



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114096512 B

(45) 授权公告日 2024. 10. 11

(21) 申请号 202080048429.1

(22) 申请日 2020.07.01

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114096512 A

(43) 申请公布日 2022.02.25

(30) 优先权数据
19184067.7 2019.07.03 EP
20180092.7 2020.06.15 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.31

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/068525 2020.07.01

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/001424 DE 2021.01.07

(73) 专利权人 科思创德国股份有限公司
地址 德国勒沃库森

(72) 发明人 F·史蒂芬斯 J·克劳斯 D·陈

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 章敏 李唐

(51) Int.Cl.
C07C 209/84 (2006.01)
C07C 209/36 (2006.01)
C07C 211/46 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101024615 A, 2007.08.29
JP H08295654 A, 1996.11.12

审查员 王沙沙

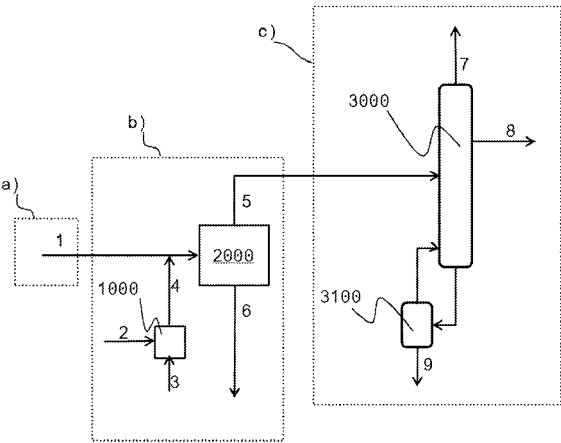
权利要求书2页 说明书15页 附图5页

(54) 发明名称

提纯苯胺的方法

(57) 摘要

本发明涉及提纯苯胺的方法,其包括下列步骤:a) 提供粗制苯胺级分;b) 用水性萃取剂萃取粗制苯胺级分,所述水性萃取剂含有基于水性萃取剂的总质量计在0.009质量%至2.05质量%的浓度范围内的碱金属氢氧化物和在2.40质量%至25.0质量%的浓度范围内的不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐,其中在相分离后获得有机苯胺相和水性氨基苯酚盐相,c) 蒸馏来自步骤b)的有机苯胺相,以获得纯化苯胺料流、含有沸点低于苯胺的有机杂质的气体料流和含有沸点高于苯胺的有机杂质和苯胺的液体料流。



1. 提纯苯胺的方法,其包括下列步骤:

a) 提供含有苯胺和有机杂质的粗制苯胺级分,其中有机杂质包含苯酚、沸点低于苯胺的有机杂质和氨基苯酚以及沸点高于苯胺的其它有机杂质,且氨基苯酚的浓度基于粗制苯胺级分的有机成分的总质量计为0.001质量%至1.00质量%;

b) 用水性萃取剂萃取来自步骤a)的粗制苯胺级分,所述水性萃取剂含有基于水性萃取剂的总质量计在0.009质量%至2.05质量%的浓度范围内的选自氢氧化钠或氢氧化钾的碱金属氢氧化物和不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐,

其中,

所用的不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐是

在4.00质量%至25.0质量%的浓度范围内的氯化钠或氯化钾,

或

在2.40质量%至25.0质量%的浓度范围内的硫酸钠或硫酸钾,

其中,在相分离后,获得贫化氨基苯酚的有机苯胺相和水性氨基苯酚盐相;和

c) 蒸馏来自步骤b)的有机苯胺相以获得纯化苯胺料流、含有沸点低于苯胺的有机杂质的气体料流和含有沸点高于苯胺的有机杂质和苯胺的液体料流。

2. 如权利要求1中所述的方法,其包括步骤:

d. 1) 通过苯胺的蒸发来浓缩来自步骤c)的含有沸点高于苯胺的有机杂质和苯胺的液体料流,其中获得含苯胺的馏出料流和含有沸点高于苯胺的有机杂质的塔底料流;

e. 1) 用酸处理在步骤b)中获得的水性氨基苯酚盐相,以将氨基苯酚盐转化成氨基苯酚;和

f. 1) 用包含来自步骤d. 1)的含有沸点高于苯胺的有机杂质的塔底料流的有机料流萃取通过酸处理形成的氨基苯酚,以在相分离后获得有机相和水相,其中将碱金属氢氧化物添加到水相中并且这种水相用作步骤a)中使用的萃取剂的成分。

3. 如权利要求1中所述的方法,其包括步骤:

d. 2) 用酸处理在步骤b)中获得的水性氨基苯酚盐相,以将氨基苯酚盐转化成氨基苯酚;

e. 2) 用包含来自步骤c)的含有沸点高于苯胺的有机杂质和苯胺的液体料流的有机料流萃取通过酸处理形成的氨基苯酚,以在相分离后获得有机相和水相,其中将碱金属氢氧化物添加到水相中并且这种水相用作步骤a)中使用的萃取剂的成分;和

f. 2) 通过苯胺的蒸发来浓缩来自步骤e. 2)的有机相,其中获得含苯胺的馏出料流和含有沸点高于苯胺的有机杂质的塔底料流。

4. 如权利要求2或3中所述的方法,其中萃取步骤(步骤f. 1)或步骤e. 2))与酸处理步骤(步骤e. 1)或步骤d. 2))并行进行。

5. 如权利要求2或3中所述的方法,其中步骤c)

包括在具有侧线采出的蒸馏塔中蒸馏,其中从具有侧线采出的蒸馏塔中,作为侧取料流取出纯化苯胺料流,作为塔顶料流取出含有沸点低于苯胺的有机杂质的气体料流,和作为塔底料流取出含有沸点高于苯胺的有机杂质和苯胺的液体料流;

或

包括在串联的两个蒸馏塔中蒸馏,其中在第一蒸馏塔中作为塔顶料流取出含有沸点低

于苯胺的有机杂质的气体料流,其中在第一蒸馏塔中获得的塔底料流作为进料导入第二蒸馏塔,其中在第二蒸馏塔中作为塔顶料流获得纯化苯胺料流,并作为塔底料流获得含有沸点高于苯胺的有机杂质和苯胺的液体料流;

或

包括在三个蒸馏塔中蒸馏,其中从第一蒸馏塔中取出含有水和有机杂质的塔顶料流,将其分离成水相和有机相,其中将有机相导入第二蒸馏塔,从中作为塔顶料流取出含有沸点低于苯胺的有机杂质的气体料流,并且其中在第一蒸馏塔中获得的塔底料流作为进料导入第三蒸馏塔,其中在第三蒸馏塔中作为塔顶料流获得纯化苯胺料流,并作为塔底料流获得含有沸点高于苯胺的有机杂质和苯胺的液体料流。

6.如权利要求5中所述的方法,其中将含有沸点低于苯胺的有机杂质的气体料流部分液化,由此获得的液相任选在分离出任选存在的水后再循环到从中作为塔顶料流取出含有沸点低于苯胺的有机杂质的气体料流的蒸馏塔,并且其中在部分液化后剩余的气相从蒸馏中排出。

7.如权利要求2或3所述的方法,其中将在步骤c)中在部分液化后剩余的气相冷凝,且所得冷凝物用作步骤f.1)或步骤e.2)中使用的有机料流的附加成分。

8.如权利要求2或3所述的方法,其中焚烧

- 在步骤f.1)中在相分离后获得的有机相或
- 在步骤f.2)中获得并含有沸点高于苯胺的有机杂质的塔底料流。

9.如权利要求1中所述的方法,其中步骤e.1)或步骤d.2)中所用的酸在情况(i)中是盐酸且在情况(ii)中是硫酸。

10.如权利要求1-3任一项中所述的方法,其中通过硝基苯在催化剂存在下的氢化和分离出在氢化中形成的水而获得粗制苯胺级分。

11.如权利要求10中所述的方法,其中硝基苯的氢化在气相中进行并将所得气体反应产物冷凝,

(i)其中气体反应产物的冷凝在两个阶段中用相继下降的温度进行,并且仅在第二冷凝阶段后进行用于分离出在氢化中形成的水的相分离,

或

(ii)其中气体反应产物的冷凝在一个阶段中进行并在冷凝后进行用于分离出在氢化中形成的水的相分离,并且其中在分离出水后剩余的有机相用作步骤a)中的粗制苯胺料流。

12.如权利要求11中所述的方法,其包括情况(i),其中

(i-1)将在第一冷凝阶段中获得的冷凝物与在第二冷凝阶段后在相分离中分离出水后剩余的有机相合并,并用作步骤a)中的粗制苯胺料流,

或

(i-2)在步骤a)中提供的粗制苯胺料流取自在第一冷凝阶段中获得的冷凝物或取自在第二冷凝阶段后在相分离中分离出水后剩余的有机相。

提纯苯胺的方法

[0001] 本发明涉及提纯苯胺的方法,其包括步骤:a) 提供粗制苯胺级分;b) 用水性萃取剂萃取粗制苯胺级分,所述水性萃取剂含有基于水性萃取剂的总质量计,在0.009质量%至2.05质量%的浓度范围内的碱金属氢氧化物和在2.40质量%至25.0质量%的浓度范围内的不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐,其中在相分离后,获得有机苯胺相和水性氨基苯酚盐相,和c) 蒸馏来自步骤b)的有机苯胺相以获得纯化苯胺料流、含有沸点低于苯胺的有机杂质的气体料流和含有沸点高于苯胺的有机杂质和苯胺的液体料流。

