

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 21/14

B01D 3/38



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96199954.3

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1102531C

[22] 申请日 1996. 12. 20 [21] 申请号 96199954.3

[30] 优先权

[32] 1995. 12. 20 [33] DE [31] 19547758.8

[32] 1996. 7. 29 [33] US [31] 08/688,281

[86] 国际申请 PCT/EP96/05773 1996. 12. 20

[87] 国际公布 WO97/22551 德 1997. 6. 26

[85] 进入国家阶段日期 1998. 8. 11

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

共同专利权人 美国 BASF 公司

[72] 发明人 O·瓦特岑伯格

H·M·施内德尔 B·勒乌特纳

A·W·弗里德兰

[56] 参考文献

DE3528463 1987. 02. 19

US5472679 1995. 12. 05

审查员 周 荃

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称 生产游离羟胺水溶液的方法

[57] 摘要

公开一种生产游离羟胺水溶液的方法。通过用碱处理羟胺盐获得的溶液再于温度 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 下用水或水蒸汽处理,致使溶液分离成为含水羟胺馏份和含盐部分。这种方法是温和的并且易于大规模完成。因为低热应力、低羟胺浓度以及完成工艺的过程中很短的停留时间,所以分解的危险降低到最小的程度。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种游离羟胺水溶液的制备方法，其中
 - a) 用水中合适的碱处理羟铵盐，其中碱用量要经选择以便使羟铵盐
 - 5 能全部或至少部分转化成为游离羟胺，
 - b) 把任何不溶的成分与所获得的溶液分离，
 - c) 通过水或蒸汽逆流通入汽提塔的底部并借助于在 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 温度下工作的汽提塔把步骤 a)或步骤 b)获得的溶液分离成为含水羟胺馏份和含盐部分，和
 - 10 d) 如需要，所获得的羟胺水溶液通过蒸馏浓缩。
2. 按权利要求 1 所述的方法，其中羟胺水溶液在汽提塔的进料板或其上取出。
3. 按权利要求 1 或 2 所述的方法，其中汽提塔在 5 - 300kPa 下操作。
- 15 4. 按权利要求 3 所述的方法，其中汽提塔在 50 - 150kPa 下操作。
5. 按权利要求 1 或 2 所述的方法，其中步骤 d)中使用蒸馏塔，该塔在 1 - 200kPa 下操作。
6. 按权利要求 5 所述的方法，其中所述塔在 5 - 120kPa 下操作。
7. 按权利要求 1 或 2 所述的方法，其中从盐溶液中汽提游离羟胺和
- 20 浓缩羟胺溶液是在汽提/蒸馏塔中进行，浓缩的羟胺溶液在来自步骤 a)或步骤 b)盐溶液进料上面的 0 - 5 块板处排除，水经顶部取出和含盐部分在塔的底部取出。
8. 按权利要求 7 所述的方法，其中使用了汽提/蒸馏塔，在该塔内的进料点高度上插入竖直的隔离壁，以使隔离壁把含盐进料侧与无盐富
- 25 羟胺溶液相对的排除点分开。
9. 按权利要求 8 所述的方法，其中竖直隔离壁延伸超过 1 - 5 块理论塔板的高度，且进料是在隔离壁的中部进行。
10. 按权利要求 5 所述的方法，其中将一个额外的侧柱与汽提/蒸馏塔连接，且富羟胺，无盐溶液经该侧柱排除。
- 30 11. 按权利要求 10 所述的方法，其中侧柱在气体和液体侧，距进料点上面一块或几块塔板和下面一块或几块塔板上与汽提/蒸馏塔连接，并设计成能避免含盐溶液流入侧柱的排除点。

12. 按权利要求 1 或 2 所述的方法，其中在步骤 c) 的汽提/蒸馏塔中水或蒸汽经顶部取出或在步骤 d) 中的蒸馏塔中水或蒸汽完全或部分送回汽提塔的底部。

13. 按权利要求 1 或 2 所述的方法，其中分解稳定剂被加到含游离
5 羟胺的所有溶液中。

生产游离羟胺水溶液的方法

本发明涉及游离羟胺水溶液的制备方法。

5 羟胺是一种化学工业重要的中间产物。但是，因为它刺激眼睛、皮肤和粘膜以及能引起过敏症，所以处理它时要格外的小心。尤其是在碱性介质内和在比较高的浓度下加热更是不稳定，即它会缓慢地分解直到爆炸，特别是在金属离子存在下。

