



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102648181 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201080046250. 9

(22) 申请日 2010. 10. 12

(30) 优先权数据

09013113. 7 2009. 10. 16 EP

61/252, 373 2009. 10. 16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/006204 2010. 10. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/045015 EN 2011. 04. 21

(73) 专利权人 隆萨有限公司

地址 瑞士菲斯普

(72) 发明人 安东·森克鲁森 丹尼尔·皮安佐拉

(74) 专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

代理人 李献忠

(51) Int. Cl.

C07D 213/84(2006. 01)

C07D 213/85(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101045706 A, 2007. 10. 03, 全文.

CN 1154364 A, 1997. 07. 16, 全文.

CN 1578770 A, 2005. 02. 09, 全文.

EP 0232182 A2, 1987. 08. 12, 全文.

GB 790937 A, 1958. 02. 19, 权利要求 1 以及
实施例 1.

US 3929811 A, 1975. 12. 30, 第 5 栏第 4 段至
第 7 栏第 2 段, 以及附图.

US 3929811 A, 1975. 12. 30, 全文.

US 4603207 A, 1986. 07. 29, 全文.

W0 2008021836 A1, 2008. 02. 21, 全文.

W0 9532054 A1, 1995. 11. 30, 全文.

审查员 孙亮

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

用于生产氰基吡啶水溶液的方法和装置

(57) 摘要

本发明的主题是一种用于生产氰基吡啶的方法, 其中 (A) 在反应器中制备包含氰基吡啶的气态反应产物, (B) 在塔 (2) 中用水将气态反应产物淬灭并消耗至少部分氰基吡啶获得气相, (C) 将所述气相转移到冷凝器中, 在该冷凝器中获得冷凝物, 并且由至少部分水消耗所述气相, (D) 使来自冷凝器的气相通过至少一个热交换器。本发明的另一主题是一种用于实施本发明的装置。

1. 一种用于生产氰基吡啶的方法, 其中
 - (A) 通过烷基吡啶的氧化氨解在反应器 (1) 中制备包含氰基吡啶的气态反应产物,
 - (B) 在塔 (2) 中用水将所述气态反应产物淬灭并消耗至少部分氰基吡啶获得气相,
 - (C) 将所述气相转移到冷凝器 (7) 中, 该冷凝器中的温度保持在 20℃ 至 50℃ 之间, 在该冷凝器 (7) 中获得冷凝物, 并且由所述水中的至少部分消耗所述气相,
 - (D) 来自冷凝器 (7) 的所述气相在小于一分钟内转移到至少一个热交换器, 通过所述至少一个热交换器 (9) 并被加热到 80℃ 至 350℃ 之间的温度。
2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中监测在至少一个热交换器 (9) 中聚集的固体冷凝物的量, 并且当聚集预定量的固体时, 洗涤所述至少一个热交换器 (9)。
3. 根据权利要求 2 所述的方法, 其中用水, 或用在所述过程中获得的水溶液进行所述洗涤。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中在步骤 (D) 中使所述气相通过平行布置的至少两个热交换器。
5. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中在至少一个热交换器 (9a) 的洗涤期间, 至少一个热交换器 (9b) 不洗涤。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中将在步骤 (C) 中获得的冷凝物供入塔 (2) 中和 / 或其中将在步骤 (D) 中通过至少一个热交换器 (9) 的至少部分气相供入反应器 (1) 中。
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述烷基吡啶为 3- 甲基吡啶且所述氰基吡啶为 3- 氰基吡啶。
8. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中步骤 (B) 包含
 - (a) 提供包含吸收部 (3) 和汽提部 (4) 的塔 (2), 所述吸收部位于所述汽提部上, 使得通过所述吸收部 (3) 的液体进入所述汽提部 (4) 中,
 - (b) 将步骤 (A) 的包含所述氰基吡啶的气态反应产物供入所述塔 (2) 中,
 - (c) 在所述吸收部 (3) 中使所述气相与水溶液接触, 使得至少部分所述氰基吡啶溶解于所述水溶液中,
 - (d) 在所述汽提部 (4) 中用汽提气将在步骤 (c) 中从所述吸收部 (3) 获得的所述水溶液汽提, 和
 - (e) 将所述水溶液从所述塔 (2) 的底部洗脱。
9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中所述过程为闭合过程, 其中在步骤 (e) 中使未从所述塔 (2) 中洗脱的水相回流, 和 / 或其中使所述气相的至少部分回流。
10. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中所述气相回流的所述部分按体积计大于 50%。
11. 一种用于生产氰基吡啶的装置, 包含
 - (i) 用于生产包含氰基吡啶的气态反应产物的反应器 (1),
 - (ii) 用于用水使气态反应产物淬灭, 使得至少部分氰基吡啶消耗获得气相的塔 (2),
 - (iii) 用于由至少部分水消耗从塔 (2) 获得的气相的冷凝器, 在该冷凝器中获得冷凝物, 和
 - (iv) 至少一个热交换器 (9), 从所述冷凝器获得的所述气相通过该至少一个热交换器 (9)。
12. 根据权利要求 11 所述的装置, 其中所述塔 (2) 包含:

吸收部 (3) 和汽提部 (4), 所述吸收部 (3) 位于所述汽提部 (4) 上, 使得通过所述吸收部 (3) 的液体进入所述汽提部 (4),

用于将包含所述氰基吡啶的所述气态反应产物供入所述塔 (2) 的连接件,

所述吸收部 (3), 其适用于使所述气相与水溶液接触, 使得至少部分所述氰基吡啶溶于所述水溶液中,

所述汽提部 (4), 其适用于用汽提气将从所述吸收部 (3) 获得的所述水溶液汽提, 和在所述塔 (2) 的底部的用于洗脱所述水溶液的设备 (11、14)。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的装置, 其中所述冷凝器 (7) 包含用于将含水的所述冷凝物从冷凝器 (7) 供入所述塔 (2) 的所述吸收部 (3) 的连接件 (16), 和 / 或用于将通过所述至少一个热交换器 (9) 的气相转移入所述反应器 (1) 中的连接件 (20、25)。

用于生产氰基吡啶水溶液的方法和装置

技术领域

[0001] 本发明涉及用于由烷基吡啶生产氰基吡啶的方法和装置。

背景技术

[0002] 氰基吡啶是用于生产药物中间体和其它化合物的重要原料。3- 甲基吡啶 (3- 皮考啉) 是工业生产烟酰胺和烟酸的中间体, 其是维生素 B- 复合物 (维生素 B₃) 的必需维生素。

[0003] 由甲基吡啶生产氰基吡啶的方法在本领域中已知。通常, 在催化剂存在下用氨和氧气将氰基吡啶氧化。该方法称为“氨氧化”或“氧化氨解”。已知各种催化剂, 所述催化剂包含可涂覆于载体材料上的催化成分的特定组合。

[0004] WO 03/022819 公开了通过氨氧化相应烷基取代的吡啶而生产杂芳族腈的方法。用于氧化氨解烷基吡啶的方法和催化剂也公开在 WO 95/32055 中。

[0005] 在氨氧化反应后, 获得气态混合物, 其包含氰基吡啶、氨、残余甲基吡啶、副产物, 例如吡啶, 和反应流体的气体, 例如氧气、氮气、二氧化碳和水。因此必须将氰基吡啶从该混合物中分离。将产物从其它成分中分离的各种方法在本领域中已知。

[0006] 在本领域中, 分离氰基吡啶的方法是已知的, 其中用有机溶剂将氰基吡啶淬灭 (quench) 或萃取 (extract)。

[0007] US 2,861,299 公开了一种从反应产物中获得氰基吡啶的方法, 其中使所述反应产物通过冷却的冷凝器、干冰捕获器和玻璃棉过滤器并使用惰性溶剂例如苯萃取在收集器中。用苯作为淬灭剂的萃取也公开在 US 3,929,811 中。然而, 使用有机淬灭剂是不利的, 因为有机溶剂例如苯相对较贵、有毒并且在较高温度下易燃。另外, 淬灭的方法常常是复杂的并且需要大量的处理步骤。

[0008] 为了克服与用有机溶剂淬灭有关的问题, 本领域中研发了不必要使用有机溶剂的方法。CN101045706A 公开了为获得 3- 氰基吡啶的水溶液, 在两个吸收塔中将由氨氧化反应获得的气态产物引入与循环的水溶液接触的方法。由于在升温和高浓度下氰基吡啶水解成烟酸, 因此必须将在吸收塔和产物中的 3- 氰基吡啶的浓度控制在 10wt% 以下。另外, 必须控制循环水溶液的温度并因此两个吸收塔中的温度为 50℃ 以下, 优选在 15 和 30℃ 之间。当选择这种低浓度和温度时, 回收大于 95% 的产物。然而, 在最终溶液中产物的浓度相对较低, 并且期望的是获得更高浓度的产物。另外, 由水解造成的 5% 的氰基吡啶损失仍然相对较高。从其中分离氰基吡啶的气态产物在所述过程中不再使用并且所述过程需要至少两个吸收塔。出于效率原因以及环境原因, 将期望进一步使用气态产物。

[0009] 一般来说, 处理在氰基吡啶的生产中获得的气相是有问题的, 因为固体沉淀易于在装置中聚集。因此尤其是消耗氰基吡啶后再使用这种气相是有问题的。由于在所述过程装置的管道和其它部分中形成沉淀, 气体的转移可能减少。所述过程的均匀性不能维持并且效率下降。必须以耗时和耗费劳力的方式清洗装置, 其间不得不中断所述过程。