[0002] 苯胺是例如用于制备二苯甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯(MDI)的重要中间体并通常在工业规模下通过硝基苯在气相或液相中的催化氢化制成(参见例如EP-A-0 696 573、EP-A-0 696 574、EP-A-1 882 681和WO 2013/139737 A1)。在这种反应中,除目标产物苯胺外,也形成次要组分,例如苯酚或氨基苯酚,其必须在苯胺进一步用于下游工艺前除去。特别成问题的是沸点与要生产的目标产物非常相似的此类次要组分的分离,因为在这种情况下蒸馏相当费力。在生产苯胺(在标准压力下的沸点:184°C)的情况下,苯酚(在标准压力下的沸点:182°C)的分离特别代表对蒸馏技术的重大挑战,这体现在使用具有大量分离级和高回流比和因此高能量需求的长蒸馏塔。例如在DE-OS-1935363中描述了用于从苯胺中除去苯酚的真空蒸馏。

[0003] 因此,一直不缺乏以其它方式从苯胺中分离苯酚(和其它酚类化合物)的方法,特别是通过与合适的碱反应转化成苯酚盐。作为非挥发性的易溶于水的化合物,由此形成的苯酚盐比酚类化合物本身明显更容易与苯胺分离。

[0004] 例如,JP-A-49-035341描述了一种方法,其中使苯胺与在固定床中的固体碱金属氢氧化物接触,然后才送往蒸馏,或者其中在基于要蒸馏的苯胺的量计0.1质量%至3质量%的比例的固体碱金属氢氧化物存在下进行蒸馏。这简化了关键组分如氨基苯酚的分离。但是,这种方法的缺点在于,相对于要分离的酸性次要组分使用大量摩尔过量的固体碱金属氢氧化物,并且不可能精确计量加入该碱性化合物。一方面,在计量加入过量的情况下,这会导致蒸馏塔中的腐蚀问题、故障和高粘性底部相,另一方面,在计量加入不足的情况下,这会导致关键组分的不完全分离。

[0005] EP-B-1 670 747描述了一种从芳胺中分离出具有酚式羟基的化合物的方法,其中在蒸馏前,任选在多元醇,例如聚乙二醇存在下,将碱以基于酚类化合物计0.5:1至10:1的摩尔比添加到要提纯的胺中。但是,正是对于极大量生产的苯胺,多元醇的这种添加在经济上不利,并且存在产物被多元醇(片段)污染的风险。但是,如果不使用这种多元醇,预计会由于盐的沉淀而发生频繁的工艺中断。

[0006] EP-A-1 845 079描述了一种通过在蒸馏之前或在蒸馏过程中加入碱金属氢氧化物水溶液来提纯苯胺的方法,其中通过部分排出蒸馏的底部相、用水或稀碱金属氢氧化物溶液洗涤并将洗过的有机相再循环回蒸馏而防止在蒸馏过程中由固体沉积、结垢和/或粘度剧烈增加造成的问题。此处的缺点是需要额外工艺步骤以维持可靠的运行。此外,这种方法产生额外的有机污染废水流,其必须后处理并弃置。

[0007] EP-A-2 028 176描述了一种提纯芳胺的方法,其中向在分离出工艺用水后获得的

粗制胺中加入碱金属氢氧化物水溶液,并蒸馏由此获得的工艺产物。将蒸馏塔的塔底产物部分至完全排出,并部分地通过两个串联或并联的蒸发器(E¹)和(E²)蒸发。由此应以最小的设备费用和能耗实现蒸馏塔的塔底物中的有价值的胺的最大贫化。

[0008] 在上述方法中,在碱存在下蒸馏芳胺。在这种程序中,必须通过复杂和/或昂贵的措施防止在蒸馏过程中由腐蚀、固体沉积和/或结垢造成的问题。此外,这样的方法不是很好地适用于具有高氨基苯酚含量的粗制苯胺的提纯,因为在与碱的反应过程中形成的氨基苯酚盐仅以极小的比例可溶于苯胺,因此形成固体,其在随后的苯胺塔中导致污染和沉积。

[0009] 通过用水性碱萃取除去苯酚和其它酚类化合物的那些方法也是已知的。为了也除去其它非酸性杂质,苯胺仍然必须至少部分地蒸馏。这样的方法例如描述在EP-A-1 845 080、EP-A-2 263 997、JP-A-08-295654或EP-A-2 641 892中。其中,作为实例更详细考虑EP-A-1 845 080。该文献描述了一种方法,其中用于萃取的碱金属氢氧化物溶液的浓度和温度的选择确保水相在随后的相分离中始终是下层相。由此避免在萃取过程中的相分离问题,特别是相反转。优选的碱金属氢氧化物浓度在0.71至35重量%之间。但是,也描述了更高浓度,例如50重量%。当通过足够高的温度(高达140°C,优选高达100°C,特别优选高达95°C)确保水相始终是下层相时,也可使用更低浓度,例如最多0.1重量%。在各个实施例中,萃取分别在90°C下进行。因此必须有足够高的碱金属氢氧化物浓度或足够高的温度,这两者都与成本相关。该专利申请没有揭示不用这些措施可如何实现良好相分离所需的水相与有机相之间的密度差。

[0010] 根据EP-A-1 845 080的教导,用于萃取的碱金属氢氧化物溶液可在萃取后 - 任选在额外的提纯和/或浓缩后 - 再循环,并再次用于萃取。从该文献中无法获悉具体可以如何操作,特别是如何可以经济地提纯被有机杂质(尤其是酚盐)污染的碱金属氢氧化物溶液以实现毫无问题的再循环。作为再循环到萃取的替代方案,公开了将用于萃取的碱金属氢氧化物溶液,任选在额外提纯后,供应到废水料流,其例如在随后的后处理之后送往水处理装置。在此,碱金属氢氧化物的损失是不可避免的。总之,因此可以说,尽管该专利申请公开了一种能够可靠地确保水相始终是下层相(防止相反转)的方法,但其必须承受碱金属氢氧化物浓度或高萃取温度的缺点。此外,对于再利用过量的碱金属氢氧化物,没有切实可行的概念。

[0011] JP 3804082 B2描述了一种提纯含苯酚的苯胺的方法,其中苯胺用稀碱金属氢氧化物溶液萃取。优选地,在苯胺和碱金属氢氧化物溶液混合后,水相中的碱金属氢氧化物的浓度设定为0.1质量%至0.7质量%。碱金属氢氧化物与苯酚的摩尔比优选为3至500。

[0012] 为了满足当前的纯度要求,通常需要多个萃取阶段,如例如JP-A-2007217405中所述,这进一步增加了花费。此外,所有这些方法产生大量含苯酚盐的废水料流,其又必须小心地后处理和弃置。

[0013] JP-A-2005 350388非常笼统地涉及改进苯胺后处理。描述了一种方法,其中将苯胺蒸馏塔的一部分塔底物从所述塔中排出并单独地,即在不同于该塔的实际蒸发器的第二蒸发器中转化成气相。由此获得的气相再循环到纯苯胺塔;分离出无法蒸发的重沸物级分。这种方法的缺点在于,必须在实际苯胺蒸馏塔上游的脱水塔中在就设备而言复杂的工艺中通过额外蒸馏单独分离出低沸物和水。

[0014] 最后,EP-A-1 602 640描述了一种方法,其中在串联的两个蒸馏塔中提纯胺水溶

液。在此,一个塔在2至20巴下运行,另一个塔在0.1至10巴下运行。来自在较高压力下运行的塔的蒸气的冷凝热在此用于加热在较低压力下运行的塔的底部。作为底部产物获得胺。因此,该方法不适用于从苯胺中分离出高沸物(如氨基苯酚)或苯酚。由于高压,高底部温度也是必需的,这会导致产物部分地分解并因此导致收率损失或结垢。

[0015] 因此在苯胺提纯领域中需要进一步的改进。就酚类化合物的分离而言,迄今注意力主要集中在苯酚本身,较少集中在氨基苯酚。当提纯具有高氨基苯酚含量的粗制苯胺级分时,使用碱的已知方法具有上述缺点。当在蒸馏中使用碱时,出现所述形成固体的问题。如果省去碱,则难以分离通常也存在的苯酚。当使用碱性萃取时,需要大量的碱。不能任意降低所用碱溶液(通常是氢氧化钠或氢氧化钾)的浓度和/或量而不损害萃取效率和/或随后的相分离。

[0016] 已经发现,完全令人惊讶地,如果将碱萃取设置在粗制苯胺蒸馏的上游,可以解决或至少极大减轻所述问题,在所述碱萃取中,除用作碱性组分的碱金属氢氧化物外,还使用不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐,并且特别地,相分离后获得的水相在酸化后用有机料流,如在蒸馏中获得的富含高沸物的塔底料流进行反萃取。

[0017] 考虑到所述需求,本发明的一个主题因此是提纯苯胺的方法,其包括下列步骤(也参见图1):

[0018] a) 提供含有苯胺和有机杂质的粗制苯胺级分(1)(包含水性和有机成分),其中有机杂质包含苯酚、沸点低于苯胺的有机杂质(所谓的“低沸物”)和氨基苯酚以及沸点高于苯胺的其它有机杂质(所谓的“高沸物”),且氨基苯酚的浓度基于粗制苯胺级分的有机成分的总质量计为0.001质量%至1.00质量%,优选0.001质量%至0.50质量%,特别优选0.001质量%至0.10质量%;

[0019] b) 用水性萃取剂(4)萃取来自步骤a)的粗制苯胺级分,所述水性萃取剂(4)含有基于水性萃取剂的总质量计,

[0020] 在0.009质量%至2.05质量%,优选0.010质量%至2.00质量%,特别优选0.010质量%至1.00质量%,非常特别优选0.50质量%至1.00质量%,极其特别优选0.76质量%至1.00质量%的浓度范围内的碱金属氢氧化物,尤其是氢氧化钠或氢氧化钾,

[0021] 和

[0022] 在2.40质量%至25.0质量%,优选4.00质量%至25.0质量%,特别优选5.00质量%至25.0质量%,非常特别优选10.0质量%至20.0质量%,极其特别优选12.0质量%至17.0质量%的浓度范围内的不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐,尤其是氯化钠或氯化钾或硫酸钠或硫酸钾,

