

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99816289.2

[43] 公开日 2002 年 2 月 13 日

[11] 公开号 CN 1335833A

[22] 申请日 1999.12.10 [21] 申请号 99816289.2

[30] 优先权

[32] 1998.12.22 [33] US [31] 60/113,329

[86] 国际申请 PCT/US99/29394 1999.12.10

[87] 国际公布 WO00/37424 英 2000.6.29

[85] 进入国家阶段日期 2001.8.21

[71] 申请人 索罗蒂亚公司

地址 美国密苏里州

[72] 发明人 R·T·古德温三世

G·J·瓦德

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 杨九昌

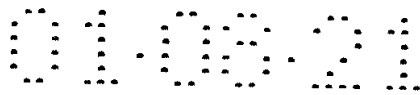
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 低压胺反应器

[57] 摘要

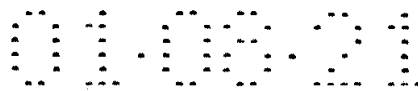
通过氢化反应由腈制备胺的方法,包括:将氢和腈加入包含催化剂、水和无机碱的反应器中,形成反应介质;混合所述反应介质,使得所述腈在横穿所述反应器的至少一个方向上具有均匀的体相浓度,以使局部体相的腈浓度超过完全消耗局部体相的氢浓度的化学计量所需的浓度的反应器体积最小化;以及氢化所述腈,形成所述胺。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 通过氢化反应由腈制备胺的方法，其中包括：
将氢和腈加入包含催化剂、水和无机碱的反应器中，形成反应介质；
- 5 混合所述反应介质，使得所述腈在横穿所述反应器的至少一个方向上具有均匀的局部体相浓度；以及
氢化所述腈，形成所述胺。
2. 权利要求 1 的方法，其中所述腈是己二腈，而所述胺是六亚甲基二胺。
- 10 3. 权利要求 1 的方法，其中所述无机碱包括碱金属氢氧化物。
4. 权利要求 1 的方法，其中所述无机碱包括氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷或氢氧化铯。
5. 权利要求 1 方法，其中所述无机碱是氢氧化钠和氢氧化钾的混合物。
- 15 6. 权利要求 1 的方法，其中催化剂是磨细颗粒形式的阮内镍催化剂。
7. 权利要求 1 的方法，其中所述反应器包括搅拌釜反应器、气升反应器、管式反应器或泡罩塔反应器。
8. 权利要求 1 的方法，其中所述反应器是气升反应器。
- 20 9. 权利要求 1 的方法，其中所述混合包括静态混合、机械混合或喷射混合。
10. 权利要求 1 的方法，其中所述混合提供了所述反应介质的雷诺数至少为 2000 的湍流。
11. 权利要求 1 的方法，其中氢化在 20 - 50 大气压的压力和 60
25 - 120℃ 的温度进行。
12. 权利要求 1 的方法，其中在反应程度基本均匀的反应区内，在横穿反应器的至少一个方向上，体相腈浓度的偏离系数小于 250 %。
13. 权利要求 1 的方法，其中在反应程度基本均匀的反应区内，
30 在反应器的至少一个方向上，体相腈浓度的偏离系数小于 150 %。
14. 权利要求 1 的方法，其中在反应程度基本均匀的反应区内，在反应器的至少一个方向上，体相腈浓度的偏离系数小于 100 %。



