



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102190602 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 03

(21) 申请号 201010122056. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 03. 10

C07C 271/28 (2006. 01)

C07C 269/04 (2006. 01)

(73) 专利权人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100007 北京市东城区东直门北大街 9
号中国石油大厦

专利权人 中国科学院成都有机化学有限公司

审查员 陆悠玲

(72) 发明人 陈蓝天 展江宏 龚涛 陈国强
郭新军 徐新良 王公应 聂宏元
陈涛 王越 冯丽梅 贺春梅
康涛

(74) 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理
有限责任公司 11013
代理人 谢小延

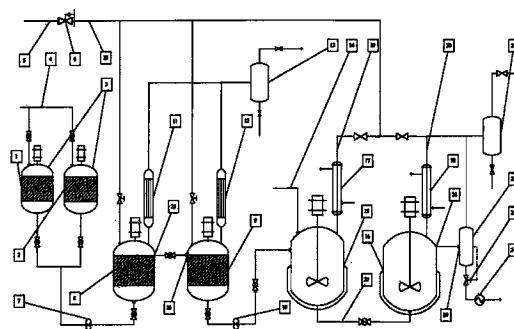
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种制备苯氨基甲酸酯连续反应的方法和设
备

(57) 摘要

本发明涉及一种制备苯氨基甲酸酯连续反应的方法和设备;由常压反应釜 A 和常压反应釜 B 两釜串联,高压反应釜 A 和高压反应釜 B 两釜串联,原料苯胺和尿素按摩尔比 (8-10): 1 加入常压反应釜 A 反应温度 140-190℃,常压反应釜 B 反应温度 155-200℃,反应压力 0.1-0.2MPa,原料甲醇和催化剂经甲醇加入管线加入高压反应釜 A,甲醇质量流量为进料泵 B 质量流量的 0.5-0.7 倍,反应温度 160-180℃,高压反应釜 B 反应温度 170-190℃,反应压力 1.0-2.0MPa;苯胺物料损失较常规方法减少 10%,装置不易发生堵塞,操作控制简单,并且通过该装置合成的苯氨基甲酸酯的收率在 84%以上。



1. 一种制备苯氨基甲酸酯连续反应的方法,其特征在于:采用二步四釜串联工艺流程,第一步反应由常压反应釜 A 和常压反应釜 B 两釜串联,第二步反应由高压反应釜 A 和高压反应釜 B 两釜串联,第一步反应的产物氨气由氨气吸收罐吸收,两步反应所需要的压力由氮气管线中的氮气提供和调节,原料苯胺和尿素按摩尔比(8-10):1 加入尿素溶解釜 A 或尿素溶解釜 B,尿素溶解釜 A 和尿素溶解釜 B 温度控制在 110-140℃,采用两釜间歇配料,连续供料的方式,溶解后的物料经进料泵 A 进入常压反应釜 A,常压反应釜 A 反应温度 140-190℃,常压反应釜 B 反应温度 155-200℃,反应物料总停留时间 3-6 小时,反应压力 0.1-0.2MPa,反应产物经进料泵 B 进入高压反应釜 A,原料甲醇和催化剂经甲醇加入管线加入高压反应釜 A,甲醇进料质量流量控制在进料泵 B 质量流量的 0.5-0.7 倍,高压反应釜 A 反应温度 160-180℃,高压反应釜 B 反应温度 170-190℃,反应物料总停留时间 6.5-9 小时,反应压力 1.0-2.0MPa,冷却套管 A 和冷却套管 B 的冷却水入口温度控制在 50-55℃之间,以防止副产物在压力平衡管 A 和压力平衡管 B 内壁冷凝析出而引起堵塞,反应产物经液位控制器、电磁阀在换热器内换热,产物温度控制在 45-50℃后流出连续反应装置。

2. 根据权利要求 1 所述的制备苯氨基甲酸酯连续反应的方法,其特征在于:催化剂为氧化锌或氢氧化锂,加入量为甲醇质量 3%。

3. 根据权利要求 1 所述的制备苯氨基甲酸酯连续反应的方法,其特征在于:原料苯胺和尿素按摩尔比(8.5-9.0):1 投料。

4. 根据权利要求 1 所述的制备苯氨基甲酸酯连续反应的方法,其特征在于:常压反应釜 B 反应压力为 0.11-0.15MPa。

5. 一种权利要求 1 所述的制备苯氨基甲酸酯连续反应的装置,包括有尿素溶解釜 A,尿素溶解釜 B,进料泵 A,进料泵 B,常压反应釜 A,常压反应釜 B,回流冷凝器 A,回流冷凝器 B,氨气吸收罐,高压反应釜 A,高压反应釜 B,冷却套管 A,冷却套管 B,压力缓冲罐,液位控制罐,电磁阀,换热器和管线;其特征在于:

尿素溶解釜 A 和尿素溶解釜 B 顶部分别连接有苯胺加入管线,并设有尿素加入口,底部并联后通过进料泵 A 与常压反应釜 A 底部连接;常压反应釜 A 的物料溢流出口与常压反应釜 B 的物料入口连接,常压反应釜 A、常压反应釜 B 分别与氮气管线连接,并分别通过回流冷凝器 A、回流冷凝器 B 与氨气吸收罐连接;常压反应釜 B 底部通过进料泵 B 与高压反应釜 A 连接,高压反应釜 A 底部出料口与高压反应釜 B 底部进料口经管线连接,高压反应釜 A 顶部与甲醇加入管线连接,高压反应釜 A 和高压反应釜 B 顶部分别连接冷却套管 A 和冷却套管 B,通过压力平衡管 A 和压力平衡管 B 与氮气管线和压力缓冲罐连接;液位控制罐与高压反应釜 B 的产物溢流出口连接,并通过电磁阀与换热器连接。

6. 根据权利要求 5 所述的制备苯氨基甲酸酯连续反应的装置,其特征在于:压力缓冲罐上带有稳压阀。

7. 根据权利要求 5 所述的制备苯氨基甲酸酯连续反应的装置,其特征在于:常压反应釜 A 顶部的回流冷凝器 A 中装有填料,填料为陶瓷、玻璃或不锈钢材质。

8. 根据权利要求 5 所述的制备苯氨基甲酸酯连续反应的装置,其特征在于:常压反应釜 A、常压反应釜 B、高压反应釜 A 和高压反应釜 B 带有搅拌器。

9. 根据权利要求 8 所述的制备苯氨基甲酸酯连续反应的装置,其特征在于:高压反应釜 A 的搅拌器选用斜叶开启式涡轮搅拌器,桨叶数量 3-8,桨叶倾斜角为 30-45 度,搅拌器

直径为釜内径的 30 — 50%，桨叶下缘离釜底的高度为釜内径的 10 — 20%。

一种制备苯氨基甲酸酯连续反应的方法和设备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备苯氨基甲酸酯连续反应的方法和设备,具体地说,涉及一种由尿素、苯胺和甲醇经二步反应制备苯氨基甲酸酯的连续反应工艺和装置。

背景技术

[0002] 苯氨基甲酸酯(MPC)是非光气法生产二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)的重要原料。尿素和苯胺先合成二苯基脲(DPU),二苯基脲再与甲醇反应生成苯氨基甲酸甲酯的工艺路线具有反应条件温和,选择性和转化率较高的优点。目前文献报道均为实验室小试间歇反应,第一步反应由尿素和苯胺在常压下反应生成DPU,第二步反应由DPU和甲醇在加压下反应生成MPC。常规的方法是将第一步反应产物(苯胺和DPU的混合物),减压蒸馏或抽滤除去苯胺,得到的固体DPU再与甲醇混合后打入第二步反应的反应釜内。由于DPU在甲醇中的溶解度很低,第二步反应的进料呈固液浆状,而且第二步反应压力在1.0-2.0MPa之间,增加了第二步反应进料泵的选型难度和投资,也容易造成堵塞。由于有第一步产物分离装置和第二步反应原料配制装置,装置利用率低。

