(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104262177 A
(43)申请公布日 2015.01.07

(21)申请号 201410442723.7
(22)申请日 2014.09.02
(71)申请人 安徽昊源化工集团有限公司
地址 236056 安徽省阜阳市颍东区阜康路1号
(72)发明人 郑高潮 凡殿才 高明林 张浩 吴珍汉 张海生
(74)专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有限责任公司 34101
代理人 乔恒婷
(51)Int.Cl.
C07C 217/08(2006.01)
C07C 213/10(2006.01)
C07C 41/34(2006.01)
C07C 43/11(2006.01)
C07D 295/023(2006.01)
C07D 295/027(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种粗二甘醇胺的分离纯化方法

(57)摘要

本发明公开了一种粗二甘醇胺的分离纯化方法，是将二甘醇催化氨化制得的粗二甘醇胺在加压或常压的条件下依次通过八塔连续蒸馏，将二甘醇胺、吗啉、二甘醇从未反应的原料及杂质中分离出来，得到纯度99％以上的二甘醇胺产品，同时副产吗啉，回收未反应的二甘醇；所述八塔依次为脱氨塔、常压共沸塔、真空脱水塔、真空吗啉回收塔、真空二甘醇胺脱轻塔、真空二甘醇胺塔、真空二甘醇脱轻塔以及真空二甘醇回收塔。本发明分离精制过程能耗低，流程简单，易操作，得到纯度99％以上的二甘醇胺产品和纯度99.5％以上的吗啉副产品，且产率达到99.5％。

CN 104262177 A

1. 一种粗二甘醇胺的分离纯化方法，其特征在于：

是将二甘醇催化氨化制得的粗二甘醇胺在加压或常压的条件下依次通过八塔连续蒸馏，将二甘醇胺、吗啉、二甘醇从未反应的原料及杂质中分离出来，得到纯度99％以上的二甘醇胺产品，同时副产吗啉，回收未反应的二甘醇；所述八塔依次为脱氨塔、常压共沸塔、真空脱水塔、真空吗啉回收塔、真空二甘醇胺脱轻塔、真空二甘醇胺塔、真空二甘醇脱轻塔以及真空二甘醇回收塔。

2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：

将粗二甘醇胺依次经脱氨塔脱除氨，常压共沸塔脱除水、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉等副产物，真空脱水塔脱除部分水、乙二醇单甲醚等杂质，真空吗啉回收塔回收吗啉，真空二甘醇胺脱轻塔脱除轻组分杂质，真空二甘醇胺塔采出二甘醇胺，真空二甘醇脱轻塔脱除轻组分杂质，真空二甘醇回收塔回收二甘醇，真空二甘醇回收塔底部的高沸物泵入高沸物罐中。

3. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：

脱氨塔塔釜温度为170-180℃，塔顶温度为35-40℃，塔内压力控制在1.1-1.3MPa。

4. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：

常压共沸塔塔釜温度为115-120℃，塔顶温度为95-98℃，塔内压力为常压。

5. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：

真空脱水塔塔釜温度为115-125℃，塔顶温度为45-50℃，塔内压力为0.08-0.085MPa。

6. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：

真空吗啉回收塔塔釜温度为200-210℃，塔顶温度为82-86℃，塔内压力为0.08-0.085MPa。

7. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：

真空二甘醇胺脱轻塔塔釜温度为195-205℃，塔顶温度为135-145℃，塔内压力为0.09-0.095MPa。

8. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：

真空二甘醇胺塔塔釜温度为205-215℃，塔顶温度为150-155℃，塔内压力为0.09-0.095MPa。

9. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：

真空二甘醇脱轻塔塔釜温度为210-220℃，塔顶温度为165-175℃，塔内压力为0.09-0.095MPa。

10. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于：

真空二甘醇回收塔塔釜温度为215-225℃，塔顶温度为170-180℃，塔内压力为0.09-0.095MPa。

一种粗二甘醇胺的分离纯化方法

一、技术领域

[0001] 本发明涉及一种精制方法，具体地说是一种粗二甘醇胺的分离纯化方法。

二、背景技术

[0002] 二甘醇胺，又称 2-(2- 氨基乙氧基）乙醇，分子式 $C_4H_{11}NO_2$，为无色糖浆状液体，是一种重要的溶剂和有机原料，能与水溶解，能溶解芳烃和吸收酸性气体 (H_2S 和 CO_2)。主要用作酸性气体的吸收剂、表面活性剂和润湿剂、脱硫剂，也可用作聚合物的原料，在金属、电子、医药等行业用途广泛。

[0003] 二甘醇胺可由二甘醇与氨在催化剂存在的条件下发生催化氨化反应得到，合成过程中副反应多，粗二甘醇胺中除了二甘醇胺之外还含有吗啉、N- 甲基吗啉、N- 乙基吗啉、乙二醇单甲醚、二甘醇、水等二十多种杂质，且不易分离。在国内现有技术下还没有一种有效的分离二甘醇胺的方法，只有在实验室分离二甘醇胺的报道，但其分离效果较差，不能用于工业化生产。

