



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107827756 A

(43)申请公布日 2018.03.23

(21)申请号 201711142776.7

B01J 27/198(2006.01)

(22)申请日 2017.11.17

B01J 23/20(2006.01)

(71)申请人 万华化学集团股份有限公司

B01J 23/10(2006.01)

地址 264002 山东省烟台市经济技术开发区天山路17号

申请人 万华化学(宁波)有限公司

(72)发明人 崔成成 周波 吴雪峰 张宏科
赵东科 杨径清 刘小高 徐丹
吴俊

(74)专利代理机构 北京卓恒知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 11394

代理人 唐曙晖

(51)Int.Cl.

C07C 209/54(2006.01)

C07C 211/50(2006.01)

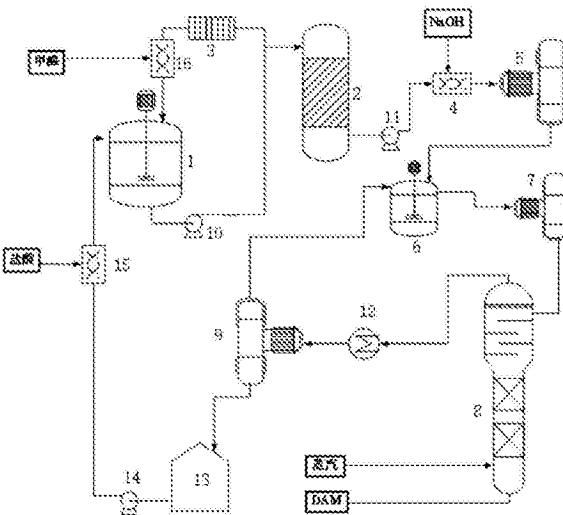
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种低N-甲基杂质含量的二苯基甲烷系列二胺和多胺的制备方法及装置和催化剂

(57)摘要

本发明涉及一种低N-甲基杂质含量的二苯基甲烷系列二胺和多胺的制备方法及装置和催化剂。该方法包括如下步骤：a) 芳胺和甲醛在酸性催化剂的存在下进行缩合反应，得到包含聚胺基苄基苯胺盐的反应混合物；b) 将来自a)的反应混合物进入装载催化剂的固定床反应器进行转位重排反应，反应得到含有二苯基甲烷系列二胺盐和多胺盐的混合物，所述转位重排反应催化剂活性组分为磷酸钒氧化物、Nb₂O₅-La₂O₃固溶体、Pr₂O₃-Ce₂O₃固溶体中的一种或多种。根据本发明，可以提高转位重排阶段的反应选择性，从而降低产物中N-甲基MDA杂质的含量，大幅改善产品质量，N-甲基MDA含量可降低至0.01%以下。



1. 一种生产二苯基甲烷系列二胺和多胺的方法,其包括如下步骤:

a) 苯胺和甲醛在酸性催化剂的存在下进行缩合反应,得到包含聚胺基苯基苯胺盐的反应混合物;

b) 将来自a) 的反应混合物进入装有催化剂的固定床反应器进行转位重排反应,反应得到含有二苯基甲烷系列二胺盐和多胺盐的混合物,所述转位重排反应催化剂活性组分为磷酸钒氧化物、Nb₂O₅—La₂O₃固溶体、Pr₂O₃—Ce₂O₃固溶体中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,该方法进一步包括以下步骤:

c) 将碱加入到上述二苯基甲烷系列二胺盐和多胺盐的反应混合物中,然后将反应混合物分为水相和第一有机相;

d) 将步骤c) 中得到的含有二苯基甲烷系列的二胺和多胺的第一有机相进一步纯化,优选在洗涤容器中用洗涤液洗涤;

e) 将在步骤d) 中得到的混合物中的水性组分除去,得到包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的第二有机相;

f) 将水和苯胺从包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的第二有机相中除去后得到DAM产品,优选以蒸馏的方式。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,首先投入苯胺和任选的酸性催化剂,将甲醛通过混合单元供料到循环系统中,在系统中已加入的苯胺、任选的酸性催化剂和甲醛进行循环,并且在已供料甲醛量/甲醛供料总量达到至少30%后,将反应混合物调至<75℃。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,在步骤a) 中的酸性催化剂是选自盐酸、硫酸、磷酸、甲磺酸中的一种或多种,优选盐酸,其中HCl质量分数优选20%至40%,更优选30%至34%。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中苯胺与甲醛的缩合反应是根据以下(1)至(3)的条件进行实施的:

(1) 酸性催化剂的量在0.05至0.5mol/摩尔苯胺范围内,

(2) 甲醛的量在0.2至1mol/摩尔苯胺范围内,

(3) 反应温度在30-70℃范围内进行,更优选50-60℃。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中,转位重排反应催化剂包含载体,载体为γ-Al₂O₃、二氧化钛、分子筛中的一种或者几种,以金属单质计,催化剂活性组分质量分数0.01%-0.1%。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中,在步骤b) 中转位重排反应的反应温度优选65℃-120℃,更优选80℃-100℃,反应停留时间优选60-120min,更优选80-100min。

8. 一种生产二苯基甲烷系列二胺和多胺的装置,该装置包括缩合反应器、固定床反应器、第一混合器、第一分层器、搅拌罐、第二分层器、精馏塔、第三分层器、第二混合器,苯胺罐,

其中,缩合反应器具有苯胺进料口和甲醛进料口,缩合反应器的出口管道连接于固定床反应器的进口,固定床反应器的出口连接于第一混合器的进口,第一混合器的出口连接第一分层器的进口,第一分层器的有机相出口连接搅拌罐,搅拌罐的出口连接于第二分层器的进口,第二分层器的油相出口连接于精馏塔,精馏塔塔底出口为DAM产品出口,精馏塔顶出口连接于第三分层器,第三分层器的水相出口连接于搅拌罐,第三分层器的有机相

出口连接于苯胺罐进口，苯胺罐出口连接于第二混合器进口，第二混合器出口连接于缩合反应器的苯胺进料口。

9. 根据权利要求8所述的装置，其中，缩合反应器的出口管道分出一个支路连接于一个换热器的进口，该换热器的出口连接一个第三混合器的进口，该第三混合器的出口连接缩合反应器的甲醛进料口。

10. 一种用于由聚胺基苄基苯胺盐或其混合物制备二苯基甲烷系列二胺盐和多胺盐的转位重排反应催化剂，包含载体和活性组分，其中，载体为 γ -Al₂O₃、二氧化钛、分子筛中的一种或者几种，以金属单质计，催化剂活性组分质量分数0.01%~1%，优选0.05%~0.1%；活性组分为磷酸钒氧化物、Nb₂O₅-La₂O₃固溶体、Pr₂O₃-Ce₂O₃固溶体中的一种或多种，其中Nb₂O₅-La₂O₃固溶体中，Nb₂O₅占30~70质量%，优选40~50质量%，La₂O₃占70~30质量%，优选60~50质量%，Pr₂O₃-Ce₂O₃固溶体中，Pr₂O₃占40~80质量%，优选50~70质量%，Ce₂O₃占60~20质量%，优选50~30质量%。

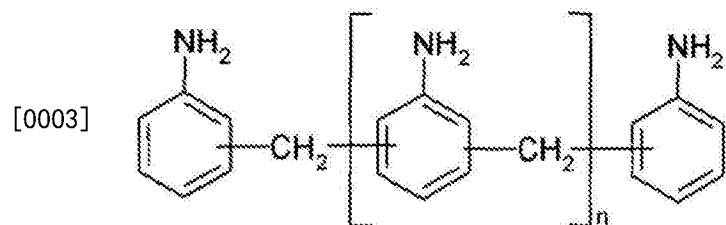
一种低N-甲基杂质含量的二苯基甲烷系列二胺和多胺的制备 方法及装置和催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种提高转位重排反应阶段选择性,大幅度抑制副反应的发生,制备低N-甲基杂质含量的二苯基甲烷系列的二和多胺(DAM)的方法及装置及用于该方法的催化剂。

背景技术

[0002] 二苯基甲烷系列的二胺和多胺(简称DAM)应理解为是指以下类型的胺和多胺的混合物:::



[0004] 其中n表示 ≥ 0 的自然数。形式上可通过用NCO基团取代上式化合物中所有的NH₂基团而得到的相应的异氰酸酯,相应地被称为二苯基甲烷系列的二异氰酸酯、二苯基甲烷系列的多异氰酸酯或二苯基甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯(MDI)。