[0023] 其中,在相分离后,获得贫化氨基苯酚(和当然也贫化苯酚)的有机苯胺相(5)和水性氨基苯酚盐相(6);和

[0024] c) 蒸馏来自步骤b)的有机苯胺相(6)以获得纯化苯胺料流(8)、含有沸点低于苯胺的有机杂质的气体料流(7)和含有沸点高于苯胺的有机杂质和苯胺的液体料流(9);

[0025] 和优选地,步骤d)至f),其包括浓缩阶段、酸处理阶段和萃取阶段,其中这些阶段以第一变体(步骤d.1)至f.1);也参见图2a)和第二变体(步骤d.2)至f.2);也参见图2b)存在,它们的不同在于这些阶段的顺序和各个物质料流的传导方式,其中第一变体包括:

[0026] d.1) 通过苯胺的蒸发来浓缩来自步骤c)的含有沸点高于苯胺的有机杂质和苯胺

的液体料流(9),其中获得含苯胺的馏出料流(17)和含有沸点高于苯胺的有机杂质的塔底料流(18);

[0027] e.1) 用酸(21)处理在步骤b)中获得的水性氨基苯酚盐相(6)以将氨基苯酚盐转化成氨基苯酚,和(优选与酸的添加并行地)

[0028] f.1) 用包含来自步骤d.1)的含有沸点高于苯胺的有机杂质的塔底料流(18)的有机料流萃取通过酸处理形成的氨基苯酚,以在相分离后获得有机相(19)和水相(20),其中将碱金属氢氧化物添加到水相中并且这种水相用作步骤a)中使用的萃取剂(4)的成分;

[0029] 并且其中第二变体包括:

[0030] d.2) 用酸(21)处理在步骤b)中获得的水性氨基苯酚盐相(6)以将氨基苯酚盐转化成氨基苯酚,和(优选与酸的添加并行地)

[0031] e.2) 用包含来自步骤c)的含有沸点高于苯胺的有机杂质和苯胺的液体料流(9)的有机料流萃取通过酸处理形成的氨基苯酚,以在相分离后获得有机相(19)和水相(20),其中将碱金属氢氧化物添加到水相中并且这种水相用作步骤a)中使用的萃取剂(4)的成分;

[0032] f.2) 通过苯胺的蒸发来浓缩来自步骤e.2)的有机相(19),其中获得含苯胺的馏出料流(17)和含有沸点高于苯胺的有机杂质的塔底料流(18)。

[0033] 这两种优选实施的变体,第一和第二变体,都可与下文描述的本发明的所有其它实施方案组合。

[0034] 使用碱金属氢氧化物和不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐的混合物作为萃取剂的根据本发明的方法甚至在碱金属氢氧化物浓度相对低的情况下也能够确保顺利的相分离,而不必(例如如EP-A-1 845 080中所教导)依靠相对高萃取温度。通过在根据步骤b)的萃取中另外使用不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐,能够可靠地确保水相在相分离过程中通常是下层(“重”)相,尤其不受温度选择的限制并且不增加使用相对昂贵的碱金属氢氧化物。此外,在根据本发明方法的一种优选配置中,有可能在酸化后从水相中反萃取有机成分,以致能够在补充消耗的碱之后将萃取剂的基本成分再循环。另外可能并且是优选实施方案的主题的是,将在反萃取中分离出来的有机成分供应到(在任何情况下都获得的)废物料流中,这使得不必要处置额外的废物料流。

[0035] 在所有工业上相关的生产苯胺的方法中,水作为副产物(反应水)形成,这意味着在苯胺生产中通常最初获得由水相(含有反应水)和有机相(含有形成的苯胺和有机杂质)组成的两相粗产物。在(通过本领域技术人员已知的所谓的相分离)从粗产物中部分至完全,优选完全分离出水相后剩余的含苯胺的相在本发明中被称为“粗制苯胺级分”。如本领域技术人员已知,由于这两个相在彼此中的一些残余溶解度,两相工艺产物的水相与有机相的这种分离从有机成分与水性成分有可能无残留分离的意义上说从来都不完美。因此,术语“完全分离出水相”或“完全相分离”在本发明的上下文中仅是指水相的成分没有有意留在有机相中。因此,即使在完全分离出水相的情况下,粗制苯胺级分也包含水性成分和有机成分。

[0036] 在本发明的术语中,术语“氨基苯酚”包含所有异构体(因此意指存在的所有异构体的总和),但是,在这种情况下,经验已表明,通常只有邻-和对-氨基苯酚以可检测的量存在。

[0037] 本发明的上下文中给出的有机化合物的质量浓度在它们是测量值(而非由已知原料计算的值)时涉及通过气相色谱法测定的值。借助气相色谱法量化低分子量有机化合物的浓度是本领域技术人员公知的方法,在这点上不需要进一步解释。在本发明的上下文中,有机成分的总质量是参考变量。

[0038] 上文在步骤b)中对一方面碱金属氢氧化物和另一方面不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐的质量浓度给出的范围和优选范围原则上可任意互相组合,也就是说,例如有可能使用浓度为0.010质量%至2.00质量%(第二宽的范围)的碱金属氢氧化物和使用浓度为12.0质量%至17.0质量%(最窄范围)的不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐。这也适用于各个下限和上限。因此同样有可能例如使用浓度为0.010质量%至2.00质量%(第二宽的范围)的碱金属氢氧化物和使用浓度为2.40质量%(最宽范围的下限)至17.0质量%(最窄范围的上限)的不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐。但是,特别优选将相互对应的范围彼此组合,也就是说,例如,碱金属氢氧化物的浓度的优选范围与不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐的浓度的优选范围,或碱金属氢氧化物的浓度的非常优选的范围与不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐的浓度的非常优选的范围,等等。

[0039] “低沸物”在本发明的上下文中被理解为是沸点低于苯胺的那些有机化合物(和任选共沸物)。就沸腾行为而言,水当然也属于低沸物;但是,由于其不是可归因于副反应的有机杂质,而是苯胺生产的副产物(硝基苯的氢化、苯酚的氨解)或随所用试剂引入(在盐酸存在下用贱金属如铁还原硝基苯、用氨水氨解),其通常并且在本发明中也是单独考虑。在本发明中典型的低沸物是环己胺、环己酮、环己醇和苯。相应地,“高沸物”在本发明的上下文中被理解为是沸点高于苯胺的那些有机化合物(和任选的共沸物)。典型的高沸物是氨基苯酚、甲苯胺、苯二胺、二苯胺、N-环己基苯胺或来自生产的未转化的原材料,例如硝基苯。原则上,物质分类为低沸物或高沸物是依赖于压力的,因此在本情况下取决于为步骤c)的蒸馏选择的压力条件(物质可以在一个特定压力下是低沸物和在另一压力下是高沸物)。但是,上文对典型的低沸物和高沸物提到的实例在与步骤c)相关的所有压力范围内都对应于所作出的分配。但是,苯酚的沸腾行为与苯胺如此相似以致其在步骤c)中可根据存在的压力作为低沸物或高沸物分离。

[0040] “纯化苯胺料流”在本发明的上下文中被理解为是已蒸馏分离出低沸物和高沸物的苯胺料流。根据本发明获得的纯化苯胺料流含有基于其总质量计99.5000质量%至99.9999质量%,优选99.9000质量%至99.9999质量%,特别优选99.9500质量%至99.9999质量%的比例的苯胺。

[0041] 在附图中:

[0042] 图1显示根据本发明的方法的一个实施方案;

[0043] 图2a显示根据本发明的方法的另一个实施方案,其包含上述第一变体;

[0044] 图2b显示根据本发明的方法的另一个实施方案,其包含上述第二变体;

[0045] 图3显示在使用各种萃取剂萃取含苯酚和氨基苯酚的苯胺时的苯酚和氨基苯酚的贫化度,和与用纯水萃取相比的相对相分离时间;和

[0046] 图4显示苯酚和邻氨基苯酚在不同pH值下在两相混合物中的有机相和水相之间的分配系数。

[0047] 下面首先概述本发明的不同的可能实施方案,其中实施方案的列举不应被视为穷

尽。

[0048] 在既可与第一变体又可与第二变体(见上文的叙述)组合的本发明的第一实施方案中,步骤c)包括在具有侧线的蒸馏塔中蒸馏,其中从具有侧线的蒸馏塔中,作为侧取料流取出纯化苯胺料流,作为塔顶料流取出含有沸点低于苯胺的有机杂质的气体料流,和作为塔底料流取出含有沸点高于苯胺的有机杂质和苯胺的液体料流。

[0049] 在既可与第一变体又可与第二变体(见上文的叙述)组合的本发明的第二实施方案中,步骤c)包括在串联的两个蒸馏塔中蒸馏,其中在第一蒸馏塔中作为塔顶料流取出含有沸点低于苯胺的有机杂质的气体料流,其中在第一蒸馏塔中获得的塔底料流作为进料导入第二蒸馏塔,其中在第二蒸馏塔中作为塔顶料流获得纯化苯胺料流,并作为塔底料流获得含有沸点高于苯胺的有机杂质和苯胺的液体料流。

[0050] 在既可与第一变体又可与第二变体(见上文的叙述)组合的本发明的第三实施方案中,步骤c)包括在三个蒸馏塔中蒸馏,其中从第一蒸馏塔中取出含有水和有机杂质的塔顶料流,将其分离成水相和有机相,其中将有机相导入第二蒸馏塔,从中作为塔顶料流取出含有沸点低于苯胺的有机杂质的气体料流,并且其中在第一蒸馏塔中获得的塔底料流作为进料导入第三蒸馏塔,其中在第三蒸馏塔中作为塔顶料流获得纯化苯胺料流,并作为塔底料流获得含有沸点高于苯胺的有机杂质和苯胺的液体料流。

