



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101848885 A

(43) 申请公布日 2010. 09. 29

(21) 申请号 200880114895. 4

C07C 211/51 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 11. 25

(30) 优先权数据

2007-306093 2007. 11. 27 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 06

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/071325 2008. 11. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02009/069584 JA 2009. 06. 04

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小川俊之 堂崎光长 佐佐木祐明

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 杨宏军

(51) Int. Cl.

C07C 209/84 (2006. 01)

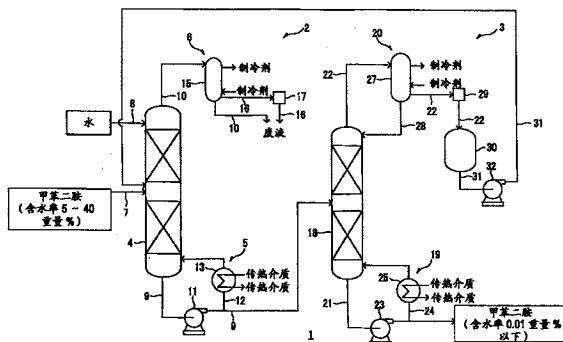
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 1 页

(54) 发明名称

甲苯二胺的脱水方法及脱水装置

(57) 摘要

本发明的甲苯二胺的脱水方法包括:将含水率为 5 ~ 40 重量%的甲苯二胺在真空度为 13 ~ 101. 3kPa 的条件下进行第 1 段蒸馏;将来自第 1 段蒸馏的釜残液在真空度小于 13kPa 的条件下进行第 2 段蒸馏。



1. 一种甲苯二胺的脱水方法,其特征在于,包括以下步骤:  
将含水率为 5 ~ 40 重量%的甲苯二胺在真空度为 13 ~ 101.3kPa 的条件下进行第 1 段蒸馏,  
将来自所述第 1 段蒸馏的釜残液在真空度小于 13kPa 的条件下进行第 2 段蒸馏。
2. 如权利要求 1 所述的甲苯二胺的脱水方法,其特征在于,将来自所述第 2 段蒸馏的馏出液回流至所述第 1 段蒸馏。
3. 如权利要求 1 所述的甲苯二胺的脱水方法,其特征在于,使来自所述第 1 段蒸馏的釜残液的含水率小于 1 重量%。
4. 如权利要求 1 所述的甲苯二胺的脱水方法,其特征在于,在所述第 1 段蒸馏中向第 1 段蒸馏塔的塔顶部供给水。
5. 如权利要求 1 所述的甲苯二胺的脱水方法,其特征在于,在所述第 2 段蒸馏中,用于减压的真空发生装置为喷射器或者水环泵。
6. 一种甲苯二胺的脱水装置,其特征在于,所述脱水装置具有  
第 1 段蒸馏塔,  
将来自所述第 1 段蒸馏塔的釜残液进行蒸馏的第 2 段蒸馏塔,  
和将来自所述第 2 段蒸馏塔的馏出液回流至所述第 1 段蒸馏塔的回流装置,  
所述第 2 段蒸馏塔具有喷射器或者水环泵作为用于将塔内减压的真空发生装置。
7. 如权利要求 6 所述的甲苯二胺的脱水装置,其特征在于,还具有用于向所述第 1 段蒸馏塔的塔顶部供给水的给水装置。

## 甲苯二胺的脱水方法及脱水装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种甲苯二胺的脱水方法及脱水装置,具体而言涉及一种将可得到的含水率为 5 ~ 40 重量%的甲苯二胺进行脱水的脱水方法及适合用于该脱水方法的脱水装置。

### 背景技术

[0002] 甲苯二异氰酸酯作为聚氨酯的原料十分重要,采用工业方法制造。

[0003] 在甲苯二异氰酸酯的制造车间中,首先将原料甲苯进行二硝基化,制造二硝基甲苯,接着将该二硝基甲苯还原,制造甲苯二胺,然后将该甲苯二胺进行光气化,由此制造甲苯二异氰酸酯。

[0004] 然而,在上述甲苯二异氰酸酯的制造车间中,根据需要生产甲苯二异氰酸酯,在需要大量甲苯二异氰酸酯时,有时由原料甲苯进行生产是不够用的,在这种情况下获得作为中间原料的甲苯二胺,由该甲苯二胺生产甲苯二异氰酸酯是有效的。

[0005] 上述能够获得的甲苯二胺为了储存及输送被调制成为含水率为 5 ~ 15 重量% (例如,参见下述专利文献 1)。

[0006] 另外,作为用于从胺水溶液中分离胺的蒸馏方法,提出了通过蒸馏将二氨基甲苯的约 60 重量%水溶液脱水至残留水含有率变为 3.5 重量%的方案 (例如,参见下述专利文献 2)。

[0007] 进而,作为甲苯二异氰酸酯的制造方法提出了下述方案:在第一制造车间中,首先以甲苯作为起始原料生成二硝基甲苯,通过生成的二硝基甲苯的氢化,生成甲苯二胺与反应水的粗制溶液,将该甲苯二胺与反应水的粗制溶液进行蒸馏,生成甲苯二胺与水的中间混合物,使中间混合物中水含量约为 1 ~ 40 重量%,将该中间混合物输送至第二制造车间。

[0008] 然后,在第二制造车间中,将该中间混合物进行蒸馏,生成干燥的甲苯二胺,将其光气化,制造甲苯二异氰酸酯 (例如参照下述专利文献 3)。

[0009] 在该制造方法中,甲苯二胺与水的中间混合物,例如通过在第 1 蒸馏塔中蒸馏形成含水率约为 7 重量%的甲苯二胺,该含水率约为 7 重量%的甲苯二胺通过在第 2 蒸馏塔中蒸馏形成含水率为 400ppm 的甲苯二胺。

