

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C213/10

C07C209/84

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94109198.8

[45] 授权公告日 2001 年 1 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1060158C

[22] 申请日 1994.6.27 [24] 颁证日 2000.9.30
 [21] 申请号 94109198.8
 [30] 优先权
 [32] 1993.6.28 [33] US [31] 083,987
 [73] 专利权人 联合碳化化学品及塑料技术公司
 地址 美国康涅狄格州
 [72] 发明人 C·A·吉布森
 [56] 参考文献
 DE - A - 1643277 C07C
 US - A - 4570019 C07C
 US - A - 4731165 1988. 3. 15B01D3/34 C07C85/26
 审查员 赵 霞

[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

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 链烷醇胺和亚烷基胺的脱色方法

[57] 摘要

在高温下用聚合固体酸性催化剂可处理具有 10-0PtCo 或更高颜色数的带色链烷醇胺或亚烷基胺。酸式全氟化离子交换聚合物可用作聚合固体酸性催化剂。在水的存在下,这些聚合固体酸性催化剂生产出具有 20PtCo 或更低颜色数的脱色链烷醇胺或亚烷基胺。脱色工艺可以批量形式,或连续形式进行,因此可获得廉价,高质量和高纯度的最终产品。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种具有减退了颜色的链烷醇胺或亚烷基胺的生产方法，包括在温度约 201-230°C 和压力约 1-100psig 下，在基于要被褪色的材料计约 1-10% 重量的添加的水的存在下，使带色的链烷醇胺或亚烷基胺与聚合固体酸性催化剂接触，以降低所说链烷醇胺或亚烷基胺的颜色。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中所说的聚合固体酸性催化剂是酸形式的全氟化离子交换聚合物。
3. 根据权利要求 2 的方法，其中所说的酸形式的全氟化离子交换聚合物是四氟乙烯与具有磺酰基的全氟化单体的共聚物。
4. 根据权利要求 1 的方法，其中所说的聚合固体酸性催化剂的浓度为所说链烷醇胺或亚烷基胺重量的约 0.5-10 重量%。
5. 根据权利要求 1 的方法，其中所说的聚合酸性固体催化剂的浓度为所说链烷醇胺或亚烷基胺重量的约 1-5 重量%。
6. 根据权利要求 1 的方法，其中加入的水的浓度为链烷醇胺或亚烷基胺重量的约 4-6 重量%。

链烷醇胺和亚烷基胺的脱色方法

本发明是关于链烷醇胺和亚烷基胺的脱色方法,尤其是关于批量和连续生产链烷醇胺和亚烷基胺的方法,该产品通过用聚合固态酸性催化剂处理,具有改进颜色的特征。

对于潜在的用户而言,价格和纯度是化学品市场的一个重要特征。在利用工业方法生产各种化学品期间,杂质常常进入到工艺过程中,颜色污染最为明显。这种颜色污染的根源可能来自工艺过程中所用催化剂或设备的金属和金属化合物,或者来自工艺过程中所形成的共轭有机化合物。由于形成这些着色污染物的机理从一道工序到另一道工序改变,所以脱色工艺通常是根据着色来源的机理而进行。

众所周知,在制备亚烷基胺,尤其是高聚胺时,使其成为脱色的,常常会降低它们的商业价值。为了脱色或改进这些化合物的颜色,商业上已使用了或提出了许多工艺方法,这些方法包括例如,正如JA-119902,UK1351050中公开的,用盐酸化物或胺盐酸化物处理;正如US3723529和4737243中公开的在高温下,用活性炭、酸处理的粘土或酸性沸石处理;正如US4731165中公开的用粉末状的磺酸离子交换树脂处理。这些方法中的每一种方法都是以蒸馏为最后一步,以获得所要的颜色。并且,还需要其它的工艺步骤,如中和残渣,酸的处理和处置。在一些方法中还需要另外一些使工艺复杂化的步