[0051] 在作为第一实施方案至第三实施方案的一种特定配置(也就是说,可适用于这三个实施方案的每一个)的本发明的第四实施方案中,将含有沸点低于苯胺的有机杂质的气体料流部分液化,由此获得的液相,任选在分离出任选存在的水后,(作为回流)再循环到从中作为塔顶料流取出含有沸点低于苯胺的有机杂质的气体料流的蒸馏塔,其中在部分液化后剩余的气相(除无法冷凝的气体外还含有沸点低于苯胺的有机杂质)从蒸馏中排出。

[0052] 在既可与第一变体又可与第二变体(见上文的叙述)组合的本发明的第五实施方案中,蒸馏塔用于步骤d.1)或步骤f.2)中的浓缩。

[0053] 在既可与第一变体又可与第二变体(见上文的叙述)组合的本发明的第六实施方案中,将在步骤c)中在部分液化后剩余的气相(除无法冷凝的气体外还含有沸点低于苯胺的有机杂质)冷凝,且所得冷凝物用作步骤f.1)或步骤e.2)中使用的有机料流的附加成分。

[0054] 在既可与第一变体又可与第二变体(见上文的叙述)组合的本发明的第七实施方案中,焚烧

[0055] • 在步骤f.1)中在相分离后获得的有机相或

[0056] • 在步骤f.2)中获得并含有沸点高于苯胺的有机杂质的塔底料流。

[0057] 在既可与第一变体又可与第二变体(见上文的叙述)组合的本发明的第八实施方案中,所用的不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐是(i)碱金属氯化物或(ii)碱金属硫酸盐。

[0058] 在作为第八实施方案的一种特定配置的本发明的第九实施方案中,步骤e.1)或步骤d.2)中所用的酸在情况(i)中是盐酸且在情况(ii)中是硫酸。

[0059] 在可与所有其它实施方案组合的本发明的第十实施方案中,步骤b)中的粗制苯胺级分的萃取在多个阶段,优选两个阶段中逆流进行。

[0060] 在可与所有其它实施方案组合的本发明的第十一实施方案中,在步骤b)中获得的有机苯胺相在步骤c)中蒸馏前与碱金属氢氧化物的水溶液混合,并对由此获得的混合物施以步骤c)的蒸馏而没有预先分离出其水性成分。

[0061] 在可与所有其它实施方案组合的本发明的第十二实施方案中,通过硝基苯在催化剂存在下的氢化和分离出在氢化中形成的水而获得粗制苯胺级分。

[0062] 在作为第十二实施方案的一种特定配置的本发明的第十三实施方案中,硝基苯的氢化在气相中进行并将所得气体反应产物冷凝。

[0063] 在作为第十三实施方案的一种特定配置的本发明的第十四实施方案中,气体反应产物的冷凝在两个阶段(即“部分冷凝”和“完全冷凝”)中用相继下降的温度进行,其中仅在第二冷凝阶段后进行用于分离出在氢化中形成的水的相分离。

[0064] 在作为第十四实施方案的一种特定配置的本发明的第十五实施方案中,将在第一冷凝阶段中获得的冷凝物与在第二冷凝阶段后在相分离中分离出水后剩余的有机相合并,并(部分或完全)用作步骤a)中的粗制苯胺料流。

[0065] 在作为第十四实施方案的另一种特定配置的本发明的第十六实施方案中,在步骤a)中提供的粗制苯胺料流取自在第一冷凝阶段中获得的冷凝物或取自在第二冷凝阶段后在相分离中分离出水后剩余的有机相。

[0066] 在作为第十三实施方案的另一种特定配置的本发明的第十七实施方案中,气体反应产物的冷凝在一个阶段中进行,其中在冷凝后进行用于分离出在氢化中形成的水的相分离,并且其中在分离出水后剩余的有机相(部分或完全)用作步骤a)中的粗制苯胺料流。

[0067] 在作为第十二实施方案至第十七实施方案的一种特定配置的本发明的第十八实施方案中,所述氢化绝热进行。

[0068] 在作为第十二实施方案至第十七实施方案的另一种特定配置的本发明的第十九实施方案中,所述氢化等温进行。

[0069] 在作为第十八实施方案的一种特定配置的本发明的第二十实施方案中,所述催化剂包含在二氧化硅载体上的铜。

[0070] 在作为第十九实施方案的一种特定配置的本发明的第二十一实施方案中,所述催化剂包含在氧化铝载体上的钯。

[0071] 在可与所有其它实施方案组合的本发明的第二十二实施方案中,碱金属氢氧化物和不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐的碱金属在每种情况下是钠或钾。

[0072] 在可与所有其它实施方案组合的本发明的第二十三实施方案中,在步骤b)中将碱金属氢氧化物与酚式羟基的摩尔比设定为0.80至50,优选0.95至10,特别优选1.0至5.0,非常特别优选1.0至2.4。

[0073] 在可与所有其它实施方案组合的本发明的第二十四实施方案中,步骤b)中的萃取在20°C至95°C,特别优选25°C至85°C,非常特别优选25°C至70°C,极其特别优选25°C至40°C的温度下进行。

[0074] 在可与包括步骤d)至f)(在第一或第二变体中)的所有其它实施方案组合的本发明的第二十五实施方案中,用有机料流萃取通过酸处理形成的氨基苯酚(步骤f.1或步骤e.2)在包含混合单元和分离单元的混合器-沉降器装置(混合器-沉降器)中进行,其中以这样的方式用酸(21)处理在步骤b)中获得的水性氨基苯酚盐相(6)以将氨基苯酚盐转化成氨基苯酚,以使得将在步骤b)中获得的水性氨基苯酚盐相(6)在混合单元中与酸(21)和有机料流(包含料流18或9)混合(将酸和有机料流同时添加到水性氨基苯酚盐相中,也就是说,用有机料流萃取与酸处理并行进行),此后在分离单元中相分离成有机相(19)和水相(20)。

[0075] 在可与所有其它实施方案组合的本发明的第二十六实施方案中，

[0076] 所用的碱金属氢氧化物是

[0077] 在0.009质量%至2.05质量%，优选0.010质量%至2.00质量%，特别优选0.010质量%至1.00质量%，非常特别优选0.50质量%至1.00质量%，极其特别优选0.76质量%至1.00质量%的浓度范围内的氢氧化钠或氢氧化钾，

[0078] 且所用的不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐是

[0079] 在4.00质量%至25.0质量%，优选5.00质量%至25.0质量%，特别优选10.0质量%至20.0质量%，非常特别优选12.0质量%至17.0质量%的浓度范围内的氯化钠或氯化钾，

[0080] 或

[0081] 在2.40质量%至25.0质量%，优选4.00质量%至25.0质量%，特别是5.00质量%至25.0质量%，非常特别优选10.0质量%至20.0质量%，极其特别优选12.0质量%至17.0质量%的浓度范围内的硫酸钠或硫酸钾。

[0082] 下面更详细阐述上文概述的实施方案和本发明的进一步可能的实施方案。在此，实施方案可任意互相组合，除非从上下文中显而易见相反的意思。

[0083] 图1显示根据本发明的方法的一种简单的配置。参考符号具有以下含义。

[0084] 装置或工艺步骤：

[0085] 1000 混合器；

[0086] 2000 包括相分离的碱萃取；

[0087] 3000 蒸馏塔；

[0088] 3100 蒸馏塔3000的底部蒸发器。

[0089] 物质料流：

[0090] 1 粗制苯胺级分；

[0091] 2 碱金属氢氧化物溶液；

[0092] 3 不同于其的碱金属盐溶液（优选碱金属氯化物溶液或碱金属硫酸盐溶液）；

[0093] 4 水性萃取剂；

[0094] 5 贫化氨基苯酚（和苯酚）的有机苯胺相；

[0095] 6 水性氨基苯酚盐相；

[0096] 7 蒸馏塔的塔顶料流（低沸物、水、无法冷凝的气体）；

[0097] 8 纯化苯胺；

[0098] 9 来自底部蒸发器的排放物；

[0099] 10来自底部蒸发器的馏出物。

[0100] 现有技术中目前常规用于苯胺生产的工业方法（尤其是硝基苯的氢化，在较小程度上，用贱金属如铁还原硝基苯，和 - 如今意义不大 - 苯酚或氯苯的氨解）尽管存在差异，但都最终产生含有苯酚和氨基苯酚的粗制苯胺，以致根据本发明的方法可合理地适用于所有这些生产方法，因此在步骤a)中提供的粗制苯胺也可源自所有这些方法。

[0101] 待提纯的苯胺的实际生产优选通过硝基苯的催化氢化进行。在此获得的粗制工艺产物除苯胺和次要组分之外还含有相当大比例的水作为氢化的副产物（反应水），其在进一步提纯之前部分至完全，优选完全分离出来。通过本领域技术人员已知的相分离实现该分离除。在完全相分离（参见上文在这方面的解释）的优选配置中，在此获得的水相含有大部

分的反应水(除了由于水在苯胺中的低溶解度而无法通过相分离分离出来的残余量外)并被分离出来。除苯胺外,剩余有机相还含有有机杂质和溶解的水。

[0102] 氢化可有利地在气相中进行,其中氢气优选化学计量过量使用。如本领域技术人员已知,在此氢化可以绝热(没有针对性地除去反应热)或等温(有针对性地除去反应热,例如在使用冷却传热介质,如水、油或盐熔体的管壳式反应器中)进行。

[0103] 在绝热模式的情况下,通常连续串联布置多个反应器。在此,反应热导致反应气体的温度显著升高(所谓的“绝热温度跃变”),因此反应气体在离开反应器后被冷却。在冷却后,可任选重新加入气态硝基苯和另外的氢气,并供应到另外的反应器。为了稀释反应热,绝热过程通常用特别大过量的氢气运行。未消耗的氢气因此优选循环。