[0003] 第一步反应在反应前期大量放热,雾沫夹带严重,苯胺损失大,反应温度也不易控制。根据第二步反应的特点,在第一步反应后除去苯胺,在第二步反应后仍会生成苯胺,需分离除去。如果按常规方法将两步反应串联起来,虽可省去第一步反应产物分离装置,但由于苯胺是第二步反应的产物之一,苯胺量增加,将影响第二步反应DPU的转化率,DPU转化率下降约7%,第二步反应产物中存在较多的DPU固体,易引起出料堵塞,导致釜液位的波动,连续操作很困难。反应物料在反应不同阶段的物性(特别是流动物性)有较大差别,如第二步反应,反应前期随着甲醇的加入,因DPU在甲醇中的溶解度很低,DPU大量析出,流动状态变差,连续反应状态下,很容易发生堵塞。制备MPC的间歇反应工艺条件则不需要考察物料的流动状态,间歇反应改为连续反应,并将第一、二步反应串联后,工艺流程和装置需要重新设计。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种制备MPC的连续反应工艺和装置,在原有的常规间歇反应装置的基础上,通过优化工艺条件和装置设计,简化工艺流程。第一步反应产物不经分离苯胺,直接用泵送入第二步反应的反应器中,省去第一步产物分离装置和第二步反应原料配制装置,降低第二步反应进料泵的选型难度和投资,同时不影响MPC的收率,提高装置利用效率。装置不易发生堵塞,操作控制简单,苯胺物料损失少,实现MPC的连续生产。

[0005] 本发明所述的制备苯氨基甲酸酯的连续反应工艺为,采用二步四釜串联工艺流程,第一步反应由常压反应釜A和常压反应釜B两釜串联,第二步反应由高压反应釜A和高压反应釜B两釜串联,第一步反应的产物氨气由氨气吸收罐吸收,两步反应所需要的压力由氮气管线中的氮气提供和调节,原料苯胺和尿素按摩尔比(8-10):1加入尿素溶解釜A或尿素溶解釜B,最适宜摩尔比为(8.5-9.0):1,尿素溶解釜A和尿素溶解釜B温度控制

在 110–140℃, 采用两釜间歇配料, 连续供料的方式, 溶解后的物料经进料泵 A 进入常压反应釜 A, 常压反应釜 A 反应温度 140–190℃, 常压反应釜 B 反应温度 155–200℃, 反应物料总停留时间 3–6 小时, 反应压力 0.1–0.2MPa, 最适宜为 0.11–0.15MPa, 反应产物经进料泵 B 进入高压反应釜 A, 原料甲醇和催化剂经甲醇加入管线加入高压反应釜 A, 甲醇进料质量流量控制在进料泵 B 质量流量的 0.5–0.7 倍, 高压反应釜 A 反应温度 160–180℃, 高压反应釜 B 反应温度 170–190℃, 反应物料总停留时间 6.5–9 小时, 反应压力 1.0–2.0MPa, 冷却套管 A 和冷却套管 B 的冷却水入口温度控制在 50–55℃ 之间, 以防止副产物在压力平衡管 A 和压力平衡管 B 内壁冷凝析出而引起堵塞, 反应产物经液位控制器、电磁阀在换热器内换热, 产物温度控制在 45–50℃ 后流出连续反应装置。

[0006] 催化剂为氧化锌或氢氧化锂, 加入量为甲醇质量 3%。

[0007] 本发明所述的制备苯氨基甲酸酯连续反应的装置包括有尿素溶解釜 A, 尿素溶解釜 B, 进料泵 A, 进料泵 B, 常压反应釜 A, 常压反应釜 B, 回流冷凝器 A, 回流冷凝器 B, 氨气吸收罐, 高压反应釜 A, 高压反应釜 B, 冷却套管 A, 冷却套管 B, 压力缓冲罐, 液位控制罐, 电磁阀, 换热器和管线;

[0008] 尿素溶解釜 A 和尿素溶解釜 B 顶部分别连接有苯胺加入管线, 并设有尿素加入口, 底部并联后通过进料泵 A 与常压反应釜 A 底部连接; 常压反应釜 A 的物料溢流出口与常压反应釜 B 的物料入口连接, 常压反应釜 A、常压反应釜 B 分别与氮气管线连接, 并分别通过回流冷凝器 A、回流冷凝器 B 与氨气吸收罐连接; 常压反应釜 B 底部通过进料泵 B 与高压反应釜 A 连接, 高压反应釜 A 底部出料口与高压反应釜 B 底部进料口经管线连接, 高压反应釜 A 顶部与甲醇加入管线连接, 高压反应釜 A 和高压反应釜 B 顶部分别连接冷却套管 A 和冷却套管 B, 通过压力平衡管 A 和压力平衡管 B 与氮气管线和压力缓冲罐连接; 液位控制罐与高压反应釜 B 的产物溢流出口连接, 并通过电磁阀与换热器连接。

[0009] 常压反应釜 A、常压反应釜 B、高压反应釜 A 和高压反应釜 B 带有搅拌器; 压力缓冲罐上带有稳压阀; 氮气管线通过氮气减压阀与高压氮气管线连接。

