



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98807638.1

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1131843C

[22] 申请日 1998.8.4 [21] 申请号 98807638.1

[30] 优先权

[32] 1997.8.4 [33] DE [31] 19733681.7

[86] 国际申请 PCT/EP98/04850 1998.8.4

[87] 国际公布 WO99/07637 德 1999.2.18

[85] 进入国家阶段日期 2000.1.27

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 O·瓦岑贝尔格 P·毛尔

E·斯特勒菲尔 H·谢林

H·M·施奈德

[56] 参考文献

US5266290A 1993.11.30 C01B21/20

WO97/22551A1 1997.06.26 C01B21/14

WO9722551A1 1997.06.26 C01B21/14

审查员 王 静

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

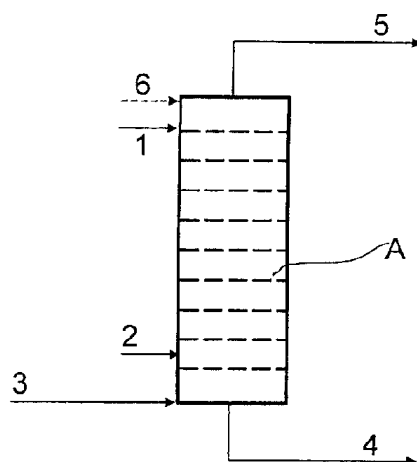
代理人 马崇德 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称 制备游离态羟基胺水溶液的方法

[57] 摘要

将一羟基铵盐用氨在一汽提塔内经对流法处理制备游离羟基胺的水溶液，制程中放出羟基胺，同时所得溶液经蒸馏分离成一羟基胺水溶液及一盐馏份。该新颖方法能以简单温和的方式大规模进行。分解作用的危险由于热负荷低、羟基胺的浓度低及逗留时间短而减至极少。



1. 一种制备游离羟胺水溶液的方法，以碱处理羟基铵盐溶液，借蒸馏分离所得溶液成一羟胺水溶液与盐馏份，其中羟基铵盐溶液以氨或氨水作碱用逆流法处理，同时经水或蒸汽处理完成分离，
5 通过将水或蒸汽与氨或氨水送进汽提塔的塔底或汽提塔底之上1至5盘处，使得羟基铵盐溶液以逆流方式用氨或氨水处理，其中所述汽提塔在5至300 kPa及温度范围30-130℃下操作。
2. 根据权利要求1的方法，其中羟胺水溶液经汽提塔顶取出。
3. 根据权利要求1的方法，其中汽提塔在10至110 kPa下操作。
10 作。
4. 根据权利要求2的方法，其中汽提塔在10至110 kPa下操作。
5. 根据前述任一项权利要求所述的方法，其中所得羟胺水溶液在蒸馏塔内浓缩。
- 15 6. 根据权利要求5的方法，其中蒸馏塔在1至200 kPa下操作。
7. 根据权利要求6的方法，其中蒸馏塔在10至110 kPa下操作。
8. 根据权利要求5的方法，其中经蒸馏塔顶取出的水循环送回汽提塔底。
- 20 9. 根据权利要求8的方法，其中经蒸馏塔顶取出的水以气态循环送回汽提塔底。
10. 根据权利要求5的方法，其中由盐溶液中汽提游离羟胺及羟胺溶液的浓缩是在汽提/蒸馏塔内进行。
11. 根据权利要求10的方法，其中于盐溶液供料点以上1至3
25 盘处进行移除已浓缩的羟胺溶液，由顶部取出水，并于塔底移去盐馏份。
12. 根据权利要求1的方法，其中在含游离羟胺的全部溶液中添加一种分解作用稳定剂。
13. 根据权利要求5的方法，其中在含游离羟胺的全部溶液中
30 添加一种分解作用稳定剂。

制备游离态羟基胺水溶液的方法

本发明关系一种游离羟胺的无金属离子的水溶液制法。

- 5 羟胺是化学工业的一种重要中间物。但其处理必须特别小心，因其刺激双眼、皮肤与粘膜并能引起过敏。而其耐热性特差，即其缓慢分解至爆炸，尤其有金属离子存在、在强碱性介质内及在较高浓度中。