[0104] 在等温工艺中,通常使用单个反应器。如所述将其主动冷却。尽管与绝热工艺相比,氢气的过量通常小得多,但未消耗的氢气的循环通常是有利的。

[0105] 绝热进行的工艺的的优点在于反应器的设计更简单,因为不需要催化剂床的冷却。由于必须冷却催化剂床,等温工艺相应地更昂贵。但是,由于可实现的反应器尺寸,在此通常不需要多个反应器和相应的中间冷却器的串联布置。

[0106] 当使用含有在氧化铝载体上的钯的催化剂等温进行氢化或使用含有在二氧化硅载体上的铜的催化剂绝热进行氢化时,根据本发明的方法特别有利地可用。在两种情况下,除苯酚外,还形成相对大量的氨基苯酚,其可通过本发明的方法以高效方式分离出来。

[0107] 将这两种程序中最初获得的气体反应产物冷凝。这样的冷凝可在一个阶段中发生(即,获得单一冷凝物),随后相分离。分离出反应水后剩余的有机相可作为粗制苯胺级分供应到步骤b)。

[0108] 但是,也可能在两个阶段中进行冷凝,以获得两种不同组成的冷凝物。为此,使最初获得的气体粗产物流暴露于相继下降的温度,以使首先只有较高沸点的组分与苯胺一起冷凝出来。由此获得几乎不含水并优选是单相的第一冷凝物(所谓的“部分冷凝物”),以致相分离在这种情况下是多余的。这种“部分冷凝物”因此基本由苯胺和高沸物组成。只有在更低温度下进行的二次冷凝(所谓的“完全冷凝”)中,除进一步的苯胺外,低沸物和水也冷凝出来。用于分离出反应水的相分离因此可限于这种“总冷凝物”。在相分离后剩余的有机相可有利地与部分冷凝物合并,并作为粗制苯胺级分供应到步骤b)。但是,也可能将这两种料流的仅一种 - 部分冷凝物或在相分离后获得的总冷凝物的有机相 - 作为粗制苯胺级分供应到步骤b)。

[0109] 无论提供粗制苯胺的确切方式如何,本发明可用于提纯具有基于粗制苯胺级分的有机成分的总质量计0.001质量%至1.00质量%,优选0.001质量%至0.50质量%,特别优选0.001质量%至0.10质量%的氨基苯酚浓度的粗制苯胺级分。由于氨基苯酚的形成始终伴随着苯酚的形成,这样的粗制苯胺级分通常也含有苯酚,尤其特别是基于粗制苯胺级分的有机成分的总质量计0.001质量%至1.00质量%,优选0.001质量%至0.50质量%,特别优选0.001质量%至0.10质量%。

[0110] 只要注意根据本发明另外使用不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐的要求,步骤b)中的萃取原则上可使用本身为现有技术中已知的装置和程序进行。不希望受制于理论,但推测不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐甚至在萃取剂中碱金属氢氧化物的浓度相对低的情况下也确保水相和有机相之间足够的密度差,并因此促进简单的相分离。对两个不混溶

或极难混溶的相的分离的这种促进应该区别于有机化学中已知的通过用盐饱和水相而降低有机化合物在水相中的溶解度并因此提高有机目标产物在水性-有机工艺产物的后处理中的收率(通过使由这种有机目标产物在水相中的残余溶解度造成的损失最小化)的程序。

[0111] 对本发明必不可少的水性萃取剂的两种成分——碱金属氢氧化物(实际反应性成分)和不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐,可以预混形式(这是优选的)或分开(通过单独的供应装置)供应到该萃取。可在本领域技术人员已知的装置,特别是在所谓的“混合器-沉降器”装置(混合器-沉降器)中在一个或多个阶段中进行萃取。特别优选的是在逆流中在多个阶段,尤其是两个阶段中萃取。在每个萃取步骤后分离各相,并将在最终(任选唯一)萃取步骤后获得的贫化氨基苯酚(和当然也贫化苯酚)的有机相供应到步骤c)。

[0112] 步骤b)中的萃取优选在20°C至95°C,特别优选25°C至85°C,非常特别优选25°C至70°C,极其特别优选25°C至40°C的温度下进行。

[0113] 根据本发明,基于萃取剂的总质量计,碱金属氢氧化物在0.009质量%至2.05质量%,优选0.010质量%至2.00质量%的浓度范围内,特别优选在0.010质量%至1.00质量%的浓度范围内,非常特别优选在0.50质量%至1.00质量%的浓度范围内,极其特别优选在0.76质量%至1.00质量%的浓度范围内使用,且不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐在2.40质量%至25.0质量%,优选4.00质量%至25.0质量%的浓度范围内,特别优选在5.00质量%至25.0质量%的浓度范围内,非常特别优选在10.0质量%至20.0质量%的浓度范围内,极其特别优选在12.0质量%至17.0质量%的浓度范围内使用。如已经提到,优选预混对本发明必不可少的这两种成分。在同样可能将对本发明必不可少的这两种成分分开供应到用于步骤b)的萃取装置的情况下(其中在萃取装置中才由于混合形成萃取剂),所提到的质量浓度的参考变量是对本发明必不可少的这两种成分的各自质量的总和(其等于优选实施方案中的预混萃取剂的质量)。

[0114] 在一个优选实施方案中,连续或不时监测粗制苯胺级分中的苯酚和氨基苯酚的总浓度并使萃取剂的组成和/或量与其匹配。为了尽可能完全分离出氨基苯酚(和苯酚),碱金属氢氧化物必须以基于酚式羟基计至少化学计算量,优选过量使用。(酚式羟基在本发明的上下文中统一指代苯酚和氨基苯酚的羟基;苯酚和氨基苯酚也统一被称为酚类化合物)。但是,在某些情况下,也可能适宜的是,在步骤b)中有意没有中和所有酚类化合物,而是将一部分分离转移到随后步骤c)的蒸馏中。如果步骤c)中的蒸馏可毫无问题地分离出一定量的酚类化合物,由此可将步骤b)中的萃取剂的使用减至最少。有利地使用的碱金属氢氧化物的相对量因此可随确切程序而变。特别地,碱金属氢氧化物与酚式羟基的有用的摩尔比已证实是0.80至50,优选0.95至10,特别优选1.0至5.0,非常特别优选1.0至2.4。在本发明中,摩尔比的目标可以只是在本条件下将酚式羟基的浓度减少到必要程度。特别不必如现有技术方法中可能绝对需要的那样此外进一步加入碱金属氢氧化物以建立所需密度。相反,在根据本发明的方法中可能需要的密度调节可通过加入不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐而以简单和成本有效的方式实现。

[0115] 也可能适宜的是,向在萃取中获得并贫化氨基苯酚的苯胺相中在步骤c)中蒸馏之前添加进一步的碱金属氢氧化物水溶液,并对由此获得的混合物施以步骤c)的蒸馏而没有分离出其水性成分。这等同于根据本发明在不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐存在下的碱性萃取与文献中已知的在碱存在下的蒸馏的组合。

[0116] 所用的碱金属氢氧化物优选是氢氧化钠或氢氧化钾。所用的不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐优选是氯化钠或氯化钾或硫酸钠或硫酸钾。所用的氢氧化物的碱金属应该优选与所用的不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐的碱金属相同,特别在每种情况下是钠或钾。

[0117] 在步骤c)中,进行通过步骤b)中的萃取预纯化的粗制苯胺的蒸馏(精细)提纯。原则上可使用本领域技术人员已知适用于苯胺提纯的所有蒸馏装置和方法。

[0118] 在本发明的步骤c)的第一配置可能方式中,在分开的蒸馏塔中分离出一方面低沸物和溶解水和另一方面高沸物,也就是说,蒸馏提纯包括串联的两个蒸馏塔。第一蒸馏塔的进料是来自步骤b)的通过碱性萃取预纯化的粗制苯胺级分。

[0119] 在第一蒸馏塔(所谓的“低沸物塔”)中,从塔顶馏出低沸物,而苯胺和高沸物积聚在塔底物中。溶解水同样可从塔顶或在侧线中取出。第一塔的塔底物形成进一步的(第二)蒸馏塔(所谓的“苯胺塔”)的进料,其中从塔顶馏出苯胺且含苯胺的高沸物料流积聚在其塔底物中。从塔顶馏出的苯胺在这一实施方案中构成对本发明而言的纯化苯胺料流。

[0120] 在第一配置可能方式中,“低沸物蒸馏”可优选在1000毫巴_(abs.)至1100毫巴_(abs.)的塔顶压力和97°C至100°C的塔顶温度下进行。苯胺塔中的蒸馏优选在100毫巴_(abs.)至200毫巴_(abs.)的塔顶压力和110°C至130°C的塔顶温度下进行。

[0121] 在本发明的步骤c)的第二配置可能方式中,在专用蒸馏塔(所谓的“脱水塔”)中分离出溶解水。将来自步骤b)的通过碱性萃取预纯化的粗制苯胺级分供应到该脱水塔(在这种配置可能方式中的第一蒸馏塔)。在脱水塔的顶部取出含有水、苯胺和低沸物的料流,其然后分离成水相和有机相。将有机相供入进一步的蒸馏塔(“低沸物塔”,在这种配置可能方式中的第二蒸馏塔),在此从塔顶馏出低沸物。将这种低沸物塔的塔底料流再循环到脱水塔。

[0122] 脱水塔的塔底物形成第三蒸馏塔(所谓的“苯胺塔”)的进料,其中如同在第一配置可能方式中,从塔顶馏出苯胺且含苯胺的高沸物料流积聚在其塔底物中。从塔顶馏出的苯胺如同在第一配置可能方式中构成对本发明而言的纯化苯胺料流。