骤,如催化剂的回收和/或再活化。

US4570019公开了一种方法,可以连续进行生产具有改进颜色特征的聚亚烷基聚胺,该方法包括在高温有水的存在下,用聚乙烯聚胺盐酸化物处理脱色的聚乙烯聚胺,因此,取消了上述工艺方法中所描述的额外处理步骤。

然而,正如现有技术中已知的,用于脱色高聚乙烯聚胺的方法,对于这类化合物如链烷醇胺一般是不能转换的;这类化合物是用不同的工艺方法和使用不同的反应剂制备的。

例如,通常用烯化氧与氨或胺反应来制备链烷醇胺,尤其是像氨乙基乙醇胺这样的链烷醇胺,一般可以通过单乙醇胺的还原性胺化进行制备。

由这些常规的工艺方法制得的链烷醇胺,颜色可以由几乎无色的水-白色液体改变成浅黄色。链烷醇胺,尤其是乙醇胺,在有氧的存在下(如制备和/或存贮时,有空气泄漏),过高的温度下和可溶化金属像Fe或Ni的存在下,很容易有颜色生成,而原料中的杂质一开始就促进发色体的不断生成。

已经证明,克服与链烷醇胺的颜色和颜色的不稳定性有关问题的各种尝试,其代价是很高的,从环境角度也是不可接受的。这些尝试包括利用分馏提纯,通过分馏浓缩颜色形成体或它们的前体,碳处理,使用吸附材料,各种氢化技术和使用还原剂像硼氢化钠或肼。

US2744938描述了着色敏感有机化合物的处理方法,这种化合物通过氧化或老化而脱色。该专利专门描述了在超大气压下保持氢存在下,用催化剂-游离固体吸附剂从烷基酚中除去发色体的方

法,然后将由此处处理的烷基酚从固体吸附材料中分离出来。

US3207790描述了一种改进链烷醇胺颜色的方法,该方法通过添加足够量的碱金属硼氢化物,在老化阶段改进所不希望有的颜色。这种硼氢化物在链烷醇胺中具有明显的溶解能力,并且在溶解后可保持在溶液中,或者链烷醇胺在减压下可以蒸馏。

US3453183描述了一种从乙醇胺中除去乙醛杂质的方法,该方法是通过形成乙醇胺与粉末状二氧化硅,粉末状硅酸盐,液体硅酸盐,或者与粉末状氧化铝混合物,随后通过真空蒸馏分离乙醇胺。

US3819710描述了使用选择性的催化剂和选择性的催化条件通过氢化改进乙醇胺的颜色和颜色稳定性的方法,用于该方法的催化剂包括阮内镍,铂,钨或钌。

EP0477593描述了在水和水溶性金属硼氢化物的存在下,真空蒸馏以提纯和脱色变色粗制N-二烷基-二链烷醇胺的方法。

上述专利证实确实需要改进链烷醇胺和亚烷基胺颜色特征的方法。而某些方法,像使用固体吸附剂以改进颜色,这样的方法不能完全适用于大规模的脱色。并且需要劳动密集型步骤以回收所需产品,就处理时间,设备费用和付产品的处理而言,要很多费用投入到处理工艺中。

其它方法,像着色杂质的氢化,要求昂贵的阮内镍,还必须定期更换。氢化系统也需要专用设备,供氢,混合,和还原后,过滤以去除阮内镍,这是由于在阮内镍存在下蒸馏会趋于产生着色并使催化剂失去活性。

需要一种便宜的,易操作的具有还原颜色的链烷醇胺或亚烷基胺的生产方法。

根据本发明,提供一种生产具有还原颜色的链烷醇胺或亚烷基胺的方法,该方法包括在高温下水的存在下使带色的链烷醇胺或亚烷基胺与聚合的固体酸性催化剂接触一段时间,足以还原链烷醇胺或亚烷基胺的颜色。脱色步骤最好是在足以使水维持在液体中的高压下完成。

