

發明專利說明書

200738590

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96102920

※ 申請日期：96.1.26

※IPC 分類：

C07C 209/60 (2006.01)

C07C 209/82 (2006.01)

C07C 211/27 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造二苯甲烷系列之二-及多元胺的方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF DI - AND POLYAMINES OF
THE DIPHENYLMETHANE SERIES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

拜耳材料科學股份有限公司

BAYER MATERIALSCIENCE AG

☐ 指定

為應受送達人

代表人：(中文/英文)(簽章)

1. 潘尼爾博士/ DR. PERCHENEK, NILS

2. 柯麥克博士/ DR. KLIMIUK-JAPADITA, MEIKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51368 號

51368 LEVERKUSEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/ GERMANY

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 凱霍夫/KEGGENHOFF, BERTHOLD

2. 艾德生/ADAMSON, RICHARD

3. 烏多夫/UCHDORF, RUDOLF

4. 保利茲/POHL, FRITZ

國 籍：(中文/英文)

1.-4.均為德國/GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2006 年 1 月 28 日；10 2006 004 041.4

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

國 籍：(中文/英文)

1.-4.均為德國/GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2006 年 1 月 28 日；10 2006 004 041.4

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種生產二苯基甲烷系列的二胺和多胺的混合物的方法，該混合物含有小於 1000ppm 的水和小於 200ppm 的苯胺，該方法包括苯胺與甲醛在酸催化劑存在下反應，然後分離酸催化劑，隨後在包括閃蒸的至少兩階段蒸餾中蒸餾分離水和苯胺，然後冷卻。

【先前技術】

通過苯胺與甲醛在酸催化劑存在下反應來生產主要組分為二胺基二苯基甲烷(二胺)的二苯基甲烷系列的二胺和多胺的混合物(MDA)的方法通常是已知的。所述二胺和多胺的混合物主要廣泛用於生產相對應的二異氰酸酯和多異氰酸酯的混合物。US-A-5286760、EP-A-451442 和 WO-A-99/40059 中揭示了連續方法或部分非連續方法的例子。實際上在上述文獻中提及了在酸反應混合物之中和、相分離和視情況用水洗滌後，通常在真空下蒸餾除去附著的水和過量的苯胺。但是，這些文獻中沒有給出任何關於水和苯胺的含量對二胺和多胺進一步用於生產相對應的二異氰酸酯和多異氰酸酯的重要性的說明。而且，在上述文獻中，沒有描述實現這些水和苯胺低含量的方法。而且，文獻中沒有說明如何使分離苯胺和水的蒸餾二胺和多胺的操作在能量利用上最優化。另一個問題是經分離的苯胺回到反應中，依據 EP-A-0283757，應該盡可能地避免 MDA 回到與甲醛的反應中。

【發明內容】

目前已經發現，二胺和多胺中水和苯胺的含量較低(水含量小於 1000ppm，苯胺含量小於 200ppm)是生產副產物含量較低的相對應二異氰酸酯和多異氰酸酯的重要條件。因為二胺和多胺中水和苯胺的含量較高會導致生產異氰酸酯的方法發生次要反應，例如，鐵和低沸點異氰酸酯的含量升高會導致形成含氯雜質。而且，還發現可以通過特別調整蒸餾步驟的順序以及較佳使用得到的含有小於 1000ppm 水和小於 200ppm 苯胺的二胺和多胺的熱量可得到非常低的水和苯胺含量。因此，作為餾出物回收的苯胺在進行水分離後，較佳含有小於 0.5 重量%的二胺和多胺。另外，也可以視情況使用外部熱量，較佳的是絕對壓力等於或小於 6 巴的蒸汽，因此使用低的初級能量實現穩定的程序控制。還發現，二胺和多胺在高溫(特別是高於 150°C)下儲存時再次分解出苯胺，以至於在蒸餾後冷卻產物對於保證質量來說是非常重要的。

【實施方式】

現在將為了說明而非限制的目的描述本發明。除非在操作實施例中或另有指示，說明書中所有表示數量、百分數等的數字都應理解為在所有情況中用詞“約”修飾。

本發明提供一種可以低能量消耗運行的簡單方法，該方法用於生產二苯基甲烷系列的二胺和多胺，從而通過隨後的光氣化反應生產相對應的二異氰酸酯和多異氰酸酯，而形成

的副產物減少。

本發明提供一種生產二苯基甲烷系列的二胺和多胺的方法，該方法包括以下步驟：

- a) 苯胺和甲醛在酸催化劑存在下反應，形成含有二胺和多胺的反應混合物；
- b) 中和含有二胺和多胺的反應混合物；
- c) 將經過中和的含有二胺和多胺的反應混合物分離為含有二胺和多胺的有機相和水相；
- d) 從含有二胺和多胺的有機相中蒸餾分離水和苯胺，其中：
 - d1) 步驟 d)中的蒸餾包括至少一個預蒸發階段和至少一個蒸餾階段，
 - d2) 在預蒸發階段中，藉由閃蒸從含有二胺和多胺的有機相中分離出一部分苯胺和水，和
 - d3) 在隨後的蒸餾階段，分離出餘下的苯胺和水，得到以二胺和多胺的重量為基準計，含有小於 1000ppm 水和小於 200ppm 苯胺的二胺和多胺；
- e) 隨後使含有小於 1000ppm 水和小於 200ppm 苯胺的二胺和多胺冷卻。

在步驟 e)中，含有小於 1000ppm 水和小於 200ppm 苯胺的二胺和多胺的冷卻較佳藉由與在步驟 c)中得到的含有二胺和多胺的有機相在步驟 d)中蒸餾之前或蒸餾期間、特別較佳在預蒸發階段(步驟 d2))中閃蒸之前或閃蒸期間進行熱交換來實現。

以混合物中的苯胺重量或苯胺含量為基準計，在步驟 d3) 中作為餾出物得到的二胺和水的混合物較佳含有小於 0.5 重量%的二胺和多胺。較佳從該苯胺和水的混合物中分離出苯胺，從而得到含有小於 0.5 重量%二胺和多胺的苯胺。