[0123] 在第二配置可能方式中,“脱水塔”可优选在100毫巴_(abs.)至400毫巴_(abs.)的塔顶压力和100°C至150°C的塔顶温度下运行。“低沸物蒸馏”优选在1000毫巴_(abs.)至1100毫巴_(abs.)的塔顶压力和70°C至90°C的塔顶温度下进行。苯胺塔中的蒸馏优选在250毫巴_(abs.)至350毫巴_(abs.)的塔顶压力和140°C至160°C的塔顶温度下进行。

[0124] 但是,也可能的是,并且作为本发明的步骤c)的第三配置可能方式的主题的是,将来自步骤b)的通过碱性萃取预纯化的粗制苯胺级分引入具有侧线的蒸馏塔(也称为侧线塔),其中在单个蒸馏步骤中分离出低沸物和高沸物(以及溶解水)。在第三配置可能方式的一个实施方案中,侧线塔具有分隔壁(所谓的隔壁塔)。在第三配置可能方式中,作为侧取级分从蒸馏塔中取出纯化苯胺料流,而低沸物(和水)从塔顶取出。如同在上文提到的配置可能方式的苯胺塔中,含苯胺的高沸物料流积聚在塔底物中。这种蒸馏优选在200毫巴_(abs.)至500毫巴_(abs.)的侧线塔的塔顶压力和100°C至150°C的侧线塔的塔顶温度下进行。

[0125] 在所有情况下,低沸物料流(即在第一配置可能方式中的第一蒸馏塔的塔顶料流、在第二配置可能方式中的第二蒸馏塔的塔顶料流和在第三配置可能方式中的侧线塔的塔顶料流)最初以气体形式获得。优选将这种气态低沸物料流部分液化,其中由此获得的液

相,任选在分离出任选存在的水后,可有利地作为回流送回初始塔。从蒸馏中排出未冷凝的气相,其除一定比例的(在工业中常规的条件下)无法冷凝的气体,例如氮气外基本由低沸物组成。

[0126] 可能有利的是,对所提到的步骤c)的配置可能方式中获得的含苯胺的高沸物料流施以步骤d.1)中的高沸物的浓缩,由此使有价值的产物苯胺的损失最小化(对应于上文提到的第一变体)。在此,将含苯胺的料流蒸发,其可有利地再循环到步骤c)的蒸馏中。优选将这种含苯胺的料流引入含苯胺的高沸物料流最初来自的蒸馏塔的底部。此外,在这一步骤中获得含有沸点高于苯胺的有机杂质的塔底料流(高沸物料流)。步骤d.1)的浓缩优选在专门为此目的设置的蒸馏塔中进行。

[0127] 在第一变体中如果在萃取步骤,步骤b)中获得的水性氨基苯酚盐相在步骤e.1)中用酸处理以将氨基苯酚盐转化成氨基苯酚并在步骤f.1)中用有机料流萃取以在相分离后获得(富集氨基苯酚的)有机相和(贫化氨基苯酚的)水相,可进一步改进根据本发明的方法的经济性。优选与步骤e.1)并行进行步骤f.1)(= 酸和有机料流同时添加到水性氨基苯酚盐相中)以防止氨基苯酚作为固体沉淀出来。然后可有利地将碱金属氢氧化物添加到这种水相中,并且这种水相可用作步骤a)中使用的萃取剂的成分。有可能以这种方式供应步骤a)中要使用的碱金属氢氧化物的所有比例。也有可能以这种方式供应步骤a)中要使用的并且不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐的所有比例,即以步骤e.1)中所用的酸的盐的形式,这种盐在这一实施方案中在任何情况下都存在于(贫化氨基苯酚的)水相中。用于萃取的特别合适的有机料流是在步骤d.1)中获得的高沸物塔底料流。这种高沸物塔底料流也可为此目的与其它有机料流混合。例如,在步骤c)中在优选进行的气态低沸物塔顶料流的部分液化过程中获得的未冷凝的气相(其除一定比例的(在工业中常规的条件下)无法冷凝的气体,例如氮气外基本由低沸物组成)可通过其可冷凝成分的液化而转化成液体低沸物料流,所述液体低沸物料流适合与步骤d.1)中获得的高沸物塔底料流混合以用于萃取氨基苯酚。在各种情况下,在萃取和相分离后获得的含氨基苯酚的有机相的苯胺含量如此低,以致这种有机相可焚烧而没有显著经济损失。在步骤f.1)中,将氨基苯酚(和当然还有苯酚,如果存在)再从水相转移回有机相(它们确实最初来自有机相,粗制苯胺级分);因此这一步骤也被称为反萃取。

[0128] 上述第二变体也利用在此意义上的反萃取(在此为步骤e.2))。但是,不同于第一变体,在此所用的有机料流是来自步骤c)的含有沸点高于苯胺的有机杂质和苯胺的液体料流,而酸处理(在此为步骤d.2))原则上可如第一变体中进行。不同于第一变体,在此将反萃取中获得的有机相浓缩(在步骤f.2)中),其中设置这一步骤以避免氨基苯酚/苯酚经由步骤f.2)的馏出物再引入步骤c)。但是,由于供应到浓缩的有机相料流的量相对小,这有可能在不危及该方法的能量相关优点的情况下实现。这种第二变体的优点可认为是提供更大自由度的更鲁棒的工艺方案。在第二变体中,如果需要,送往反萃取的有机料流 - 在此是料流9 - 的量可选择为大于第一变体(在此,所述有机料流 - 料流18 - 的量基本取决于粗制苯胺级分中的高沸物的浓度)。料流9中所含的苯胺进入料流19并再循环到用于浓缩高沸物的蒸馏塔(5000),从此处其经由料流17进入苯胺蒸馏(3000),因此并未损失。在第二变体中,有机料流 - 在此是来自步骤c)的含有沸点高于苯胺的有机杂质和苯胺的液体料流(料流9) - 的量因此可独立于所得高沸物的量进行选择。因此对于粗制苯胺级分的所有组成在

e.2) 中都可进行在工业应用相关规模下的相分离。在第二变体中也优选与酸处理步骤(在此为步骤d.2))并行进行用有机料流萃取的步骤(在此为步骤e.2)) (= 酸和有机料流同时添加到水性氨基苯酚盐相中)以防止氨基苯酚作为固体沉淀出来。

[0129] 用于步骤e.1)或步骤d.2)的酸处理的合适的酸特别是盐酸或硫酸。与步骤a)中使用的不同于碱金属氢氧化物的碱金属盐的选择对应地选择酸;在碱金属氯化物(尤其是氯化钠或氯化钾)的情况下使用盐酸,在碱金属硫酸盐(尤其是硫酸钠或硫酸钾)的情况下使用硫酸。步骤e.1)或步骤d.2)中的酸处理优选进行到2.0至8.5的pH值(20°C),优选到3.5至8.5的pH值(20°C),特别优选到5.0至8.5的pH值(20°C)。

[0130] 图2a显示根据本发明的方法在第一变体中的一种优选配置,其具有气相苯胺氢化的粗产物的两阶段冷凝;苯胺蒸馏的塔底料流的浓缩和用来自浓缩步骤的高沸物料流萃取在碱萃取中获得的废水。图2b显示用于第二变体的相应配置。与图1中相同的附图标记各自具有与该图中相同的含义。其它参考符号具有以下含义。

[0131] 装置或工艺步骤:

[0132] 4100 部分冷凝;

[0133] 4200 混合器;

[0134] 4300 完全冷凝;

[0135] 4400 相分离;

[0136] 5000 用于浓缩高沸物的蒸馏塔;

[0137] 6000 中和;

[0138] 7000 包括相分离的萃取。

[0139] 物质料流:

[0140] 11 苯胺氢化的气体粗产物;

[0141] 12 部分冷凝物;

[0142] 13 在部分冷凝中尚未冷凝的粗产物的成分;

[0143] 14 完全冷凝物;

[0144] 15 在完全冷凝中尚未冷凝的成分(基本是过量氢气);

[0145] 16 完全冷凝物的有机相;

[0146] 17 含苯胺的馏出料流;

[0147] 18 含高沸物的塔底料流(在根据图2b的第二变体中:优选用于焚烧);

[0148] 19 来自萃取的高沸物料流(在根据图2a的第一变体中:优选用于焚烧);

[0149] 20 (贫化氨基苯酚的)水相(混入料流3中;一部分也可能作为废水排出);

[0150] 21 酸(优选盐酸或硫酸)。

[0151] 中和和萃取(包括相分离)在图2a/b中显示在两个阶段6000和7000中并不意味着这些工艺步骤必须在两个装置中进行。在一个优选实施方案中,如上文提到,在所谓的“混合器-沉降器”装置,即包括混合单元和分离单元的装置中进行萃取。在这一实施方案的一种特别优选的配置中,将酸(图中的料流21)和有机料流(分别是图2a和图2b中的料流18和料流9)供入混合单元,此后在分离单元中进行相分离。

[0152] 实施例:

[0153] 实施例1: 关于氨基苯酚的贫化和关于相分离时间的原理验证实验(见图3)

[0154] 用于提纯的粗制苯胺含有基于其有机成分的总质量计750 ppm的苯酚和500 ppm的氨基苯酚,并用水饱和。这种混合物在各种实验中用水、氢氧化钠溶液、氯化钠溶液和含有氢氧化钠和氯化钠的溶液萃取,其中遵守4:1的苯胺相与萃取剂的体积比。在此,在各种NaCl浓度(0质量%、1.25质量%、2.50质量%、5.00质量%、10.0质量%和20.0质量%)的情况下将NaOH浓度调节到0.800质量%的恒定值。也以类似方式用硫酸钠溶液代替NaCl溶液进行一系列实验。