[0005] DAM的制备工艺一般是已知的,常规的通过苯胺与甲醛在酸性催化剂存在下在一个连续、半连续或不连续的反应过程中来进行。该方法在许多专利和出版物中进行描述。(参见,例如,H.J.Twitchett,Chem.Soc.Rev.3(2),209页(1974),M,V,Moore的Kirk-Othmer Encyclo. Chem. Technol.第三版,纽约,2,第338-348页(1978))。在工业生产中,通常是通过苯胺和甲醛在酸催化条件发生缩合反应得到DAM盐酸盐,再通过中和、水洗、蒸馏等工艺得到精制的DAM,DAM经过光气化反应生产单体MDI和聚合MDI,是聚氨酯行业内众所周知的方法。DAM中副产物N-甲基杂质含量,是影响DAM产品质量的关键指标,如果DAM中N-甲基杂质含量增加,会使得经光气化反应生成MDI系列产品质量下降,最终影响聚氨酯泡沫材料或者其他聚氨酯(PU)材料的应用。因此,低N-甲基杂质含量的DAM制备是高品质MDI制备方法的关键技术。

[0006] 降低DAM中N-甲基杂质的许多方法是已知的,目前国内外有多篇专利与此技术相关,如US66739701B1描述了一种缩合工艺,可以减少DAM中的N-甲基杂质含量。该工艺第一步是先形成苯胺盐酸盐,第二是反应物甲醛分步加入,充分形成聚胺基苄基苯胺中间体,可以监控反应进程,第三是在分子重排过程中加入大约化学计量70-80%的碱液进行中和。

[0007] US2007179316(A1)描述采用含有小于3wt%的二胺和多胺的苯胺与甲醛在酸催化剂存在下反应产生的DAM进行光化反应来制备高质量的MDI和PMDI,但是改善效果有限。

[0008] US7528283描述了一种采用含有0.01-1wt%的DAM含量的回收苯胺与新鲜苯胺混合后作为原料,与甲醛在酸催化下进行缩合反应制备DAM产品,该产品中N甲基杂质含量得到改善。专利中描述的向回收苯胺中添加0.01-1wt%的DAM,生产操作过程中步序繁琐,工

业化生产中可操作性差,制约了MDI工业化生产规模。

[0009] 上述文献中所引用和描述的DAM制备过程中,主要通过改变各工艺参数,例如组分的加入量、酸催化剂的浓度、温度控制,来抑制副反应的发生程度,降低制备的DAM中的N-甲基杂质含量。但是,尚未有文献公开DAM制备过程通过催化剂提高转位重排反应选择性以降低产物中N-甲基MDA的方法。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种用于制备低N-甲基杂质含量的DAM的经济上可行的方法,该方法通过一种新型催化剂提高转位重排阶段的反应选择性,从而大幅度降低产物中N-甲基MDA含量,大幅改善产品质量。

[0011] 本发明的生产二苯基甲烷系列二胺和多胺的方法包括如下步骤:

[0012] a) 苯胺和甲醛在酸性催化剂的存在下进行缩合反应,得到包含聚胺基苄基苯胺盐的反应混合物;

[0013] b) 将来自a) 的反应混合物进入装有催化剂的固定床反应器进行转位重排反应,反应得到含有二苯基甲烷系列二胺盐和多胺盐的反应混合物,所述转位重排反应催化剂活性组分为磷酸钒氧化物、Nb₂O₅-La₂O₃固溶体、Pr₂O₃-Ce₂O₃固溶体中的一种或多种。

[0014] 优选地,该方法进一步包括以下步骤:

[0015] c) 将碱加入到上述二苯基甲烷系列二胺盐和多胺盐的反应混合物中,然后将反应混合物分为水相和第一有机相;

[0016] d) 将步骤c) 中得到的含有二苯基甲烷系列的二胺和多胺的第一有机相进一步纯化,优选在洗涤容器中用洗涤液洗涤;

[0017] e) 将在步骤d) 中得到的混合物中的水性组分除去,得到包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的第二有机相;

[0018] f) 将水和苯胺从包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的第二有机相中除去后得到DAM产品,优选以蒸馏的方式。

[0019] 进一步地,首先投入苯胺和任选的酸性催化剂,将甲醛通过混合单元供料到循环系统中,在系统中已加入的苯胺、任选的酸性催化剂和甲醛进行循环,并且在已供料甲醛量/甲醛供料总量达到至少30wt%后,将反应混合物调至<75℃,例如30-70℃。

[0020] 步骤a) 中提到的苯胺与甲醛的制备方法是本领域技术人员已知的。原则上,苯胺或甲醛可通过任何所需的方法制备。优选的,苯胺通过在固定床或流化床中在气相中硝基苯催化氢化而制备,甲醛通过在固定床反应器中催化氧化而制备。甲醛优选以溶液形式存在,甲醛质量分数20%-55%,优选31%至37%,甲醇含量0.5%至2%。苯胺可以由新鲜苯胺和步骤f) 中得到未反应的苯胺混合组成。