[0010] 【专利文献 1】日本特开平 8-119910 号公报

[0011] 【专利文献 2】日本特开昭 62-212351 号公报

[0012] 【专利文献 3】日本特开平 9-52873 号公报

### 发明内容

[0013] 然而,近年在甲苯二异氰酸酯的制造中为了实现装置的防腐蚀或提高品质,要求在甲苯二胺的光气化中甲苯二胺的含水率与上述专利文献 3 公开的 400ppm 相比为较低的水平 (例如为 100ppm 以下、优选为 50ppm 以下)。

[0014] 另一方面,如上述专利文献 1 所示,为了储存及输送将能够获得的甲苯二胺的含

水率调制为 5 ~ 15 重量%，因此为了将其用作甲苯二异氰酸酯的中间原料，需要将其脱水至上述水平。

[0015] 另外，上述专利文献 1 中公开的能够获得的甲苯二胺为了耐受长期输送的品质劣化，在蒸馏精制后实质上无水的甲苯二胺中加入脱盐水、去离子水或蒸馏水，由于该甲苯二胺已经被蒸馏精制所以与含有杂质的甲苯二胺相比凝固点升高。

[0016] 已知甲苯二胺的脱水可以如上述专利文献 2 及上述专利文献 3 所示通过蒸馏实施，另外用于上述蒸馏的蒸馏塔，通常由蒸馏分离的成分间的气 - 液平衡关系计算理论塔板数进行设计。

[0017] 因此，人们尝试着通过由水和甲苯二胺之间的气 - 液平衡关系计算理论塔板数来设计蒸馏塔，在该蒸馏塔中通过蒸馏将含水率为 5 ~ 15 重量%的甲苯二胺进行脱水使甲苯二胺的含水率转变为上述水平。但是，在实际的蒸馏中，因为由甲苯二胺与水的氢键引起的分子间力的作用，所以如果要将甲苯二胺的含水率脱水至上述水平，那么在蒸馏塔内产生凝固点以下的区域即固化区等，进行有效的蒸馏十分困难。

[0018] 另一方面，为了不产生上述固化区，研究了添加共沸成分或溶剂，但上述共沸成分或溶剂的添加使蒸馏塔的成本增加。

[0019] 本发明的目的在于提供一种能够将可获得的含水率为 5 ~ 40 重量%的甲苯二胺、不产生固化区地、效率良好地进行蒸馏并脱水的甲苯二胺的脱水方法，以及用于该脱水方法的脱水装置。

[0020] 为了实现上述目的，本发明的甲苯二胺的脱水方法的特征在于包括以下步骤：将含水率为 5 ~ 40 重量%的甲苯二胺在真空度为 13 ~ 101.3kPa 的条件下进行第 1 段蒸馏；将来自上述第 1 段蒸馏的釜残液在真空度小于 13kPa 的条件下进行第 2 段蒸馏。

[0021] 在该方法中，通过采用特定真空度的 2 步蒸馏进行甲苯二胺的脱水，能够在第 1 段蒸馏中在甲苯二胺不固化的区域对甲苯二胺进行脱水，然后在第 2 段蒸馏中将甲苯二胺脱水至作为甲苯二异氰酸酯的中间原料所要求的含水率。因此，通过蒸馏能够防止固化区的产生，同时将甲苯二胺脱水至作为甲苯二异氰酸酯的中间原料所要求的含水率。

[0022] 另外，在本发明的甲苯二胺的脱水方法中，优选将来自上述第 2 段蒸馏的馏出液回流至上述第 1 段蒸馏中。

[0023] 在该方法中，由于将来自第 2 段蒸馏的馏出液回流至第 1 段蒸馏，所以能够有效利用来自第 2 段蒸馏的馏出液，将该馏出液中残留的甲苯二胺在第 1 段蒸馏中再次蒸馏，回收甲苯二胺。

[0024] 另外，在来自第 2 段蒸馏的馏出液中，含有例如甲苯二胺或低沸点杂质，由于所述馏出液 COD（化学需氧量）高，所以作为废液排出时，需要用于降低 COD 的处理装置。另外，与运转（蒸馏）期间相应，在此期间必须维持处理装置，结果导致成本提高。

[0025] 但是，在该方法中由于来自第 2 段蒸馏的馏出液不作为废液排出而是回流至第 1 段蒸馏，所以能够有效利用来自第 2 段蒸馏的馏出液，实现设备成本及运转成本的降低。

[0026] 另外，在本发明的甲苯二胺的脱水方法中，优选使来自上述第 1 段蒸馏的釜残液的含水率小于 1 重量%。

[0027] 在该方法中，由于来自第 1 段蒸馏的釜残液的含水率小于 1 重量%，所以在第 2 段蒸馏中能够效率良好地脱水至作为甲苯二异氰酸酯的中间原料所要求的含水率。另外，在

第 2 段蒸馏中,能够将蒸馏塔设计成小型蒸馏塔。

[0028] 另外,在本发明的甲苯二胺的脱水方法中,优选在上述第 1 段蒸馏中向第 1 段蒸馏塔的塔顶部供给水。

[0029] 在该方法中,在第 1 段蒸馏塔中向第 1 段蒸馏塔的塔顶部供给水来代替来自冷却器的回流,由此能够得到与回流相同的效果。因此,不用在第 1 段蒸馏塔上设置来自冷却器的回流管,即可冷却第 1 段蒸馏塔内的蒸气。结果结构变简易,因此能够实现运转操作的提高、设备管理的容易化、设备成本的降低及除去馏出液中的甲苯二胺及低沸点杂质。

[0030] 另外,在本发明的甲苯二胺的脱水方法中,优选在上述第 2 段蒸馏中用于减压的真空发生装置为喷射器或者水环泵 (water ringpump)。

[0031] 如果在第 2 段蒸馏中用于减压的真空发生装置为喷射器或者水环泵,则能够防止油混入来自第 2 段蒸馏的馏出液中。另外,能够将来自第 2 段蒸馏的馏出液和从喷射器排出的蒸气的冷凝水合并,将其全部或者一部分在第 1 段蒸馏中再次蒸馏。或者能够将来自第 2 段蒸馏的馏出液和从水环泵排出的水合并,将其全部或者一部分在第 1 段蒸馏中再次蒸馏。

