



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117510342 A

(43) 申请公布日 2024.02.06

(21) 申请号 202311399972.8

C07C 211/50 (2006.01)

(22) 申请日 2023.10.26

(71) 申请人 万华化学集团股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发
区重庆大街59号

(72) 发明人 黄怀炜 章靛 张严 林飞腾

李永锋 赵东科 吴雪峰 张宏科

(74) 专利代理机构 北京信诺创成知识产权代理
有限公司 11728

专利代理师 廖晓霞 陈悦军

(51) Int. Cl.

C07C 209/78 (2006.01)

B01J 4/00 (2006.01)

C07C 209/84 (2006.01)

C07C 209/86 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

改善2,4-MDA选择性的二苯基甲烷系列的二
胺和多胺的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及二苯基甲烷系列的二胺和多胺
的制备技术领域,提供一种改善2,4-MDA选择性的
二苯基甲烷系列的二胺和多胺的制备方法,通
过本发明的制备方法,能够改善2,4-MDA的选择
性。所述制备方法中,甲醛和苯胺在酸催化剂存
在下接触反应制备所述二苯基甲烷系列的二胺
和多胺,并且基于所述酸催化剂的总用量,所述
酸催化剂分多步添加至反应体系中。

1. 一种改善2,4-MDA选择性的二苯基甲烷系列的二胺和多胺的制备方法, 甲醛和苯胺在酸催化剂存在下接触反应制备所述二苯基甲烷系列的二胺和多胺, 其特征在于, 基于所述酸催化剂的总用量, 所述酸催化剂分多步添加至反应体系中。

2. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 基于所述酸催化剂的总用量, 所述酸催化剂分为第一部分酸催化剂和第二部分酸催化剂;

所述制备方法包括如下步骤:

S1) 甲醛和苯胺在所述第一部分酸催化剂存在下进行第一阶段反应; 所述第一部分酸催化剂采用一步添加或分多步添加的方式加入反应体系中;

S2) 将步骤S1) 所得反应物料在第二部分酸催化剂存在下进行第二阶段反应; 所述第二部分酸催化剂采用一步添加或分多步添加的方式加入反应体系中;

S3) 将步骤S2) 所得反应物料进行转位重排反应, 得到含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的反应产物;

S4) 将步骤S3) 所得反应产物进行中和反应, 然后进行分离和精制, 得到二苯基甲烷系列的二胺和多胺产品。

3. 根据权利要求2所述的制备方法, 其特征在于, 步骤S1) 中, 所述第一阶段反应的反应温度为20~150℃, 优选35-95℃, 更优选55-95℃;

步骤S2) 中, 所述第二阶段反应的反应温度为20~180℃, 优选35~95℃;

步骤S3) 中, 所述转位重排反应的反应温度为55~200℃, 优选70~150℃, 更优选105-150℃;

并且, 所述转位重排反应的反应温度高于所述第二阶段反应的反应温度, 所述第二阶段反应的反应温度高于所述第一阶段反应的反应温度。

4. 根据权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, 步骤S1) 的反应时间为1.5~500分钟, 优选为30~300分钟;

和/或, 步骤S2) 的反应时间为1.5~500分钟; 优选为5~300分钟;

和/或, 步骤S3) 的反应时间为1~10小时; 优选为2~5小时。

5. 根据权利要求2-4任一项所述的制备方法, 其特征在于, 基于所述酸催化剂的总用量, 所述第一部分酸催化剂的质量占比为5~99%, 优选10-60%。

6. 根据权利要求2-5任一项所述的制备方法, 其特征在于, 步骤S1) 中, 在所述甲醛加入反应体系之前, 将所述苯胺与至少部分所述第一部分酸催化剂接触进行预反应, 然后再加入所述甲醛继续反应; 优选地, 步骤S1) 中加入所述甲醛后的反应温度高于加入所述甲醛之前进行所述预反应的反应温度, 优选加入所述甲醛后的反应温度为30-150℃, 进一步优选35-95℃, 更优选70-95℃;