羟胺作为羟铵盐，通常作为硫酸羟铵，可大规模地进行生产，并且
10 还可以这种形式使用。但是，常常必须使用高浓度无盐游离羟胺的水溶液。为了避免上述问题，特别是羟胺的不稳定性，在回收无盐羟胺溶液时，本技术领域的技术人员已避免把大规模的化学传统方法用于浓缩可蒸馏的物质上，例如蒸馏法。蒸馏羟胺时，即使是实验室规模，也被说成是特别危险的操作；参见 Roth - Weller：危险化学反应，羟胺物料
15 情报（Gefährliche Chemische Reaktionen, Stoffinformationen Hydroxylamin），第3页，1984，2，Ecomed - Verlag。此外在技术出版物中从未考虑过以工业规模蒸馏羟胺。而是一直使用特定的方法，尽管所有这些方法都具有严重的缺点。

由此曾试图借助于离子交换剂从盐的水溶液中分离游离的羟胺；参
20 见例如 U.S - A - 4,147,623、EP - A - 1787、EP - A - 237052 和无机化学杂志（Z.Anorg.Ch.）288，28 - 35（1956）。然而，这样一种方法仅能产生低时空产率的稀溶液。况且，羟胺会与许多离子交换剂起反应或为其所分解。

正像例如在 DE - A - 3347259、JP - A - 123771 和 JP - A -
25 123772 中所描述的，另一方法包括在具有半透膜的电解槽内电渗析羟铵盐水溶液。然而，这样的一种方法在技术上是复杂的和昂贵的，并且到此为止还不能用于工业化。

DE - A - 3528463 公开了由硫酸羟铵通过用氧化钙、氧化锶或氧化钡处理再除去不溶的碱土金属硫酸盐制备游离的羟胺。在该方法中，
30 所获得的细碎硫酸盐的去除是相当困难的。此外，只能获得稀溶液并且当使用氧化钙或氢氧化钙时，由于硫酸钙较大的溶解度，使游离羟胺还含有不希望有的大量离子。当使用锶化合物和钡化合物时，较高的价格，

尤其是毒性，就工业生产方法而言又是不利的。

DE - A - 1 247 282 描述一种通过硫酸羟铵在作为溶剂的醇中与氨反应再除去硫酸铵获取游离羟胺的醇溶液的方法。类似的方法还描述在 EP - A - 108294 中。然而，醇溶液对于许多场合是不合适的且不合乎需要。例如，在处理这样的溶液过程中，由于其可燃性，所以必须采取特殊的预防措施。此外，所使用的醇通常必须用昂贵的方法回收，因为禁止大量的醇排放到废水处理厂或排泄口。

最后，DE - A - 360 180 3 描述一种获取游离羟胺水溶液的方法，其中先使硫酸羟铵在低级醇中与氨反应，然后分离掉沉淀的硫酸铵，往游离羟胺的醇溶液中加水再从如此获得的溶液中蒸馏出醇。处理醇的上述缺点也适用该方法。此外，由于羟胺的不稳定性连同醇的可燃性，在最终的蒸馏步骤中必须特别小心。对于所有现有技术的方法来说共同点在于它们不适合以工业规模进行或导致不经济的高附加安全装置费。

本发明的目的在于提供一种能简单地并可在工业规模上进行制备游离羟胺水溶液的方法。

我们令人惊异地发现了如果借助水相中的合适碱能使羟胺从羟铵盐中完全或至少较大程度上释放出来，并且所获得的溶液能通过蒸馏分离成为羟胺水溶液和盐份，则本发明的目的即能实现。

因此本发明涉及一种制备游离羟胺水溶液的方法，其中

- a) 用水中合适的碱处理羟铵盐，
- b) 从所获得的溶液中分离出任何不溶性的成分，
- c) 通过蒸馏把步骤 a) 或 b) 得到的溶液分离成为羟胺水溶液部分和含盐部分，和
- d) 如需要，所得到的羟胺水溶液在蒸馏塔中通过经该塔顶部取出水进行浓缩，水中还可能含有一点羟胺。

