

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00819085.2

[51] Int. Cl.

C07D 251/60 (2006.01)

C07D 251/62 (2006.01)

C07B 63/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年2月8日

[11] 授权公告号 CN 1240689C

[22] 申请日 2000.12.7 [21] 申请号 00819085.2

[30] 优先权

[32] 1999.12.22 [33] IT [31] MI99A002684

[86] 国际申请 PCT/IT2000/000508 2000.12.7

[87] 国际公布 WO2001/046159 英 2001.6.28

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.19

[71] 专利权人 欧洲技术集团有限公司

地址 瑞士比安

[72] 发明人 S·诺埃 M·帕尔梅贾尼

G·莫雷洛

审查员 姚云

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 3 页

[54] 发明名称

高收率的高纯度蜜胺生产方法

[57] 摘要

从蜜胺结晶形成的母液中回收蜜胺和羟基氨基三嗪(OAT)的方法,它包括以下步骤:a)在高温下,向含蜜胺和OAT的水溶液中加入碱性试剂直到溶液pH值等于或高于11;b)通过冷却溶液使大部分蜜胺结晶;c)分离并回收沉淀的蜜胺;d)酸化分离蜜胺沉淀后产生的溶液,使pH大约为7;e)根据切向过滤技术对回收了蜜胺沉淀后在上述步骤d)中得到的悬浮液进行过滤得到透明的渗透液和保留物,所述渗透液以溶液的形式包含所有b)步中未沉淀的蜜胺,所述保留物包含OAT的分散体;f)将步骤e)的除去了OAT的母液重新循环至原料蜜胺溶液制备阶段;通过此方式,几乎所有在b)步中未沉淀的蜜胺均被回收;g)利用任何常规的分选技术从e)的保留物回收OAT。

1、从蜜胺结晶形成的母液中回收蜜胺和羟基氨基三嗪的方法，它包括下述步骤：

- 5 a) 在 130°C-180°C 的温度下，向含蜜胺和羟基氨基三嗪的水溶液中加入碱性试剂直到溶液的 pH 值达到 11-14；
- b) 通过冷却由步骤 a) 得到的溶液使大部分蜜胺结晶；
- c) 分离并回收沉淀的蜜胺；
- d) 酸化分离蜜胺沉淀后产生的溶液，使 pH 为 6.5 到 7.5 之间，从
- 10 而使几乎所有溶解的羟基氨基三嗪沉淀；
- e) 根据切向过滤技术对上述步骤 d) 得到的悬浮液进行过滤得到透明的渗透液和保留物，所述渗透液以溶液的形式包含所有 b) 步中未沉淀的蜜胺，所述保留物包含羟基氨基三嗪的分散体，其中用于切向过滤的表面过滤材料的孔隙率为 20 纳米-5 微米；
- 15 f) 将步骤 e) 的除去了羟基氨基三嗪的母液重新循环至原料蜜胺溶液制备阶段；通过此方式，几乎所有在 b) 步中未沉淀的蜜胺均被回收；
- g) 利用任何常规的分离技术从 e) 的保留物回收羟基氨基三嗪。

2、权利要求 1 的从蜜胺结晶形成的母液中回收蜜胺和羟基氨基三嗪的方法，其特征为：步骤 a) 的碱性试剂溶液处理在 160°C-180°C 的温度下进行。

20

3、权利要求 1 的从蜜胺结晶形成的母液中回收蜜胺和羟基氨基三嗪的方法，其特征为：依照步骤 b) 为使蜜胺结晶，将溶液冷却至 40°C-50°C 的温度。

25 4、权利要求 1 至 3 中任一项的从蜜胺结晶形成的母液中回收蜜胺和羟基氨基三嗪的方法，其特征为：步骤 d) 的 pH 值为 7。

5、权利要求 1 至 3 中任一项的从蜜胺结晶形成的母液中回收蜜胺和羟基氨基三嗪的方法，其特征为：用于切向过滤的表面过滤材料选

自耐压和耐化学试剂的材料。

6、权利要求 1 至 3 中任一项的从蜜胺结晶形成的母液中回收蜜胺和羟基氨基三嗪的方法，其特征为：用于切向过滤的表面过滤材料选自矾土、硅-矾土、氧化锆、二氧化钛、氧化硼、沸石、氧化钪和它们的混合物。

