

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C209/26

C07C211/06

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95102074.9

[45]授权公告日 2000 年 7 月 12 日

[11]授权公告号 CN 1054366C

[22]申请日 1995.3.6 [24]颁证日 2000.6.24

[21]申请号 95102074.9

[73]专利权人 化学工业部北京化工研究院

地址 100013 北京市和平街北口

[72]发明人 白庚辛 安 静 许锡恩

黄凤兴 刘小红 马小荣

[56]参考文献

CS185962B 1978.10.31

CS201060B 1980.10.31

GB1218454A 1971. 1. 6

US3850760A 1974.11.26

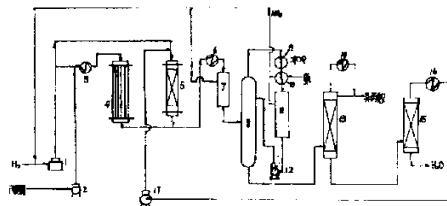
审查员 王 静

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 异丙胺的生产方法

[57]摘要

一种改进的异丙胺生产方法,该方法是在 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂存在下,将丙酮、 H_2 、 NH_3 按一定比例混合预热到反应温度后,加入分段控温的主反应器,使在同一反应器中先进行气—固相反应,后进行气—液—固三相反应,提高了丙酮的转化率和异丙胺的选择性及收率。分离出异丙胺后的少量含二异丙胺,异丙醇和水的共沸物作为副反应器的原料,经氢氨化反应,得到与主反应器组成相同的产物。本方法不需设冷冻系统作为冷源,用补加液氨并使其汽化的方式来提供冷源,因而降低能耗。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种制备异丙胺的方法，该方法包括如下步骤：

(1) 将丙酮经泵[2]泵入，与来自压缩机[1]出口的 H_2 和 NH_3 一起在加热器[3]中加热，使其达到反应温度；其中所述的丙酮液空速为 0.4—1.6 升/升催化剂/时；

(2) 将汽化的丙酮， H_2 和 NH_3 按液态丙酮： $H_2:NH_3=1:2-5:2-5$ 的摩尔比，加入装有 Ni/Al_2O_3 催化剂的处于分两段控制的主反应器[4]，进行氢氨化反应；其中上段温度为 90—150℃，下段温度为 50—90℃；主反应器的压力为 0.8—1.2MPa；

(3) 主反应器的反应产物通过冷凝器[6]冷却，经分离器[7]得到以异丙胺为主要组份的液相和以氢和氨为主要组份的气相；

(4) 上述液相导入脱氨塔[8]得到了脱除氨的富含异丙胺的液相，塔顶分出的气相氨经水冷凝器[9]、氨冷凝器[10]，部分冷凝，经汽液分离器[11]分离，液体氨经泵[12]回流入脱氨塔[8]，未冷凝气相氨和氨冷凝器[10]蒸发的气相氨一起返回压缩机；

(5) 脱氨的富含异丙胺的液相，导入蒸馏塔[13]在此进行蒸馏，经冷凝器[14]，塔顶馏出物即为产品异丙胺；

(6) 蒸馏塔[13]的釜液导入汽提塔[15]，该塔的塔顶馏出物经冷凝器[16]得到二异丙胺、异丙醇和水的共沸物；

(7) 将上述共沸物作为副反应器[5]的原料，加入副反应器中，进行氢氨化反应，得到与主反应器相同的反应产物；

所述的反应器为固定床反应器。

2. 按权利要求 1 的方法，其特征是：以摩尔比计，主反应器中液态丙酮： $H_2:NH_3=1:3:3$ 。

3. 按权利要求 1 的方法，其特征是：副反应器中氢氨化的反应温度为 140—150℃。



4. 按权利要求 1 的方法，其特征是：冷凝器[6]、[9]、[14]、[16]的冷却剂为水，冷凝器[10]的冷凝剂为补加的原料液氨。

5. 按权利要求 4 的方法，冷凝器中含氢和氨的气相返回到原料气中。

6. 按权利要求 4 的方法，其特征是，补加的原料液氨可作脱氨塔的冷源，且氨气返回原料气中。

7. 按权利要求 1 的方法，其特征是反应器为列管式固定床反应器。

异丙胺的生产方法

本发明涉及的是异丙胺的制备方法，更具体地说，本发明涉及的是以丙酮为原料，在催化剂存在下，通过气相氢氨化反应，制备异丙氨的方法。

众所周知，异丙氨是生产多种农药例如：阿特拉津、甲基异柳磷和噻嗪酮等的重要原料；也可用于生产洗涤剂例如：十二烷基苯磺酸异丙胺盐等；在橡胶工业和医药工业中也广泛应用。