本发明方法的步骤 a) 可按常规方法进行。通常所用的羟铵盐是无机酸例如硫酸、磷酸或盐酸的羟基 - 铵盐，一般在水溶液中。使羟铵盐与在水溶液中的合适无机碱，例如氨、氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化钙反应。碱用量要经选择以便使羟铵盐能全部或至少部分转化成为游离羟胺。这一点可连续或分批和在约 0 - 100℃ 下进行。生成的水溶液含有游离羟基胺和从碱的阳离子和羟铵盐中存在的阴离子产生的盐。

视羟铵盐的类型和浓度、用于释放羟胺的碱和反应进行时的温度而定，一些生成的盐可能沉淀。如有必要，为了使大量的盐沉淀，还可对溶液进行冷却。

如果存在着这样一些不溶性成分，即盐沉淀物，最好在步骤 c)之前用常规的方法把它们分离出去。视工艺条件而定，例如在用氨作碱或用氢氧化钠作碱时和在较低浓度的反应物情况下，就没有沉淀物形成，此时步骤 b)因此可以被省去。

5 由步骤 a)或步骤 b)获得的溶液蒸馏分离成为羟胺水溶液和含盐部分优选借助于汽提塔完成。该塔装有常用的填料，例如腊希环 (Raschig rings)、鲍尔环 (Pall rings)、马鞍形填料 (Saddle elements) 等，并且优选具有 10 - 50 块理论塔板。如有必要，可把加有另外稳定剂的稳定溶液直接加到汽提塔的顶部 (填料的上部)。

10 在汽提塔中，按照在塔底部取出含盐部分和在汽提塔的进料板或其上取出羟胺水溶液这样一种方式分离溶液。为了达到这一点，最好通过把水和/或蒸汽逆流通入塔的底部来处理溶液。在进料溶液中羟胺浓度为 5 - 45% (重量) 时，水或蒸汽的流速通常为进料速度的 1 - 8，尤其是 1 - 5 倍。引入的蒸汽温度一般为 80 - 180℃。

15 汽提塔中的压力一般为 5 - 300kPa (0.05 - 3bar)，优选为 50 - 150kPa (0.5 - 1.5bar)。特别优选是在较高压力下，即 50 - 110kPa (0.5 - 1.1bar)，特别是在大气压下操作汽提塔。

汽提塔中主导温度取决于该塔操作时的压力。通常温度为 30 - 130℃。

20 经汽提塔顶部取出的羟胺水性 (蒸汽或液体) 馏份通常每升含 10 - 150g 的羟胺，并且如需要还可在蒸馏塔中加以浓缩 (步骤 b))。有利的是，使用含有上述填料的常规填充塔。具有 4 - 20 块理论塔板的塔是优选的。

一般来说，蒸馏塔是在 1 - 200kPa (0.01 - 2bar)，优选 5 - 120kPa (0.05 - 1.2bar)，特别优选是在 30 - 116kPa (0.1 - 1.1bar) 下操作或者蒸馏塔是在 10 - 150，优选 20 - 60kPa 下操作。希望的羟胺最终浓度越高，蒸馏肯定越平缓 (低压和低温)。蒸馏可连续也可批量进行。

经蒸馏塔顶部取出的水可作为汽提用水蒸汽再循环至汽提塔或者作为废水处理的废水排出。

30 在一特别优选实施方案中，从盐溶液中汽提羟胺和羟胺溶液的部分浓缩可在仅仅一个塔，即汽提/蒸馏塔内完成。水经塔顶蒸出和浓缩的羟胺溶液在高于来自步骤 a)或步骤 b)的含羟胺盐溶液进料大约 1 - 3 块板处取出或者浓缩的羟胺溶液在来自步骤 a)或步骤 b)盐溶液进料上面的 0 - 5 块板处排除。盐溶液大致上是在塔的中部 (塔底上约 10 - 30 块理论

塔板处)加入。无羟胺的盐份在塔底取出。汽提/蒸馏塔的理论塔板数通常为 20-50 块, 并且要调节回流比以便回流比为 0.5-3。另外, 汽提/蒸馏塔如上所述操作。

