



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105531254 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 27

(21) 申请号 201480050157. 3

代理人 贺卫国

(22) 申请日 2014. 09. 10

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07C 209/48(2006. 01)

61/877, 347 2013. 09. 13 US

C07C 209/84(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 03. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/055034 2014. 09. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/038675 EN 2015. 03. 19

(71) 申请人 因温斯特技术公司

地址 瑞士圣加伦

(72) 发明人 赵增勋 斯图尔特·福赛思

托马斯·A·米茨卡

迈克尔·C·奎因三世

约翰·J·奥斯特麦尔

道格拉斯·J·里斯特勒

费尔迪·J·托泽

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

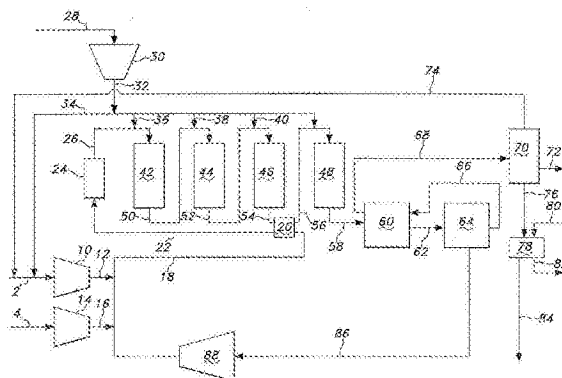
权利要求书1页 说明书29页 附图17页

(54) 发明名称

从二腈制造二胺的氢化方法

(57) 摘要

披露一种使二腈氢化形成二胺的方法。还披露一种通过用氢气还原氧化铁来制备用于这个氢化反应的催化剂的方法。粗制二腈流的精制中所涉及的流体流中的热量用于为二腈氢化形成二胺提供热量。



1. 一种用于制造二胺的综合方法,所述方法是通过将二腈转化成未经精制的二胺产物并且将所述未经精制的二胺产物转化成经精制的二胺产物,所述方法包含第一阶段和第二阶段,其中所述方法的所述第一阶段包含以下步骤:

(a)加热包含氢气和二腈的进料,所述进料用于引入使氢气和二腈反应形成包含二胺的产物的反应区中;

(b)将步骤(a)的所述反应区维持在足以使氢气和二腈在催化剂存在下反应形成包含二胺的产物的条件下;以及

(c)将来自步骤(b)的所述包含二胺的产物传到二胺回收区中以形成未经精制的二胺产物,并且

其中所述方法的所述第二阶段包含以下步骤:

(d)将步骤(c)的所述未经精制的二胺产物传到第一蒸馏区段中以便去除沸点低于所述二胺的沸点的组合物,从而提供富含二胺的产物;以及

(e)将来自步骤(d)的所述富含二胺的产物传到第二蒸馏区段中以便去除沸点低于所述二胺的组合物,

其中步骤(e)包含以下步骤:

(i)将来自步骤(d)的所述富含二胺的产物传到蒸馏塔中;

(ii)将步骤(i)的所述蒸馏塔维持在足以产生包含所述二胺的底部物料流和包含沸点低于所述二胺的沸点的组合物的呈蒸气形式的顶部物料流的条件下,以及

(iii)将来自步骤(ii)的所述顶部物料流传到冷凝区中以使蒸气液化,

其中所述方法进一步包含以下步骤:

(f)使液流从步骤(i)的所述蒸馏塔的上部塔板退出并且通过使所述液流通过热交换器以将这份热量引入所述包含氢气和二腈的进料中来从所述液流回收热量,所述进料用于引入步骤(b)的所述反应区中以使氢气和二腈反应形成包含二胺的产物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中监测步骤(i)的所述蒸馏塔中的压力;

其中提供响应于(g)的所监测压力的自动连锁;以及

其中响应于测量到所述蒸馏塔中的所监测压力增加,阻断所述热交换器与步骤(i)的所述蒸馏塔之间的流体连通。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述蒸馏步骤(ii)在真空条件下进行。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述蒸馏步骤(ii)在小于53.3kPa的压力下进行。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述催化剂是还原形式的氧化铁。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中进一步将氨引入步骤(a)的所述反应区中;并且其中氨在所述反应区中维持在液态或超临界状态。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(a)的所述反应区包含至少一个固定床反应器。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述二腈是己二腈并且所述二胺是六亚甲基二胺。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述二腈是甲基戊二腈并且所述二胺是2-甲基五亚甲基二胺。

## 从二腈制造二胺的氢化方法

### 技术领域

[0001] 本披露涉及一种用于制备催化剂的方法并且涉及所述催化剂有效的氢化方法。更确切地说,本发明涉及在非均相铁催化剂存在下催化氢化有机腈。这类反应的实例包括己二腈氢化为六亚甲基二胺和甲基戊二腈(尤其是2-甲基戊二腈)氢化为2-甲基五亚甲基二胺。

### 背景技术

[0002] 将包含腈基的化合物氢化为胺的方法为已知的。二腈氢化为相应二胺是一种已经使用了很长一段时间的方法,尤其是己二腈氢化为六亚甲基二胺,六亚甲基二胺是制备尼龙-6,6的基本材料。

[0003] 近年来,对脂肪族二腈氢化(有时也称为半氢化)为氨基腈的关注日益增加,尤其是己二腈氢化为6-氨基己腈,从而直接得到或经由己内酰胺得到尼龙-6。

[0004] Ziemecki等人的美国专利第5,151,543号披露一种将脂肪族二腈选择性氢化为相应氨基腈的方法,所述方法是在25-150°C下并且在大于大气压的压力下,在相对于二腈至少2/1摩尔过量的溶剂(所述溶剂包含具有1到4个碳原子的液氨或醇以及可溶于所述醇中的无机碱)存在下,在雷尼催化剂(Raney catalyst)存在下,所得氨基腈作为主要产物回收。

[0005] Kershaw等人的美国专利第3,696,153号披露一种在衍生自铁化合物(如氧化铁)的呈颗粒形式的催化剂存在下催化氢化己二腈的方法,所述催化剂已在不超过600°C的温度下用氢气活化。

[0006] Bivens等人的美国专利第3,758,584号披露一种在衍生自钴或铁化合物(如氧化铁)的催化剂存在下将己二腈催化氢化为六亚甲基二胺的方法,所述催化剂已在约300°C到约600°C范围内的温度下在氢气与氨的混合物中活化。

[0007] 在通过二腈与氢气反应制造二胺的方法中,需要供应、产生并且耗散热量。举例来说,应该将通向某一反应器或一系列反应器中的第一反应器的二腈和氢气进料加热到足以在氢气与二腈的放热反应中实现恰当的转化水平的温度。由这个反应产生的热量也需要被耗散以便避免催化剂粒子烧结,使反应器中的副产物形成降到最低以及回收二胺产物和使氢气和氨再循环到反应器。

[0008] 需要耗散热量的实例涉及将来自蒸馏塔的馏出物冷凝。这类蒸馏塔的实例是用于分离二胺与沸点低于二胺的化合物的塔。来自蒸馏塔的用于分离二胺与低沸点化合物的馏出物可以用冷却水或空气冷却器冷却,形成包含二胺和其它化合物的冷凝液。

[0009] 需要供应热量的实例涉及使用热交换器加热通向一个或多个氢化反应器的进料,在所述热交换器中,使用蒸汽作为热源来加热进料。

[0010] 期望在制造和回收二胺的整个工艺期间使蒸汽的使用降到最低。此工艺中使用的蒸汽越多,与所述工艺相关的能量成本越高。还期望回收在制造和回收二胺的整个工艺中产生的或与任何特定步骤相关的热量。使用冷却水或空气冷却器来耗散热量会造成潜在热

能损失,所述潜在热能本来可以用于整个工艺中。

### 发明内容

[0011] 根据本文中所披露的实施例,通过从用于分离二腈与低沸点化合物的蒸馏塔的冷凝器中提取热量来节省能量成本。使用所提取的这份热量来加热通向一个或多个氢化反应器的进料以便将二腈转化为二胺。

[0012] 通过综合方法制得二胺。将二腈转化成未经精制的二胺产物并且将所述未经精制的二胺产物转化成经精制的二胺产物。所述方法包含两个阶段,即第一阶段和第二阶段。所述方法的第一阶段包含步骤(a)、(b)和(c)。

[0013] 步骤(a)包含加热包含氢气和二腈的进料,所述进料用于引入使氢气和二腈反应形成包含二胺的产物的反应区中。步骤(b)包含将步骤(a)的反应区维持在足以使氢气和二腈在催化剂存在下反应形成包含二胺的产物的条件下。步骤(c)包含使来自步骤(b)的包含二胺的产物通过二胺回收区,形成未经精制的二胺产物。

[0014] 所述方法的第二阶段包含步骤(d)和(e)。

[0015] 步骤(d)包含将步骤(c)的未经精制的二胺产物传到第一蒸馏区段以便去除沸点低于二胺的沸点的组分,从而得到富含二胺的产物。步骤(e)包含将来自步骤(d)的富含二胺的产物传到第二蒸馏区段以便去除沸点低于二胺的沸点的额外组合物,从而得到富含二胺的产物。

[0016] 步骤(e)包含步骤(i)、(ii)和(iii)。

[0017] 步骤(i)包含将来自步骤(d)的产物传到蒸馏塔中。步骤(ii)包含将步骤(i)的蒸馏塔维持在足以产生包含二胺的底部物料流和包含沸点低于二胺的沸点的组合物的呈蒸气形式的顶部物料流的条件下。步骤(iii)包含将来自步骤(ii)的顶部物料流传到冷凝区中以使蒸气液化。

[0018] 所述方法进一步包含步骤(f)。

[0019] 步骤(f)包含使液流从步骤(i)的蒸馏塔的上部塔板退出并且通过使所述液流通过热交换器,将这份热量引入包含氢气和二腈的进料中,从而引入步骤(b)的反应区中以使氢气和二腈反应形成包含二胺的产物,从而从所述液流回收热量。

[0020] 可以监测步骤(i)的蒸馏塔中的压力。可以提供响应于所监测压力的自动连锁。可以响应于测量到蒸馏塔中的所监测压力增加,阻断热交换器与蒸馏塔之间的流体连通。

[0021] 蒸馏步骤(ii)可以在真空条件下进行。举例来说,蒸馏步骤(ii)可以在小于400mm Hg(53.3kPa)的压力下进行。

[0022] 用于使二腈与氢气反应的催化剂可以是还原形式的氧化铁。可以进一步将氨引入步骤(a)的反应区中。氨在反应区中可以维持呈液态或超临界状态。

[0023] 步骤(a)的反应区可以包含至少一个固定床反应器。在一个实施例中,二腈是己二腈(ADN)并且二胺是六亚甲基二胺(HMD)。在另一个实施例中,二腈是甲基戊二腈(MGN)并且二胺是2-甲基五亚甲基二胺(MPMD)。

### 附图说明

[0024] 图1是展示使二腈氢化产生二胺的四阶段转化方法的图式。

- [0025] 图2是展示用于通过用氢气还原氧化铁来制备催化剂的催化剂活化系统的图式。
- [0026] 图3是展示图1中所示的氨回收系统的细节的图式。
- [0027] 图4展示用于使己二腈与氢气在液氨存在下反应形成六亚甲基二胺的反应区段的第一部分。
- [0028] 图5展示用于使己二腈与氢气在液氨存在下反应形成六亚甲基二胺的反应区段的第二部分。
- [0029] 图6展示用于回收图4和5的反应区段中所产生的产物流的组分的回收区段的第一部分。
- [0030] 图7展示用于回收图4和5的反应区段中所产生的产物流的组分的回收区段的第二部分。
- [0031] 图8A展示用于获得精制二腈产物的精制区段的第一实例。
- [0032] 图8B和8C展示图8A中所示的蒸馏区段的实例。
- [0033] 图9展示用于获得精制二腈产物的精制区段的第二实例。
- [0034] 图10是催化剂筒的平面视图。
- [0035] 图11是催化剂筒的侧视图。
- [0036] 图12是图2的催化剂筒沿着线3-3的剖视图。
- [0037] 图13A是转化器的平面视图。
- [0038] 图13B是转化器的分解视图。
- [0039] 图14A是转化器的侧视图。
- [0040] 图14B是图14A的转化器沿着线2B-2B的剖视图。
- [0041] 图15是转化器的锁定机构的平面视图。
- [0042] 图16是具有锁定机构的密闭容器的截面视图。

### 具体实施方式

[0043] 除非本文中另外明确定义或陈述或除非上下文另外明确规定,否则如本文中所用的以单数语法形式书写的各以下术语“一(a)”、“一个(an)”和“所述”也可以指并且涵盖复数个所述实体或对象。举例来说,如本文中所用的短语“一装置”、“一组合件”、“一机构”、“一组件”以及“一元件”也可以分别指并且涵盖复数个装置、复数个组合件、复数个机构、复数个组件以及复数个元件。

[0044] 如本文中所用,各以下术语“包括(includes)”、“包括(including)”、“具有(has)”、“具有(having)”、“包含(comprises)”以及“包含(comprising)”以及其语言或语法变化形式、派生词和/或同源词意指“包括(但不限于)”。

[0045] 在整个说明性描述、实例以及随附权利要求书中,参数、特征、对象或尺寸的数值可以数值范围格式陈述或描述。应充分了解,所述数值范围格式是为了说明本文中所披露形式的实施方案而提供的,并且不应理解为或视为硬性限制本文中所披露形式的范围。

[0046] 此外,关于陈述或描述数值范围,短语“在约第一数值与约第二数值之间的范围内”视为等效于短语“在从约第一数值到约第二数值的范围内”并且与所述短语含义相同,并且因此,两个含义等效的短语可以互换使用。

[0047] 应了解,除非本文中另外特别陈述,否则本文中所披露的各种形式在其应用中不

限于以下说明性描述、附图以及实例中所阐述的方法形式的操作或实施的步骤或程序和子步骤或子程序的次序或顺序以及数量的细节,或不限于系统、系统子单元、装置、组合件、子组合件、机构、结构、组件、元件以及配置以及系统形式的周边设备、公用设施、配件以及材料的类型、组成、构造、排列、次序以及数量的细节。本文中所披露的装置、系统和方法可以根据各种其它替代形式并且以各种其它替代方式实践或实施。

[0048] 还应了解,除非本文中另外明确定义或陈述,否则在本披露通篇中,本文中所用的所有技术和科学词语、术语和/或短语具有与本领域的普通技术人员通常所了解的相同或类似的含义。在本披露通篇中,本文中所用的措词、术语和记法是出于描述的目的并且不应被视为具有限制性。

[0049] 缩写和定义

[0050] 本文中使用的以下缩写和定义:

[0051] 除非另外说明,否则ADN=己二腈;AMC=6-氨基己腈;BHMT=双(六亚甲基)三胺;DCH=二氨基环己烷;ESN=乙基丁二腈;HMI=六亚甲基亚胺;MCPD=甲基环戊二胺;MGN=2-甲基戊二腈;3-MPIP=3-甲基哌啶;MPMD=2-甲基五亚甲基二胺;有机二腈=包含两个腈基的有机化合物,例如ADN;ppm=以重量计的百万分率。

[0052] 图1的详细描述

[0053] 反应物和产物经由某一系统将二腈转化为二胺的一般流程可以参考图1来描述。图1是展示使二腈氢化产生二胺的四阶段转化方法的图式。

[0054] 在图1中,氨源穿过管线2进入氨泵10。氢气源也穿过管线4进入氢气压缩机14。氨从氨泵10穿过管线12进入管线18,并且氢气从氢气压缩机14穿过管线16进入管线18。在管线18中的氨和氢气在热交换器20中进行部分加热,然后其穿过管线22到转化器预热器24。来自预热器24的经过加热的氨和氢气随后穿过一系列四个转化器,在图1中描绘为转化器42、44、46和48。

[0055] 将二腈进料源从管线28馈入二腈泵30中。二腈进料从二腈泵30穿过管线32到管线34。一部分二腈进料可以穿过管线34到氨进料管线2。二腈也可以通过专用于二腈进料的泵,与氨分开引入。一部分二腈进料也可以经由侧流36从管线34传到管线26以便引入第一阶段转化器42中。类似地,侧流38和40提供通向第二阶段转化器44和第三阶段转化器46的新鲜二腈进料。此外,如图1中所描绘,将在管线34中的新鲜二腈进料引入第四阶段转化器48中。

[0056] 根据图1中未示出的实施例,一部分氢气进料可以引入第一阶段转化器42的下游和任选地第二阶段反应器44和第三阶段反应器46的下游。根据图1中未示出的另一个实施例,不必将新鲜二腈进料引入每个转化器中。举例来说,所有二腈进料都可以任选地引入第一阶段转化器42上游某一位置处。

[0057] 来自第一阶段转化器42的流出物穿过管线50到第二阶段转化器44。在第一阶段转化器42的出口位置与经由管线38将新鲜二腈进料引入管线50的位置之间的位置处,可以在至少一个图1中未示出的热交换器或冷却器中冷却来自第一阶段转化器的流出物。

[0058] 来自第二阶段转化器44的流出物穿过管线52到第三阶段转化器46。在第二阶段转化器44的出口位置与经由管线40将新鲜二腈进料引入管线52的位置之间的位置处,可以在至少一个图1中未示出的热交换器或冷却器中冷却来自第一阶段转化器的流出物。

[0059] 来自第三阶段转化器46的流出物穿过管线54到热交换器20,在所述热交换器中,来自第三阶段转化器流出物的热量传递给来自管线18的冷却剂进料。来自第三阶段转化器46的经冷却的流出物随后穿过管线56到第四阶段转化器48。来自第三阶段转化器46的经冷却的流出物可以任选地在传到第四阶段转化器48之前穿过冷却器,所述冷却器在图1中未示出。

[0060] 来自第四阶段转化器48的流出物穿过管线58到热交换器60。经冷却的流出物随后从热交换器60穿过管线62到产物分离器64。在产物分离器64中发生闪蒸。来自产物分离器64的包含二胺的液相穿过管线66到热交换器60。来自产物分离器64的包含氢气和氨的气相穿过管线86到气体循环压缩机88以促进氢气和氨流过管线18。

[0061] 来自产物分离器64的液相在热交换器60中加热,穿过管线68到氨回收系统70。氨回收系统包含氨回收塔(图1中未示出)和冷凝器(图1中未示出)。然而,图3中展示下文所述的氨回收系统的详情,所述氨回收系统包括氨回收塔和冷凝器。从氨塔的底部获得包含二胺的粗产物并且所述粗产物经由管线72离开氨回收系统。来自氨回收塔的气相顶部物料流传到冷凝器中,在所述冷凝器中,形成包含氨的馏出物相和包含氢气的蒸气相。一部分馏出物相可以按回流形式返回氨回收塔。一部分馏出物相可以输送到至少一个储存罐进行储存。一部分馏出物相还可以作为氨进料再循环到氢化反应。在图1中,氨的这种再循环由氨从氨回收系统穿过管线74到管线2来表示。

[0062] 氨回收系统70中来自冷凝器的蒸气相穿过管线76到氨吸收器78。这个蒸气相包含氢气和残余氨。蒸气相通过在氨吸收器78中用来自管线80的水洗涤来处理。经由管线82从氨吸收器去除氨水。包含氢气的蒸气相穿过管线84离开氨吸收器78。管线84中的物料流中的氢气可以在如锅炉或燃烧塔的燃烧装置中燃烧。来自氨吸收器78的蒸气相的至少一部分可以作为氢气进料再循环,其限制条件为从物料流中去除水。如果水并未从这个物料流中完全去除,那么水会使转化器中的催化剂中毒。

[0063] 从产物分离器64回收的蒸气相包含氢气。这个蒸气相还可以包含氨气。这个蒸气相可以从产物分离器64穿过管线86到气体循环压缩机88以便再循环进入管线18。

[0064] 在任选的实施例中,管线76中包含氢气和氨的蒸气相的至少一部分可以穿过图1中未示出的管线作为催化剂活化单元的进料,所述催化剂活化单元用于通过用氢气还原氧化铁来制备催化剂。

[0065] 催化剂的详细描述

[0066] 所述方法中的催化剂是适合使二腈氢化为二胺或二胺与氨基腈的混合物的氢化催化剂。这类催化剂可以包含第VIII族元素,包括铁、钴、镍、铑、钯、钌以及其组合。除上文所提到的第VIII族元素以外,所述催化剂还可以含有一种或多种促进剂,例如一种或多种第VIB族元素,如铬、钼和钨。所述促进剂可以按催化剂的重量计以0.01%到15%,例如0.5%到5%的浓度存在。所述催化剂还可以呈合金或个别金属或海绵金属催化剂形式,所述合金包括两种或更多种金属的固溶体。“海绵金属”是具有可延伸的多孔“骨架”或“海绵样”结构的金属,优选地基材金属(例如,铁、钴或镍),其含有溶解铝,任选地含有促进剂。催化剂中所存在的铁、钴或镍的量可以改变。适用于本发明方法中的骨架催化剂所含的铁、钴或镍的总量是约30重量%到约97重量%铁、钴和/或镍,例如约85重量%到约97重量%铁、钴或镍,例如85%–95%镍。海绵催化剂可以用至少一种例如选自由铬和钼组成的群组的金