- 羟胺是以大工业规模生产成羟铵盐，普通作硫酸羟基铵，亦如此使用。不过，常必须用游离羟胺的高浓度盐及无金属离子的水溶液。为避免上述问题，尤其羟胺的不稳定性，业界技术人士已避免使用传统大规模化学方法浓缩能蒸馏的物质例如蒸馏以回收无盐羟胺溶液。蒸馏羟胺即使在实验室规模甚至认为是特别危险作业：见 Roth - Weller : Gefährliche Chemische Reaktionen, Stoffinformationen Hydroxylamin, 第3页 1984, 2, Ecomed - Verlag。以工业规模蒸馏羟胺因此亦从未在技术出版物内考虑过。不过曾用特别方法代替，虽然其等皆有严重缺点。
- 10

- 于是试图借助离子交换剂离析水性盐液的游离羟胺：举例见 US - A - 4,147,623, EP - A - 1787, EP - A - 237052 及 Z. Anorg. Ch. 288, 28 - 35 (1956)。但此项方法仅得到稀释溶液，且空间 - 时间收率低。而且，羟胺与许多离子交换剂反应或受其分解。
- 20

 另一方法包括一种羟基铵盐溶液在带半透膜的电解槽内的电渗析例如在 DE - A - 33 47 259, JP - A - 123771 及 JP - A - 123772 中说明。但此项方法技术上繁复昂贵，工业上至今尚未确证。

- DE - A - 35 28 463 发表游离羟胺自硫酸羟基铵的制法，以氧化钙、氧化锶或氧化钡处理并除去不溶的碱土金属硫酸盐。此法中脱除所得细碎状硫酸盐呈现可观难度。加之用氧化钙或氢氧化钙时仅得稀液，由于硫酸钙溶解度相当好，游离羟胺仍含不合要求的大量离子。用锶化合物及钡化合物时价格较高、尤其毒性在工业生产程序方面更为不利。
- 25

- DE - A - 12 47 282 叙述一种方法得到游离羟胺的醇液，是经硫酸羟基铵与氨在醇溶剂内反应后脱除硫酸铵。相似方法在 EP - A - 108 294 内说明。不过醇液不适且不符合许多用途要求。例如由于其易燃性、此等溶液处理期间务必特别小心。而且所有酒精通常必须经昂贵程序收
- 30

回，因为禁止较大量醇排放进废水处理厂或流入排水口。

最后，DE - A - 36 01 803 说明一种获得游离羟胺水溶液的方法，其中硫酸羟基铵与氨在低级醇内反应。分出沉淀的硫酸铵后加水于游离羟胺的醇液，馏脱所获溶液中酒精。前述用酒精作业的缺点亦实现于此法。且因羟胺的不稳定连同醇类的易燃性，最后蒸馏阶段中务须特别谨慎。所有以往技术共同点为其不适合工业规模进行或引起不经济地高额附加安全成本。

温度超过 65 °C 认为是羟胺分解作用的重要关头。在差示热分析中—50 % 重量浓度的羟胺水溶液（在玻璃坩埚内）的起始温度测定为 70 °C。发热量约 2.2 kJ/g 的 50 % 重量比浓度溶液证实此物质的高热势。差示热分析是一微热分析法用以评估耐热性与热势。开始温度为最低周围温度，此时试样内以加热速度 1K/min 发生显著放热反应，于 30 °C 起始。为安全计处理温度应实质上低于开始温度。

例如有关羟胺硝酸盐的制备，US - A - 4, 956, 168 陈述在不超过 65 °C 的温度制备羟胺硫酸盐在酒精内的悬浮液。此悬浮液然后以氨于 < 65 °C 处理以制备羟胺醇液。

US - A - 5, 472, 679 依序叙述一种无醇的羟胺水液的制法，使羟胺硫酸盐溶液与一适当碱于最高约 60 °C 反应。所得混合物随后于减压下在低于 65 °C 接受蒸馏，得一固态余留物（放出羟胺后生成的盐），与馏出物羟胺水液，其中含 16 至 23 % 重量比的羟胺。此法有缺点即其是于减压下进行，其温度务必极小心控制。亦有下列其他缺点：