三、发明内容

[0004] 本发明旨在提供一种粗二甘醇胺的分离纯化方法，所要解决的技术问题是将二甘醇胺从众多副产物中分离提纯，得到二甘醇胺纯品。本发明方法可使二甘醇胺的纯度达到 99％以上。

[0005] 本发明使用的粗二甘醇胺为催化氨化法自制合成，粗二甘醇胺中二甘醇胺含量为 35％，具体制备过程如下：

[0006] 1、在反应投料前，先用氮气置换反应器内的空气，然后将预热的氢气持续通入反应器内，使反应器内的催化剂温度升至 180-240℃、反应器内的压力升至 1.60-1.75MPa；

[0007] 2、将液氨汽化后与氢气混合得到混合气，将所述混合气预热至 240-280℃；

[0008] 3、将二甘醇和软水混合得到混合液，将所述混合液预热至 230-280℃；

[0009] 4、将步骤 2 预热后的混合气与步骤 3 预热后的混合液送入反应器中，在催化剂的存在下于 1.60-1.75MPa、180-240℃下进行气液相催化氨化反应（反应为连续反应），得到粗产物，制得的粗产物冷却后经气液分离器分离气体和液体，气体主要成分为氢气和氨，可以循环使用；液体为粗二甘醇胺，粗二甘醇胺中二甘醇胺的含量约 35％。

[0010] 二甘醇、液氨与软水的摩尔比为 1 :5 :5。

[0011] 所述催化剂为铜镍催化剂，生产 1 吨二甘醇胺需要消耗催化剂 0.003m^3。

[0012] 本发明粗二甘醇胺的分离纯化方法，是将二甘醇催化氨化制得的粗二甘醇胺在加压或常压的条件下依次通过八塔连续蒸馏，将二甘醇胺、吗啉、二甘醇从未反应的原料及杂质中分离出来，得到纯度 99％以上的二甘醇胺产品，同时副产吗啉，回收未反应的二甘醇。所述八塔依次为脱氨塔、常压共沸塔、真空脱水塔、真空吗啉回收塔、真空二甘醇胺脱轻塔、真空二甘醇胺塔、真空二甘醇脱轻塔以及真空二甘醇回收塔。工艺过程如下：

[0013] 将粗二甘醇胺依次经脱氨塔脱除氨，常压共沸塔脱除水、N- 甲基吗啉、N- 乙基吗

啉等副产物，真空脱水塔脱除部分水、乙二醇单甲醚等杂质，真空吗啉回收塔回收吗啉，真空二甘醇胺脱轻塔脱除轻组分杂质，真空二甘醇胺塔采出二甘醇胺，真空二甘醇脱轻塔脱除轻组分杂质，真空二甘醇回收塔回收二甘醇，真空二甘醇回收塔底部的高沸物泵入高沸物罐中，高沸物主要成分为二甘醇、单甲基吗啉、双甲基吗啉等，外售。

[0014] 脱氨塔、常压共沸塔、真空脱水塔、真空吗啉回收塔、真空二甘醇胺脱轻塔以及真空二甘醇脱轻塔所脱除的副产物及杂质均从塔的上部排出并收集，各塔底部的物料送入下一塔釜内继续分离纯化。