5 在另外一个优选实施方案中, 由盐溶液中汽提羟胺和羟胺溶液的部分浓缩全在上述具有插入隔离壁的上述汽提/蒸馏塔中完成。如上所述, 水由顶部取出而无羟胺的含盐部分在底部取出。含羟胺的盐溶液大致上在塔的中部(塔底部上面约 10-30 理论塔壁处)按已说明的送入。在这一进料高度上, 在塔内安装隔离壁的高度超过 1-10, 优选 1-5 块理论塔壁, 致使该塔竖直地被分成两个独立区, 进料大致在隔离壁的中部进行。
10 富集羟基-胺的溶液因此能以无盐的形式在隔离壁的区域, 与进料点相对的一侧被排放。隔离壁把排放点与进料点分开。然而, 同一浓度的羟胺存在于隔离壁的两侧, 而溶液中的盐仅存在于进料点的一侧。富集羟胺的无盐溶液在羟基-胺最大浓度高度上, 优选在进料高度上或者如需要在稍微低于此高度上, 于隔离壁高度范围内被排放。另外, 装
15 有隔离壁的汽提/蒸馏塔如上所述操作, 即是在汽提/蒸馏塔塔内的进料点高度上插入了竖直的隔离壁, 以使隔离壁把含盐进料侧与无盐富羟胺溶液相对的排除点分开。

作为具有隔离壁实施方案的另一办法, 也有可能如上所述汽提/蒸馏塔上安装侧柱, 通过下述方式使该侧柱在气体和液体侧, 离进料点一个或几个塔板的上方和下方与汽提/蒸馏塔连接, 而富集羟胺的溶液经所述侧柱排除并且把侧柱设计成为能避免含盐溶液流入侧柱的排除点。
20

在另一实施方案中, 在步骤 c) 的汽提/蒸馏塔中水或蒸汽经顶部取出或在步骤 d) 中的蒸馏塔中水或蒸汽完全或部分送回汽提塔的底部。

在另一实施方案中, 根据步骤 c) 含盐羟胺溶液蒸馏分离成为无盐羟胺水溶液和含盐部分是借助于温和条件下操作蒸发器, 例如薄膜蒸发器
25 完成的, 蒸发进行到尽可能成为干盐的程度。羟胺馏份经顶部排除而基本上无羟胺的含盐部分经底部排除。如有必要含盐部分可经适当的机械装置, 例如两个反向旋转的螺杆放出。

通常已述的蒸发器是在 0-100°C 和 1-200kPa (0.01-2bar), 优选
30 选 2-110kPa (0.02-1.1bar) 下操作的。

所获得的羟胺馏份如需要如上所述可在另外的蒸馏塔中浓缩(步骤 d))。这一步可连续也可分批进行。

为了减小羟胺分解的危险, 含有游离羟胺的所有溶液须经添加分解

稳定剂予以稳定化。合适的稳定剂是已知的，例如羟基甲喹啉类，如 8-羟基甲喹啉，黄酮类，如桑色素，羟基喹啉类，如 8-羟基喹啉，羟基蒽醌类，如醌茜素 (quinalizarine)，如需要这些稳定剂可配合多羟基苯酚，如焦棓酚使用。另外合适的稳定剂是苜腈、苜胺脒、N-苯硫脲、N-羟基硫脲、还原酮和/或二羟丙烯酸酯，例如 2,3-双脱氢己-1,4-内酯，和乙二胺四乙酸的碱金属盐。稳定剂的浓度基于游离羟胺，按重量计 $5 \times 10^{-4} - 1$ ，尤其是 $5 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-2}$ 是有利的。已证明特别有效的稳定剂是 8-羟基甲喹啉和 8-羟基喹啉。

新的方法具有该法能以简单和温和方式进行的优点。可避免使用可燃的物质。羟胺的浓度在整个工艺过程中都很低。例如，从步骤 a) 或 b) 获得的溶液中浓度低于 45% (重量)，而在汽提塔或汽提/蒸馏塔中低于 30% (重量)，通常为 2 - 15% (重量)。由于汽提塔或汽提/蒸馏塔操作的方式，液体滞留 (liquid hold-up) 是最小的并且在工艺过程中停留的时间也比较短。因此，汽提塔或汽提/蒸馏塔的操作方式使其有可能采用更高的压力，特别是大气压。

更高的羟胺浓度仅在蒸馏塔内浓缩的过程中出现 (步骤 d))。步骤 d) 中溶液的羟胺浓度可按要求加以调节，例如在 30 - 70% (重量) 的范围内。为了减少分解的危险，可向用来蒸馏的溶液引入额外的稳定剂。