5 含有小於 1000ppm 水和小於 200ppm 苯胺的二胺和多胺的冷卻較佳基本上在離開步驟 d) 的蒸餾後即在步驟 e) 中進行。含有小於 1000ppm 水和小於 200ppm 苯胺的二胺和多胺在離開蒸餾操作(步驟 d)) 後，在等於或大於 180°C 的溫度停留的時間較佳小於 30 分鐘，更較佳小於 10 分鐘。

10 本發明還提供一種生產二苯基甲烷系列的二異氰酸酯和多異氰酸酯的方法，其中，依據本發明方法生產二胺和多胺，再與光氣反應，生成相對應的二異氰酸酯和多異氰酸酯。這種光氯化反應可根據現有技術中已知的方法(例如，DE-A-844896 或 DE-A-19817691)來進行。

15 在步驟 a) 中，可根據現有技術中已知的方法進行苯胺與甲醛的酸催化縮合。較佳摩爾比為 1.7:1 至 20:1、更較佳為 1.7:1 至 5:1 的苯胺和甲醛水溶液在酸催化劑存在下進行縮合，較佳使用如鹽酸之類的無機強酸，1 摩爾苯胺使用 0.001 至 0.9、較佳 0.08 至 0.5 摩爾無機酸。如同本領域技術人員已知的，還可以使用文獻中描述的固體酸催化劑。因此，可以將甲醛引入到苯胺和酸催化劑的混合物中，通過分段加熱使反應溶液反應。或者，苯胺和甲醛也可以首先進行預反應，並與酸催化劑或另一部分苯胺和酸催化劑的混合物混合，然後通過分段加熱使反應溶液反應。該反應可以根據文

20

獻中描述的若干方法中的一種連續或非連續地進行。

在步驟 b) 中，任選地加入水和/或苯胺，對含有二胺和多胺的反應混合物進行中和。較佳用氫氧化鈉溶液進行中和。

5 將經過中和的含有二胺和多胺的反應混合物在步驟 c) 中分離為含有二胺和多胺的有機相和水相。可通過加入苯胺和/或水來支持該操作。如果藉由加入苯胺和/或水來支持相分離，則它們的加入較佳在劇烈攪拌下、在中和步驟中進行。該混合操作可以在靜態混合器的混合區、攪拌槽或攪拌槽系列、或混合區與攪拌槽的組合中進行。較佳將藉由加入苯胺和/或水稀釋的經過中和的反應混合物加到根據其構造和/或內部結構特別適用於將所述混合物分離為含有 MDA 的有機相和水相的設備中。較佳使用具有支持兩相聚結 (coalescence) 的板元件作為內部結構的 Florentine 燒瓶。

15 任選地，隨後可用水洗滌有機相，進一步分離水相，以除去含有的殘餘的鹽 (DE-A-2549890)。

20 在步驟 d) 中，藉由蒸餾從步驟 c) 中得到的含有二胺和多胺的有機相中分離出水和苯胺。以混合物的重量為基準計，步驟 c) 中得到的有機相較佳具有以下組成：5-15 重量% 的水；根據所用苯胺和甲醛的比例，較佳 5-90 重量%、更較佳 5-40 重量% 的苯胺；和較佳 5-90 重量%、更較佳 50-90 重量% 的二胺和多胺。在離開步驟 c) 的相分離後，含有二胺和多胺的有機相的溫度較佳為 80-150°C。

依據本發明的方法的特點如下：

- d1) 步驟 d)的蒸餾包括至少一個預蒸發階段和隨後的至少一個蒸餾階段，
- d2) 在預蒸發階段中，藉由閃蒸從含有二胺和多胺的有機相中分離出一部分苯胺和水，和
- 5 d3) 在隨後的蒸餾階段中，分離出剩餘的苯胺和水，這樣得到以二胺和多胺的重量為基準計，含有小於 1000ppm 水和小於 200ppm 苯胺的二胺和多胺。在該蒸餾階段中，以二胺和多胺的重量為基準計，較佳得到水含量小於 500ppm、特別較佳小於 300ppm 的二胺和多胺。在該蒸餾階段中，以二胺和多胺的重量為基準計，較佳得到苯胺含量小於 50ppm、特別較佳小於 20ppm 的二胺和多胺。因此，盡可能地減少二胺和多胺中水和苯胺的含量是有利的。

在步驟 e)中，使含有小於 1000ppm 水和小於 200ppm 苯胺的二胺和多胺冷卻。較佳藉由與在步驟 d)中進行蒸餾之前或期間、較佳在閃蒸或者進行步驟 d2)之前或期間的含有二胺和多胺的有機相進行熱交換來進行該冷卻操作。然而，冷卻也可以通過冷卻介質來進行。

以下結合附圖更詳細地解釋依據本發明的方法中的步驟 d)的蒸餾。

圖 1 顯示了單階段蒸餾的流程圖，其中依據本發明的方法中的步驟 d)不能進行。將步驟 c)中得到的含有二胺和多胺的有機相的流 4 輸送到帶有底部再沸器 2 和冷凝器 3 的蒸餾塔 1 的頂部。蒸餾塔 1 在頂部壓力為 2-100 毫巴、較佳為 5-50

毫巴，底部溫度為 200-300°C、較佳為 220-270°C，蒸汽溫度為 20-200°C、較佳為 50-150°C 的條件下運行。該蒸餾塔最好具有 2-20、較佳 3-10 個理論分離階段，這些分離級是由現有技術中已知的內部構造如分離塔板或填充物較佳通過有序裝填形成的。任何傳熱設備如迴圈蒸發器、降膜蒸發器或管束可用作底部蒸發器 2。它們根據要實現的底部溫度通過熱蒸汽或其他傳熱介質來運行。將產物流 5(二胺和多胺)從所述底部或蒸發器 2 取出，並有利地被冷卻到較佳 80-180°C、更較佳 90-150°C、最較佳 100-120°C 的溫度。使分離出的水-苯胺混合物 6 在頂部冷凝器 3 中冷凝。根據冷凝溫度，已知的冷凝器如空氣冷凝器、水冷卻或鹽水冷卻的熱交換器、任選地甚至若干冷凝器串聯在一起，可用作頂部冷凝器。通過選擇壓力得到所需的冷凝溫度。使冷凝物 7 由冷凝器 3 回到過程步驟中，藉由例如真空系統排出作為廢氣的殘餘氣體 8。

