



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98810888.7

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1130341C

[22] 申请日 1998.9.2 [21] 申请号 98810888.7

[30] 优先权

[32] 1997. 9. 3 [33] US [31] 08/922853

[86] 国际申请 PCT/US98/18265 1998.9.2

[87] 国际公布 WO99/11616 英 1999.3.11

[85] 进入国家阶段日期 2000.5.8

[71] 专利权人 联合讯号公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 R·E·马耶尔 L·克雷斯森蒂尼

T·J·詹策夫斯基

审查员 冯梧战

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

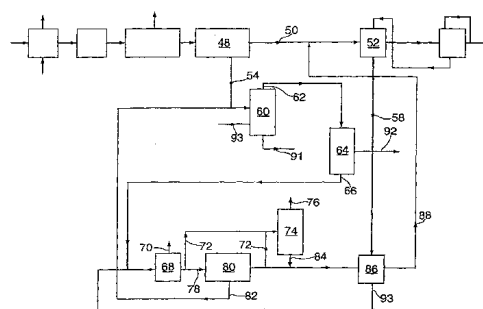
代理人 刘元金 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 3 页

[54] 发明名称 由含聚酰胺地毯解聚所获己内酰胺
的提纯方法

[57] 摘要

本发明提供一种制备提纯的己内酰胺的方法，包括下列步骤：(a) 使含聚酰胺地毯在蒸汽存在下解聚，从而获得粗己内酰胺和蒸汽；(b) 从所述粗己内酰胺和蒸汽中移出基本全部所述水；(c) 在小于约 8mmHg 的压力和约 110℃ ~ 约 145℃ 的温度下对所获得的浓缩粗己内酰胺进行蒸馏，从而生成己内酰胺的塔顶产物和塔底产物；以及 (d) 使所述己内酰胺塔顶产物结晶，从而获得己内酰胺晶体和母液。最终提纯的己内酰胺随后被用于制造聚己内酰胺，后者可用于工程材料或纺成纤维。



1. 一种制备提纯的己内酰胺的方法，包括下列步骤：
 - (a) 使含聚酰胺地毯在蒸汽存在下解聚，从而获得粗己内酰胺和蒸汽；
 - 5 (b) 从所述粗己内酰胺和蒸汽中移出基本全部所述水；
 - (c) 在小于约 8 mmHg 的压力和约 110℃ ~ 约 145℃ 的温度下对所获得的浓缩粗己内酰胺进行蒸馏，从而生成所述己内酰胺的塔顶产物和塔底产物；以及
 - (d) 使所述己内酰胺塔顶产物结晶，从而获得己内酰胺晶体和母液。
- 10 2. 权利要求 1 的方法，其中在所述步骤 (a) 中，所述解聚包括下列步骤：

在无催化剂加入的条件下，让所述含聚酰胺地毯与温度为约 250℃ ~ 约 400℃ 的过热蒸汽进行接触，后者的压力为约 1 atm ~ 约 100 atm 并大大低于在此温度下生成含己内酰胺蒸汽流的饱和水蒸气压
- 15 力。
3. 权利要求 1 的方法，其中在所述步骤 (a) 中，所述粗己内酰胺包含水、己内酰胺、6-氨基己酸、尼龙 6 环状二聚体、N-甲基己内酰胺、N-乙基己内酰胺、己烯酸、1,3-二苯基丙烷、苯乙烯二聚体、
- 20 苯乙烯丁二烯低聚物、脂族醇以及每分子 6 ~ 16 个碳原子的羧酸。
4. 权利要求 1 的方法，其中在所述步骤 (b) 中，水被移出到使粗己内酰胺含有小于约 8 wt% 的水。
5. 权利要求 1 的方法，其中在所述步骤 (c) 中，所述粗己内酰胺馏出的塔顶产物的数量占至少约 40 wt%。
- 25 6. 权利要求 1 的方法，其中在所述步骤 (c) 中，所述己内酰胺塔底产物接受蒸气蒸馏。
7. 权利要求 1 的方法，其中在所述步骤 (c) 中，所述己内酰胺塔底产物在薄膜蒸发器装置中进行蒸馏。
8. 权利要求 1 的方法，其中在所述步骤 (d) 中，所述结晶包括下
- 30 列步骤：
 - (i) 调节所述己内酰胺塔顶产物中的水含量，使所述水的含量在约 2 wt% 约 12 wt% 的范围；