对于这样一种重要的化工原料的制备方法，长期以来，人们进行大量的研究，提出各种各样的制备方法。其中主要有：（1）异丙醇气相胺化法，该方法以异丙醇为原料，临氢及 Cu、Ni 或 Co 催化剂存在下，异丙醇和氨反应生成异丙胺，如美国专利 2349461 号、2636902 号所描述的，其反应条件是：180—250℃ 的温度、1.0—2.5Mpa 的压力和催化剂的负荷为 0.2 升异丙醇/升催化剂/时。（2）丙酮氢氨化法，该方法是以丙酮为原料，在氢和氨大大过量时，采用 Ni/Al₂O₃ 催化剂，使丙酮进行氢氨化反应，生成异丙胺。如捷克专利 131353 号描述了一种异丙胺的生产方法，该方法是以丙酮为原料，采用 5×5mm 的 Ni/Al₂O₃ 催化剂，于固定床反应器中进行丙酮的氢氨化反应。上述文献中的方法，都不可能使原料 100% 的转化，残留的原料，副反应产物如二异丙胺、异丙醇以及水，形成一复杂的体系，不但使产品异丙胺的纯度和收率降低，而且由于采用共沸蒸馏、萃取蒸馏等特殊的分离手段，使过程复杂，能耗加大，含有机物的废水排放困难。

因此，本发明人针对现有技术中存在的缺点，进行了大量的研究工作，完成本发明。



本发明的目的是提供一种改进的制备异丙胺的方法。本发明的方法能以高的异丙胺选择性和收率，简化的生产流程，低的能耗和废水中的有机物含量低于排放标准的方式进行。

本发明的方法是这样进行的，即：（1）将丙酮泵入，与来自压缩机出口的 H_2 和 NH_3 一起在加热器 3 中加热，使其达到反应温度；

（2）将气化的丙酮、 H_2 和 NH_3 按略大于化学当量的比率，加入装有 Ni/Al_2O_3 催化剂的处于分段控制的主反应器 4，进行氢氨化反应；

（3）将主反应器的反应产物导入冷凝器 6，经气液分离器 7 得到以异丙胺为主要组分的液相和以氢和氮为主要组分的气相；（4）将上述液相导入脱氨塔 8，得到脱除 NH_3 的富含异丙胺的液相，塔顶分离出的气相氨经水冷、氨冷，部分冷凝，经气液分离器 11 分离，液体氨经泵 12 回流入塔 8，未冷凝气相氨和氨冷凝器 10 蒸发的气相氨一起返回压缩机。（5）经脱氨的富含异丙胺的液相导入蒸馏塔 13，在此进行蒸馏，从该塔顶得到塔顶馏出物即为产品异丙胺；（6）蒸馏塔 13 的釜液加入汽提塔 15，由该塔的塔顶馏出物经冷凝得到由二异丙胺，异丙醇和水组成的共沸物；（7）将上述共沸物与 H_2 、 NH_3 混合气一起进入副反应器 5 进行氢氨化反应，得到与主反应器相同的产物。

本发明方法中使用的催化剂与捷克专利 131353 号中描述的催化剂相同，该文献中有关催化剂的描述部分引入本文中作为参考。

本发明方法进行的条件是：丙酮：氨：氢=1：（2—5）：（2—5），优选比例为 1：3：3，反应温度为 50—150℃，优选为 100—120℃，压力为 0.4—1.2Mpa，优选为 0.8—1.2Mpa，丙酮液空速为 0.4—0.6 升/升催化剂/时。

本发明方法使用的反应器为固定床反应器，优选列管式固定床反应器，反应温度分段控制，在床层高度约 1/2 处，反应温度为

90—150℃，在该温度下进行气—固相反应；其余 1/2 处的反应温度为 50—90℃，使反应逐渐转化为气—液—固三相反应。因此，在同一反应器内实现了两种类型的反应，有利于提高产品的纯度和收率，使丙酮的转化率接近 100%。副反应生成的二异丙胺、异丙醇及在催化剂寿命的尾期末转化的少量丙酮分离出，在与主反应器相同的气体组成条件下，采用装有相同催化剂的绝热反应器，在液空速为 0.4—1.6 升/升催化剂/时、压力为 0.4—1.2MPa，温度为 140—150℃下，100%的丙酮、二异丙胺、异丙醇的各 70%转化为异丙胺。因此采用约 1 倍的二异丙胺、异丙醇的循环量，使用主、副两个反应器可完全生产异丙胺，残留的二异丙胺、丙酮（微量）、异丙醇分离。因此，可使异丙胺的丙酮单耗接近理论当量（1 吨异丙胺/1 吨丙酮）。废水中有机物含量低于排放标准。

