

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 21/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480023201.8

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100361892C

[22] 申请日 2004. 8. 12

[21] 申请号 200480023201. 8

[30] 优先权

[32] 2003. 8. 13 [33] JP [31] 293143/2003

[32] 2004. 1. 28 [33] JP [31] 020217/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2004/011854 2004. 8. 12

[87] 国际公布 WO2005/016817 英 2005. 2. 24

[85] 进入国家阶段日期 2006. 2. 13

[73] 专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 青木隆典 广俊孝

[56] 参考文献

WO9907637A 1999. 2. 18

WO2003004408A 2003. 1. 16

CN1209108A 1999. 2. 24

US4778669A 1988. 10. 18

审查员 任 乐

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 28 页

[54] 发明名称

生产羟胺的方法

[57] 摘要

本发明的一个目的是提供一种通过使羟胺的盐与碱性化合物反应来生产羟胺的方法，其中由于生成的羟胺与作为副产物生成的盐之间络合物的形成或由于该羟胺到副产物盐上的吸附而导致的产率下降被减少，由此以高产率安全地生产高浓度高纯度羟胺。本发明生产羟胺的方法包含在保持反应溶液的 pH 为 7 或更高的同时使羟胺的盐与碱性化合物反应获得羟胺的反应步骤、通过离子交换纯化羟胺的纯化步骤、以及通过塔底蒸馏浓缩羟胺的浓缩步骤。

1. 一种生产羟胺的方法，其中通过使羟胺的盐与碱性化合物反应，包括在保持反应溶液的 pH 在 7 或更高的同时使羟胺的盐与碱性化合物反应的反应步骤。

2. 权利要求 1 的生产羟胺的方法，其中碱性化合物是至少一种选自碱金属化合物、碱土金属化合物、氨和胺的化合物。

3. 权利要求 1 的生产羟胺的方法，其中羟胺的盐是至少一种选自羟胺硫酸盐、羟胺盐酸盐、羟胺硝酸盐和羟胺磷酸盐的盐。

4. 权利要求 1 的生产羟胺的方法，其中反应步骤的反应温度为 0-80°C。

5. 权利要求 1 的生产羟胺的方法，其中反应步骤在含有水和/或醇的溶剂存在下进行。

6. 权利要求 1 的生产羟胺的方法，其中反应步骤在稳定剂存在下进行。

7. 权利要求 1 的生产羟胺的方法，包括从羟胺中分离不溶物质的分离步骤。

8. 权利要求 7 的生产羟胺的方法，其中分离步骤的温度为 0-80°C。

9. 权利要求 7 或 8 的生产羟胺的方法，其中将在分离步骤中分离了不溶物质后的反应溶液的至少一部分用作溶剂，用于溶解或悬浮作为反应原料的羟胺的盐和/或碱性化合物。

10. 权利要求 1 的生产羟胺的方法，包括纯化羟胺的纯化步骤。

11. 权利要求 10 的生产羟胺的方法，其中纯化步骤是通过至少一种选自蒸馏、离子交换、电渗析、膜分离、吸附和结晶的方法来纯化羟胺的步骤。

12. 权利要求 10 或 11 的生产羟胺的方法，其中将在纯化步骤中所得的羟胺溶液的至少一部分用作溶剂，用于溶解或悬浮作为反应原料的羟胺

的盐和/或碱性化合物。

13. 权利要求 1 的生产羟胺的方法，包括浓缩羟胺的浓缩步骤。

14. 权利要求 13 的生产羟胺的方法，其中浓缩步骤是通过塔底蒸馏来浓缩羟胺的步骤。

15. 权利要求 13 或 14 的生产羟胺的方法，其中浓缩步骤的温度为 0-70°C。

16. 权利要求 13 或 14 的生产羟胺的方法，其中将在浓缩步骤中所得的羟胺溶液的至少一部分用作溶剂，用于溶解或悬浮作为反应原料的羟胺的盐和/或碱性化合物。

17. 权利要求 13 或 14 的生产羟胺的方法，进一步包含在浓缩步骤后通过离子交换纯化羟胺的纯化步骤。

生产羟胺的方法

相关申请的前后参照

本申请是一项根据 35 U.S.C. §111(a)提交的申请,依照 35 U.S.C. §119(e) 要求享有依据 35 U.S.C. §111(b)于 2003 年 8 月 21 日提交的序号为 60/496,666 和 2004 年 2 月 2 日提交的序号为 60/541,070 的在先的申请的申请日权益。

技术领域

本发明涉及一种通过使羟胺的盐与碱性化合物反应生产羟胺的方法,以高产率安全地生产高浓度高纯度的羟胺。

背景技术

羟胺及其盐在工业中具有广泛的用途,例如作为药物或农用化学品的中间体的原料,作为金属、纤维处理或染色的表面处理剂。游离的羟胺具有非常不稳定的性质,例如在高温或高浓度条件下在金属离子(特别是重金属离子)存在下易于分解。因而,通常生产和使用相对稳定的羟胺的盐。

然而,在许多应用中,羟胺比羟胺的盐更为优选,而且还经常需要高浓度羟胺水溶液。此外,对于在电子工业中的使用,需要金属杂质较少的高纯度羟胺。为了满足这些需求,正在做着尝试以抑制分解反应并高效安全地生产高浓度羟胺水溶液。

例如,德国专利公开 3,528,463 (专利文献 1)公开了一种方法:将钙、锶或钡的氧化物和/或氢氧化物添加到含有少量铵离子的羟胺硫酸盐水溶液中,在 20°C 或更低的温度下进行反应,通过分离除去不溶硫酸盐。

JP-A-2002-12415 (专利文献 2)公开了一种生产羟胺的方法:将氧化

钙和/或氢氧化钙的浆液添加到含有羟胺硫酸盐的水溶液中，由此进行反应，其中反应在这种状态下进行：作为种浆（seed slurry）的硫酸钙始终存在于反应系统中，结果增加了不溶硫酸盐的粒径以提高过滤效率，由此高效地生产羟胺。

然而，这些将碱性化合物添加到含有羟胺硫酸盐的水溶液中的常规方法有一个问题：生成的羟胺与作为副产物生成的硫酸盐形成络合物，或者吸附到该硫酸盐上，由此羟胺产率下降。

此外，JP-A-2000-510385（专利文献3）描述了一种方法：通过汽提将含有羟胺和盐的水溶液分离成羟胺水溶液和盐部分。

JP-A-2001-513479（专利文献4）描述了一种方法：用碱处理羟胺的盐并将生成的溶液分离成羟胺水溶液和盐部分。

JP-A-2002-504062（专利文献5）描述了一种方法：通过蒸馏将羟胺水溶液浓缩，从塔底侧面移去含羟胺的蒸气并浓缩该蒸气。

专利 US 6,235,162（专利文献6）描述了一种方法：通过萃取经蒸馏来自塔顶的羟胺而获得羟胺，并进一步蒸馏所得的馏出物。

JP-A-2002-68718（专利文献7）描述了一种方法：通过将羟胺水溶液简单蒸馏而从塔顶蒸馏出羟胺。

然而，这些方法有一个问题：通过蒸馏从塔顶或塔侧获得羟胺的同时，由于高温下的蒸馏，羟胺可能经历分离或爆炸。

[专利文献1] 德国专利公开 3,528,463

[专利文献2] JP-A-2002-12415

[专利文献3] JP-A-2000-510385

[专利文献4] JP-A-2001-513479

[专利文献5] JP-A-2002-504062

[专利文献6] 专利 US 6,235,162

[专利文献7] JP-A-2002-68718

发明内容

本发明的一个目的是提供一种通过使羟胺的盐与碱性化合物反应生产羟胺的方法，其中抑制了由于生成的羟胺与作为副产物生成的盐之间络合物的形成或由于该羟胺到副产物盐上的吸附而导致的产率下降，由此以高产率生产高浓度羟胺。