本发明所用的多相催化剂有利地提供了多功能性,可以批量连续生产带色链烷醇胺和亚烷基胺。这种方法很容易适用于一般的加工设备,提供费用低,质量高,纯度高的最终产品。

本发明方法可以有效地将具有铂-钴(PtCo)数高达100或更高颜色的带色链烷醇胺和亚烷基胺,处理成具有还原颜色数约为20PtCo或更低的产品。

与本发明有关的被脱色链烷醇胺或亚烷基胺可以利用现有技术中已知的任何方法进行制备,像生产粗混合物,然后进行精加工,从中分离和回收所需要的单个组份或它们的混合物。由各种精制或分离工艺回收的产品一般都是脱了色的;其PtCo数高达700或更大的范围,这是利用ASTM法1209"Color of Clear liquids (Platinum-Cobalt Scale)"法测定。

在没有任何预处理的情况下,精制的链烷醇胺如氨乙基乙醇胺(AEEA)可具有的着色数接近约60PtCo或更高。

此外,利用其它已知的脱色法预先处理的链烷醇胺或亚烷基胺,其中一些一开始具有较低的颜色粉,由于贮存温度升高贮存时变成脱色。

下面最佳实施方案的描述将涉及到链烷醇胺尤其是AEEA的脱色。然而所指定的范围包括链烷醇胺和亚烷基胺类,正如已惊奇地

发现的,当添加水并提高温度时,本发明可适用于这两种类型的化合物。

将带色链醇胺与聚合固体酸性催化剂接触可以去除链烷醇胺中的着色杂质。优选类的聚合固体酸性催化剂包括全氟化的离子交换聚合物(PFIEP),像Nafion[®], Dupont化学公司的注册商标四氟乙烯和全氟化单体的共聚物。Nafion[®]是由四氟乙烯和全氟-2-(氟磺酰乙氧基)-丙基乙烯醚制备的。全氟化乙烯醚的制备可使四氟乙烯与SO₃反应形成环状磺内酯,该环状磺内酯随后重排成氟羰基甲烷—磺酰氟。这种直链类似物与两摩尔的氟丙烯氧化物反应,产生一种终端为1-氟羰基三氟乙氧基的化合物。该基团与Na₂CO₃一起加热,失去羰基氟化物后,得到全氟化乙烯醚。将磺酰氟形式的共聚物树脂碱性水解成碱的形式,然后再酸化成为磺酸形式。

可以购买到酸形式的聚合固体酸性催化剂,像Nafion[®]-H或Nafion[®]-NR50,可从Aldrich化学公司购得。以酸的形式,这些材料是由与全氟化聚合物主链上氟化碳邻近的磺酸基构成。聚合固体酸性催化剂可以单独使用,或者采用现有技术中已知的方法像浸渍法可被涂敷在载体材料像氧化硅,氧化铝,多孔玻璃珠,陶瓷等等。这些载体的表面积和孔径可以变化,对于聚合固体酸性催化剂的操作不起决定性作用。

当处理带颜色的链烷醇胺或亚烷基胺时,所用催化剂的量取决于酸官能度的浓度和强度,可采用现有技术中已知的方法测定聚合固体酸性催化剂的酸的浓度和强度,如非水胺滴定等(Hammett indicator)方法。一般地,以被处理材料的重量计,所用聚合固体酸性催化剂的量为0.5-10(wt)%。例如,当使用Nafion[®]时,所用催

化剂的量最好是被处理材料量的1-5(wt)%。

不受任何特定理论的约束,可以确信,在添加水的情况下,聚合固体酸性催化剂,像Nafion[®],在初始重量损失后,是稳定的,并得到最好的性能,无需连续再生催化剂。添加水的量,一般是待脱色材料重的1-10(wt)%,优选3-8(wt)%,最好是4-6(wt)%。