或者, 步骤S1) 中, 所述苯胺在甲醛存在下与最初添加至反应体系中的至少部分所述第一部分酸催化剂接触反应。

7. 根据权利要求2-6任一项所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤S1)、步骤S2) 和/或步骤S3) 在一个或多个反应器中进行;

和/或, 所述步骤S1)、步骤S2) 和步骤S3) 的反应过程采用间歇方式或连续方式进行。

8. 根据权利要求2-7任一项所述的制备方法, 其特征在于, 步骤S4) 中, 通过添加碱液进行所述中和反应, 所述碱液为碱金属氢氧化物溶液、碱土金属氢氧化物溶液中的一种或多

种,优选为氢氧化钠溶液和/或氢氧化钾溶液;所述碱液的质量浓度优选为20-55%,更优选为32-50%;所述酸催化剂为有机酸和/或无机酸时,所述碱液以OH⁻计,所述酸催化剂以H⁺计,所述碱液和所述酸催化剂的摩尔比为1.0~3.0,优选1.02~1.30;

和/或,所述分离和精制包括:将所述中和反应得到的混合料液进行两相分离以得到含盐水相以及得到含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相,将所述有机相进行水洗和苯胺脱除处理后得到所述二苯基甲烷系列的二胺和多胺产品。

9. 根据权利要求1-8任一项所述的制备方法,其特征在于,所述酸催化剂选自有机酸、无机酸、固体酸中的一种或多种,优选为盐酸,更优选为30~37wt%的盐酸;

优选地,所述酸催化剂为有机酸和/或无机酸时,以酸催化剂的H⁺计,所用的全部所述酸催化剂和所述苯胺的摩尔比为0.01~0.80,更优选0.05~0.40;

优选地,所述固体酸选自具有催化作用的分子筛、离子交换树脂、天然粘土矿物中的一种或多种。

10. 根据权利要求1-9任一项所述的制备方法,其特征在于,所述甲醛的用量和所述苯胺的用量的摩尔比为0.20~0.85,优选为0.30~0.60;优选地,所述甲醛以甲醛溶液的形式加入反应体系中,所述甲醛溶液的甲醛质量分数为15-55%,优选30-50%。

11. 根据权利要求1-10任一项所述的制备方法,其特征在于,所述甲醛采用一步添加或多步添加的方式加入反应体系中;

优选地,所述甲醛采用多点滴加、喷射和直流中的一种或多种组合的方式加入反应体系中。

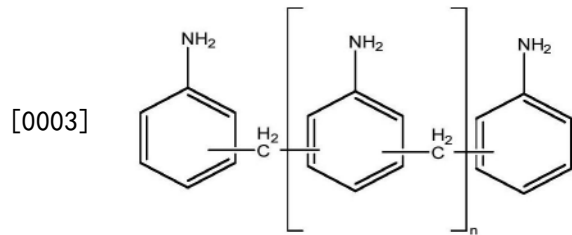
改善2,4-MDA选择性的二苯基甲烷系列的二胺和多胺的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及二苯基甲烷系列的二胺和多胺的制备技术领域,具体涉及一种改善2,4-MDA选择性的二苯基甲烷系列的二胺和多胺的制备方法

背景技术

[0002] 二苯基甲烷系列的二胺和多胺(DAM)理解为是指下面类型的胺和胺的混合物:



[0004] 在此,n表示 ≥ 0 的自然数,n=0时称作二氨基二苯基甲烷,简称二胺;n>0时称作多胺基多苯基甲烷,简称多胺,这两种类型的混合物称作二苯基甲烷系列的二胺和多胺。其中DAM中的NH₂基团全部被NCO基团取代后的所衍生的产物为二氨基二苯基甲烷系列的二异氰酸酯、二氨基二苯基甲烷系列的多异氰酸酯或多亚氨基多亚苯基多亚甲基多异氰酸酯或二氨基二苯基甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯(以下简称MDI),所述物质用于生产聚氨酯。