[0021] 本申请中磷酸钒氧化物可以从市场上购买,也可以通过五氧化二钒与磷酸混合物焙烧制得,五氧化二钒与磷酸质量配比可以为1:1-6,优选约1:3。Nb₂O₅-La₂O₃固溶体、Pr₂O₃-Ce₂O₃固溶体中,优选地,Nb₂O₅占30~70质量%,优选40~50质量%,La₂O₃占70~30质量%,优选60~50质量%,Pr₂O₃-Ce₂O₃固溶体中,Pr₂O₃占40~80质量%,优选50~70质量%,Ce₂O₃占60~20质量%,优选50~30质量%。其中固溶体可通过常规的共沉淀法进行制备,共沉淀剂可选用NaOH。

[0022] 在步骤a) 中的酸性催化剂可以是盐酸、硫酸、磷酸、甲磺酸其中的一种酸，在本发明方法其中最优选盐酸，其中HCl质量分数优选20%至40%，更优选30%至34%。任选的，也可使用气态HCl。苯胺与甲醛的缩合反应优选是根据以下(1)至(3)的条件进行实施的：

[0023] (1) 酸性催化剂例如盐酸的量在0.05至0.5mol/摩尔苯胺范围内，

[0024] (2) 甲醛的量在0.2至1mol/摩尔苯胺范围内，

[0025] (3) 反应温度在30–70°C范围内进行，更优选50–60°C。

[0026] 步骤b) 中含有聚氨基苄基苯胺盐的混合物在装载有催化剂的固定床反应器发生转位重排反应。其中转位重排反应催化剂包含载体，载体可以为 γ -Al₂O₃、二氧化钛、分子筛等中的一种或者几种。以金属单质计，催化剂活性组分质量分数0.01%–0.1%。本发明的催化剂具有性质稳定，活性高，耐强酸性环境，产物中N-甲基MDA含量可降低至0.01%以下。本发明转位重排反应催化剂可采用常规的沉淀涂覆法进行制备，该制备方法是本领域技术人员公知的技术。

[0027] 在步骤b) 中转位重排反应在一定工艺条件下进行，反应温度优选65°C–120°C，更优选80°C–100°C，反应停留时间优选60–120min，更优选80–100min。

[0028] 在步骤c) 中，通常使用合适的碱例如碱金属和碱土金属元素的氢氧化物对步骤b) 中的得到的混合物进行中和，优选使用NaOH溶液。中和反应通常在例如90–100°C的温度下进行。碱的加入量优选在化学计量上大于步骤b) 中酸性催化剂所需量的100%，最优选105–120%。

[0029] 在步骤c) 中，通常在一个分层器中将由步骤c) 得到的混合物在分离容器中分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相，其中有机相在步骤d) 中通过水洗以除去残留量的碱金属离子。洗涤水可来自于步骤e) 中蒸馏出的水相，洗涤温度优选60至100°C。

[0030] 在步骤e) 中，将由步骤d) 制得的二苯基甲烷系列的二胺和多胺，通过蒸馏将水和苯胺从在步骤d) 中得到的包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相中分离出，从而制得DAM。

[0031] 以此方式制得的二苯基甲烷系列的二胺和多胺可通过已知的方法与光气进行反应，生成相应的二苯基甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯。在这种情况下，所述光气化反应可以根据现有技术(如CN1651406)中已知的方法来进行。

[0032] 本发明的另一个目的是提供生产二苯基甲烷系列二胺和多胺的装置，该装置包括缩合反应器、固定床反应器、第一混合器、第一分层器、搅拌罐、第二分层器、精馏塔、第三分层器、第二混合器，苯胺罐，

[0033] 其中，缩合反应器具有苯胺进料口和甲醛进料口，缩合反应器的出口管道(例如经由泵)连接于固定床反应器的进口，固定床反应器的出口连接于第一混合器的进口，第一混合器的出口连接第一分层器的进口，第一分层器的有机相出口连接搅拌罐，搅拌罐的出口连接于第二分层器的进口，第二分层器的油相出口连接于精馏塔，精馏塔塔底出口为DAM产品出口，精馏塔塔顶出口(例如经由塔顶气相换热器冷却至10–30°C)连接于第三分层器，第三分层器的水相出口连接于搅拌罐，第三分层器的有机相出口连接于苯胺罐进口，苯胺罐出口连接于第二混合器进口，第二混合器出口连接于缩合反应器的苯胺进料口。