15. 权利要求 1 的方法，其中在超过 92% 的反应器体积中，局部体相的腈浓度小于完全消耗局部体相的氢浓度的化学计量所需的浓度。

5 16. 权利要求 1 的方法，其中在超过 95% 的反应器体积中，局部体相的腈浓度小于完全消耗局部体相的氢浓度的化学计量所需的浓度。

17. 权利要求 1 的方法，其中在超过 99% 的反应器体积中，局部体相的腈浓度小于完全消耗局部体相的氢浓度的化学计量所需的浓度。

10 18. 通过氢化反应由腈制备胺的方法，其中包括：
将氢和腈加入包含催化剂、水和无机碱的反应器中，形成反应介质；

混合所述反应介质，使得在整个所述反应器的体积内，局部体相的腈浓度大于局部体相的氢浓度的区域最小化；以及

15 氢化所述腈，形成所述胺。

19. 权利要求 18 的方法，其中在超过 92% 的反应器体积中，局部体相的腈浓度小于完全消耗局部体相的氢浓度的化学计量所需的浓度。

20 20. 权利要求 18 的方法，其中在超过 95% 的反应器体积中，局部体相的腈浓度小于完全消耗局部体相的氢浓度的化学计量所需的浓度。

21. 权利要求 18 的方法，其中在超过 99% 的反应器体积中，局部体相的腈浓度小于完全消耗局部体相的氢浓度的化学计量所需的浓度。

说明书

低压胺反应器

5 本发明涉及一种由腈制备胺的方法，其中反应在催化剂的存在下进行。本发明还涉及一种用于由腈制备胺的反应器。

背景技术

10 已知例如六亚甲基二胺、丙胺类、丁胺类、苜胺类、脂肪胺类、乙胺类等胺化合物可以通过在催化剂和诸如氨和/或苛性碱的其它物质的存在下，由诸如丙腈、丁腈类、脂肪腈类、乙腈等的腈类化合物经催化氢化而制备。如 US 3 821 305 所述（全文在此处引作参考），该文献描述了这样一种方法：在磨细的阮内催化剂和无机碱的存在下，在 20 - 50 大气压的压力和 60 - 100℃ 的温度于液相中进行氢化反应。将氢气和己二腈加入由六亚甲基二胺、水、无机碱和催化剂组成的液体反应介质中，在介质中，碱的含量保持在 0.2-12 摩尔/千克催
15 化剂范围内，同时水的含量保持在 2 - 130 摩尔/摩尔碱范围内。

在使用阮内镍和阮内钴氢化催化剂的典型连续工艺中，必须小心地控制催化剂加入反应介质中的速率。但是，上述类型的活性催化剂是引火的，所以通常在相对惰性的液体中运输和贮存该催化剂，以使其与空气隔绝。因此，在上述的一些方法中，可取的是将催化剂悬
20 浮于液体中，从而使催化剂以已知的催化剂/单位体积悬浮液浓度基本均匀地分散于液体中，随后控制悬浮液进入反应混合物的体积流动速率，进而控制催化剂进入反应介质的速率。在 US 3 821 305（全文在此处引作参考）和 US 3 056 837（全文亦在此处引作参考）中描述了这样的可以方便地控制催化剂进料速率的方法例子。

25 但是，当用于氢化腈类化合物时，上述方法中的阮内镍和阮内钴在特定条件下受到高失活速率的困扰。例如，Chemical Engineering Science, Vol. 47, No. 9-11, 2289-94 (1992) 中的文献指出了腈类化合物使例如阮内镍催化剂的镍或钴催化剂失活。最近，有人试图降低上述催化剂的失活速率。例如，已知在 Chemical Engineering
30 Science, Vol. 35, 135-141 (1980) 中列举了在上述低压氢化体系中，利用高液体循环速度提供存在于湍流中的良好混合条件，以增强催化剂的稳定性并增加传质系数。

此外，有人尝试研究反应器，以决定操作条件对催化剂失活速率的影响。例如，在 *Catalysis Today*, 24, 103-109 (1995) 中研究了在连续的小型规模淤浆泡罩塔反应器中，各种氢化己二腈的操作条件对催化剂失活的影响。反应器被视作进行了充分的混合，因为塔顶和塔底的温度相同，且塔顶和塔底取样的浓度差小于 15%。

可以通过物理地阻断活性催化剂位点或通向这些活性位点的通道以减少催化剂失活，并通过提高反应器体系中的传质速率以减少氢化反应中的设备积垢，即参见 “Pumped-up Mixer Improves Hydrogenation,” *Chemical Engineering*, June 1998, 第 19 页，其中提高的传质速率降低了催化剂的物理失活以及在制备食用油的氢化反应中的设备的积垢。但是，在上述反应器中，反应物的局部体相浓度改变很大，而且因为不可逆地消耗了在腈的氢化反应中维持足够的催化剂活性所必须的催化剂成分（例如间隙氢），而不能抑制化学的催化剂失活（即，催化剂失活）。

但是，现在已发现，与从上述现有的氢化腈的反应器结构所得出的假定和推论相反，上述反应器中的反应物在反应器的径向上不能充分混合。本发明的研究指出：在上述反应器中局部体相腈的浓度不均匀，并且通过大部分反应器的局部体相腈的浓度超出了完全消耗局部体相氢的浓度化学计量所需的局部体相浓度，这导致了催化剂化学失活速率的增加。因此，需要提供特特定的反应器条件以降低在腈的氢化体系中化学的催化剂失活速率。