[0005] 在本领域,DAM的制备方法一般是众所周知的,在许多公开的专利和出版物中都有描述,如US-A 2009/0240077、EP-A-451442和WO-A-99/40059中,DAM通过连续、半连续或不连续的反应过程制备,通常采用苯胺与盐酸反应生成苯胺盐酸盐,然后在反应器中加入甲醛生成DAM盐酸盐,通过中和、水洗过程并分离有机相与无机相得到粗品DAM,经精制过程得到DAM,再经过光气化反应生成单体或聚合MDI。

[0006] 在传统大规模工业化生产过程中,均以高选择性4,4-亚甲基二苯胺(4,4-MDA)的制备为目的,如JP 2012 131720A涉及一种在沸石催化剂存在下以高产率和对4,4 MDA的高选择性制备亚甲基二苯胺衍生物(MDA衍生物)的方法;JP 2013 095724A涉及一种在沸石催化剂存在下以高产率制备芳族多胺的方法,其中可以以高选择性获得4,4 MDA;CN 114829000A提供了亚甲基二苯胺的非均相合成的方法,其中涉及一种可以实现高4,4-MDA异构体摩尔比的催化材料。

[0007] 由于2,4-MDA是制备MDI-50的主要成分,其在DAM中异构体的占比直接影响着MDI-50产量。然而现有技术中,例如上述文献中披露的技术方案均无法有效制备高选择性2,4-MDA的DAM,更无法根据下游产品需求调控2,4-MDA异构体含量。

发明内容

[0008] 本发明提供一种改善2,4-MDA选择性的二苯基甲烷系列的二胺和多胺的制备方法,通过本发明的制备方法,能够改善2,4-MDA的选择性。

[0009] 本发明为达到其目的,提供如下技术方案:

[0010] 本发明提供一种改善2,4-MDA选择性的二苯基甲烷系列的二胺和多胺的制备方法,甲醛和苯胺在酸催化剂存在下接触反应制备所述二苯基甲烷系列的二胺和多胺,并且基于所述酸催化剂的总用量,所述酸催化剂分多步添加至反应体系中。

[0011] 本发明对以甲醛、苯胺和酸催化剂为反应基础原料制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺的工艺进行改进,本发明人发现,在甲醛和苯胺在酸催化剂存在下反应制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺(DAM)过程中,将酸催化剂按照多步添加的方式分成多次添加在反应体系中,相对于将全部酸催化剂一步添加至反应体系的工艺,可以显著提高2,4-MDA的选择性。

[0012] 优选实施方式中,基于所述酸催化剂的总用量,所述酸催化剂分为第一部分酸催化剂和第二部分酸催化剂;所述制备方法包括如下步骤:

[0013] S1) 甲醛和苯胺在所述第一部分酸催化剂存在下进行第一阶段反应;所述第一部分酸催化剂采用一步添加或分多步添加的方式加入反应体系中;

[0014] S2) 将步骤S1)所得反应物料在所述第二部分酸催化剂存在下进行第二阶段反应;所述第二部分酸催化剂采用一步添加或分多步添加的方式加入反应体系中;

[0015] S3) 将步骤S2)所得反应物料进行转位重排反应,得到含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的反应产物;

[0016] S4) 将步骤S3)所得反应产物进行中和反应,然后进行分离和精制,得到二苯基甲烷系列的二胺和多胺产品。

[0017] 采用上述优选方式,将甲醛、苯胺和部分酸催化剂预先进行第一阶段反应,之后再投入剩余酸催化剂进行第二阶段反应,然后再进行转位重排反应,利于进一步提升2,4-MDA的选择性。其中,第一阶段反应中,第一部分酸催化剂可以一步添加或分多步添加,优选分多步添加,利于进一步提高2,4-MDA的选择性。第二部分酸催化剂也可以一步添加或分多步添加,优选分多步添加,利于进一步提高2,4-MDA的选择性。同时,本发明人发现,通过第一部分酸催化剂和/或第二部分酸催化剂的添加方式的调整,例如采用一步添加,或采用多步添加并对具体的添加次数进行调整,可以改变不同阶段生成不同比例邻-和对-氨基苄基苯胺酸盐,进而在重排过程中产生不同比例2,4-MDA异构体,能够实现2,4-MDA选择性的调节,从而易于灵活满足不同DAM产品中2,4-MDA含量的具体需求,实现产品精细化控制。

