肟和H₂SO₄摩尔比为1:0.5(丁酮肟和硫酸水溶液中水的摩尔比为0.367:1)分别称取435.6g、490g,加入至反应釜中进行反应精馏,控制塔釜反应精馏系统压力为0.028~0.055MPa,塔釜温度为80~85℃,塔顶回流比为0~6,及时将精馏塔塔顶馏出的丁酮移出。反应精馏四小时后定期(例如每小时)从塔釜取样一次,滴定测定其中硫酸及硫酸羟胺浓度。反应七小时后,硫酸羟胺浓度为5mol/L时将反应液转入结晶罐进行结晶。过滤两次结晶,测定晶体纯度为99.65%。晶体和晶体滤过液经测定共含有374.47g硫酸羟胺,由此计算收率为91.25%。

[0035] 实施例2:

[0036] 将丁酮肟、55wt%硫酸水溶液按照丁酮肟和H₂SO₄摩尔比为1:0.5(丁酮肟和硫酸水溶液中水的摩尔比为0.449:1)分别称取348.48g、356.36g,加入至反应釜中进行反应精馏,控制塔釜反应精馏系统压力为0.030~0.055MPa,塔釜温度为80~85℃,塔顶回流比为0~6,及时将精馏塔塔顶馏出的丁酮移出。反应精馏四小时后定期(例如每小时)从塔釜取样一次,滴定测定其中硫酸及硫酸羟胺浓度。反应七小时后,硫酸羟胺浓度为5mol/L时将反应体系温度降低至50℃并将反应液转入结晶罐进行结晶。过滤一次结晶,测定晶体纯度为99.13%。晶体和晶体滤过液经测定共含有303.09g硫酸羟胺,由此计算收率为92.32%。

[0037] 实施例3:

[0038] 将丁酮肟、60wt%硫酸水溶液按照丁酮肟和H₂SO₄摩尔比为1:0.5(丁酮肟和硫酸水溶液中水的摩尔比为0.551:1)分别称取435.6g、408.33g,加入至反应釜中进行反应精馏,控制塔釜反应精馏系统压力为0.025~0.055MPa,塔釜温度为80~90℃,塔顶回流比为0~6,及时将精馏塔塔顶馏出的丁酮移出。反应精馏四小时后定期(例如每小时)从塔釜取样一次,滴定测定其中硫酸及硫酸羟胺浓度。反应七小时后,硫酸羟胺浓度为4mol/L时将反应液转入结晶罐进行结晶。过滤两次结晶,测定晶体纯度为99.13%。晶体和晶体滤过液经测定共含有377.34g硫酸羟胺,由此计算收率为91.95%。

[0039] 实施例4:

[0040] 将丁酮肟、55wt%硫酸水溶液按照丁酮肟和H₂SO₄摩尔比为1:0.6(丁酮肟和硫酸水溶液中水的摩尔比为0.374:1)分别称取87.12g、106.99g,加入至反应釜中进行反应精馏,控制塔釜反应精馏系统压力为0.025~0.040MPa,塔釜温度为80~90℃,塔顶回流比为0~6,及时将精馏塔塔顶馏出的丁酮移出。反应精馏四小时后定期(例如每小时)从塔釜取样一次,滴定测定其中硫酸及硫酸羟胺浓度。反应七小时后,硫酸羟胺浓度为2mol/L时将反应体系温度降低至50℃并将反应液转入结晶罐进行结晶。过滤一次结晶,测定晶体纯度为99.27%。晶体和晶体滤过液经测定共含有74.77g硫酸羟胺,由此计算收率为91.10%。

[0041] 实施例5:

[0042] 将丙酮肟、50wt%硫酸水溶液按照丙酮肟和H₂SO₄摩尔比为1:0.59(丙酮肟和硫酸水溶液中水的摩尔比为0.311:1)分别称取84.74g、134.08g,加入至反应釜中进行反应精馏,控制塔釜反应精馏系统压力为0.022~0.040MPa,塔釜温度为70~85℃,塔顶回流比为0~6,及时将精馏塔塔顶馏出的丙酮移出。反应精馏四小时后定期(例如每小时)从塔釜取样一次,滴定测定其中硫酸及硫酸羟胺浓度。反应七小时后,硫酸羟胺浓度为5mol/L时将反应液转入结晶罐进行结晶。过滤两次结晶,测定晶体纯度为99.08%。晶体和晶体滤过液经测

定共含有86.20g硫酸羟胺,由此计算收率为90.59%。

[0043] 对上述5个实施例精馏过程蒸水能耗进行计算,以溶液中剩余水量为理论计算基础,每生产1kg硫酸羟胺的蒸水能耗在8~893KJ范围内,较常规生产方法极大地降低了能耗。

[0044] 上述实施例只是对本发明的举例说明,本发明也可以以其它的特定方式或其它的特定形式实施,而不偏离本发明的要旨或本质特征。因此,描述的实施方式从任何方面来看均应视为说明性而非限定性的。本发明的范围应由附加的权利要求说明,任何与权利要求的意图和范围等效的变化也应包含在本发明的范围内。

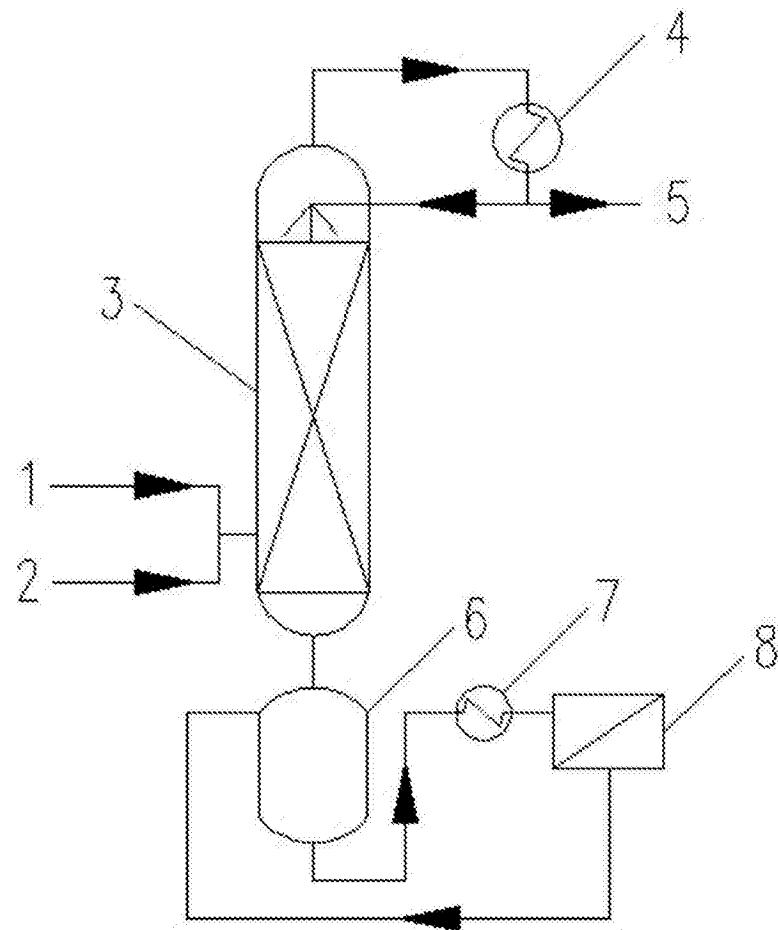


图1