該系統的優點是簡單。但是，缺點是底部溫度高，這會導致多胺分解，和/或所需的壓力低，這會導致需要較大的蒸餾塔和耗用較多的冷凝介質。另一個缺點是高溫需要消耗大量熱量。

在其中依據本發明方法的步驟 d) 不能進行的單階段蒸餾的另一個實施方式中，採用蒸汽進料來運行蒸餾。該實施方式示於圖 2a 和 2b 中。在圖 2a 和 2b 中，將步驟 c) 中得到的含有二胺和多胺的有機相的流 14 或 24 輸送到蒸餾塔 11、21 的頂部，蒸汽從底部引入蒸餾塔中(蒸汽蒸餾)。蒸餾塔

較佳在絕對壓力為 20-1000 毫巴、較佳為 50-200 毫巴，底部溫度為 120-300°C、更較佳為 180-260°C，蒸汽溫度為 60-200°C、更較佳為 80-150°C 的條件下運行。蒸餾塔 11、21 較佳具有 2-20、更較佳 3-10 個理論分離級，這些分離級是由現有技術中已知的內部構造如分離塔板或填充物較佳通過有序裝填形成的。在蒸餾塔 11、21 的底部，蒸汽作為溫度較佳為 80-350°C、更較佳為 100-250°C 的流 19、29 加入。在一個較佳的實施方式中，蒸餾塔 11 具有額外的底部蒸發器 12。在此情況中，每噸二胺和多胺需要的蒸汽量為 10-200 千克，較佳為 20-100 千克。任何傳熱設備如迴圈蒸發器、降膜蒸發器或管束可用作底部蒸發器 12。它們根據要實現的底部溫度通過熱蒸汽或其他傳熱介質來運行。

蒸餾塔也可以在沒有額外的底物蒸發器 12 的情況下運行，然而這樣每噸二胺和多胺產物則需要溫度為 280-350°C 的蒸汽 1-10 噸。

將底部產物(二胺和多胺)作為流 15、25 從所述蒸餾塔的底部移出，有利地冷卻到 80-180°C、較佳 90-150°C、特別較佳 100-120°C 的溫度。使分離出的水-苯胺混合物 16、26 在頂部冷凝器 13、23 中冷凝。除了使原料溶液中的水和苯胺冷凝外，還必須使加入的蒸汽 19、29 冷凝的常規冷凝器都可以用作頂部冷凝器。已知的冷凝器如空氣冷凝器、水冷卻或鹽水冷卻的熱交換器、任選地甚至若干冷凝器串聯在一起，也可用作頂部冷凝器。然而，通過選擇壓力得到所需的冷凝溫度。使冷凝物 17、27 由冷凝器 13、23 回到過程中，

通過例如真空系統排出作為廢氣的殘餘氣體 18、28。

在圖 2b 所示的第二實施方式的一個較佳變體中，蒸汽進料 29 和蒸發器 22 在蒸餾塔 21 中設置成使蒸餾塔的一些分離級 30 位於兩者之間。使液體通入到具有至少 1-5 個理論分離級的塔內部構造的上部分 31，通過蒸發器 22，從而使蒸汽和液體由此回到蒸餾塔中。此額外的蒸發器可以安裝在蒸餾塔中，例如迴圈蒸發器、降膜蒸發器或管束，或者作為外部蒸發器通過合適的蒸餾塔的液體取出口和蒸汽和液體的返回管線與蒸餾塔連接。

在離開蒸發器後，液體被引入到塔內部構造的下部分 30，蒸汽進料 29 從該部分 30 的下方引入。因此對應於 2-20、較佳 3-10 個理論塔板並且通過現有技術中已知的內部構造實現的蒸餾塔的分離級 31 被分為兩個床，其中上部床較佳具有全部分離級的 10-70%，但是至少具有一個分離級。

藉由圖 2a 和 2b 說明具體例相較於圖 1 所示的具體例的優點是底部溫度較低或者壓力可以較高，使得可以使用較小的塔，用空氣或水進行冷凝。但是，缺點是產生大量蒸汽冷凝物和水，高溫需耗用大量熱量，底部產物的含水量高。

為了進一步降低底部產物中的水含量，通過加熱和任選的惰性氣體汽提來對產物進行適當的再處理。

因此，依據本發明的方法在步驟 d) 中至少具有兩階段蒸餾步驟，包括閃蒸的預蒸發階段和隨後的蒸餾階段，其中流物的能量用於加熱或冷卻，這樣通常對於大型設備和/或對於步驟 c) 中得到的粗溶液中苯胺和水的含量較高的情況是

特別有利的。

因此，可以提供一個、兩個或多個預蒸發步驟，還視情況作為使用蒸汽的蒸餾階段。已經證實，利用離開蒸餾柱的底部產物(含有小於 1000ppm 水和小於 200ppm 苯胺的二胺和多胺)的熱量作為這種預蒸發階段的能量，同時底部產物(含有小於 1000ppm 水和小於 200ppm 苯胺的二胺和多胺)得到冷卻是非常有利的。通過調整這些預蒸發步驟，最重要的是使用低品質能量(廢熱和低溫)，可以明顯降低高品質能量(高溫所需的熱量)的使用，以得到依據本發明的產物。最後，依據本發明方法中含有的預蒸發階段可以相當程度地減輕對蒸餾塔的負擔，這樣只需要使用明顯較小的蒸餾塔，或者現有的塔可以實現以二胺和多胺為基準計明顯高的產量。