属改性。海绵金属催化剂还可以含有表面水合氧化物、吸附着的氢自由基以及孔中的氢气泡。本发明催化剂还可以包括铝,例如约2重量%到15重量%铝,例如约4重量%到10重量%铝。市售海绵型催化剂是可以从马里兰州哥伦比亚的Grace Chemical Co.获得的经促进或未促进的Raney®Ni或Raney®助催化剂。包含第VIII族金属的催化剂描述于美国专利第6,376,714号中。

[0067] 所述催化剂可以有载体或无载体。

[0068] 可以通过用氢气还原第VIII族金属的氧化物来制备催化剂。举例来说,可以通过在超过200°C但不超过600°C的温度下,在氢气存在下对氧化铁进行加热,使至少一部分氧化铁还原为金属铁来活化催化剂。可以继续活化直到铁中可用氧的至少80重量%已被去除,并且可以继续活化直到基本上所有(例如95%到98%)可用氧已被去除。在活化期间,需要防止所形成的水蒸气反扩散。催化剂活化技术的实例描述于美国专利第3,986,985号中。

[0069] 催化剂活化的至少一部分可以在一个或多个用于将二腈转化为二胺的反应器中当场进行。举例来说,参看图1,可以在反应器42、44、46和48中装载氧化铁催化剂前驱体。氢气可以随后在足以还原氧化铁的条件下在催化剂前驱体上通过。当达到足够的催化剂活化程度时,可以在进料中包括二腈并且可以将反应器维持在足以将二腈转化为二胺的条件下。

[0070] 催化剂活化的至少一部分可以发生在催化剂活化区中,所述催化剂活化区与用于将二腈转化为二胺的反应器隔开。这类单独的催化剂活化区的实例在本文中参考图2加以描述,其在下文中更详细地加以论述。当催化剂前驱体达到足够的活化程度时,可以将其转移到一个或多个用于将二腈转化为二胺的反应器中。

[0071] 将经活化催化剂从催化剂活化区转移到单独的反应器可能存在问题。举例来说,经还原的氧化铁催化剂通常是可自燃的并且必须被保护不受大气氧气影响。根据一个实施例,来自催化剂活化区的经活化催化剂可以用惰性气体(如氮气)覆盖,并且维持在惰性氛围中直到经活化催化剂被装载到一个或多个用于将二腈转化为二胺的反应器中。在另一个实施例中,经活化催化剂可以在转移到用于将二腈转化为二胺的反应区中之前进行部分钝化。这种钝化可以通过在转移催化剂之前使氧气源通过活化区中的经活化催化剂的上方发生。这种钝化使催化剂粒子的外表面至少部分地再氧化,同时将催化剂粒子内部的催化剂维持在还原状态。在将经钝化催化剂装载到反应器(例如图1的反应器42、44、46和46)中之后,可以在用于还原催化剂粒子表面上的氧化铁的条件下使氢气通过经钝化催化剂的上方。催化剂钝化技术的实例描述于美国专利第6,815,388号中。

[0072] 这类铁催化剂的适用前驱体包括氧化铁、氢氧化铁、氧氢氧化铁或其混合物。实例包括氧化铁(III)、氧化铁(II, III)、氧化铁(II)、氢氧化铁(II)、氢氧化铁(III)或氧氢氧化铁(如FeOOH)。可以使用合成的或天然存在的氧化铁、氢氧化铁或氧氢氧化铁,如磁铁矿,其具有Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的理想化学式;褐铁矿,其具有Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O的理想化学式;或红铁矿(赤铁矿),其具有Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的理想化学式。用作供制造氢化催化剂用的前驱体的氧化铁源的实例描述于美国专利第6,815,388号中。

[0073] 氧化铁前驱体的实例是瑞典磁铁矿(Swedish magnetite)。这种磁铁矿的组成可易于通过使用熟练的从业者所熟悉的ICP光谱法分析来测定。氧化铁催化剂前驱体可以包含选自如下前驱体组成的群组中的一个或多个:总铁含量大于65重量%,Fe(II)与Fe



(III)比率在约0.60到约0.75之间,总镁含量按重量计大于800ppm到小于6000ppm,总铝含量按重量计大于约700ppm到小于2500ppm,总钠含量按重量计小于约400ppm,总钾含量按重量计小于约400ppm,并且在1.0到2.5毫米范围内的粒度分布大于约90%。大体上类似的氧化铁催化剂前驱体描述于Dewdney等人的美国专利第4,064,172号和第3,986,985号中。

[0074] 图1的反应器42、44、46和48可以是固定床反应器或其它类型的反应器。不使用固定床的反应器的实例是如Zhang等人的美国公开申请2011/0165029、Benham等人的美国专利第6,068,760号和Hou等人的美国专利8,236,007中所述,具有升液管和降液管的浆料鼓泡塔反应器。浆料鼓泡塔反应器能够容易地去除反应热并且提供基本上等温操作。

[0075] 固定床反应器可以具有包括催化剂固定床的料筒。催化剂筒可以是可移动的。具体来说,可移动的料筒可能能够装载上催化剂前驱体(如氧化铁)并且被放置在催化剂活化单元中。催化剂筒中的催化剂前驱体随后可以在催化剂活化单元中被活化。包括经活化催化剂的料筒随后可以移到反应器42、44、46和48中的一个或多个中。在关闭反应器42、44、46和48中的反应之后,则可以从一个或多个反应器中移出料筒并且将其输送到催化剂去活化单元。当将料筒从催化剂活化单元输送到反应器时或当将料筒从反应器输送到催化剂去活化单元时,料筒中的催化剂可以在惰性气体(如氮气)中覆盖。

[0076] 料筒中的自燃催化剂的去活化可以通过以控制方式使含氧气体通过催化剂筒进行。这个去活化可以在催化剂去活化单元中进行。

[0077] 图2的详细描述

[0078] 反应物和产物经由某一系统制备经还原的氧化铁催化剂的一般流程可以参考图2来描述。图2是展示用于通过用氢气还原氧化铁来制备催化剂的催化剂活化系统的图式。

[0079] 在图2中,描绘了第一氢气源100和第二氢气源104。然而,应了解,氢气可以从单一来源或两个以上来源供应。来自第一来源100的氢气通过管线102,和/或来自第二来源104的氢气穿过管线106行进到共同氢气供应管线108。在一个实施例中,第一氢气源100包含管线76中从图1中所示的氨回收系统70离开的蒸气相的至少一部分。在另一个实施例中,第二氢气源104包含来自氢气管道的氢气。当使用氢气管道时,氢气可以例如通过变压吸附处理进行纯化。当使用两个氢气源时,其可以同时使用,或通过使用第二来源104时停止来自第一来源100的氢气的流动间歇使用,并且反之亦然。

[0080] 将管线108中的氢气进料馈入预热器110,并且使经过加热的氢气穿过管线112到氢气/氨混合器118。通向氢气/氨混合器118的氨进料来源于氨源114。氨进料经由管线116进入氢气/氨混合器118。经混合的氢气/氨进料穿过管线120和管线122进入热交换器124以待加热。经过加热的氢气/氨进料随后穿过管线126到预热器128以便进一步加热到适合还原氧化铁的温度。这个氢气/氨进料随后穿过管线130到催化剂活化单元132以便还原氧化铁。在催化剂活化单元132中,氧化铁被还原,进料中的一部分氢气被转化为水(H<sub>2</sub>O)并且一部分氨(NH<sub>3</sub>)被分解形成氮气(N<sub>2</sub>)和氢气(H<sub>2</sub>)。

[0081] 来自催化剂活化单元132的流出物穿过管线134到热交换器124,在所述热交换器中,来自流出物的热量被转移到管线122中的氢气/氨进料并且流出物被冷却。经冷却的流出物随后穿过管线136到冷却器138以便进一步冷却。冷却器138可以利用制冷来进行所有或部分冷却以便使管线136中的最大量水蒸气冷凝。来自冷却器138的流出物穿过管线140进入分离器142,所述流出物包括包含氨和水的液相和包含氢气、氨和氮气的气相。液相从

分离器142穿过管线148并且可以被引导到储存罐,所述储存罐在图2中未示出。

[0082] 来自分离器142的气相的至少一部分通过管线144传到压缩机146并且进入管线122以便再循环到催化剂活化单元132。为了使再循环回路中的氮气的积累降到最低,还可以经由管线150从分离器142获得一部分气相作为净化流。

[0083] 根据图2中未示出的任选的实施例,不使用预热器110和氢气/氨混合器118。在这个任选的实施例中,来自氨源的氨直接从管线120馈入系统,没有先与氢气混合。此外,来自来源100或来源104的氢气直接馈入冷却器138,没有先与氨混合。

[0084] 图3的详细描述

[0085] 图3是展示图1中所示的氨回收系统70的细节的图式。在图3中,将经加热的物料流68馈入氨回收塔200中,所述经加热的物料流在图1中也展示了并且包含氨、氢气和二胺。二胺产物流206从氨回收塔200的底部进入储存罐210。储存罐210中的粗产物可以进行进一步精制,例如通过图8A和9中所图示的步骤。顶部物料流202包含氢气和氨蒸气,进入冷凝器220。一部分氨冷凝液以回流形式穿过管线204进入氨回收塔200。另一部分氨冷凝液从冷凝器220穿过管线212进入储存罐230。储存罐230中的一部分氨冷凝液可以穿过管线74再循环到管线2中,作为如图1所示的二腈转化工艺的氨进料。

[0086] 蒸气流从冷凝器220穿过管线214进入氨吸收器78。这个蒸气流的一部分可以作为侧流从管线214进入管线76以使用作如关于图2中所示的催化剂活化系统所述的氢气进料流。

[0087] 水流穿过管线80引入氨吸收器78中。氨水流82从氨吸收器78通过进入储存罐240。包含氢气的蒸气流穿过管线84离开氨吸收器78。可以通过蒸馏从储存罐240中的氨水中回收无水氨并且使其以氨进料形式再循环到二腈氢化工艺。

[0088] 图4到7的概述

[0089] 图4到7展示一种使己二腈与氢气在液氨存在下反应形成六亚甲基二胺的方法。图4和5展示这个反应的反应区段。图4展示反应区段中将进料组分合并并且加热到反应温度的部分。图5展示反应区段中进料组分发生反应的部分。图6和7展示用于回收图4和5的反应区段中所产生的产物流的组分的回收区段。图6展示回收区段中回收粗制六亚甲基二胺产物和未反应的氢气的部分。图7展示回收区段中回收氨的部分。

[0090] 图4和5的综述

[0091] 在图4和5中,新鲜己二腈进料经由管线301引入反应区段中,新鲜氢气进料经由管线309引入反应区段中,并且新鲜液氨进料经由管线313引入反应区段中。这些进料与各种再循环进料组合并且穿过管线308到守恒型热交换器318和预热器323。经过加热的进料随后穿过管线326进入一系列反应器327、337和348。所述反应是放热反应。在热回收器329、339和350以及冷却器334、345和355中去除反应器327、337和348中所产生的热量。一个回收器和一个冷却器位于反应器327、337和348中的每一个的下游。

[0092] 来自反应区段的产物穿过管线356到图6和7中所示的回收区段。

[0093] 用于热回收器329、339和350的冷却剂经由管线332从回收区段传到反应区段中。冷却剂是来自回收区段的液流。所述液流包含液氨和六亚甲基二胺。这个冷却剂进入热回收器329、339和350中的每一个中,形成包含氨的蒸气流和包含氨和六亚甲基二胺的液流。蒸气流穿过管线331返回到回收区段中并且液流穿过管线333返回到回收区段中。

[0094] 图4和5的详细描述

[0095] 己二腈穿过管线301引入反应区段中。管线301中的至少一部分物料流可以传到己二腈泵306中并且随后进入管线307以便引入管线308中。管线308中的物料流包括己二腈、氢气和液氨。己二腈泵306可以是往复式柱塞泵或多级离心泵。至少一部分己二腈进料可以分流到管线302中。管线302中的己二腈传到图6和7中所图示的回收区段中。具体来说,这份进料传到泵303并且随后穿过管线304并且随后进入图6中所示(但图4或5中未示出)的己二腈吸收器361中。来自己二腈吸收器361的底部的己二腈流包含己二腈和氨。包含己二腈和氨的物料流经由管线305返回到反应区段并且沿管线301引入己二腈进料流中。

[0096] 新鲜氢气进料经由管线309引入反应区段中。至少一部分氢气进料可以传到压缩区段311中进入管线312并且随后进入管线308以便引入转化器327、337和348中。压缩区段311可以包含例如两个四阶段氢气压缩机。至少一个再循环氢气流还可以从图6和7中所图示的回收区段传到反应区段的管线309中。举例来说,来自己二腈吸收器361的氢气可以穿过管线310到管线309。经组合的新鲜进料与经再循环的氢气进料随后穿过压缩区段311传到管线312并且进入管线308。还可以按来自高压分离器357的顶部物料流形式获得氢气再循环流,其穿过管线316到气体循环压缩机317并且随后进入管线308。

[0097] 新鲜液氨进料穿过管线313进入氨泵314到管线315并且随后进入管线308。氨泵314可以是往复式柱塞泵或多级离心泵。一些己二腈可以被引导到氨泵以帮助泵组件的流量控制和润滑。

[0098] 包含己二腈、氢气和液氨的进料穿过管线308传到守恒型热交换器318中。这份进料通过来自反应区段或回收区段的液体加热流在守恒型热交换器318中进行加热。这份液流穿过管线319引入守恒型热交换器318中。液体工艺流的实例是来自用于分离六亚甲基二胺与低沸点化合物的塔的液流。这类物料流参考图8A以物料流463进行描述。

[0099] 守恒型热交换器318可以是管壳型热交换器。加热流体可以穿过管线319进入守恒型热交换器318并且穿过管壳型热交换器的外壳区段。待加热的反应物流体可以穿过管线308进入守恒型热交换器318并且穿过管壳型热交换器的管段。经冷却的加热流穿过管线320返回到反应或回收区段。

[0100] 经加热的反应物流随后从守恒型热交换器318穿过管线321传到预热器323。管线308中的至少一部分物料流可以从守恒型热交换器318分流并且经由管线322引入管线321中。管线322中绕过守恒型热交换器318分流的物料流的量可以用于控制管线321中馈入预热器323中的物料流的温度。

[0101] 为了加热管线321中的物料流,经由管线324向预热器323中引入蒸汽。经冷却的蒸汽和/或冷凝液经由管线325回收。

[0102] 经加热的反应物流随后穿过管线326进入第一反应器或转化器327。

[0103] 来自反应器327的流出物穿过管线328传到热回收器329。冷却剂流包含六亚甲基二胺和无水液氨,经由管线332传到热回收器329中。在热回收器329中,冷却剂流中的一部分液氨汽化。包含蒸汽状氨的物料流经由管线331从热回收器329中退出。包含六亚甲基二胺、液氨和溶解氢的物料流经由管线333从热回收器329中退出。

[0104] 来自反应器327的经冷却流出物流从热回收器329穿过管线330。管线330中的至少一部分物料流传到冷却器334中。冷却器334可以是空气冷却器或水冷却器。管线330中的一

部分物料流还可以通过分流到管线336中而绕过冷却器334。通过控制管线330中绕过冷却器334的物料流的量,可以控制进入反应器337中的物料流的温度。通过冷却器334的进料和任何绕过冷却器334的进料都经由管线335进入第二反应器337。

[0105] 虽然图5中未示出,但是管线328中的一部分物料流可以经由图5中未示出的管线,以控制通向转化器337的进料的温度的方式绕过回收器329和冷却器334。

[0106] 虽然图5中未示出,但是可以任选地将包含氢气和/或己二腈的额外进料直接馈入反应器337中或通过引入例如管线330、335或336中而间接馈入反应器337中。

[0107] 来自反应器337的流出物穿过管线338传到热回收器339。冷却剂流包含六亚甲基二胺和无水液氨,经由管线341传到热回收器339中。管线341是管线332的侧流。在热回收器339中,冷却剂流中的一部分液氨汽化。包含蒸汽状氨的物料流经由管线342从热回收器339中退出并且进入管线331。包含六亚甲基二胺和液氨的物料流经由管线343从热回收器339中退出到管线344并且随后进入管线333。

[0108] 来自反应器337的经冷却流出物流从热回收器339穿过管线340。管线340中的至少一部分物料流传到冷却器345中。冷却器345可以是空气冷却器或水冷却器。管线340中的一部分物料流还可以通过分流到管线347中而绕过冷却器345。通过控制管线340中绕过冷却器345的物料流的量,可以控制进入反应器348中的物料流的温度。通过冷却器345的进料和任何绕过冷却器345的进料都经由管线346进入第三反应器348。

[0109] 虽然图5中未示出,但是管线338中的一部分物料流可以经由图5中未示出的管线,以控制通向转化器348的进料的温度的方式绕过回收器339和冷却器345。

[0110] 虽然图5中未示出,但是可以任选地将包含氢气和/或己二腈的额外进料直接馈入反应器348中或通过引入例如管线340、346或347中而间接馈入反应器348中。

[0111] 来自反应器348的流出物穿过管线349传到热回收器350。冷却剂流包含六亚甲基二胺和无水液氨,经由管线352传到热回收器350中。管线352是管线332的侧流。在热回收器350中,冷却剂流中的一部分液氨汽化。包含蒸汽状氨的物料流经由管线354从热回收器350中退出并且进入管线331中。包含六亚甲基二胺、液氨和溶解氢的物料流经由管线353从热回收器350中退出到管线344并且随后进入管线333中。

[0112] 来自反应器348的经冷却流出物流从热回收器350穿过管线351。管线351中的至少一部分物料流传到冷却器355中。冷却器355可以是空气冷却器或水冷却器。来自第三反应器348的经冷却流出物从冷却器355穿过管线356到图6和7中所示的回收区段。

[0113] 热回收器329、339和350各自可以是类似于管壳式热交换器的管壳型装置。来自转化器327、337和348的流出物可以进入回收器的管侧,并且冷却流体可以进入回收器的壳侧。热回收器壳侧中产生的蒸气可以经由第一管线离开回收器,并且来自热回收器壳侧的液体可以经由第二管线离开回收器。

[0114] 图6和7的综述

[0115] 在图6和7中所示的回收区段中,氨和氢气与六亚甲基二胺分离,得到粗制六亚甲基二胺产物,其经由管线385回收。这个粗产物还含有氨和其它杂质,所述氨和其它杂质在图6和7中未示出的精制步骤中进行去除。然而,图8A和9中展示了这些精制步骤的实例。图6和7中所示的回收区段还提供氢气和氨的回收。回收的氢气和氨可以再循环到图4和5中所示的反应区段。

[0116] 经由管线356进入回收区段的物料流中的大部分氢气在高压分离器357和中压分离器359中被去除。来自高压分离器357的蒸气流可以直接再循环到转化区段。来自中压分离器359的蒸气流含有氢气和一些氨。来自中压分离器359的蒸气流可以在己二腈吸收器361中用液态己二腈洗涤,得到富含氢气的蒸气流和包含己二腈和溶解氨的液流。这些物料流都可以用作反应区段中的进料源。

[0117] 从中压分离器359获得的液体被传到回收器进料分离器364,得到氨蒸气流和部分耗尽氨的液流。在图5中所示的热回收器329、339和350中加热来自回收器进料分离器364的液流。来自热回收器的经过加热的液体和蒸气被传到氨回收区段,所述氨回收区段包含回收器尾渣罐367、蒸气冷却器375、闪蒸器373、一级闪蒸罐380和二级闪蒸罐382。以来自蒸气冷却器375的顶部物料流形式回收无水氨产物。将这份无水氨产物储存在无水氨罐398中。

[0118] 从二级闪蒸罐382从液体底部物料流回收粗制六亚甲基二胺产物。来自二级闪蒸罐382的顶部蒸气流包含氨蒸气。在图7中,在低压吸收器413中以氨水的液体溶液形式回收这个氨蒸气。在低压吸收器413中,用水洗涤氨蒸气以形成氨水。

[0119] 图7还展示了高压吸收器399,其也用水洗涤氨蒸气以形成氨水的液体溶液。在图7中,通向高压吸收器399的氨进料来自己二腈吸收器361的蒸气流。然而,可以向高压吸收器399中馈入图7中未示出的其它氨源。这类来源的实例包括管线360中从中压分离器359获得蒸气和从氨储存罐398排出的氨蒸气。