[0034] 进一步地，缩合反应器的出口管道分出一个支路连接于一个换热器的进口(该换

热器作用是移除缩合反应产生的热量,换热器出口温度控制在30~70℃),该换热器的出口连接一个第三混合器的进口,该第三混合器的出口连接缩合反应器的甲醛进料口。设置一个支路回流的目的是稀释反应物浓度,降低反应速率。

[0035] 本发明的又一个目的是提供用于由聚胺基苄基苯胺盐或其混合物制备二苯基甲烷系列二胺盐和多胺盐的转位重排反应催化剂,包含活性组分和载体,其中,载体为 γ -Al₂O₃、二氧化钛、分子筛中的一种或者几种,以金属单质计,催化剂活性组分质量分数0.01%~1%,优选0.05~0.1%,基于催化剂的总质量;活性组分为磷酸钒氧化物、Nb₂O₅-La₂O₃固溶体、Pr₂O₃-Ce₂O₃固溶体中的一种或多种,其中Nb₂O₅-La₂O₃固溶体中,Nb₂O₅占30~70质量%,优选40~50质量%,La₂O₃占70~30质量%,优选60~50质量%,Pr₂O₃-Ce₂O₃固溶体中,Pr₂O₃占40~80质量%,优选50~70质量%,Ce₂O₃占60~20质量%,优选50~30质量%。

[0036] 本发明的优点:

[0037] 根据本发明的催化剂、方法和装置,可以提高转位重排阶段的反应选择性,从而降低产物中N-甲基MDA杂质的含量,大幅改善产品质量,产物中N-甲基MDA含量可降低至0.01wt%以下。

附图说明

[0038] 图1是本发明一种生产二苯基甲烷系列二胺和多胺的装置示意图。

具体实施方式

[0039] 本发明的装置如图1所示包括生产二苯基甲烷系列二胺和多胺的装置,该装置包括缩合反应器1、固定床反应器2、第一混合器4、第一分层器5、搅拌罐6、第二分层器7、精馏塔8、第三分层器9、第二混合器15,苯胺罐13,

[0040] 其中,缩合反应器1具有苯胺进料口和甲醛进料口,缩合反应器1的出口管道经由泵10连接于固定床反应器2的进口,固定床反应器2的出口经由泵11连接于第一混合器4的进口,第一混合器4的出口连接第一分层器5的进口,第一分层器5的有机相出口连接搅拌罐6,搅拌罐6的出口连接于第二分层器7的进口,第二分层器7的油相出口连接于精馏塔8,精馏塔8塔底出口为DAM产品出口,精馏塔塔顶出口经由一个换热器12连接于第三分层器9,第三分层器9的水相出口连接于搅拌罐6,第三分层器9的有机相出口连接于苯胺罐13进口,苯胺罐13出口经由泵14连接于第二混合器15进口,第二混合器15出口连接于缩合反应器1的苯胺进料口。

[0041] 进一步地,缩合反应器1的出口管道分出一个支路连接于一个换热器3的进口,该换热器3的出口连接一个第三混合器16的进口,该第三混合器16的出口连接缩合反应器的甲醛进料口。

[0042] 原料苯胺(AN)和原料盐酸经过混合器后按一定的摩尔比反应生成苯胺盐酸盐进入反应器1,苯胺盐酸盐与甲醛物料在缩合反应器1中发生缩合反应,生成包含聚胺基苄基苯胺盐的反应混合物,进入固定床反应器2中,在催化剂的催化作用下发生转位重排反应,生成的二苯基甲烷系列的二胺和多胺的盐酸盐溶液,在第一混合器4中被烧碱溶液中和,随后中和得到的混合物进入第一分层器5,分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相,有机相在搅拌罐6中与精馏塔顶的水充分接触,在搅拌作用下与二苯基甲烷系列

的二胺和多胺的有机相进行充分混合。洗涤后进入第二分层器7进行分层，分离出的油相(粗DAM)经过精馏塔8精制，最后在塔底得到精制后的DAM，塔顶产物进入第三分层器9中，水相进入搅拌罐6，有机相进入第二混合器与盐酸混合反应后送入缩合反应器1，精制后的DAM组成列于表1中。