此外，本发明的一个目的是提供一种通过使羟胺的盐与碱性化合物反应生产羟胺的方法，以高产率安全地生产高浓度高纯度的羟胺。

作为为解决那些问题的深入细致研究的结果，本发明人已经发现：当通过将羟胺的盐添加到含有碱性化合物的反应溶液中进行反应时，能以高产率生产羟胺，而且，通过在将含有羟胺的盐和碱性化合物的反应溶液的pH保持在7或更高的同时进行反应，能以高产率生产羟胺。

此外，本发明人已经发现通过例如以下步骤的组合能够以高产率安全地生产高浓度高纯度羟胺：使羟胺的盐与碱性化合物反应获得羟胺的反应步骤；如果需要，通过从反应步骤中所得的羟胺固液分离反应溶液中沉淀的不溶物质的分离步骤；通过离子交换纯化分离步骤中所得羟胺的纯化步骤；以及通过塔底蒸馏来浓缩纯化步骤中所得羟胺的浓缩步骤。

根据本发明人的认识，当使用本发明的生产方法时，生成的羟胺不与作为副产物生成的盐形成络合物，并且吸附到副产物盐上的羟胺量少，从而能够以高产率安全地生产高浓度高纯度羟胺。这种认识被本发明人首次发现。

本发明基于这种认识做出并涉及以下(1)至(39)项。

(1) 一种生产羟胺的方法，其中通过使羟胺的盐与碱性化合物反应，包括在保持反应溶液的pH在7或更高的同时使羟胺的盐与碱性化合物反应的反应步骤。

(2) 一种生产羟胺的方法，其中通过使羟胺的盐与碱性化合物反应，包括通过将羟胺的盐添加到含有碱性化合物的反应溶液中进行反应的反应步骤。

(3) (2)的生产羟胺的方法,其中在保持反应溶液的 pH 为 7 或更高的同时进行反应步骤。

(4) (1)至(3)中任一项的生产羟胺的方法,其中碱性化合物是至少一种选自碱金属化合物、碱土金属化合物、氨和胺的化合物。

(5) (1)至(4)中任一项的生产羟胺的方法,其中羟胺的盐是至少一种选自羟胺硫酸盐、羟胺盐酸盐、羟胺硝酸盐和羟胺磷酸盐的盐。

(6) (1)至(5)中任一项的生产羟胺的方法,其中反应步骤的反应温度为 0-80°C。

(7) (1)至(6)中任一项的生产羟胺的方法,其中反应步骤在含有水和/或醇的溶剂存在下进行。

(8) (1)至(7)中任一项的生产羟胺的方法,其中反应步骤在稳定剂存在下进行。

(9) (1)至(8)中任一项的生产羟胺的方法,包括从羟胺中分离不溶物质的分离步骤。

(10) (9)的生产羟胺的方法,其中分离步骤的温度为 0-80°C。

(11) (9)或(10)的生产羟胺的方法,其中将在分离步骤中分离了不溶物质后的反应溶液的至少一部分用作溶剂,用于溶解或悬浮作为反应原料的羟胺的盐和/或碱性化合物。

(12) (1)至(11)中任一项的生产羟胺的方法,包括纯化羟胺的纯化步骤。

(13) (12)的生产羟胺的方法,其中纯化步骤是通过至少一种选自蒸馏、离子交换、电渗析、膜分离、吸附和结晶的方法来纯化羟胺的步骤。

(14) (12)或(13)的生产羟胺的方法,其中将在纯化步骤中所得的羟胺溶液的至少一部分用作溶剂,用于溶解或悬浮作为反应原料的羟胺的盐和/或碱性化合物。

(15) (1)至(14)中任一项的生产羟胺的方法,包括浓缩羟胺的浓缩步骤。

(16) (15)的生产羟胺的方法,其中浓缩步骤是通过塔底蒸馏来浓缩羟胺的步骤。

(17) (15)或(16)的生产羟胺的方法, 其中浓缩步骤的温度为 0-70°C。

(18) (15)至(17)中任一项的生产羟胺的方法, 其中将在浓缩步骤中所得的羟胺溶液的至少一部分用作溶剂, 用于溶解或悬浮作为反应原料的羟胺的盐和/或碱性化合物。

(19) (15)至(18)中任一项的生产羟胺的方法, 进一步包含在浓缩步骤后通过离子交换纯化羟胺的纯化步骤。

(20) 一种生产羟胺的方法, 包括使羟胺的盐与碱性化合物反应获得羟胺的反应步骤; 通过离子交换纯化羟胺的纯化步骤; 和通过塔底蒸馏浓缩羟胺的浓缩步骤。

(21) (20)的生产羟胺的方法, 其中生产羟胺的步骤按照反应步骤、纯化步骤和浓缩步骤的顺序进行。

(22) (20)或(21)的生产羟胺的方法, 其中每一个步骤都在稳定剂存在下进行。

(23) (20)的生产羟胺的方法, 包括从羟胺中分离不溶物质的分离步骤。

(24) (23)的生产羟胺的方法, 其中分离步骤的温度为 0-80°C。

(25) (23)或(24)的生产羟胺的方法, 其中生产羟胺的步骤按照反应步骤、分离步骤、纯化步骤和浓缩步骤的顺序进行。

(26) (23)至(25)的生产羟胺的方法, 其中每一个步骤都在稳定剂存在下进行。

(27) (23)至(26)中任一项的生产羟胺的方法, 其中将在分离步骤中分离了不溶物质后的反应溶液的至少一部分用作溶剂, 用于溶解或悬浮作为反应原料的羟胺的盐和/或碱性化合物。

(28) (20)至(27)中任一项的生产羟胺的方法, 其中在保持反应溶液的 pH 为 7 或更高的同时进行反应步骤。

(29) (28)的生产羟胺的方法, 其中反应步骤是将羟胺的盐添加到含有碱性化合物的反应溶液中的步骤。

(30) (20)至(29)中任一项的生产羟胺的方法, 其中反应步骤中的反应温

度为 0-80°C。

(31) (20)至(30)中任一项的生产羟胺的方法,其中反应步骤在含有水和/或醇的溶剂存在下进行。

(32) (20)至(31)中任一项的生产羟胺的方法,其中纯化步骤的温度为 0-70°C。

(33) (20)至(32)中任一项的生产羟胺的方法,其中将在纯化步骤中所得的羟胺溶液的至少一部分用作溶剂,用于溶解或悬浮作为反应原料的羟胺的盐和/或碱性化合物。

(34) (20)或(33)的生产羟胺的方法,其中浓缩步骤的温度为 0-70°C。

(35) (20)至(34)中任一项的生产羟胺的方法,其中将在浓缩步骤中所得的羟胺溶液的至少一部分用作溶剂,用于溶解或悬浮作为反应原料的羟胺的盐和/或碱性化合物。

(36) (20 至 35)中任一项的生产羟胺的方法,进一步包含在浓缩步骤后通过离子交换纯化羟胺的纯化步骤。

(37) (36)的生产羟胺的方法,其中浓缩步骤后的纯化步骤的温度为 0-70°C。

(38) (20)至(37)中任一项的生产羟胺的方法,其中羟胺的盐是至少一种选自羟胺硫酸盐、羟胺盐酸盐、羟胺硝酸盐和羟胺磷酸盐的盐。

(39) (20)至(38)中任一项的生产羟胺的方法,其中碱性化合物是至少一种选自碱金属化合物、碱土金属化合物、氨和胺的化合物。

发明效果

按照本发明,由于生成的羟胺与作为副产物生成的盐之间络合物的形成或由于该羟胺到副产物盐上的吸附而导致的产率下降被大大减小,并且能够以高产率安全高效地从羟胺的盐生产高浓度高纯度的羟胺。