[0120] 将来自低压吸收器413和高压吸收器399的氨水溶液馈入蒸馏塔424中。从蒸馏塔424回收液体底部水流并且其用作低压吸收器413和高压吸收器399的水进料。以蒸气状顶部物料流形式从蒸馏塔424获得无水氨。这个顶部物料流的冷凝液被传到无水氨储存罐398。虽然图7中未示出,但是氨储存罐398中的无水氨可以用作图4和5中所示的转化区段中的再循环氨进料的来源。

[0121] 图6和7的详细描述

[0122] 如图6中所示,管线356中的经冷却的反应器流出物进入高压分离器357中。包含氢气和氨的顶部物料流穿过管线316并且返回到图4和5中所示的转化器区段。管线316中的物料流用作再循环氢气和氨进料。

[0123] 包含六亚甲基二胺和液氨的底部物料流从高压分离器357穿过管线358到中压分离器359。包含氨和氢气的顶部蒸气流从中压分离器359穿过管线360到己二腈吸收器361。己二腈经由管线304馈入己二腈吸收器361中。己二腈洗涤吸收器361中的气体。氨溶解于己二腈中。包含己二腈和溶解氨的液相从吸收器361穿过管线305。如图4中所示,使用管线305中的物料流作为用于将己二腈转化为六亚甲基二胺的进料。

[0124] 从吸收器361取得蒸气相物料流。相比于管线360中进入吸收器361的蒸气相物料流,这个物料流富含氢气并且缺乏氨。这个富含氢气的物料流的至少一部分可以穿过管线310并且用作转化工艺中的再循环氢气进料流。富含氢气的物料流的至少一部分还可以穿过管线362到高压吸收器399。具体来说,管线362中的物料流可以是来自己二腈吸收器361的氢气流的净化流。以这种方式净化的氢气的量可以足以保持以例如总氢气进料率的约1%的氢气净化。

[0125] 在启动、关闭和正常操作期间,可以任选地绕过己二腈吸收器361。在启动、关闭和正常操作期间,可以将蒸气从中压分离器359引导到高压吸收器399。

[0126] 来自中压吸收器359的液体底部物料流穿过管线363到回收器进料分离器364。在回收器进料分离器364中,降低管线363中来自中压分离器359的液体流出物的压力,得到适合通向氨回收区段的蒸气进料并且得到适用于热回收器329、339和350中的液态冷却剂进料。顶部蒸气流从回收器进料分离器364穿过管线365到管线368以便引入蒸气冷却器375中。液体底部物料流从进料分离器364穿过管线332并且进入图5中所示的热回收器(即热回收器329、339和350)。来自热回收器的蒸气流穿过管线331到蒸气冷却器375。来自热回收器的液流穿过管线333到回收器尾渣罐367。

[0127] 以顶部物料流形式从回收器尾渣罐367取得蒸气流并且其穿过管线368到蒸气冷却器375。从回收器尾渣罐367取得液体底部物料流并且其穿过管线370到泵371并且随后穿过管线372到闪蒸器373。从闪蒸器373取得顶部蒸气流并且其穿过管线374到管线368并且随后进入蒸气冷却器375。

[0128] 以底部物料流形式从蒸气冷却器375取得液态冷凝水并且其穿过管线376到泵377到管线378并且进入闪蒸器373。从闪蒸器373取得液体底部物料流,其穿过管线379到一级闪蒸罐380。从一级闪蒸罐380取得液体底部物料流,其穿过管线381到二级闪蒸罐382。来自二级闪蒸罐382的底部物料流流动穿过管线383到泵384并且随后经由管线385离开回收区段。

[0129] 管线385中的物料流包含粗制六亚甲基二胺产物,其被传到图6中未示出的精制区段。管线385中的粗产物可以包含例如90wt%六亚甲基二胺、9wt%氨和1wt%其它杂质。其它杂质(即除氨以外的那些杂质)可以包含沸点低于六亚甲基二胺的化合物和沸点高于六亚甲基二胺的化合物。沸点低于六亚甲基二胺的化合物的实例包括氢气、甲烷、二氨基环己烷、六亚甲基亚胺和水。沸点高于六亚甲基二胺的化合物的实例包括6-氨基己腈、己二腈和双(六亚甲基)三胺。

[0130] 从一级闪蒸罐380取得蒸气状顶部物料流,其穿过管线386到氨蒸气压缩机387并且随后到蒸气冷却器375。来自这个一级闪蒸罐380的氨的至少一部分可以经由洗涤器(图6中未示出)排出,在所述洗涤器中,使用六亚甲基二胺(HMD)洗掉泄漏的氨所夹带的任何二胺。蒸气状顶部物料流从蒸气冷却器375穿过管线390。这个物料流沿管线390传到部分或完全冷凝器391并且随后传到管线392。冷却器391中的流体可以用来自制冷单元的空气、冷却水或冷冻水/二醇物料流冷却。管线392中的至少一部分物料流可以被传到微调分离器394。管线392中的至少一部分物料流还可以通过流动穿过管线393到氨接收器396而绕过微调分离器394。

[0131] 在微调分离器394中,发生相分离。蒸气相被截留在微调分离器394的头部(即上部区域),并且液相汇集在微调分离器394的底部区域中。微调分离器394中的氨蒸气可以被排到高压吸收器399、低压吸收器413或己二腈吸收器361中。从微调分离器394的底部取得液相,其穿过管线395到氨接收器396。任选地,氨接收器396中的氨蒸气可以经由图6中未示出的管线排出并且被传到高压吸收器399、低压吸收器413或己二腈吸收器361。

[0132] 从管线393和管线395合并的物料流在氨接收器396中汇集。经合并的物料流随后穿过管线397到无水氨储存罐398。

[0133] 氨储存罐398含有无水氨,其在不与水接触形成氨水的情况下进行回收。然而,存在各种含氨物料流,使其与水接触以洗涤蒸气,从而从蒸气中去除氨并且产生氨水溶液。氨

水可以在一个或多个蒸馏步骤中蒸馏以产生无水氨。可以回收从氨水的蒸馏产生的无水氨并且将其与无水氨罐398中所收集的无水氨合并。

[0134] 在图7中,从高压吸收器399和从低压吸收器413获得氨水。经由管线400向高压吸收器399中引入水。经由管线362向高压吸收器399中引入氨蒸气。还可以从其它来源经由图7中未示出的管线向高压吸收器399中引入氨蒸气。氨蒸气源的实例包括从微调分离器394排出的蒸气、从氨接收器排出的蒸气、从无水氨储存罐398排出的蒸气以及从氨水储存罐409排出的蒸气。

[0135] 在高压吸收器399中,使水与氨蒸气以逆流方式接触。当氨蒸气溶解于水中时,产生热。经由管线401从高压吸收器399中取得蒸气流。蒸气沿管线401进入净化分离器402。净化分离器402的一部分内含物经由管线403返回到高压吸收器399,并且净化分离器402的一部分内含物沿管线404取得,作为净化流。净化流包含可燃气体,如氢气和甲烷。可燃气体可以在燃烧装置中燃烧,所述燃烧装置如锅炉或燃烧塔。

[0136] 从高压吸收器399的底部取得氨水流,其穿过管线405到泵406并且随后进入管线407。管线407中的一部分物料流可以经由管线408返回高压吸收器399中。管线407中的至少一部分物料流还穿过管线408到氨水储存罐409。

[0137] 如图7中所示,来自二级闪蒸罐382的顶部物料流穿过管线410到低压吸收器捕集罐411。来自低压捕集罐411的蒸汽状氨物料流穿过管线412到低压吸收器413。水也经由管线417传到低压吸收器。

[0138] 根据图6和7中未示出的一个任意的实施例,管线410中的至少一部分蒸气可以被引导到氨蒸气压缩机387以便再循环到蒸气冷却器375中。

[0139] 被引入低压吸收器413和高压吸收器399中的至少一部分水的来源可以是来自氨水蒸馏塔424的底部蒸馏物。如图7中所示,来自塔424的液体底部物料流穿过管线432进入工艺水罐414。从工艺水罐414取得水流,其穿过管线415到泵416并且随后进入管线417。如图7中所示,管线417中的一部分水流以侧流形式在管线400中取得并且作为水进料传到高压吸收器399。另一部分水流继续穿过管线417并且被引入低压吸收器413中。可以视需要例如向工艺水罐414中或向高压吸收器399或低压吸收器413上游的任何恰当位置添加淡水或补给水。

[0140] 来自低压吸收器413的蒸气穿过管线418。这些蒸气可以包含氢气或甲烷。这些蒸气可以沿管线418传到燃烧装置,如锅炉或燃烧塔。

[0141] 水经由管线417引入低压吸收器413中,并且氨蒸气经由管线412引入低压吸收器413中。水和氨以逆流方式流动穿过低压吸收器413。在所述工艺期间,水通过溶解氨来收集氨。氨溶解于水中产生热。以氨水形式收集到的氨从低压吸收器413穿过管线419。管线419中的物料流穿过管线419到泵420并且随后进入管线421。管线421中的一部分氨水可以穿过管线422并且返回低压吸收器413中。管线421中的至少一部分氨水也穿过管线422并且随后进入氨水储存罐409。

[0142] 来自氨水储存罐409的氨水穿过管线423到蒸馏塔424。经由管线425从蒸馏塔424中取得包含无水氨的蒸气状顶部物料流。管线425中的蒸气状物料流进入冷凝器426并且随后进入管线427。管线427中的物料流被传到冷凝器罐428。来自冷凝器罐428的液体穿过管线429并且进入泵430。来自泵430的一部分物料流可以按回流形式返回到蒸馏塔424。来自

泵430的至少一部分物料流还穿过管线431到无水氨储存罐398。

[0143] 无水氨储存罐398中的无水氨可以经由图7中未示出的管线再循环到图4和5中所示的反应区段中的恰当位置。

[0144] 虽然图4到7中所描绘的方法在上文中是关于从己二腈制造六亚甲基二胺来描述的,但是应了解,在这种方法中,可以从其它二腈制造其它二胺。举例来说,可以用甲基戊二腈取代己二腈产生2-甲基五亚甲基二胺,而不是六亚甲基二胺。当制造除六亚甲基二胺以外的二腈时,可以适当地调整工艺条件。

[0145] 图4到7中的工艺条件的描述

[0146] 将通向一系列转化器327、337和348的进料加热并且加压到足够水平。例如管线326中的进料温度可以是至少75°C。

[0147] 向包含氢气和己二腈的进料流中添加氨以提供散热物,从而控制由氢气与己二腈的放热反应产生的热量。通过维持向转化器327、337和348中引入足够量的氨,在氢化过程期间产生的热量就可以被耗散。氨还用来溶解氢气。溶解的氢气均匀分散在催化剂粒子上并且与己二腈掺合,从而增强了氢化反应。普遍认为,当氢气溶解在液氨或超临界相氨中时,氢气可以穿过催化剂表面上的液膜,所述液膜可以包含腈或胺。

[0148] 氨还抑制了在转化器中形成各种不当副产物。当己二腈氢化形成六亚甲基二胺时,不需要的副产物可以包括双(六亚甲基)三胺、二氨基环己烷和六亚甲基亚胺。当2-甲基戊二腈氢化形成甲基五亚甲基二胺时,不需要的副产物可以包括双(甲基五亚甲基)三胺、甲基环戊烷二胺和3-甲基哌啶。美国专利申请公开第2009/0048466号中描述了使用氨溶剂抑制腈氢化期间形成副产物。

[0149] 控制转化器327、337和348中的温度以防止转化器中的温度超过发生大量催化剂降解和杂质形成的温度。举例来说,如果催化剂的温度变得过高,那么催化剂粒子会发生烧结,导致催化剂表面积损失并且活性和选择性降低。可以通过控制来自每个转化器的流出物的温度,使得流出物的温度不超过200°C,从而使这种不需要的催化剂降解降到最低。举例来说,如果催化剂的温度变得过高,那么杂质形成会变得过多,导致工艺产率损失显著。可以通过控制来自每个转化器的流出物的温度,使得流出物的温度不超过200°C,从而使这些不需要的杂质反应降到最低。在一个实施例中,例如,来自每个转化器的流出物的温度是190°C或更低。在另一个实施例中,例如,来自每个转化器的流出物的温度是180°C或更低。

[0150] 图5的转化器中,尤其是第一转化器327中的氢化反应可以通过在至少75°C的温度下向每个转化器中引入进料流来起始。举例来说,在所述工艺的早期,沿管线326到转化器327的进料流的温度可以维持在80°C到90°C的温度下,沿管线335到转化器337的进料流的温度可以维持在80°C到90°C的温度下,并且沿管线346到转化器348的进料流的温度可以维持在100°C到150°C的温度下。

[0151] 催化剂随时间发生老化。当催化剂老化时,可以提高通向转化器的进料的入口温度以补偿催化剂活性损失。最终,催化剂将变得完全老化,并且必须中断反应和更换催化剂。催化剂更换可以在多个转化器中的一个的入口或出口温度超过预定温度时或在由于温度增加而形成副产物使得生产不再经济时进行。举例来说,当一个或多个转化器的入口温度超过150°C时,或当一个或多个转化器的出口温度超过190°C时,可以关闭氢化工艺以便更换催化剂。



[0152] 在以第一次向转化器中引入进料开始并且一直持续到更换催化剂为止的反应活动过程中,通向每个转化器的进料的温度可以落在75°C到150°C的范围内,并且来自每个转化器的流出物的温度可以落在130°C到190°C的范围内。

[0153] 转化器中发生的氢化反应是放热反应。因此,来自转化器的流出物的温度将超过通向转化器的进料。举例来说,来自第一转化器327的流出物的温度可以是160°C到180°C,来自第二转化器337的流出物的温度可以是160°C到180°C,并且来自第三转化器348的流出物的温度可以是150°C到170°C。

[0154] 每个转化器中的压力应该足够高以便将无水氨维持在液态或超临界状态,尤其是在每个转化器中所获得的最大温度下。氢气、二腈反应物和二胺产物应该溶解或以其它方式均匀分散在整个氨相中。每个转化器中的压力可以是至少2500psig(31,128kPa),例如4500psig(34,575kPa),例如5000psig(34,575kPa)。

[0155] 来自第三转化器348的流出物呈液态或超临界流体形式,其包含溶解的六亚甲基二胺、无水氨和溶解氢。这种流体可以具有至少2500psig(31,128kPa)的压力和至少150°C的温度。如图4、5和6中所示,来自转化器348的流出物中的至少一部分氢气首先通过在热回收器350和冷却器355中冷却流出物并且随后使经冷却的流出物传到高压分离器357来去除。流出物可以在馈入高压分离器357中之前冷却至少80°C。高压分离器357可以在使得顶部物料流316以摩尔浓度计主要包含氢气的条件下操作。引入高压分离器357中的进料的温度可以小于70°C,例如50°C。高压分离器357中的压力可以小于4500psig(31,128kPa),例如4200psig(29,059kPa)。

[0156] 来自高压分离器357的液体底部物料流包含一些溶解氢。这种残留的溶解氢中的大多数在中压分离器359中被去除。中压分离器359可以在与高压分离器357基本上相同的温度条件下操作。举例来说,引入中压分离器359中的进料的温度可以小于70°C,例如50°C或更低。中压分离器359中的压力可以是1200到2500psig(8,375到17,339kPa),例如1500到1800psig(10,433到12,512kPa)。

[0157] 管线360中来自中压分离器359的顶部蒸气流除了氢气以外,还包含氨。如图6中所示,通过在己二腈吸收器361中用己二腈洗涤管线360中的蒸气来回收氨。在图6中未示出的另一个实施例中,可以将来自中压分离器359的至少一部分顶部蒸气流引导到高压吸收器399,在所述高压吸收器中,通过用水洗涤蒸气流回收氨。

[0158] 随后在进料分离器364中使来自中压分离器359的液体流出物的压力进一步降低到氨将闪蒸的压力。如图6中所示,经由管线365以来自进料分离器364的顶部物料流形式去除蒸汽状氨。进料分离器364中的温度可以是50°C或更低,例如15°C到50°C。进料分离器364中的压力可以是450到600psig(3,204到4,238kPa),例如500到600psig(3,549到4,238kPa),例如550psig(3,893kPa)。

[0159] 为了促进来自进料分离器364的液体底部物料流中进一步去除氨,将管线332中的物料流加热至少50°C,例如至少100°C。如图5和6中所示,这个加热通过使管线332中的物料流传到热回收器329、339和350发生。当在热回收器中加热液体时,液体中的一部分氨汽化。这个经汽化的氨穿过管线331到蒸气冷却器375。经加热的液流从热回收器穿过管线333到回收器尾渣罐367。管线333中的物料流的温度可以是75°C到180°C,例如120°C。类似地,回收器尾渣罐367和闪蒸器373中的液体的温度可以是130°C到180°C,例如170°C。根据图5

和6中未示出的任选的实施例,除了一个或多个热回收器以外或代替一个或多个热回收器,还可以使用蒸汽作为热源。举例来说,蒸气冷却器375和闪蒸器373可以用蒸馏塔替换,并且可以将物料流引入蒸馏塔的加热体或再沸器中。

[0160] 蒸气冷却器中的温度可以是40°C到80°C,例如50°C到60°C。一级闪蒸罐380中的温度可以是110°C到170°C,例如140°C到150°C。二级闪蒸罐382中的温度可以比一级闪蒸罐380中的温度低10°C到50°C。二级闪蒸罐382中的温度可以是100°C到150°C,例如140°C。微调分离器394和氨接收器396中的温度可以是15°C到45°C,例如35°C。

[0161] 回收器尾渣罐367、闪蒸器373和蒸气冷却器375中的压力可以比回收器进料分离器364中的压力小5到70psig(136到584kPa)。回收器尾渣罐367、闪蒸器373和蒸气冷却器375中的压力可以是400到550psig(2,859到3,893kPa),例如475到500psig(3,204到3,549kPa)。一级闪蒸罐380中的压力可以是25到50psig(274到446kPa),例如30到42psig(308到391kPa)。二级闪蒸罐382中的压力可以是0到25psig(101到274kPa),例如0到10psig(101到170kPa)。

[0162] 氨接收器396中的压力可以是300到600psig(2,170到4,238kPa),例如400到500psig(2,859到3,549kPa)。

[0163] 高压吸收器399被设计成用于处理高压蒸气流并且低压吸收器413被设计成用于处理低压蒸气流。高压吸收器399中的压力可以是120到180psig(929到1,342kPa),例如150psig(1,136kPa)。低压吸收器413中的压力可以是0到50psig(101到446kPa),例如0到10psig(101到170kPa)。

[0164] 在己二腈(ADN)转化为六亚甲基二胺(HMD)中用作稀释剂的大多数氨以无水氨形式沿管线390从蒸气冷却器375的顶部物料流中回收。然而,一些氨通过用水洗涤含氨气体来回收。所洗涤的气体可以进一步包含例如氢气和甲烷。洗涤的目的是双重的,即减少空气污染和回收氨。

[0165] 使用两个系统从气流中回收氨。一个系统使用高压吸收器(HPA)并且另一个系统使用低压吸收器(LPA)。在图7中,这些吸收器由HPA399和LPA413表示。

[0166] 含氨气流可以进入底部塔板或包装区段下方的高压吸收器。可以添加并且调整纯化水和/或再循环水来控制经由管线401离开高压吸收器399的气体的温度和经由管线405离开高压吸收器399的氨水流中的氨(NH<sub>3</sub>)的浓度。管线400中的水流可以进入分配板上方的洗涤器顶部的高压吸收器399。此水向下流动经过填料并且吸收氨(NH<sub>3</sub>)。当水吸收氨时,散发出热。如氢气(H<sub>2</sub>)和甲烷(CH<sub>4</sub>)的不可冷凝的气体在洗涤器的顶部离开。任何被夹带的液体都可以被截留在废气分离器或净化气体分离器402中,并且含有H<sub>2</sub>或CH<sub>4</sub>的气体可以被引导到可以位于场外的燃烧塔、焚化炉或锅炉。

[0167] 高压吸收器399的氨水尾渣可以循环通过空气或水冷却器(图7中未示出)并且被传送到氨水储存罐409。可以使用阀门来控制高压吸收器399中的液体含量。一部分经冷却的氨水流可以经由管线407和408返回到高压吸收器399。经由管线408返回到高压吸收器399的氨水流可以返回到高压吸收器399以去除吸收热。

[0168] 经由管线405离开高压吸收器399的氨水溶液中的氨(NH<sub>3</sub>)的浓度可以控制在预定水平。举例来说,此溶液中的氨的浓度可以是20wt%到22wt%。取决于工艺中所用设备的配置,低于20wt%的氨浓度会造成氨水蒸馏塔424中蒸汽的过度使用。此外,高于23wt%的氨

浓度会造成氨水储存罐409中的过量排气。

[0169] 低压吸收器413(LPA)可以从一级闪蒸罐380和二级闪蒸罐382中的一个或多个中接收蒸气。当氨过滤器(用于从氨再循环流中去除微粒)和氨泵停止运行时,它们还可以减压到LPA413。