新方法所须的设备可由非金属材料，如玻璃、陶瓷和塑料制成。因此可消除金属离子触发的分解作用。然而，意外的是已经发现例如薄膜蒸发器的设备，也可以用金属材料制成而没有观察到羟胺显著高的分解。这是由于羟胺在设备中的停留时间短。

由于简单但同时又是安全的工艺设计，所以对于大规模进行所述新方法仅只小额投资费是必须的。此外，如上所述该方法实际上能按比例扩大。

对本发明新的方法可参照图 1 - 3 所示工艺流程图进一步进行说明。

在步骤 a) 中，合适的容器 12 装有羟基-铵盐或羟铵盐溶液 3 和所使用的碱 2 以及稳定剂 1，(见图 1 - 3)。获得含有游离羟胺和来源于碱的阳离子和羟铵盐中存在的阴离子盐的水溶液 4。

如果溶液 4 中存在不溶性成分，就借助于过滤装置 13 在步骤 b) 中分离掉，结果获得盐 11 和溶液 4' (见图 1 和图 2)。

如有必要，再把另外的稳定剂 1' 加到溶液 4 或 4' 中。然后根据步骤 c) 进行蒸馏分离成为含水的羟胺馏分和含盐部分。

按照图 1，在汽提塔 14 中进行蒸馏分离，溶液 4 或 4' 在塔的顶部引入。为达此目的，把蒸汽 10 通到塔的底部。进行分离的方法是使基本上无羟胺的盐溶液 5 在塔的底部取出，而无盐的含水羟胺馏份 6（呈蒸气或液体形式）经塔顶（在 c) 和 d) 各步骤中皆设置未加以详细描述的热交换器 15）取出。

按照图 2，把溶液 4' 加到汽提/蒸馏塔 16 中。该塔的下部由汽提段 16' 组成而该塔的上部由蒸馏段 16'' 组成。溶液 4' 被加到这两段的中间，即汽提段的顶部。在汽提/蒸馏塔 16 中以这样的方法进行分离，即基本上无羟胺的盐溶液 5 在塔的底部取出而基本上无羟胺的水 9 经塔顶取出。无盐的羟胺溶液 6 经侧输出口排除。

根据图 3，进行溶液 4 的蒸馏分离（步骤 c)）是借助于薄膜蒸发器 17。所生成的基本上无羟胺的盐分 11 是经底部除去的，而无盐的羟胺溶液 6 由顶部获得。

由步骤 c) 获得的羟胺溶液 6 如需要可在蒸馏塔 18 中浓缩（步骤 d)）。有利的是，另外的稳定剂 1''（图 1 和 2）或 1'（图 3）在蒸馏之前加入。羟胺溶液 6 在蒸馏塔 18 的理论塔板数大约三分之一的高度处加入。蒸馏时，基本上无羟胺的水 7 由顶部获得，而浓度取决于蒸馏条件的羟胺溶液 8 在底部获得。

在下列实施例中，各例均采纳使所有的含羟胺溶液含有以游离羟胺为基 0.01%（重量）的稳定剂，例如 8-羟基喹啉，除非另有规定。

实施例 1

用氨从硫酸羟铵释放羟胺

把 538.3g 的硫酸羟铵、330g 水和 0.1g 的 8-羟基甲喹啉稳定剂一开始就装入具有搅拌器的水冷却的 3 升双加套玻璃容器内。在搅拌的同时于室温下缓慢地滴加浓度为 25% 的 446g 氨溶液。获得含 16.4%（重量）羟胺的清亮溶液。