圖 3 顯示步驟 c)中得到的含有二胺和多胺的有機相的兩階段蒸餾的方法流程圖，包括引入額外的外部能量的預蒸發(閃蒸)階段，其中依據本發明的方法的步驟 d)可以進行。圖 3 顯示蒸餾塔 31，該蒸餾塔較佳按照圖 1、2a 或 2b 所示的帶有蒸發器和冷凝器的蒸餾塔中的一種進行設置。通過閃蒸進行的預蒸發在設備 32 中進行。使用含有二胺和多胺的有機相所帶的熱量進行通過閃蒸進行的預蒸發。蒸汽流 37 的蒸發與含有二胺和多胺的有機相流 34 的冷卻同時進行。然而，預蒸發較佳通過引入額外的外部能量 39 來運行。

預蒸發階段較佳包括熱交換器和氣液分離器，其中氣液分離也可以在隨後的蒸餾塔的頂部進行。在預蒸發階段中，水含量較佳為 40-99.9 重量%、更較佳為 85-99 重量%且苯

胺含量較佳為 2-90 重量%、更較佳為 10-80 重量%的含有二胺和多胺的有機相流 34 進行蒸發。可以通過引入廢熱例如溫度為 80-110°C 的熱水，或者較佳地，通過使用壓力較佳為 1.1 至 20 巴、更較佳為 1.2 至 6 巴且溫度較佳為 40 至 200°C、更較佳為 80 至 140°C 的加熱蒸汽在較佳為 20-2000 毫巴、更較佳為 50-200 毫巴的壓力下進行該操作。將進料流 34(含有二胺和多胺的有機相)加入到設備 32 中，進行閃蒸，該操作用熱載體(引入額外的外部能量的加熱載體)39 進行額外加熱。

將經過預蒸發的含有二胺和多胺的有機相的流 35 引入到蒸餾塔 31 中，以經過預蒸發的含有二胺和多胺的有機相的重量為基準計，該流 35 中的剩餘水含量為 0.01-9 重量%、較佳為 0.1-2 重量%，苯胺含量為 0.5-90 重量%、較佳為 1-35 重量%，該流 35 在蒸餾塔 31 中被分離為底部產物(含有小於 1000ppm 水和小於 200ppm 苯胺的二胺和多胺的流 36)和蒸汽流 38。階段 31 和 32 可以在不同或相同的壓力下運行。蒸汽流 37 和 38 可以單獨處理，或者也可以在相同的壓力下共同處理，通常通過冷凝來進行處理。

圖 4 顯示了在步驟 c)中得到的含有二胺和多胺的有機相的兩階段蒸餾的方法流程圖，包括引入來自蒸餾的廢熱的預蒸發(閃蒸)，其中依據本發明的方法的步驟 d)可以進行。因此，產生的產物流(含有小於 1000ppm 水和小於 200ppm 苯胺的二胺和多胺的流)帶有的熱量可以用作加熱進行閃蒸的能源，同時產物流得到冷卻。圖 4 顯示蒸餾塔 41，該蒸餾

塔較佳按照圖 1、2a 或 2b 所示的帶有蒸發器和冷凝器的蒸餾塔中的一種進行設置。

通過閃蒸進行的預蒸發可以在含有熱交換器和氣液分離器的設備 42 中進行。在預蒸發階段中，其中水含量較佳為 50-99.5 重量%、更較佳為 70-98.5 重量%且苯胺含量較佳為 2-90 重量%、更較佳為 5-70 重量%的步驟 c)中得到的含有二胺和多胺的有機相流 44 進行蒸發。預蒸發在溫度較佳為 50-180°C、更較佳為 60-120°C 和絕對壓力較佳為 20-2000 毫巴、更較佳為 50-200 毫巴的生產條件(product terms)下進行。將經過預蒸發的含有二胺和多胺的有機相的流 45 引入到蒸餾塔 41 中，以流 45 的重量為基準計，該流 45 中的剩餘水含量較佳為 0.03-7 重量%、更較佳為 0.1-3 重量%，苯胺含量較佳為 3-90 重量%、更較佳為 5-38 重量%，該流 35 在蒸餾塔 41 中被分離為底部產物(含有小於 1000ppm 水和小於 200ppm 苯胺的二胺和多胺的流 49)和蒸汽流 48。

將含有溫度較佳為 120-300°C、更較佳為 180-260°C 的產物的熱底部產物 49 作為加熱試劑引入到預蒸發階段的設備 42 的熱交換器中，在此處該產物流較佳被冷卻 20-200°C、更較佳為 60-160°C，並且作為溫度較佳為 80-180°C、更較佳為 90-150°C、最較佳為 100-120°C 的經冷卻的底部產物 46 排出。階段 41 和 42 可在不同或相同的壓力下運行。蒸汽流 47 和 48 可以單獨處理，或者在相同壓力下共同處理，通常通過冷凝來進行處理。

圖 5 顯示三階段蒸餾的方法流程圖，該蒸餾系統包括一個具有額外的外部能量輸入和具有來自蒸餾的廢熱輸入的兩階段閃蒸系統，其中依據本發明方法的步驟 d) 可以進行。

第一預蒸發階段 52 可以是只使用步驟 c) 中得到含有二胺和多胺的有機相流 54 所帶有的熱量的純閃蒸階段，但是如圖 5 所示，可以較佳通過輸入額外的外部能量來運行。外部能量可以是例如低壓蒸汽，或其他形式的較佳的低品質能量，諸如熱水。在第二預蒸發階段 53，從蒸餾塔 51 中得到的產物流(含有小於 1000ppm 水和小於 200ppm 苯胺的二胺和多胺的流 59)所帶有的熱量用作進一步對從第一預蒸發階段 52 得到的經過預蒸發的含有二胺和多胺的有機相的流 55 進行進一步閃蒸的能源。