[0010] 发明的根本问题

[0011] 本发明的根本问题是提供一种用于制备氰基吡啶的方法,所述方法克服了上述缺点。

[0012] 具体地,本发明的根本问题是提供一种用于制备氰基吡啶的改进的方法,其中以有效的方式将氰基吡啶从气态混合物中分离。所述过程将适用于用水作为溶剂。所述过程将不受装置中沉淀的负面影响。因此,其应该不必要,或至少几乎不必要为了除去沉淀而中断过程。

[0013] 本发明的另一根本问题是提供一种用于制备氰基吡啶的方法,其可在闭合且循环的过程中进行。具体地,在所述过程和回路中将再使用至少部分气相或水相。

[0014] 本发明将提供用于由气态混合物制备氰基吡啶的相对简单的方法和装置。所述方法和装置将能够以低水平的废产物并因此以环境可接受的方式来将氰基吡啶提纯。将以较高收率获得氰基吡啶。在所述方法中将使氰基吡啶的水解保持在低水平。

[0015] 发明详述

[0016] 令人惊奇的是,本发明的根本问题通过根据权利要求的方法和装置解决。其它发明实施方式在整个说明书中公开。

[0017] 本发明的主题是一种用于生产氰基吡啶的方法,其中

[0018] (A) 在反应器中制备包含氰基吡啶的气态反应产物,

[0019] (B) 在塔(column)中用水将气态反应产物淬灭并消耗(deplete)至少部分氰基吡啶获得气相,

[0020] (C) 将所述气相转移到冷凝器中,在该冷凝器中获得冷凝物,并由至少部分水消耗所述气相,

[0021] (D) 使来自冷凝器的气相通过至少一个热交换器。

[0022] 不受理论约束,假设发现的固体沉淀的问题至少部分与在包含可冷凝成分的气相冷却和淬灭期间雾的形成有关。雾包含非常小的由冷凝和淬灭步骤产生的液滴。这种小液滴几乎不能通过重力和惯性力从气相中分离。因此气态流体携带来自淬灭和冷凝装置的液体进入随后的管道和设备中。所述液滴包含可冷凝的成分例如水、氰基吡啶、氨和其它。这是用于形成烟酰胺和烟酸的理想组合物。如果液滴接触管道和设备的壁,并且由于改变温度和/或压强,周围气相的水饱和度下降,则水将蒸发。结果,非挥发性的烟酰胺和烟酸作为固体沉淀在管道和设备上残留。由于在过程(process)设备的管道和其它部分中形成沉淀,气体的转移可能减少。所述过程的均一性不能维持并且效率下降。所述装置必须以耗时和耗力的方式清洗,期间不得不中断所述过程。

[0023] 因为烟酰胺和烟酸的化学合成仅在液相中发生而不在气相中发生,在烟酰胺和烟酸的合成大量出现之前,本发明的方法和装置在冷凝步骤后通过将气相加热以蒸发液滴从而消除雾。因此,使烟酰胺和烟酸的形成停止并抑制或至少显著减少了固体沉淀的形成。

[0024] 在普通热交换器A中将来自冷凝器的气体加热。热交换器是用于将热从一介质传递到另一介质的装置,由此媒介通过固体壁分离,从而使其不能混合。在本发明的步骤(D)使用的至少一个热交换器中,将来自冷凝器的气相加热至80℃至350℃,优选在90至200℃之间,更优选在100至130℃之间的温度。在热交换器内发生湿的气相向干的气相的转变。在该转变期间,可形成固体沉淀。优选地,烟酸和烟酰胺在热交换器中沉淀并聚集。优选使用普通的壳/管式热交换器,但任意其它类型的热交换器也是合适的。

[0025] 为了避免形成烟酰胺和烟酸,应将留在冷凝器中的气相尽快转移到热交换器中。优选地,在小于 2 分钟内,优选小于 1 分钟或小于 30 秒内,将气相从冷凝器转移到至少一个热交换器中。优选冷凝器和至少热交换器之间的连接件尽可能短。优选在冷凝器和热交换器之间没有用于处理气相的装置存在。然而,可存在例如用于控制流量、温度或压强的控制装置。

[0026] 优选地,留在冷凝器中的气体温度比留在热交换器中的气体温度低至少 50℃,更优选低至少 80℃。

[0027] 优选地,根据压强调节冷凝器和热交换器中的温度。如本领域技术人员已知,如果压强高则在冷凝器中使水冷凝和在热交换器中使副产物沉淀的温度可能较高,如果压强低,则所述温度可以较低。

[0028] 在本发明的优选实施方式中,监测聚集在至少一个热交换器中的固体沉淀的量。当聚集预定量的固体时,可将热交换器洗涤。优选地,通过监测压强来监测在热交换器中的沉淀量。一般来说,当高含量的沉淀聚集时,热交换器前的压强增大。

[0029] 发现通过用水或用水溶液,优选用在所述过程中获得的水溶液冲洗来完成沉淀的有效除去。优选地,洗涤溶液为从冷凝器中获得的含水冷凝物。优选地,使用软水,例如蒸馏水。当过程中断时,可洗涤热交换器。可选地,热交换器可包含用于洗涤的工具,其可在进行全部过程的同时被激活。因此,在连续进行氰基吡啶提纯的同时,可洗涤热交换器。可以在定期的时间间隔内进行所述洗涤。