7、权利要求 6 的从蜜胺结晶形成的母液中回收蜜胺和羟基氨基三嗪的方法，其特征为：用于步骤 e) 的切向过滤的表面过滤材料由高纯度矾土组成。

8、权利要求 1 至 3 中任一项的从蜜胺结晶形成的母液中回收蜜胺和羟基氨基三嗪的方法，其特征为：用于切向过滤的表面过滤材料的孔隙率低于 0.2 微米。

9、权利要求 1 至 3 中任一项的从蜜胺结晶形成的母液中回收蜜胺和羟基氨基三嗪的方法，其特征为：用于切向过滤的表面过滤材料的孔隙率在 20-100 纳米的范围内。

高收率的高纯度蜜胺生产方法

5 技术领域

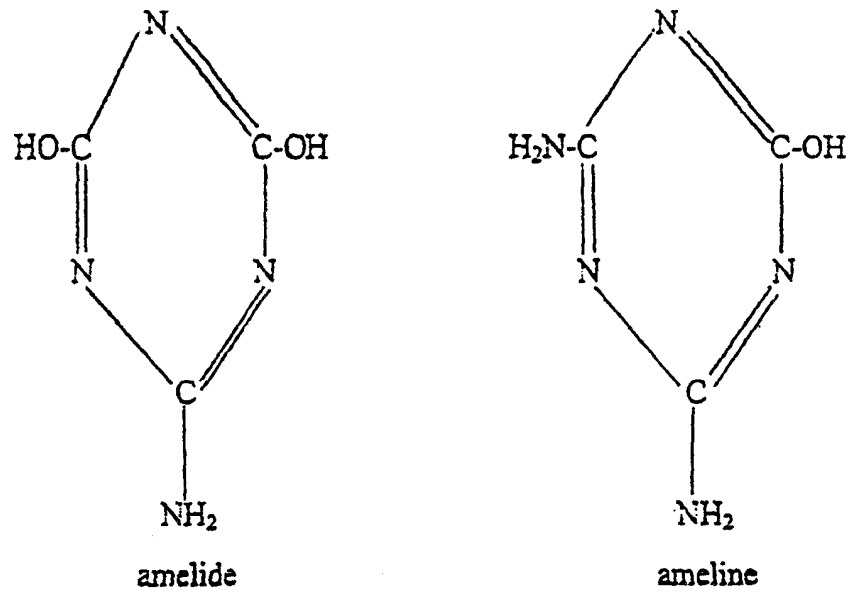
本发明涉及由脲以高收率生产高纯度蜜胺的方法。

技术背景

更详细地说，本发明涉及一种简单和廉价的分别回收蜜胺和一些重要副产物的方法，所述蜜胺和副产物得自蜜胺合成反应或其后续处理，以及在蜜胺精制循环中形成的含蜜胺和所述副产物的溶液或分散体。事实上，已知在几乎所有以脲为原料的蜜胺生产方法中，在催化剂或无催化剂存在下，将粗反应产物溶于水中，再进行一个或多个纯化步骤，最终通过结晶从溶液中分离具有所需纯度等级的产品。

在蜜胺水溶液处理过程中，为利用较高的蜜胺溶解度从而减少水处理量，将温度保持在高于 130°C(优选 160°C-170°C)的水平。

不需要更高的温度是由于更多的水蒸汽会被流出物-即所谓的基本组成为 NH_3 和 CO_2 的废气夹带走，设备腐蚀更严重，蜜胺水解损失更多。含有高纯度蜜胺($\geq 99.8\%$)的产物最终通过冷却之后在 40°C 至 50°C 的温度下结晶从溶液中分离出来。在这些条件下，大部分蜜胺以晶体形态沉淀，再通过过滤或离心或任何适当的常规方法分离。分离出高纯度蜜胺后的水溶液除蜜胺外还含有羟基氨基三嗪(OAT)，OAT 包括 amelide 和 ameline，结构式如下：