发明概述

本发明涉及一种通过氢化由腈制备胺的方法，包括：将氢气和腈加入包含催化剂、水和无机碱的反应器以形成反应介质；混合反应介质，使得反应器中的腈具有均匀的局部体相浓度；以及氢化腈制备胺。此外，本发明涉及一种氢化腈制备胺的方法，将局部体相腈的浓度超出了完全消耗局部体相氢的浓度化学计量所需浓度的反应器体积最小化。

优选实施方案详述

本发明的方法适用于由包括脂族腈类和芳香腈类及其衍生物的腈，例如丙腈、丁腈类、脂肪腈类、乙腈类和苜腈类等，制备任何包括脂族胺类和芳香胺类及其衍生物的胺，例如六亚甲基二胺、丙胺

类、丁胺类、苜胺类、脂肪胺类、乙胺类等的过程，其中将磨细的催化剂悬浮于液体反应介质中，本发明将在所述制备的优选方法中得到描述。

例如，可通过将氢和腈加入液体反应介质中，于 20-50 大气压的压力和 60-120℃ 的温度进行胺的制备，所述液体反应介质除含有制备出的胺外还含有水、无机碱以及分散于反应介质的液体成分中的磨细的镍或钴催化剂。含或不含诸如铬和/或铁的助催化剂金属的催化剂，优选阮内镍催化剂，在氢化中损失其全部或大部分活性。

为了保持催化物质的给定催化活性水平，需要将反应介质中的催化剂逐渐置换。所述置换是通过将新鲜催化剂加入反应容器并除去一定量的反应介质而完成的，所述被除去的反应介质中含有的催化剂量等于加入的催化剂的量。加入的催化剂可以由新鲜催化剂和循环催化剂的混合物组成。循环催化剂在再次使用前经过了洗涤。

反应介质优选含有：

(1) 一定量的催化剂，每 100 重量份液体反应介质（胺、水和无机碱）使用超过 1 重量份的催化剂，上限仅仅取决于反应介质的流动性，优选每 100 重量份液体反应介质使用 3-35 份催化剂；

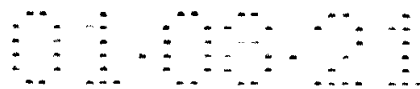
(2) 一定量的无机碱，其范围是每千克催化剂使用 0.2-12 摩尔无机碱，优选每千克催化剂使用 1-3 摩尔无机碱；

(3) 一定量的水，其范围是每摩尔无机碱使用 2-130 摩尔水，优选每摩尔无机碱使用 7-70 摩尔水。

无机碱优选包括诸如钠、钾、锂、铷或铯的碱金属的氢氧化物。更优选地无机碱包括两种或多种碱金属氢氧化物的混合物。例如，使用氢氧化钠和氢氧化钾的混合物取得了协同效果（例如提高了催化剂的稳定性并改进了对于伯胺的选择性）。

在已经确定的起始条件下，并且在水对无机碱的优选比例范围内，反应介质的液体部分包括无机碱的水溶液，其中无机碱的浓度为水溶液的 25-70 重量%，优选 30-60 重量% 并更优选 40-50 重量%。另一相由含水和少量无机碱的胺组成。无机碱的水溶液是较重的相，含有大部分催化剂。

根据本发明，发现使局部体相的腈的浓度在横穿反应器的至少一个方向上是均匀的、具有基本上相同的反应进度，可以减少化学的催



化剂失活速率。此外，根据本发明，通过保持条件，使反应器中局部体相的腈的浓度小于完全消耗局部体相的氢的浓度化学计量所需的局部体相浓度，可以使化学的催化剂失活最小化；例如，化学计量需要 1 摩尔/升己二腈完全消耗 4 摩尔/升氢 (H_2) 以制备 1 摩尔/升六亚甲基二胺。此处定义的“化学的”催化剂失活是指催化剂的化学组分改变而引起的催化剂活性的降低。“物理的”催化剂失活是指限制催化剂活性位点的可接近的数目，例如堵塞催化剂的孔（例如结焦）而引起的催化剂活性的降低，局部体相浓度是指以催化剂颗粒为中心的样品体积中的化学物质的平均浓度，样品体积的直径是催化剂颗粒直径的约 100 倍和反应器特征长度尺度（例如管式反应器的反应器直径）的 0.1 倍。在本发明中，“局部体相”的腈的浓度梯度是指反应器尺寸数量级的长度尺度上的腈浓度梯度，而不是催化剂颗粒的数量级的长度尺度上的腈浓度梯度。