[0032] 另外,本发明的甲苯二胺的脱水装置的特征在于,具有第 1 段蒸馏塔、将来自上述第 1 段蒸馏塔的釜残液进行蒸馏的第 2 段蒸馏塔、和将来自上述第 2 段蒸馏塔的馏出液回流至上述第 1 段蒸馏塔的回流装置,上述第 2 段蒸馏塔具有喷射器或者水环泵作为用于将塔内减压的真空发生装置。

[0033] 在该装置中由于能够采用 2 步蒸馏进行甲苯二胺的脱水,所以能够在第 1 段蒸馏塔中以甲苯二胺不固化的水平对甲苯二胺进行脱水,然后在第 2 段蒸馏塔中将甲苯二胺脱水至作为甲苯二异氰酸酯的中间原料所要求的含水率。因此,通过蒸馏能够防止固化区的产生,同时将甲苯二胺脱水至作为甲苯二异氰酸酯的中间原料所要求的含水率。

[0034] 另外,在该装置中,由于通过回流装置将来自第 2 段蒸馏塔的馏出液回流至第 1 段蒸馏塔,所以能够有效利用来自第 2 段蒸馏塔的馏出液,将该馏出液中残留的甲苯二胺在第 1 段蒸馏塔中再次蒸馏,回收甲苯二胺。

[0035] 另外,在该装置中,由于来自第 2 段蒸馏塔的馏出液不作为废液排出而是通过回流装置回流至第 1 段蒸馏塔,所以能够有效利用来自第 2 段蒸馏塔的馏出液,实现设备成本及运转成本的降低。

[0036] 进而,在该装置中,由于具有喷射器或者水环泵作为用于将第 2 段蒸馏塔内减压的真空发生装置,所以能够防止油混入来自第 2 段蒸馏塔的馏出液中。另外,能够将来自第 2 段蒸馏塔的馏出液和从喷射器排出的蒸气的冷凝水合并,将其全部或者一部分在第 1 段蒸馏塔中再次蒸馏。或者能够将来自第 2 段蒸馏塔的馏出液和从水环泵排出的水合并,将其全部或者一部分在第 1 段蒸馏塔中再次蒸馏。

[0037] 另外,在本发明的甲苯二胺的脱水装置中,优选还具有用于向上述第 1 段蒸馏塔的塔顶部供给水的给水装置。

[0038] 在该装置中,通过第 1 段蒸馏塔中从给水装置向第 1 段蒸馏塔的塔顶部供给水来代替来自冷却器的回流,能够得到与回流相同的效果。因此,不用在第 1 段蒸馏塔中设置来自冷却器的回流管,即可冷却第 1 段蒸馏塔内的蒸气。结果结构变得简易,因此能够实现运转操作的提高、设备管理的容易化、设备成本的降低及除去馏出液中的甲苯二胺及低沸

点杂质。

[0039] 根据本发明的甲苯二胺的脱水方法及脱水装置,通过蒸馏能够防止固化区的产生,同时能够将甲苯二胺脱水至作为甲苯二异氰酸酯的中间原料所要求的含水率。

#### 附图说明

[0040] 【图 1】图 1 为用于实施本发明的甲苯二胺的脱水方法的、本发明的甲苯二胺的脱水装置的一个实施方案的结构简图。

#### 具体实施方式

[0041] 图 1 为用于实施本发明的甲苯二胺的脱水方法的、本发明的甲苯二胺的脱水装置的一个实施方案的结构简图。

[0042] 在图 1 中,该脱水装置 1 具有第 1 段蒸馏塔 2 和第 2 段蒸馏塔 3。

[0043] 第 1 段蒸馏塔 2 例如为连续式蒸馏塔,更具体而言具有第 1 塔主体 4、第 1 再沸器 5 和第 1 冷凝器 6。

[0044] 第 1 塔主体 4 例如为板式塔、填充塔等,例如在其内部填充填充物。作为填充物,可以使用例如腊希环填料、勒辛环填料 (Lessing ring)、弧鞍形填料、鞍形填料 (Interlock saddle)、泰勒填料 (Tell-erette)、狄克松环填料、麦克马洪填料、鲍尔环填料 (Pall ring)、柯赫单面环槽不规整填料 (Flexi-ring)、阶梯环填料 (Cascade mini-ring)、英特洛克斯金属矩鞍环填料等不规则填充物,例如苏尔泽填料 (Sulzerpacking)、Techno-Pack、Dual Pack、蒙尔茨填料 (Montz Packing) 等规则填充物。另外,在第 1 塔主体 4 中根据需要可以在其内部的上下方向的中途设置图中未示出的分散板。另外,第 1 塔主体 4 被设计为例如塔直径为 300 ~ 3000mm、理论塔板数为 2 ~ 40 层、更具体而言为 3 ~ 20 层。

[0045] 在该第 1 塔主体 4 的上下方向的中途连接有供给含水率为 5 ~ 40 重量%的甲苯二胺的含水甲苯二胺供给管 7。另外,在第 1 塔主体 4 的上下方向的中途的塔顶侧(第 1 塔主体 4 的塔顶部)连接有作为供给水的给水装置的水供给管 8。在第 1 塔主体 4 的塔底连接有取出富含甲苯二胺的第 1 釜残液的第 1 釜残液取出管 9。另外,在第 1 塔主体 4 的塔顶连接有取出富含水的第 1 馏出液的第 1 馏出液取出管 10。另外,在第 1 塔主体 4 的上下方向的中途连接有第 2 回流管 31(下述)。

[0046] 需要说明的是,在水供给管 8 的上游侧(以下“上游侧”及“下游侧”如果没有特别说明,则以液体的流向为基准)端部连接有图中未示出的给水装置。

[0047] 第 1 再沸器 5 具有:第 1 釜残液取出管 9;安装在第 1 釜残液取出管 9 中途的第 1 釜残液取出泵 11;在第 1 釜残液取出管 9 的与第 1 釜残液取出泵 11 的安装部分相比更下游侧处分支、且与第 1 塔主体 4 的塔底连接的第 1 循环管 12;和安装在第 1 循环管 12 中途的第 1 加热器 13。

