

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D223/10

C07D201/16



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02820822.6

[43] 公开日 2005 年 1 月 26 日

[11] 公开号 CN 1571772A

[22] 申请日 2002.8.23 [21] 申请号 02820822.6

[30] 优先权

[32] 2001. 8.27 [33] EP [31] 01203217.3

[32] 2001. 8.27 [33] EP [31] 01203215.7

[32] 2001. 8.27 [33] EP [31] 01203214.0

[86] 国际申请 PCT/NL2002/000558 2002.8.23

[87] 国际公布 WO2003/018562 英 2003.3.6

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.20

[71] 申请人 DSM IP 财产有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72] 发明人 L·A·格鲁特泽维特

J·J·G·宾德尔斯

R·D·乔斯坦

J·A·W·莱门斯 E·莫斯特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 减压蒸馏碱性己内酰胺产物的方法

[57] 摘要

本发明涉及减压蒸馏碱性己内酰胺产物的方法, 所述碱性己内酰胺产物包括(i)己内酰胺, (ii)有机杂质, 和(iii)选自碱金属氢氧化物和氨基己酸碱金属盐中的一种或多种碱, 特征在于碱性己内酰胺产物的碱度低于 5meq./kg 的己内酰胺。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 减压蒸馏碱性己内酰胺产物的方法, 所述碱性己内酰胺产物包括(i) 己内酰胺, (ii) 有机杂质, 和(iii)选自碱金属氢氧化物和氨基己酸碱金属盐中的一种或多种碱, 特征在于碱性己内酰胺产物的碱度低于 5meq./kg 的己内酰胺。
5
2. 根据权利要求 1 的方法, 其中碱性己内酰胺产物的碱度为 0.10 - 3meq./kg 的己内酰胺。
3. 根据权利要求 2 的方法, 其中碱性己内酰胺产物的碱度为 0.15 - 2 meq./kg 的己内酰胺。
- 10 4. 根据权利要求 1 - 3 中的任一项的方法, 其中所述一种或多种碱选自氢氧化钠, 氨基己酸钠, 氢氧化钾, 氨基己酸钾。
5. 根据权利要求 1 - 3 中的任一项的方法, 其中所述一种或多种碱的至少 75mol%是氨基己酸碱金属盐。
6. 根据权利要求 1 - 5 中的任一项的方法, 其中所述碱性己内酰胺产物包括至少 95wt%的己内酰胺。
15
7. 根据权利要求 1 - 6 中的任一项的方法用于提纯己内酰胺产物, 所述己内酰胺产物包括(i) 己内酰胺和(ii) 杂质, 其中所述方法包括将选自碱金属氢氧化物和氨基己酸碱金属盐中的一种或多种碱以获得碱性己内酰胺产物的量加入到所述己内酰胺产物中。
- 20 8. 根据权利要求 7 的方法, 其中己内酰胺产物具有 0 - 5meq./kg 的己内酰胺的酸度, 或是中性的, 或具有 0 - 5meq./kg 的己内酰胺的碱度。
9. 根据权利要求 7 或权利要求 8 的方法, 其中该方法包括将所述一种或多种碱以少于 10mmol/kg 己内酰胺的量加入到所述己内酰胺产物。
25
10. 根据权利要求 9 的方法, 其中该方法包括向所述己内酰胺产物添加 0.10 - 5mmol 的所述一种或多种碱/kg 的己内酰胺。
11. 根据权利要求 10 的方法, 其中该方法包括向所述己内酰胺产物添加 0.15 - 3mmol 的所述一种或多种碱/kg 的己内酰胺。
- 30 12. 根据权利要求 7 - 11 中的任一项的方法, 其中己内酰胺产物包括至少 15wt%的己内酰胺。
13. 根据权利要求 12 的方法, 其中己内酰胺产物包括水以及在

己内酰胺产物中的水和己内酰胺的总量为至少 95wt%。

14. 根据权利要求 7-13 中的任一项的方法，其中该方法包括将碱金属氢氧化物加入到所述己内酰胺产物中，获得了碱性产物，再于所述蒸馏之前将该碱性产物中的所述碱金属氢氧化物的至少一部分转化以形成氨基己酸碱金属盐。