OAT 除了是蜜胺合成反应的中间产物外，也能在蜜胺水解的水溶液中形成。因此，OAT 总是存在于从中回收蜜胺的水溶液当中。

OAT 是水溶性较蜜胺差得多的产物，但是当溶液 PH 值上升时，OAT 的水溶解度会增加几个数量级，而蜜胺的溶解度在 PH 为 7 至 14 的范围内几乎保持不变。

这一不同的行为使得当将含有蜜胺和 OAT 的溶液在 PH 高于 7，优选高于 11 的情况下冷却时，能使蜜胺单独结晶析出。

高 PH 值是通过向溶液中加入碱性化合物(如氨或氢氧化钠)得到的。

因此经沉淀和分离蜜胺后回收的结晶母液在溶液中含有 OAT 的全部初始量以及与结晶条件下蜜胺溶解度相对应的残留蜜胺。

例如，通过在 40°C、PH 值高于 11 的条件下进行结晶操作，得到的母液中含有如下数量的蜜胺和 OAT：

蜜胺	0.7-1 重量%
OAT	0.3-0.5 重量%

为了从生产工艺中得到高的蜜胺产量，必须将全部或部分的这些母液循环回工艺系统内。然而，在进行母液循环前必须除去 OAT，否则 OAT 在循环溶液中累积至达到饱和后将和蜜胺一同沉淀，污

染蜜胺。

为了维持循环平衡，必须从母液中除去与在反应区和蜜胺水解的水溶液中所形成的等量的 OAT。

上述操作是通过用适当的酸将除去蜜胺晶体后得到的母液酸化至 PH 值为 7 来实现的。为了避免任何外界杂质被引入工艺流体，典型的酸化剂为 CO₂。

在 PH 为 7 时 OAT 几乎不溶于水，因此完全沉淀下来；相反，由于蜜胺溶解度在 PH 等于 7 到 14 的范围内与 PH 无关的事实，蜜胺不会发生沉淀。因此，一旦 OAT 被分离，母液就能部分或全部循环回系统中，以部分或全部回收母液含有的蜜胺。

由于 OAT 沉淀具有胶体性质，其分离难以进行。

事实上，即使在高速离心设备中进行操作也难以通过沉淀对悬浮在酸化母液中的 OAT 进行分离。过滤操作也非常困难，由于滤饼的胶体性质会使过滤面迅速堵塞，实际上不能使用过滤操作。仅能用来分离的系统是利用助滤剂等例如，硅藻土(dicalite 或类似产品)协助的过滤方法。然而，即使在这种情况下，过滤也不能完全让人满意，过滤器的寿命(包括助滤剂的装载-过滤-滤饼移除-洗涤)通常不超过 4 小时。另外，得到的 OAT 是与外来物质(助滤剂)的混合物，这使得它们难以分离。

这样就导致仅有的工业上可以应用的分离 OAT 的操作(即在助滤剂存在下过滤)非常昂贵，因为：

- 由于操作的复杂性以及需要高过滤面而需要高投资成本；
- 需要更多的人力进行每隔 4 小时就重复一次的过滤周期；
- 消耗了大量的助滤剂(按分离的 OAT 计 5-30 重量%)；
- 因为不完全的过滤，它必须清除大量的滤液以避免 OAT 在水循环中的累积，从而只能回收部分蜜胺；
- 它回收的 OAT/助滤剂混合板(panel)实际上是没有用的。

由于上述问题，已经研究和实施了包含将母液中的有机产物完

全分解为 CO_2 和 NH_3 的方法。所述方法除分解 OAT 外，还破坏蜜胺(也许能被有益地回收)并且消耗大量能量同时需要大量的投资成本。

本发明的目的是通过一种从蜜胺结晶母液中回收残留的溶解蜜胺和 OAT 的方法消除上述所有缺点。

5

发明的公开

本发明的方法包括以下步骤:

- a) 在高温下，向含蜜胺和 OAT 的水溶液中加入碱性试剂直到溶液的 pH 值等于或高于 11;
- 10 b) 通过冷却由步骤 a) 得到的溶液使大部分蜜胺结晶;
- c) 分离并回收沉淀的蜜胺;
- d) 酸化分离蜜胺沉淀后产生的溶液(母液)，使 pH 为 6.5 到 7.5 之间，优选大约为 7，从而使几乎所有溶解的 OAT 沉淀;
- e) 根据切向过滤技术对上述步骤 d) 得到的悬浮液进行过滤得到
15 透明的渗透液和保留物，所述渗透液以溶液的形式包含所有 b) 步中未沉淀的蜜胺，所述保留物包含 OAT 的分散体;
- f) 将步骤 e) 的除去了 OAT 的母液(渗透液)重新循环至原料蜜胺溶液制备阶段; 通过此方式，几乎所有的在 b) 步中未沉淀的蜜胺均被回收;
- 20 g) 利用任何常规的分离技术从 e) 的保留物回收 OAT。

发现根据以上步骤操作并利用所谓的切向过滤技术，能够回收超过 94% 至高达 96% 的母液(含有 0.7 到 1 重量%的蜜胺)，残留于所述母液中的 OAT 含量低于 100 ppm，即含量相当于在 PH 为 7 和操作温度约 40°C - 50°C 时的 OAT 溶解度。

- 25 步骤 a) 中待加入碱性试剂的溶液的温度高于 130°C ，优选 160°C - 180°C ，而步骤 b) 中的结晶温度为约 40°C - 50°C 。

切向过滤是一种过滤技术，其中为了产生能阻止形成滤饼同时也防止过滤器频繁堵塞的悬浮液湍流，待过滤的悬浮液沿着与过滤

面平行的方向高速运动。

当悬浮液平行于过滤面高速流动时，由于压差的原因溶质通过过滤面的小孔被连续除去。

5 过滤面应当能机械地抵抗在保留物间隔室(即悬浮液浓缩间隔室)和渗透液间隔室(不含悬浮颗粒的透明滤液)之间的压差；此外，过滤面应表现出适当的对工艺流体的耐化学性，并且具有诸如防止悬浮的 OAT 胶粒和/或晶体聚集体通过的多孔结构。

10 就本发明的具体应用而言，已经发现过滤面能够用可以买到的具有高纯度等级的矾土制成。但也可以有利地使用满足上述要求的其他材料。

15 在用来制备过滤面的材料中，可以使用下面的材料：硅-矾土、氧化锆、二氧化钛、boria、沸石、氧化钪和它们的混合物。过滤面孔隙率(即通道的平均孔径)应低于 5 微米，优选低于 0.2 微米，最优选的范围为 20-100 纳米。小于 20 纳米的孔隙率需要高的压差。相同的压差使具体滤液的流量极低从而导致低生产率。大于 5 微米的孔隙率则不能保证良好的分离效果。

实施本发明的最佳方式

20 结合以下与附图相关的所举应用实施例的描述，可以更好地理解本发明并且使其相关优势更为明显。描述和附图决不应被认为是对本发明的限制。

图 1 显示本发明的工业应用，其中使用半连续操作的切向过滤。

图 2 显示连续操作的切向过滤的流程。

25 图 3 是显示 OAT 悬浮液切向过滤在蜜胺生产工艺中的位置的框图。

参考图 1，通过管线 11 将含有 OAT 悬浮液的原料装入容器 1。用任何常规的搅拌设备(未在图中示出)将 OAT 悬浮液保持均相。OAT 悬浮液通过管线 12 被泵 2 吸入，经管线 21 被送到过滤设备 3 的末

端部分。

过滤设备 3 被分成 2 个间隔室：保留物间隔室 32 和渗透液间隔室 33。上述间隔室被过滤面 31 分开。

保留物即 OAT 悬浮液经管线 21 连续进入间隔室 32，以切线方向冲击过滤面 31，从设备 3 的另一端流出，然后经管线 34 返回悬浮液容器 1。

泵 2 以及相关控制阀 35 确保在整个操作过程中维持设备 3 的间隔室 32 所需压力和切向速度。渗透液间隔室 33 在低于保留物间隔室 32 的压力下操作，使一定量的渗透液依靠间隔室 32 和 33 之间的压差通过过滤面 31。渗透液经管线 36 不断从设备 3 流出并循环回蜜胺工艺流程中。