实施例 2

用氢氧化钠溶液由硫酸羟铵释放羟胺

一开始先把 538.3g 硫酸羟铵、920g 水和 0.1g 作为稳定剂的 8-羟基甲喹啉装进具有搅拌器的水冷 3 升双加套玻璃容器内。在搅拌的同时

于室温下缓慢地滴加 1008g 25 % 的氢氧化钠溶液。获得含有 8.4 % (重量) 羟胺的清亮溶液。

实施例 3

用氢氧化钠溶液从硫酸羟铵释放羟胺之后除去固体

- 5 一开始先把 2204g 硫酸羟铵、1660g 水和 0.5g 作为稳定剂的 8 - 羟基甲喹啉装入具有搅拌器的水冷 5 升双加套玻璃容器内。在搅拌的同时于室温下缓慢地滴加浓度为 50 % 的 2149g 氢氧化钠溶液。再过滤掉沉淀的固体。获得主要由硫酸钠水合物组成的 2229g 湿滤饼，其中残留有羟胺。滤液 (3780g) 每升含有约 220g 的羟胺。为了提高产率，用硫酸羟
- 10 铵溶液和水洗滤饼，并且把含有羟胺的洗液用于进一步的合成。再把滤饼溶解在水中，用铁 (III) 盐溶液和氧化剂处理以便破坏粘附着的羟胺剩余物，并作为污水处理的进料。

实施例 4

- 15 采用汽提塔由羟胺 (HA) / 硫酸铵 (AS) 溶液获得羟胺 (HA) 水溶液

- 把 HA 浓度为 218g/l 和 AS 为 680g/l 的水溶液以 300ml/h 的速度加到汽提塔的最上面的塔板上。高 2m、直径为 35mm 的玻璃汽提塔填充 3mm 玻璃腊希环，其高度超过 1.8m。往该塔的底部以 1000ml/h 速度加入蒸馏水。塔在 40kPa 下。底部温度为 84 °C。经塔顶以 1000ml/h 的速度蒸
- 20 馏出 HA 量为 39.0g/h 无盐 HA 水溶液，相当于总 HA 加料的 59.6 %。以 300ml/h 的速度由塔的底部取出 HA 的含量为 86.0g/l 的硫酸铵溶液。该值相当于加料中总 HA 的 39.4 %。

- 塔中 HA 的浓度不超过 100g/l。塔中的液体量为 20 - 225ml，这取决于填充量。这样液体在塔中的停留时间仅为 1.5 - 10min。在这样低
- 25 的浓度下和短的时间范围内，分解速度是低的。

进一步的实验列于下面的表中。

表 1

HA 水溶液与 HA/AS 水溶液的分离

进料 ml/h	HA 含量		H ₂ O/蒸汽 ml/h	压力 kPa	顶部温度 ℃	经顶部排出的 HA		塔底物中的 HA	
	g/l					g/l	(%)	g/l	(%)
300	218		1000*	40.0	75.6	39.0	59.6	86.0	39.4
150	220		660*	40.0	75.9	26.8	61.7	100.1	15.2
318	222		1156*	50.0	81.0	40.5	66.9	48.6	21.2
170	222		1060*	70.0	90.5	22.8	65.6	45.2	17.2
370	219		1475^	100.4	100.9	32.4	62.2	75.6	47.8
179	105.5		1530^	100.8	100.6	9.0	70.5	29.0	27.6
245	220.0		1530^	100.8	100.6	28.0	73.3	54.0	42.4
150	4		990^	100.8	100.0	0.4	68.1	0.8	15.7
150	5.6		990^	100.8	99.9	0.6	73.0	0.4	5.6
119	204		1063^	101.5	100.4	15.4	67.6	40.5	19.7

* 塔的底部通过恒温器加热。

5 * 为了同时加热底部水是以过热蒸汽的形式加入的。

实施例 5

采用汽提塔由 HA/Na₂SO₄ 水溶液获取 HA 水溶液

10 HA 含量为 273g/l 和 Na₂SO₄ 含量为 288g/l 的水溶液在 202ml/h 的速度下加到汽提塔的最上面塔板上。高 2m、直径 35mm 的玻璃汽提塔填充 5mm 玻璃腊希环，其高度超过 1.8m。塔的压力为大气压。把过热蒸汽以 1760ml/h 的速度送入塔的底部。HA 含量为 6.8g/l 的硫酸钠溶液以 544ml/h 的速度从塔的底部取出。这相当于加料中总 HA 的 6.7%。HA 含量为 34.2g/l 的无盐水溶液，相当于加料中总 HA 的 94.2%，以 1519ml/h

15 的速度经塔顶被蒸馏出来。

进一步的对比实验列于下面的表中。

表 2

HA 水溶液与 HA/硫酸钠水溶液的分离

进料 ml/h	HA 含量 g/l	蒸汽 ml/h	压力 kPa	顶部温度 ℃	经顶部排出的 HA		塔底物中的 HA	
					g/l	(%)	g/l	(%)
202	273	1760	99.8	116.5	34.3	94.2	6.8	6.7
202	230	1063	99.8	112.2	56.4	84.1	47.4	50.7
220	211	1020	99.7	108.0	35.0	78.7	6.4	9.7