[0018] 优选实施方式中,步骤S1)中,所述第一阶段反应的反应温度为20~150℃,例如20℃、40℃、50℃、60℃、80℃、100℃、120℃、140℃、150℃等;

[0019] 步骤S2)中,所述第二阶段反应的反应温度为20~180℃,例如20℃、40℃、60℃、80℃、100℃、120℃、140℃、150℃、170℃、180℃等,优选35~95℃;

[0020] 步骤S3)中,所述转位重排反应的反应温度为55~200℃,例如55℃、80℃、100℃、103℃、105℃、120℃、140℃、150℃、170℃、180℃、200℃等;

[0021] 并且,所述转位重排反应的反应温度高于所述第二阶段反应的反应温度,所述第二阶段反应的反应温度高于所述第一阶段反应的反应温度。

[0022] 本发明人发现,本发明制备方法中采用上述反应温度进行步骤S1)-步骤S3),并使转位重排反应的反应温度高于第二阶段的反应温度,第二阶段的反应温度高于第一阶段反应的反应温度,利于进一步改善2,4-MDA的选择性。

[0023] 更佳地,步骤S1)中,所述第一阶段反应的反应温度为35-95℃,优选50-95℃,更优选55-95℃,采用优选的反应温度进行第一阶段反应,利于进一步显著提升2,4-MDA的选择性。

[0024] 更佳地,步骤S2)中,所述第二阶段反应的反应温度为35~95℃,利于进一步提升2,4-MDA的选择性。

[0025] 更佳地,步骤S3)中,所述转位重排反应的反应温度优选70~150℃,更优选105-150℃,采用优选的反应温度进行转位重排反应,利于进一步显著提升2,4-MDA的选择性。

[0026] 本发明人发现,通过步骤S1)、步骤S2)和/或步骤S3)反应温度的调节,可以调节2,4-MDA的选择性,从而利于灵活满足不同DAM产品中2,4-MDA含量的具体需求,实现产品精细化控制。

[0027] 一些实施方式中,步骤S1)的反应时间为1.5~500分钟,例如1.5分钟、5分钟、20分钟、50分钟、100分钟、150分钟、300分钟、400分钟、500分钟等,优选为30~300分钟。一些实施方式中,步骤S2)的反应时间为1.5~500分钟,例如1.5分钟、5分钟、20分钟、50分钟、100分钟、150分钟、300分钟、400分钟、500分钟等,优选为5~300分钟。一些实施方式中,步骤S3)的反应时间为1~10小时,例如1小时、2小时、3小时、4小时、5小时、7小时、8小时、10小时等,优选为2~5小时。

[0028] 一些实施方式中,基于所述酸催化剂的总用量,所述第一部分酸催化剂的质量占比为5~99%,例如5%、8%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、99%等,优选10-60%。第一部分酸催化剂采用优选的用量占比利于获得较高的2,4-MDA选择性。此外,本发明制备方法通过第一部分酸催化剂的加入比例的调节,可以改变不同阶段生成不同比例邻-和对-氨基苄基苯胺酸盐,进而在重排过程中产生不同比例2,4-MDA异构体,能够实现2,4-MDA选择性的调节,从而易于灵活满足不同DAM产品中2,4-MDA含量的具体需求,实现产品精细化控制。