[0015] 真空二甘醇胺塔塔顶部采出的二甘醇胺纯度可达 99％以上，副产的吗啉纯度 99.5％以上。

[0016] 脱氨塔塔釜温度为 170-180 ℃，塔顶温度为 35-40 ℃，塔内压力控制在 1.1-1.3MPa（绝对压力）。

[0017] 常压共沸塔塔釜温度为 115-120℃，塔顶温度为 95-98℃，塔内压力为常压。

[0018] 真空脱水塔塔釜温度为 115-125 ℃，塔顶温度为 45-50 ℃，塔内压力为 0.08-0.085MPa（绝对压力）。

[0019] 真空吗啉回收塔塔釜温度为 200-210 ℃，塔顶温度为 82-86 ℃，塔内压力为 0.08-0.085MPa（绝对压力）。

[0020] 真空二甘醇胺脱轻塔塔釜温度为 195-205℃，塔顶温度为 135-145℃，塔内压力为 0.09-0.095MPa（绝对压力）。

[0021] 真空二甘醇胺塔塔釜温度为 205-215℃，塔顶温度为 150-155℃，塔内压力为 0.09-0.095MPa（绝对压力）。

[0022] 真空二甘醇脱轻塔塔釜温度为 210-220℃，塔顶温度为 165-175℃，塔内压力为 0.09-0.095MPa（绝对压力）。

[0023] 真空二甘醇回收塔塔釜温度为 215-225℃，塔顶温度为 170-180℃，塔内压力为 0.09-0.095MPa（绝对压力）。

[0024] 与已有技术相比，本发明的有益效果体现在：

[0025] 本发明分离精制过程能耗低，流程简单，易操作，得到纯度 99％以上的二甘醇胺产品和纯度 99.5％以上的吗啉副产品，且产率达到 99.5％。

四、附图说明

[0026] 图 1-1 至图 1-4 为分段显示的本发明的工艺流程示意图。

[0027] 图中，1 粗二甘醇胺储罐，2 脱氨塔，3 脱氨塔顶冷凝器，4 脱氨塔再沸器，5 脱氨塔入料泵，6 常压共沸塔，7 常压共沸塔顶冷凝器，8 常压共沸塔回流罐，9 常压共沸塔回流泵，10 常压共沸塔再沸器，11 常压共沸塔釜液罐，12 真空脱水塔入料泵，13 真空脱水塔，14 是真空脱水塔顶冷凝器，15 真空脱水塔回流罐，16 真空脱水塔回流泵，17 真空脱水塔再沸器，18 真空脱水塔釜液罐，19 真空吗啉回收塔入料泵，20 真空吗啉回收塔，21 真空吗啉回收塔顶冷凝器，22 真空吗啉回收塔回流罐，23 真空吗啉回收塔回流泵，24 真空吗啉回收塔再沸器，25 真空吗啉回收塔釜液罐，26 真空二甘醇胺脱轻塔入料泵，27 真空二甘醇胺脱轻塔，28 真空二甘醇胺脱轻塔顶冷凝器，29 真空二甘醇胺脱轻塔回流罐，30 真空二甘醇胺脱轻塔回流泵，31 真空二甘醇胺脱轻塔再沸器，32 真空二甘醇胺脱轻塔釜液罐，33 真空二甘醇胺塔入

料泵，34 真空二甘醇胺塔，35 真空二甘醇胺塔顶冷凝器，36 真空二甘醇胺塔回流罐，37 真空二甘醇胺塔回流泵，38 真空二甘醇胺塔再沸器，39 真空二甘醇胺塔釜液罐，40 真空二甘醇脱轻塔入料泵，41 真空二甘醇脱轻塔，42 真空二甘醇脱轻塔顶冷凝器，43 真空二甘醇脱轻塔回流罐，44 真空二甘醇脱轻塔回流泵，45 真空二甘醇脱轻塔再沸器，46 是真空二甘醇脱轻塔釜液罐，47 真空二甘醇塔入料泵，48 真空二甘醇塔，49 真空二甘醇塔顶冷凝器，50 真空二甘醇塔回流罐，51 真空二甘醇塔回流泵，52 真空二甘醇塔再沸器，53 真空二甘醇塔釜液罐，54 高沸物泵，55 测温仪，56 压力表。

五、具体实施方式

[0028] 下面结合附图对本发明作进一步说明。

[0029] 如图 1 所示，来自粗二甘醇胺储罐 1 的粗二甘醇胺经脱氨塔入料泵 5 泵入脱氨塔 2 内进行脱氨，用中压蒸汽（2.5MPa、300℃）对脱氨塔再沸器 4 内的粗二甘醇物料进行加热，以控制塔顶温度为 35-40℃，塔釜温度为 170-180℃，脱氨塔内压力为 1.1-1.3MPa（绝压）。从脱氨塔 2 顶部出来的气氨经脱氨塔顶冷凝器 3 冷却变成液氨后，回到脱氨塔 2 内，根据工艺需要进行调节，一部分液氨回流作为回流液，一部分液氨采出至液氨储罐。温度由测温仪 55 测定，压力由压力表 56 测定，并根据工艺需要进行调节。

[0030] 将脱氨塔 2 底部的物料在压差的作用下连续输送到常压共沸塔 6 内，用低压蒸汽（1.2MPa、190℃）对常压共沸塔再沸器 10 内的物料进行加热，以控制塔顶温度为 95-98℃，塔釜温度为 115-120℃，常压共沸塔内压力为常压。从常压共沸塔顶部出来的气相物质经常压共沸塔顶冷凝器 7 冷却变成液相后，进入常压共沸塔回流罐 8，根据工艺需要进行调节，在常压共沸塔回流泵 9 的作用下，一部分回流至常压共沸塔 6 内作为回流液，一部分采出至污水处理。粗二甘醇胺在常压共沸塔 6 内脱除含有的大部分水、N- 甲基吗啉、N- 乙基吗啉等杂质。温度由测温仪 55 测定，压力由压力表 56 测定，并根据工艺需要进行调节。