圖 5 所示的蒸餾階段 51 較佳按照圖 1、2a 或 2b 所示的帶有蒸發器和冷凝器的蒸餾塔中的一種進行設置。然而，預蒸發階段 52 是較佳包括熱交換器和氣液分離器的預蒸發階段。在預蒸發階段 52 中，水含量較佳為 40-99.9% 重量%、更較佳為 85-99 重量% 且苯胺含量較佳為 2-90 重量%、更較佳為 10-80 重量% 的步驟 c) 中得到的含有二胺和多胺的有機相流 54 進行蒸發。將含有二胺和多胺的有機相的進料 54 引入預蒸發階段 52 中，該預蒸發階段可通過加熱介質流 61(較佳廢熱如 80-110°C 的熱水，或壓力為 1.1 至 20 巴、較佳為 1.2 至 6 巴的加熱蒸汽)，在溫度較佳為 40 至 160°C、更較佳為 80 至 105°C，絕對壓力較佳為 20-2000 毫巴、更較佳為 50 至 200 毫巴的生產條件下運行。圖 5 中沒有顯示加

熱介質的冷卻流的去除。

分別以流 55 的重量為基準計，將經過預蒸發的剩餘水含量較佳為 0.01-9 重量%、更較佳為 0.1-2 重量%，苯胺含量較佳為 0.5-90 重量%、更較佳為 5-35 重量%的含有二胺和多胺的有機相的流 55 加入到第二預蒸發階段 53 中，該階段 53 較佳包含熱交換器和氣液分離器。該階段可以在溫度較佳為 100-200°C、更較佳為 130-180°C，絕對壓力較佳為 20-2000 毫巴、更較佳為 50-200 毫巴的生產條件下進行。分別以流 60 的重量為基準計，將這樣得到的經過預蒸發的水含量較佳為 50-500ppm，苯胺含有較佳為 1-20 重量%、更較佳為 3-12 重量%的含有二胺和多胺的有機相的流 60 加入到蒸餾塔 51 中，在該蒸餾塔 51 中分離為底部產物(含有小於 1000ppm 水和小於 200ppm 苯胺的二胺和多胺的流 59)和蒸汽流 58。可以將生產條件較佳為 120-300°C、更較佳為 180-260°C 的底部產物的熱流 59 作為加熱試劑加入到第二預蒸發階段 53 的熱交換器中，在此處該產物流被冷卻 20-180°C，且作為溫度較佳為 80-180°C、更較佳為 90-150°C、最較佳為 100-120°C 的經冷卻的底部產物 56(二胺和多胺)排放。階段 51、52 和 53 可在不同或相同的壓力下運行。蒸汽流 82、57 和 58 可以單獨處理，或者在相同壓力下共同處理，通常通過冷凝來進行處理。

圖 6 顯示了三階段蒸餾的方法流程圖，該蒸餾系統包括具有來自蒸餾的廢熱輸入和具有額外的外部能量輸入的閃蒸系統，其中依據本發明方法的階段 d) 可以進行。

第一預蒸發階段 62 是純閃蒸階段，該階段通過熱交換利用蒸餾塔 73 的蒸餾中得到的底部產物(含有小於 1000ppm 水和小於 200ppm 苯胺的二胺和多胺的流 69)所帶有的熱量來運行。在第二預蒸發階段 63，外部能量用作進一步閃蒸的能源。外部能量可以是例如低壓蒸汽或其他形式的較佳低品質能量如熱水。

圖 6 所示的蒸餾階段 73 較佳按照圖 1、2a 或 2b 所示的包含蒸發器和冷凝器的蒸餾塔中的一種進行設置。然而，預蒸發階段 62 是較佳包括熱交換器和氣液分離器的預蒸發階段。在預蒸發階段 62 中，水含量較佳為 60-99% 重量%、苯胺含量最多為 80 重量%的步驟 c)中得到的含有二胺和多胺的有機相流 64 進行蒸發。該操作可以在溫度較佳為 40-180℃、更較佳為 50-110℃，絕對壓力較佳為 20-2000 毫巴、更較佳為 50-200 毫巴的生產條件下進行。將含有二胺和多胺的有機相的進料 64 引入到預蒸發階段 62 中，在此進行預蒸發，將這樣得到的水含量較佳為 0.5-9 重量%、更較佳為 0.1-2 重量%，苯胺含量較佳為 2-80 重量%、更較佳為 10-35 重量%的經過預蒸發的含有二胺和多胺的有機相的流 65 引入到第二預蒸發階段 63 中，上述重量百分數分別以流 65 的重量為基準計。第二預蒸發階段 63 較佳包括熱交換器和氣液分離器。該階段 63 較佳通過加熱介質流 71(較佳為廢水如 80-110℃ 的熱水，或壓力為 1.1-20 巴、較佳為 1.2-6 巴的加熱蒸汽)，在溫度較佳為 100 至 200℃、更較佳為 130 至 180℃，絕對壓力較佳為 20-2000 毫巴、更較佳為 50 至 200 毫

巴的生產條件下運行。圖 6 中沒有顯示加熱介質的冷卻流的去除。

分別以流 70 的重量為基準計，將經過預蒸發的水含量較佳小於 1 重量％、更較佳為 100-800ppm，苯胺含量較佳為 1-50 重量％、更較佳為 4-20 重量％的含有二胺和多胺的有機相的流 70 加入到蒸餾塔 73 中，在此分離為底部產物(含有小於 1000ppm 水和小於 200ppm 苯胺的二胺和多胺的流 69)和蒸汽流 68。可以將溫度較佳為 120-300℃、更較佳為 180-260℃ 的底部產物 69 作為加熱介質加入到第一預蒸發階段 62 的熱交換器中，在此處該產物流被冷卻 20-180℃，且作為溫度較佳為 80-180℃、更較佳為 90-150℃、最較佳為 100-120℃ 的經冷卻的底部產物 66 排出。階段 62、63 和 73 可在不同或相同的壓力下運行。蒸汽流 72、67 和 68 可以單獨處理，或者在相同壓力下共同處理，通常通過冷凝來進行處理。

在依據本發明方法的步驟 d)在其中可以進行的上述實施方式中，可以在改變能量輸入水平的情況下得到作為底部產物的水含量低於 1000ppm、較佳低於 500ppm、更較佳低於 300ppm，苯胺含量低於 200ppm、較佳低於 50ppm、更較佳低於 20ppm 的二苯基甲烷系列的二胺和多胺的混合物，上述含量以二胺和多胺的混合物的重量為基準計。