[0170] 在低压吸收器413中洗掉引入低压吸收器413中的蒸气中的氨。可以借助于循环泵420维持大量的氨水循环流,所述循环泵从低压吸收器413的底部泵送液体穿过空气或水冷却器(图7中未示出),并且随后经由分配器返回低压吸收器413的顶部。液体向下流动经过填料并且吸收向上经过填料的氨(NH<sub>3</sub>)蒸气。

[0171] 可以控制低压吸收器413的底部的液体水平以允许一部分氨水溶液流到氨水储存罐409。

[0172] 经由管线419离开低压吸收器413的氨水溶液中的氨(NH<sub>3</sub>)的浓度可以控制在与高压吸收器399中相同的预定浓度水平。举例来说,此溶液中的氨的浓度可以是20wt%到22wt%。

[0173] 蒸气可以流动经过位于低压吸收器413的顶部的通气洗涤器。来自工艺水储存罐414的再循环水可以馈入通气洗涤器的顶部,并且可以向下流动经过填料到塔的底部。来自低压吸收器413的底部的液体可以通过尾渣泵420泵送到低压吸收器冷却器(图7中未示出)。

[0174] 未被吸收的气体离开通气洗涤器的顶部,可以经由管线418引导到燃烧塔、锅炉或其它燃烧装置。

[0175] 图8A的详细描述

[0176] 图8A展示从粗制二胺产物回收经纯化的二胺产物的方式的实例。应了解,图8A中所呈现的特征是示意性的并且不是按比例绘制的。图8A中所示的回收流程尤其适用于回收六亚甲基二胺。

[0177] 在图8A中,经由管线450将粗制二胺产物传到低沸物蒸馏区段451中。管线450中的二胺进料流可以对应于图6的管线385中的流出物流。在低沸物蒸馏区段451中,管线450中的化合物被分离成两个物料流,在图8A中由管线452和454表示。管线452中的化合物包含沸点低于管线450中的二胺的沸点的化合物。管线454中的化合物包含沸点低于和高于管线450中的二胺的沸点的化合物。管线454中沸点低于二胺的这些化合物的至少一部分的沸点可以在二胺的沸点的50°C内。

[0178] 管线450中的物料流包含在下文中定义为“低沸物”、“中沸物”、二胺和“高沸物”的化合物。管线450中的物料流可以包含至少95wt%,例如至少97wt%的在二胺氢化中产生的二胺。低沸物的实例包括氨和水。高沸物的实例包括二胺和氨基腈的低聚物,如当二胺上的两个腈基中仅一个被氢化时产生的氢化产物。

[0179] 当二胺是六亚甲基二胺(HMD)时,高沸物包括双(六亚甲基)三胺。当二胺是六亚甲基二胺(HMD)时,中沸物包括二氨基环己烷(DCH)的一种或多种异构体。二氨基环己烷(DCH)的异构体的实例是1,2-二氨基环己烷。

[0180] 当二胺是2-甲基五亚甲基二胺(MPMD)时,高沸物包括双(2-甲基五亚甲基)三胺。当二胺是2-甲基五亚甲基二胺(MPMD)时,中沸物包括甲基环戊二胺(MCPD)的多种异构体中的一种。

[0181] 图6的管线385中的流出物流对应于图8A的管线450中的进料。管线385中的流出物流在经由管线450引入低沸物蒸馏区段451之前可以通过一个或多个加热阶段。举例来说, 管线385中的物料流可以通过第一热交换器, 在所述第一热交换器中, 其与来自低沸物蒸馏区段451的流出物流454进行热接触。此热交换器用以加热来自管线385的物料流和冷却管线454中的物料流。来自第一热交换器的经加热的流出物随后可以通过第二热交换器。可以在第二热交换器中使用蒸汽来进一步加热通向低沸物蒸馏区段451的进料。

[0182] 低沸物蒸馏区段451可以在大气或真空条件下操作。低沸物蒸馏区段451中的一个或多个塔中的第一个中的温度曲线可以使得具有水的沸点或更低沸点(即100°C或更低)的化合物一旦进入所述塔往往就会闪蒸出来。当这类塔在大气条件下操作时, 可以通过将管线385中的流出物流加热到110°C到150°C、例如130°C的温度来促进这种闪蒸。低沸物蒸馏区段451中的任何塔都可以与热交换器、加热体或再沸器(图8A中未示出)流体连接以提供至少一部分热量进行蒸馏。

[0183] 低沸物蒸馏区段451中的蒸馏条件可以使得至少95%经由一个或多个由管线450表示的物料流进入低沸物蒸馏区段451的二胺在物料流454中退出。蒸馏条件还可以使得至少99wt%、例如至少99.5wt%的沸点为100°C或更低的化合物沿管线452在一个或多个顶部蒸气流中退出。低沸物蒸馏区段451可以在某类条件下操作, 所述条件使得最多5%, 例如0.1%到1%的进入低沸物蒸馏区段451中的二胺传到一个或多个顶部物料流, 在图8A中表示为管线452。以此方式, 管线452中的二胺的损失降到最低。

[0184] 一个或多个包含一种或多种高沸物的物料流从低沸物蒸馏区段451取得, 穿过一个或多个由管线454表示的管道到中沸物蒸馏区段460。管线454中的物料流还可以含有二胺、中沸物和低沸物, 夹带着高沸物。管线484中的物料流含有二胺和高沸物, 其在高沸物蒸馏区段455中得到分离。包含具有高沸物的化合物的物料流从高沸物蒸馏区段455穿过管线456。包含二胺的物料流从高沸物蒸馏区段455穿过管线458。

[0185] 包含二胺和中沸物的物料流从低沸物蒸馏区段451取得, 穿过管线454到中沸物蒸馏塔460。

[0186] 中沸物蒸馏塔460可以在真空条件下操作。中沸物蒸馏塔460中的排出压力可以是40到120mm Hg(6.7到16kPa), 例如50到70mm Hg(10.7到13.3kPa)。

[0187] 液相经由管线484从中沸物蒸馏塔460的底部区段退出。管线484中的一部分物料流可以通过泵并且进入加热体(图8A中未示出)。可以使用蒸汽作为加热体的热源。加热体可以具有强制循环回路设计或热虹吸设计。泵可以提供稳定的材料流和足够的背压(例如20到30psig, 即239到308kPa)以免材料沸腾。来自加热体的经加热液体可以返回到中沸物蒸馏塔460。来自加热体的液流可以经由限制孔口传到中沸物蒸馏塔460中。沸点最低的化合物将汽化向上进入塔中, 并且更高沸点的化合物将返回到中沸物蒸馏塔460的底部。

[0188] 中沸物蒸馏塔460的顶部附近安装有两个塔板。下部塔板是液体收集器塔板461。此塔板461从上方收集液体并且与塔中向上行进的蒸气接触。液体收集塔板461中从上方收集的液体包括经由管线467从热交换器466引入的返回流和经由487引入的回流。液体收集塔板461上的大致温度可以是115°C到125°C, 例如121°C。液体经由泵464从管线463泵送到管线465并且进入热交换器466。

[0189] 热交换器466可以定位在与中沸物蒸馏塔460极为接近或相对较远的位置。举例来

说,热交换器466和中沸物蒸馏塔460可以位于相同的或不同的建筑物或外壳中。

[0190] 在液体经由管线467返回到中沸物蒸馏塔460之前,进入热交换器466的物料流中的液体的温度在热交换器466中的降低量可以是15°C到35°C,例如20°C到30°C。经由管线467的返回流可以在顶部液体返回塔板462上方的某一位置处进入中沸物蒸馏塔460。回流也可以在顶部液体返回塔板462上方的某一位置处进入中沸物蒸馏塔460。此回流可以经由管线487进入中沸物蒸馏塔460。

[0191] 来自中沸物蒸馏塔460的顶部蒸气穿过顶部液体返回塔板462并且随后进入冷凝器,例如气压式喷淋冷凝器475,所述蒸气在所述冷凝器中冷凝。这些蒸气从中沸物蒸馏塔460到气压式喷淋冷凝器475的输送在图8A中由管线474表示。图8A中的管线474在矩形底部进入矩形,所述矩形描绘气压式喷淋冷凝器475。然而,这种描绘仅仅是一种图形表示。来自中沸物蒸馏塔460的蒸气可以经由各个位置进入气压式喷淋冷凝器475。举例来说,这些蒸气可以从冷凝器475的顶部附近或底部附近进入气压式喷淋冷凝器475。气压式喷淋冷凝器475可以按如下文所述的并流或逆流方式操作。气压式喷淋冷凝器475可以在大气或真空条件下操作。

[0192] 经冷凝的蒸气从气压式喷淋冷凝器475离开,穿过管线476,随后穿过泵477到管线478并且进入热交换器480。经由管线478进入热交换器480的液体在经由管线481离开热交换器480之前可以冷却至少5°C,例如5°C到20°C。经由管线478进入热交换器480的液体的温度可以是75°C到90°C,例如80°C到90°C。经由管线481离开热交换器480的液体的温度可以是65°C到85°C,例如70°C到80°C。

[0193] 经由管线482将冷却流体引入热交换器480中。冷却流体可以是空气或水。举例来说,可以经由管线482在35°C到50°C,例如40°C到45°C的温度下,向热交换器480中引入液态水。经由管线482进入热交换器480中的冷却水在经由管线483离开之前可以在热交换器480中使温度增加2°C到20°C,例如2°C到10°C。

[0194] 管线481中的工艺流被喷淋到气压式喷淋冷凝器475中。图8A中的管线481在矩形顶部进入矩形,所述矩形描绘气压式喷淋冷凝器475。然而,这种描绘仅仅是一种图形表示。液体喷雾可以经由各个位置进入气压式喷淋冷凝器475。举例来说,这些蒸气可以从冷凝器475的顶部附近或底部附近进入气压式喷淋冷凝器475。气压式喷淋冷凝器475可以按并流或逆流方式操作。当气压式喷淋冷凝器475按并流方式操作时,喷雾可以在低于或等于经由管线474引入的蒸气的进入位置的位置处引入冷凝器475中。当气压式喷淋冷凝器475按逆流方式操作时,喷雾可以在高于经由管线474引入的蒸气的进入位置的位置处引入冷凝器475中。并流气压式喷淋冷凝器的实例描述于美国专利第5,516,922号中。逆流气压式喷淋冷凝器的实例描述于美国专利第2,214,932号中。

[0195] 如图8A中所示,包含如二氨基环己烷(DCH)的中沸物的馏出物流在物料流479中从管线478去除。

[0196] 馏出物流可以从液体中取出(在空气/水冷却器之前或之后)并且用作塔回流。举例来说,此馏出物流可以从管线476、管线478、管线479或管线481取得。此馏出物流中的回流液体可以在高于顶部液体返回塔板462的位置处引入中沸物蒸馏塔460中。用于使回流返回中沸物蒸馏塔460的物料流在图8A中描绘为穿过管线487。

[0197] 六亚甲基二胺的沸点是205°C。当使己二腈氢化来制造六亚甲基二胺时,关于副产

物,形成了二氨基环己烷的各种异构体,如1,2-二氨基环己烷。二氨基环己烷的这些异构体的沸点可以是例如在185°C到195°C的范围内。二氨基环己烷的这些异构体是中沸物。在使己二腈氢化来制造六亚甲基二胺的工艺中,二氨基环己烷的这些异构体主要在中沸物蒸馏塔460中与六亚甲基二胺分离。

[0198] 甲基五亚甲基二胺的沸点是194°C。当使甲基戊二腈氢化来制造甲基五亚甲基二胺时,关于副产物,形成了甲基环戊二胺的各种异构体。甲基环戊二胺的这些异构体的沸点可以是例如在180°C到187°C的范围内。甲基环戊二胺的这些异构体是中沸物。在使甲基戊二腈氢化以制造甲基五亚甲基二胺的工艺中,甲基环戊二胺的这些异构体主要在中沸物蒸馏塔460中与甲基五亚甲基二胺分离。

[0199] 包含精制二胺产物的物料流经由管线458以馏出物流形式从高沸物蒸馏塔455取得。虽然图8A中未示出,但是管线484中的一部分物料流可以被泵送到热交换器、加热体或再沸器中并且进行加热。来自热交换器、加热体或再沸器的经加热的物料流可以在高于管线484的汲取位置的位置处返回到中沸物蒸馏塔460。中沸物在净化浓缩器塔485中浓缩,并且以顶部物料流486形式离开系统。塔485的底部物料流经由管线488以回流形式返回塔460。

[0200] 图8A中的热交换器466对应于图4中的热交换器318。图8A中经由管线468引入热交换器466的进料对应于图4中经由管线308引入热交换器318中的进料。图8A中经由管线465引入热交换器466的进料对应于图4中经由管线319引入热交换器318中的进料。

[0201] 图8A中经由管线469离开热交换器466的经加热进料对应于图4中经由管线321离开热交换器318的经加热进料。图8A中经由管线467离开热交换器466的经冷却进料对应于图4中经由管线320离开热交换器318的经冷却进料。

[0202] 管线468中的进料的温度可以在热交换器466中增加27°C到47°C,例如32°C到42°C,从而对经由管线469离开热交换器466的进料进行加热。

[0203] 图8A中的热交换器470对应于图4中的热交换器323。图8A中经由管线469引入热交换器470的进料对应于图4中经由管线321引入热交换器323中的进料。管线469中的进料的温度可以在热交换器470中增加2°C到10°C,例如1°C到5°C,从而对经由管线473离开热交换器470的进料进行加热。经加热的进料随后可以经由管线326引入转化器327中,如图4和图5中所示。

[0204] 为了对管线468中的进料进行加热以便在管线473中产生经加热的进料而通过热交换器466施加的热能的量(例如以千瓦小时为单位)可以通过热交换器468和热交换器470向进料施加的总热能的80%到99%,例如90%到99%,例如92%到98%。

[0205] 图8B的详细描述

[0206] 图8B展示图8A的低沸物蒸馏区段451的一个实施例。图8B中的特定蒸馏区段包含两个蒸馏塔490和492。然而,应了解,图8A的低沸物蒸馏区段451可以包含不同的蒸馏塔配置,包括单一蒸馏塔或两个以上蒸馏塔。

[0207] 如图8B中所示,粗制二胺流穿过管线450进入第一蒸馏塔490。经由管线452从第一蒸馏塔490中以顶部物料流形式去除来自管线450的物料流中的至少一部分低沸物。

[0208] 包含二胺、中沸物和高沸物的底部物料流从第一蒸馏塔490取得并且经由管线491传到第二蒸馏塔492。在第二蒸馏塔492中,二胺和中沸物与高沸物分离。二胺和中沸物经由

管线454以顶部蒸汽形式从第二蒸馏塔492取得。如图8A中所示,将管线454中的物料流馈入中沸物蒸馏塔460中。

[0209] 经由管线453A从第二蒸馏塔492取得侧取物料流。经由管线453B从第二蒸馏塔492取得底部物料流。这些物料流均被引入高沸物蒸馏区段455(图8A中所示)中。如图8B中所示,经由管线496将再循环流从高沸物蒸馏区段引入第二蒸馏塔492中。管线496中的物料流可以在低于侧取物料流453A的汲取位置并且高于底部物料流453B的汲取位置的位置处引入第二蒸馏塔492中。

[0210] 虽然图8B中未示出,但是应了解,管线452中的一部分顶部蒸气流可以传到冷凝器并且至少一部分冷凝液可以按回流形式返回第一蒸馏塔490。图8B中也没有示出用于为蒸馏提供热量的加热体或再沸器。举例来说,管线491中的一部分物料流可以通过加热体或再沸器并且经加热的流体可以在低于管线450中的进料流的引入位置的位置处引入第一蒸馏塔中。

[0211] 图8C的详细描述

[0212] 图8C展示图8A的高沸物蒸馏区段455的一个实施例。图8C中的特定蒸馏区段包含两个蒸馏塔493和495。然而,应了解,图8A的高沸物蒸馏区段455可以包含不同的蒸馏塔配置,包括单一蒸馏塔或两个以上蒸馏塔。

[0213] 在图8C中,经由管线453A将包含至少一种中沸物、二胺和至少一种高沸物的第一进料流引入第一蒸馏塔493中。如图8B中所示,管线453A中的物料流以侧取物料流形式从蒸馏塔492取得。包含二胺和至少一种高沸物的第二进料流经由管线453B引入第二蒸馏塔495中。如图8B中所示,管线453B中的物料流以底部物料流形式从蒸馏塔492取得。

[0214] 包含至少一种中沸物的蒸气状顶部物料流经由管线457从图8C的第一蒸馏塔493取得。包含二胺的液体侧取物料流可以经由管线458A从第一蒸馏塔493取得。

[0215] 液体底部物料流经由管线496从图8C的第一蒸馏塔493取得并且返回到图8B的第二蒸馏塔492。如图8B中所示,管线496中的物料流在高于管线453B中的底部物料流的汲取位置并且低于管线453A中的侧流的汲取位置的位置处引入。

[0216] 管线453B中的物料流可以在高于管线456中的底部物料流的汲取位置并且低于管线458B中的顶部蒸气的汲取位置的位置处引入第二蒸馏塔495中。图8C的管线456中的底部物料流对应于图8A的管线456中的物料流。管线456中的物料流包含至少一种高沸物。管线456中的物料流中的高沸物可以在图8A和8C中未示出的步骤中进一步精制以分离所述物料流中的各种组分。

[0217] 管线485B中的顶部蒸气流可以传到图8C中未示出的二胺储存罐。类似地,图8C中的物料流管线485A可以传到图8C中未示出的二胺储存罐。此外,图8A的管线484中的物料流可以传到图8A中未示出的二胺储存罐。用于储存这三个物料流的内含物的储存罐可以相同或不同。举例来说,这三个物料流可以传到一个共同的储存罐。

[0218] 管线458A、458B和484中的任何物料流的一部分可以返回塔460(图8A中所示)、塔493(图8B中所示)和塔495(图8C中所示)中的任一个中。举例来说,这三个物料流全都可以储存在一个共同的储存罐中,并且这个共同储存的二胺的一部分可以与回流一起返回图8C中的蒸馏塔495。

[0219] 管线457和458B中的顶部蒸气流可以通过冷凝器(图8C中未示出)并且一部分冷凝

液可以按回流形式返回蒸馏塔493和458B。此外,管线496和456中的一部分底部物料流可以通过热交换器、再沸器或加热体(图8C中未示出)并且一部分经加热流体可以在低于进料流453A和453B的引入位置的位置处返回蒸馏塔493和458B。

[0220] 图9的详细描述

[0221] 图9展示图8A中所所示的工艺的修改版本。具体来说,在图9中省略了来自图8A的特征。这些省略的特征包括塔板461、塔板462、管线463、泵464、管线465、热交换器466和管线467。在图9中,管线468中的流体直接进入热交换器470,而不是先在热交换器466中预热。

[0222] 可移动的催化剂筒和转化器容器

[0223] 如先前所提到,氢化催化剂可以含于可移动的催化剂筒中。下文参考图10到16描述这类催化剂筒的实例和其在转化器容器中的用途。

[0224] 图10的详细描述

[0225] 图10是具有圆柱形套管600的催化剂筒的平面视图,其具有顶端602、底部604,底部包括用于化学反应物进入中心竖管611(图10中未示出,但在图12和13中示出了)的入口孔610和一个或多个用于化学产物的出口孔608。化学反应全部发生在料筒600内,可以容易地从所述料筒中排除环境空气。

[0226] 图11和图12的详细描述

[0227] 图11是图10的结构侧视图,并且图12是图11沿着线3-3的剖视图,展现了催化剂筒的内部结构。将匹配的入口管613经由入口孔610插入到竖管611中。化学反应物向上流动经过竖管611到达反应器料筒600的顶部。反应器料筒600的上端用顶盖盖住,所述顶盖在料筒顶部上用螺栓拧紧。为清楚起见没有示出顶盖和螺栓。

[0228] 竖管611的上端几乎延伸到料筒的顶部并且高于催化剂床(为清楚起见未示出)的顶部,使得进入料筒的化学反应物被输送到催化剂床的顶部,其可以通过重力渗透穿过催化剂床,并且被反应物进料的压力的推动。为了将进入的反应物进料平均分配在催化剂床的顶部,竖管611的上端可以配备有倒锥形筛612,使得化学反应物离开竖管611的顶部并且经由倒锥形筛612分配。或者,封闭竖管611的上端并且在竖管上端周边周围钻出一排孔614以提供流体出口,使得化学反应物被平均分配在催化剂床的顶部。在后一实施例中,这排孔614宜用筛网(为清楚起见未示出)包围,使得反应物可以离开竖管,但是催化剂丸粒或颗粒不会进入并且不会堵塞竖管。至少一部分孔614延伸超过催化剂床的水平。至少一部分孔614还可以定位在催化剂床的顶层的下方。