[0029] 一些实施方式中,步骤S1)中,在所述甲醛加入反应体系之前,将所述苯胺与至少部分所述第一部分酸催化剂接触进行预反应,然后再加入所述甲醛继续反应。该方式中,在甲醛加入反应体系之前,第一部分酸催化剂可以一步或分多步添加至反应体系中与苯胺接触反应;或者,在甲醛加入之前,部分所述第一部分酸催化剂可以一步添加或分多步添加至反应体系中与苯胺接触反应,剩余的所述第一部分酸催化剂则在甲醛添加过程中或甲醛添加后加入反应体系中,且添加方式也可以是一步添加或分多步添加。优选地,该方式中,步骤S1)中加入所述甲醛后的反应温度高于加入所述甲醛之前进行所述预反应的反应温度,优选加入所述甲醛后的反应温度为30-150℃,例如30℃、40℃、60℃、80℃、100℃、120℃、140℃、150℃等,优选35-95℃,进一步优选55-95℃,更优选70-95℃,采用优选的反应温度利于进一步提高2,4-MDA选择性。

[0030] 进一步地,一些较佳实施方式中,步骤S1)中,所述第一阶段反应中,控制加入甲醛后的反应温度为35-95℃,优选55-95℃,更优选70-95℃;步骤S2)中,控制所述第二阶段反应的反应温度高于第一阶段反应的反应温度,优选为35~95℃;步骤S3)中,控制所述转位重排反应的反应温度为70~150℃,优选105-150℃,且高于所述第二阶段反应的反应温度。采用该优选方案利于获得进一步提高的2,4-MDA选择性。

[0031] 一些实施方式中,步骤S1)中,所述苯胺在甲醛存在下与最初添加至反应体系中的

至少部分所述第一部分酸催化剂接触反应。即,最开始向反应体系中添加的酸催化剂,是在甲醛存在下与苯胺接触反应的。其中,步骤S1)中,最初添加至反应体系中的酸催化剂可以是来自所述第一部分酸催化剂中的一部分或全部;该实施方式中,所述第一部分酸催化剂可以一步添加或分多步添加至反应体系中。

[0032] 具体地,所述步骤S1)、步骤S2)和/或步骤S3)可以在一个或多个反应器中进行。例如,步骤S1)、步骤S2)和/或步骤S3)在同一个反应器中进行,或者转移至不同反应器中进行,涉及多个反应器时,多个反应器之间具体可以是串联连接的,本领域技术人员可以根据反应实际需求而合理选择和确定所需反应器的具体数量。

[0033] 具体地,所述步骤S1)、步骤S2)和步骤S3)的反应过程可以采用间歇方式或连续方式进行,其中采用连续方式时在反应过程中存在连续进料和连续出料。

[0034] 进一步地,步骤S4)中,通过添加碱液进行所述中和反应,所述碱液为碱金属氢氧化物溶液、碱土金属氢氧化物溶液中的一种或多种,具体可以采用本领域常规使用的碱液进行上述中和反应。优选地,所述碱液为氢氧化钠溶液和/或氢氧化钾溶液,具体地,例如为氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液。所述碱液的质量浓度优选为20-55%,更优选为32-50%。所述酸催化剂为有机酸和/或无机酸时,所述碱液以 OH^- 计,所述酸催化剂以 H^+ 计,所述碱液和所述酸催化剂的摩尔比为1.0~3.0,优选1.02~1.30。中和反应可以在中和反应器优选搅拌反应器中进行。

[0035] 进一步地,所述分离和精制包括:将所述中和反应得到的混合料液进行两相分离以得到含盐水相以及得到含二苯基甲烷系列的二胺和多胺的有机相,将所述有机相进行水洗和苯胺脱除处理后得到所述二苯基甲烷系列的二胺和多胺产品。其中两相分离可以在两相分离器(优选静态分层器)中进行。具体地,可以将含盐水相进行萃取、汽提处理后得到废盐水,送往下游电解制碱和氯气,该处理过程可以采用本领域相应的常规工艺进行,对此不做赘述。对有机相进行苯胺脱除处理可以通过减压蒸馏(同时也将脱去水)的方式进行,通过减压蒸馏,得到精制的DAM产品。