通過以下非限制性實施例進一步說明本發明。

實施例

實施例 1生產含有二胺和多胺的有機相(步驟 a)至 c))

在 25°C 和劇烈攪拌下，將 2600 克苯胺與 1000 克福馬林
(30% 的甲醛水溶液)在攪拌罐中混合，在其中將混合物加熱
到 60°C。停止攪拌，移出分離出的水相。在重新攪拌下，
加入 680 克 30 重量%的鹽酸水溶液，並冷卻，其中溫度保
持在 45°C。在該溫度再攪拌 15 分鐘後，用加熱替代冷卻，
在 120 分鐘內、在 5 巴的壓力下將混合物均勻地加熱到 140
°C，並在該溫度保持 15 分鐘。

使混合物冷卻到 100°C，降到到常壓，在攪拌下加入 540
克 50 重量%的氫氧化鈉水溶液進行中和。在停止攪拌後，
使各相靜置，沉降，虹吸除去下層的鹽水相。在 100°C，將
有機相與 300 克水混合，使各相再次靜置分層，分離除去漂
浮在上部的水相。得到 3005 克 100°C 的含有二胺和多胺的
有機相，其組成如下：

1160 克 = 39 重量%的二胺基二苯基甲烷(雙核 MDA，二胺
異構體混合物)

600 克 = 20 重量%的多胺(三核和高核 MDA)

935 克 = 31 重量%苯胺

310 克 = 10 重量%水

比較例 2(非依據本發明)

處理含有二胺和多胺的有機相(不進行預蒸發)

使用依據圖 2b 的設備，該設備由以下元件構成：直徑為 80 毫米的蒸餾塔 21，高度為 1659 毫米的具有 MELLAPARK 250X 結構化填充物的上部床(4 個理論分離級)，位於該床下方 5 的 用 30 巴蒸汽加熱的降膜蒸發器，和高度為 1659 毫米的具有 MELLAPAK 250X 結構化填充物的下部床(4 個理論分離級)。該蒸餾塔在 60 毫巴的壓力下運行。將實施例 1 中得到的含有二胺和多胺的有機相以 400 克/分鐘的流量輸送到 10 蒸餾塔中，並在蒸發器中加熱到 220°C，在其中水和苯胺被蒸餾除去。溫度為 230°C 的蒸汽以 12 克/分鐘的流量從下部床的下方進入。蒸汽在用水冷卻的冷凝器上冷凝。離開蒸餾塔的溫度為 205°C 的底部產物通過水冷卻被冷卻到 100°C，水含量為 285ppm，苯胺含量為 12ppm。每千克產物(二胺和多胺)消耗的壓力為 30 巴的加熱蒸汽為 490 克。 15

實施例 3(依據本發明)

處理含有二胺和多胺的有機相(進行預蒸發)

使用如圖 5 所示的設備，該設備由以下元件構成：第一 20 預蒸發階段 52，其含有用 1.5 巴蒸汽(廢熱，例如由於 30 巴蒸汽冷凝物釋放壓力產生的熱量)加熱的熱交換器和氣液分離器；第二預蒸發階段 53，其含有用從蒸餾塔 51 中排放出來的熱產物進行加熱的熱交換器，和氣液分離器；直徑為 80 毫米的蒸餾塔 51，高度為 1659 毫米的具有 MELLAPAK

250X 結構化填充物的上部床(4 個理論分離級)，位於該床下方的用 30 巴蒸汽加熱的降膜蒸發器，和高度為 1659 毫米的具有 MELLAPAK 250X 結構化填充物的下部床(4 個理論分離級)。第一預蒸發階段 52 在 80 毫巴的絕對壓力下運行，
5 第二預蒸發階段 53 在 70 毫巴的絕對壓力下運行，蒸餾塔 51 在 60 毫巴的絕對壓力下運行。將實施例 1 中得到的含有二胺和多胺的有機相以 1600 克/分鐘的流量引入到第一預蒸發階段 52 中，該階段中溫度設定為 97°C。來自該階段的分離器的底部產物流入到第二預蒸發階段 53 中，在該階段 53
10 中溫度設定為 141°C。將來自該階段分離器的底部產物輸送到蒸餾塔 51 中，並且在蒸發器中加熱到 220°C，在此過程中蒸餾除去剩餘的水和苯胺。從下部床的下方以 47 克/分鐘的流量引入溫度為 120°C 的蒸汽。三個階段的蒸汽都單獨在用水冷卻的冷凝器上冷凝。以苯胺的含量為基準計，冷凝物
15 含有 0.13 重量%的 MDA。通過第二預蒸發階段 53 的熱交換器將離開該蒸餾塔的溫度為 210°C 的底部產物冷卻到 118°C，並且產物的水含量為 285ppm，苯胺含量為 12ppm。每千克產物(二胺和多胺)消耗的壓力為 30 巴的加熱蒸汽為 120 克，每千克產物(二胺和多胺)消耗的壓力為 1.5 巴的加熱蒸汽(廢熱)為 230 克。
20

雖然在前文中為了說明起見對本發明進行了詳細的描述，但應理解，這些詳細描寫僅僅是為了說明，在不偏離本發明的精神和範圍的情況下本領域技術人員可對其進行修改，本發明僅由申請專利範圍限定。

【圖式簡單說明】

為了說明而非限制的目的，結合附圖描述本發明，其中：

圖 1 顯示單階段蒸餾的方法流程圖；

圖 2a 說明帶有蒸汽進料的單階段蒸餾的方法流程圖；

圖 2b 說明帶有蒸汽進料的單階段蒸餾的方法流程圖，
其中分離階段設置在蒸發器和蒸汽進料之間；

圖 3 顯示兩階段蒸餾的方法流程圖，該兩階段蒸餾包括
帶有額外的外部能量輸入的閃蒸裝置；

圖 4 說明使用帶有來自蒸餾的廢熱輸入的閃蒸的兩階段
蒸餾的方法流程圖；

圖 5 描述了三階段蒸餾的方法流程圖，該三階段蒸餾包
括帶有額外的外部能量輸入和帶有來自蒸餾的廢熱輸入的
閃蒸；

圖 6 顯示了使用帶有額外的外部能量輸入和帶有來自蒸
餾的廢熱輸入的閃蒸裝置的三階段蒸餾的方法流程圖。

【主要元件符號說明】

1、11、21、31、41、51	蒸餾塔
2、12	蒸發器
3、13、23	冷凝器
4、14、24、34、35、45	含有二胺和多胺的有機相流
5、15、25	產物流
6、16、26	水-苯胺混合物
7、17、27	冷凝物