[0030] 在本发明的优选实施方式中,在步骤 (D) 中,使气相通过平行布置的至少两个热交换器。在高度优选的实施方式中,存在两个平行布置的热交换器。然而,还可存在多个热交换器,例如 3、4、5 或 6 个热交换器。当使用两个或两个以上平行布置的热交换器时,可交替洗涤热交换器而不中断过程。

[0031] 在本发明的优选实施方式中,在洗涤至少一个热交换器的同时,不洗涤至少另一个热交换器。在该实施方式中,可通过至少一个热交换器维持整个过程。优选地,每个热交换器包含用于从操作模式变成洗涤模式的开关。在操作模式中,引导来自冷凝器的气相通过热交换器。在洗涤模式中,使经过待洗涤的热交换器的气流中断。优选将洗涤液在过程中再使用并可直接回流入冷凝器、淬灭器或设备的任何其它部分中。在本发明的该实施方式中,至少一个热交换器总是在操作模式并在使用中。因此,从热交换器除去沉淀时,不必中断整个过程。可自动或人工地进行所述监测、开关和 / 或洗涤。

[0032] 在优选的实施方式中,存在多个热交换器并且交替间隔洗涤热交换器。在本发明的另一实施方式中,存在多个热交换器,并且洗涤除在操作模式中的一个热交换器之外的全部热交换器。

[0033] 所述塔优选为工业塔。然而,本发明过程也可在实验室范围内进行。在本发明的优选实施方式中,所述塔包含吸收部和任选的汽提部。吸收塔和汽提塔是工业化学过程装置的普通组件。一般来说,将吸收塔或吸收部用于在本发明方法步骤 (B) 中使包含氰基吡啶的气态反应产物淬灭。在淬灭期间,将至少部分来自气态反应相的氰基吡啶从气相转移入水相中。

[0034] 在本发明的优选实施方式中,步骤 (B) 包含:

[0035] (a) 提供包含吸收部和汽提部的塔,所述吸收部位于汽提部上,使得通过吸收部的

液体进入汽提部，

[0036] (b) 将包含氰基吡啶的气态反应产物供入塔中，

[0037] (c) 在吸收部中使气相与水溶液接触，使得至少部分氰基吡啶溶解于水溶液中，

[0038] (d) 在汽提部中用汽提气将步骤 (c) 中从吸收部获得的水溶液汽提，和

[0039] (e) 将所述水溶液从塔底洗脱。

[0040] 在本发明的优选实施方式中，将水溶液在塔顶或接近塔顶上引入，通过吸收部和汽提部（如果存在），并在塔的底部或接近塔的底部洗脱。当从顶部到底部通过塔时，水溶液吸收氰基吡啶。

[0041] 如果汽提部存在于吸收部下，则在塔底或接近塔底处引入的汽提气通过汽提部和吸收部并在塔顶或接近塔顶处排出。因此，气态流体和液态流体可在塔中以向彼此相反的方向移动。

[0042] 在一个实施方式中，所述塔为单塔，其具有均匀的金属外壁。在另一实施方式中，吸收部和汽提部在不同塔中，即吸收塔和汽提塔中，将两个塔连接，吸收塔布置在汽提塔顶上，使得两个塔一起形成塔。只要能够进行必需的气体 and 液体流动并能控制氰基吡啶的吸收和汽提，这种塔的设计和几何形状由技术人员自行决定。

[0043] 如本领域所知吸收部是常用的液体 / 气体吸收部。在吸收部的顶部或上方，具有用于加入水，优选纯水的入口。所述吸收部包含用于使水溶液缓慢流下或滴下的装置。所述设计和装置在本领域中已知，其能够在吸收部使向上流动的气体和向下流动的液体良好接触。优选地，所述吸收部包含在本领域中公知的作为泡罩塔盘或塔板的塔盘或塔板。所述塔可包含 2 至 40 或 5 至 20 个塔盘或塔板。一般来说，提供塔盘越多，溶解氰基吡啶越多。也可通过其他方法如填充材料来增加吸收部中气体和液体间的接触。填充材料可以为无序或有序填充。优选有序填充，因为尤其在液体 / 气体的比率较低时，其高度有效。

[0044] 在本发明的优选实施方式中，吸收部中的温度在 40 至 90℃ 之间，优选在 50 至 80℃ 之间。当所述温度为气态流体的饱和温度时，在塔内可达到所述温度而不需要主动冷却。

[0045] 在本发明的优选实施方式中，在步骤 (b) 中在低于吸收部且高于汽提部的塔的位置处，将气相供入塔中。因此，气相可向上流动进入吸收部到塔顶部或接近顶部的出口处。所述气相不进入或不大量进入汽提部。