[0229] 在穿过催化剂床之后,化学反应物发生反应并且被转化成化学产物,所述化学产物通过首先沿着出口分配器管道618通过穿孔或筛网,随后向下进入连接到料筒600的底部604的底部的收集通道(图11和12中未示出)而离开料筒。出口分配器管道618可以包含被筛网包围的孔。产物随后经由一个或多个排放管(图11和12中未示出)离开并且进入料筒底部与转化器内部底盖(如图15B中所示)之间的空隙空间。随后收集并且进一步处理化学产物。

[0230] 图13A的详细描述

[0231] 图13A是在氢化反应中使用催化剂筒的转化器630容器(下文称为“转化器”)的平面视图。从底部展示转化器。

[0232] 在高温和高压下进行的氢化反应期间,转化器使料筒壁增强。料筒壁被设计成用于提供足够轻的重量,因为壁必须只能承受催化剂床两端的压差。如果料筒壁被设计成用



于在无强化的情况下承受氢化反应的温度和压力条件,那么实际情况是料筒将太重以致于无法插入、运输和移出。

[0233] 转化器630整体基本上是圆柱形,具有底部部分632、中心部分638和顶部部分640。此顶部部分640的直径可以略大于所述装置的其余部分。居中定位的入口管634和至少一个出口孔636穿透底部部分632。

[0234] 图13B的详细描述

[0235] 图13B是图13A的转化器的分解视图,其另外展示,入口管634由至少三个不同部分组成:用于连接到化学反应物流体的进入管道的入口管连接法兰634a;被配置成用于适配催化剂筒的中心竖管652的内部的直径减小的入口管插入部分634b;以及借以用螺栓将入口管拴到转化器630的底部的连接法兰634c。转化器的顶部部分640具有固定环644,在其外圆周上具有闭锁螺纹齿646。

[0236] 图14A和图14B的详细描述

[0237] 图14A是转化器630的侧视图,并且图14B是图14A的剖视图,其更详细地展示了整个转化器系统。举例来说,在图14b中,出口孔636与下部部分632的内部空隙632a之间的流体连接是可见的,如同入口管634的总体安排一样。类似地,在截面视图中还可以看见顶部部分640的内部安排。转化器顶盖620位于催化剂筒600上方。将居中安置的竖管652安置在转化器内,使得竖管652的下端配合入口管634的上端634b,所述组合向催化剂提供化学反应物的流体密封入口(为清楚起见未示出)。如下所述,通过闭锁机构648的固定环644将转化器顶盖620固定在适当位置中。

[0238] 在催化剂筒底部流向收集通道(图14B中未示出)的出口孔650为化学产物提供出口。

[0239] 转化器顶部部分640含有闭锁机构648,其包含在顶部部分640的内圆周上形成的闭锁齿642与在其外圆周上形成的具有协作型闭锁齿646的固持环644的组合。当沿第一方向啮合并且旋转时,闭锁机构648将转化器顶盖620锁在适当位置。当沿相反方向旋转时,闭锁机构648释放转化器顶盖620和固定环644,并且转化器顶盖620可以从转化器630提起,提供通向用完了的催化剂筒600的入口。

[0240] 图15的详细描述

[0241] 图15是转化器的锁定机构的平面视图,其由外壳660和内部插件组成,在这种情况下,所述内部插件是被配置成用于插入到外壳中并且部分旋转以进行锁定的固定环662。外壳660具有圆柱形内表面和在一端的第一平端表面666。圆柱形内表面含有由2到20个等距锁环构成的第一闭锁螺纹672,每个锁环包含m列齿672a和m个间隙672b,所述齿和所述间隙围绕圆柱形内表面交替配置。

[0242] 固定环662具有第二闭锁螺纹668,其包含数量为m的间隙668b和m列齿668a,其数量与导管的数量相等,围绕其圆柱形外表面670交替配置,其中m是2到12。在固定环662插入外壳660的空隙中后,固定环662上这几列齿668a与外壳660的内表面上的间隙672b对准,使固定环662轴向移动到外壳660中。为了锁定如此形成的闭锁机构,使固定环662部分旋转以使得其闭锁螺纹/齿668a传到导管的闭锁螺纹/齿672a中并且介于所述闭锁螺纹/齿之间,从而协作以将固定环662沿轴向方向固定到外壳660中。

[0243] 图16的详细描述

[0244] 在图16中,将闩锁机构并入化学反应器密闭容器660上,所述化学反应器密闭容器的内部安置有催化剂筒600,所述化学反应器密闭容器与所述料筒的底部上的入口和出口连接流体连通。转化器顶盖620安置在固定环662的底部下方,使得闩锁机构的旋转和锁定用于将固定环662固定在外壳660内。流入和流出料筒的净流体流由图16中的箭头表示。

[0245] 实例

[0246] 以下实例描述使二腈氢化产生二胺的方法和制备用于这个氢化反应的催化剂的方法。

[0247] 实例1

[0248] 此实例描述甲基戊二腈(MGN)到2-甲基五亚甲基二胺(MPMD)的转化。参考图1,使包含MGN的进料流以及新鲜进料和再循环氢气和氨传到一系列四个转化器42、44、46和48中。MGN进料可以具有以下组成:

[0249] MGN=99.1wt%min

[0250] ESN=0.4wt%max

[0251] HCN=20ppm max

[0252] 水=0.12wt%max

[0253] 乙二醇=50ppm max

[0254] 磷=15ppm

[0255] 其它=0.7wt%max

[0256] 通向第一转化器42的进料的压力可以是至少3500psig(24,233kPa),例如至少4000psig(27,680kPa),例如至少4500psig(31,128kPa)。通向第一转化器的进料的温度可以是至少100°C,例如至少105°C,例如至少110°C。在第一转化器42中,氢气与MGN的反应是放热反应。因此,离开第一转化器42的流出物流的温度可以比进入第一转化器42的物料流的温度高至少5°C,例如至少10°C。离开第一转化器42的物料流的温度优选地应该不超过200°C,例如190°C,例如180°C。

[0257] 在将来自第一转化器42的流出物流引入第二转化器44中之前,优选地使其冷却至少5°C,例如至少10°C。这种冷却可以至少部分地通过使来自转化器42的流出物传到至少一个热交换器或冷却器(图1中未示出)中并且通过经由管线38将新鲜的MGN进料(其温度低于来自转化器42的流出物的温度)引入管线50中来进行。

[0258] 通向第二转化器44的进料的压力可以是至少3500psig(24,233kPa),例如至少4000psig(27,680kPa),例如至少4500psig(31,128kPa)。通向第二转化器44的进料的温度可以是至少100°C,例如至少105°C,例如至少110°C。在第二转化器44中,氢气与MGN的反应是放热反应。因此,离开第二转化器的流出物流的温度可以比进入第二转化器44的物料流的温度高至少5°C,例如至少10°C。离开第二转化器44的物料流的温度优选地应该不超过200°C,例如190°C,例如180°C。

[0259] 在将来自第二转化器44的流出物流引入第三转化器46中之前,优选地使其冷却至少5°C,例如至少10°C。这种冷却可以至少部分地通过使来自第三转化器46的流出物传到至少一个热交换器或冷却器(图1中未示出)中并且通过经由管线40将新鲜的MGN进料(其温度低于来自第二转化器44的流出物的温度)引入管线52中来进行。

[0260] 通向第三转化器46的进料的压力可以是至少3500psig(24,233kPa),例如至少

4000psig(27,680kPa),例如至少4500psig(31,128kPa)。通向第三转化器的进料的温度可以是至少100°C,例如至少105°C,例如至少110°C。在第三转化器46中,氢气与MGN的反应是放热反应。因此,离开第三转化器46的流出物流的温度可以比进入第三转化器46的物料流的温度高至少5°C,例如至少10°C。离开第三转化器46的物料流的温度优选地应该不超过200°C,例如190°C,例如180°C。

[0261] 在将来自第三转化器46的流出物流引入第四转化器48中之前,优选地使其冷却至少5°C,例如至少10°C。这种冷却可以至少部分地通过使来自第三转化器46的流出物穿过管线54和热交换器20进入管线56中来进行。管线56中的物料流的温度可以通过经由管线34将新鲜的MGN进料(其温度低于来自第三转化器46的流出物的温度)引入管线56中而进一步降低。

[0262] 通向第四转化器48的进料的压力可以是至少3500psig(24,233kPa),例如至少4000psig(27,680kPa),例如至少4500psig(31,128kPa)。通向第四转化器的进料的温度可以是至少90°C,例如至少95°C。在第四转化器48中,氢气与MGN的反应是放热反应。因此,离开第四转化器48的流出物流的温度可以比进入第四转化器48的物料流的温度高至少5°C,例如至少10°C。离开第四转化器48的物料流的温度优选地应该不超过200°C,例如190°C,例如180°C。举例而言,离开第四转化器48的物料流可以具有在130°C到180°C范围内的温度和4100到4500psig(28,370到31,128kPa)范围内的压力。

[0263] 来自第四阶段转化器48的流出物穿过管线58到热交换器60。来自第四转化器的流出物可以在热交换器60中在4100到4500psig(28,370到31,128kPa)的压力下降低到30°C到60°C的温度范围。经冷却的流出物随后从热交换器60穿过管线62到产物分离器64。在产物分离器64中发生闪蒸。在产物分离器64中,可以将来自第四转化器48的流出物的压力降低到450到500psig(3,204到3,549kPa)的范围内,从而造成至少一个液相和至少一个蒸气相的分离。

[0264] 来自产物分离器64的包含MPMD的液相穿过管线66到热交换器60。液相可以在热交换器60中加热到约65°C到85°C的温度。沿管线68进入氨回收系统70的进料流可以具有65°C到85°C的温度和465到480psig(3,307到3,411kPa)的压力。管线68中的物料流可以包含55wt%到65wt%氨、35wt%到45wt%MPMD和小于1wt%,例如0.1wt%到0.5wt%的氢气。

[0265] 氨回收系统70包含氨回收塔(图1中未示出)和冷凝器(图1中未示出)。氨回收塔可以具有150°C的底部温度和67°C的顶部温度。所述塔可以在高于大气压下操作。包含MPMD的粗产物从氨塔底部取得并且经由管线72离开氨回收系统。此粗产物可以包含至少90wt% MPMD。粗产物可以进一步精制以去除杂质。

[0266] 来自氨回收塔的气相顶部物料流传到冷凝器中,在所述冷凝器中,形成包含氨的馏出物相和包含氢气的蒸气相。一部分馏出物相可以按回流形式返回氨回收塔。一部分馏出物相可以输送到至少一个储存罐用于储存。一部分馏出物相还可以作为氨进料再循环到氢化反应。在图1中,氨的这种再循环由氨从氨回收系统穿过管线74到管线2来表示。

[0267] 来自产物分离器64的包含氢气和氨的气相穿过管线86到气体循环泵88以促进氢气和氨流过管线18。管线86中的气体可以包含92wt%到96wt%氢气(H<sub>2</sub>)和4wt%到8wt%氨(NH<sub>3</sub>)。

[0268] 氨源穿过管线2和氨泵10,经由管线12进入管线18中的氢气/氨再循环物料流。氨

源还可以包括经由管线74引入管线2中的再循环氨。氢气源也穿过管线4进入氢气压缩机14。氨从氨泵10穿过管线12进入管线18,并且氢气从氢气压缩机穿过管线16进入管线18。管线18中包含氨和氢气的物料流在热交换器20中进行部分加热,其随后穿过管线22到转化器预热器24。来自预热器24的经过加热的氨和氢气随后穿过一系列四个转化器,在图1中描绘为转化器42、44、46和48。

[0269] MGN进料源从管线28馈入二腈泵30。MGN进料从二腈泵30穿过管线32到管线34。一部分MGN进料可以穿过管线34到氨进料管线2。一部分MGN进料还可以经由侧流36从管线34传到管线26以便引入第一阶段转化器42中。类似地,侧流38和40提供通向第二阶段转化器44和第三阶段转化器46的新鲜MGN进料。此外,如图1中所描绘,将在管线34中的新鲜MGN进料引入第四阶段转化器48中。

[0270] 在任意的实施例中,管线76中包含氢气和氨的蒸气相的至少一部分穿过图1中未示出的管线作为催化剂活化单元的进料,所述催化剂活化单元用于通过用氢气还原氧化铁来制备催化剂。这个物料流可以包含55wt%到65wt%氢气( $H_2$ )和35wt%到45wt%氨( $NH_3$ )。

[0271] 实例2

[0272] 此实例描述通过在氨存在下用氢气还原氧化铁来形成催化剂的实施例。

[0273] 参看图2,从来源100供应氢气。在此实例中,不使用氢气源104。从来源100供应的氢气来自氢气管道,其已经通过变压吸附处理纯化。

[0274] 将来源100中的氢气加压到200到400psig(1,480到2,859kPa),例如250到350psig(1,825到2,515kPa),例如300psig(2,170kPa)的压力。使来自来源100的氢气依序穿过管线102和管线108到预热器110。经加热的氢气穿过管线112到氢气/氨混合器118。通向氢气/氨混合器118的氨进料来源于氨源114。来源114中的氨是无水液氨,被加压到300到500psig(2,170到3,549kPa),例如350到450psig(2,515到3,204kPa),例如400psig(2,859kPa)的压力。氨进料经由管线116进入氢气/氨混合器118。

[0275] 馈入氢气/氨混合器118的液氨在氢气存在下汽化,形成气态氢气/氨混合物。这个混合物可以包含96mol%到98mol%,例如97mol%氢气;和2mol%到4mol%,例如3mol%氨。液氨可以在环境温度下,例如在低于30°C的温度下,引入氢气/氨混合器118中。在预热器110中将氢气加热到足以使氨在氢气/氨混合器118中和氢气/氨混合器118下游的物料流中保持气态的温度。举例来说,管线112中的氢气的温度可以是至少120°C,例如120°C到140°C,例如130°C。离开氢气/氨混合器118到管线120的氢气/氨混合物的温度可以是至少30°C,例如30°C到50°C,例如40°C。

[0276] 如图2中所示,在两个加热步骤中,氢气/氨混合物的温度逐渐上升到合适的反应温度。在第一加热步骤中,混合物从管线120传到管线122进入热交换器124。经由管线126离开热交换器124的氢气/氨混合物的温度可以是例如至少50°C,例如60°C到350°C。离开预热器128进入管线130并且进入催化剂活化单元132的氢气/氨混合物的温度可以是375°C到425°C,例如385°C到415°C,例如400°C。进入催化剂活化单元132的氢气/氨混合物的压力可以是至少25psig(274kPa),例如50到200psig(446到1,480kPa),例如120psig(929kPa)。

[0277] 在催化剂活化单元132中,氧化铁与氢气反应产生水( $H_2O$ )作为副产物。此外,氨( $NH_3$ )发生一些分解,产生氢气( $H_2$ )和氮气( $N_2$ )。因此,离开催化剂活化单元132并且进入管线134的气态流出物包含氢气、氨、水和氮气的混合物。这个气态混合物的组成至少部分地

取决于装入催化剂活化单元的氢气的纯度,并且可以基于这一点和操作条件的选择来改变。

[0278] 催化剂活化单元132中发生的还原反应是吸热反应。离开催化剂活化单元132的流出物的温度可以比通向催化剂活化单元132的进料的温度低至少10°C,例如低15°C到40°C,例如低25°C。离开催化剂活化单元132的流出物的温度可以是300°C到450°C,例如350°C到425°C,例如360°C到400°C,例如375°C。离开催化剂活化单元132的流出物的压力可以是至少25psig(274kPa),例如50到200psig(446到1,480kPa),例如100psig(791kPa)。

[0279] 在两个步骤中降低来自催化剂活化单元的流出物的温度。在第一步骤中,这个流出物的温度通过使所述流出物通过管线134并且通过热交换器124而部分降低。以此方式,向经由管线122进入热交换器124并且经由管线126离开热交换器124的氢气/氨混合物供应热量。在第二冷却步骤中,经部分冷却的来自催化剂活化单元132的流出物在冷却器138中进行冷却。以此方式,将流出物的温度降低到足以允许在分离器142中发生相分离的温度。

[0280] 来自催化剂活化单元132的经冷却的流出物从冷却器138穿过管线140进入分离器142。在分离器142中,来自催化剂活化单元132的流出物在大气压下分离成包含氨和水的液相和包含氢气和氨的气相。为了使液相中的水量达到最大并且使留在气相中的水量降到最低,进入分离器142的流出物可以借助于热交换器124和冷却器138冷却到10°C或更低,例如5°C或更低的温度。

[0281] 与氨混合的水以液相形式经由管线148从分离器142移出。分离器142中的至少一部分气相经由管线144从分离器中移出以便再循环到催化活化单元132。管线144中的气体的温度可以是10°C或更低,例如5°C或更低,例如2°C。分离器142中的一部分气相还可以经由管线150以净化物料流形式去除。通过从分离器142的气相取出净化流,可以使再循环回路中氮气的累积降到最低。

[0282] 用于再循环的气相穿过管线144并且穿过压缩机146。以此方式,气体压力增加到管线120和122中的气体的压力。

[0283] 实例3(比较实例)

[0284] 在此实例中,使用图9中所示的设备配置。此实例提供图9的热交换器470周围的质量和能量平衡数据。如图9中所示,管线468中的流体直接传到热交换器470中,并没有先在如图8A中所示的热交换器466(如热交换器466)中预热。质量和能量平衡数据不考虑任何流体在热交换器466中的冷却,所述热交换器在图8A中有包括,但图9省略了。

[0285] 根据图9的实施例,管线468中的流体在56.6°C的温度、76,236kg/hr的速率和38MPa的压力下馈入热交换器470中。在足以将管线468中的流体的温度升高到96°C的温度的条件下,向热交换器470中馈入蒸汽。具体来说,在120°C的温度下并且在9232kg/hr的速率下,经由管线471向热交换器470供应蒸汽。在120°C的温度下并且在9232kg/hr的速率下,经由管线472从热交换器470回收冷凝液。在96°C的温度下,在76,236kg/hr的速率下,并且在38MPa的压力下,经由管线473回收来自管线468的经加热的流体。

[0286] 以此方式,热能以5630千瓦的速率从蒸汽转移,以加热经由管线468引入热交换器470中并且经由管线473退出的流体。

[0287] 实例4(比较实例)

[0288] 在此实施例中,使用图9中所示的设备配置。此实例提供热交换器480周围的质量

和能量平衡数据。在此实施例中,仅使用热交换器480来冷却中沸物塔460和气压式喷淋冷凝器475中的流体。

[0289] 根据图9的实施例,流体从气压式喷淋冷凝器475穿过泵477并且进入管线478。管线478中的流体在95°C的温度下并且在740,000kg/hr的速率下馈入热交换器480中。在足以将管线478中的流体的温度降低到75°C的温度的条件下,向热交换器480中馈入冷却水。具体来说,在42°C的温度下并且在600,000kg/hr的速率下,经由管线482向热交换器480中供应冷却水。在55°C的温度下并且在600,000kg/hr的速率下,经由管线483从热交换器480回收热水。在75°C的温度下并且在740,000kg/hr的速率下,经由管线481回收来自管线478的经冷却的流体。

[0290] 以此方式,热能以9100千瓦的速率转移到冷却水,从而冷却经由管线476引入热交换器480中并且经由管线481退出的流体。

[0291] 实例5

[0292] 在此实施例中,使用图8A中所示的设备配置。此实例提供热交换器466、470和480周围的质量和能量平衡数据。在此实施例中,使用热交换器466来加热管线468中的进料并且冷却来自中沸物塔460的液体汲取物料流。使用热交换器470来进一步加热已在热交换器466中加热的流体。使用热交换器480来冷却中沸物塔460和气压式喷淋冷凝器475中的流体。

[0293] 根据图8A的实施例,管线468中的流体在56.6°C的温度、76,236kg/hr的速率和38MPa的压力下馈入热交换器466中。从中沸物塔460中的上部收集塔板461和下部收集塔板462取得液流。此物料流穿过管线463和泵464到管线465。管线465中的物料流在121°C的温度、340,000kg/hr的速率和0.8MPa的压力下馈入热交换器466中。来自管线468的物料流在热交换器466中进行加热,在94°C的温度下,在76,236kg/hr的速率下并且在38MPa的压力下,经由管线469从热交换器466退出。来自管线465的物料流在热交换器466中进行冷却,在97°C的温度下,在340,000kg/hr的速率和0.8MPa的压力下,经由管线467从热交换器466退出。管线467中的流体进入中沸物塔460中塔板462上方的水平位置处。

[0294] 以此方式,热能以5344千瓦的速率在热交换器466中发生转移。

[0295] 在足以将管线469中的流体的温度升高到96°C的温度的条件下,向热交换器470中馈入蒸汽。具体来说,在120°C的温度下并且在470kg/hr的速率下,经由管线471向热交换器470供应蒸汽。在120°C的温度下并且在470kg/hr的速率下,经由管线472从热交换器470回收冷凝液。在96°C的温度下,在76,236kg/hr的速率下,并且在38MPa的压力下,经由管线473回收来自管线469的经加热的流体。