实施本发明的最佳方式

以下详细描述根据本发明的羟胺生产方法。

反应步骤

本发明的羟胺生产方法包含使羟胺的盐与碱性化合物反应以获得羟胺的反应步骤。

用在本发明中的羟胺的盐包括羟胺的无机酸盐，例如硫酸盐、盐酸盐、硝酸盐、磷酸盐、氢溴酸盐、亚硫酸盐、亚磷酸盐、高氯酸盐、碳酸盐和碳酸氢盐；以及羟胺的有机酸盐，例如甲酸盐、乙酸盐和丙酸盐。其中，优选至少一种选自硫酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$)、盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)、硝酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HNO}_3$) 和磷酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4$) 的盐。

羟胺的盐不受特殊限制，只要可以从商业或工业获得即可，但是优选那些金属杂质较少的盐，因为如果存在金属杂质，这些杂质有时加速羟胺的盐或所生成的羟胺的分解。然而，可以包含对羟胺的盐或羟胺的分解不起作用并能在纯化步骤或类似步骤中除去的杂质或者在羟胺的使用中不引起问题的杂质。

羟胺的盐可以以固体原样的形式使用，或者在将其溶于或悬浮于溶剂中之后使用。可以使用的溶剂包括水和/或有机溶剂。有机溶剂的例子包括烃、醚和醇，但是如果不影响反应，溶剂不限于此。这些溶剂中，优选含有水和/或醇的溶剂。而且，可以将分离反应时生成的不溶盐或类似物所得的滤液的至少一部分用作溶剂。

溶剂量可以根据条件适当地选择，例如所用羟胺的盐的量以及反应温度。以溶剂对羟胺的盐的质量比计（溶剂/羟胺的盐），溶剂量通常为0.1-1,000，优选1-100。

用作本发明中的碱性化合物优选为至少一种选自含碱金属的化合物、含碱土金属的化合物、氨和胺的化合物。

含碱金属的化合物的例子包括锂、钠、钾、铷和铯的氧化物、氢氧化物和碳酸盐。其中，优选钠和钾的氢氧化物和碳酸盐。

含碱土金属的化合物的例子包括铍、镁、钙、锶和钡的氧化物、氢氧化物和碳酸盐。其中，优选镁、钙、锶和钡的氧化物和氢氧化物。

氨可以以气体或其中溶有氨的溶液形式使用，例如氨水溶液。

至于胺，可以使用伯胺、仲胺和叔胺。而且，胺可以是单胺、分子中有两个或多个氨基的多胺，例如二胺和三胺，或环胺。

单胺的例子包括甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、正丙胺、二正丙胺、三正丙胺、异丙胺、二异丙胺、三异丙胺、正丁胺、二正丁胺、三正丁胺、异丁胺、二异丁胺、三异丁胺、仲丁胺、二仲丁胺、三仲丁胺、叔丁胺、二叔丁胺、三叔丁胺、烯丙胺、二烯丙胺、三烯丙胺、环己胺、二环己胺、三环己胺、正辛胺、二正辛胺、三正辛胺、苄胺、二苄胺、三苄胺、二氨基丙胺、2-乙基己胺、3-(2-乙基己氧基)丙胺、3-甲氧基丙胺、3-乙氧基丙胺、3-(二乙氧基)丙胺、双(2-乙基己基)胺、3-(二丁氧基)丙胺、 α -苯基乙胺、 β -苯基乙胺、苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯胺、三苯胺、邻甲苯胺、间甲苯胺、对甲苯胺、邻甲氧基苯胺、间甲氧基苯胺、对甲氧基苯胺、邻氯苯胺、间氯苯胺、对氯苯胺、邻溴苯胺、间溴苯胺、对溴苯胺、邻硝基苯胺、间硝基苯胺、对硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺、2,4,6-三硝基苯胺、对氨基苯甲酸、对氨基苯磺酸、磺胺、单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。

二胺的例子包括 1,2-二氨基乙烷、N,N,N',N'-四甲基-1,2-二氨基乙烷、N,N,N',N'-四乙基-1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、N,N,N',N'-四甲基-1,2-二氨基丙烷、N,N,N',N'-四乙基-1,2-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、N-甲基-1,4-二氨基丁烷、1,2-二氨基丁烷、N,N,N',N'-四甲基-1,2-二氨基丁烷、3-氨基丙基二甲胺、1,6-二氨基己烷、3,3-二氨基-N-甲基二丙胺、1,2-苯二胺、1,3-苯二胺、1,4-苯二胺和联苯胺。

三胺的例子包括 2,4,6-三氨基酚、1,2,3-三氨基丙烷、1,2,3-三氨基苯、

1,2,4-三氨基苯和 1,3,5-三氨基苯。

四胺的例子包括 β, β', β'' -三氨基-三乙胺。

环胺的例子包括吡咯、吡啶、嘧啶、吡咯烷、哌啶、嘌呤、咪唑、唑、噻唑、吡唑、吡咯啉、喹啉、异喹啉、吡嗪、哌嗪、哒嗪、1,2,3-三嗪、1,2,4-三嗪、1,3,5-三嗪、1,2,3-三唑、1,2,5-三唑、1,2,4-三唑、1,3,4-三唑和吗啉。

可以作为碱性化合物用于本发明中的胺不限于上述的化合物，例如可以为取代基种类不同的不对称化合物，如乙基甲胺。此外，可以单独使用一种胺或者结合使用两种或多种胺。

用于本发明中的碱性化合物不受特殊限制，只要可以从商业或工业获得即可，但是与羟胺的盐类似，优选那些金属杂质较少的化合物。

碱性化合物可在将其溶于或悬浮于溶剂中之后使用。此处可用的溶剂包括水和/或有机溶剂。有机溶剂的例子包括烃、醚和醇，但是如果不影响反应，溶剂不限于此。这些溶剂中，优选水和/或醇。而且，可以将分离反应时生成的不溶盐或类似物所得到的滤液的至少一部分用作溶剂。

溶剂量可以根据条件例如所用碱性化合物的量以及反应温度适当地选择。以溶剂对碱性化合物的质量比（溶剂/碱性化合物）计，溶剂量通常为 0.5-1,000，优选 0.8-100。

在本发明的羟胺生产方法中，使羟胺的盐与碱性化合物反应获得羟胺的反应步骤可以在稳定剂存在下进行。稳定剂可以为已知的稳定剂。其例子包括 8-羟基喹啉、N-羟乙基乙二胺-N,N,N'-三乙酸、甘氨酸、乙二胺四乙酸、顺-1,2-二氨基环己烷-N,N,N',N'-四乙酸、反-1,2-二氨基环己烷-N,N,N',N'-四乙酸、N,N'-二(2-羟苄基)乙二胺-N,N'-二乙酸、N-羟乙基亚氨基二乙酸、N,N'-二羟乙基甘氨酸、二亚甲基三胺五乙酸、亚乙基双(氧亚乙基次氨基)四乙酸、双六亚甲基三胺五乙酸、六亚甲基二胺四乙酸、三亚乙基四胺六乙酸、三(2-氯乙基)胺六乙酸、亚氨基二乙酸、聚乙烯亚胺、聚丙烯亚胺、邻氨基喹啉、1,10-菲咯啉、5-甲基-1,10-菲咯啉、5-氯-1,10-菲咯啉、5-苄基-1,10-菲咯啉、羟基蒽醌、8-羟基喹啉-5-磺酸、8-羟基甲基喹啉、