(ii)使所述己内酰胺在约 35℃ ~ 约 65℃溶解于所述水中；以及
(iii)冷却所述混合物或者蒸发出足够量的水，从而形成由己内酰胺晶体与母液组成的淤浆，其中所述晶体占到淤浆的约 25 ~ 约 55 wt%。

5 9. 权利要求 8 的方法，其中所述步骤 (d) 还包括：

(iv)从所述母液中移出水，从而形成附加的己内酰胺晶体；以及

(v)将所述己内酰胺晶体喂入到所述步骤 (d) (i) 中。

10 10. 权利要求 1 的方法，其中在所述步骤 (d) 中，采用至少 2 个结晶步骤。

11. 权利要求 1 的方法，其中所述粗己内酰胺含有包括己酸、己烯酸、1-己醇、1-辛醇、N-甲基己内酰胺、N-乙基己内酰胺、环己胺及乙酸的杂质。

15 12. 权利要求 1 的方法，其中在一种蒸馏操作中，沸点接近的杂质作为塔顶产物与所述步骤 (d) 中所获母液中的粗己内酰胺彼此分开。

13. 权利要求 1 的方法，其中将水从步骤 (d) 的母液中移出和/或将步骤 (d) 的母液冷却，以获得附加的己内酰胺晶体，随后将其返回到步骤 (d) 中再次进行提纯。

20

由含聚酰胺地毯解聚所获己内酰胺的提纯方法

5 本发明涉及由含聚酰胺(的)地毯解聚所获己内酰胺的提纯方法。

发明背景

一种制备己内酰胺的方法,按照 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology(化学技术大全),4, 830-832(1992), 涉及苯酚液相催化氢化生成环己酮, 所生成的环己酮与硫酸羟胺起反应生成环己酮肟, 以及生成的环己酮肟与发烟硫酸发生贝克曼重排生成粗己内酰胺。此种粗己内酰胺中的典型杂质是苯、环己酮肟、苯胺、八氢吩嗪、乙酸、苯酚、己二酰二亚胺(adipimide)、苯磺酸铵、3-环己酮磺酸铵以及 2-羟基环己酮硫酸铵。此种粗己内酰胺的提纯方法包括氧化, 如美国专利 4, 148, 792、4, 178, 287、4, 248, 781、10 4, 314, 940、4, 720, 328、5, 350, 847 和 5, 637, 700 所公开的; 萃取, 如美国专利 4, 148, 793、4, 170, 592、4, 301, 073 和 4, 606, 858 所公开的; 离子交换, 如美国专利 5, 245, 029 和 5, 440, 032 所公开的; 氢化, 如美国专利 5, 032, 684、5, 502, 184 和 5, 539, 106 所公开的; 结晶, 如美国专利 4, 493, 719、4, 795, 571、4, 882, 430、20 4, 900, 821 和与共同转让的美国专利 2, 813, 858 所公开的; 以及蒸馏, 如美国专利 4, 326, 925、4, 328, 154、4, 457, 807、4, 610, 768、5, 441, 607、5, 458, 740 和共同转让的 4, 767, 503 所公开的。

另一种制备己内酰胺的方法涉及尼龙生产下脚料的解聚, 如美国专利 3, 939, 153、4, 605, 762、5, 233, 037、5, 241, 066、5, 359, 062 25 和 5, 495, 014 所公开的。美国专利 5, 458, 740 公开道, 来自己内酰胺聚合的废水包含聚己内酰胺, 它可以进行解聚, 随后进行提纯: 生成的己内酰胺可通过在己内酰胺-水混合物中加入诸如硫酸之类的无机酸并在 666~1066 Pa 和 165~180℃进行蒸馏。然而使用硫酸是不利的, 因为硫酸能催化氨基己酸和低聚物的生成。

30 最近, 已开发出多种含尼龙废地毯的解聚方法, 例如公开在共同转让的美国专利 5, 457, 197 和已受理美国专利申请系列号 08/569, 640 中, 1995-12-08 提交。国际公开号 W097/20813, 该专