实施例 6

5 采用汽提/蒸馏塔由 HA/硫酸钠水溶液获取 HA 水溶液

HA 含量为 221g/l 和 AS 含量为 540g/l 的水溶液以 202ml/h 的速度加到直径为 35mm、总高度为 1.6m 和塔板数为 21 块（最下面板 = 板 1）的玻璃泡罩板塔的第 11 块塔板上。把过热蒸汽以 1300ml/h 的速度加到塔底部。塔中的压力为 99kPa。基本上无 HA 的水（HA 为 0.6g/l）以 180ml/h 的速度在顶部温度为 99.8℃ 和回流比为 1:3（回流: 进料）下从塔的顶部取出。HA 水溶液（产品溶液）以 1180ml/h 的速度和 44g/l 的浓度通过侧线馏份从板 12 处取出。盐溶液以 400ml/h 的速度在塔底部取出。把用实验的方法测定的塔分布型列于表 3 中。在底部产物中 38.5g/l 的 HA 浓度由于下列事实仍属较高，即因为缺少空间，使汽提段的塔板数过少。此外，侧线馏份输出点和回流比尚未进行过优化。

10

15

表 3

在具有侧输出口的汽提/蒸馏塔中 HA 以 g/l 计的 HA 浓度分布

底部	板 1	板 5	板 9	板 12	板 15	馏出液
38.5	44.9	65.2	96.0	44.0	11.3	0.6

20 实施例 7

通过用薄膜蒸发器蒸馏从羟胺/硫酸钠溶液获取羟胺水溶液

把在实施例 3 获取的 1193g 的滤液缓慢地计量加到装有旋转特氟隆刮水片的玻璃薄膜蒸发器（长 1m，直径 10cm）的顶部。薄膜蒸发器在 50 - 60℃ 和 25 - 40mbar 下操作。蒸馏出羟胺含量约为 25%（重量）的馏出液 744g。所获得的馏出液无盐。薄膜蒸发器的底部产物（448g）

25

主要由含有残留羟胺和水的硫酸钠组成。为了提高产率，粘附在底部产物上的羟胺残留物通过用水洗掉再次加到薄膜蒸发器中重复使用或重复用于合成步骤。把底部产物溶解于水中，用铁(III)盐溶液和氧化剂处理以便破坏任何留下的痕迹量羟胺再作为废水处理进料。

5 实施例 8

通过蒸馏浓缩无盐羟胺水溶液

10 在一填充腊希环并装有回流分配器(回流: 出料比 10 : 1)的玻璃蒸馏塔(填料高度 80cm, 内径 4.5cm)中, 把作为稳定剂的 30mg 8-羟基甲喹啉加往实施例 7 获得的 630g 馏出液, 开始在底部取混合物再于底部温度为 40 °C 和压力为 25 - 40mbar 下通过蒸馏加以浓缩。馏出液(368g)仅含 5g/l 的羟胺并可循环至合成步骤或例如薄膜蒸发器。剩余在底部的羟胺溶液(254g)含有 139.5g 的羟胺和 114.5g 的水, 按重量计这相当于 55% 的羟胺浓度。