[0046] 在汽提部中，通过蒸汽流体将成分从水溶液中除去。用于将液体汽提的塔和装置在本领域中已知。在优选的实施方式中，所述汽提部是填充塔或盘式塔。包含通过吸收部的氰基吡啶中的至少部分的水溶液进入汽提部。当通过汽提部并滴下或流下时，液体与汽提气接触。在塔的底部或接近底部和在汽提部底部以下或靠近汽提部底部处引入汽提气。所述汽提部包含用于增加液相与气相接触的工具。在优选的实施方式中，汽提部为盘式塔。在塔盘中，液体水平地来回流动，而蒸气向上冒泡穿过孔和塔盘。因此，增加了液相和蒸气相之间的接触面积。在另一实施方式中，或另外，汽提部可以为填充塔，优选有序填充塔。本发明使用的汽提部不限于这些特定实施方式，并且可使用本领域中已知的在其中将水溶液从挥发性成分中汽提的任意设计。

[0047] 在汽提部中，除去比水更易挥发的，来自氰基吡啶水溶液的成分。这些是与其在气相中的分压相比在水溶液中具有更高分压的成分。具体地，在汽提部中除去氨。这是有利

的,因为氨引起氰基吡啶水解。另外,除去气态成分,例如 N_2 、二氧化碳、氰化氢、氧气和芳族成分,例如吡啶和甲基吡啶。

[0048] 在本发明的优选实施方式中,汽提气是水蒸汽。用水蒸汽将水溶液汽提是有利的,因为没有其它气态组分被引入到所述过程中并溶解于水溶液中。可将水蒸汽冷凝并变成水溶液的部分。可通过已知方法产生水蒸汽。在本发明的优选实施方式中,从锅炉中获得水蒸汽。

[0049] 在本发明的优选实施方式中,取决于压强,汽提部中的温度在 90 和 115℃之间,优选在 100 和 110℃之间。将与其在气相中的分压相比在液相中具有更高分压的成分从水溶液中汽提。在优选的实施方式中,将塔中的压强维持在等于或稍微高于或稍微低于大气压。例如,压强可以在 500 和 2000 毫巴之间,或在 700 和 1700 毫巴之间,或在 900 和 1200 毫巴之间。

[0050] 在塔底部收集水溶液。在本发明的优选实施方式中,在洗脱期间和 / 或之后,通过冷却器将水溶液冷却至 50℃以下,优选 40℃以下的温度。冷却水溶液对抑制氰基吡啶的水解是必要的。

[0051] 因为氰基吡啶可在高温下经历水解,在升温下应使氰基吡啶在塔中保留的时间减少到最小。当水溶液通过汽提部后进入塔底时,应该将该溶液从塔中尽快洗脱。当使用具有如上所述的吸收部和汽提部的塔时,可在相对短的时间内将氰基吡啶从气态反应产物中萃取。例如,可将反应产物供入塔中和洗脱氰基吡啶之间所花费的平均时间调节至小于 1 小时。尽管在塔中使用升高的温度,但氰基吡啶由于水解的损失较低,例如约小于 2wt%。优选地,基于供入塔中的全部氰基吡啶,氰基吡啶的总收率为 98%以上。

[0052] 在本发明的优选实施方式中,步骤 (e) 中洗脱的水溶液包含大于 15wt%,或优选大于 25wt%或大于 30wt%的氰基吡啶。在步骤 (e) 中洗脱的水溶液可包含 15 至 45wt%,或 25 至 40wt%的氰基吡啶。随后,可通过已知方法将氰基吡啶从水中分离。在优选的实施方式中,例如用甲苯萃取氰基吡啶。

[0053] 在本发明的优选实施方式中,在反应器中进行烷基吡啶的氧化氨解。该反应包含在氨和氧气的存在下使烷基吡啶与催化剂接触的步骤。所述方法因此为氧化氨解(氨氧化)。通常,通过空气对所述过程提供氧气。从氨氧化反应中获得的气态产物包含氮气(作为主要成分)、二氧化碳、水蒸汽、氨、氧气和产物氰基吡啶。另外,存在未反应的烷基吡啶和作为副产物的吡啶及其衍生物。在催化剂存在下通过氧化氨解由烷基吡啶生产氰基吡啶的方法在本领域中已知。这种方法例如公开在 WO 03/022819、WO2005/016505、WO2004/071657 或 EP 0726092A1 中。将在此公开的由氨基吡啶生产氰基吡啶的方法通过引用并入。

[0054] 在氨氧化反应后,气相具有高温,通常约 300 至 450℃。在本发明的实施方式中,在步骤 (b) 中将从反应器中获得的气相在将其供入塔之前预冷。例如,可将气相冷却至大约 150 和 200℃之间的温度。可将预冷期间获得的能量在整个过程中再使用。在本发明的优选实施方式中,在催化剂床中和 / 或在 250 至 450℃,优选 300 至 390℃范围内的温度下提供催化剂。在本发明的优选实施方式中,在气相中使烷基吡啶与催化剂接触。在本发明的优选实施方式中,烷基吡啶为 3- 甲基吡啶并且因此氰基吡啶为 3- 氰基吡啶。在本发明的其它实施方式中,烷基吡啶为 1- 甲基吡啶且氰基吡啶为 1- 氰基吡啶,或烷基吡啶为 2- 甲基吡啶且氰基吡啶为 2- 氰基吡啶。也可使用烷基吡啶的混合物作为开始成分。另外,可使