[0296] 以此方式,热能以286千瓦的速率从蒸汽转移,以加热经由管线469引入热交换器470中并且经由管线473退出的流体。

[0297] 实例3(比较实例)中的蒸汽以5630千瓦的速率使用。实例5中的蒸汽以286千瓦的速率使用。因此,在实例5中节省了相当于5344千瓦的蒸汽。

[0298] 实例6

[0299] 此实例描述图8A的具有顶部冷凝器475的塔460的精馏区段的操作。在此实例中,使用来自图8A的特征。这些特征包括塔板461、塔板462、管线463、泵464、管线465、热交换器466和管线467。

[0300] 来自塔460的顶部蒸气传到气压式(喷淋)冷凝器475中,在所述冷凝器中,所述蒸气在约75°C的温度下借由被喷淋到冷凝器475中的工艺流冷凝。在图8A中,来自塔460的蒸气传到冷凝器475的输送由管线474表示。经冷凝的蒸气和剩余的工艺喷雾汇集在气压式冷凝器475的底部。在约95°C的温度下饱和的液体随后经由管线476、泵477和管线478泵送经过冷却器480并且被冷却到约75°C。在此实例中,顶部冷凝器的热负荷是3756kw。比较而言,实例4(比较实例)中的顶部冷凝器的热负荷是9100kw。在冷却器480之后,液体穿过管线481并且被喷淋到气压式冷凝器475中以便冷凝塔蒸气。馏出物流经由管线487从液体(在冷却器480之前)中取出并且被用作塔回流。

[0301] 实例7

[0302] 此实例描述使用高压联锁系统来避免当操作图8A中所图示的工艺时在管破裂情况下的设备损坏。

[0303] 在塔460的顶部附近安装两个塔板461、462。下部塔板461是液体收集器塔板。这个塔板461收集来自上方的液体(回流+守恒型热交换器466回流)并且与沿塔460向上行进的蒸气接触。液体收集塔板上的大致温度是121°C。液体经由管线463、泵464和管线465以约340,000kg/hr的速率泵送到另一建筑物(即合成建筑物),在所述建筑物中,使用所述液体在守恒型热交换器(CHE)466中预热通向第一转化器(例如,图5的转化器337)的进料。在CHE 466中交换了约5300kw,并且经由管线467返回塔460的物料流的温度是约97°C。返回的CHE流与塔回流一起进入塔460的顶部塔板462。所述回流经由图8A中未示出的管线引入。

[0304] 来自塔460的顶部蒸气穿过顶部液体返回塔板462并且随后进入气压式(喷淋)冷凝器475,在所述冷凝器中,所述蒸气在约75°C的温度下借由被喷淋到冷凝器475中的工艺流冷凝。在图8A中,来自塔460的蒸气传到冷凝器475的输送由管线474表示。经冷凝的蒸气和剩余的工艺喷雾汇集在气压式冷凝器475的底部。在约83°C的温度下饱和的液体随后经由管线476、泵477和管线478泵送经过冷却器480并且被冷却到约75°C。在冷却器480之后,液体穿过管线481并且被喷淋到气压式冷凝器475中以便冷凝塔蒸气。馏出物流经由管线487从液体(在冷却器480之前)中取出并且被用作塔回流。

[0305] 在此实例中,守恒型热交换器466被配置为壳管型热交换器。来自管线465的液体传到守恒型热交换器466中的壳侧上并且经由管线467从守恒型热交换器466的壳侧退出。包含氨、氢气和二腈(如己二腈)的高压进料从管线468传到守恒型热交换器466中的管侧上并且经由管线469从守恒型热交换器466的管侧退出。

[0306] 守恒型热交换器466的首要安全顾虑是管两端的压力差非常大。管侧在38MPa下操作,并且壳侧在0.8MPa下操作。万一管破裂,管侧上的高压物料流(转化器进料流)就可能容易对低压管道和连接到壳侧的设备压力过大。其包括塔460、冷凝器475、CHE循环泵464和守恒型热交换器循环管道465、467。为了消除这个风险,在塔460的顶部上安装高压联锁。如果塔顶部的压力超过预定点,那么联锁将关闭守恒型热交换器466的管侧(高压侧)的入口和出口处的隔离阀。还在守恒型热交换器466的壳侧安装爆破片。这个爆破片的大小设定成在管破裂情况下保护守恒型热交换器(CHE)外壳和其它连接设备。