本发明方法中氢和氨的分离采用水冷，无需采用低温冷源的冷冻系统，即：反应产物的混合物在 0.8—0.1Mpa 压力、30—35℃温度下冷却，使异丙胺及进料量 1/3 的氨冷凝成液体，几乎约进料量 1/3 的氢和约 1/3 的氨呈气相分离出，并经压缩机升压后循环回反应系统。

本发明方法中的脱氨步骤是采用有 25 块理论板的蒸馏塔，其条件是：回流比 1，塔顶温度约 15—20℃，釜温为约 160—170℃，塔压为 0.8—0.9MPa 由塔顶分离出氨，塔顶温度是借补加等当量的氨（约加料量的 1/3）蒸发制冷，分离出的氨气和氢气一起返回压缩机，经升压后循环使用，而无须外设冷冻系统。

下面，通过附图 1（异丙胺生产工艺流程图）来进一步描述本发明。

氢气与循环气体经压缩机 1 压缩后，与来自泵 2 的丙酮一起在蒸发加热器 3 中加热，丙酮汽化并与 H_2 和 NH_3 一起预热至反应温度，



然后进入装有 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的主反应器 4，经氢氨化反应后，反应生成物（包括未反应的原料和反应产物）与来自副反应器 5 的反应产物一起进入水冷凝器 6，异丙胺、二异丙胺、丙酮、异丙醇、等冷凝下来，经气液分离器 7 分离后，气相氨和氢返回压缩机 1，液相进入脱氨塔 8，在塔顶分出剩余的气相氨，经水冷凝器 9，再经氨冷凝器 10，部分冷凝，经气液分离器 11 分离，液体氨经泵 12 回流入塔 8，未冷凝气相氨和氨冷凝器 10 蒸发的气相氨一起返回压缩机 1，氨冷凝器的冷凝剂系补加的原料液氨。脱氨塔 8 的液相导入蒸馏塔 13，塔顶馏出物经冷凝器 14 冷却，得到产品异丙氨，釜液导入气提塔 15，塔顶馏出物经冷凝器 16 冷却，得到二异丙胺、异丙醇和水的共沸物，它们经泵 17 作为副反应器 5 的原料，由塔釜排出反应生成的水，副反应器气相的氢—氨气体组成与主反应器的相同。

下面用一些实例来进一步描述本发明，但本发明不受此限制。其中所使用的百分数均为重量百分数，除非另有说明。本发明的一些新特征将在权利要求书中提出，本领域的技术人员所做的一些修改或改进，只要不离开本发明的精神，均在本发明的范围内。

例 1

将含 Ni 为 16% 的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂装入 $\Phi 32 \times 3.5 \times 600\text{mm}$ 的反应器，反应器中间设 $\Phi 8\text{mm}$ 的温度计套管，床层高为 212mm，反应压力为 0.04MPa，反应温度为 105°C ，丙酮： NH_3 ： $\text{H}_2=1:3:3$ (mol)，丙酮液空速为 0.3 升丙酮/升催化剂/时，反应结果：丙酮的转化率为 99%，异丙胺选择性为 90%，二异丙胺及异丙胺约为 5%。

例 2

催化剂和反应器及原料配比同例 1，反应条件为：反应温度为 110°C ，反应压力为 0.8MPa，丙酮液空速为 0.6 升丙酮/升催化剂/



时，床层温度每隔 50mm，下降 10—15℃，物料及催化剂床层的出口温度为 50℃，反应结果：丙酮的转化率为约 100%，异丙胺的选择性为 94%，二异丙胺选择性为 2.4%，异丙醇选择性为 3.6%，

例 3

采用与例 1 相同的催化剂、反应器和原料配比，反应条件：反应温度为 120℃，反应器床层温度每间隔 50mm 下降 15—20℃，物料出催化剂床层的温度为 50℃，反应压力为 0.8MPa，丙酮液空速 1.2 升丙酮/升催化剂/时。反应结果：丙酮的转化率约为 100%，异丙胺的选择性在 92%以上，二异丙胺的选择性 4.3%，异丙醇的选择性为 3.3%。

例 4

采用与例 1 相同的催化剂和反应器，原料组成为：丙酮 5.06%，异丙胺 10.22%，二异丙胺 11.34%，异丙醇 39.73%和水 28.65%。反应条件：反应温度为 150℃，反应压力为 0.8MPa，液空速为 0.6 升液体/升催化剂/时，液体：氢：氨=1：3：3 (mol)。反应结果为：丙酮约 100%转化为异丙胺，二异丙氨约 70%转化为异丙胺，异丙醇约 70%以上转化为异丙胺。