[0048] 第 1 釜残液取出泵 11 使来自第 1 塔主体 4 的塔底的第 1 釜残液的一部分经第 1 循环管 12 循环至第 1 塔主体 4 的塔底、并且将来自第 1 塔主体 4 塔底的第 1 釜残液的残余部分经第 1 釜残液取出管 9 供给于第 2 段蒸馏塔 3,第 1 釜残液取出泵 11 只要为具有上述输送能力的泵即可,可以根据需要的输送流量和扬程进行选择,没有特别限定,可以使用例如轴流泵、离心泵、齿轮泵、隔膜泵等,优选使用离心泵。

[0049] 第 1 加热器 13 包括热交换器,可以使用例如湿壁式、多管式、线圈式、套管式等热交换器,优选使用湿壁式、多管式。

[0050] 另外,向第 1 加热器 13 供给传热介质,通过该传热介质的供给量调节第 1 加热器 13 中的加热温度。

[0051] 在该第 1 再沸器 5 中,通过第 1 加热器 13 中的传热介质调节加热温度,对在第 1 循环管 12 中通过强制循环进行循环的第 1 釜残液进行加热。

[0052] 另外,第 1 再沸器 5 例如还可以为热虹吸式再沸器。作为第 1 再沸器 5 使用热虹吸式再沸器时,虽然图中未示出,但上述第 1 釜残液取出泵 11 安装在第 1 釜残液取出管 9 的与分支部分相比更下游侧。

[0053] 第 1 冷凝器 6 具有:第 1 馏出液取出管 10;安装于第 1 馏出液取出管 10 中途的第 1 冷却器 15;与第 1 馏出液取出管 10 分别地、与第 1 冷却器 15 的下游侧连接的第 1 真空管 16;和安装于第 1 真空管 16 中途的第 1 真空发生装置 17。

[0054] 第 1 冷却器 15 包括热交换器,可以使用例如隔壁式、直触式等热交换器,优选使用隔壁式,更优选使用作为隔壁式的多管式热交换器、板式热交换器。另外,向第 1 冷却器 15 供给制冷剂,根据该制冷剂的供给量,可以调节第 1 冷却器 15 中的冷却温度。

[0055] 第 1 真空发生装置 17 可以使用例如液封式真空泵、油旋转泵、罗茨泵 (Roots pump)、油扩散泵、涡轮分子泵、低温泵 (cryo pump)、溅射离子泵等真空泵,或者例如蒸气喷射器等喷射器等。如下所述由于第 1 馏出液实质上为水,所以优选使用作为液封式真空泵的水环泵或者蒸气喷射器。

[0056] 在该第 1 冷凝器 6 中,通过第 1 冷却器 15 中的制冷剂调节冷却温度,将来自第 1 塔主体 4 的塔顶的馏出气体冷却并冷凝,富含水的冷凝液实质上变成冷凝水(水)。另外,自第 1 真空发生装置 17 经第 1 真空管 16、第 1 冷却器 15 及第 1 馏出液取出管 10,将第 1 塔主体 4 减压。

[0057] 在第 1 段蒸馏塔 2 中,在第 1 塔主体 4 中,塔底部通过第 1 再沸器 5 加热,塔顶部通过第 1 冷凝器 6 减压。由此,将第 1 塔主体 4 设定为,塔底部例如为 150 ~ 250℃,塔顶部例如为 60 ~ 100℃,真空度设定为 13 ~ 101.3kPa,优选为 20 ~ 50kPa。

[0058] 由含水甲苯二胺供给管 7 供给含水率为 5 ~ 40 重量%的甲苯二胺,由水供给管 8 供给水。

[0059] 经含水甲苯二胺供给管 7 被供给到第 1 塔主体 4 中的甲苯二胺为含有水的能够获得的含水甲苯二胺(水和甲苯二胺的混合物),只要以规定的含量含有水即可没有特别限定,例如也包括下述含水甲苯二胺,即,如上述专利文献 1 所述为了储存及输送向实质上无水的甲苯二胺中添加水所得的含水甲苯二胺,或者像上述专利文献 3 那样将通过二硝基甲苯的氢化而生成的甲苯二胺和反应水的粗溶液为了输送而除去反应水的一部分、调整含水率而得到的含水甲苯二胺等。

[0060] 另外,甲苯二胺可以通过公知的方法得到,例如可以通过使甲苯与硝酸反应生成二硝基甲苯、将该二硝基甲苯氢化而得到。另外,甲苯二胺含有例如各种甲苯二胺异构体的混合物,更具体而言主要含有 2,4-甲苯二胺及 2,6-甲苯二胺的混合物。混合物中的各甲苯二胺的异构体比(摩尔比)以 2,4-甲苯二胺/2,6-甲苯二胺的摩尔比计例如为 19/81 ~ 21/79。

[0061] 需要说明的是,甲苯二胺还可以含有在二硝基甲苯的氢化反应中副产的低沸点杂质。作为低沸点杂质,例如含有作为上述异构体之外的异构体的 2,3- 甲苯二胺、3,4- 甲苯二胺,或例如甲苯胺等。

[0062] 作为由水供给管 8 供给的水没有特别限定,例如可以使用去离子水、蒸馏水等纯水,或例如回收水(包括废水),此外,例如全部或一部分的第 1 馏出液(下述)的水可以直接使用,或者经处理进行使用。

[0063] 需要说明的是,这样通过由水供给管 8 供给水来代替来自第 1 冷凝器 6 的水的回流,也能够得到与回流相同的效果,由此能够实现热效率的提高。

[0064] 含水率为 5 ~ 40 重量%的甲苯二胺例如在供给温度 50 ~ 120℃、供给量 1 ~ 50m<sup>3</sup>/h 的条件下进行供给,水可以根据需要的冷却温度或回流量,例如在供给温度 10 ~ 60℃、供给量 0.005 ~ 2m<sup>3</sup>/h 的条件下进行供给。