[0155] 据发现,在具有5.00质量%的盐浓度的实验中,在这两种盐NaCl和 Na_2SO_4 的情况下相分离都明显加速。在具有10.0质量%的盐浓度的实验中,相分离所需的时间在这两种盐的情况下都与纯水-苯胺混合物相当。在2.50质量%的盐浓度下,在硫酸钠的情况下也观察到相分离时间的明显缩短。

[0156] 在所有实验中(除使用纯水和纯氯化钠溶液外),从有机相中除去邻氨基苯酚到低于检出限,加入的苯酚可从粗制苯胺中以75%至85%的程度除去。在所有实验中都没有观察到固体形成。

[0157] 结果以图表形式呈现在图3中。

[0158] 苯酚和邻氨基苯酚的贫化百分比呈现在左纵坐标轴(Y1)上,其与条柱的高度相关(例如,左纵坐标轴上的值100意味着相应的酚类化合物已贫化到低于检出限)。

[0159] 相对分离时间(相分离所需的时间)呈现在右纵坐标轴(Y2)上,其与三角形(使用硫酸钠的实验的分离时间)和圆形(使用氯化钠的实验和没有加入其它盐的实验)的位置相关。为此,将上述组成的苯胺与软化水的分离所需的时间设定为1(= 基准),并相对于其示出其值(例如,右纵坐标轴上的值80意味着相分离持续时间为基准情况中的80倍)。

[0160] 每个实验系列的结果以多个条柱和符号(三角形、圆形)的形式呈现在横坐标轴上,它们具有上文给出的含义。在此从左到右显示以下实验系列。

[0161] 粗制苯胺用以下材料萃取:

[0162] (1) 无其它盐含量的氢氧化钠溶液,

[0163] (2) 含有1.25%的质量比例的其它盐的氢氧化钠溶液,

[0164] (3) 含有2.50%的质量比例的其它盐的氢氧化钠溶液,

[0165] (4) 含有5.00%的质量比例的其它盐的氢氧化钠溶液,

[0166] (5) 含有10.0%的质量比例的其它盐的氢氧化钠溶液,

[0167] (6) 含有20.0%的质量比例的其它盐的氢氧化钠溶液,

[0168] (7) 含有10.0%的质量比例的盐的水(无NaOH)和

[0169] (8) 软化水(既不含NaOH也不含其它盐)。

[0170] 在实验系列(1)中,条柱从左到右是指以下成分的贫化百分比:

[0171] (a) 苯酚和

[0172] (b) 邻氨基苯酚,

[0173] 在每种情况下没有添加其它盐。

[0174] 在实验系列(2)至(6)中,条柱从左到右是指以下成分的贫化百分比:

[0175] (a) 使用硫酸钠作为其它盐时的苯酚,

[0176] (b) 使用氯化钠作为其它盐时的苯酚,

[0177] (c) 使用硫酸钠作为其它盐时的邻氨基苯酚,和

[0178] (d) 使用氯化钠作为其它盐时的邻氨基苯酚。

[0179] 在实验系列(7)中,条柱从左到右是指以下成分的贫化百分比:

[0180] (a) 使用硫酸钠作为其它盐时的苯酚,和

[0181] (b) 使用硫酸钠作为其它盐时的邻氨基苯酚。

[0182] 在实验系列(8)中,条柱从左到右是指以下成分的贫化百分比:

[0183] (a) 苯酚和

[0184] (b) 邻氨基苯酚,

[0185] 在每种情况下没有添加其它盐。

[0186] 实施例2: 关于贫化氨基苯酚的水相的中和和形成的氨基苯酚的随后萃取的原理验证实验(见图4)

[0187] NaOH水溶液(浓度0.800质量%)用苯胺饱和,然后掺入5000 ppm的邻氨基苯酚和5000 ppm的苯酚,以存在各自的酚类化合物的盐。不同样品然后用浓度为30质量%的盐酸调节到6.0至7.0和低于3.5的pH值。现在用由二苯胺(作为示例性高沸物)和苯胺以1:1质量比组成的合成高沸物废物料流萃取该酸化样品。在此有可能将水性介质中的所有酚类化合物的浓度减少到1/9.0至1/1.5,取决于pH和酚类化合物的性质。也可以看出,根据pH值,可以不同的成功度萃取酚类化合物。

[0188] 结果以条形图的形式呈现在图4中。

[0189] 各自酚类化合物的分配系数——作为各自酚类化合物在有机相中的质量比例与其在水相中的质量比例的比率——示出在纵坐标轴(Y)上,其与条柱的高度相关。

[0190] 每个实验系列的结果各自以在3.4和6.5的pH值下的两个条柱的形式显示在横坐标轴(X)上。在这种情况下,各左条柱(a)是指苯酚的分配系数,且各右条柱(b)是指邻氨基苯酚的分配系数。

[0191] 实施例3: 关于该方法的连续实验

[0192] 粗制苯胺的运行样品(含有大约2500 ppm的苯酚和250 ppm的氨基苯酚)在两阶段的混合器-沉降器设备中连接接触含有10质量%的 Na_2SO_4 和1质量%的NaOH的水溶液(pH = 12),其中体积比为4:1(有机相与水相的比率)(萃取)。获得有机萃余液料流和水性萃出物料流。水性萃出物料流通过加入硫酸连续调节到中性pH值并在两阶段的混合器-沉降器中与合成制成的高沸物料流(含有50质量%的苯胺和50质量%的二苯胺作为苯胺工艺的典型高沸物的示例性代表)接触,其中体积比为2:1(水相与有机相的比率)(酸处理和反萃取)。萃取和反萃取在30°C的温度下连续和串联进行。发现在来自萃取的苯胺萃余液中不再可检测到苯酚和氨基苯酚。这也为连续工艺方案的情况确认了原理验证实验。在反萃取过程中,在高沸物萃出物中发现高浓度的苯酚和氨基苯酚。就整个后处理工艺考虑,发现可将平均85%的苯酚和95%的氨基苯酚从粗制苯胺料流转移到反萃取料流中(高沸物萃出物中)。相分离在所有分离器中毫无问题地进行,其中通过盐 Na_2SO_4 的加入,在所有分离器中作为重相获得水相。