[0043] 实施例1

[0044] 反应过程如图1的工艺流程图所示，转位重排反应催化剂活性组分磷酸钒氧化物载体为 γ -Al₂O₃，苯胺物料(质量浓度为94%)与甲醛物料(甲醛质量浓度为37%)进入缩合反应器1，盐酸与苯胺的摩尔比为0.41:1，甲醛与苯胺摩尔比为0.60:1，停留时间均为60min，发生缩合反应。生成包含聚胺基苄基苯胺盐的反应混合物，进入填充有磷酸钒氧化物催化剂(担载于 γ -Al₂O₃，以金属单质计，催化剂活性组分质量分数0.01%，磷酸钒氧化物由五氧化二钒与磷酸混合物焙烧制得，原料质量配比为1:3)的固定床反应器2中，在催化剂的催化作用下发生转位重排反应生成二苯基甲烷系列的二胺和多胺盐酸盐溶液，在混合器4中被NaOH(质量浓度50%)中和，烧碱加入量为中和加入的盐酸所需量的120%，随后中和后得到的混合物进入第一分层器5，分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相，有机相在搅拌罐6中与精馏塔顶的水充分接触，在搅拌作用下与二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相进行充分混合。洗涤后进入第二分层器7进行分层，分离出的油相(粗DAM)经过精馏塔8精制，最后在塔底得到精制后的DAM，塔顶产物进入第三分层器9中，水相进入搅拌罐6，有机相进入第二混合器与盐酸混合反应后送入缩合反应器1，精制后的DAM组成列于表1中。

[0045] 实施例2

[0046] 反应过程如图1的工艺流程图所示，转位重排反应催化剂活性组分Pr₂O₃-Ce₂O₃固溶体载体为 γ -Al₂O₃，苯胺物料(质量浓度为94%)与甲醛物料(甲醛质量浓度为37%)进入缩合反应器1，盐酸与苯胺的摩尔比为0.41:1，甲醛与苯胺摩尔比为0.60:1，停留时间均为60min，发生缩合反应。生成包含聚胺基苄基苯胺盐的的反应混合物，进入填充有Pr₂O₃-Ce₂O₃固溶体催化剂(Pr₂O₃ 50%，Ce₂O₃50%，担载于 γ -Al₂O₃，以金属单质计，催化剂活性组分质量分数0.05%，Pr₂O₃-Ce₂O₃固溶体采用共沉淀法进行制备，共沉淀剂为NaOH，活性组分采用涂覆法负载于载体上)的固定床反应器2中，在催化剂的催化作用下发生转位重排反应生成二苯基甲烷系列的二胺和多胺盐酸盐溶液，在混合器4中被NaOH(质量浓度50%)中和，烧碱加入量为中和加入的盐酸所需量的120%，随后中和后得到的混合物进入第一分层器5，分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相，有机相在搅拌罐6中与精馏塔顶的水充分接触，在搅拌作用下与二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相进行充分混合。洗涤后进入第二分层器7进行分层，分离出的油相(粗DAM)经过精馏塔8精制，最后在塔底得到精制后的DAM，塔顶产物进入第三分层器9中，水相进入搅拌罐6，有机相进入第二混合器与盐酸混合反应后送入缩合反应器1，精制后的DAM组成列于表1中。

[0047] 实施例3

[0048] 反应过程如图1的工艺流程图所示，转位重排反应催化剂活性组分为Nb₂O₅-La₂O₃固溶体，载体为 γ -Al₂O₃，苯胺物料(质量浓度为94%)与甲醛物料(甲醛质量浓度为37%)进入缩合反应器1，盐酸与苯胺的摩尔比为0.21:1，甲醛与苯胺摩尔比为0.40:1，停留时间均为60min，发生缩合反应。生成包含聚胺基苄基苯胺盐的的反应混合物，进入填充有Nb₂O₅-La₂O₃固溶体催化剂(Nb₂O₅ 50%，La₂O₃50%，担载于 γ -Al₂O₃，以金属单质计，催化剂活性组分质量分数0.05%，Nb₂O₅-La₂O₃固溶体采用共沉淀法进行制备，共沉淀剂为NaOH，活性组分采用涂覆法负载于载体上)的固定床反应器2中，在催化剂的催化作用下发生转位重排反应生成二苯基甲烷系列的二胺和多胺盐酸盐溶液，在混合器4中被NaOH(质量浓度50%)中和，烧碱加入量为中和加入的盐酸所需量的120%，随后中和后得到的混合物进入第一分层器5，分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相，有机相在搅拌罐6中与精馏塔顶的水充分接触，在搅拌作用下与二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相进行充分混合。洗涤后进入第二分层器7进行分层，分离出的油相(粗DAM)经过精馏塔8精制，最后在塔底得到精制后的DAM，塔顶产物进入第三分层器9中，水相进入搅拌罐6，有机相进入第二混合器与盐酸混合反应后送入缩合反应器1，精制后的DAM组成列于表1中。