[0031] 将常压共沸塔 6 底部的物料连续输送至常压共沸塔釜液储罐 11，经真空脱水塔入料泵 12 连续泵入真空脱水塔 13 内，用低压蒸汽（1.2MPa、190℃）对真空脱水塔再沸器 17 内的物料进行加热，通过真空泵连续从真空脱水塔回流罐 15 和真空脱水塔釜液罐 18 抽真空，控制塔顶温度为 45-50℃，塔釜温度为 115-125℃，真空脱水塔内压力为 0.08-0.085MPa（绝压）。从真空脱水塔 13 顶部出来的气相物质经真空脱水塔顶冷凝器 14 冷却变成液相后，进入真空脱水塔回流罐 15，根据工艺需要进行调节，在真空脱水塔回流泵 16 的作用下，一部分回流至真空脱水塔 13 内作为回流液，一部分采出至污水处理。粗二甘醇胺在真空脱水塔 13 内脱除含有的少量水、乙二醇单甲醚等杂质。温度由测温仪 55 测定，压力由压力表 56 测定，并根据工艺需要进行调节。

[0032] 将真空脱水塔 13 底部的物料连续输送至真空脱水塔釜液储罐 18，经真空吗啉回收塔入料泵 19 连续泵入真空吗啉回收塔 20 内，用中压蒸汽（2.5MPa、300℃）对真空吗啉回收塔再沸器 24 内的物料进行加热，通过真空泵连续从真空吗啉回收塔回流罐 22 和真空吗啉回收塔釜液罐 25 抽真空，控制塔顶温度为 82-86℃，塔釜温度为 200-210℃，真空吗啉回收塔内压力为 0.08-0.085MPa（绝压）。从真空吗啉回收塔 20 顶部出来的气相物质经真空吗啉回收塔顶冷凝器 21 冷却变成液相后，进入真空吗啉回收塔回流罐 22，根据工艺需要进行调节，在真空吗啉回收塔回流泵 23 的作用下，一部分回流至真空吗啉回收塔 20 内作为回

流液，一部分采出至吗啉成品罐。粗二甘醇胺在真空吗啉回收塔 20 内脱除含有的吗啉，形成吗啉产品，纯度 99.5％以上。温度由测温仪 55 测定，压力由压力表 56 测定，并根据工艺需要进行调节。

[0033] 将真空吗啉回收塔 20 底部的物料连续输送至真空吗啉回收塔釜液储罐 25，经真空二甘醇胺脱轻塔入料泵 26 连续泵入真空二甘醇胺脱轻塔 27 内，用中压蒸汽（2.5MPa、300℃）对真空二甘醇胺脱轻塔再沸器 31 内的物料进行加热，通过真空泵连续从真空二甘醇胺脱轻塔回流罐 29 和真空二甘醇胺脱轻塔釜液罐 32 抽真空，控制塔顶温度为 135-145℃，塔釜温度为 195-205℃，真空二甘醇胺脱轻塔内压力为 0.09-0.095MPa（绝压）。从真空二甘醇胺脱轻塔 27 顶部出来的气相物质经真空二甘醇胺脱轻塔顶冷凝器 28 冷却变成液相后，进入真空二甘醇胺脱轻塔回流罐 29，根据工艺需要进行调节，在真空二甘醇胺脱轻塔回流泵 30 的作用下，一部分回流至真空二甘醇胺脱轻塔 27 内作为回流液，一部分采出至高沸物罐。粗二甘醇胺在真空二甘醇胺脱轻塔 27 内脱除二甘醇胺前轻组分。温度由测温仪 55 测定，压力由压力表 56 测定，并根据工艺需要进行调节。

[0034] 将真空二甘醇胺脱轻塔 27 底部的物料连续输送至真空二甘醇胺脱轻塔釜液储罐 32，经真空二甘醇胺塔入料泵 33 连续泵入真空二甘醇胺塔 34 内，用中压蒸汽（2.5MPa、300℃）对真空二甘醇胺塔再沸器 38 内的混合物料进行加热，通过真空泵连续从真空二甘醇胺塔回流罐 36 和真空二甘醇胺塔釜液罐 39 抽真空，控制塔顶温度为 150-155℃，塔釜温度为 205-215℃，真空二甘醇胺塔内压力为 0.09-0.095MPa（绝压）。从真空二甘醇胺塔 34 顶部出来的气相物质经真空二甘醇胺塔顶冷凝器 35 冷却变成液相后，进入真空二甘醇胺塔回流罐 36，根据工艺需要进行调节，在真空二甘醇胺塔回流泵 37 的作用下，一部分回流至真空二甘醇胺塔 34 内作为回流液，一部分采出至二甘醇胺成品罐，纯度可达 99％以上。二甘醇胺在真空二甘醇胺塔 34 内分离出来，形成二甘醇胺产品。温度由测温仪 55 测定，压力由压力表 56 测定，并根据工艺需要进行调节。