用具有两个或两个以上烷基的烷基吡啶,例如二甲基吡啶。

[0055] 在本发明方法的步骤 (C) 中,将通过塔的气相转移到冷凝器中。获得含水冷凝物。另外,收集具有低蒸发点的有机成分。优选地,如果存在,在该步骤中将残余的氰基吡啶冷凝。优选将冷凝器的温度保持在 20–50℃,更优选 30–40℃。

[0056] 在本发明的优选实施方式中,不丢弃步骤 (C) 中获得的冷凝物。可将其供入塔中,优选供入塔的吸收部中,或可用于洗涤热交换器。当将含水冷凝物再次供入塔中时,可进行整个过程而不丢弃水溶液。

[0057] 在本发明的优选实施方式中,在步骤 (D) 中将通过至少一个热交换器的至少部分气相供入反应器中。当将气相再次供入反应器时,可显著减少废气的总量。然而,因为反应期间反应气体消耗氧气,应该用新鲜空气代替部分气相,由此将氧气水平调节至必要的水平。发现这可通过用新鲜空气代替大约 20% 的气相来实现。在优选的实施方式中,在将气相再次供入反应器前,用空气代替大约 5 至 40vol% 或 10 至 30vol% 来自热交换器的气相。

[0058] 在本发明的优选实施方式中,通过压缩机或通风机调节过程中的压强。例如可在热交换器之后的管中存在压缩机。

[0059] 在本发明的优选实施方式中,所述过程为闭合过程,其中在步骤 (e) 中使未从塔中洗脱的水相回流,和 / 或其中使至少部分气相回流,优选使大于 50vol% 的气相回流。根据本发明,“闭合过程”是指除非在指示的位置处基本上没有气体或液体回收或加入。在闭合过程中,将在步骤 (e) 中洗脱的水返回原处。优选将水在塔顶处加入吸收部,但水也可在其它位置加入。具体地,没有废液或仅有少量废液丢弃。优选地,水溶液循环并在塔底获得含水产物。可通过阀来控制气压。

[0060] 本发明的方法是用于生产氰基吡啶的方法。这是指生产至少一种氰基吡啶。所述方法也是用于生产氰基吡啶的水溶液的方法,用于分离氰基吡啶的方法和用于提纯氰基吡啶的方法。

[0061] 本发明的另一主题是一种用于生产氰基吡啶的装置,包含

[0062] (i) 用于生产包含氰基吡啶的气态反应产物的反应器,

[0063] (ii) 用于用水使气态反应产物淬灭,使得至少部分氰基吡啶消耗获得气相的塔,

[0064] (iii) 用于由至少部分水消耗来自塔中的气相的冷凝器,在该冷凝器中获得冷凝物,和

[0065] (iv) 至少一个热交换器,从冷凝器中获得的气相通过该热交换器。

[0066] 在本发明的优选实施方式中,所述塔包含

[0067] 吸收部和汽提部,所述吸收部位于汽提部上,使得通过吸收部的液体进入汽提部,

[0068] 用于将包含氰基吡啶的气态反应产物供入塔中的工具,

[0069] 所述吸收部适用于使气相与水溶液接触,使得至少部分氰基吡啶溶于水溶液中,

[0070] 所述汽提部适用于用汽提气将从吸收部获得的水溶液汽提,和

[0071] 用于在塔底洗脱水溶液的工具。

[0072] 本发明的装置可适用并适应于实施本发明的方法。因此,涉及本发明方法的上述具体实施方式可适用于本发明的装置。本发明的另一主题是本发明装置在本发明方法中的用途。

[0073] 在本发明的优选实施方式中,所述塔进一步包含在塔顶用于转移气相的工具,所

述气相通过吸收部到在其中获得含水冷凝物的冷凝器中。

[0074] 在本发明的优选实施方式中,所述冷凝器包含用于将含水冷凝物从冷凝器供入塔中,优选吸收部中的工具,和/或用于将通过至少一个热交换器的气相转移到反应器中的工具。

[0075] 在本发明的优选实施方式中,所述装置进一步包含用于对气体部提供水蒸汽的锅炉和/或在洗脱(e)后用于冷却水溶液的冷却器。在本发明的优选实施方式中,所述装置进一步包含氰基吡啶。当所述装置在使用中时,其包含在塔中的包含氰基吡啶的气态反应产物和在塔中的包含氰基吡啶的水溶液。