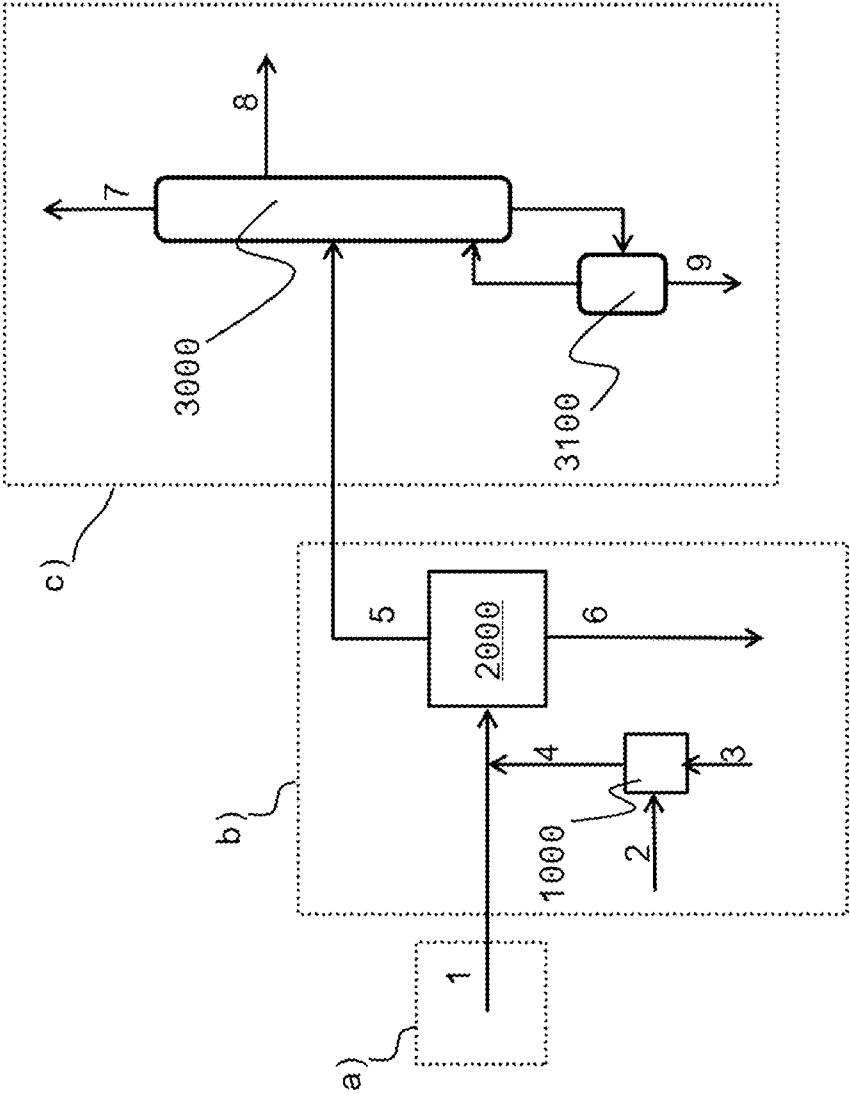


图 1

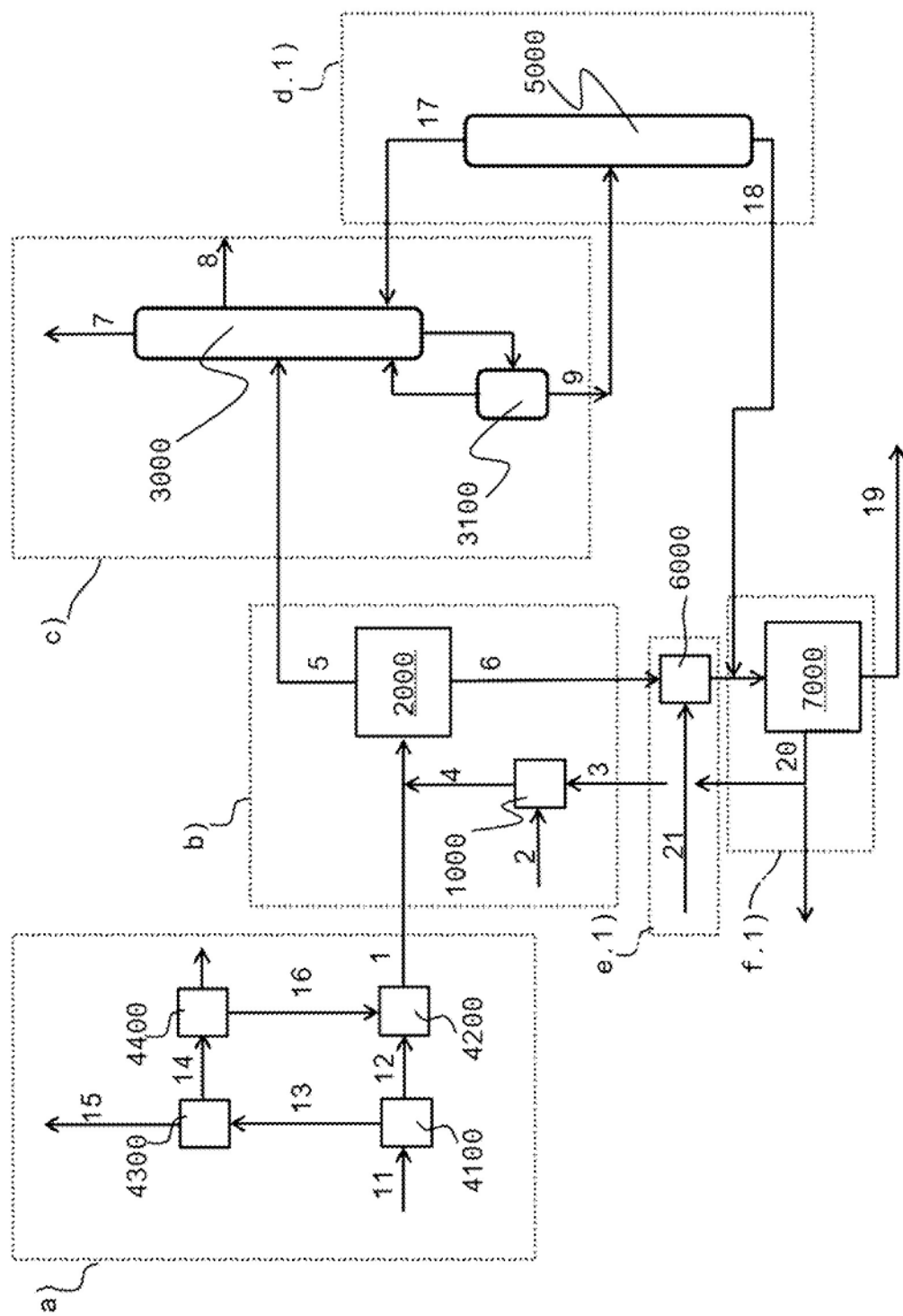


图 2a

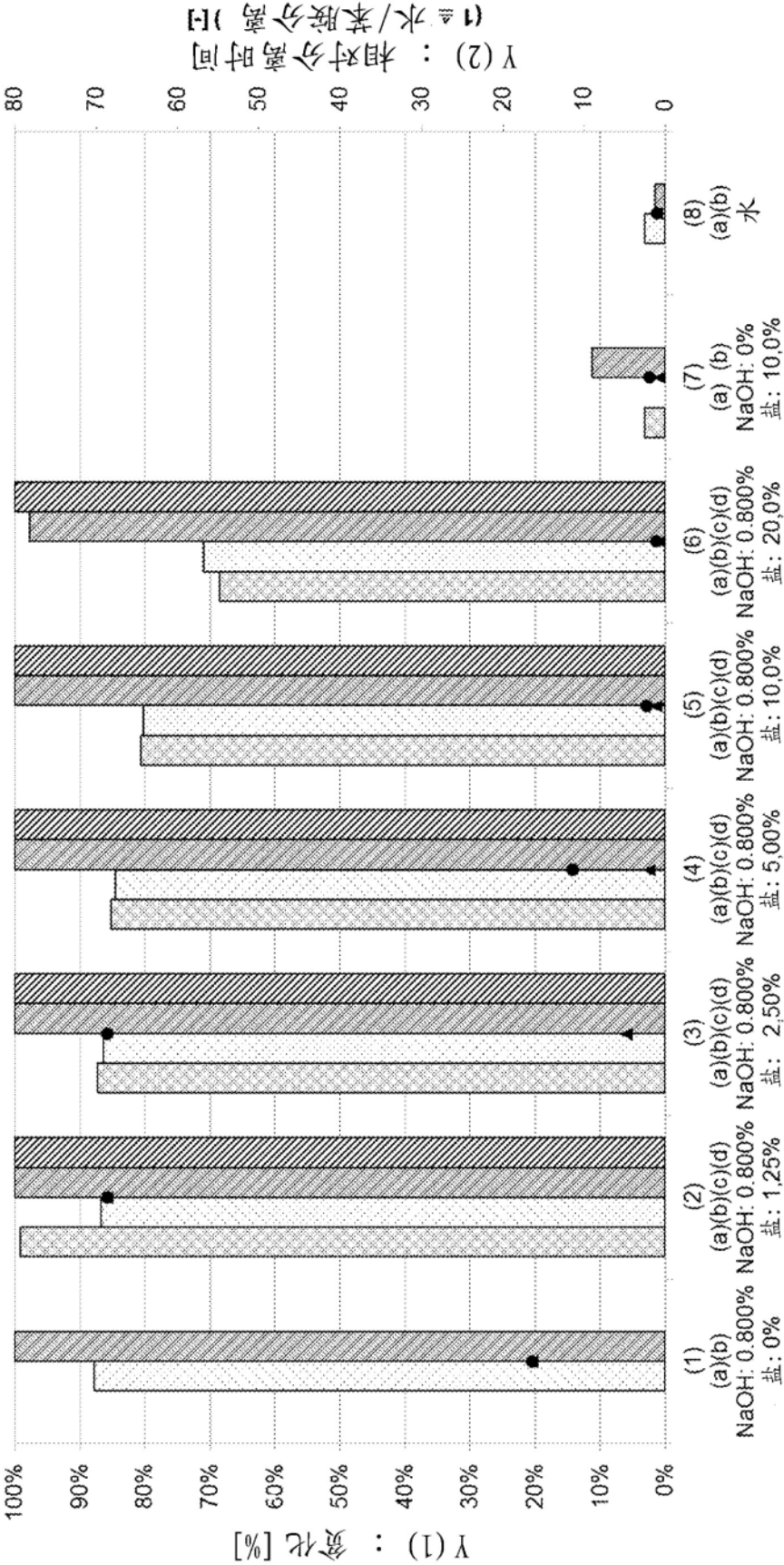


图 3

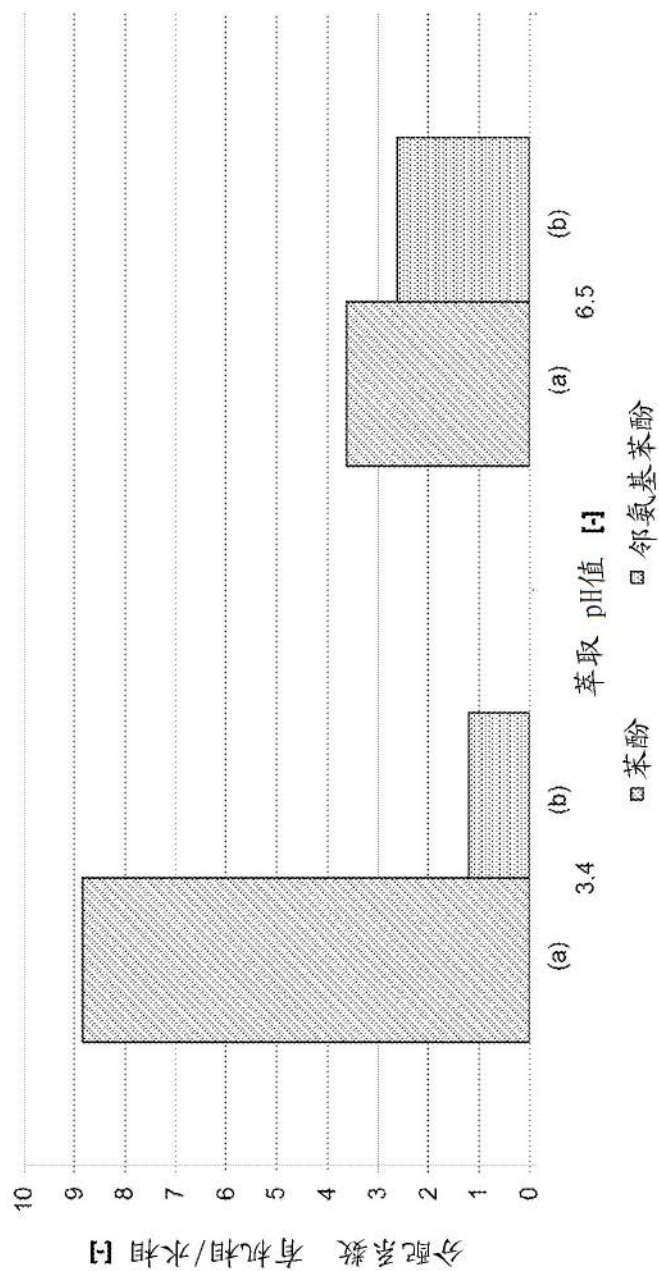


图 4