巯基乙酸、硫丙酸、1-氨基-2-巯基丙酸、2,2-双吡啶基、4,4-二甲基-2,2-双吡啶基、硫代硫酸铵、苯并三唑、黄酮、桑色素、栲精、棉子皮亭、刺槐亭、藤黄菌素、非瑟酮、5,7,4'-三羟基黄酮、高良姜精、白杨黄素、黄酮醇、1,2,3-苯三酚、氧蒽醌、1,2-二氧蒽醌、1,4-二氧蒽醌、1,2,4-三氧蒽醌、1,5-二氧蒽醌、1,8-二氧蒽醌、2,3-二氧蒽醌、1,2,6-三氧蒽醌、1,2,7-三氧蒽醌、1,2,5,8-四氧蒽醌、1,2,4,5,8-五氧蒽醌、1,6,8-二氧-3-甲基-6-甲氧基蒽醌、醌茜素、黄烷、内酯、2,3-dihydrohexono-1,4-lactone、8-羟基喹哪啶、6-甲基-8-羟基喹哪啶、5,8-二羟基喹哪啶、花色素、花葵素、花青素、翠雀素、芍药素、矮牵牛配基、锦葵色素、儿茶素、硫代硫酸钠、次氨基三乙酸酯、二硫化物 2-羟基乙基、1,4-二巯基-2,3-丁二醇、硫胺素的盐酸盐、儿茶酚、4-叔丁基儿茶酚、2,3-二羟基萘、2,3-二羟基苯甲酸、2-羟基-N-氧化吡啶、1,2-二甲基-3-羟基吡啶-4-酮、4-甲基-N-氧化吡啶、6-甲基-N-氧化吡啶、1-甲基-3-羟基吡啶-2-酮、2-巯基苯并噻唑、2-巯基环己基噻唑、2-巯基-6-叔丁基环己基噻唑、2-巯基-4,5-二甲基噻唑啉、2-巯基噻唑啉、2-巯基-5-叔丁基噻唑啉、四甲基二硫化秋兰姆、四正丁基二硫化秋兰姆、N,N'-二乙基二硫化秋兰姆、四苯基二硫化秋兰姆、二硫化秋兰姆、硫脲、N,N'-二苯基硫脲、二邻甲苯基硫脲、亚乙基硫脲、thiocetamide、2-硫脲嘧啶、硫氰尿酸、硫甲酰胺、硫乙酰胺、硫丙酰胺、硫苯甲酰胺、硫烟酰胺、硫乙酰苯胺、硫苯酰苯胺、1,3-二甲基硫脲、1,3-二乙基-2-硫脲、1-苯基-2-硫脲、1,3-二苯基-2-硫脲、硫卡巴脲、硫半卡巴脲、4,4-二甲基-3-硫半卡巴脲、2-巯基咪唑啉、2-乙内酰硫脲、3-硫尿唑、2-硫氨基丙二酰脲、4-硫氨基丙二酰脲、硫戊醇、2-硫巴比妥酸、硫氰尿酸、2-巯基噻啉、2-巯基-4H-3,1-苯并噻嗪、2-巯基-4H-3,1-苯并噻嗪、硫邻磺酰苯甲酰亚胺、2-巯基苯并咪唑、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯基酯、三甲基胂、三乙基胂和三苯基胂。

可以单独使用这些稳定剂中的一种或者结合使用其中的两种或多种。通过添加稳定剂，能够防止羟胺的盐或羟胺因金属杂质或类似物而分解。

用在本发明中的稳定剂不受特殊限制，只要可以从商业或工业获得即可，但是与羟胺的盐类似，优选那些金属杂质较少的稳定剂。

稳定剂对羟胺的盐的质量比(稳定剂/羟胺的盐)适宜地为 1.0×10^{-9} -1.0，优选 1.0×10^{-8} -0.1。如果该质量比低于 1.0×10^{-9} ，可能不能获得防止羟胺的盐或羟胺因金属杂质而起分解反应的作用；而如果该质量比超过 1.0 则需要除去或回收过量的稳定剂。

稳定剂可以以固体原样的形式使用，或者在将其溶于溶剂之后使用。此处可用的溶剂包括水和/或有机溶剂。有机溶剂的例子包括烃、醚、酯和醇，但是如果不影响反应，溶剂不限于此。这些溶剂中，优选水和/或醇。溶剂量可以根据条件适例如所用稳定剂的种类和量以及反应温度当地选择。

本发明的羟胺生产方法包含通过将羟胺的盐添加到反应溶液中进行反应的反应步骤，该反应溶液如上所述通过将碱性化合物溶解或悬浮在溶剂中而制备。当采用这种将羟胺的盐添加到含有碱性化合物的反应溶液中的方法时，生成的羟胺几乎不与作为副产物生成的盐形成络合物，并且较少被吸附或摄入到副产物不溶盐中。

在将羟胺的盐添加到含有碱性化合物的反应溶液中时，优选在保持反应溶液的 pH 为 7 或更高，更优选 7.5 或更高、更为优选 8 或更高的同时添加羟胺的盐。当将反应溶液的 pH 保持在此范围内时，生成的羟胺几乎不与作为副产物生成的盐形成络合物，并且较少被吸附或摄入到副产物不溶盐中。

本发明的反应步骤中，将碱性化合物添加到其中溶有或悬浮有羟胺的盐的反应溶液中也是可以的。

此外，本发明的羟胺生产方法中的反应步骤可以通过同时供给羟胺的盐和碱性化合物进行反应的反应步骤。此时，优选在保持反应溶液的 pH 为 7 或更高、更优选 7.5 或更高、更为优选 8 或更高的同时调整羟胺的盐和碱性化合物的添加量。羟胺的盐和/或碱性化合物每种都可以以固体原样

的方式添加，或者在将其溶于或悬浮于溶剂中之后添加。在碱性化合物为氨或类似物的情形中，碱性化合物也可以以气体形式引入。

在本发明的羟胺生产方法中，反应步骤中添加稳定剂的方法不受特殊限制，可以采用公知的方法。例如，可以通过事先将稳定剂引入反应器来启动反应，或者在反应过程中根据需要添加稳定剂。而且，稳定剂也可以通过将其与碱性化合物和/或羟胺的盐一起溶于或悬浮于溶剂中来添加。

这个反应步骤中，反应温度优选为 0-80°C，更优选 5-50°C。如果反应温度超过 80°C，会引起诸如羟胺分解之类的问题；而如果反应温度低于 0°C 则反应速度下降，这会引起诸如产率降低之类的问题。

伴随用在本发明中的羟胺的盐与碱性化合物之间的反应而产生的反应热可以用水、温水或热介质来排出系统，从而将反应温度保持在恒定范围内。优选将用水、温水或热介质卸出系统的热量用作其它装置的热源。

本发明的羟胺生产方法中，反应步骤可以以已知的方法进行，例如间歇系统、半间歇系统或连续系统。

分离步骤

本发明的羟胺生产方法可以包含从羟胺中分离不溶物质的步骤。

不溶物质例如是在上述反应步骤中沉淀在反应溶液中的不溶物质。

不溶物质的例子包括通过反应步骤中羟胺的盐与碱性化合物之间的反应而生成的盐，羟胺的盐和碱性化合物。

即，当通过反应步骤中羟胺的盐与碱性化合物之间的反应而生成的盐、羟胺的盐和碱性化合物或类似物因浓度变得高于溶解度而作为不溶物质沉淀时，该生产方法可以包含分离不溶物质的分离步骤。

在非反应步骤的步骤中沉淀的不溶物质也可以以相同的方式分离。

至于分离方法，可以使用已知的方法，如过滤、压缩、离心、沉降法和浮选法。例如，经过滤的分离可以通过常压过滤、加压过滤或减压过滤来进行；经沉降的分离可以通过分离上清液或沉淀浓缩来进行；经浮选的

分离可以通过加压浮选或采用电离的浮选来进行。

此外，通过用溶剂洗涤在本发明的分离步骤中分离的不溶物质，能够回收附着在或摄入不溶物质中的羟胺。

用于洗涤不溶物质的溶剂可以与反应步骤中所用的溶剂相同，或者也可以是不同的溶剂。可以使用的溶剂包括水和/或有机溶剂。有机溶剂的例子包括烃、醚、酯和醇，但是如果不影响羟胺的回收，溶剂不限于此。这些洗涤溶剂中，优选水和/或醇。洗涤溶剂的量可以根据条件适当地选择，例如不溶物质的种类和量以及分离。

分离步骤中分离不溶物质时的温度优选为 0-80°C，更优选 5-50°C。如果分离时的温度超过 80°C，会引起诸如羟胺分解之类的问题；而如果该温度低于 0°C，会引起例如需要大量能量来制冷的问题。