例如，在管式反应器中，反应程度在垂直于反应管轴向的平面上基本恒定，而在搅拌釜反应器中，反应程度在反应器的各处基本相同。如上所述，在局部体相的腈的浓度超过完全消耗局部体相氢浓度的化学计量所需的浓度的反应器区域中，并且其中上述局部体相的腈的浓度与催化剂接触，化学的催化剂失活较高。因此，通过基本消除整个反应器中各区域的局部体相浓度梯度，使反应程度基本相同，同时也使局部体相的腈的浓度超过了局部体相的氢的浓度化学计量所需浓度的反应器体积最小化，本发明降低了化学的催化剂失活速率。

一般在反应程度恒定的区域中，体相的腈的浓度的偏离系数（平均标准偏差乘以 100）小于 250%，优选小于 150%，更优选小于 100%。一般地应保持反应器中的条件使得在大于反应器体积的约 30%，优选大于约 40%，更优选大于约 50% 的区域内，腈的局部体相浓度小于氢的局部体相浓度。

在本发明的实施方案中，腈的氢化方法可以在例如气升反应器的管式反应器中进行。

所述反应器的实例（并不限制本发明）见附图（图 1）。

用于连续操作本方法的设备是常用的类型。其例子（并不限制本发明）如附图所示。设备的基本组成如下：内部带有注射装置 2 用以促进由氢气流 9 产生的反应介质的搅拌的立式管式反应容器 1、混合

装置 30 以及顶部的容器 3 和 4，该设备能够从液体分离气体，并能从反应容器排出低催化剂含量的氢化产物，从而能够在反应容器中保持相对高浓度的催化剂，例如 10-30 份催化剂/100 重量份液体反应介质。

5 设备还包括气体循环泵 5 和用于向反应容器中加入己二腈 8、苛性碱水溶液 7 和氢气 9 的管线。通过管线 10 加入新鲜的氢气，以置换消耗的氢气。

部分气体通过管线 11 排空，其目的在于将循环气体中的氢气含量保持在给定值以上。

10 来自反应器的产物流 12 被排入萘析器 14 中，在那里，含粗六亚甲基二胺的上层经管线 15 排出并进入进入沉清槽 16，随后经管线 24 进入包括蒸馏的进一步纯化工艺中。萘析器 14 的下层被分离为两部分，第一部分进入管线 6 返回反应器，第二部分进入管线 25 排入洗涤槽 17。通过管线 26 向洗涤槽 17 中加入水，且洗涤后的催化剂经催化
15 剂槽 19 和管线 20 返回反应器。催化剂洗涤水从槽 17 经管线 21 排入收集槽 22，随后通过管线 23 进入管线 16。

在管式反应器中，用于氢化腈的反应介质的流速很高（即湍流的雷诺数大于 2000）。即使采用这样预期可以有效混合反应介质的湍流，在这些反应器中仍然存在不均匀的局部体相浓度。为了提供本发
20 明所需的均匀的局部体相浓度，必须使用另外的混合方法。所述的另外的混合可以由静态混合器、机械混合器、喷射混合器或通过设计反应器而完成。在管式反应器中，优选由静态混合器提供所述的混合。

例如，混合设备 30 可以是静态混合器，例如低压降涡流混合器、孔流混合器、混合喷嘴、混合阀、混合泵、搅拌式管路混合器（agitated
25 line mixer）、填充管或长管线。此外，混合设备 30 可以是机械混合器，例如叶轮混合机或泵等；或者混合设备 30 可以是喷射混合器。优选混合设备是静态混合器，更优选是低压降涡流混合器。混合设备可以放置在反应器中的不同位置。但是，为了更有效地提供均匀的局部体相腈浓度，混合器应当放置在反应器中接近腈原料流的位置。

30 均匀的局部体相浓度可以采用其它的反应器结构实现，例如搅拌釜反应器、泡罩塔反应器等。其混合条件与所述相同。

实施例

混合可用流动显示实验表征，包括例如将染料喷射到成比例的或实物大小的反应器透明模型中，或使用计算流体力学计算。在本实施例中，采用图 1 所示的气升反应器，使用阮内镍催化剂由己二腈和氢气制备六亚甲基二胺。

5 保持流动条件，使反应物料的雷诺数约为 1.6 百万。

下表将总腈浓度的偏离系数作为反应器中位置的函数（使用或不使用混合器）。在这些实施例中使用的混合器是静态混合器，特别是低压降涡流混合器。混合器直接放置在反应器中己二腈进料物流的上方。

10

位置（% 反应器长度）	不使用混合器	使用混合器
0	738	739
10	312	87
20	253	28
30	217	16
40	189	11
50	161	6
60	139	6
70	112	6
80	97	6
90	80	6
100	62	5