[0035] 将真空二甘醇胺塔 34 底部的物料连续输送至真空二甘醇胺塔釜液储罐 39，经真空二甘醇脱轻塔入料泵 40 连续泵入真空二甘醇脱轻塔 41 内，用中压蒸汽（2.5MPa、300℃）对二甘醇脱轻塔再沸器 45 内的物料进行加热，通过真空泵连续从真空二甘醇脱轻塔回流罐 43 和真空二甘醇脱轻塔釜液罐 46 抽真空，控制塔顶温度为 165-175℃，塔釜温度为 210-220℃，真空二甘醇脱轻塔内压力为 0.09-0.095MPa（绝压）。从真空二甘醇脱轻塔 41 顶部出来的气相物质经真空二甘醇脱轻塔顶冷凝器 42 冷却变成液相后，进入真空二甘醇脱轻塔回流罐 43，根据工艺需要进行调节，在真空二甘醇脱轻塔回流泵 44 的作用下，一部分回流至真空二甘醇脱轻塔 41 内作为回流液，一部分采出至高沸物罐。混合物料在真空二甘醇脱轻塔 41 脱除二甘醇前的轻组分。温度由测温仪 55 测定，压力由压力表 56 测定，并根据工艺需要进行调节。

[0036] 将真空二甘醇脱轻塔 41 底部的物料连续输送至真空二甘醇脱轻塔釜液储罐 47，经真空二甘醇塔入料泵 47 连续泵入真空二甘醇塔 48 内，用中压蒸汽（2.5MPa、300℃）对真空二甘醇塔再沸器 52 内的物料进行加热，通过真空泵连续从真空二甘醇塔回流罐 50 和真空二甘醇胺塔釜液罐 53 抽真空，控制塔顶温度为 170-180℃，塔釜温度为 215-225℃，真空二甘醇塔内压力为 0.09-0.095MPa（绝压）。从真空二甘醇塔 48 顶部出来的气相物质经真空二甘醇塔顶冷凝器 49 冷却变成液相后，进入真空二甘醇塔回流罐 50，根据工艺需要进行

调节，在真空二甘醇塔回流泵 51 的作用下，一部分回流真空二甘醇塔 48 内作为回流液，一部分采出至二甘醇成品罐。二甘醇在真空二甘醇塔 48 内分离出来，循环利用。温度由测温仪 55 测定，压力由压力表 56 测定，并根据工艺需要进行调节。