200738590

8	殘餘氣體
19、29	蒸汽進料
30	分離級
32、42	設備
36、46、49	底部產物
37、38、47、48	蒸汽流
39	熱載體

五、中文發明摘要：

本發明涉及一種生產二苯基甲烷系列的二胺和多胺的混合物(MDA)的方法，該混合物含有小於 1000ppm 的水和小於 200ppm 的苯胺，該方法包括苯胺與甲醛在酸催化劑存在下反應，然後分離酸催化劑，隨後在包括閃蒸的至少兩階段蒸餾中蒸餾分離水和苯胺，然後冷卻。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the production of mixtures of di- and polyamines of the diphenylmethane series (MDA) containing less than 1,000 ppm of water and less than 200 ppm of aniline by reaction of aniline and formaldehyde in the presence of acid catalysts and subsequent separation of the acid catalyst and subsequent distillative separation of water and aniline in an at least a two-stage distillation including a flash evaporation and subsequent cooling.

十、申請專利範圍：

1. 一種生產二苯基甲烷系列的二胺和多胺的方法，其包括：

- a) 使苯胺和甲醛在酸催化劑存在下反應，產生含有二胺和多胺的反應混合物；
- b) 中和所述含有二胺和多胺的反應混合物；
- c) 將所述經過中和的含有二胺和多胺的反應混合物分離為含有二胺及多胺的有機相和水相；
- d) 藉由蒸餾從所述含有二胺和多胺的有機相中分離出水和苯胺；

其中：

- d1) 步驟 d)中的蒸餾包括至少一個預蒸發階段和至少一個蒸餾階段，
- d2) 在預蒸發階段中，藉由閃蒸從所述含有二胺和多胺的有機相中分離出一部分苯胺和水，和
- d3) 在隨後的蒸餾階段，分離出餘下的苯胺和水，得到以二胺和多胺的重量為基準計，含有小於約 1000ppm 水和小於約 200ppm 苯胺的二胺和多胺；和
- e) 將所述含有小於約 1000ppm 水和小於約 200ppm 苯胺的二胺和多胺冷卻。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其特徵在於，在步驟 e)中，對所述含有小於約 1000ppm 水和小於約

200ppm 苯胺的二胺和多胺的冷卻是由與所述含有二胺和多胺的有機相在其在步驟 d) 中進行蒸餾之前或期間發生熱交換來進行的。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其特徵在於，在步驟 d2) 中，所述含有二胺和多胺的有機相的預蒸發是通過至少一個兩階段閃蒸、並在輸入熱量的情況下進行的，所述輸入的熱量是通過所述含有二胺及多胺的有機相與所述含有小於約 1000ppm 水和小於約 200ppm 苯胺的二胺和多胺的流發生熱交換而進行交換的。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其特徵在於，以苯胺的重量為基準計，步驟 d3) 中作為餾出物得到的苯胺和水的混合物含有小於約 0.5 重量%的二胺和多胺。
5. 一種生產二苯基甲烷系列的二異氰酸酯和多異氰酸酯的方法，其中根據申請專利範圍第 1 項所述的方法生產二胺和多胺，再與光氣反應，形成相對應的二異氰酸酯和多異氰酸酯。