- 沉淀使其必须处理固体。在连续法中将因而不断脱除固体。如此，若一固体易于结块，例如在硫酸钠情况中可能呈现相当处理工程问题。

- 蒸馏至干，正确是指蒸发缩小体积，发生方式是使低沸点水首先蒸去，高沸点羟胺浓度升高，已知羟胺分解趋势随羟胺浓度增加。因此，制程期间羟胺损失加多。有一渐增危机，由于羟胺浓度高可能发生爆炸分解反应。已知纯羟胺或浓度 > 70 % 重量比的羟胺能爆炸式分解。所以所述制法务必符合指定的安全要求。

- 余留固体可能仍含羟胺余留物（表面上所吸收羟胺。固体空隙中羟胺）。所以固体必须以分离的处理步骤去除杂质。

由此可知蒸浓并非能在大工业规模上有利实行的方法。

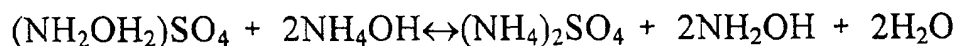
WO 97/22551 说明游离羟胺的水溶液制法。一羟基铵盐以适当碱在水内处理，分出所得溶液中一切不溶性组分，所得溶液于 80 °C 以上蒸馏分离成一含水羟胺馏份与一盐馏份，如有需要，可将所得羟胺水液通过脱除此塔顶的水而在蒸馏塔内浓缩。

- 5 此法仅于用强碱释放出羟胺时产生游离羟胺的完全产率。为经济原因宜在大工业规模上用氢氧化钠溶液作廉宜强碱。于是形成硫酸钠为羟胺释出的副产物。所得此盐为一水溶液。所述方法中释出的羟胺经蒸汽提馏自盐液中分离。提馏塔进料必须不含固体（沉淀的盐）以免塔堵塞。此法中用氢氧化钠溶液，硫酸钠在羟胺水溶液内的溶解度限制因而强迫
10 受限。在约 10 % 重量浓度的羟胺水液中于 100 °C 硫酸钠溶解度为重量比约 24 %。由于此低溶解度之故释出溶液内游离羟胺的浓度亦最多限于重量比约 10 %，除非上游含一固体分离阶段。但因羟胺易于分解，其敏化效应及硫酸钠结块的趋势，此程序在工业上即使可能亦避免。

- 受硫酸钠溶解度限制的羟胺浓度限制工厂可达成的最大容量。此
15 外，使用氢氧化钠溶液不可避免地导致产物液内总是含金属离子（钠离子），即使仅有少量。

- 若可能选用廉价氨时将具可观技术及经济利益。硫酸铵的水溶性 100 °C 时重量比 50.9 % 为硫酸钠的水溶性的两倍高。羟胺浓度以及工厂能力遂能多达两倍以上。中和反应所得的硫酸铵此外更能用作重要肥料，而硫酸钠则必须作无用杂质排放。用氨作释出羟胺的碱自动地排除
20 金属离子导入产品。

 不过，氨是一比氢氧化钠溶液弱得多的碱。羟胺虽能借氢氧化钠溶液自硫酸羟基铵中完全置换，而无法以氨达成。由于所得平衡



- 25 存在的羟胺仅约 60 - 70 % 释出。其余继续以硫酸盐结合形式存在。因此上述汽提法仅能达成 60 - 70 % 的羟胺产率。30 % 以上的羟胺将成硫酸羟基铵通过废水处理底部脱离汽提塔，于是不能被工业利用。此一高羟基铵负荷将更需要昂贵的废水处理设备。用氨因此并非简单汽提法的经济选择。

- 30 本发明之一目的在提供游离羟胺的无金属离子水液的制法，能简单地以工业规模完成并容许经济用氨供完全释出及离析不含金属离子的羟胺。

本人意外地发现若水相内羟基铵盐以氨用对流法处理，同时所得溶液经汽提分离成一含水羟胺溶液与一盐馏份可达成此目的。

- 本发明因此是将一羟基铵盐溶液以一种碱处理制备游离羟胺的水溶液的方法，并用蒸馏分离所得溶液成一羟胺水溶液与一盐馏份，其中
- 5 溶液经对流以氨或氨水作碱处理，同时以水和/或蒸汽处理实现分离。