利要求已受理美国专利申请系列号 08/569,640 (1995-12-08 提交) 的优先权,公开了一种含聚己内酰胺和非-聚己内酰胺成分的多组分废料的解聚以生成己内酰胺的方法。该方法包括下列步骤:在无催化剂加入的条件下,让多组分废料与约 250℃~约 400℃温度的过热蒸汽进行接触,后者的压力为约 1 atm~约 100 atm 并大大低于在此温度下生成含己内酰胺蒸汽流的饱和水蒸气压力。该文献公开道,己内酰胺与馏出液中其他组分的分离可通过将来自反应器顶部的蒸汽送至分凝器以获得含己内酰胺的冷凝液来实现。该文献还公开,纤维级己内酰胺可由该冷凝液通过进一步提纯来制备,包括蒸馏、结晶以及技术上已知的其他传统技术,而且还可采用例如授予 Crescentini 等人的联合信号公司的美国专利 2,813,858、3,406,176 或 4,767,503 的己内酰胺提纯方法。

已受理美国专利申请系列号 08/569,640 (1995-12-08 提交) 的实例 8 提到,粗己内酰胺在真空下进行分馏,获得了含 99%以上己内酰胺的馏分,并在蒸馏塔底产物中剩下不足 10%的可用己内酰胺。蒸馏出的己内酰胺通过从水中结晶进一步提纯获得纤维品级的己内酰胺。

地毯包括面层纤维,后者粘附在诸如黄麻或聚丙烯背衬之类的支撑材料上,其中另外还有胶乳(例如苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR))以及各种各样的无机材料,如碳酸钙、粘土或水合氧化铝等填料。尼龙 6 常常被用作面层纤维。就典型而言,地毯包含约 20~55 wt% 面层纤维和 45~80 wt% 背衬材料。另外,纤维还包含染料、防污剂、稳定剂以及其他在纤维和/或地毯加工期间加入的化合物。废地毯还可包含许多的其他杂质,在本文中统称为“污垢”。分解产物包括 6-氨基己酸、己内酰胺二聚体、N-甲基己内酰胺、N-乙基己内酰胺、己烯酸、环己胺、六亚甲基二胺(HMDA)以及乙酸,还有非尼龙 6 衍生的成分,如 1,3-二苯基丙烷、苯乙烯二聚体、苯乙烯-丁二烯低聚物,以及各种酸、脂族醇如 1-癸醇和 1-十二烷醇乃至每分子 6~16 个碳原子的各种羧酸,这些都是解聚的聚己内酰胺中的杂质,必须清除掉方可获得世界级己内酰胺。本文所使用的术语“世界级己内酰胺”是指纯度大于 99.9 wt%(水除外)、高锰酸盐值小于 3 且色数小于 2 的己内酰胺。

美国专利 5,169,870 和国际公开号 W094/06763 公开, 尼龙-6 地毯在磷酸和蒸汽存在下解聚生成粗己内酰胺, 然后进行提纯: 首先通过冷凝并从粗己内酰胺中分馏出挥发性成分。然后, 将高锰酸钾加入到所获得的粗己内酰胺-水混合物中, 其中高锰酸盐将分馏步骤中未能去除的杂质氧化。该方法, 根据美国专利 5,556,890 和 5,637,700 是不利的, 因为提纯期间将生成固体二氧化锰, 它还必须通过过滤从反应中去除。还可参见美国专利 5,455,346、5,495,015 和 5,536,831。美国专利 5,556,890 公开, 解聚后的尼龙-6 地毯可通过在氢化催化剂存在下的氢化来净化。氢化是不利的方法, 因为它要求资本密集型步骤, 况且, 不是降低总杂质, 氢化仅仅是将杂质变成另一种物质而已。

技术上需要一种克服上述技术问题的、对由含聚酰胺地毯解聚所获己内酰胺提纯的方法。我们对含聚酰胺地毯实施了解聚, 随后又尝试仅仅通过结晶来提纯它。遗憾的是, 结晶过程生成一种品质低劣的晶体, 它无法充分地洗净, 故所获己内酰胺的纯度不适合商业用途, 正如下文的对比例 1 中所报告的。我们又对含尼龙废地毯实施了解聚--随后尝试仅仅采用蒸馏来提纯它。正如下面对比例 2 中所报告的那样, 结果也不可接受。已受理美国专利申请系列号 08/569,640(1995-12-08 提交)的实施例 8 没有公开或提出蒸馏温度、蒸馏压力、结晶条件或最终己内酰胺的纯度。