[0037] 真空二甘醇塔 48 底部的物料排至真空二甘醇塔釜液罐 53，经高沸物泵 54 输送至高沸物罐。

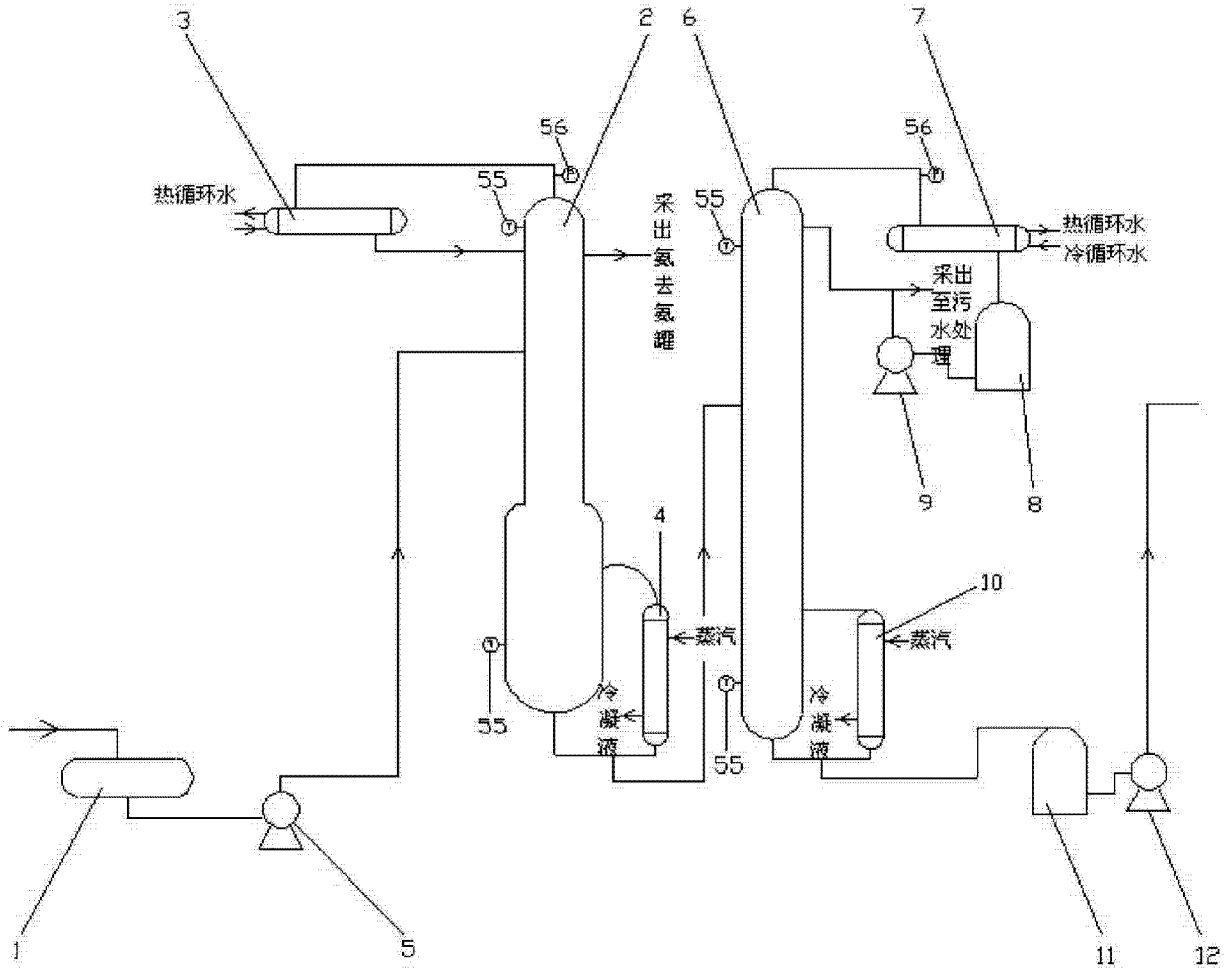

3
2
6
7
56
56
55
55
热循环水
采出氨去氨罐
热循环水
冷循环水
采出至污水处理
9
8
4
10
蒸汽
蒸汽
55
冷凝液
55
冷凝液
1
5
11
12