也可以将分离步骤中因分离不溶物质而产生的滤液和/或因洗涤不溶物质而产生的滤液的部分或全部用作溶剂，用于溶解或悬浮作为反应原料的羟胺的盐和/或碱性化合物。

与反应步骤类似，分离步骤优选在羟胺的稳定剂存在下进行。稳定剂可以在分离步骤中重新加入，或者就此使用在先前步骤中添加的稳定剂。

至于稳定剂，可以根据条件或用途选择与反应步骤中所用相同的稳定剂或不同的稳定剂。通过添加稳定剂，能够抑制因金属杂质而起的羟胺分解之类的副反应，由此提高羟胺的生产效率。

以稳定剂对羟胺的质量比（稳定剂/羟胺）计，稳定剂的用量适宜地为 1.0×10^{-9} -1.0，优选 1.0×10^{-8} -0.1。如果该质量比低于 1.0×10^{-9} ，可能不能获得防止羟胺因金属杂质而起分解反应的作用；而如果该质量比超过 1.0 则需要除去或回收过量的稳定剂。

本发明的羟胺生产方法中，分离步骤可以以已知的方法进行，例如间歇系统、半间歇系统或连续系统。

纯化步骤

本发明的羟胺生产方法可以包含纯化如上所得羟胺的步骤。

对于纯化，可以采用公知的方法，如蒸馏、离子交换、电渗析、膜分离、吸附和结晶。

蒸馏可以以已知的方法进行，例如简单蒸馏、多级蒸馏、蒸汽蒸馏和闪蒸。采用这类已知方法通过将含羟胺反应溶液蒸馏，能够从蒸馏塔的顶部、侧部或底部获得纯化的羟胺。

例如，通过减压下的简单蒸馏或多级蒸馏，可以从蒸馏塔的顶部获得纯化的羟胺。而且，通过将蒸汽引入蒸馏塔并进行汽提，也可以从蒸馏塔的顶部获得纯化的羟胺。此外，纯化也可以通过在塔中浓缩含羟胺的反应溶液、从塔底侧提取含羟胺蒸气并浓缩该蒸气来进行。

离子交换可以通过已知的方法来进行，例如阳离子交换、阴离子交换和螯合交换 (chelate exchange)。

通过阳离子交换的纯化可以通过采用强酸性阳离子交换树脂、弱酸性阳离子交换树脂或类似物的已知方法来进行。阳离子交换树脂优选通过事先使其经历酸处理而以 H 型的形式使用。

通过阴离子交换的纯化可以通过采用强碱性阴离子交换树脂、弱碱性阴离子交换树脂或类似物的已知方法来进行。阴离子交换树脂优选通过事先使其经历碱处理而以 OH 型的形式使用。

通过螯合交换的纯化可以通过采用螯合交换树脂或类似物的已知方法来进行。螯合交换树脂优选通过事先使其经历酸处理而以 H 型的形式使用。

纯化也可以通过结合阳离子交换、阴离子交换和螯合交换来进行。例如，可在阳离子交换之后进行阴离子交换，或者在阴离子交换之后进行阳离子交换。而且，也可以使用单床树脂或使用通过阳离子交换树脂与阴离子交换树脂混合而得的混合床树脂。

离子交换时的温度优选为 0-70°C，更优选 5-50°C。如果离子交换温度超过 70°C，会引起诸如羟胺分解之类的问题；而如果离子交换温度低于

0°C, 会引起例如需要大量能量来制冷的问题。

电渗析可以通过采用阳离子选择性膜、阴离子选择性膜、双极性膜或类似物的已知方法来进行。

例如, 在两室电渗析器(该电渗析器包含通过交替放置阴离子选择性膜和阳离子选择性膜而形成的两室单元, 其中一个室用作脱盐室, 与其相邻的另一个室用作浓缩室)中, 将羟胺水溶液供给脱盐室, 通过施加电流能够纯化羟胺。

膜分离可以通过采用半透膜或类似物的已知方法来进行。例如, 通过使羟胺水溶液通过半透膜, 能够纯化羟胺。

吸附和结晶每种都能通过已知的方法来进行。

可将纯化步骤中所得的部分羟胺溶液用作溶剂, 用于溶解或悬浮作为反应原料的羟胺的盐和/或碱性化合物。

与反应步骤类似, 纯化步骤优选在羟胺的稳定剂存在下进行。稳定剂可以在纯化步骤中重新加入, 或者就此使用在先前步骤中添加的稳定剂。

至于稳定剂, 可以根据条件或用途选择与反应步骤中所用相同的稳定剂或不同的稳定剂。通过添加稳定剂, 能够抑制因金属杂质而起的羟胺分解之类的副反应, 由此提高羟胺的生产效率。

以稳定剂对羟胺的质量比(稳定剂/羟胺)计, 稳定剂的用量适宜地为 1.0×10^{-9} -1.0, 优选 1.0×10^{-8} -0.1。如果该质量比低于 1.0×10^{-9} , 可能不能获得防止羟胺因金属杂质而起分解反应的作用; 而如果该质量比超过 1.0 则需要除去或回收过量的稳定剂。

本发明的羟胺生产方法中, 通过离子交换的纯化步骤可以以已知的方法进行, 例如间歇系统、半间歇系统或连续系统。

浓缩步骤

本发明的羟胺生产方法可以包含浓缩羟胺的步骤。

浓缩可以通过已知的方法例如蒸馏、电渗析和膜分离进行。在本发明

的生产方法中，纯化步骤的方法与浓缩步骤中的方法可以相同或不同。而且，纯化和浓缩可以同时进行。优选地，本发明的生产方法包含通过塔底蒸馏浓缩羟胺的步骤。

蒸馏可以通过公知的方法进行，例如简单蒸馏、多级蒸馏、蒸汽蒸馏和闪蒸。

例如，通过简单蒸馏或多级蒸馏，含有微量羟胺的水溶液从塔顶蒸出，并能从塔底获得具有高羟胺浓度的羟胺溶液。

蒸馏塔可以是普通塔板塔如泡罩塔盘塔或筛板塔，或者可以装配有普通填料如腊希环、珠状环 (pearl ring) 和鞍型体 (saddle body)。

蒸馏温度以塔底温度计，优选为 0-70°C，更优选 5-60°C。如果塔底温度超过 70°C，会引起诸如羟胺分解之类的问题；而如果塔底温度低于 0°C，会引起例如需要大量能量来制冷的问题。

蒸馏压力根据与温度之间的关系来确定，然而，以塔底压力计，优选为 0.5-60 kPa，更优选 0.8-40 kPa。

可将浓缩步骤中所得的部分羟胺溶液用作溶剂，用于溶解或悬浮作为反应原料的羟胺的盐和/或碱性化合物。

在一些情形中，从蒸馏塔顶部或侧面获得低浓羟胺溶液，但是其部分或全部可以用作溶剂，用于溶解或悬浮作为反应原料的羟胺的盐和/或碱性化合物。

例如，通过采用蒸馏，含有微量羟胺的水溶液从塔顶蒸出，并能从塔底获得具有高羟胺浓度的羟胺水溶液。取决于蒸馏条件，从塔顶获得具有高羟胺浓度的羟胺水溶液也是可能的。

取决于蒸馏条件，从塔顶获得具有高羟胺浓度的羟胺水溶液也是可能的。

与反应步骤类似，浓缩步骤优选在羟胺的稳定剂存在下进行。稳定剂可以在浓缩步骤中重新加入，或者就此使用在先前步骤中添加的稳定剂。

至于稳定剂，可以根据条件或用途选择与反应步骤中所用相同的稳定

剂或不同的稳定剂。通过添加稳定剂，能够抑制因金属杂质而起的羟胺分解之类的副反应，由此提高羟胺的生产效率。

以稳定剂对羟胺的质量比（稳定剂/羟胺）计，稳定剂的用量适宜地为 1.0×10^{-9} -1.0，优选 1.0×10^{-8} -0.1。如果该质量比低于 1.0×10^{-9} ，可能不能获得防止羟胺因金属杂质而起分解反应的作用；而如果该质量比超过 1.0 则需要除去或回收过量的稳定剂。