[0036] 进一步地,所述酸催化剂选自有机酸、无机酸、固体酸中的一种或多种,其中有机酸例如为甲磺酸、乙磺酸、苯甲磺酸等中的一种或多种,所述无机酸例如为盐酸、硫酸、磷酸等中的一种或多种。所述酸催化剂优选为盐酸,更优选为30~37wt%的盐酸;优选地,所述酸催化剂为有机酸和/或无机酸时,以所述酸催化剂的 H^+ 计,所用的全部所述酸催化剂和所述苯胺的摩尔比为0.01~0.80,例如0.01、0.05、0.10、0.30、0.40、0.60、0.80等,更优选0.05~0.40。所述固体酸可以为分子筛、离子交换树脂、天然粘土矿等具有催化作用的固体酸催化剂,本领域技术人员可以根据固体酸催化剂的类别和型式不同而具体调整固体酸催化剂的用量,以及调整后续进行中和反应所需的碱液用量。

[0037] 进一步地,所述甲醛的用量和所述苯胺的用量的摩尔比为0.20~0.85,例如0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、0.85等,优选为0.30~0.60。优选地,所述甲醛以甲醛溶液的形式加入反应体系中,所述甲醛溶液的甲醛质量分数为15-55%,优选30-50%。甲醛例如可以通过吸收剂对气相甲醛吸收得到,例如气相甲醛采用纯水、盐水(盐水浓度例如为0.1-26wt%)等作为吸收剂吸收为甲醛溶液,盐水例如为钠盐水溶液等,具体如硫酸钠、氯化钠等的水溶液。

[0038] 进一步地,本发明的制备方法中,所述甲醛采用一步添加或多步添加的方式将甲

醛加入反应体系中。优选地,所述甲醛采用多点滴加、喷射和直流中的一种或多种组合的方式加入反应体系中。

[0039] 文中,“直流”是指相对于滴加、喷射等方式而言,物料的流入方式没有进行干预,通过自然的直接流入方式进入反应体系中。

[0040] 文中,“多步”或“多种”等中的“多”是指二以上。

[0041] 本发明提供的技术方案具有如下有益效果:

[0042] 本发明制备方法,相对于将全部酸催化剂一步添加至反应体系的工艺,可以显著提高2,4-MDA的选择性和产率。

[0043] 本发明的制备方法,通过多步添加酸催化剂,易于在不同反应阶段灵活调节邻-和对-氨基苄基苯胺酸盐的生成比例,进而在重排过程中产生不同比例2,4-MDA异构体,能够灵活满足下游产品中MDI-50、MDI-100的占比需求,易于实现产品精细化控制。

具体实施方式

[0044] 为了便于理解本发明,下面将结合实施例对本发明作进一步的说明。应当理解,下述实施例仅是为了更好的理解本发明,并不意味着本发明仅局限于以下实施例。

[0045] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与本发明所属技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文可能使用的术语“和/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。术语“第一”、“第二”等仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性。

[0046] 实施例中未注明具体实验步骤或条件之处,可按照本技术领域中相应的常规实验步骤的操作或条件进行即可。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0047] 苯胺:94wt%,万华化学(福建)有限公司工业园。

[0048] 实施例和对比例中采用高效液相色谱仪对精制DAM的异构体进行分析。

[0049] 实施例1:

[0050] DAM的制备步骤如下:

[0051] 1) 向反应器中加入苯胺(200g,94wt%)、33wt%浓度的盐酸(13.5g,在盐酸总用量中的质量占比为28.7%),在50℃恒温条件下,反应5min;

[0052] 2) 反应结束后,采用滴加的方式加入甲醛水溶液(69g,甲醛质量浓度为37%),温度维持在65℃,反应2小时;

[0053] 3) 反应结束后,采用直流注入的方式加入33wt%浓度的盐酸(33.5g,在盐酸总用量中的质量占比为71.3%),温度维持在95℃,反应1小时;然后继续升温至103℃,进行转位重排反应1小时;

[0054] 4) 反应结束后,加氢氧化钠水溶液(40g,浓度为50wt%),反应温度90℃,搅拌中和反应30min;