一旦保留物浓度的增加达到所需程度(通常为 16 倍，但也可以高达起始浓度的 24 倍)，保留物通过阀 22 流入管线 23，被送入固体(OAT)回收部分。

参考图 2，将以连续操作方式来描述本发明的处理工艺。

为简化描述，考虑了一个二级串联工艺，但级数可以大于 2。最佳级数有赖于经济评估。

实际上，增加级数将增加装置的复杂性并因此增加所需设备的数量，但过滤面的减少可以用来达到同样结果。

泵 101 经管线 111 从一个贮罐(未在图中示出)汲取 OAT 悬浮液，使悬浮液经管线 112 进入过滤系统，该过滤系统包含两个串联工段，由循环泵 104 和过滤设备 102 构成的一个工段以及由循环泵 105 和过滤设备 103 构成的一个工段。

OAT 悬浮液经管线 121 进入过滤器 102 的保留物循环回路，该回路由循环泵 104、输送管线 142、入口管线 121、保留物间隔室 122(在过滤器 102 内部)以及与泵 104 连接的出口管线 141 构成。OAT 悬浮液的特征在于具有一定的固体浓度，其为在保留物循环回路中连续流动的介于入口和出口悬浮液之间的中间体。泵 104 保证保留物具

有所需的在过滤器 102 内的过滤面 125 上的切线速度。泵 101 保证
间隔室 122 内的保留物压力，泄压(counter-pressure)阀 114 位于两级
过滤系统的出口。由于渗透液间隔室 124 的压力保持在低于间隔室 122
的压力，建立了透明溶液通过过滤面 125 的连续通道；因此透明溶
5 液在间隔室 124 被回收，然后通过管线 126 流出。

由于泵 101 的设计流量高于通过过滤面 125 的渗透液量，过量
的流体通过管线 113 进入下一个过滤步骤，更详细地说是进入相关
的保留物循环回路，该循环回路由循环泵 105、输送管线 152、入口
10 管线 132、保留物间隔室 133(位于过滤器 103 内)以及将保留物返回
泵 105 的管线 151 组成。在这个循环回路中，保留物连续循环并且
其固体浓度是最终预定浓度。含 OAT 的保留物经管线 123 抽出，保
留物的浓度是经管线 112 流入的进料中 OAT 浓度的 16 到 24 倍甚至
更高。

在第二个过滤步骤中，过滤面 131 上的切线速度通过循环泵 105
15 保持在所需值。上述两个过滤工段间的连接使过滤器 103 的保留物
间隔室 133 和过滤器 102 的保留物间隔室 122 维持几乎相同的压力，
而过滤器 103 的渗透液间隔室 134 由于管线 135 和 126 之间的连接
而保持在与过滤器 102 的相应间隔室 124 相同的压力下。

从间隔室 124 和 134 流出的渗透液经管线 126 和 135 混合在一
20 起。然后，经管线 136 从系统中流出进入回收罐(未在图中示出)，从
那里被循环回工艺系统中。

从 136 流出的渗透液至少占流入 111 的悬浮液入口流量的 94%，
实际上要超过 96%。除去了几乎所有 OAT 的渗透液能够被完全循环
回蜜胺工艺流程中。

25 图 3 以框图的形式说明了加入了本发明的水处理工艺的蜜胺合
成方法。

脲在合成反应器 A 中以高转化率被转化成蜜胺。所有反应器的
流出物进入蜜胺溶液回收与精制循环 B，其中由氨和二氧化碳构成的

气体副产物被分离并以水饱和(sturated)的气体(废气)的形式经管线 C 排出装置。

上述由管线 C 排出的废气通常通过返回脲合成装置被回收。

5 在高于 130℃ 的温度下含有蜜胺的液流经管线 D 从精制循环流出。所述液流也包含 OAT, 作为待移出的杂质。因此, 经管线 E 加入一种碱性试剂以便将 pH 值升高至超过 11, 将溶液送入温度低至 40/50℃ 的结晶容器 F。在这些条件下, 只有蜜胺沉淀下来, 在分离器 G 收集高纯度蜜胺, 高纯度蜜胺经管线 H 送入干燥部分。

10 因为 pH 值高, OAT 仍保留在溶液中。为了将 pH 值降低至 7, 通过管线 L 向从液固分离器 G 流出的富含 OAT 的母液中加入酸化剂(优选 CO₂)。在此条件下, OAT 几乎不溶, 以极稀的乳状悬浮液形式在结晶器 M 中沉淀。