[0307] 本文中所用的权利要求和术语视为所描述的本发明的变化形式。这些权利要求不限于这类变化形式,但是应解读为涵盖本发明在本披露内所暗含的全部范围。

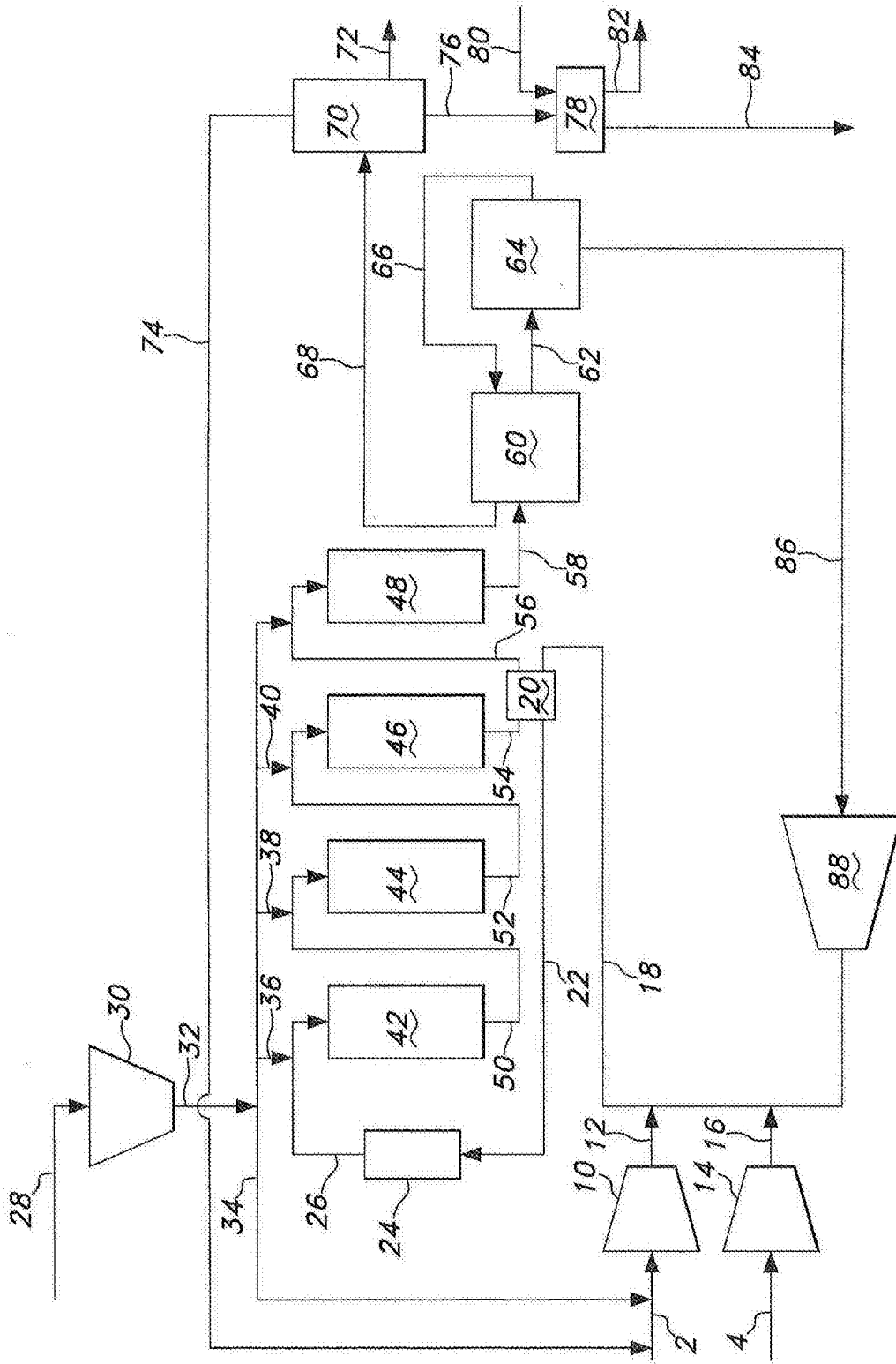


图1



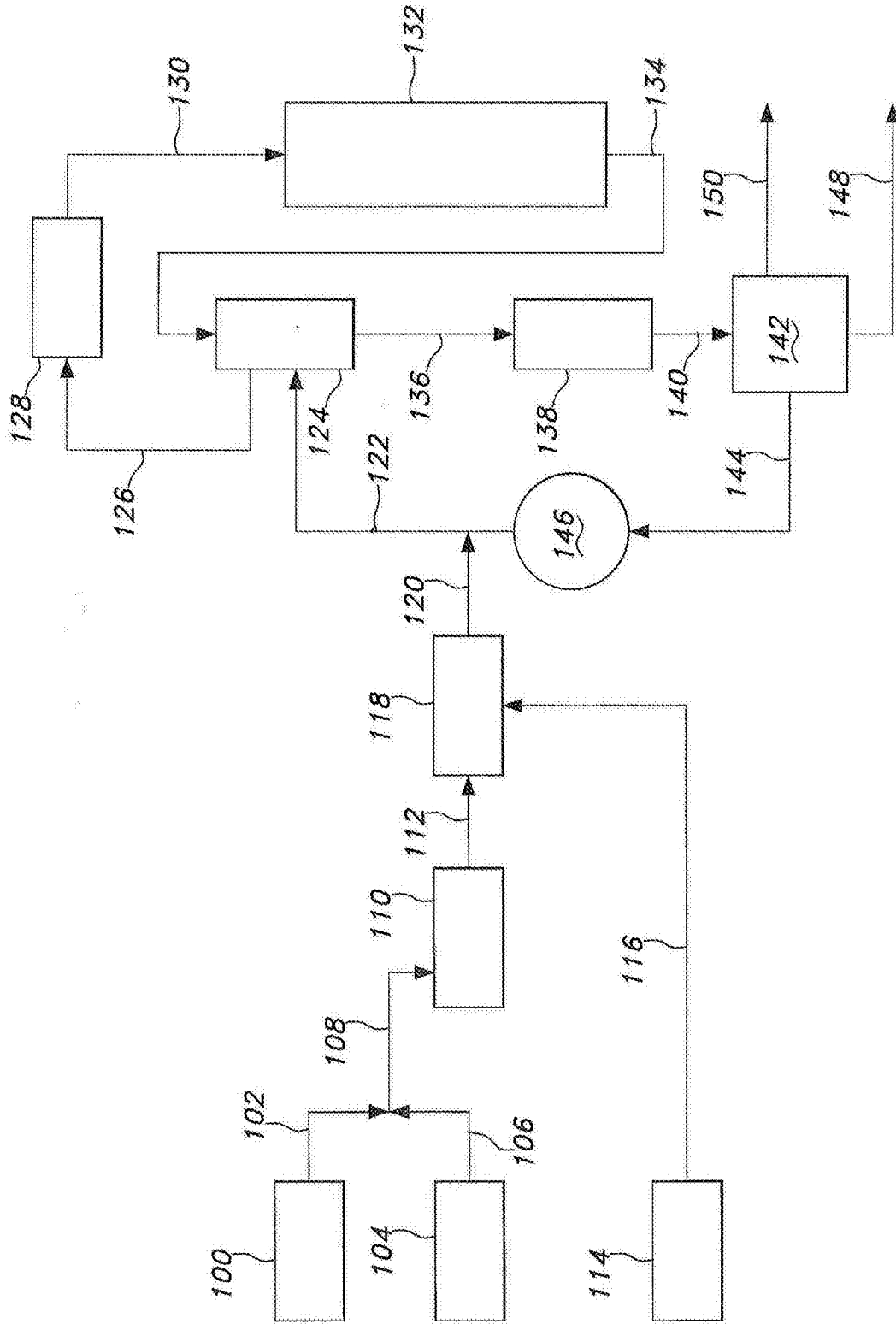


图2

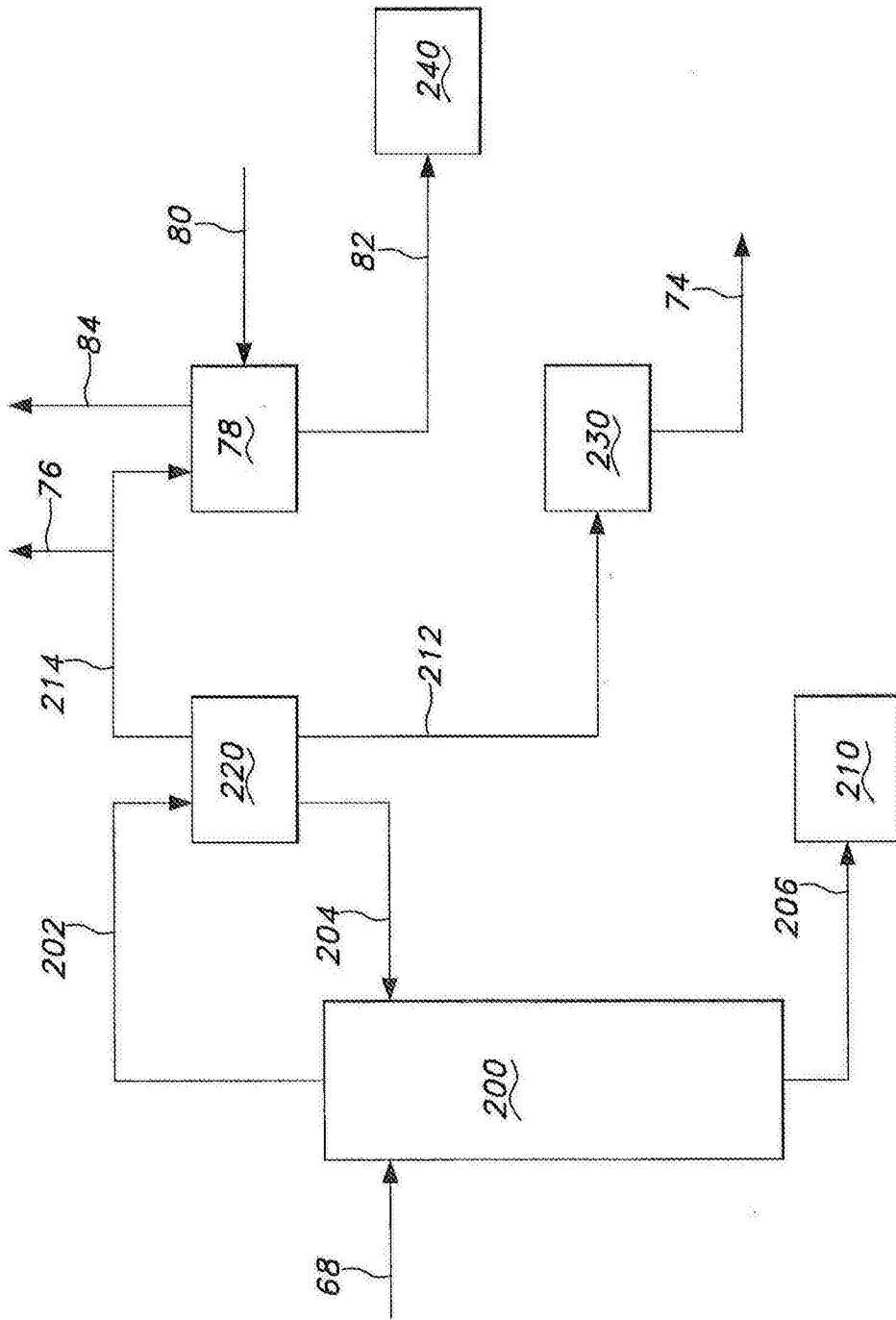


图3

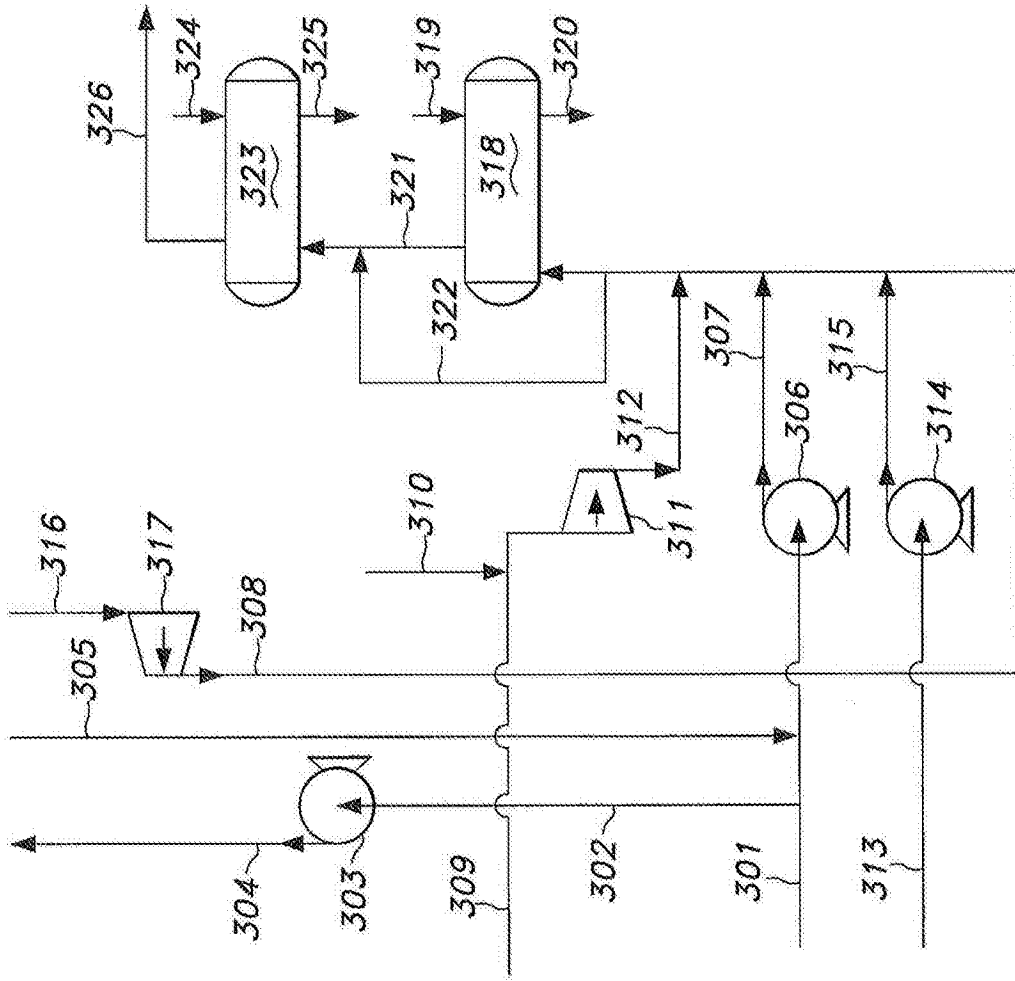


图4



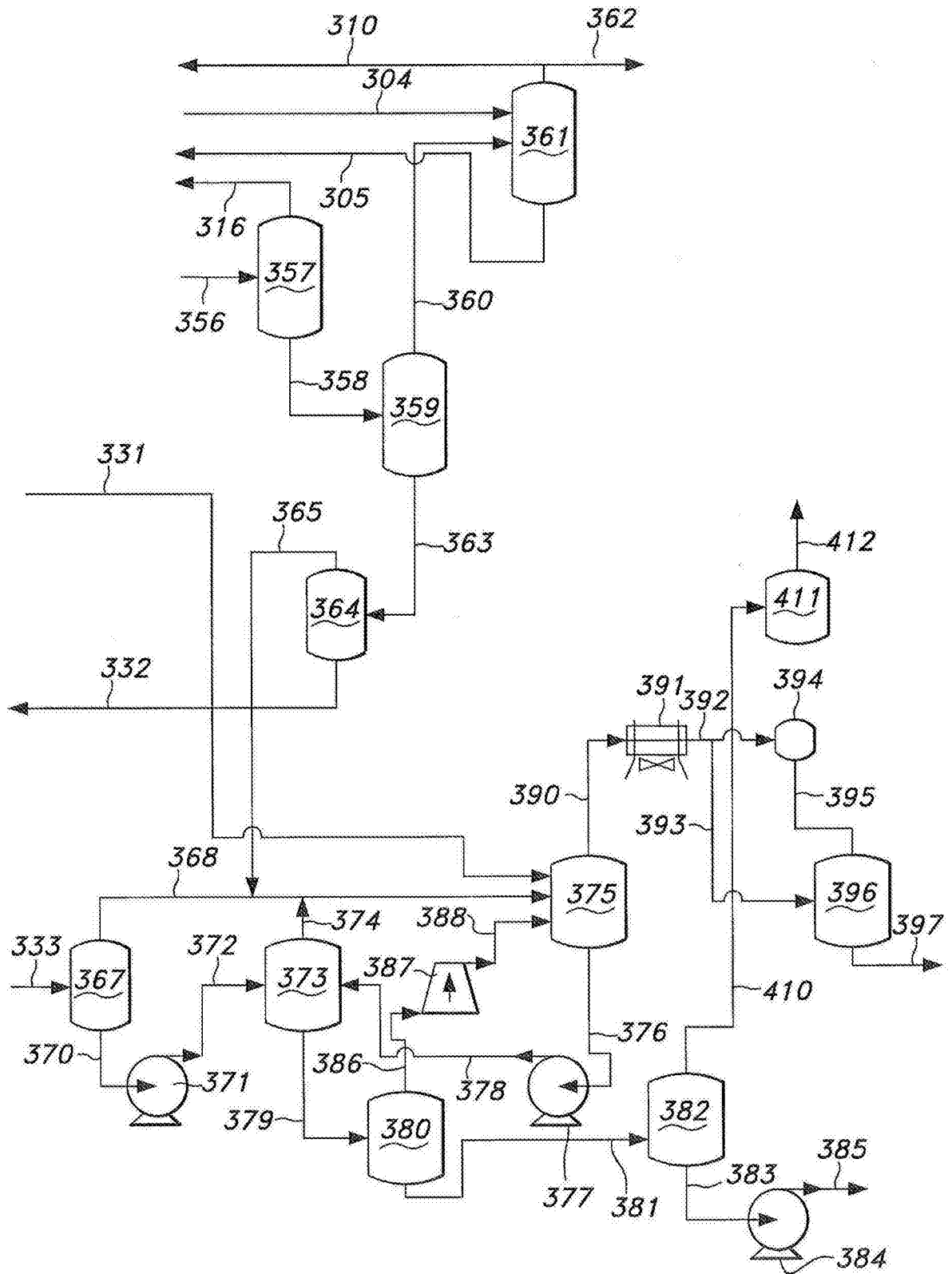


图6

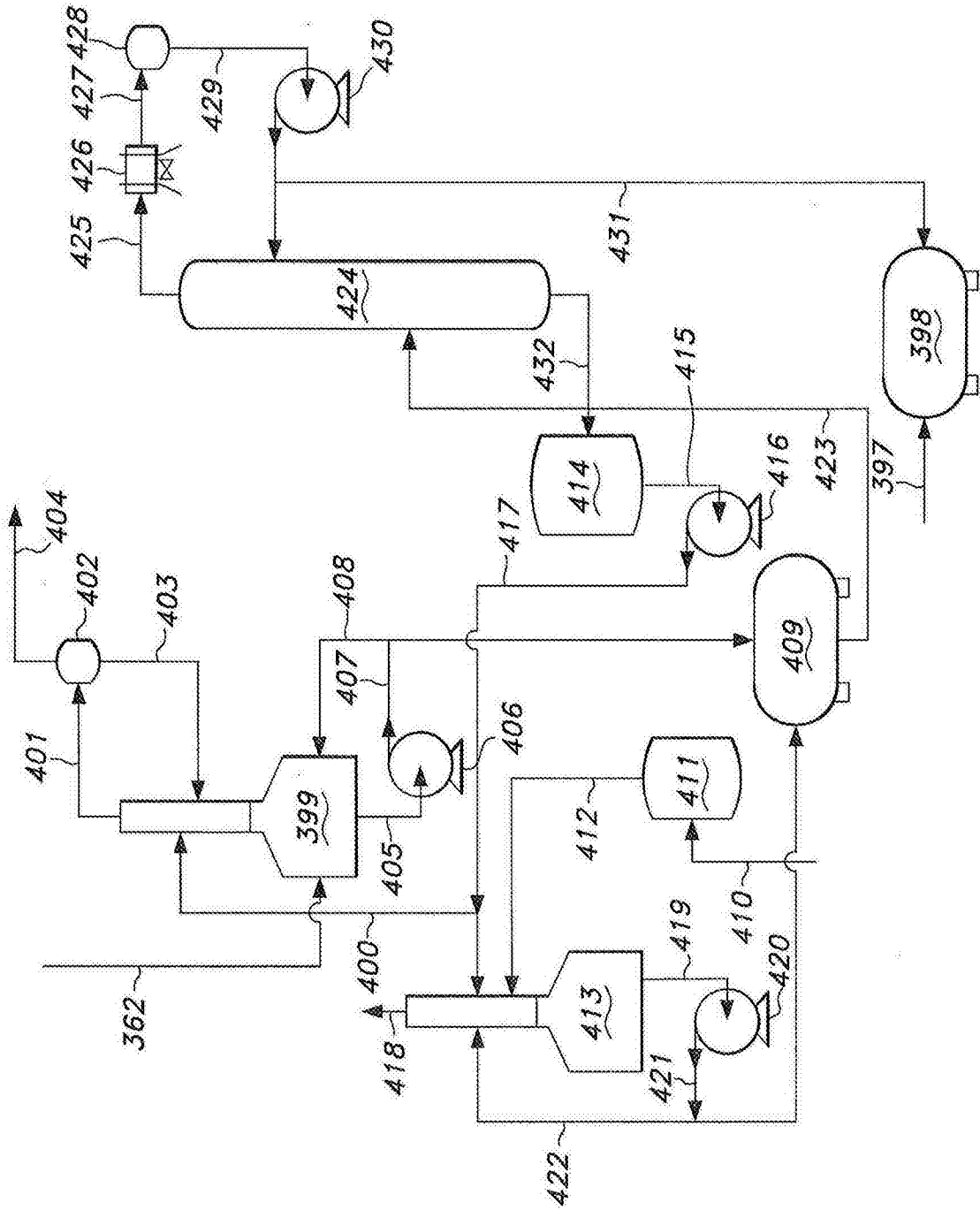


图7

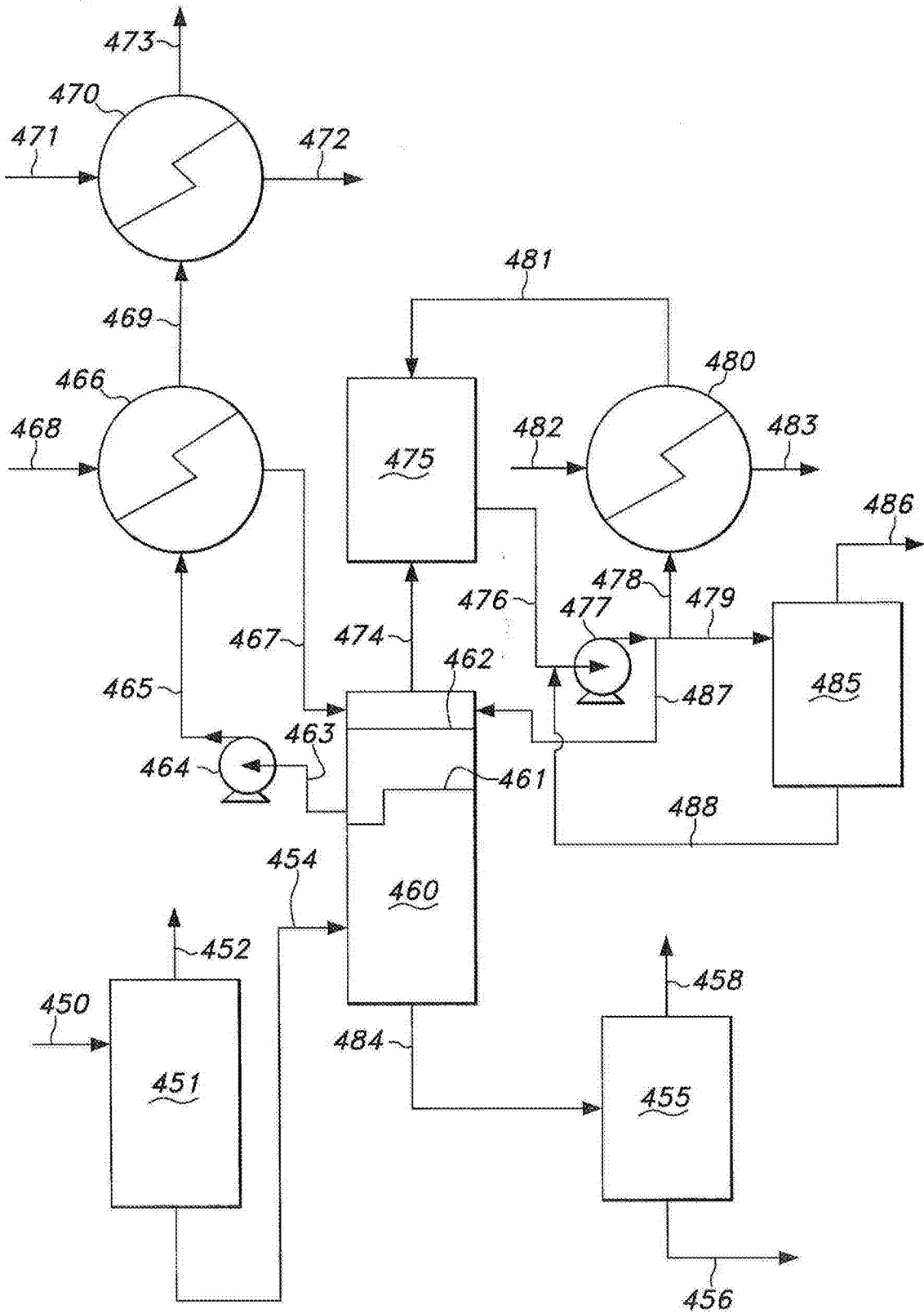


图8A

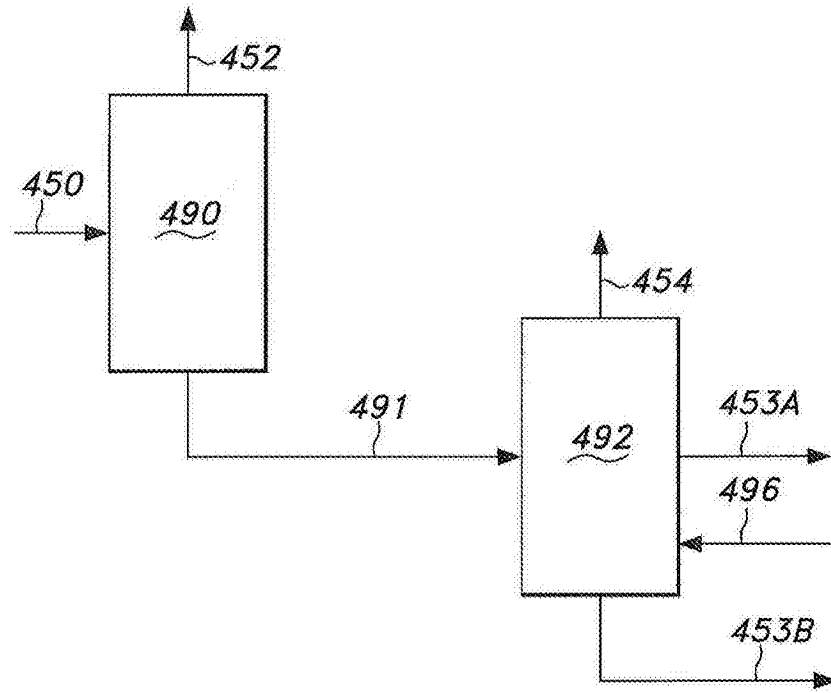


图8B