图 1-1

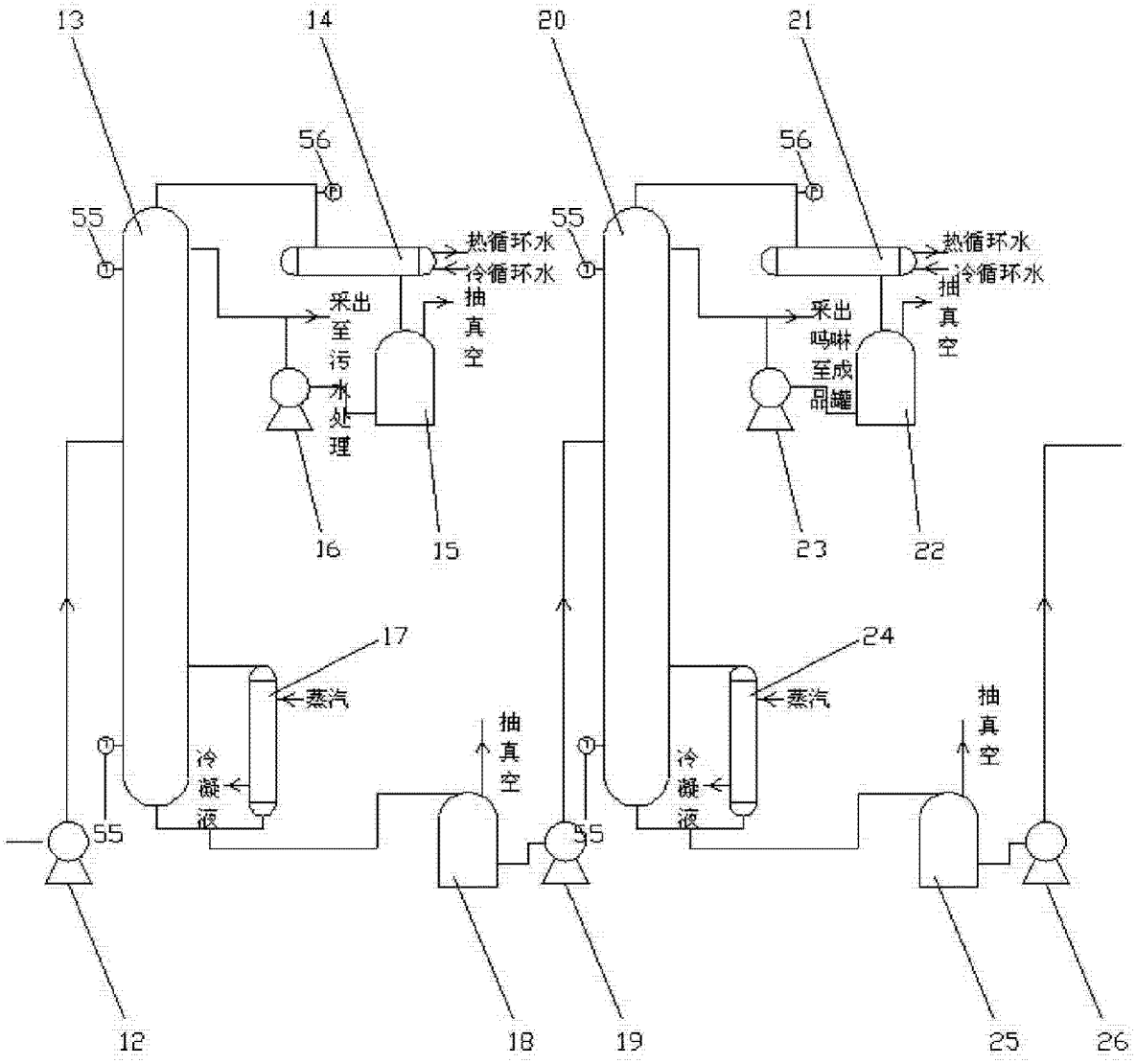

13
14
20
21
56
56
55
55
热循环水
冷循环水
抽真空
采出至污水处理
采出吗啉至成品罐
16
15
23
22
17
24
蒸汽
蒸汽
冷凝液
冷凝液
抽真空
抽真空
55
55
12
18
19
25
26

图 1-2

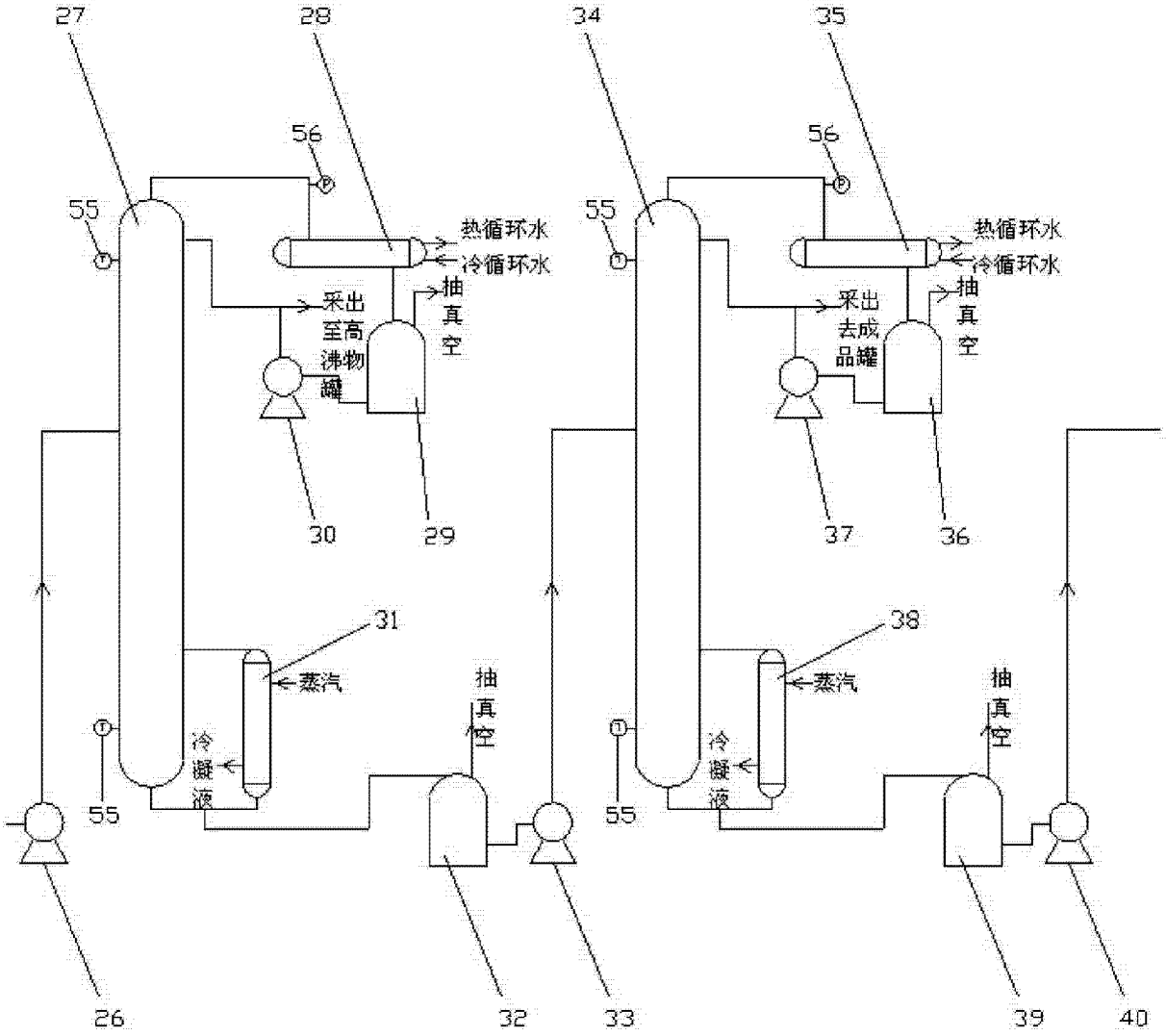

27
28
56
55
热循环水
冷循环水
采出至高沸物罐
抽真空
30
29
31
蒸汽
冷凝液
抽真空
55
26
32
33
34
35
56
55
热循环水
冷循环水
采出去成品罐
抽真空
37
36
38
蒸汽
冷凝液
抽真空
55
39
40