发明概述

我们开发出一种由含聚酰胺地毯解聚所获己内酰胺的提纯方法, 它满足本领域的上述需要。我们现已发现, 倘若对由含聚酰胺地毯解聚所获粗己内酰胺实施简单的闪蒸操作, 则其冷凝的闪蒸物料可自水溶液中结晶出来, 从而获得优质、可洗净晶体。获得的己内酰胺的纯度大于 99.9 wt%(水除外), 其高锰酸盐值小于 3 且色数小于 2, 并因此是世界级己内酰胺。

虽然不拟囿于任何理论, 但我们相信, 高沸点杂质, 可能是聚己内酰胺解聚分解产物如 6-氨基己酸, 或者是胶乳分解产物或原来的纤维添加剂如染料, 阻碍了己内酰胺的顺利结晶, 而低沸点杂质, 不论是原来存在的或裂解生成的, 仅起到次要的作用。

因此, 本发明提供一种制备提纯的己内酰胺的方法, 包括下列

步骤:

(a)使含聚酰胺地毯在蒸汽存在下解聚,从而获得粗己内酰胺和蒸汽;

(b)从所述粗己内酰胺和蒸汽中移出基本全部所述水;

5 (c)在小于约 8 mmHg 的压力和约 110℃ ~ 约 145℃ 的温度下对所获得的浓缩粗己内酰胺进行蒸馏,从而生成己内酰胺的塔顶产物和塔底产物; 以及

(d)使己内酰胺塔顶产物结晶,从而获得己内酰胺晶体和母液.

10 本发明之所以优越是由于该方法降低了投资且不要求使用氢气或氧化剂.

本发明的其他优点,从下面的正文、附图以及随附的权利要求便可明了.

附图简述

图 1 表示出本发明.

15 图 2 表示本发明的水分移出步骤的不同选择方案.

图 3 表示一种用于处理本发明所产母液的选择方案.

优选实施方案详述

20 本发明的步骤(a)是含聚酰胺地毯的解聚以获得粗己内酰胺,它公开在共同转让的已受理美国专利申请系列号 08/569,640(1995-12-08 提交)中.优选的是,步骤(a)包括下列步骤:在无催化剂加入的条件下,让含聚酰胺的地毯与约 250℃ ~ 约 400℃ 温度的过热蒸汽进行接触,后者的压力为约 1 atm ~ 约 100 atm 并大大低于在此温度下生成含己内酰胺蒸汽流的饱和水蒸气压力.

25 本文所使用的术语“含聚酰胺地毯”是指这样的地毯,它来自地毯制造期间,地铺铺设期间产生的边角料或拆下的已铺设地毯,包含面层纤维,后者粘附在诸如黄麻或聚丙烯背衬之类的支撑材料上,其中另外还有胶乳(例如苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR))以及各种各样的无机材料,如碳酸钙、粘土或水合氧化铝等填料.尼龙 6 常常被用作面层纤维.就典型而言,地毯包含约 20 ~ 55 wt% 面层纤维和
30 45 ~ 80 wt% 背衬材料.另外,纤维还包含染料、防污剂、稳定剂以及其他在纤维和/或地毯加工期间加入的化合物.废地毯还可包含许多的其他杂质,在本文中统称为“污垢”.

按照本发明步骤(a), 己内酰胺是通过含聚酰胺地毯与高温和大气压或更高压力的过热蒸汽进行接触并从接触区取出含己内酰胺的蒸汽流形成的。本文所使用的术语“过热蒸汽”是指这样的蒸汽, 它被加热到了显著高于--在所述蒸汽输送压力下将发生冷凝为液态水的温度--的某一温度。由于整个地毯通常包含能中和酸类催化剂的碳酸钙, 步骤(a)的重要优点是不需要催化剂。

含聚酰胺地毯优选以熔体形式喂入到反应器中。该加料可采用挤出机、齿轮泵或技术上已知的其他手段。

就步骤(a)而言, 反应温度应至少约 250℃但不高于约 400℃。一般而言, 己内酰胺的生成速率随着温度的提高而增加。然而, 尼龙 6 的副反应, 如放出氨气的速率, 也随温度而增加, 同样, 含聚酰胺废地毯的非尼龙成分的反应速率也相应增加。

就步骤(a)而言, 优选至少约 250℃的温度, 因为低于 250℃, 己内酰胺的生成将过慢。优选不超过约 400℃的温度, 因为超过 400℃, 尼龙 6 的副反应以及非尼龙成分的反应将快得不可接受。优选的温度范围为约 280℃~约 350℃, 更优选温度在约 300℃~约 340℃的范围。