所用羟基铵盐一般是无机酸类的羟基铵盐，例如硫酸、磷酸或盐酸等的盐，普通在水性溶液中。

- 羟基铵盐在对流液流内以氨或氨水在水液内处理。亦适用其他挥发性碱代替氨。适用的挥发性碱举例为单、双或三烷基胺类诸如甲基胺、二甲胺、三甲胺、乙基胺、二乙胺或三乙胺，单、二或三烷醇胺类诸如
- 10 二乙醇胺，及环胺类诸如吡咯烷或哌啶。选择碱量使羟基铵盐完全或至少在很大程度上转化成游离羟胺。此点可于约 10°至 120 °C 连续或分批完成。得到其中含游离羟基胺的水液和含源自碱性阳离子与羟基铵盐内存在的酸阴离子的盐的无羟胺溶液。

- 15 放出羟胺及分离所得溶液成羟胺水溶液与一盐馏份优选以氨与蒸汽用对流法借汽提塔（汽提/反应塔）经过处理完成。设有传统浅盘例如筛盘或泡罩板或采用常规填料例如拉希环、帕尔圈、鞍形元件等，优选有 10 至 60 个理论塔层。羟基铵盐溶液（必要时可另加稳定剂）直接供料至塔顶（填料的上部或最高塔层或其最上塔层之一）。

- 20 汽提塔内溶液的中和与分离以一种方式进行，使盐馏份在塔底取出，羟胺溶液在进料盘高度或其上。欲达成此点必须将氨或氨水及水与/或蒸汽逆流通进塔底处理羟基铵盐液。通进水与/或氨水时塔底应用热交换器适当加热以蒸发水液，用氨水时，水或蒸汽量可送进较少或将其分配引进。然而可能需要加热底部。

- 25 供料液内硫酸羟基铵浓度自 5 至 80 % 重量比时，水或蒸汽流量通常自 1 至 8、特别自 1 至 5 倍供料率。引进蒸汽的温度一般自 80 至 180 °C。

- 汽提/反应塔内压力一般自 5 至 300 kPa（自 0.05 至 3 巴），优选自 10 至 110kPa（自 0.1 至 1.1 巴）。特别优选自 50 至 110kPa（自 0.5
- 30 至 1.1 巴），特别在大气压，操作汽提/反应塔。

汽提/反应塔内一般温度视塔中作业压力而定。通常自 30 至 130 °C，优选 80 至 130 °C。

经汽提/反应塔顶取出的含水（蒸汽或液体）羟胺部分普通含 20 - 300 g/l 的羟胺，需要时可在常用工业设计的蒸馏塔内浓缩。塔中有自 4 至 30 个理论层板为佳。添加稳定剂可能有利。

需要时所得羟胺溶液可在蒸馏塔中浓缩。可能有利另加稳定剂然后
5 蒸馏。羟胺溶液宜在蒸馏塔理论层板约三分之一高度处供料。蒸馏塔内实质上不含羟胺的水在顶部获得，羟胺溶液在底部获得，其浓度视蒸馏条件而定。

蒸馏塔一般于自 1 至 200 kPa（自 0.01 至 2 巴）作业，优选自 5 至 120kPa（自 0.05 至 1.2 巴），特佳自 10 至 110kPa（自 0.1 至 1.1 巴），
10 想要的最后羟胺浓度愈高，蒸馏必须愈温和（低压及低温）。蒸馏作业可持续或分批完成。

通过蒸馏塔顶取出的水或蒸汽可以循环，直接或于压缩或过热后作汽提蒸汽至汽提/反应塔底或成废水送作废水处理。

必要时可在进料盘上方装设分除夹带小滴的设施（例如一种除雾
15 器）。

一特佳具体例中，用氨中和是按逆流法实行，自盐溶液内汽提羟胺是与羟胺溶液的部分浓缩组合在仅一柱内，即一汽提/反应/蒸馏柱内完成。水经顶部馏出，浓羟胺溶液在含硫酸羟基胺的盐液进料上方约 1 至 3 盘处脱除。盐液在柱的大约中部（底上方约 10 至 40 理论塔板处）供
20 料。必要的氨或氨水随意在底部直接供入或者优选自底上方 1 至 5 盘处供料。后法有优点，即供氨点以下的盘能用于完全汽提供料点以下底部排放液的氨。