15 经管线 N 将悬浮液输送至切向过滤系统 O, 分离出几乎所有的溶剂(94%到 96%甚至更高), 其以溶液的形式包含对应于 40/50℃ 下的饱和度的蜜胺量(大约 0.7 到 1%重量)和可以忽略的 OAT 量(小于 100 ppm)。

上述液流经管线 P 全部循环回蜜胺回收和精制循环 B, 可以完全回收其中的蜜胺。

20 另一方面, OAT 以富含固体的悬浮液形式作为保留物被收集起来, 经管线 Q 送至常规回收部分(未在图中示出)。在液流 Q 中的 OAT 含量是经管线 N 进入切向过滤单元 O 的液流中 OAT 含量的 16 至超过 24 倍。

实施例 1

25 将 10 升由蜜胺结晶和分离得到的母液(其 pH 值由于加入 CO₂ 而降至 7)加入到如图 1 所示的系统中。

经过 CO₂ 处理的母液呈乳状, 含约 40 g 几乎都处于悬浮状态的 OAT (4000 ppm)。

5 过滤面由一个 750 mm 长的中空圆柱状烛形过滤器构成，其内径和
外径分别为 7 mm 和 10 mm。烛形过滤器由平均孔隙率为 50 纳米
的矾土制成。上述悬浮液以平均 4.5 m/s 的流速在圆柱状烛形过滤器
内循环。在整个测试期间，保留物一侧的压力保持在 2.5 bar 的恒定
值。渗透液直接回收到一个保持在常压下的适当容器内。

在最初 100 分钟的循环过程中，渗透液流速迅速下降。然后流
速就稳定在约 150-160 升/小时 m^2 直到测试结束。

整个过滤期间收集的渗透液均是透明的。

10 由于循环的保留物量小，泵的引液发生故障，测试在连续运行 3
小时后被中断。

收集到 9.42 升透明渗透液，其化学分析显示含有 0.91 的蜜胺和
87 ppm 的 OAT。保留物中固体 OAT 的浓度增加到起始浓度的 17.2
倍。

15 实施例 2

在温度为 50℃、pH 值为 7 的条件下向依照图 1 但具有较先前实
施例中使用的尺寸更大的系统中装入 150 升与实施例 1 相同的母液
悬浮液。悬浮液中含 570 g 几乎全部为悬浮物的 OAT 和 1400 g 为溶
液的蜜胺。

20 过滤面使用与实施例 1 的烛型过滤器材质相同的工业过滤元件，
它由长 1020 mm、厚 28 mm、截面为六边形的平行六面体组成。根
据六边形同心配置，在所述平行六面体内提供 19 个内径为 4 mm 的
通道，这 19 个通道由 6 个位于六边形顶点的通道、所述 6 个通道围
绕的在其中的通道以及围绕所述 6 个通道的第二个六边形图案的 12
25 个等距离通道构成。

所述通道与六面体的轴平行。

总的通道内表面为 $0.24 m^2$ 。

悬浮液以 4.3 m/s 的速度在 19 个通道内循环。

通过过滤面的压差如在实施例 1 中一样,保持在 $2.5 \times 10^5 \text{Pa}$ 的恒定值。

同样,在本实施例中,在开始两个小时后,保留物流量稳定在 145 到 150 升/小时. m^2 。这一流量较初期略有下降。

5 在 4 个小时内收集到完全透明的渗透液。4 小时又 3 分钟后,观察到稍带乳白色的渗透液并断断续续地流出。不考虑在测试的最后 3 分钟内得到的乳白色渗透液量,仅仅评估在初期 4 个小时内收集到的透明渗透液,共有 144.8 升。将测试的最后 3 分钟得到的乳白色渗透液加到保留物中,共有 5.2 升,其中固体含量为 602 g(蒸发水份后
10 测得)。收集到的渗透液量占初始悬浮液量的 96.5%,渗透液中 OAT 的量为 92 ppm。

保留物中的固体总量为 115.8 g/升,其中 110 g/升为悬浮的固体。由于悬浮液的初始固体分散体含量为 $570/150=3.8$ g/升,保留物中悬浮的固体含量增加了 29 倍。

