

浅析混酸硝化苯制备二硝基苯工艺设计

柴寿根

浙江康普化工有限公司

DOI: 10.12238/ems.v5i2.6063

[摘要] 研究涉及一种混二硝基苯的生产工艺。所说的混二硝基苯包括邻二硝基苯、间二硝基苯和对二硝基苯三种同分异构体。其特征是以硝基苯为原料,经混酸(硝酸-硫酸的混合物)连续硝化生产混二硝基苯。混二硝基苯主要用于染料、颜料及有机合成中间体。在混二硝基苯中,间二硝基苯的用途较多。随着我国染料工业的发展,间二硝基苯的消费呈现逐渐上升的趋势。

[关键词] 重结晶; 无水乙醇; 管式反应; 混酸硝化苯; 二硝基苯

Analysis of the Process Design for Preparing Dinitrobenzene from Mixed Acid Nitrobenzene

Chai Shou Gen

Zhejiang Kangpu Chemical Co., Ltd

[Abstract] The study involves a production process for mixed dinitrobenzene. The mixed dinitrobenzene mentioned includes three isomers: o-dinitrobenzene, m-dinitrobenzene, and p-dinitrobenzene. Its characteristic is to produce mixed dinitrobenzene by continuous nitration using nitrobenzene as raw material and mixed acid (a mixture of nitric acid and sulfuric acid). Mixed dinitrobenzene is mainly used as an intermediate in dyes, pigments, and organic synthesis. Among mixed dinitrobenzenes, m-dinitrobenzene has many uses. With the development of China's dye industry, the consumption of m-dinitrobenzene is gradually increasing.

[Key words] recrystallization; Anhydrous ethanol; Tubular reaction; Mixed acid nitrobenzene; Dinitrobenzene

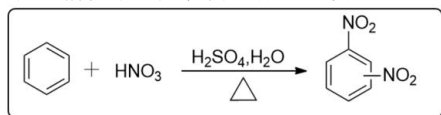
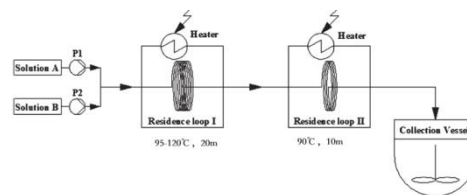
前言:

目前,工业上生产混二硝基苯的主要方法是由硝基苯经混酸硝化而得,生成物中间二硝基苯约占88%、邻二硝基苯占10%。混二硝基苯主要用于染料、颜料及有机合成中间体。在国内,以硝基苯为原料经混酸硝化生产混二硝基苯的厂家,生产过程都是采用间歇操作。生产过程采用间歇操作存在诸如生产能力小、生产过程稳定性差、操作环境差、劳动强度大等缺陷。因此,发展新工艺,提高二硝基苯的产率和质量是我国二硝基苯工业向前发展的必由之路。

1、管式反应强化混酸硝化苯制备二硝基苯实验说明

1.1 管式反应器的优点:

管式反应器具有减小返混和控制反应时间的优点。由于反应物的分子在反应器内停留时间相等,所以在反应器内任何一点上的反应物浓度和化学反应速度都不随时间而变化,只随管长变化;管式反应器的单位反应器体积具有较大的换热面,特别适用于热效应较大的反应;由于反应物在管式反应器中反应速度快、流速快,所以它的生产率高;管式反应器适用于大型化和连续化的化工生产;和釜式反应器相比较,其返混较小,在流速较低的情况下,其管内流体流型接近于理想置换流。

反应式^①管式反应示意图^②

1.2 研究方式:

我们通过前期重结晶实验研究发现,1-苯基-5-巯基四氮唑重结晶溶液采用乙醇水溶液效果较好,其中乙醇水溶液的加入方式以无水乙醇溶解后再滴加水的方式能获得较好的晶体。

重结晶实验数据表

序号	溶剂	四氮唑	溶液用量	重结晶量	备注
1	无水乙醇	5g	乙醇 20 mL	约 2.1g (抽滤后析出约 2g)	晶体析出慢,且出现发白,发黄得现象,抽滤后继续有细小晶体
2	无水乙醇+水混合溶液	5g	乙醇 20 mL +水 20 mL	约 4.5g	抽滤发现有较多细小颗粒直接透过滤纸
3	无水乙醇滴加水	5g	乙醇 20 mL 溶解后滴加水 20 mL	约 4.5g	明显针状晶体
4	无水乙醇滴加水	3g	乙醇 20 mL 溶解后滴加水 20 mL	约 2.3g (杯壁滤纸粘壁损失较大,具体回收量需放大实验确定)	明显针状晶体
5	无水乙醇滴加水	8g	乙醇 20 mL 溶解后滴加水 20 mL	约 7.5g	明显针状晶体
6	无水乙醇滴加水	10g	乙醇 20 mL 溶解后滴加水 20 mL	9.78g	下层针状,上层有结块现象

从实验室小试结果可以看出,通过乙醇加热溶解后再滴加水的方式能保持晶体较好的形状和大小,且不会出现发黄发白等现象。

因此,在混酸硝化苯制备二硝基苯的研究实验中也采用混酸加水的方式。

2、实验内容

该实验过程主要操作参数:

(1)管式反应器材质为316L不锈钢管;内径6mm,外径8mm,壁厚1mm;长度30m,持液量为约848ml。

(2)停留时间为6.5min,总流量为130ml/min,混酸进料速度控制在118-121ml/min,苯进料速度控制在9-12ml/min。

(3)新制混酸前20m浴温95℃,后10m浴温90℃,套用后前20m浴温120℃,后10m浴温90℃。

2.1 新制混酸管式反应:

在管式反应器中加入浓硫酸和浓硝酸并带入水制成约1020ml的混酸和100ml苯,采用蠕动泵进料,取中间稳定流速约500ml硝化反应液进行后处理,降温后有大量浅黄色固体析出,10℃左右静置析晶4h,过滤后得到回收混酸硝化母液。反应液液相转化率100%(95%左右二硝基产物),粗产品收率92%左右。

2.2 混酸母液第一次套用

此时忽略母液中硝酸和有机的少量残留,产生一分子二甲苯,副产两分子水,因此母液中新增水量为40.3g。反应母液除消耗的硝酸为155g,得到的实际质量为1704.6g。


加入浓度为35%硝酸155g,带入水量288g,制成体积约为1320ml的混酸,加入100ml苯,取中间流量稳定的500ml后处理,反应液液相转化率95%左右(二硝转化率92%左右),粗品收率83%。

2.3 混酸母液第二次套用

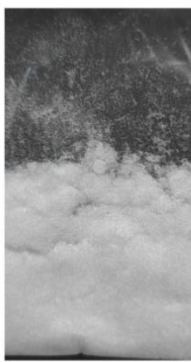
同理根据上步,套用一次后混酸母液质量为2032.9g,加入155g硝酸,带入288g水量,此时混酸母液质量为2475.9g,硫酸质量浓度为54.5%左右,前20m浴温120℃套用后,原料不能转化率只有63%,其中只有约50%左右二硝产物,母液降温后只有少量黄色固体。

2.4 实验数据

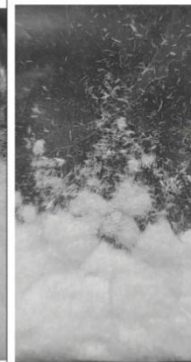
体积百分比	水+乙醇	晶体溶解量(g)	析出量(g)	温度(℃)	旋蒸		失水率	收率(%)	晶体形态
					湿晶体(g)	干晶体(g)			
10%	90+10	1.24	1.35	75-76	1.35	1.01	25.2%	74.81	针态
20%	80+20	2.55	2.38	76-77	2.38	2.23	6.3%	87.45	
30%	70+30	7.58	8.12	75-76	8.08	7.05	12.8%	93.00	



体积比 10%



体积比 20%



体积比 30%

2.5 实验结果

与釜式实验结果一致,当混酸中硫酸浓度降低至60%以下,不论是釜式实验还是管式实验,反应效果急速下降。较佳的混酸硫酸浓度应65%以上,硫酸用量至少是苯的6倍摩尔量。

3、注意事项

硝基苯类化合物在化学工业中是制备各种胺类化合物的原料,其生产废水难以生化降解。硝基化合物对人类的毒性较大,因此国家严格规定废水中硝基化合物的含量均不得超过smg/L(GB8979-1996)。

设计工作中防毒与环境保护方面的考虑,首先,工艺设计中应尽量选用无毒或低毒的原料路线。选用催化剂时,在催化剂活性差别不大的前提下,应尽量采用无毒或低毒的催化剂。工艺上还应考虑综合利用,把生产过程中生产的副产物加以回收,不仅可以增加经济效益,还可以对环境的减少污染。

空气污染,无论是从公共关系的观点还是个人安全的角度,都是备受关注的释放到空气中的气体和排放到工厂以外的液体,都必须控制在有害浓度之下。粉尘、特殊物质、烟雾和蒸汽都不得排放到空气中。回收或清除,包括不同复杂程度的设备的考虑。

从排风系统或烟囱排放的有害气体和悬浮微粒,必须在环境法规规定的允许浓度限度之下。液体或固体废料的处理也完全类似。排放到公共下水系统的化学废液在排放前必须经过充分处理,完全清除有害化学物质,确保其在下水道通往河流的出口点处于无害的浓度。

4、结语

研究设计的目的在于提供一种连续硝化生产混二硝基苯的工艺过程,以解决目前间歇操作生产工艺过程中存在的一些缺陷,提高设备的生产能力、提高生产过程的稳定性、提高产品质量、改善工人的操作环境、降低工人的劳动强度。因此,发展新工艺不仅可以带来便利,提高二硝基苯的产率和质量也有利于我国二硝基苯工业向前发展。

【参考文献】

- [1]马莹,印志磊,张恒,李晓燕,宋其圣. 化学专业拔尖学生培养体系的探索与实践——以山东大学为例[J]. 大学化学, 2019, 34(10): 23-26
- [2]熊英,姜毅,葛春华,崔俊硕,于海彪,单炜军,王珊,冯小庚,张冬岩. 化学基础学科拔尖人才全过程培养模式探索与实践[J]. 创新创业理论研究与实践, 2022, 5(18): 119-121.
- [3]张彩虹,王煜,王越,郝俊生. 生化专业有机化学实验教学改革创新研究[J]. 化工管理, 2023, (01): 41-43.
- [4]刘晓斌. 硝基苯合成及动力学研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- [5]薛梅. 间二硝基苯生产中废料的分离及应用[D]. 太原: 中北大学, 2021
- [6]李杰. 混合酸溶液中硫酸含量的测定[J]. 云南化工, 2001(4): 23-25
- [7]陈霞,周晓玉,刘海龙. 水蒸气蒸馏和重结晶实验项目的改进[J]. 六盘水师范学院学报, 2022, 34(06): 82-89.