本发明的羟胺生产方法中，浓缩步骤可以以已知的方法进行，例如间歇系统、半间歇系统或连续系统。

本发明的羟胺生产方法可以包含通过离子交换纯化浓缩步骤中所得羟胺的纯化步骤。

离子交换可以通过已知的方法来进行，例如阳离子交换、阴离子交换和螯合交换。

经阳离子交换的纯化可以通过采用强酸性阳离子交换树脂、弱酸性阳离子交换树脂或类似物的已知方法来进行。阳离子交换树脂优选通过先使其经历酸处理而以 H 型的形式使用。

经阴离子交换的纯化可以通过采用强碱性阴离子交换树脂、弱碱性阴离子交换树脂或类似物的已知方法来进行。阴离子交换树脂优选通过先使其经历碱处理而以 OH 型的形式使用。

经螯合交换的纯化可以通过采用螯合交换树脂或类似物的已知方法进行。螯合交换树脂优选通过先使其经历酸处理而以 H 型的形式使用。

纯化也可以通过结合阳离子交换、阴离子交换和螯合交换来进行。例如，可在阳离子交换之后进行阴离子交换，或者在阴离子交换之后进行阳离子交换。而且，也可以使用单床树脂或使用通过阳离子交换树脂与阴离子交换树脂而得的混合床树脂。

离子交换时的温度优选为 0-70°C，更优选 5-50°C。如果离子交换温度超过 70°C，会引起诸如羟胺分解之类的问题；而如果离子交换温度低于 0°C，会引起例如需要大量能量来制冷的问题。

可将纯化步骤中所得的部分羟胺溶液用作溶剂，用于溶解或悬浮作为反应原料的羟胺的盐和/或碱性化合物。

与反应步骤类似，纯化步骤优选在羟胺的稳定剂存在下进行。稳定剂可以在纯化步骤中重新加入，或者就此使用在先前步骤中添加的稳定剂。

至于稳定剂，可以根据条件或用途选择与反应步骤中所用相同的稳定剂或不同的稳定剂。通过添加稳定剂，能够抑制因金属杂质而起的羟胺分解之类的副反应，由此提高羟胺的生产效率。

以稳定剂对羟胺的质量比（稳定剂/羟胺）计，稳定剂的用量适宜地为 1.0×10^{-9} -1.0，优选 1.0×10^{-8} -0.1。如果该质量比低于 1.0×10^{-9} ，可能不能获得防止羟胺因金属杂质而起分解反应的作用；而如果该质量比超过 1.0 则需要除去或回收过量的稳定剂。

本发明的羟胺生产方法包含：

- (1) 使羟胺的盐与碱性化合物反应获得羟胺的反应步骤，
- (2) 通过离子交换纯化羟胺的纯化步骤，
- (3) 通过塔底蒸馏浓缩羟胺的浓缩步骤，

这些步骤优选以反应步骤、纯化步骤和浓缩步骤的顺序进行。此外，可以在进行了步骤(1)之后以任何顺序进行步骤(1)至(3)，或者相同的步骤进行两次或多次。

本发明的羟胺生产方法可以包含(4)从羟胺中分离不溶物质的分离步骤。这个步骤优选在反应步骤和纯化步骤之间进行。

由本发明方法所得羟胺的浓度为 10 质量%或更高。而且，能够获得 20 质量%或更高浓度的羟胺，甚至能够获得浓度为 40 质量%或更高的羟胺。

在由本发明的方法获得的羟胺中，所含作为杂质的每种金属的质量含量为 1 ppm 或更低。而且，能够获得每种金属的质量含量为 0.1 ppm 或更低的羟胺，甚至能够获得每种金属的质量含量为 0.01 ppm 或更低的羟胺。金属包括源自用在反应步骤中的碱性化合物的碱金属和碱土金属，还包括

显著加速羟胺分解的 Fe 或类似物。

在由本发明的方法获得的羟胺中，所含作为杂质的每种阴离子的质量含量为 100 ppm 或更低。而且，能够获得每种阴离子的质量含量为 10 ppm 或更低的羟胺，甚至能够获得每种阴离子的质量含量为 1 ppm 或更低的羟胺。阴离子包括源自用作原料的羟胺的盐的硫酸根离子、氯离子、硝酸离子以及类似物。

在由本发明最终获得的羟胺中，可以重新加入稳定剂，或者就此使用在先前步骤中添加的稳定剂。至于稳定剂，可以根据条件或用途选择与反应步骤中所用相同的稳定剂或不同的稳定剂。通过添加稳定剂，能够抑制因金属杂质而起的羟胺分解之类的副反应，由此提高羟胺的生产效率。

实施例

以下参照实施例更为详细地描述本发明，但是本发明不限于这些实施例。

[实施例 1]

在 1L 容积的玻璃制反应器中，装入 61.7 g (1.1 mol) CaO、1.45 g (0.01 mol) 8-羟基喹啉和 332 g (18.4 mol) H₂O，在 20°C 下搅拌。此时，反应溶液的 pH 为 12.8。搅拌下向此反应溶液中添加通过将 164 g (2.0 mol) 硫酸羟胺溶解在 246 g (13.7 mol) H₂O 中而得到的溶液，同时保持反应溶液的 pH 为 7 或更高。添加所需时间约为 40 分钟。添加之后，使反应在 20°C 下再进行 3 小时。反应溶液的最终 pH 为 12.2。

完成反应之后，将 20°C 的反应溶液减压过滤以从反应溶液分离出不溶固体，并用 66.1 g (3.67 mol) 20°C 的水洗涤所得固体 5 次。

将分离了不溶固体之后的反应溶液与洗涤所分离固体而得的溶液混合，通过用盐酸滴定分析所得的溶液。结果，混合溶液中的羟胺浓度为 7.4 质量%。因而，所得羟胺的量为 64.7 g (1.96 mol)，基于硫酸羟胺的羟胺

产率为 98%。

[实施例 2]

以与实施例 1 中相同的方式进行反应，但是在 40°C 下进行反应。反应溶液的最终 pH 为 12.2。完成反应之后，将 40°C 的反应溶液减压过滤以从反应溶液分离出不溶固体，并用 66.1 g (3.67 mol) 40°C 的水洗涤所得固体 5 次。

将分离了不溶固体之后的反应溶液与洗涤所分离固体而得的溶液混合，通过用盐酸滴定分析所得的溶液。结果，混合溶液中的羟胺浓度为 7.4 质量%。因而，所得羟胺的量为 63.8 g (1.93 mol)，基于硫酸羟胺的羟胺产率为 97%。

[实施例 3]

以与实施例 1 中相同的方式进行反应，但是在 10°C 下进行反应。反应溶液的最终 pH 为 12.2。完成反应之后，将 10°C 的反应溶液减压过滤以从反应溶液分离出不溶固体，并用 66.1 g (3.67 mol) 10°C 的水洗涤所得固体 5 次。

将分离了不溶固体之后的反应溶液与洗涤所分离固体而得的溶液混合，通过用盐酸滴定分析所得的溶液。结果，混合溶液中的羟胺浓度为 7.3 质量%。因而，所得羟胺的量为 63.0 g (1.91 mol)，基于硫酸羟胺的羟胺产率为 96%。

[实施例 4]

在 1L 容积的玻璃制反应器中，装入 61.7 g (1.1 mol) CaO、1.45 g (0.01 mol) 8-羟基喹啉和 578 g (32.1 mol) H₂O，在 20°C 下搅拌。此时，反应溶液的 pH 为 12.9。搅拌下向此反应溶液中以固体原样的形式添加 164 g (2.0 mol) 硫酸羟胺，同时保持反应溶液的 pH 为 7 或更高。添加所需时间约为