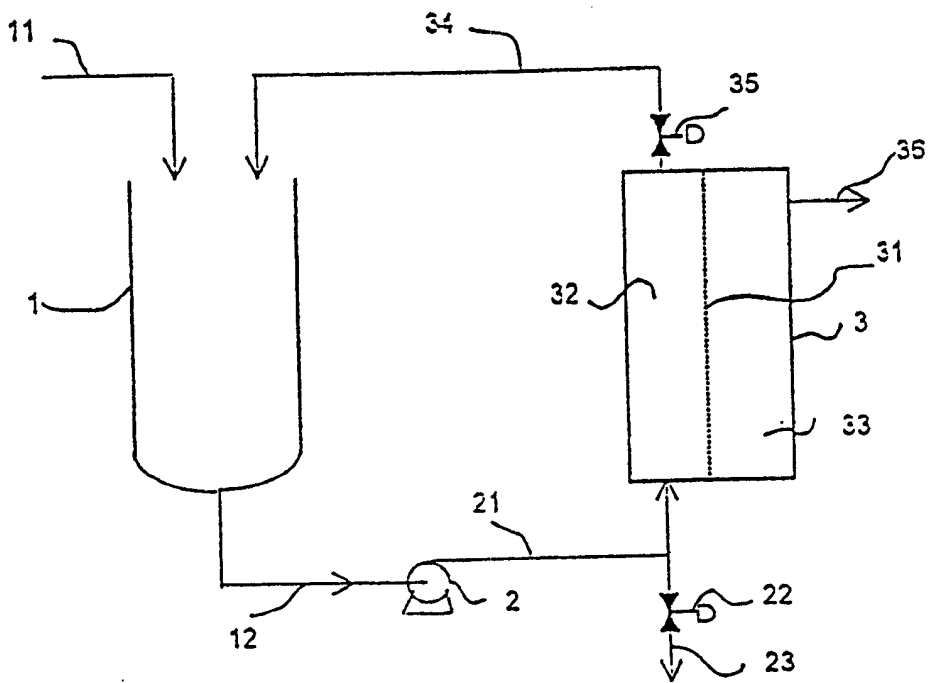


图 1

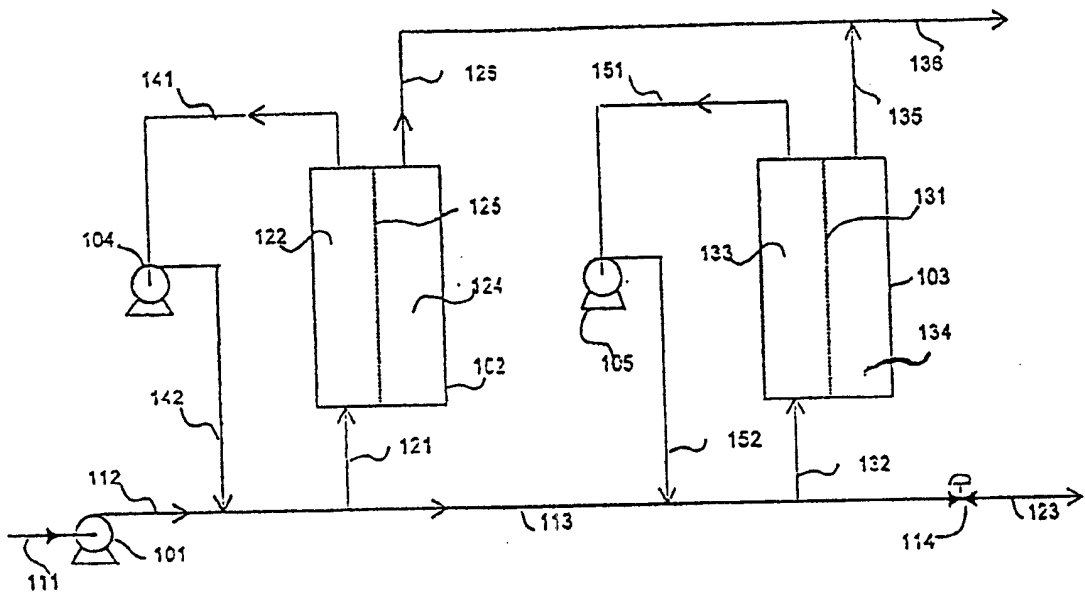