[0010] 由于在常压反应釜 A 中反应剧烈放热, 反应釜内上部空间存在较强的上升气流, 雾沫夹带较严重。常压反应釜 A 顶部的第一回流冷凝器中装有填料, 填料为陶瓷、玻璃或不锈钢材质, 主要用来减少雾沫夹带, 减少苯胺的损失。

[0011] 在高压反应釜 A 中, 来自第一步反应单元的苯胺和二苯基脲混合液在遇到甲醇后, 由于二苯基脲在甲醇中的溶解度很低, 将导致二苯基脲大量析出, 容易发生堵塞。高压反应釜 A 的搅拌器选用斜叶开启式涡轮搅拌器, 使生成的二苯基脲固体颗粒有效地悬浮起来, 避免二苯基脲在高压反应釜 A 底部出料口处的沉积而引起的出料堵塞。桨叶数量 3–8, 桨叶倾斜角为 30–45 度, 搅拌器直径为釜内径的 30–50%, 桨叶下缘离釜底的高度为釜内径的 10–20%。

[0012] 本发明与现有技术相比具有如下优点: 第一步反应产物不经分离苯胺, 直接泵送入第二步反应的反应器中, 省去了第一步产物分离装置和第二步反应原料配制装置, 第二步反应进料泵的选型难度和投资大为降低, 提高了装置利用效率, 实现了苯氨基甲酸酯的连续生产。苯氨基甲酸酯收率高, 选择性好, 过量的苯胺和甲醇循环使用, 苯胺物料损失较常规方法减少 10%, 装置不易发生堵塞, 操作控制简单。并且通过该装置合成的苯氨基甲酸酯的收率在 84% 以上, 与常规间歇方法的苯氨基甲酸酯收率相当。

附图说明

[0013] 图 1 制备苯氨基甲酸酯的设备示意图。

[0014] 图中：

[0015] 1 尿素溶解釜 A, 2 尿素溶解釜 B, 3 尿素加入口, 4 苯胺加入管线, 5 高压氮气管线, 6 氮气减压阀, 7 进料泵 A, 8 常压反应釜 A, 9 常压反应釜 B, 10 进料泵 B, 11 回流冷凝器 A, 12 回流冷凝器 B, 13 氨气吸收罐, 14 甲醇加入管线, 15 高压反应釜 A, 16 高压反应釜 B, 17 冷却套管 A, 18 冷却套管 B, 19 压力平衡管 A, 20 压力平衡管 B, 21 压力缓冲罐, 22 液位控制罐, 23 电磁阀, 24 换热器, 25 物料溢流出口, 26 物料入口, 27 管线, 28 产物溢流出口, 29 产物入口, 30 氮气管线。

具体实施方式

[0016] 结合申请附图和实施例, 进一步说明本发明。

[0017] 本发明所述的制备苯氨基甲酸酯连续反应的装置包括有尿素溶解釜 A1, 尿素溶解釜 B2, 进料泵 A7, 进料泵 B10, 常压反应釜 A8, 常压反应釜 B9, 回流冷凝器 A11, 回流冷凝器 B12, 氨气吸收罐 13, 高压反应釜 A15, 高压反应釜 B16, 冷却套管 A17, 冷却套管 B18, 压力缓冲罐 21, 液位控制罐 22, 电磁阀 23, 换热器 24 和管线；

[0018] 尿素溶解釜 A1 和尿素溶解釜 B2 顶部分别连接有苯胺加入管线 4, 并设有尿素加入口 3, 底部并联后通过进料泵 A7 与常压反应釜 A8 底部连接；常压反应釜 A8 的物料溢流出口 25 与常压反应釜 B9 的物料入口 26 连接, 常压反应釜 A、常压反应釜 B 分别与氮气管线 30 连接, 并分别通过回流冷凝器 A11、回流冷凝器 B12 与氨气吸收罐 13 连接；常压反应釜 B9 底部通过进料泵 B10 与高压反应釜 A15 连接, 高压反应釜 A15 底部出料口与高压反应釜 B 底部进料口经管线 27 连接, 高压反应釜 A15 顶部与甲醇加入管线 14 连接, 高压反应釜 A15 和高压反应釜 B16 顶部分别连接冷却套管 A17 和冷却套管 B18, 通过压力平衡管 A19 和压力平衡管 B20 与氮气管线 30 和压力缓冲罐 21 连接；液位控制罐 22 与高压反应釜 B16 的产物溢流出口 28 连接, 并通过电磁阀 23 与换热器 24 连接。