[0065] 另外,经含水甲苯二胺供给管 7 被供给到第 1 塔主体 4 的甲苯二胺的含水率在 5 ~ 40 重量%的范围内,优选在 5 ~ 15 重量%的范围内。该甲苯二胺中,在作为第 1 塔主体 4 浓缩部的供给段的上段,低沸点成分即富含水的成分(实质上是水)变为蒸气进行移动;在作为第 1 塔主体 4 回收部的供给段的下段,高沸点成分即富含甲苯二胺的成分以液体的形式移动。

[0066] 由此,富含甲苯二胺的成分作为第 1 釜残液从第 1 塔主体 4 的塔底被排出,富含水的成分作为第 1 馏出液从塔顶被排出,由此将供给的含水率为 5 ~ 40 重量%的甲苯二胺脱水。

[0067] 另外,第 1 釜残液的(经第 1 循环管 12 循环至第 1 塔主体 4 的塔底的循环量)/(经第 1 釜残液取出管 9 供给到第 2 段蒸馏塔 3 的供给量)的比,例如可以设定为 1/1 ~ 50/1。需要说明的是,上述循环量可以根据第 1 加热器 13 的形式及能力适当确定。

[0068] 另外,第 1 馏出液从第 1 塔主体 4 的塔顶作为第 1 馏出气体(水蒸气)经第 1 馏出液取出管 10 被供给到第 1 冷却器 15,在该第 1 冷却器 15 中被冷却及冷凝。冷凝后的冷凝液(水)作为废液(废水)从第 1 馏出液取出管 10 被排出,未被冷凝的非冷凝气体经第 1 真空管 16 被供给到第 1 真空发生装置 17,在第 1 真空发生装置 17 中,被冷凝作为废液(废水)被排出。

[0069] 第 1 釜残液例如为含水率小于 1 重量%的甲苯二胺,优选含水率为 0.8 重量%以下的甲苯二胺,更优选含水率为 0.5 重量%以下的甲苯二胺。另外,第 1 釜残液例如在取出温度 150 ~ 250℃下被取出。

[0070] 第 1 馏出液为甲苯二胺为 0.1 重量%以下的水。另外,第 1 馏出液例如在排出温度 60 ~ 100℃下以排出量 0.5 ~ 47m<sup>3</sup>/h 被排出。

[0071] 第 2 段蒸馏塔 3 例如为连续式蒸馏塔,更具体而言具有第 2 塔主体 18、第 2 再沸器 19 和第 2 冷凝器 20。

[0072] 第 2 塔主体 18 例如为板式塔、填充塔等,例如在其内部填充与上述相同的填充物。另外,在第 2 塔主体 18 中根据需要可以在其内部的上下方向的中途设置图中未示出的分散板。另外,第 2 塔主体 18 例如可以设计成塔直径为 250 ~ 2500mm、理论塔板数为 2 ~ 40 层、更具体而言为 3 ~ 20 层。

[0073] 在该第 2 塔主体 18 的上下方向的中途连接有第 1 釜残液取出管 9,用于供给来自



第 1 段蒸馏塔 2 的第 1 釜残液。在第 2 塔主体 18 的塔底,连接有第 2 釜残液取出管 21,用于取出富含甲苯二胺的第 2 釜残液。另外,在第 2 塔主体 18 的塔顶连接有第 2 馏出液取出管 22,用于取出富含水的第 2 馏出液。

[0074] 第 2 再沸器 19 具有:第 2 釜残液取出管 21;安装于第 2 釜残液取出管 21 中途的第 2 釜残液取出泵 23;在第 2 釜残液取出管 21 的与第 2 釜残液取出泵 23 的安装部分相比更下游侧处分支、且与第 2 塔主体 18 的塔底连接的第 2 循环管 24;和安装于第 2 循环管 24 中途的第 2 加热器 25。

[0075] 第 2 釜残液取出泵 23 使来自第 2 塔主体 18 的塔底的第 2 釜残液的一部分经第 2 循环管 24 循环至第 2 塔主体 18 的塔底,并且将来自第 2 塔主体 18 的塔底的第 2 釜残液的残余部例如作为含水率为 0.01 重量%以下(优选含水率为 0.005 重量%以下)的甲苯二胺经第 2 釜残液取出管 21 输送至下一工序等,第 2 釜残液取出泵 23 只要是具有上述输送能力的泵即可,可以根据需要的输送流量和扬程进行选择没有特别限定,例如可以使用轴流泵、离心泵、齿轮泵、隔膜泵等,优选使用离心泵。

[0076] 第 2 加热器 25 包括热交换器,可以使用与第 1 加热器 13 的热交换器相同的热交换器,优选使用湿壁式、多管式。

[0077] 另外,向第 2 加热器 25 供给传热介质,通过该传热介质的供给量调节第 2 加热器 25 中的加热温度。

[0078] 在该第 2 再沸器 19 中,通过第 2 加热器 25 中的传热介质调节加热温度,对在第 2 循环管 24 中通过强制循环进行循环的第 2 釜残液进行加热。

[0079] 另外,第 2 再沸器 19 例如也可以为热虹吸式再沸器。作为第 2 再沸器 19 使用热虹吸式再沸器时,虽然图中未示出,但上述第 2 釜残液取出泵 23 被安装于第 2 釜残液取出管 21 的与分支部分相比更下游侧。

[0080] 第 2 冷凝器 20 具有:第 2 馏出液取出管 22;安装于第 2 馏出液取出管 22 中途的第 2 冷却器 27;与第 2 馏出液取出管 22 分别地、与第 2 冷却器 27 的下游侧连接的第 1 回流管 28;和第 2 真空发生装置 29,所述第 2 真空发生装置 29 安装于第 2 馏出液取出管 22 的与第 2 冷却器 27 的安装部分相比更下游侧。