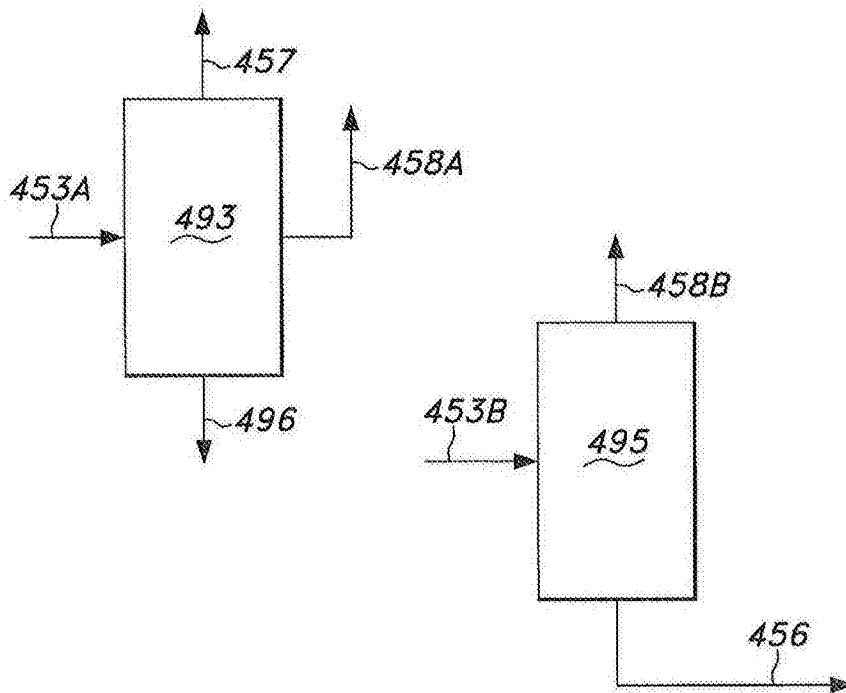


图8C



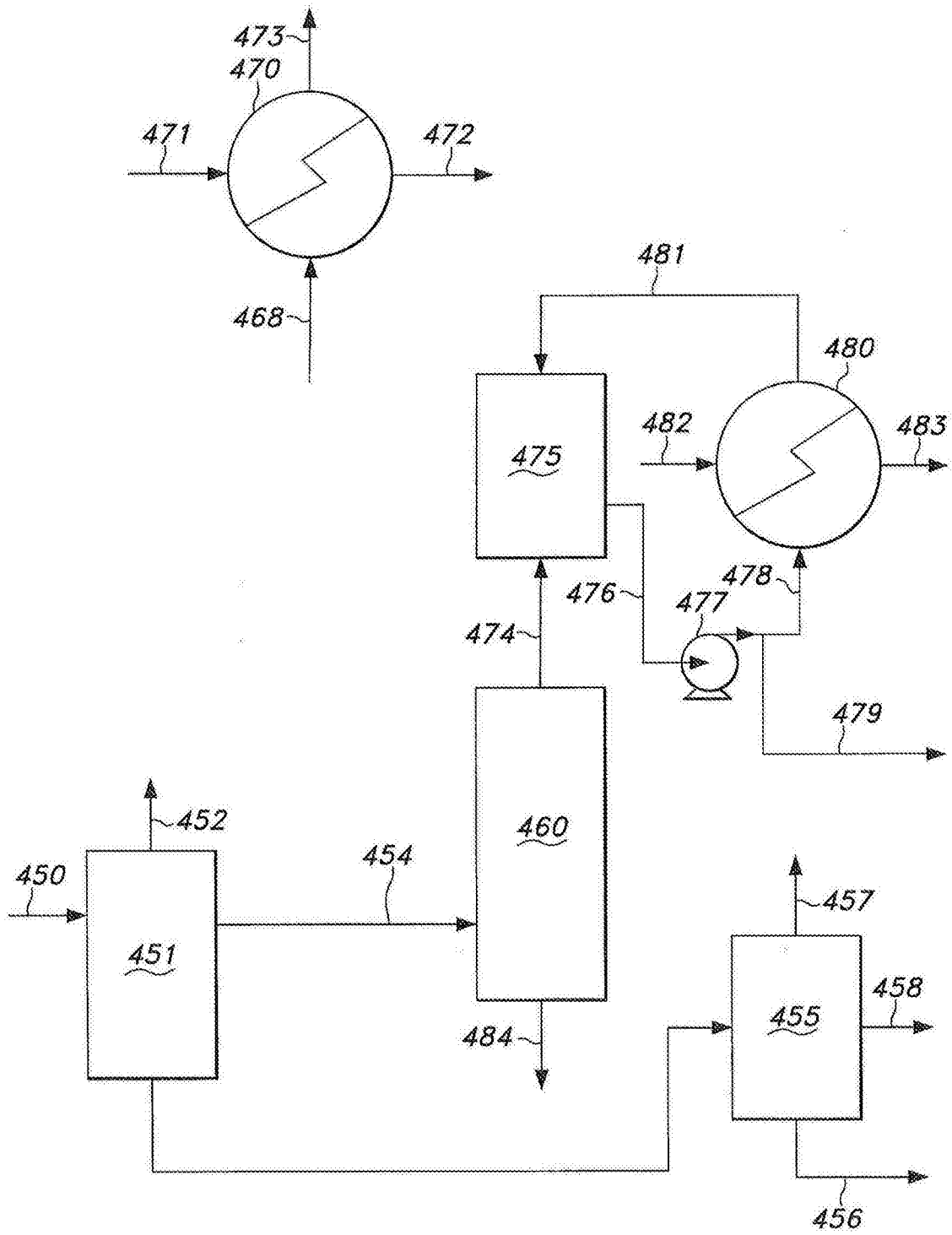


图9

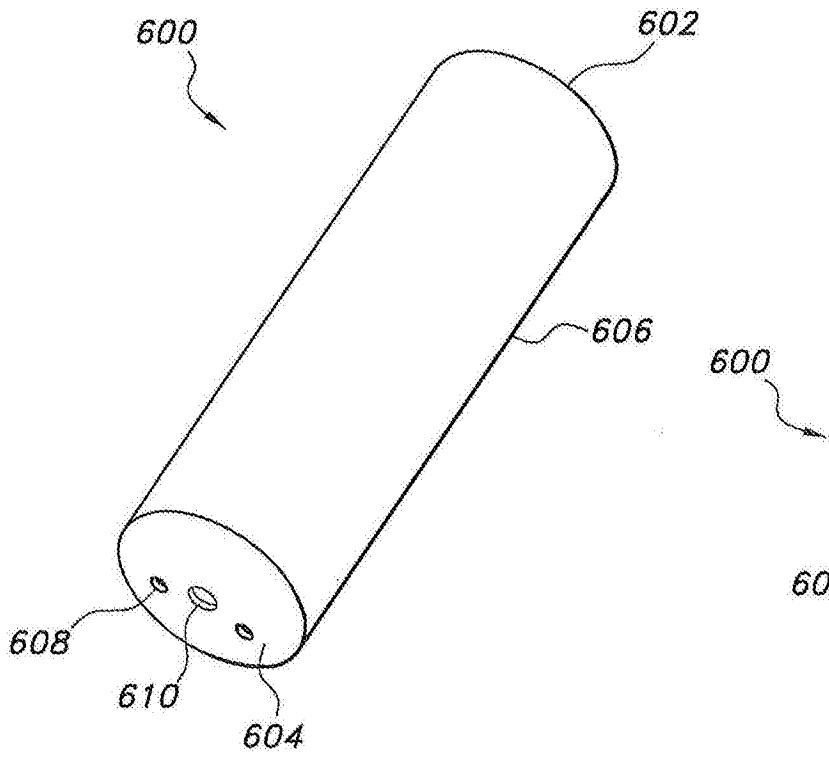


图10

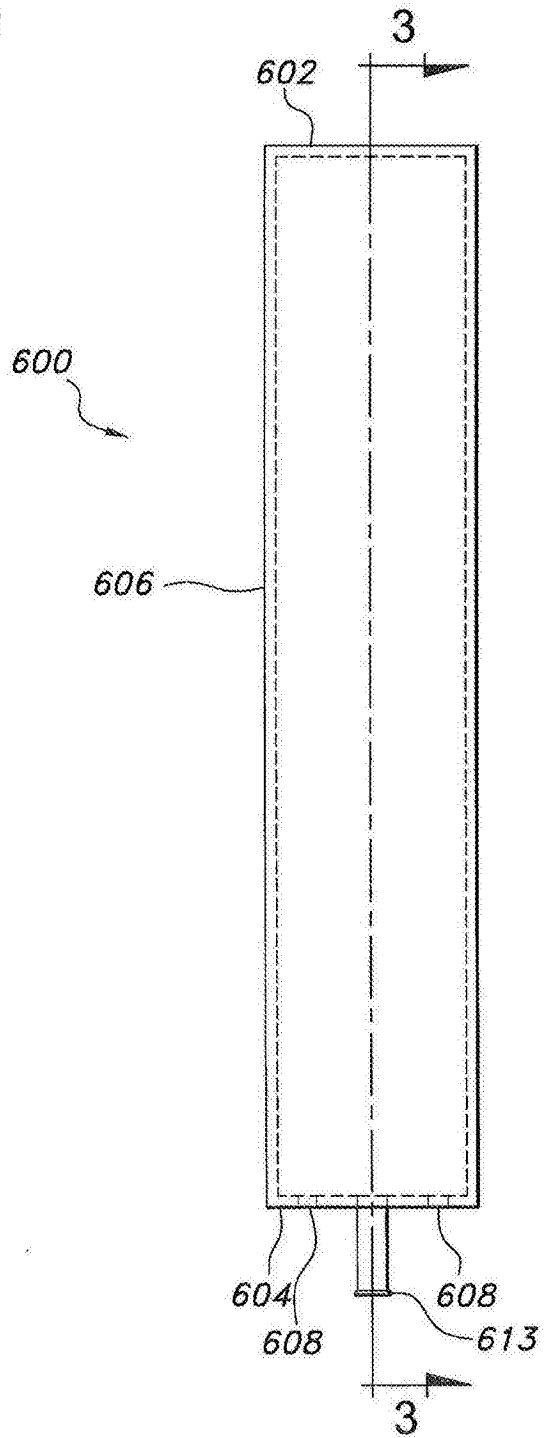


图11

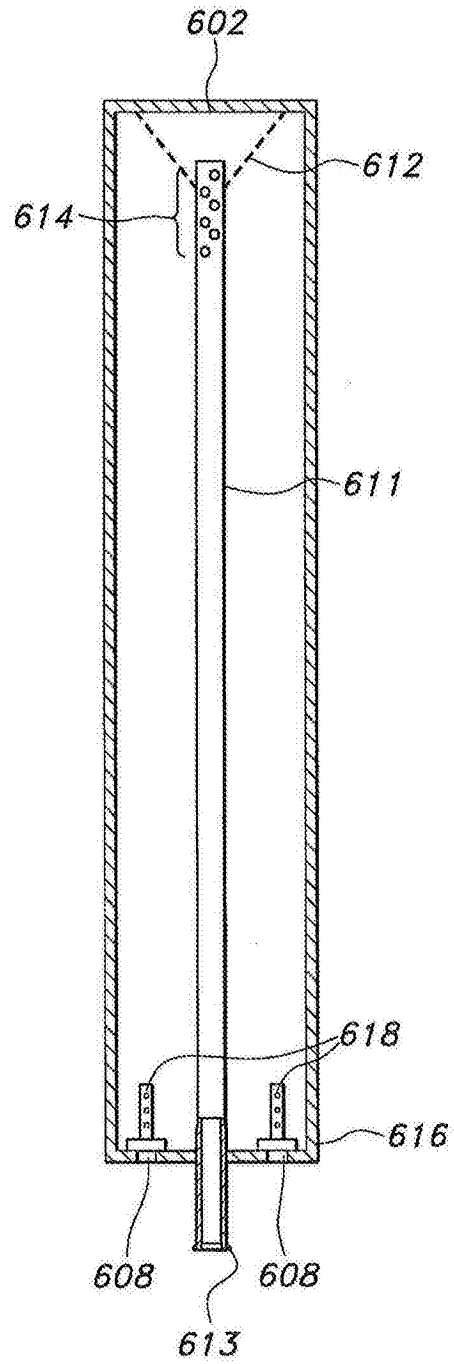


图12

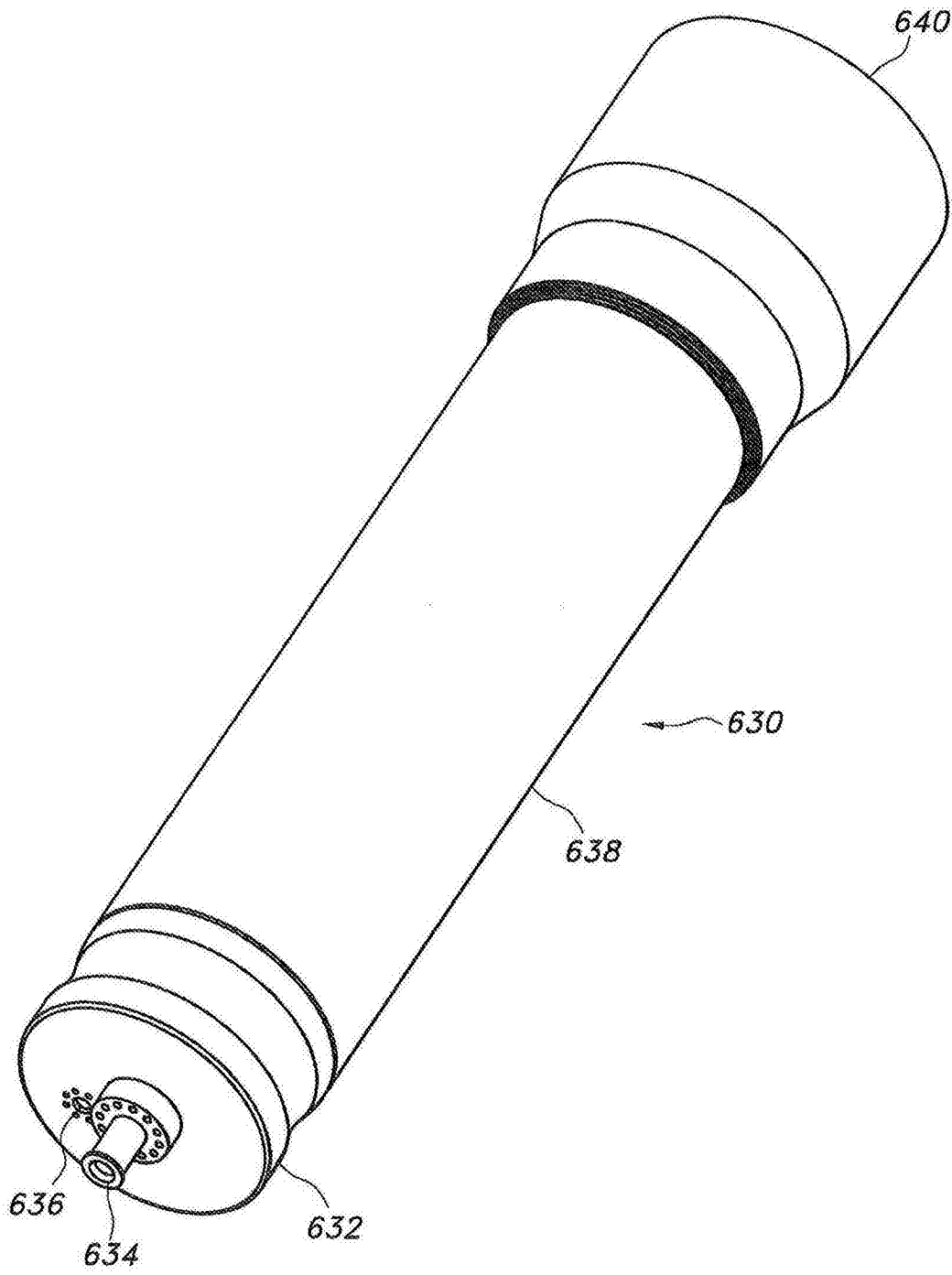


图13A

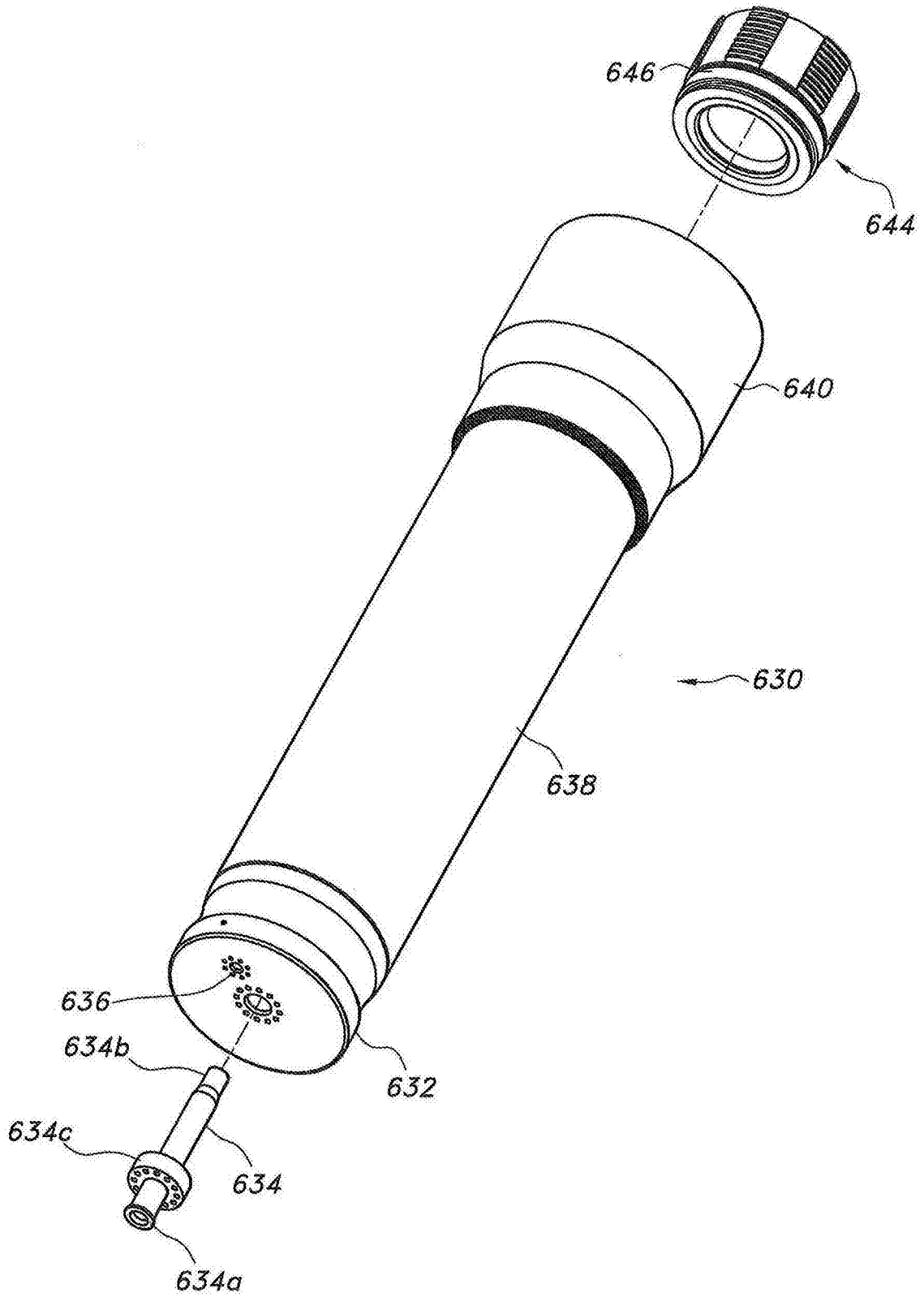


图13B

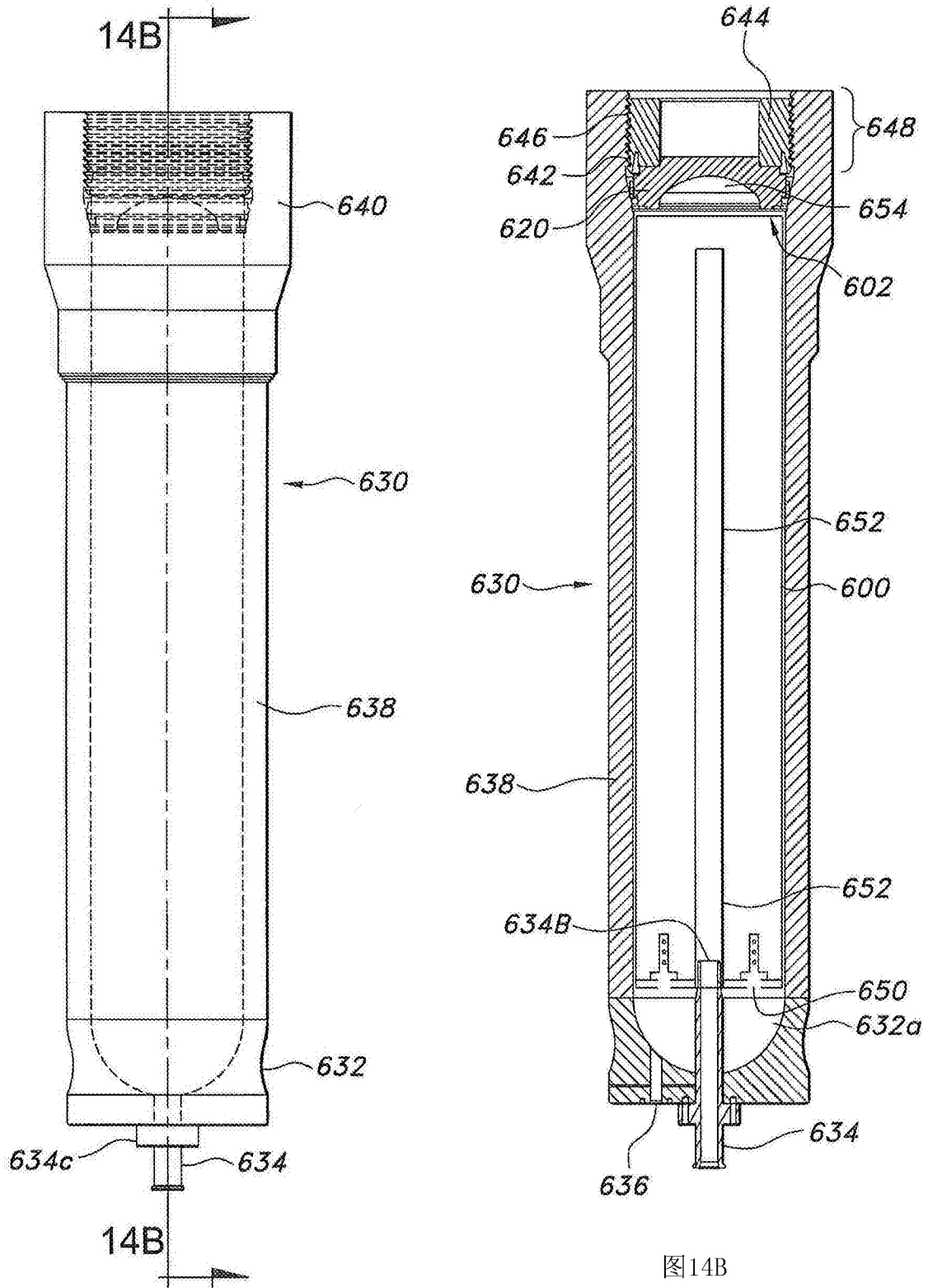


图14A

图14B

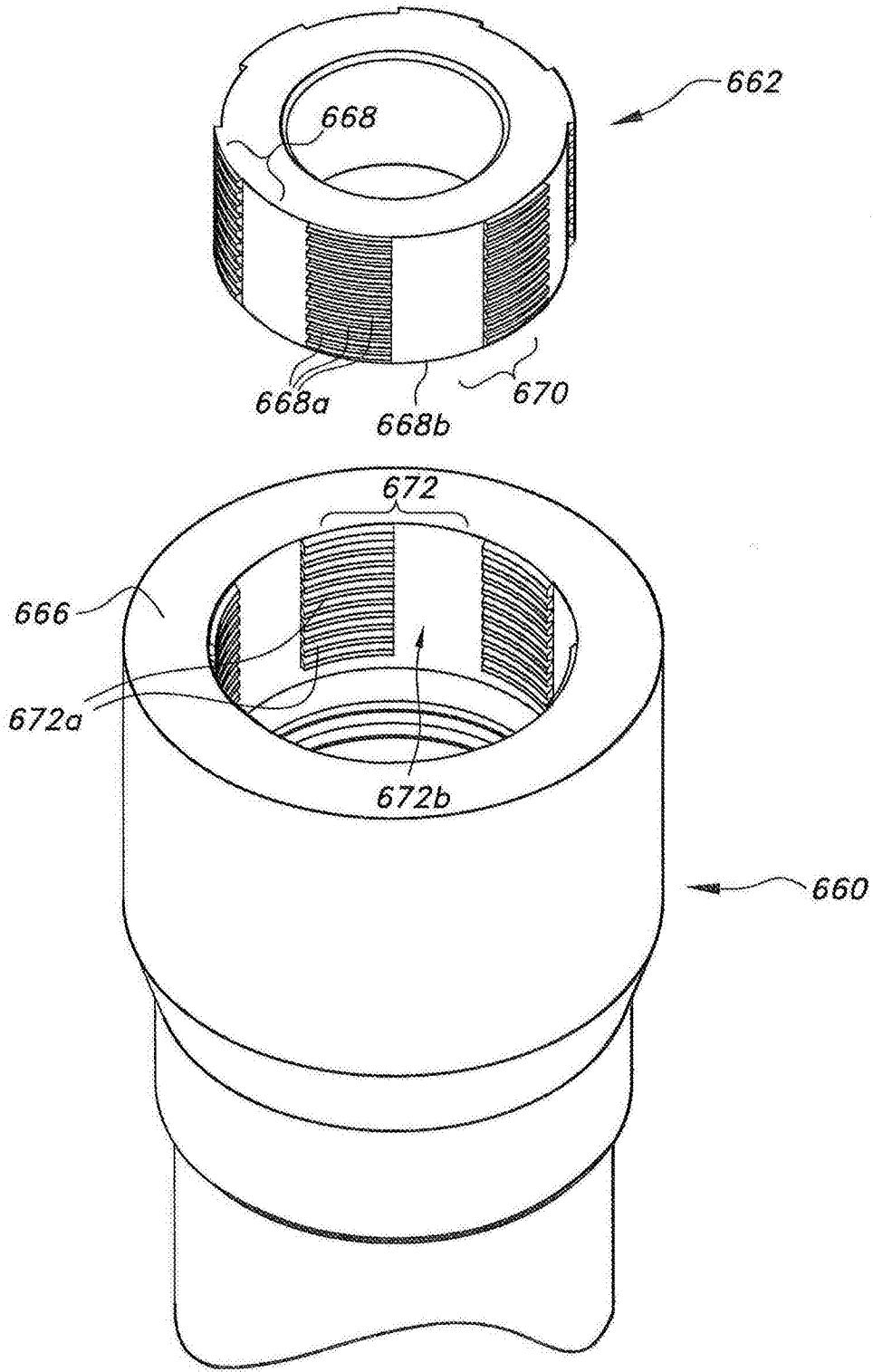


图15

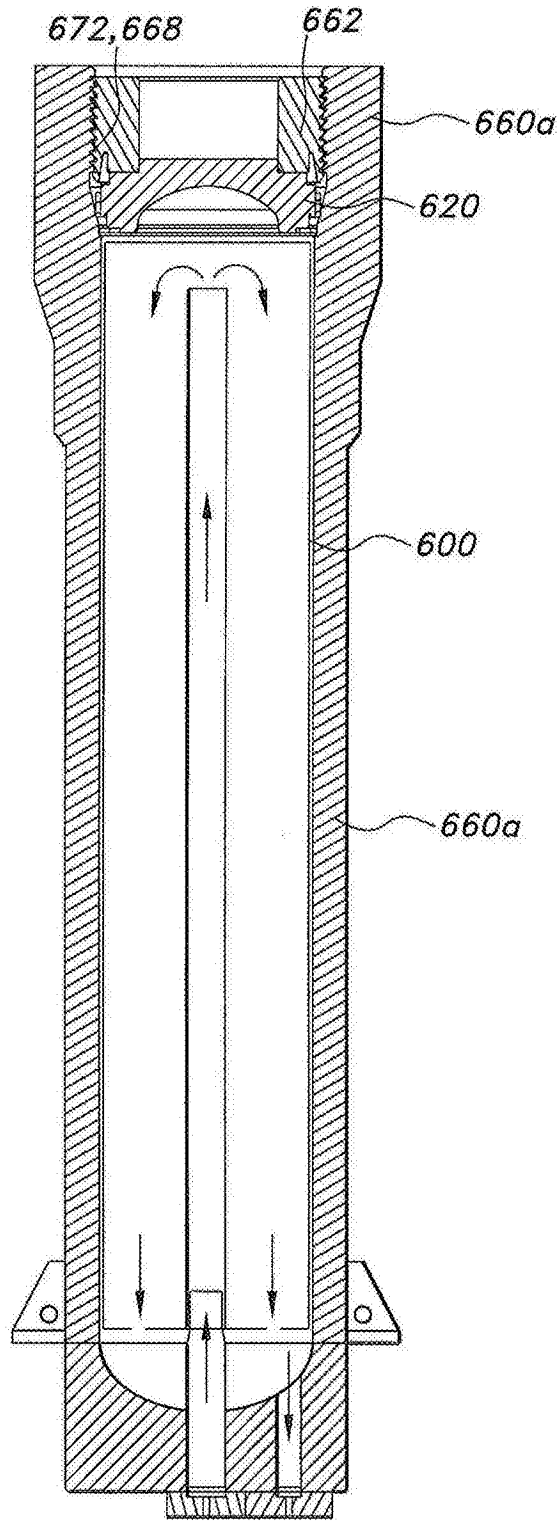


图16