取出无羟胺的盐馏份为柱的底部产物。汽提/反应/蒸馏柱内理论塔板数一般自 20 至 50，调节精馏部分中回流比率使其自 0.5 至 3。其他
25 方面，汽提/反应/蒸馏塔作业如前说明。

该新颖方法阶段的利益在其能以简单温和方式进行。金属离子的引入已经可靠地避免。避免使用可燃物质和固体。全部过程间羟胺浓度低。举例，在汽提/反应塔及汽提/反应/蒸馏塔内低于重量比 30 %。由于汽提/反应塔及汽提/反应/蒸馏塔的作业模式，液体塔藏量最少，制法
30 中逗留时间相对短。加之汽提/反应塔及汽提/反应/蒸馏塔的作业模式使之可能采用较高压力，特别是大气压。

由于逗留时间相对短，如有需要，汽提/反应塔与汽提/反应/蒸馏塔

内释出羟胺亦可不加稳定剂完成。发生分解作用仅略高于稳定化的溶液。添加适当稳定剂例如 WO 97/22551 内所述能使羟胺分解降至最低。

较高羟胺浓度仅在蒸馏塔中浓缩期间出现。羟胺浓度能按需要调整于例如 30 至 70 % 重量范围内。为减轻分解危险，可将稳定剂引进待蒸馏的溶液中。

新颖方法所须装置能用非金属材料如玻璃、陶瓷及塑胶制造。于是排除金属离子引发的分解作用。但意外发现装置亦可用特殊金属材料如铂或金制造，未见更高羟胺分解。

由于制法设计简单同时安全，仅须小资本支出实行工业规模的该新颖方法。而且此法能实质上如愿扩张。

新颖方法进一步参考图 1 与 2 所示流程图说明：

根据图 1，羟胺释出及羟胺析离是在一汽提/反应塔 A 内完成，羟基铵盐溶液 1 供料至塔顶。氨 2 与蒸汽 3 通进塔底。进行分离：在塔底取出实质上不含羟胺盐的溶液 4，通过塔顶取出（蒸汽或液态）无盐羟胺含水馏份 5。如有需要可在汽提塔顶添加稳定剂 6。

根据图 2，将羟胺盐液 1 供入汽提/反应/蒸馏塔 A + B。塔的较低部分包括汽提段 A 与较高部分的蒸馏段 B。羟基铵盐液 1 在二段之间通入，即进入汽提段顶。汽提/反应/蒸馏塔内羟胺释出及羟胺分离进行方式是于塔底取出实质不含羟胺盐的溶液 4 及通过塔顶取出实质无羟胺的水 8。约 5 至 60 % 重量浓度的无盐羟胺溶液 5 通过侧边出口移去。如有需要，可加稳定剂于汽提塔 A6 顶上和/或蒸馏塔 B7 顶上。

以下实施例说明本发明而非限制。

实验在一实验室装置中进行，主要包括一搅动锅，一玻璃汽提塔与一下游玻璃蒸馏塔连带相当储存容器，计量泵、秤上的产品容器、连接至塔底及下游冷凝器的蒸汽连接管。汽提塔有内径 50mm，高度 3000mm，装满 5mm 直径的填充物。蒸馏塔为一双层套塔，内径 45mm，高度 2.5m，装满 5mm 直径的填料。

起始材料为 25 % 重量浓度的硫酸羟基铵液。如需要时可加稳定剂于硫酸羟基铵溶液中。对照例内用泵将溶液不断送入一 100ml 搅动玻璃锅，液流连续通过。同时不断用泵添加足量的碱于搅拌锅至达到由 pH 能测得的所须中和反应点。

碱羟胺是由与氢氧化钠液或氨反应释出。

游离碱羟胺在汽提塔内由含水盐液以蒸汽（每 kg 进料约 1 至 6kg 蒸汽）汽提。蒸汽直接通进塔底。塔底处连续取出盐溶液。

汽提塔中蒸汽含约 2 - 10 % 重量的羟胺，送入下游蒸馏塔的最低盘内。馏出物（实际不含羟胺的水）在蒸馏塔顶取出。一部分冷凝液循环作塔回流。羟胺水液（自 3 至 40 % 重量的羟胺）由底部取出。