例 5

在例 1—4 的反应条件下，反应产物在 0.8MPa 压力下，经水冷却至室温 (25—30℃)，反应产物部分被冷凝，气相含异丙胺 0.5—1.0% (体积)，其余的胺 1/2 在气相，另 1/2 在液相。

例 6

经水冷却的反应产物的液相进行脱氨蒸馏，其蒸馏条件是：压力为 0.8MPa (塔顶)，顶温 18℃，釜温 166℃ (釜压为 0.84MPa)，25 块理论塔板，回流比为 1，脱氨结果如下：



组成:	H ₂	NH ₃	异丙胺	丙酮	二异丙胺	异丙酮	水
进料 (%)	微	19.5	54.0	0.2	2.8	4.5	18.9 (wt%)
塔顶 (气相)	微	99.8%	<0.1%	(体积)			
回流 (%)		86	<14	微	微	微	微
塔釜 (%)		0.1	67	0.3	3.4	5.5	23.7

例 7

采用例 1 的反应器及催化剂，反应条件为：温度 55℃、压力 0.8MPa，液空速 0.8l/lcat/h，丙酮：氢：氨=1：3：3，床层温度每间隔 50ml 下降为 5℃，物料出口温度 40℃。反应结果为：丙酮转化率 85%，异丙胺选择性>90%。

说明书附图

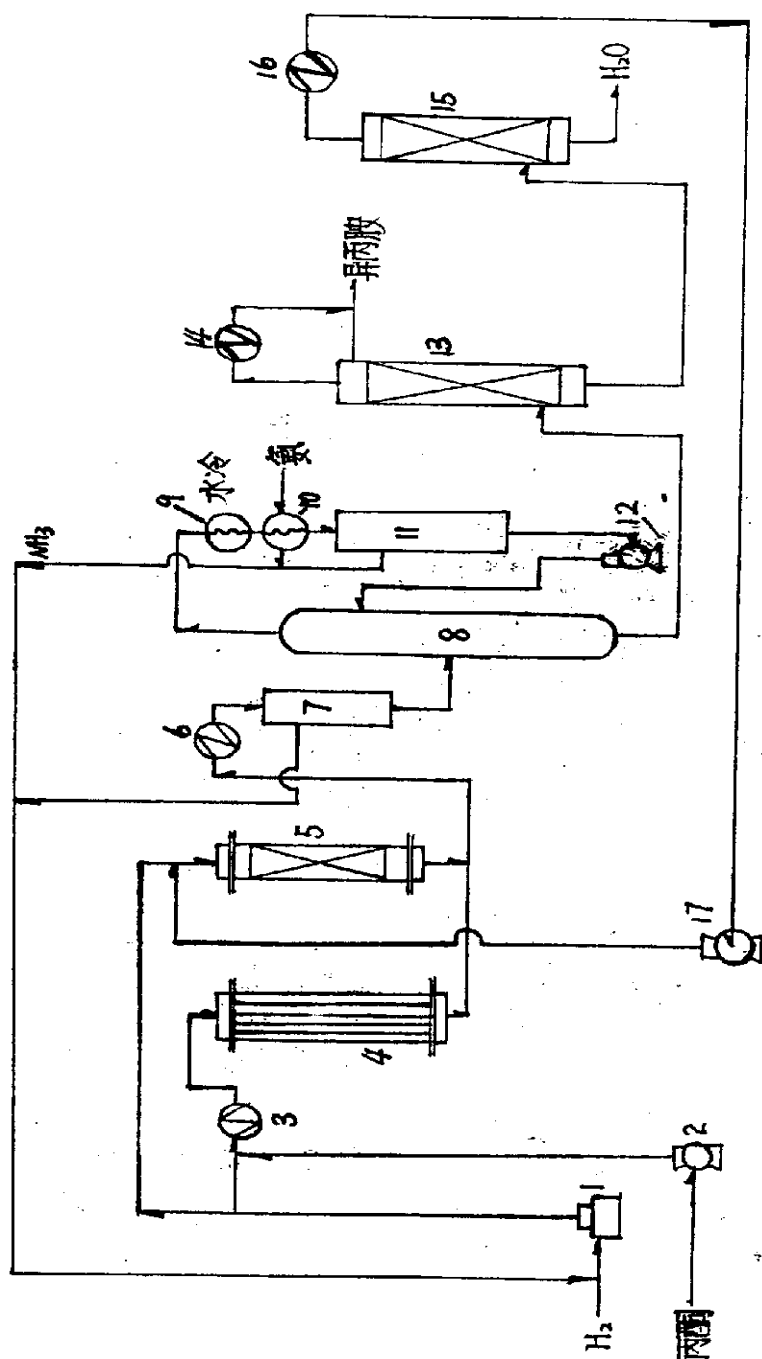


图 1