La₂O₃固溶体(Nb₂O₅ 50质量%, La₂O₃50质量%, 搅载于 γ -Al₂O₃, 以金属单质计, 催化剂活性组分质量分数0.05%, Nb₂O₅-La₂O₃固溶体采用共沉淀法进行制备, 共沉淀剂为NaOH, 活性组分采用涂覆法负载于载体上)固定床反应器2中, 在催化剂的催化作用下发生转位重排反应生成二苯基甲烷系列的二胺和多胺盐酸盐溶液, 在混合器4中被NaOH(质量浓度50%)中和, 烧碱加入量为中和加入的盐酸所需量的120%, 随后中和后得到的混合物进入第一分层器5, 分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相, 有机相在搅拌罐6中与精馏塔顶的水充分接触, 在搅拌作用下与二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相进行充分混合。洗涤后进入第二分层器7进行分层, 分离出的油相(粗DAM)经过精馏塔8精制, 最后在塔底得到精制后的DAM, 塔顶产物进入第三分层器9中, 水相进入搅拌罐6, 有机相进入第二混合器与盐酸混合反应后送入缩合反应器1, 精制后的DAM组成列于表1中。

[0049] 对比例1

[0050] 为了对本发明工艺中DAM产品质量及N-甲基杂质含量进行评级, 对比例1是采用传统工艺来处理二苯基甲烷系列的二胺和多胺盐酸盐, 未使用催化剂提高转位重排反应选择性。

[0051] 反应过程如图1的工艺流程图所示, 苯胺物料(质量浓度为94%, 甲醇含量0.05%)与甲醛物料(甲醛质量浓度为37%)分别在盐酸(HCl质量浓度32%)催化下, 苯胺与甲醛在反应器1中发生缩合反应, 盐酸与苯胺的摩尔比为0.41:1, 甲醛与苯胺摩尔比为0.60:1, 停留时间为60min, 反应生成包含聚胺基苄基苯胺盐的反应混合物, 进入固定床反应器2中发生转位重排反应, 生成的二苯基甲烷系列的二胺和多胺盐酸盐溶液在混合器4中被NaOH(质量浓度50%)中和, 烧碱加入量为中和加入的盐酸所需量的120%, 随后中和后得到的混合物进入第一分层器5, 分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相, 有机相在搅拌罐6中与精馏塔顶的水充分接触, 在搅拌作用下与二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相进行充分混合。洗涤后进入第二分层器7进行分层, 分离出的油相(粗DAM)经过精馏塔8精制, 最后在塔底得到精制后的DAM, 塔顶产物进入第三分层器9中, 水相进入搅拌罐6, 有机相进入第二混合器与盐酸混合反应后送入缩合反应器1, 精制后的DAM组成列于表1中。

[0052] 对比例2

[0053] 为了对本发明中催化剂性能进行评价, 对比例2使用传统的单一金属氧化物催化剂, 活性组分为Nb₂O₅。

[0054] 反应过程如图1的工艺流程图所示, 转位重排反应催化剂活性组分Nb₂O₅, 载体为 γ -Al₂O₃, 苯胺物料(质量浓度为94%)与甲醛物料(甲醛质量浓度为37%)进入缩合反应器1, 盐酸与苯胺的摩尔比为0.41:1, 甲醛与苯胺摩尔比为0.60:1, 停留时间均为60min, 发生缩合反应, 生成包含聚胺基苄基苯胺盐的的反应混合物, 进入填充有催化剂(活性组分Nb₂O₅, 搅载于 γ -Al₂O₃, 以金属单质计, 催化剂活性组分质量分数0.05%)的固定床反应器2中, 在催化剂的催化作用下发生转位重排反应, 生成的二苯基甲烷系列的二胺和多胺盐酸盐溶液在混合器4中被NaOH(质量浓度50%)中和, 烧碱加入量为中和加入的盐酸所需量的120%, 随后中和后得到的混合物进入第一分层器5, 分离成包含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相和水相, 有机相在搅拌罐6中与精馏塔顶的水充分接触, 在搅拌作用下与二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相进行充分混合。洗涤后进入第二分层器7进行分层, 分离出的油相(粗DAM)经过精馏塔8精制, 最后在塔底得到精制后的DAM, 塔顶产物进入第三分层