[0055] 5) 中和反应结束后,将反应液转移至分液漏斗,分离出水相和有机相,取上层有机相采用纯水洗涤,并经过精馏塔脱除水和苯胺,得到精制后的DAM。

[0056] 利用高效液相色谱仪对精制DAM的异构体进行分析,结果如表1所示。

[0057] 实施例2:(和实施例1相比,改变步骤1)和步骤3)的盐酸加入比例)

[0058] DAM的制备步骤如下：

[0059] 1) 向反应器中加入苯胺(200g, 94wt%)、33wt%浓度的盐酸(18.0g, 在盐酸总用量中的质量占比为38.3%), 在50℃恒温条件下, 反应5min;

[0060] 2) 反应结束后, 采用滴加的方式加入甲醛水溶液(69g, 甲醛质量浓度为37%), 温度维持在65℃, 反应2小时;

[0061] 3) 反应结束后, 采用直流注入的方式加入33wt%浓度的盐酸(29g, 在盐酸总用量中的质量占比为占比61.7%), 温度维持在95℃, 反应1小时; 然后继续升温至103℃, 进行转位重排反应1小时;

[0062] 4) 反应结束后, 加氢氧化钠水溶液(40g, 浓度为50wt%), 反应温度90℃, 搅拌中和反应30min;

[0063] 5) 中和反应结束后, 将反应液转移至分液漏斗, 分离出水相和有机相, 取上层有机相采用纯水洗涤, 并经过精馏塔脱除水和苯胺, 得到精制后的DAM。

[0064] 利用高效液相色谱仪对精制DAM的异构体进行分析, 结果如表1所示。

[0065] 实施例3

[0066] 参照实施例2进行, 不同在于: 步骤2) 的反应温度提升至85℃。其他制备步骤和条件均与实施例2一致。

[0067] 利用高效液相色谱仪对实施例3得到的精制DAM的异构体进行分析, 结果如表1所示。

[0068] 实施例4:

[0069] 参照实施例2进行, 不同在于: 步骤2) 的反应温度提升至85℃, 步骤3) 进行转位重排反应的温度提升至120℃。其他制备步骤和条件均与实施例2一致。

[0070] 利用高效液相色谱仪对实施例4精制DAM的异构体进行分析, 结果如表1所示。

[0071] 实施例5: (和实施例4相比, 将步骤1) 中的部分盐酸在步骤2) 中添加)

[0072] DAM的制备步骤如下:

[0073] 1) 向反应器中加入苯胺(200g, 94wt%)、33wt%浓度的盐酸(9.0g, 在盐酸总用量中的质量占比约为19.15%), 在50℃恒温条件下, 反应5min;

[0074] 2) 反应结束后, 采用滴加的方式加入甲醛水溶液(69g, 甲醛质量浓度为37%), 并采用直流注入的方式加入33wt%盐酸(9g, 在盐酸总用量中的质量占比为19.15%), 温度维持在85℃, 反应2小时;

[0075] 3) 反应结束后, 采用直流注入的方式加入33wt%浓度的盐酸(29g, 在盐酸总用量中的质量占比约为61.7%), 温度维持在95℃, 反应1小时; 然后继续升温至120℃, 进行转位重排反应1小时;

[0076] 4) 反应结束后, 加氢氧化钠水溶液(40g, 浓度为50wt%), 反应温度90℃, 搅拌中和反应30min;

[0077] 5) 中和反应结束后, 将反应液转移至分液漏斗, 分离出水相和有机相, 取上层有机相采用纯水洗涤, 并经过精馏塔脱除水和苯胺, 得到精制后的DAM。

[0078] 利用高效液相色谱仪对精制DAM的异构体进行分析, 结果如表1所示。

[0079] 实施例6

[0080] DAM的制备步骤如下:

[0081] 1) 向反应器中加入苯胺(200g, 94wt%)、37wt%浓度的盐酸(31.91g, 在盐酸总用量中的质量占比为20%), 在20℃恒温条件下, 反应5min;

[0082] 2) 反应结束后, 采用滴加的方式加入甲醛水溶液(76.82g, 甲醛质量浓度为30%), 温度维持在30℃, 反应2小时;