[0076] 所述装置包含用于运输气体和液体的具有各自的进口和出口的工具,例如管。所述管、进口和出口可包含用于调节和控制流量的控制工具,例如阀和泵。气流可通过压缩机和通风机来调节。

[0077] 本发明的方法和装置解决上述问题。本发明提供一种用于获得高纯度氰基吡啶水溶液的简单且有效的方法和装置。可用水或在所述过程中获得的水溶液进行淬灭。使用用于淬灭的有机溶剂是不必要的。通过本发明的方法和装置,克服了整个装置中不期望的副产物沉淀的问题。根据本发明,沉淀在至少一个热交换器中聚集。可以通过用水洗涤简单地将其除去。在使用平行的至少两个热交换器时,可除去沉淀而不中断整个过程。通过在热交换器中聚集沉淀,所述装置的其它组件或部分保持没有或基本没有这种沉淀。本发明的方法能在保持氰基吡啶的水解在低水平,例如 2wt% 以下或 1wt% 以下,的同时,将氰基吡啶提纯。因此整个过程可以高效率并连续地进行。

[0078] 图1示出本发明的优选装置。调节整个过程用于在气相循环并在冷凝器(7)中收集溶剂的同时,有效除去来自塔(2)的氰基吡啶水溶液。在图1中,示例性塔(2)包含吸收部(3)和汽提部(4)。包含两个热交换器用于收集固体沉淀。所示装置仅是示例性的,并且冷凝器和一个或多个热交换器的创造性组合可适用于通过用水淬灭而从气相中提纯氰基吡啶的任意过程。

[0079] 图1中所示的装置包含反应器(1),在该反应器(1)中获得包含氰基吡啶的气态产物并经过连接件(10)导入到塔(2)中。可选地,将气态产物在冷却器(26)中冷却。大约在中间并在上面吸收部(3)和下面汽提部(4)之间将气态产物引入到塔(2)中。在塔的底部,具有锅炉(5),其在接近塔的底部引入热蒸汽。在塔的底部,具有用于洗脱包含氰基吡啶的水溶液的出口和连接件(11)。所述溶液可通过冷凝器(6)并且可分离经由连接件(14)用于进一步应用。在塔(2)的顶部,具有用于排出通过吸收部(3)的消耗氰基吡啶的气相的出口和连接件(15)。

[0080] 气相经由连接件(15)传到冷凝器(7)。调节所述冷凝器(7)用于冷凝非挥发性成分,即水和氰基吡啶。将来自冷凝器(7)的冷凝水相通过连接件(16)再次转移到塔(2)顶部。如果必要,用泵支持连接件(16)。将含水冷凝物再次引入塔(2)的顶部或接近塔顶部,使得水相在吸收部中作为吸收液起作用。与氰基吡啶溶液一起洗脱的水量用新鲜水代替。其可在所述过程的任意处,例如通过连接件(21)加入。

[0081] 将通过冷凝器(7)的气相通过连接件(23a、23b)转移到至少一个热交换器(9)中。在图1中,存在平行布置的两个热交换器(9a)和(9b)。根据热交换器是否在洗涤或操作模式中,使气流直接通过两个热交换器的一个或两个。借助于开关(24a、24b),使其从操

作模式变成洗涤模式。作为洗涤液,可使用经过连接件(22a、22b)供入热交换器的冷凝物。在通过连接件(16)转移入塔(2)前,洗涤溶液可通过气体连接件(23a、23b)直接回流入冷凝器中,并与冷凝器的冷凝物结合。

[0082] 通过连接件(17、20、25a、25b)可将通过热交换器(9)的气相再次转移入反应器(1)中。部分废气可通过连接件(18)丢弃并且通过连接件(19)由新鲜空气代替。

[0083] 运行实施例

[0084] 本发明的方法在具有图1中所示组件的工业装置中进行。在反应器中,在氨氧化反应中由甲基吡啶制备氰基吡啶。对于每个部分,装置中的成分、温度、质量(mass)流量和压强如表1中所示来调节。通过开关(24)将热交换器从操作模式转换到洗涤模式。在其它热交换器洗涤期间调节通过不洗涤的热交换器的质量流量,使得整体连续的质量流量保持。如图1所示并如上述相应说明书中所解释,表格的首行表示每个连接件的号。例如,流体No. 14是终产物流体。所述实施例表示本发明能以有效连续的过程生产高纯度的氰基吡啶。

[0085]