器9中,水相进入搅拌罐6,有机相进入第二混合器与盐酸混合反应后送入缩合反应器1,精制后的DAM组成列于表1中。

[0055] 表1产物DAM气相色谱分析结果对比

[0056]

	2,2'-MDA [质量%]	2,4'-MDA [质量%]	4,4'-MDA [质量%]	三环以上的多 胺 [质量%]	N-甲基杂质 [质量%]
实施例 1	0.10	3.65	55.07	41.18	0.10
实施例 2	0.14	3.35	55.25	41.24	0.02
实施例 3	0.10	4.12	62.15	33.6	0.03
对比例 1	0.13	3.25	53.25	43.13	1.53
对比例 2	0.15	3.75	55.12	40.4	0.57

[0057] 其中,MDA指二苯基甲烷二胺,三环以上的多胺指二苯基甲烷系列的多胺。

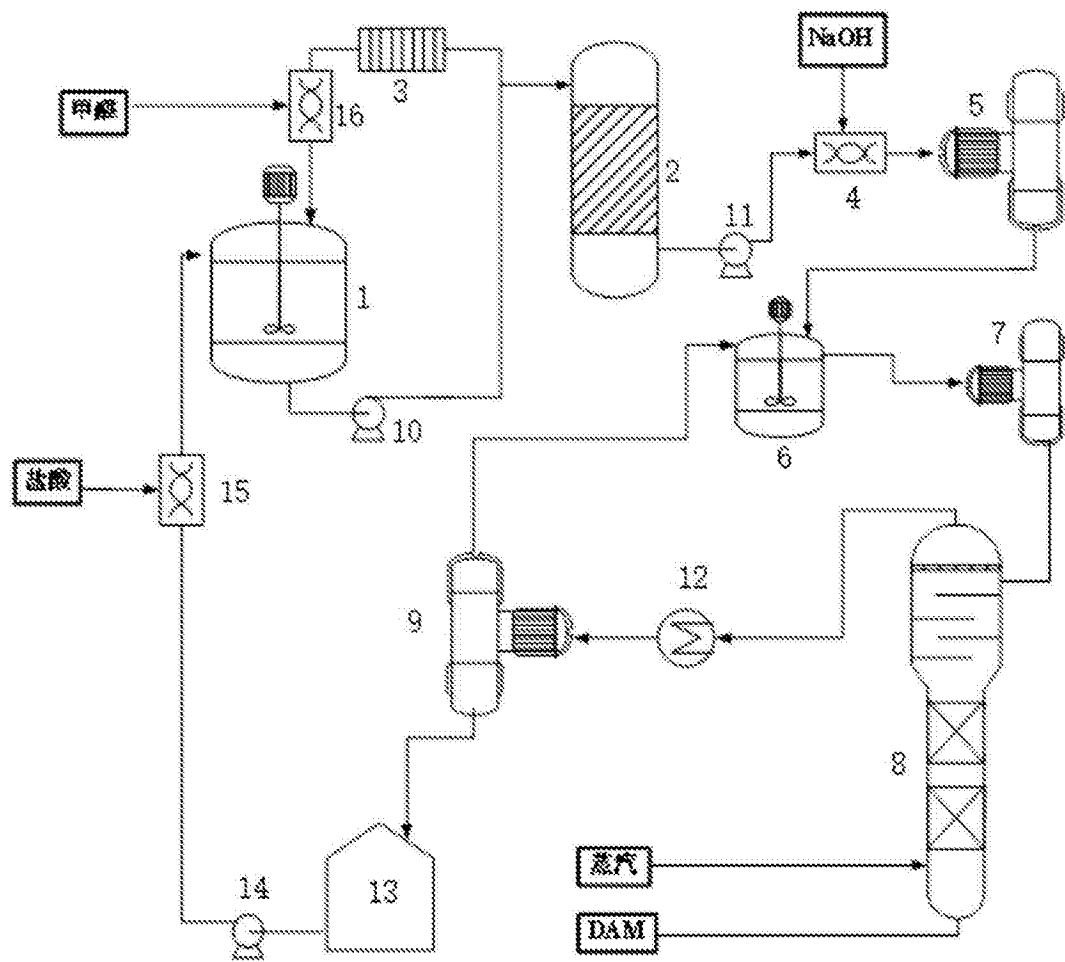


图1