40 分钟。添加之后,使反应在 20°C 下再进行 3 小时。反应溶液的最终 pH 为 12.2。

完成反应之后,将 20°C 的反应溶液减压过滤以从反应溶液分离出不溶固体,并用 66.1 g (3.67 mol) 20°C 的水洗涤所得固体 5 次。

将分离了不溶固体之后的反应溶液与洗涤所分离固体而得的溶液混合,通过用盐酸滴定分析所得的溶液。结果,混合溶液中的羟胺浓度为 7.5 质量%。因而,所得羟胺的量为 64.7 g (1.96 mol),基于硫酸羟胺的羟胺产率为 98%。

[实施例 5]

以与实施例 4 中相同的方式进行反应,但是在 40°C 下进行反应。反应溶液的最终 pH 为 12.2。完成反应之后,将 40°C 的反应溶液减压过滤以从反应溶液分离出不溶固体,并用 66.1 g (3.67 mol) 40°C 的水洗涤所得固体 5 次。

将分离了不溶固体之后的反应溶液与洗涤所分离固体而得的溶液混合,通过用盐酸滴定分析所得的溶液。结果,混合溶液中的羟胺浓度为 7.4 质量%。因而,所得羟胺的量为 64.1 g (1.94 mol),基于硫酸羟胺的羟胺产率为 97%。

[实施例 6]

以与实施例 4 中相同的方式进行反应,但是在 10°C 下进行反应。反应溶液的最终 pH 为 12.3。完成反应之后,将 10°C 的反应溶液减压过滤以从反应溶液分离出不溶固体,并用 66.1 g (3.67 mol) 10°C 的水洗涤所得固体 5 次。

将分离了不溶固体之后的反应溶液与洗涤所分离固体而得的溶液混合,通过用盐酸滴定分析所得的溶液。结果,混合溶液中的羟胺浓度为 7.3 质量%。因而,所得羟胺的量为 63.4 g (1.92 mol),基于硫酸羟胺的羟胺

产率为 96%。

[实施例 7]

在 1L 容积的玻璃制反应器中, 装入 61.7 g (1.1 mol) CaO、1.45 g (0.01 mol) 8-羟基喹啉和 248 g (13.8 mol) H₂O, 在 20°C 下搅拌。此时, 反应溶液的 pH 为 13.0。搅拌下向此反应溶液中以固体原样的形式添加 164 g (2.0 mol) 硫酸羟胺, 同时保持反应溶液的 pH 为 7 或更高。添加所需时间约为 40 分钟。添加之后, 使反应在 20°C 下再进行 3 小时。反应溶液的最终 pH 为 12.3。

完成反应之后, 将 20°C 的反应溶液减压过滤以从反应溶液分离出不溶固体, 并用 66.1 g (3.67 mol) 20°C 的水洗涤所得固体 5 次。

将分离了不溶固体之后的反应溶液与洗涤所分离固体而得的溶液混合, 通过用盐酸滴定分析所得的溶液。结果, 混合溶液中的羟胺浓度为 11.8 质量%。因而, 所得羟胺的量为 62.8 g (1.90 mol), 基于硫酸羟胺的羟胺产率为 95%。

[实施例 8]

以与实施例 7 中相同的方式进行反应, 但是在 40°C 下进行反应。反应溶液的最终 pH 为 12.3。完成反应之后, 将 40°C 的反应溶液减压过滤以从反应溶液分离出不溶固体, 并用 66.1 g (3.67 mol) 40°C 的水洗涤所得固体 5 次。

将分离了不溶固体之后的反应溶液与洗涤所分离固体而得的溶液混合, 通过用盐酸滴定分析所得的溶液。结果, 混合溶液中的羟胺浓度为 11.6 质量%。因而, 所得羟胺的量为 62.1 g (1.88 mol), 基于硫酸羟胺的羟胺产率为 94%。

[实施例 9]

以与实施例 7 中相同的方式进行反应,但是在 10°C 下进行反应。反应溶液的最终 pH 为 12.3。完成反应之后,将 10°C 的反应溶液减压过滤以从反应溶液分离出不溶固体,并用 66.1 g (3.67 mol) 10°C 的水洗涤所得固体 5 次。

将分离了不溶固体之后的反应溶液与洗涤所分离固体而得的溶液混合,通过用盐酸滴定分析所得的溶液。结果,混合溶液中的羟胺浓度为 11.6 质量%。因而,所得羟胺的量为 61.5 g (1.86 mol),基于硫酸羟胺的羟胺产率为 93%。

[实施例 10]

将 Na 型强酸性阳离子交换树脂 (Amberlite IR120B, Japan Organo Co., Ltd 生产) 装填入聚四氟乙烯制柱中,通过使 1 N-HCl 水溶液穿过而转变成 H 型,然后用 H₂O 充分洗涤。使以与实施例 1 中相同的方式获得的羟胺水溶液以 1/h 的空速 (SV) 穿过这种强酸性阳离子交换树脂。所得水溶液用 ICP-MS (型号 SPQ-900, Seiko Instrument Inc. 制造) 分析,结果,杂质 Na、Ca 和 Fe 每一种的质量含量为 10 ppb 或更低。

[实施例 11]

进行与实施例 10 中相同的步骤,除了用 1N-H₂SO₄ 水溶液代替 1N-HCl 水溶液之外。获得相同的结果。

[实施例 12]

将 Cl 型强碱性阴离子交换树脂 (Amberlite IRA900J, Japan Organo Co., Ltd 生产) 装填入聚四氟乙烯制柱中,通过使 1 N-NaOH 水溶液穿过而转变成 OH 型,然后用 H₂O 充分洗涤。使以与实施例 10 中相同的方式获得并脱去杂质金属离子的羟胺水溶液以 1/h 的空速 (SV) 穿过这种强碱

性阴离子交换树脂。

所得水溶液用盐酸通过滴定分析,结果,羟胺浓度为 7 质量%。此外,通过阴离子色谱法分析该水溶液 (SHODEX IC SI-90 4E, Showa Denko K.K.制造),杂质硫酸根离子和氯离子每一种的质量含量为 1.0 ppm 或更低。

[实施例 13]

通过减压蒸馏将以与实施例 12 中相同的方式获得的羟胺水溶液进一步浓缩。调节减压的程度以获得 30°C 或更低的塔底温度。从塔顶提取水,从塔底回收具有高羟胺浓度的水溶液。

用盐酸通过滴定分析所得塔底溶液,结果,羟胺浓度为 51 质量%。

[实施例 14]

将 Na 型强酸性阳离子交换树脂 (Amberlite IR120B, Japan Organo Co., Ltd 生产) 装填入聚四氟乙烯制柱中,通过使 1 N-HCl 水溶液穿过而转变成 H 型,然后用 H₂O 充分洗涤。使以与实施例 13 中相同的方式获得的羟胺水溶液以 1/h 的空速 (SV) 穿过这种强酸性阳离子交换树脂。

所得水溶液用盐酸通过滴定分析,结果,羟胺浓度为 51 质量%。此外,用 ICP-MS (型号 SPQ-900, Seiko Instrument Inc.制造) 分析该水溶液,结果,杂质 Na、Ca 和 Fe 每一种的质量含量为 10 ppb 或更低。

[实施例 15]

将 Cl 型强碱性阴离子交换树脂 (Amberlite IRA900J, Japan Organo Co., Ltd 生产) 装填入聚四氟乙烯制柱中,通过使 1 N-NaOH 水溶液穿过而转变成 OH 型,然后用 H₂O 充分洗涤。使以与实施例 14 中相同的方式获得并脱去杂质金属离子的羟胺水溶液以 1/h 的空速 (SV) 穿过这种强碱性阴离子交换树脂。

所得水溶液用盐酸通过滴定分析,结果,羟胺浓度为 51 质量%。此外,通过阴离子色谱法分析该水溶液 (SHODEX IC SI-90 4E, Showa Denko K.K.制造),杂质硫酸根离子和氯离子每一种的质量含量为 1.0 ppm 或更低。

[实施例 16]