[0081] 第 2 冷却器 27 包括热交换器,例如可以使用多管式热交换器,优选使用多管式热交换器、板式热交换器。另外,向第 2 冷却器 27 中供给制冷剂,通过该制冷剂的供给量调节第 2 冷却器 27 中的冷却温度。

[0082] 第 2 真空发生装置 29 可以使用例如液封式真空泵、油旋转泵、罗茨泵、油扩散泵、蒸气喷射器、涡轮分子泵、低温泵、溅射离子泵等真空泵,或者例如蒸气喷射器等喷射器等。优选使用作为液封式真空泵的水环泵或者喷射器。

[0083] 通过使用水环泵或者喷射器,能够防止油混入第 2 馏出液中。另外,能够将来自第 2 段蒸馏塔 3 的馏出液和从喷射器排出的蒸气的冷凝水合并,将其全部或者一部分在第 1 段蒸馏塔 2 中再次蒸馏。或者将来自第 2 段蒸馏塔 3 的馏出液和从水环泵排出的水合并,将其全部或者一部分在第 1 段蒸馏塔 2 中再次蒸馏。

[0084] 进而,水环泵优选使用安装有辅助真空发生装置的、带有辅助真空发生装置的水环泵。通过在水环泵中安装辅助真空发生装置,能够提高所达到的真空度。

[0085] 在该第 2 冷凝器 20 中,通过第 2 冷却器 27 中的制冷剂调节冷却温度,将来自第 2

塔主体 18 的塔顶的馏出气体冷却并冷凝,成为富含水的冷凝液。另外,自第 2 真空发生装置 29 经第 2 馏出液取出管 22、第 2 冷却器 27 对第 2 塔主体 18 内减压。

[0086] 进而,在第 2 馏出液取出管 22 的下游侧端部连接贮槽 30,在贮槽 30 的下游侧连接将第 2 馏出液回流至第 1 段蒸馏塔 2 中的、作为回流装置的第 2 回流管 31,在第 2 回流管 31 中途安装第 2 馏出液回流泵 32。另外,第 2 回流管 31 的下游侧端部进一步与第 1 段蒸馏塔 2 的第 1 塔主体 4 连接。

[0087] 贮槽 30 只要为在通过第 2 馏出液回流泵 32 经第 2 回流管 31 使第 2 馏出液回流至第 1 段蒸馏塔 2 期间,能够暂时储存第 2 馏出液的槽即可,没有特别限定,例如可以使用容量为  $0.1 \sim 5\text{m}^3$  的槽。

[0088] 第 2 馏出液回流泵 32 只要为具有使第 2 馏出液经第 2 回流管 31 回流至第 1 段蒸馏塔 2 的输送能力的泵即可,可以根据需要的输送流量和扬程进行选择,没有特别限定,例如可以使用离心泵、齿轮泵、隔膜泵等,优选使用离心泵。

[0089] 在第 2 段蒸馏塔 3 中,在第 2 塔主体 18 中塔底部通过第 2 再沸器 19 加热,塔顶部通过第 2 冷凝器 20 减压。由此,第 2 塔主体 18 可以将塔底部设定为例如  $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 、塔顶部设定为例如  $60 \sim 120^\circ\text{C}$ ,真空度设定为小于  $13\text{kPa}$ 、优选为  $8\text{kPa}$  以下。

[0090] 在第 2 塔主体 18 中,从第 1 釜残液取出管 9 供给第 1 釜残液。第 1 釜残液例如可以在  $0.5 \sim 47\text{m}^3/\text{h}$  的条件下进行供给。

[0091] 经第 1 釜残液取出管 9 被供给到第 2 塔主体 18 的第 1 釜残液的含水率例如小于 1 重量%,优选为 0.8 重量%以下,更优选为 0.5 重量%以下。该第 1 釜残液中,在作为第 2 塔主体 18 浓缩部的供给段的上段,低沸点成分,即富含水的成分(实质上是水)变为蒸气进行移动,在作为第 2 塔主体 18 回收部的供给段的下段,高沸点成分,即富含甲苯二胺的成分以液体的形式移动。

[0092] 由此,富含水的成分作为第 2 馏出液从第 2 塔主体 18 的塔顶排出,另外富含甲苯二胺的成分作为第 2 釜残液从塔底排出,由此将供给的第 1 釜残液中的甲苯二胺进一步脱水。

[0093] 另外,第 2 釜残液中(经第 2 循环管 24 循环至第 2 塔主体 18 的塔底的循环量)/(经第 2 釜残液取出管 21 被输送至下一工序的输送量)的比,例如可以设定为  $0.5/1 \sim 50/1$ 。需要说明的是,上述循环量根据第 2 加热器 25 的形式及能力适当确定。

[0094] 另外,第 2 馏出液从第 2 塔主体 18 的塔顶作为第 2 馏出气体经第 2 馏出液取出管 22 被供给到第 2 冷却器 27,在该第 2 冷却器 27 中冷却及冷凝。冷凝得到的冷凝液经第 1 回流管 28 作为第 1 回流液回流至第 2 塔主体 18 的塔顶,未冷凝的非冷凝气体经第 2 馏出液取出管 22 被供给到第 2 真空发生装置 29,在第 2 真空发生装置 29 中被冷凝,作为第 2 回流液暂时储存在贮槽 30 中。需要说明的是,真空发生装置 29 为喷射器(蒸气喷射器)时,非冷凝气体与喷射器的驱动蒸气一起被冷凝。

[0095] 另外,第 2 回流液暂时被储存在贮槽 30 中之后,经作为回流装置的第 2 回流管 31 回流至第 1 蒸馏塔 2 中。

[0096] 另外,作为第 1 回流液回流的回流比,例如可以设定为  $1/30 \sim 1/1$ 。

[0097] 第 1 回流液例如为含水率为  $20 \sim 80$  重量%的甲苯二胺(含水甲苯二胺)。

[0098] 第 2 回流液例如为含水率为  $5 \sim 70$  重量%的甲苯二胺(含水甲苯二胺),优选含

水率为 5 ~ 50 重量%的甲苯二胺（含水甲苯二胺）。

[0099] 第 2 釜残液例如为含水率为 0.01 重量%以下的甲苯二胺,优选含水率为 0.005 重量%以下的甲苯二胺。另外,第 2 釜残液例如可以在取出温度 150 ~ 250℃下以取出量 0.5 ~ 47m<sup>3</sup>/h 取出。