15. 根据权利要求 1-14 中的任一项的方法，其中己内酰胺通过贝克曼重排来获得。

16. 根据权利要求 1-15 中的任一项的方法，其中该方法包括在 100-200℃ 的温度下蒸馏该碱性己内酰胺产物。

17. 根据权利要求 1-16 中的任一项的方法，其中该方法包括在低于 10kPa 的压力下蒸馏该碱性己内酰胺产物。

18. 根据权利要求 1-17 中的任一项的方法，其中所述蒸馏包括从该碱性己内酰胺产物中分离出低沸点杂质和/或从该碱性己内酰胺产物中分离出高沸点杂质。

19. 根据权利要求 18 的方法，其中所述蒸馏包括在第一步中从该碱性己内酰胺产物中分离出作为塔顶产物的低沸点杂质，同时留下了作为塔底产物的含有高沸点杂质的碱性己内酰胺产物，以及在第二步中，从塔底产物中分离出高沸点杂质，再回收作为塔顶产物的己内酰胺。

20. 根据权利要求 1-19 中的任一项的方法，其中该方法是连续方法。

减压蒸馏碱性己内酰胺产物的方法

本发明涉及提纯己内酰胺的方法，该方法包括减压蒸馏碱性己内
5 酰胺产物。

己内酰胺的生产一般包括制备己内酰胺产物，例如通过贝克曼重排，随后提纯己内酰胺产物，从而获得可聚合级己内酰胺产物。提纯可以包括在碱，例如碱金属氢氧化物或氨基己酸碱金属盐的存在下在减压下蒸馏己内酰胺产物。对于碱的添加量提及了大的范围。DD-A-
10 202870 描述了其中在将 0.05 - 1.0% 的己酸碱金属盐加入到所要提纯的己内酰胺产物之后通过减压蒸馏来提纯己内酰胺产物的方法。US-A-3,839,324 描述了其中己内酰胺进行真空碱蒸馏的方法，其中氢氧化钠以 0.05 - 0.5wt% 存在。US-A-5,496,941 描述了其中己内酰胺在碱的存在下蒸馏的方法，碱的添加量通常选择为基于己内酰胺的 0.05
15 - 0.9mol%。US-A-4,457,807 描述了其中将含有 0.2mg 的固体 NaOH/g 己内酰胺 (5mmol NaOH/kg 己内酰胺) 的未处理己内酰胺供给精馏塔的方法，其中精馏在减压下进行。

现已发现，纯化己内酰胺的质量（例如用 PAN 值来表示）受所要蒸馏的己内酰胺产物的碱度的影响。尤其，当碱性己内酰胺产物的碱度降低到 5meq./kg 己内酰胺以下时，发现 PAN 值降低。当碱度增加到
20 0meq./kg 的己内酰胺以上时，发现发生的不希望有的质量波动降低，例如由己内酰胺在蒸馏过程中的氧化所致。

因而，本发明提供了提纯己内酰胺的方法，该方法包括在减压下蒸馏碱性己内酰胺产物，所述碱性己内酰胺产物包括 (i) 己内酰胺，
25 (ii) 杂质，和 (iii) 选自碱金属氢氧化物和氨基己酸碱金属盐中的一种或多种碱，特征在于碱性己内酰胺产物的碱度低于 5meq. (5 毫当量)/kg 的己内酰胺。

本文所使用的碱度是指通过用 0.01N HCl 溶液滴定（在用 pH=5.7 的水稀释碱性己内酰胺产物，以获得含有 15wt% 的己内酰胺的溶液之后）到 5.7 的 pH 所测定的在 25℃ 的温度下的碱度，其中：
30

$$\text{碱度} = \frac{v \times t}{a \times 0.15} \times 1000$$

5 其中:

v=所添加的 HCl 溶液的 ml 数

t=HCl 溶液的摩尔浓度(=0.01)

a=样品的重量(g)。

10 根据本发明的方法获得了具有高质量,尤其低 PAN 值(根据 ISO DIS 8660-塑料-己内酰胺的高锰酸钾指数的测定-光谱测定法,第一版的修订版(ISO 8660; 1988)来测定)的纯化己内酰胺。而且,获得了低消光值(根据 ISO 7069-工业用己内酰胺-在 290nm 的波长下吸光率的测定方法来测定)。