表 1: 运行实施例的产物流体和条件

流体号	10	11	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22a,22b	23a,23b	25a,25b
质量流量	kg/h	4.229	1.010	3.219	22.506	6.095	18.110	2.935	3.338	18.513	1.699	500 ^{**}	18.112	18.112
温度	°C	104	104	40	70	35	35	86	20	160	20	35	35	125
压强	巴	1.14	1.15	1.15	1.11		1.10	1.00		1.70			1.10	1.05
组分:														
氧气	kg/h	400	-	-	400	-	400	65	678	1.014			401	401
氨	kg/h	92	痕量	痕量	295	203	92	15	-	77			92	92
水	kg/h	1.170	3.192	940	2.252	4.410	5.492	100	107	625	1.699		618	618
甲基吡啶	kg/h	19	痕量	痕量	64	44	19	3	-	16			19	19
氰基吡啶	kg/h	968	1.024	70	954	55	2	痕量	-	1			1	1
氮气	kg/h	15.750	-	-	15.750	-	15.750	2.553	2.552	15.750			15.751	15.751
二氧化碳	kg/h	1.096	痕量	痕量	1.375	279	1.096	178	-	918				
氰化氢	kg/h	135	痕量	痕量	149	15	134	22	-	112			1.096	1.096
吡啶	kg/h	痕量	痕量	痕量	痕量	痕量	痕量	痕量	-	痕量			痕量	痕量
烟酸	kg/h	痕量	7	-	7	3	-	-	-	-			-	-
烟酰胺	kg/h	痕量	7	-	7	3	-	-	-	-			-	-

^{**} kg/洗涤循环, 冷凝器(7)的冷凝物

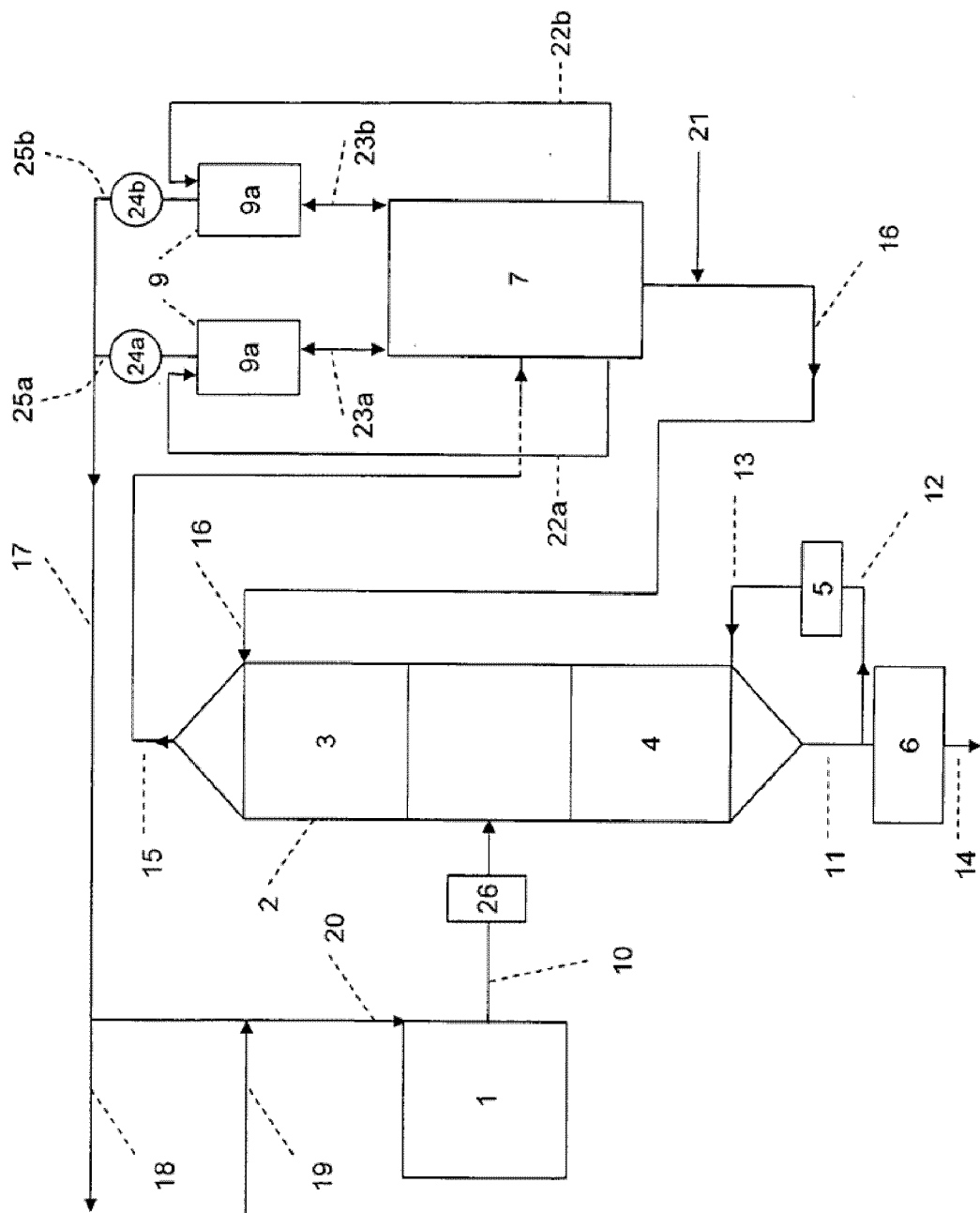


图 1