图 1-3

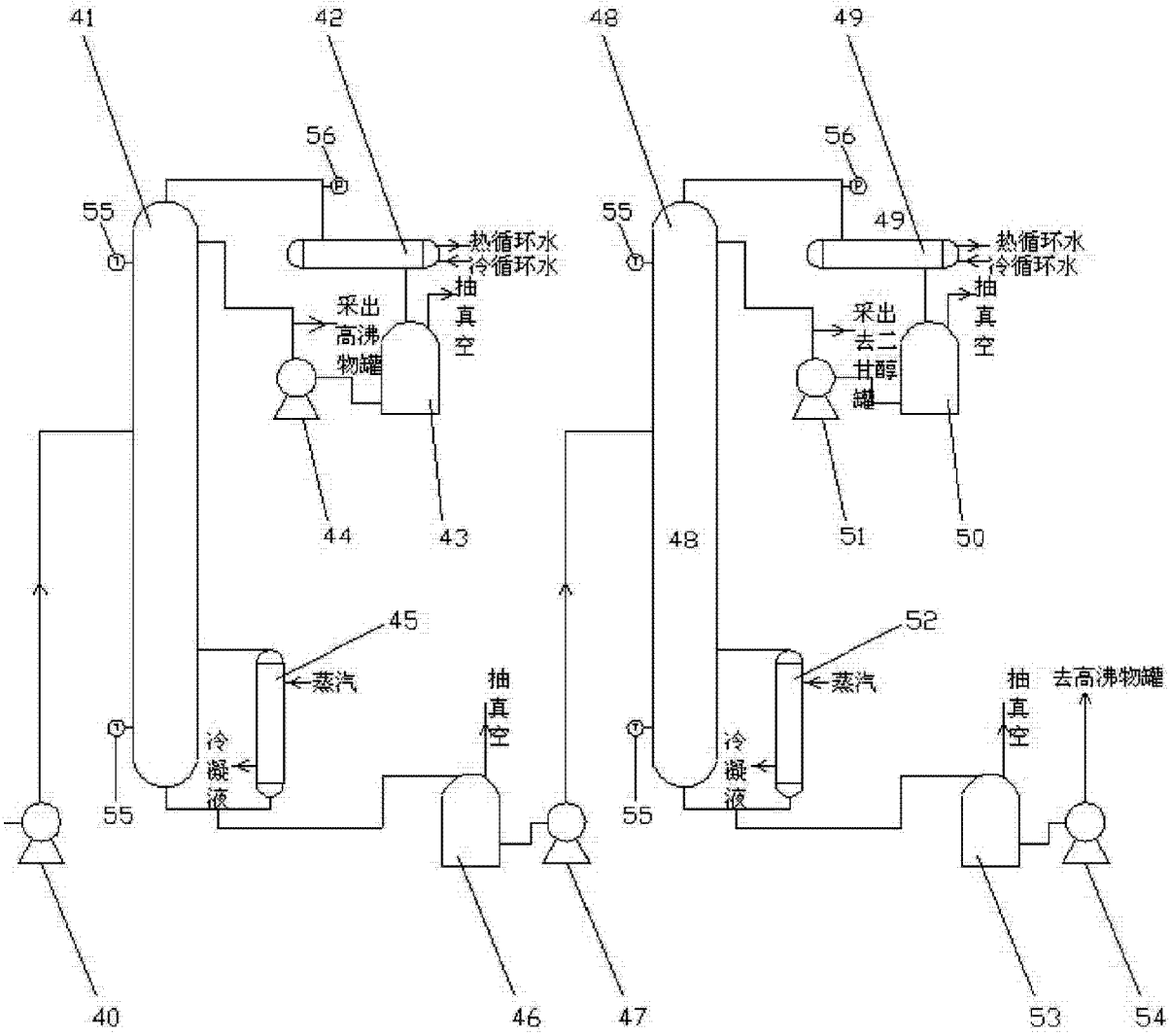

41
42
56
55
热循环水
冷循环水
采出
高沸
物罐
抽
真
空
44
43
45
蒸汽
抽
真
空
冷
凝
液
55
40
46
47
48
49
56
55
49
热循环水
冷循环水
采出
去二
甘醇
罐
抽
真
空
51
50
48
52
蒸汽
抽
真
空
去高沸物罐
冷
凝
液
55
53
54

图 1-4