15 优选的是,碱性己内酰胺产物的碱度低于 4.5meq./kg 的碱性己内酰胺产物,更优选低于 4.0meq./kg,尤其低于 3.0meq./kg,更优选低于 2.0meq./kg。这进一步降低了 PAN 值。

20 优选的是,碱性己内酰胺产物的碱度高于 0.05meq./kg 的碱性己内酰胺产物,更优选高于 0.10meq./kg,尤其高于 0.15meq./kg。将碱度增加到这些值以上改进了稳定性,即对发生不希望有的质量波动的敏感性。

这里所述用于碱度和在碱性己内酰胺产物中的浓度的值是指将要进行蒸馏碱性己内酰胺产物的值。也就是说,当将碱性己内酰胺产物进给蒸馏区,即其中进行蒸馏的区时,所述用于碱度和在碱性己内酰胺产物中的其它浓度的值是指进入蒸馏区的碱性己内酰胺产物的值。

25 碱性己内酰胺产物包括己内酰胺。一般地,碱性己内酰胺产物包括 95-99.9wt%的己内酰胺,尤其至少 97wt%的己内酰胺,更尤其至少 98wt%的己内酰胺(相对于碱性己内酰胺产物的重量)。

杂质可以是任何有机杂质,例如低沸点有机杂质(沸点低于己内酰胺)和/或高沸点有机杂质(沸点高于己内酰胺)。

30 碱性己内酰胺产物可以包括水。优选,碱性己内酰胺产物包括少于 5wt%,更优选少于 3wt%,尤其少于 2wt%,更尤其少于 1wt%的水(相对于碱性己内酰胺产物的重量)。水的量较少具有优点,因为在蒸馏

过程中容易产生和保持减压。

碱性己内酰胺产物包括选自碱金属氢氧化物和氨基己酸碱金属盐中的一种或多种碱。优选，该一种或多种碱选自氢氧化钠，氨基己酸钠，氢氧化钾，和氨基己酸钾，更优先选自氢氧化钠和氨基己酸钠。

- 5 优选，至少 75mol%，更优选至少 85mol%，尤其至少 95mol%，更尤其基本全部的所述一种或多种碱是氨基己酸碱金属盐。增加氨基己酸碱金属盐的相对量具有优点，因为减少了在蒸馏过程中聚合的发生。低聚物和聚合物的形成是不利的，因为它可以导致蒸馏设备的结垢。而且，损失了己内酰胺。以上百分率以所述一种或多种碱的总摩尔量为基准计。

根据本发明的方法优选是用于提纯己内酰胺产物的方法，所述己内酰胺产物包括(i)己内酰胺和(ii)杂质，其中所述方法包括将一种或多种碱加入到所述己内酰胺产物中，以获得碱性己内酰胺产物。优选，碱金属氢氧化物作为碱金属氢氧化物的水溶液添加。

- 15 一般地，己内酰胺产物包括 15-99.9wt%的己内酰胺，尤其至少 50wt%的己内酰胺，更尤其至少 75wt%的己内酰胺。一般地，己内酰胺产物是含有水的含水己内酰胺产物。一般地，在己内酰胺产物中的水和己内酰胺的总量优选是至少 95wt%，尤其至少 97wt%，更尤其至少 98wt%。以上百分率以己内酰胺产物的重量为基准给出。在本发明的一个实施方案中，己内酰胺产物具有 0-5meq./kg 己内酰胺的酸度，或是中性的，或具有 0-5meq./kg 己内酰胺的碱度。在该实施方案中，碱性己内酰胺产物可以通过添加非常少量的所述一种或多种碱来制备。这样获得了具有良好质量（用 PAN 值来表示）和良好稳定性的提纯己内酰胺。这里所使用的酸度是指通过用 0.01N NaOH 溶液滴定（在
- 20 用 pH=5.7 的水稀释碱性己内酰胺产物，获得含有 15wt%己内酰胺的溶液之后）到 5.7 的 pH 所测定的在 25℃的温度下的酸度，其中：

$$\text{酸度} = \frac{v \times t}{a \times 0.15} \times 1000$$

30

其中：

v = 所添加的 NaOH 溶液的 ml 数

t = NaOH 溶液的摩尔浓度 ($= 0.01$)

a = 样品的重量 (g)