对照实施例 1：

用氢氧化钠溶液自硫酸羟基铵得到游离羟胺，然后以蒸汽在一塔中汽提分离硫酸钠溶液中的含水羟胺溶液。

1012g/h 的稳定化硫酸羟基铵溶液与 296g/h 50 % 重量浓度的氢氧化钠液连续在一搅拌锅反应器内混合，排出的溶液直接送到汽提塔顶。进料液含约 8.2 % 重量的羟胺。汽提塔底通入 3500g/h 的水蒸汽。汽提塔顶发出的蒸汽直接通进蒸馏塔。此是以约 0.6 的回流比率于大气压作业。蒸馏塔底不加热。底部排出液经冷却收集。其中含约 7 % 重量的羟胺。自汽提塔底排放的溶液含约 0.2 % 重量的羟胺。全部实验装置上分解作用造成的羟胺损失约为 3.3 % 重量。羟胺产率为 94 % 重量比。

对照实施例 2：

用氨自硫酸羟基铵得到游离羟胺，随后自硫酸铵液中以汽提在塔内分离一羟胺水液。

实验按实施例 1 同样进行。用 710g/h 硫酸羟基铵液与 541g/h 的氨水（24.9 重量 % NH_3 ）。注入液含约 6.1 % 重量的羟胺。实验条件 - pH，温度及压力同实施例 1。蒸馏塔底排出物仅含 3.3 % 重量的羟胺。另一方面汽提塔底的排出液含约 2.5 % 重量比的羟胺。羟胺分解作用约为重量比 6.6 %。羟胺产率仅为重量比 59 %。由于氨的碱性低，搅拌锅中仅释出部分羟胺，所用羟胺的约 32 % 重量未转化而经底部作为硫酸羟基铵排出汽提塔。

实施例 1：

由硫酸羟基铵用氨以逆流程序得到游离羟胺，直接送进汽提塔底，同时以蒸汽汽提分离硫酸铵溶液内的羟胺水液。

将 710g/h 稳定化的硫酸羟基铵溶液直接送至汽提塔顶。将 3500g/h 1.5 巴蒸汽（约 130 °C）并同时 631g/h 的氨水注入汽提塔底。汽提塔底中排出的溶液含重量比约 0.16 % 的羟胺。蒸馏塔底排放的产品含 5.35 % 重量的羟胺。羟胺分解量为约 3.5 % 重量。因此，羟胺产率为 94 % 重

量。逆流处理的结果是，即使经弱碱氨处理，实际上出人意料地完全释出羟胺，并同时离析。未见分解作用增加。

结果格外令人惊奇之处在于一般作业条件下氨仅极微溶于水。

实施例 2：

- 5 与实施例 1 相似，用氨自硫酸羟基铵中得到游离羟胺，但塔的负荷更高而仅按化学计量加氨。

直接送 1421 g/h 的稳定化硫酸羟基铵液至汽提塔顶。汽提塔底同时供应 3500 g/h 的 1.5 巴蒸汽与 370 g/h 氨水。汽提塔底排放液含约 1.7 % 重量的羟胺。蒸馏塔底排放产物含 8.7 % 重量的羟胺。羟胺分解作用
10 约为重量比 4.4 %。羟胺产率遂是重量比 82 %。甚至以化学计算量加氨并大量增加塔负荷，可能获得大为超过平衡值以上的羟胺产率（见对照实施例 2）。以最适当设计的汽提塔与最适宜塔负荷，此处能实现明显更高的羟胺产率。

实施例 3：

- 15 用氨在逆流程序中自硫酸羟基铵得到游离羟胺，直接通进汽提塔底，同时经蒸汽汽提于无稳定剂存在情况下自硫酸铵液中分离羟胺水溶液。

以相同方式重复实施例 1 中实验（541 g/h 代替 631 g/h 氨水）。不过硫酸羟基铵液中不加稳定剂，即羟胺的释出与离析在全无稳定剂存在
20 中实现。汽提塔底的排出液再一次仅含约 0.16 % 重量的羟胺。蒸馏塔底排放的产物含 5.2 % 重量的羟胺。羟胺分解作用仅为约重量比 4.4 %。羟胺的产率遂是重量比 94 %。此实验证明由于逗留时间短，即使不加稳定剂也能在汽提塔中借逆流处理达到普通高产率。分解作用仅有极微提高。