[0100] 由此,在该脱水装置 1 中,在第 1 段蒸馏塔 2 中在真空度 13 ~ 101.3kPa 的条件下进行第 1 段蒸馏,在甲苯二胺未固化的水平下将甲苯二胺脱水,然后在第 2 段蒸馏塔 3 中,在真空度小于 13kPa 的条件下进行第 2 段蒸馏,将甲苯二胺脱水至作为甲苯二异氰酸酯的中间原料所要求的含水率。因此,通过蒸馏能够防止固化区的产生,同时将甲苯二胺脱水至作为甲苯二异氰酸酯的中间原料所要求的含水率。

[0101] 另外,由于第 2 馏出液作为来自第 2 段蒸馏塔 3 的第 2 回流液回流至第 1 段蒸馏塔 2 中,所以能够有效利用来自第 2 段蒸馏塔 3 的第 2 馏出液,将在第 2 馏出液中残留的甲苯二胺在第 1 段蒸馏塔 2 中再次蒸馏。

[0102] 另外,由于来自第 2 段蒸馏塔 3 的第 2 馏出液不作为废液排出而是通过第 2 回流管 31 回流至第 1 段蒸馏塔 2 中,所以能够有效利用来自第 2 段蒸馏塔 3 的第 2 馏出液,实现设备成本及运转成本的降低。

[0103] 另外,由于使来自第 1 段蒸馏塔 2 的第 1 釜残液的含水率小于 1 重量%,所以在第 2 段蒸馏塔 3 中,能够效率良好地脱水至作为甲苯二异氰酸酯的中间原料所要求的含水率。另外,能够将第 2 段蒸馏塔 3 设计成小型蒸馏塔。

[0104] 另外,在第 1 段蒸馏塔 2 中,通过将水供给于第 1 段蒸馏塔 2 的第 1 塔主体 4 的塔顶部来代替来自冷却器的回流,能够得到与回流相同的效果。因此,在第 1 段蒸馏塔 2 上不设置来自冷却器的回流管,也能够冷却第 1 段蒸馏塔 2 的第 1 塔主体 4 内的蒸气。结果由于结构变得简易,所以能够实现运转操作的提高、设备管理的容易化、设备成本的降低及除去第 1 馏出液中的甲苯二胺及低沸点杂质。

[0105] 上述说明虽然图中未示出,但在例如甲苯二胺含有上述专利文献 3 所述的含水甲苯二胺等情况下,需要除去低沸点杂质时,可以在第 2 塔主体 18 中设置用于排出低沸点杂质的排出装置,图中未示出。

[0106] 排出装置位于第 2 塔主体 18 的内部,被设置在第 2 塔主体 18 的塔顶和第 1 釜残液取出管 9 之间的上下方向的中途,具有储存低沸点杂质的图中未示出的排出用托盘,和与排出用托盘连接的、将储存于排出用托盘中的低沸点杂质排出的图中未示出的排出用管。需要说明的是,在该排出用管的下游侧端部根据需要可以设置泵。

[0107] 利用该排出装置,在第 2 塔主体 18 的排出用托盘中储存低沸点杂质,经排出用管根据需要可以使用泵将该低沸点杂质排出。

#### [0108] 【实施例】

[0109] 以下给出实施例,更具体地说明本发明,但本发明不限于任何实施例。

#### [0110] 实施例 1

[0111] 作为上述说明的图 1 所述的甲苯二胺的脱水装置使用脱水装置 1,所述脱水装置 1 具有第 1 段蒸馏塔 2、第 2 段蒸馏塔 3、以及贮槽 30、由离心泵构成的第 2 馏出液回流泵 32 和第 2 回流管 31,其中,所述第 1 段蒸馏塔 2 具有第 1 塔主体 4、第 1 再沸器 5 和第 1 冷凝器 6,所述第 1 塔主体 4 的塔直径 1000mm、塔长 10m、塔内填充有填充物,所述第 1 再沸器 5

具有由多管式热交换器构成的第 1 加热器 13 及由离心泵构成的第 1 釜残液取出泵 11, 所述第 1 冷凝器 6 具有由多管式热交换器构成的第 1 冷却器 15 及由喷射器构成的第 1 真空发生装置 17; 所述第 2 段蒸馏塔 3 具有第 2 塔主体 18、第 2 再沸器 19 和第 2 冷凝器 20, 所述第 2 塔主体 18 的塔直径 600mm、塔长 9m、塔内填充有填充物, 所述第 2 再沸器 19 具有由多管式热交换器构成的第 2 加热器 25 及由离心泵构成的第 2 釜残液取出泵 23, 所述第 2 冷凝器 20 具有由多管式热交换器构成的第 2 冷却器 27 及由喷射器构成的第 2 真空发生装置 29。

[0112] 通过该脱水装置 1, 将含水率为 10 重量%的甲苯二胺(含水甲苯二胺)脱水。

[0113] 在第 1 段蒸馏塔 2 中, 将第 1 塔主体 4 的塔底温度设定为 185℃, 将第 1 塔主体 4 的塔顶温度设定为 76℃, 将真空度设定为 40kPa。

[0114] 在供给温度为 100℃、供给量为 10m<sup>3</sup>/h 的条件下将含水率为 10 重量%的甲苯二胺从含水甲苯二胺供给管 7 供给到第 1 塔主体 4。另外, 在供给温度为 30℃、供给量为 0.1m<sup>3</sup>/h 的条件下将水从水供给管 8 供给到第 1 塔主体 4 的塔顶部。

[0115] 另外, 利用第 1 釜残液取出泵 11 在 185℃下将来自第 1 塔主体 4 塔底的第 1 釜残液排出。利用甲苯共沸法测定该第 1 釜残液的含水率, 结果含水率为 0.5 重量%。