[0019] 常压反应釜 A、常压反应釜 B、高压反应釜 A 和高压反应釜 B 带有搅拌器；压力缓冲罐上带有稳压阀；氮气管线 30 通过氮气减压阀 6 与高压氮气管线 5 连接。

[0020] 各反应器之间的连接管线均加电伴热并保温, 设置有测温点。常压反应釜的容积均为 5 升, 不锈钢材质, 夹套油浴电加热, 加热功率 3KW, 带电磁搅拌。尿素溶解釜的容积均为 20 升, 不锈钢材质, 夹套油浴电加热, 加热功率 5KW, 带电磁搅拌。进料泵为齿轮泵, 流量 0 ~ 5L/h, 泵头带电伴热。回流冷凝器外形尺寸 70X800mm, 氨气吸收罐 13 为体积 100 升的聚氯乙烯罐。高压反应釜容积均为 10 升, 不锈钢材质, 油浴电加热, 加热功率 6KW, 带电磁搅拌, 搅拌功率 500W。压力缓冲罐容积为 2 升并带有稳压阀。

[0021] 常压反应釜 A8 顶部的回流冷凝器 A11 中装有不锈钢材质的 θ 环填料, 大小 3X3mm。第二回流冷凝器 12 中未装填料。

[0022] 高压反应釜 A15 的搅拌器选用六叶斜叶开启式涡轮搅拌器, 桨叶倾斜角为 30 度, 搅拌器直径为釜内径的 42%, 桨叶下缘离釜底的高度为釜内径的 17%。

[0023] 实施例 1：

[0024] 在如上所述的制备苯氨基甲酸酯的连续反应装置上,原料苯胺和尿素按摩尔比 8.5 : 1 加入尿素溶解釜 A1 或尿素溶解釜 B2,尿素溶解釜温度控制在 130-135℃,采用两釜间歇配料,连续供料的方式,溶解后的物料经进料泵 A7 进入常压反应釜 A8,常压反应釜 A8 反应温度 170℃,常压反应釜 B9 反应温度 175℃,进料泵 A7 流量为 2.5kg/h,进料泵 B10 流量为 2.4kg/h 保证第一步反应物料总停留时间 4 小时,第一步反应的反应压力由高压氮气管线 5 经氮气减压阀 6 减压后由调节阀精确调整至 0.12MPa,第一步反应产物经进料泵 B10 进入高压反应釜 A15,原料甲醇和催化剂经甲醇加入管线 14 加入高压反应釜 A15,甲醇进料质量流量控制在进料泵 B 质量流量的 0.55 倍,催化剂为氧化锌,加入量为甲醇质量的 3%,高压反应釜 A15 反应温度 170℃,高压反应釜 B16 反应温度 180℃,第二步反应物料总停留时间 7 小时,反应压力 1.2MPa,由氮气管线 30 中的氮气提供,冷却套管 A17、冷却套管 B18 的冷却水入口温度控制在 50-52℃,第二步反应产物经液位控制器 22、电磁阀 23 在换热器 24 换热,产物温度控制在 45-50℃后流出连续反应装置,MPC 产率 85.4%。

[0025] 实施例 2 :

[0026] 同实施例 1 的连续反应装置,原料苯胺和尿素按摩尔比 9 : 1 加入尿素溶解釜 A1 或尿素溶解釜 B2,温度控制在 135-140℃,采用两釜间歇配料,连续供料的方式,溶解后的物料经进料泵 A7 进入常压反应釜 A8,常压反应釜 A8 反应温度 180℃,常压反应釜 B9 反应温度 190℃,进料泵 A7 流量为 2.0kg/h,进料泵 B10 流量为 1.9kg/h 保证第一步反应物料总停留时间 5 小时,第一步反应的反应压力由高压氮气管线 5 经氮气减压阀 6 减压后由调节阀精确调整至 0.18MPa,第一步反应产物经进料泵 B10 进入高压反应釜 A15,原料甲醇和催化剂经甲醇加入管线 14 加入高压反应釜 A15,甲醇进料质量流量控制在进料泵 B10 质量流量的 0.60 倍,催化剂为氢氧化锂,加入量为甲醇质量的 3%,高压反应釜 A15 反应温度 160℃,高压反应釜 B16 反应温度 175℃,第二步反应物料总停留时间 8 小时,反应压力 1.6MPa,由氮气管线 30 中的氮气提供,冷却套管 A17、冷却套管 B18 的冷却水入口温度控制在 50-52℃,第二步反应产物经液位控制器 22、电磁阀 23 在换热器 24 换热,产物温度控制在 45-50℃后流出连续反应装置,MPC 产率 84.2%。