将单床树脂 (Amberlite ESG-1, 超纯水级, Japan Organo Co., Ltd 生产) 装填入聚四氟乙烯制柱中,用 H_2O 充分洗涤。使以与实施例 13 中相同的方式获得的羟胺水溶液以 1/h 的空速 (SV) 穿过这种单床树脂。

所得水溶液用盐酸通过滴定分析,结果,羟胺浓度为 51 质量%。此外,用 ICP-MS (型号 SPQ-900, Seiko Instrument Inc.制造) 分析该水溶液,结果,杂质硫酸根离子和氯离子每一种的质量含量为 1.0 ppm 或更低。

[实施例 17]

在 2L 容积的玻璃制反应器中,装入 61.7 g (1.10 mol) CaO 、0.041 g (0.28 mol) 8-羟基喹啉和 350 g (19.4 mol) H_2O ,在 20°C 下搅拌。此时,反应溶液的 pH 为 12.8。搅拌下向此反应溶液中添加在 465 g (25.8 mol) H_2O 中的 164 g (2.0 mol) 硫酸羟胺,同时保持反应溶液的 pH 为 7 或更高。添加所需时间约为 40 分钟。添加之后,使反应在 20°C 下再进行 3 小时。反应溶液的最终 pH 为 12.2。

完成反应之后,将 20°C 的反应溶液减压过滤以从反应溶液分离出不溶固体,并用 66.1 g (3.67 mol) 20°C 的水洗涤所得固体 5 次。

将分离了不溶固体之后的反应溶液与洗涤所分离固体而得的溶液混合,通过用盐酸滴定分析所得的溶液。结果,混合溶液中的羟胺浓度为 4.8 质量%。因而,所得羟胺的量为 64.7 g (1.96 mol),基于硫酸羟胺的羟胺产率为 98%。

[实施例 18]

在 1L 容积的玻璃制反应器中，装入 220 g 20 质量%NaOH 水溶液 (NaOH: 1.1 mol) 和 0.73 g (0.005 mol) 8-羟基喹啉，在 20°C 下搅拌。在搅拌该反应溶液的同时，经约 40 分钟添加通过将 82.1 g (1.0 mol) 硫酸羟胺溶解在 465 g (25.8 mol) 水中所得的溶液。添加之后，使反应在 20°C 下再进行 3 小时。

用盐酸通过滴定分析反应溶液。结果，羟胺浓度为 4.2 质量%。因而，所得羟胺的量为 32.4 g (0.98 mol)，基于硫酸羟胺的羟胺产率为 98%。

[实施例 19]

将 Na 型强酸性阳离子交换树脂 (Amberlite IR120B, Japan Organo Co., Ltd 生产) 装填入聚四氟乙烯制柱中，通过使 1 N-HCl 水溶液穿过而转变成 H 型，然后用 H₂O 充分洗涤。使以与实施例 18 中相同的方式获得的羟胺水溶液以 1/h 的空速 (SV) 穿过这种强酸性阳离子交换树脂。所得水溶液用 ICP-MS (型号 SPQ-900, Seiko Instrument Inc.制造) 分析，结果，杂质 Na、Ca 和 Fe 每一种的质量含量为 10 ppb 或更低。

[实施例 20]

进行与实施例 19 中相同的步骤，除了用 1N-H₂SO₄ 水溶液代替 1N-HCl 水溶液之外。获得相同的结果。

[实施例 21]

将 Cl 型强碱性阴离子交换树脂 (Amberlite IRA900J, Japan Organo Co., Ltd 生产) 装填入聚四氟乙烯制柱中，通过使 1 N-NaOH 水溶液穿过而转变成 OH 型，然后用 H₂O 充分洗涤。使以与实施例 19 中相同的方式获得并脱去杂质金属离子的羟胺水溶液以 1/h 的空速 (SV) 穿过这种强碱性阴离子交换树脂。

所得水溶液用盐酸通过滴定分析, 结果, 羟胺浓度为 4.0 质量%。此外, 通过阴离子色谱法分析该水溶液 (SHODEX IC SI-90 4E, Showa Denko K.K. 制造), 杂质硫酸根离子和氯离子每一种的质量含量为 1.0 ppm 或更低。

[实施例 22]

通过减压蒸馏将以与实施例 21 中相同的方式获得的羟胺水溶液进一步浓缩。调节减压的程度以获得 30°C 或更低的塔底温度。从塔顶提取水, 从塔底回收具有高羟胺浓度的水溶液。

用盐酸通过滴定分析所得塔底溶液, 结果, 羟胺浓度为 51 质量%。

[实施例 23]

将 Na 型强酸性阳离子交换树脂 (Amberlite IR120B, Japan Organo Co., Ltd 生产) 装填入聚四氟乙烯制柱中, 通过使 1 N-HCl 水溶液穿过而转变成 H 型, 然后用 H₂O 充分洗涤。使以与实施例 22 中相同的方式获得的羟胺水溶液以 1/h 的空速 (SV) 穿过这种强酸性阳离子交换树脂。

所得水溶液用盐酸通过滴定分析, 结果, 羟胺浓度为 51 质量%。此外, 用 ICP-MS (型号 SPQ-900, Seiko Instrument Inc. 制造) 分析该水溶液, 结果, 杂质 Na、Ca 和 Fe 每一种的质量含量为 10 ppb 或更低。

[实施例 24]

将 Cl 型强碱性阴离子交换树脂 (Amberlite IRA900J, Japan Organo Co., Ltd 生产) 装填入聚四氟乙烯制柱中, 通过使 1 N-NaOH 水溶液穿过而转变成 OH 型, 然后用 H₂O 充分洗涤。使以与实施例 23 中相同的方式获得并脱去杂质金属离子的羟胺水溶液以 1/h 的空速 (SV) 穿过这种强碱性阴离子交换树脂。

所得水溶液用盐酸通过滴定分析, 结果, 羟胺浓度为 51 质量%。此外,

通过阴离子色谱法分析该水溶液 (SHODEX IC SI-90 4E, Showa Denko K.K.制造), 杂质硫酸根离子和氯离子每一种的质量含量为 1.0 ppm 或更低。

[实施例 25]

将单床树脂 (Amberlite ESG-1, 超纯水级, Japan Organo Co., Ltd 生产) 装填入聚四氟乙烯制柱中, 用 H_2O 充分洗涤。使以与实施例 22 中相同的方式获得的羟胺水溶液以 1/h 的空速 (SV) 穿过这种单床树脂。

所得水溶液用盐酸通过滴定分析, 结果, 羟胺浓度为 51 质量%。此外, 用 ICP-MS (型号 SPQ-900, Seiko Instrument Inc.制造) 分析该水溶液, 结果, 杂质硫酸根离子和氯离子每一种的质量含量为 1.0 ppm 或更低。

[对比实施例 1]

在 1L 容积的玻璃制反应器中, 装入 164 g (2.0 mol) 硫酸羟胺和 246 g (13.7 mol) H_2O , 在 20°C 下搅拌。此时, 反应溶液的 pH 为 3.3。在搅拌该反应溶液的同时, 添加 61.7 g (1.1 mol) CaO 、1.45 g (0.01 mol) 8-羟基喹啉和 332 g (18.4 mol) H_2O 。添加所需时间约为 40 分钟。就在添加完成之后的 pH 为 3.8。添加之后, 使反应在 20°C 下再进行 3 小时。反应溶液的最终 pH 为 12.2。

完成反应之后, 将 20°C 的反应溶液吸滤以从反应溶液分离出不溶固体, 并用 66.1 g (3.67 mol) 20°C 的水洗涤所得固体 5 次。

将分离了不溶固体之后的反应溶液与洗涤所分离固体而得的溶液混合, 通过用盐酸滴定分析所得的溶液。结果, 混合溶液中的羟胺浓度为 3.9 质量%。因而, 所得羟胺的量为 33.0 g (1.0 mol), 基于硫酸羟胺的羟胺产率为 50%。