不使用混合器，总腈浓度的平均偏差为 185%。使用静态混合器，总腈浓度的平均偏差降低至 39%。

15 不使用混合器，在己二腈分布器之后的约 8% 的反应器体积中，局部体相的腈浓度大于完全消耗局部体相的氢浓度的化学计量所需浓度。使用静态混合器，在己二腈分布器之后的小于 1% 的反应器体积中，局部体相的腈的浓度大于完全消耗局部体相的氢浓度的化学计量所需的浓度。

说明书附图

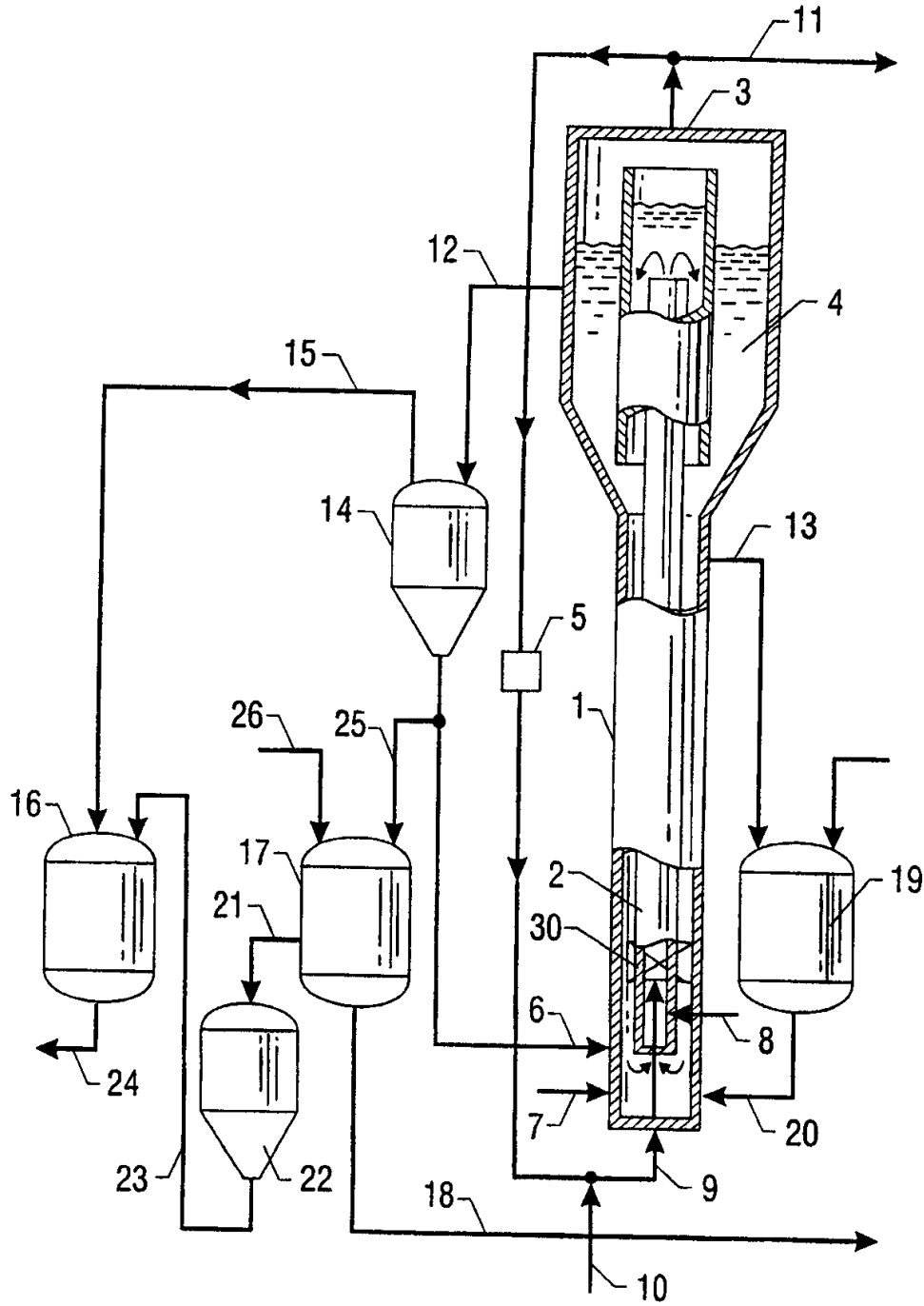


图 1