上述聚合固体酸性催化剂在开始使用无水时,可以还原颜色,然而,颜色还原的程度,脱色产品的稳定性和催化剂本身的稳定性都是低的,这种工艺不适合连续应用的过程。再者,在高温下无水操作会导致催化剂过量损失和催化剂降级,这是因为在去除颜色步骤中形成大量付产品的聚积。

该工艺可在很宽的温度范围内进行,约150-230°C。比较好的温度范围为201-215°C,最好是从约205-约210°C。系统压力应足够高,以确保水呈液相,一般为1-100psig,较好为20-75psig,最好为50-65psig。

在典型的实施方案中,本发明的方法可以批量形式或连续形式进行,以批量形式时,排出处理过的产品,添加新的待处理产品。通过使用由孔筛制成的篮子可以很方便地将催化剂保持在反应器内。在批量形式操作中,采用搅拌可以有助于改进催化剂的效率。典型的搅拌装置包括机械搅拌器,转速为400-1200rpm。

在连续形式的操作中,可使用固定的催化剂床,将待处理的产品泵入通过该床。在这种连续的工艺中,主要是补充水,采用正常蒸馏即可获得低颜色和颜色稳定的产品。虽然还不完全清楚脱色机理,但可以相信,在连续加工时,颜色形成体在加工过程中破坏掉,变成蒸馏时即可除去的轻质碎片或随着残渣而排出的重质碎片。

应使带色链烷醇胺或亚烷基胺与聚合固体酸性催化剂接触一段时间,足以产生脱色产品。通常,对于批量操作或连续操作的滞留时间可以高达8小时,较好为4-6小时,最好为4-5小时。正如下面实例所说明的,脱色时间的长短取决于装在处理容器聚合固体酸性催化剂的量,温度,和系统中水的量。

实施例

虽然在亚烷基胺脱色中已使用了Nafion[®] (US 4731165),但该专利并没有讨论向工艺中添加水,而是论述Nafion[®] 的温度稳定性,对该工艺定在200°C的有效限度。进而,未料到对亚烷基胺的脱色工艺能够转移到链烷醇胺上,这是由于形成颜色形成体的加工和精炼过程中的差异。

下面的实例表明聚合固体酸性催化剂在链烷醇胺的颜色减退中的效果。所用的固体酸性催化剂是Dupont 化学公司出售的酸式Nafion[®]。

用于脱色工艺的氨乙基乙醇胺具有的初始PtCo数为79.5。蒸馏设备包括5个塔盘的Oldershaw塔,其盘间距为1英寸,并装备有蒸馏塔头。

实例1-对照例

将粗氨乙基乙醇胺250克与10克蒸馏无离子水混合。将这种混合物装入蒸馏设备中,在压力为0.7psig,加热到205-210°C达3小时。将压力降到2mmHg,去除第一次馏出液部份。在塔头温度为105°C,2.8mmHg去除第二馏出液部份,200克未处理的氨乙基乙醇胺并具有53PtCo的颜色。

实例2-采用Nafion[®] 消褪颜色

将300克粗氨乙基乙醇胺和 12 克蒸馏无离子水填充到以上描

述的含有Nafion[®]管(3克 1/8英寸×1/2英寸截面)的蒸馏装置内。将这些物质加热到205-210°C达3小时。将反应剂冷却到室温度并将上清液转移到蒸馏装置内。在84°C, 0.7mmHg去除第一馏出液部份。在相同条件下去除第二馏出液部份, 212克被处理的氨乙基乙醇胺具有的颜色数为9.7PtCo。

实例3-比较例

通过在150°C和180°C下处理粗氨乙基乙醇胺, 初始PtCo数为79.5。评价温度对Nafion 性能的影响, 结果示于下表, 并与实例2比较:

表1: 温度对使用Nafion[®]脱色氨乙基乙醇胺的影响

温度	PtCo数
150°C	38.8
180°C	21.4
205-210°C	9.7
(实例2)	