[0083] 3) 反应结束后, 采用直流注入的方式加入37wt%浓度的盐酸(127.63g, 在盐酸总用量中的质量占比为80%), 温度维持在95℃, 反应1小时; 然后继续升温至150℃, 进行转位重排反应1小时;

[0084] 4) 反应结束后, 加氢氧化钠水溶液(139.73g, 浓度为50wt%), 反应温度90℃, 搅拌中和反应30min;

[0085] 5) 中和反应结束后, 将反应液转移至分液漏斗, 分离出水相和有机相, 取上层有机相采用纯水洗涤, 并经过精馏塔脱除水和苯胺, 得到精制后的DAM。

[0086] 利用高效液相色谱仪对精制DAM的异构体进行分析, 结果如表1所示。

[0087] 实施例7

[0088] DAM的制备步骤如下:

[0089] 1) 向反应器中加入苯胺(200g, 94wt%)、37wt%浓度的盐酸(2.03g, 在盐酸总用量中的质量占比为33.7%), 在95℃恒温条件下, 反应5min;

[0090] 2) 反应结束后, 采用滴加的方式加入甲醛水溶液(171.83g, 甲醛质量浓度为30%), 温度维持在120℃, 反应2小时;

[0091] 3) 反应结束后, 采用直流注入的方式加入37wt%浓度的盐酸(3.99g, 在盐酸总用量中的质量占比为66.3%), 温度维持在125℃, 反应1小时; 然后继续升温至150℃, 进行转位重排反应1小时;

[0092] 4) 反应结束后, 加氢氧化钠水溶液(5.27g, 浓度为50wt%), 反应温度90℃, 搅拌中和反应30min;

[0093] 5) 中和反应结束后, 将反应液转移至分液漏斗, 分离出水相和有机相, 取上层有机相采用纯水洗涤, 并经过精馏塔脱除水和苯胺, 得到精制后的DAM。

[0094] 利用高效液相色谱仪对精制DAM的异构体进行分析, 结果如表1所示。

[0095] 对比例1:

[0096] 参照实施例1进行, 不同在于: 所有盐酸(共47g) 均在步骤1) 中添加, 步骤3) 中省略加入盐酸的环节。其余制备步骤和条件均与实施例1一致。

[0097] 利用高效液相色谱仪对对比例1得到的精制DAM的异构体进行分析, 结果如表1所示。

[0098] 对比例2:

[0099] 参照实施例3进行, 不同在于: 所有盐酸(共47g) 均在步骤1) 中添加, 步骤3) 中省略添加盐酸的环节。其余制备步骤和条件均与实施例3一致。

[0100] 利用高效液相色谱仪对对比例2精制DAM的异构体进行分析, 结果如表1所示。

[0101] 表1实施例及对比例的实验结果

	2,2-MDA wt%	2,4-MDA wt%	4,4-MDA wt%
实施例 1	0.25	7.50	57.25
实施例 2	0.26	7.30	56.21
实施例 3	0.26	9.51	55.24
[0102] 实施例 4	0.25	10.11	54.80
实施例 5	0.26	13.86	54.33
实施例 6	0.30	6.85	63.32
实施例 7	0.33	7.04	44.39
对比例 1	0.21	3.70	59.09
对比例 2	0.22	5.70	59.12

[0103] 表1中:所述百分比分别为2,2-MDA、2,4-MDA和4,4-MDA在DAM中的质量百分比。

[0104] 从实施例1和对比例1,以及实施例3和对比例2的对比可见,将酸催化剂分多个阶段添加,可以显著改善制备DAM过程中的2,4-MDA选择性。

[0105] 从实施例1-5可见,采用本发明的方法通过改变酸催化剂在多个阶段中的添加比例、酸催化剂添加次数的改变和/或反应温度的调整等可以起到2,4-MDA选择性的调节作用,从而能灵活适应产品的不同需求。

[0106] 容易理解的,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,并不意味着本发明仅局限于此。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。