25

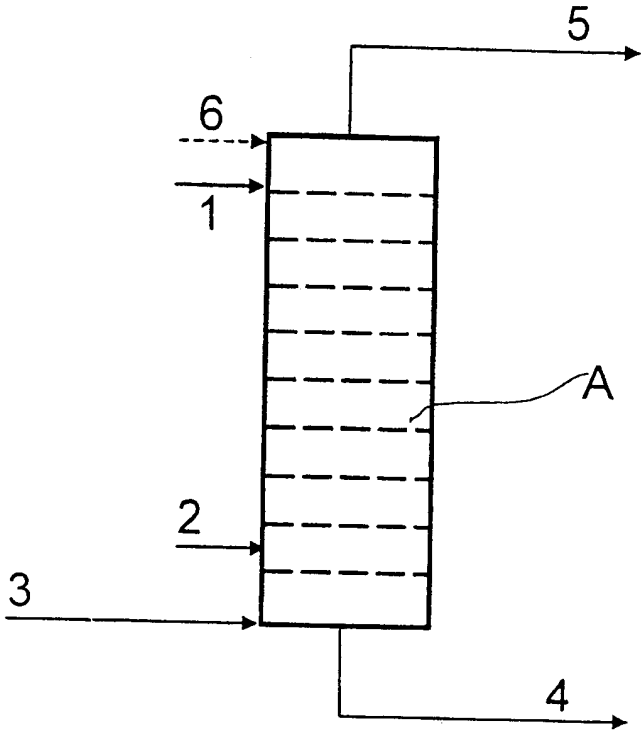


图 1

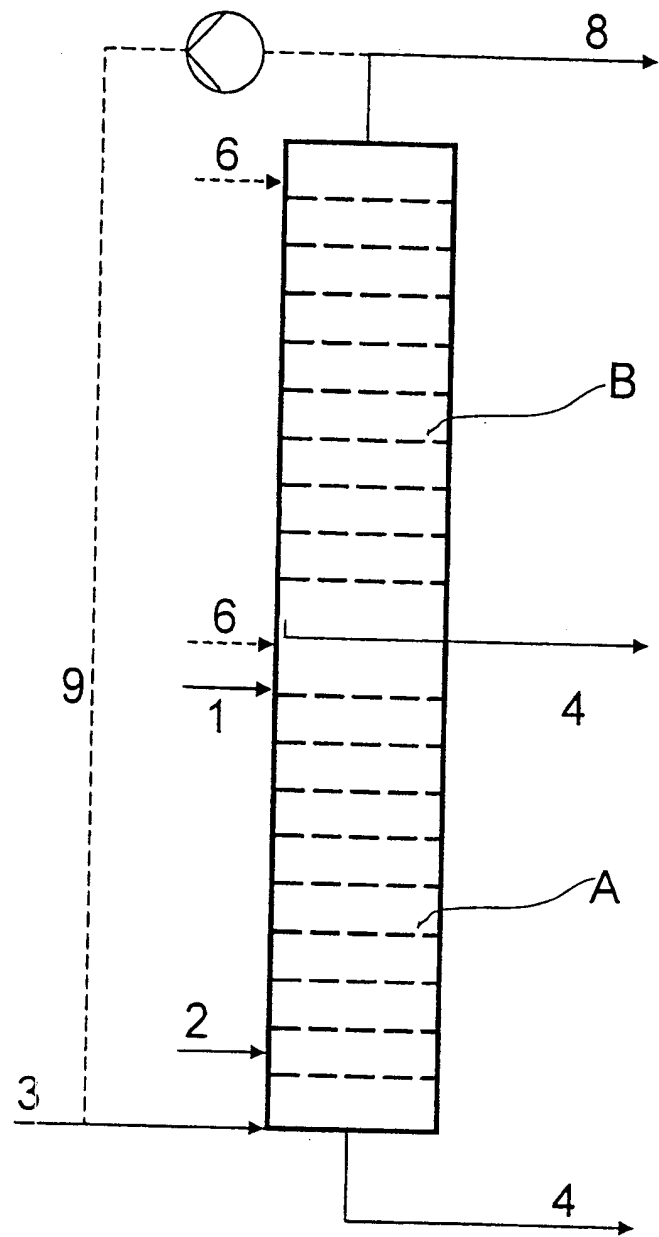


图 2