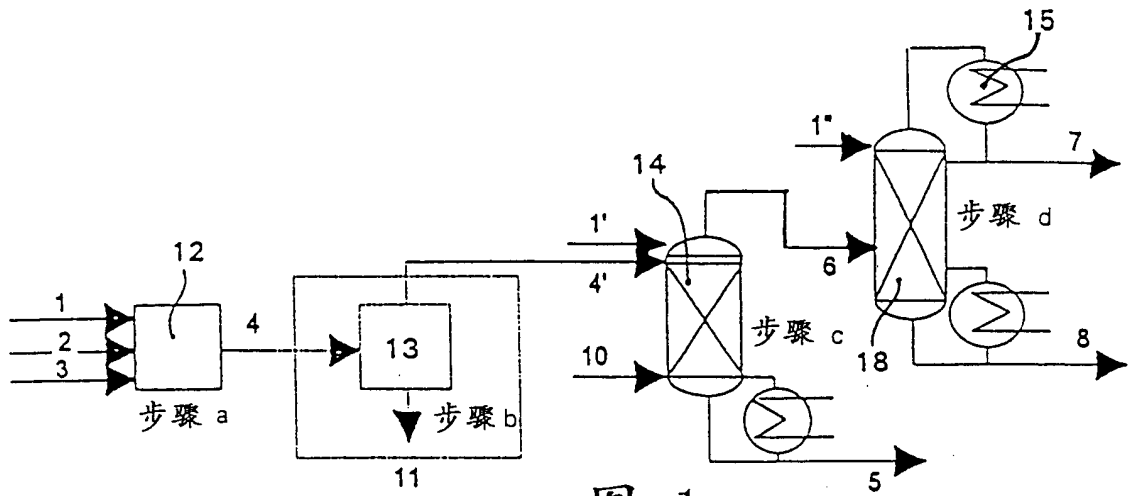


图 1

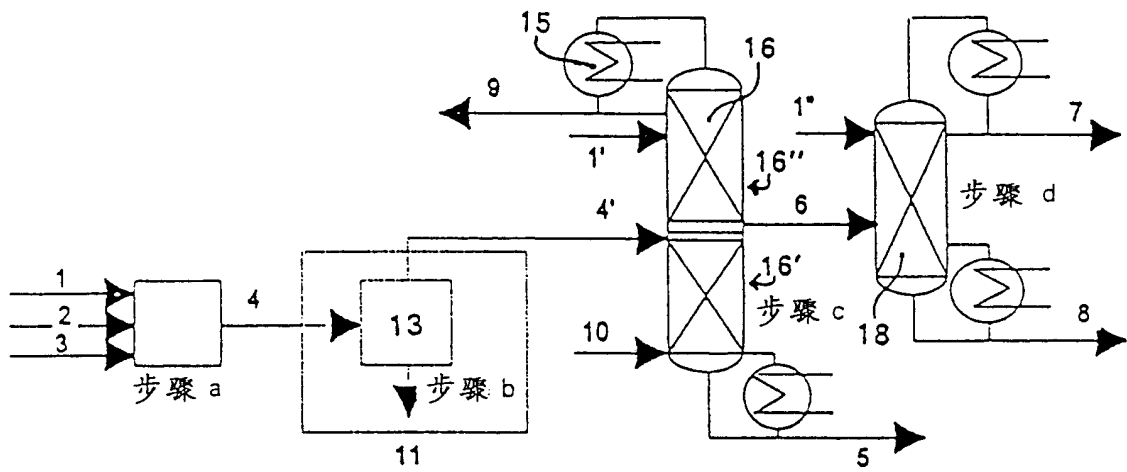


图 2

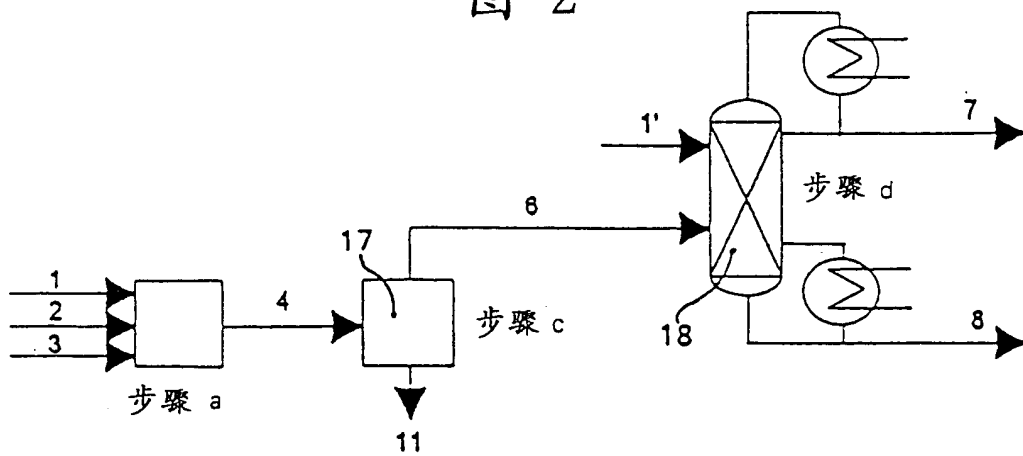


图 3