[0116] 在第 2 段蒸馏塔 3 中, 将第 2 塔主体 18 塔底的温度设定为 200℃, 将第 2 塔主体 18 塔顶的温度设定为 82℃, 将真空度设定为 6.67kPa。

[0117] 在供给温度 185℃、供给量 9.05m<sup>3</sup>/h 的条件下将来自第 1 塔主体 4 塔底的第 1 釜残液从第 1 釜残液取出管 9 供给到第 2 塔主体 18。

[0118] 另外, 在 200℃、9.0m<sup>3</sup>/h 的条件下利用第 2 釜残液取出泵 23 将来自第 2 塔主体 18 塔底的第 2 釜残液排出。利用甲苯共沸法测定该第 2 釜残液的含水率, 结果含水率为 0.003 重量%。

[0119] 在取出温度 82℃下以取出量 0.55m<sup>3</sup>/h 从第 2 塔主体 18 塔顶取出第 2 馏出气体。将该第 2 馏出气体在第 2 冷却器 27 中冷凝, 将该冷凝后的第 1 回流液经第 1 回流管 28 回流至第 2 塔主体 18。

[0120] 另外, 将在第 2 冷却器 27 中未冷凝的非冷凝气体在具有蒸气喷射器的第 2 真空发生装置 29 中冷凝, 将该冷凝后的第 2 回流液从第 2 回流管 31 回流至第 1 段蒸馏塔 2 的第 1 塔主体 4 中。需要说明的是, 利用气相色谱法测定第 2 回流液的含水率, 结果含水率为 80 重量%。

[0121] 需要说明的是, 作为第 1 回流液回流的回流比设定为 1/10。

[0122] 需要说明的是, 作为本发明示例的实施方案提供上述说明, 但这只不过是单纯的示例, 不作限定性解释。对于本领域技术人员来说是显而易见的本发明的变形例包括在本申请权利要求的范围内。

[0123] 产业上的可利用性

[0124] 通过本发明的甲苯二胺的脱水方法及脱水装置所得的甲苯二胺作为聚氨酯原料用于制造甲苯二异氰酸酯。

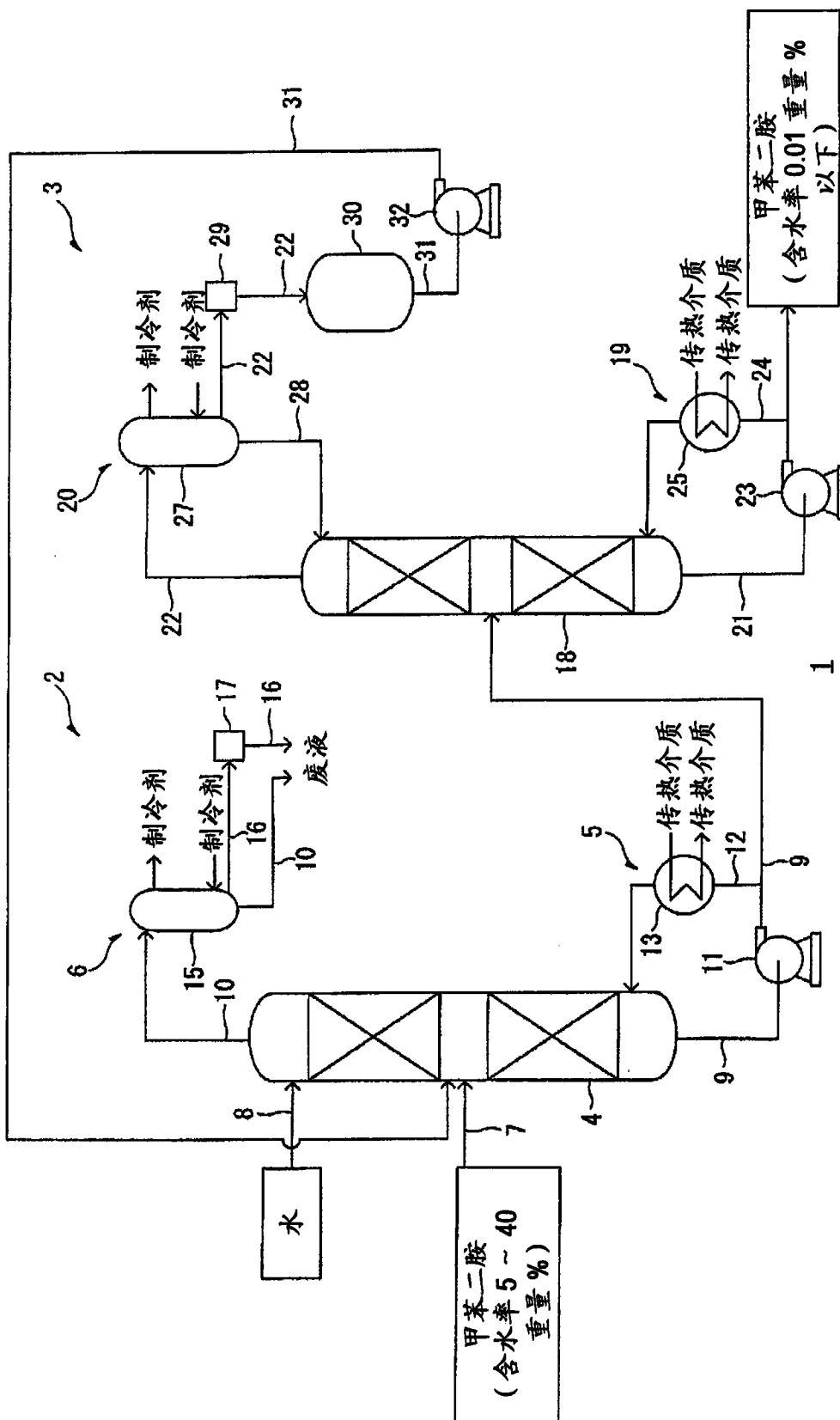


图 1