优选的是, 己内酰胺产物是中性的, 或具有 $0 - 5\text{meq./kg}$ 的己内
5 酰胺的碱度。在一个实施方案中, 该方法包括添加 $0.05 - 10\text{mmol}$ 的
该一种或多种碱/kg 己内酰胺, 优选 $0.05 - 5.0\text{mmol/kg}$, 更优选 0.10
 $- 4.5\text{mmol/kg}$, 尤其 $0.15 - 3.0\text{mmol/kg}$, 更尤其 $0.20 - 2.0$, 最优选
小于 1.0mmol/kg 己内酰胺。优选, 当己内酰胺产物的酸性弱/碱性强
10 时, 减少碱的添加量。在一个实施方案中, 在添加该一种或多种碱之
后直接获得了碱性己内酰胺产物, 以及该碱性己内酰胺产物可以进行
蒸馏, 在所述蒸馏之前不用其它步骤。在另一个实施方案中, 在添加
之后获得的碱性产物进行一个或多个纯化步骤, 例如进行从碱性产物
中分离水的步骤, 以获得所要蒸馏的碱性己内酰胺产物。

在一个优选的实施方案中, 该方法包括将碱金属氢氧化物加入到
15 己内酰胺产物中, 获得了碱性产物, 以及在蒸馏之前让在该碱性产物
中的至少一部分所述碱金属氢氧化物反应, 以形成碱金属氨基己酸盐。
这具有优点, 无需制备所述碱金属氨基己酸盐的单独设备就能够
形成碱金属氨基己酸盐。在本实施方案中, 碱金属氢氧化物优选加入
到包括至少 3wt\% 水, 更优选至少 5wt\% 的水的己内酰胺产物中 (以己
20 内酰胺产物的总重量为基准)。碱金属氢氧化物可以有利地在水分离
步骤中转化为氨基己酸碱金属盐。

根据本发明的方法可以是间歇方法或连续方法。优选, 该方法是
连续方法。

可以向其中添加所述一种或多种碱的己内酰胺产物可以通过多种
25 方法来获得, 例如通过贝克曼重排。环己酮肟的贝克曼重排可以在硫
酸或发烟硫酸的存在下进行, 获得了贝克曼重排混合物。可以将碱,
优选氨加入到贝克曼重排混合物中, 获得中和的贝克曼重排混合物。
在本发明的一个实施方案中, 己内酰胺产物的制备包括: (a) 通过用
有机溶剂萃取从中和的贝克曼重排混合物中回收包括有机溶剂和己内
30 酰胺的有机产物, (b) 通过用水萃取或通过有机溶剂在水的存在下的
蒸发从所述有机产物中回收含水己内酰胺产物。在从有机产物中回收
之后, 含水己内酰胺产物优选在氢化催化剂的存在下氢化。在含水己

内酰胺产物通过在水的存在下蒸发有机溶剂而从有机产物中回收的情况下，有机产物在所述蒸发之前优选用水或用碱性水溶液洗涤。在含水己内酰胺产物通过用水萃取从有机产物中回收的情况下，含水己内酰胺产物优选在氢化之前用离子交换剂处理。优选，所述一种或多种碱在氢化步骤之后加入到含水己内酰胺产物中。

蒸馏可以在任何适合蒸馏区，例如蒸馏塔中进行。蒸馏在减压下进行。优选，蒸馏在低于 50kPa，更优选低于 20kPa，尤其低于 10kPa 的压力下进行。优选，温度是 100-200℃，更优选 110-180℃。这些温度是指其中进行蒸馏的蒸馏塔底部的温度。一般地，蒸馏包括从碱性己内酰胺产物中分离出低沸点有机杂质（沸点低于己内酰胺）和/或从碱性己内酰胺产物中分离出有机高沸点杂质（沸点高于己内酰胺）。优选，蒸馏包括在第一步中从碱性己内酰胺产物中分离出作为塔顶产物的低沸点杂质，同时留下了作为塔底产物的含有高沸点杂质的碱性己内酰胺产物，以及在第二步中，从塔底产物中分离出高沸点杂质，再回收作为塔顶产物的纯化己内酰胺。