图 2

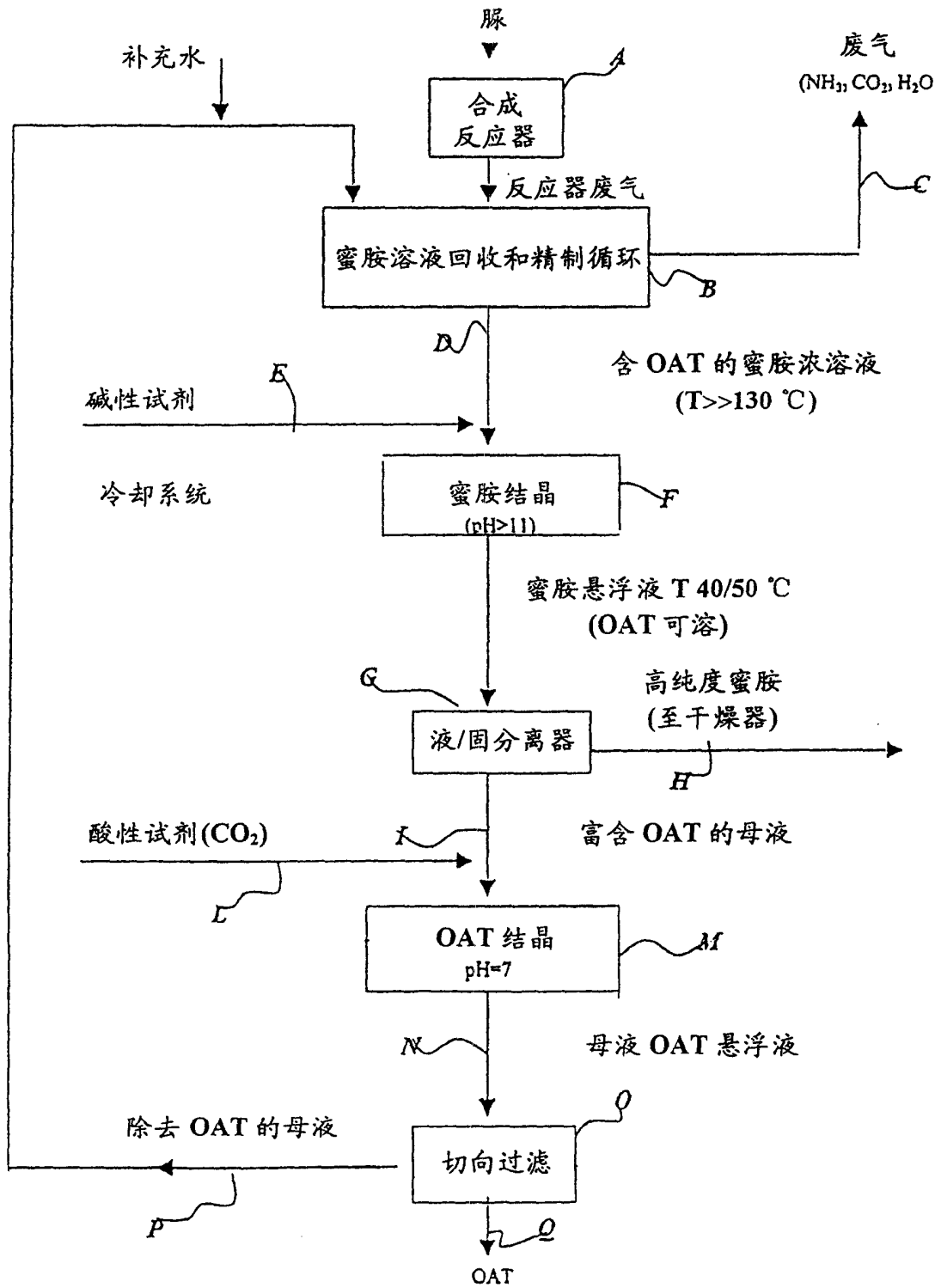


图 3