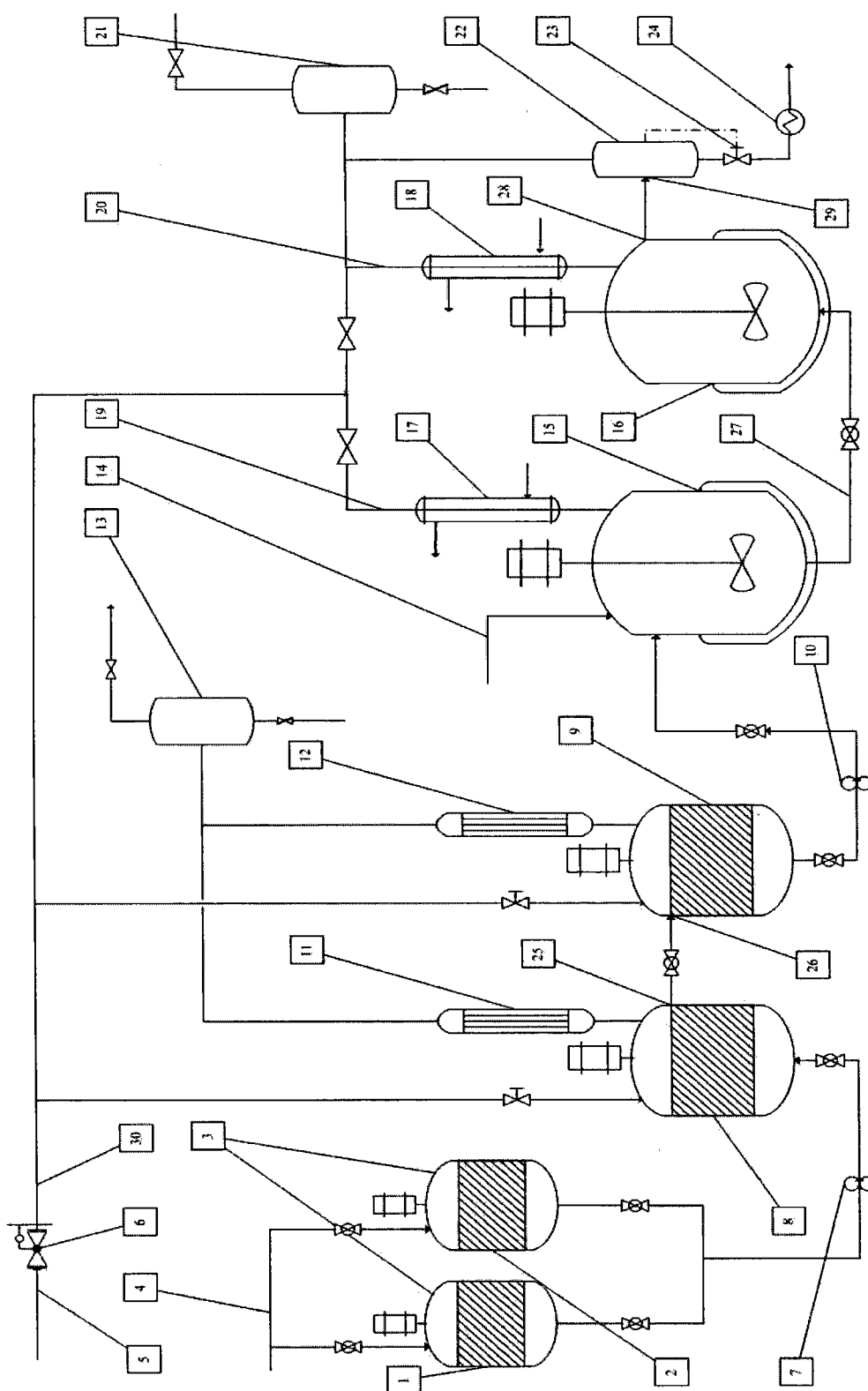


图 1