优选，己内酰胺是 ϵ -己内酰胺。

现在参照以下实施例来阐明本发明，然而，本发明不限于这些实施例。

在所有实施例中，所给出的技术参数如下测定：

PAN: ISO DIS 8660-塑料-己内酰胺的高锰酸钾指数的测定-光谱测定法，第一版的修订版 ISO 8660; 1988,

E_{290} : ISO 7059-工业用己内酰胺-在 290nm 波长下的吸光率的测定

挥发性碱 (VB) ISO 8661-工业用己内酰胺-挥发性碱含量的测定 - 蒸馏之后的滴定分析方法

碱度: 用盐酸的 0.01M 水溶液滴定。

实施例 I

在生产纯己内酰胺的连续方法中，通过环己酮肟在发烟硫酸的存在下的贝克曼重排连续生产己内酰胺产物的料流，用氨中和贝克曼重排混合物，通过萃取技术从中和的贝克曼重排混合物中分离出己内酰胺。所述料流进行系列纯化步骤，包括用离子交换剂纯化，氢化和第

一次脱水。所得己内酰胺产物的料流含有大约 85wt%己内酰胺，大约 15wt%水和杂质，并且具有以下技术参数（PAN=2.6， $E_{290}=0.32$ ，VB=0.44meq./kg，碱度=0.02meq./kg）。向该料流连续添加 4.80mmol NaOH/kg 的己内酰胺（作为 15%水溶液添加）。所得碱性己内酰胺产物的料流在系列蒸发器中脱水，在蒸发器内的温度为 80-125℃。在蒸发器中和蒸发器之间的总停留时间是 3 小时。结果，获得了含有大约 0.5wt%水的碱性己内酰胺产物。在所述碱性己内酰胺产物中，所添加碱的至少 90%看来已经起反应，形成了氨基己酸钠。离开系列蒸发器的碱性己内酰胺产物（碱度 4.83meq/kg）按两步在减压下蒸馏。在第一步中，在蒸馏塔内在 175℃的（塔底）温度和 5.2kPa 的压力下分离低沸点杂质和水，停留时间为几分钟。在第二步中，在蒸馏塔内在 133℃的（塔底）温度，1.2kPa 的压力下分离高沸点杂质，停留时间为 1 小时。所得纯化己内酰胺的技术参数在表 1 中给出。

15 实施例 II - VIII

重复实施例 I，不同的是添加不同量的 NaOH，获得了不同碱度值的第一蒸馏步骤的进料（在 175℃下蒸馏）。在蒸馏之后获得的己内酰胺的技术参数在表 1 中给出。

20 表 1

实施例	NaOH 加量	第一次蒸馏(175℃) 步骤的进料的碱度	PAN	E_{290}	VB	碱度
序号	mmol NaOH/kg 己内酰胺	meq OH/kg			meq OH ⁻ /kg	meq OH ⁻ /kg
I	4.80	4.83	3.71	0.14	0.16	0.012
II	2.90	2.92	3.60	0.13	0.14	0.015
III	1.25	1.29	3.54	0.13	0.11	0.017
IV	0.90	0.95	2.88	0.11	0.12	0.013
V	0.75	0.78	2.89	0.12	0.18	0.012
VI	0.60	0.65	2.59	0.12	0.12	0.011
VII	0.50	0.55	1.15	0.06	0.11	0.024
VIII	0.30	0.32	1.26	0.07	0.17	0.023

这些实施例表明，如果降低 NaOH 的添加量和因而降低碱性己内酰胺产物的碱度，在不降低己内酰胺的其它性能的情况下降低了 PAN 值。而且，消光值随 NaOH 的添加量的减少而降低。