圖 1

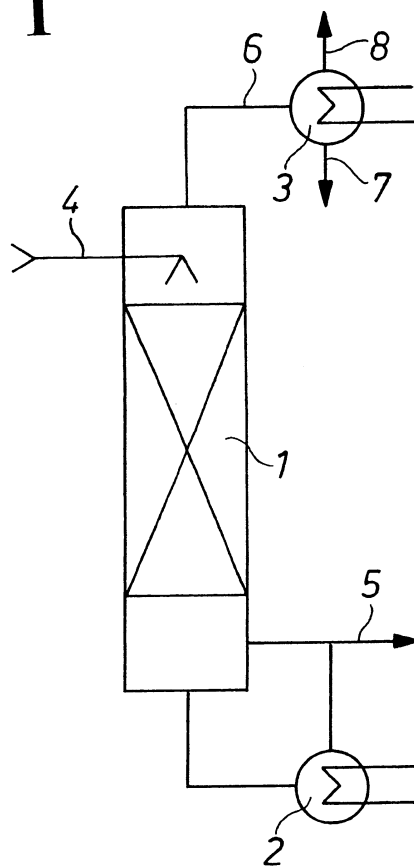


圖 2a

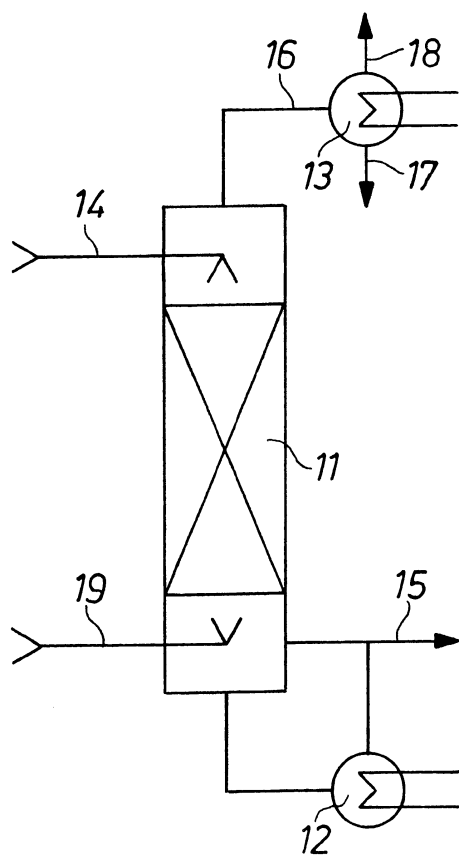


圖 2b

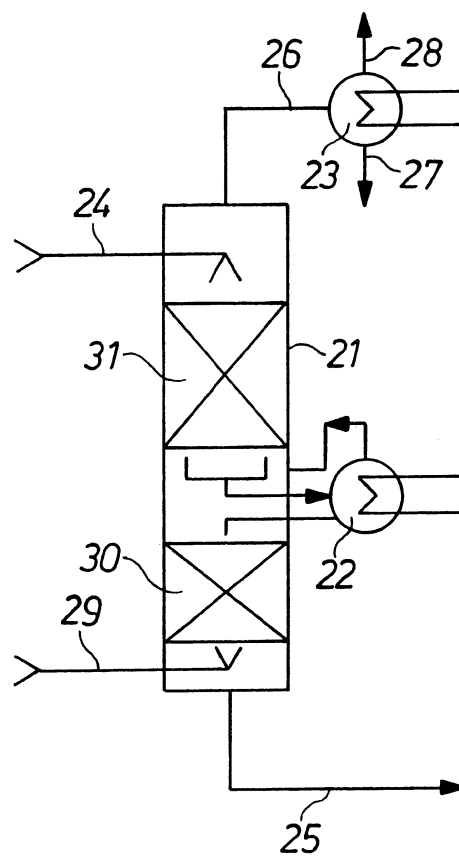


圖 3

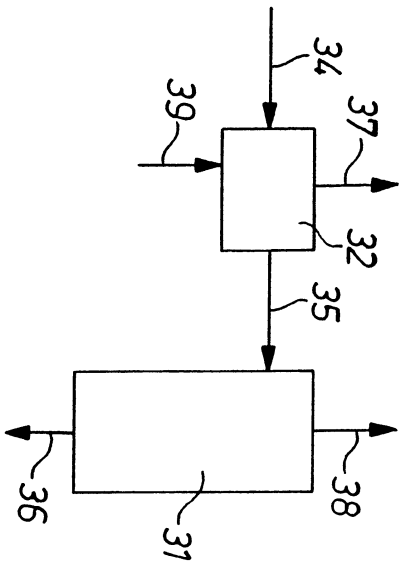


圖 4

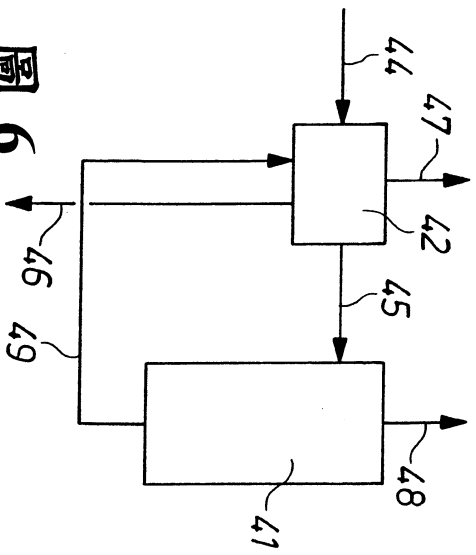


圖 5

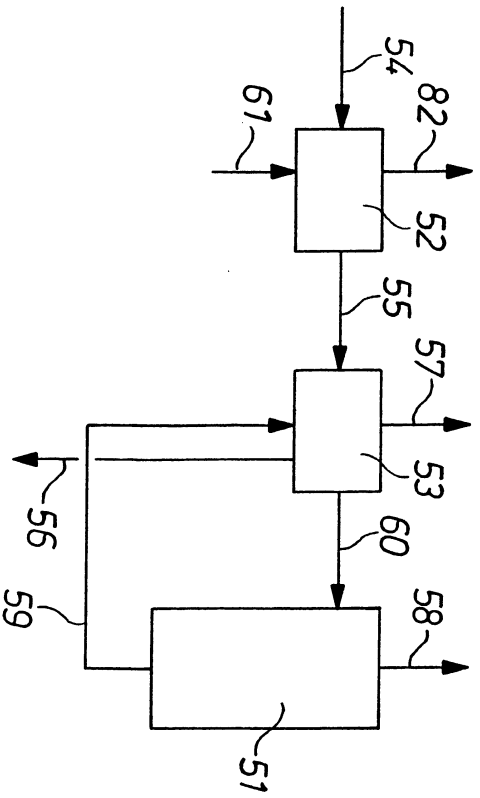
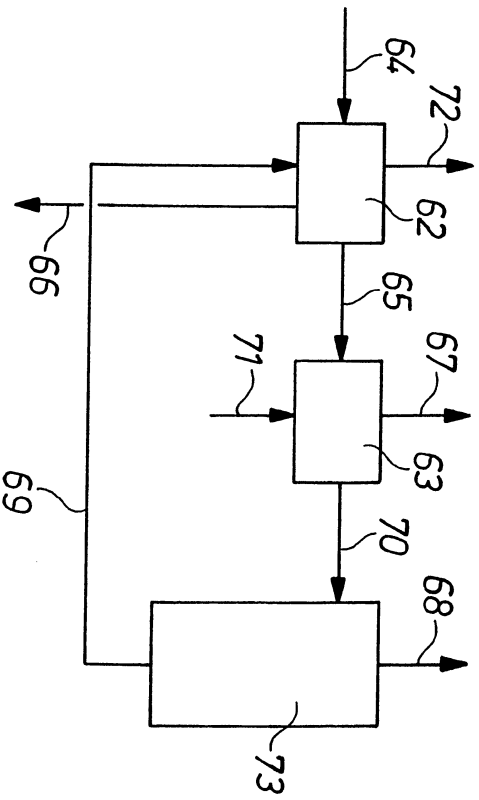


圖 6



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

31	蒸餾塔
32	設備
34	含有二胺和多胺的有機相流
35	含有二胺和多胺的有機相流
36	底部產物
37	蒸汽流
38	蒸汽流
39	熱載體

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無