关于压力的影响, 据发现, 在给定温度和蒸汽流率的条件下, 提高反应器压力一般将会提高顶部产物中己内酰胺的浓度, 直至达到某一最佳压力。进一步稍许提高压力对己内酰胺的浓度影响很小。然而当压力大大超出该最佳压力时, 反而会导致己内酰胺浓度的下降。一般而言, 操作温度越高, 获得最高己内酰胺浓度的最佳压力也越高。譬如, 在约 320℃和 1 倍反应质量 (reaction mass) 每小时的蒸汽流率条件下, 最佳压力为约 11 大气压 (约 1114 kPa); 在约 340℃和 2.0 倍反应质量每小时的蒸汽流率条件下, 最佳压力为约 15 大气压 (约 1520 kPa)。在本发明范围内, 不同操作条件下的最佳压力条件可由本领域技术人员来确定。

在此, 将共同转让的已受理美国专利申请系列号 08/569,640 (1995-12-08 提交) 并入本文作为参考。

看图 1, 含聚酰胺地毯 12 与过热蒸汽 14 被喂入到解聚反应器 16 中。生成的粗己内酰胺-蒸汽流 18 离开解聚反应器 16 并流入到水分移出容器 20 中。本文所使用的术语“粗己内酰胺”是指己内酰

胺和分解产物，但不包括水。本文所使用的术语“分解产物”包括6-氨基己酸、己内酰胺二聚体、N-甲基己内酰胺、N-乙基己内酰胺、己酸、己烯酸、环己胺、六亚甲基二胺以及乙酸，还有非尼龙6衍生的成分，如1,3-二苯基丙烷、苯乙烯二聚体、苯乙烯-丁二烯低聚物，以及各种酸、脂族醇如1-己醇、1-辛醇、1-癸醇和1-十二烷醇乃至每分子6~16个碳原子的各种羧酸。

如果除了聚己内酰胺(“尼龙6”)纤维之外，含聚酰胺地毯还包含六亚甲基二胺(“尼龙66”)纤维，则除了尼龙6解聚产物之外，尼龙66解聚产物也将冷凝。尽管图中没有画出，为防止此种情况的发生，粗己内酰胺-蒸汽流18可经过冷凝，然后通过诸如磺酸盐树脂之类的强阳离子交换树脂，以便移出尼龙66衍生的产物。

如果除了聚酰胺纤维之外，含聚酰胺地毯还包含聚丙烯地毯背衬及苯乙烯-丁二烯橡胶粘合剂，则解聚步骤期间将生成一种油。虽然该油一般不溶解于己内酰胺-水冷凝液，但通常将以一种不易与己内酰胺-水冷凝液分离的乳化层形式存在。该乳化层可通过加入硅藻土之类的过滤助剂并过滤或令其通过液-液分离器，从而分离出去。

如果除了尼龙6纤维之外，含聚酰胺地毯还包含聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维，则解聚步骤将产生苯甲酸和对苯二甲酸，它们将随着内酰胺和水一起挥发。对苯二甲酸不溶于水，优选将其去除，以避免在后继的己内酰胺浓缩步骤中造成困难。借助保持高己内酰胺浓度以及随后将诸如氢氧化钠之类强碱加入到过滤的己内酰胺冷凝液24(图2)中，对苯二甲酸将随同其他酸一起转化为蒸馏期间不挥发的组分。

在本发明方法的步骤(b)中，将水基本上从粗己内酰胺-蒸汽流中移出。本文所使用的术语“将水基本移出”是指，剩下的粗己内酰胺-水流包含少于约8 wt%的水。优选的是，剩下的粗己内酰胺-水流包含少于约6 wt%的水。在一种优选的水移出步骤(b)(1)中，粗己内酰胺-蒸汽流可进行冷凝，随后任何存在的油可作为不溶于含水粗己内酰胺的上层分离开来。可采用市售的冷凝器。所述的操作可在接近常温下实施。看图2，粗己内酰胺-蒸汽流18被喂入到冷凝器22，随后，己内酰胺冷凝液24喂入到聚结器26中。出现不溶于含水粗己内酰胺的上层油的分层之后，将油28从聚结器26中移出。

在另一种优选的水移出步骤(b)(2)中,粗己内酰胺-蒸汽流可喂入到蒸馏塔中,在此,大部分水作为塔顶产物流移出,而含水粗己内酰胺可从蒸馏塔底抽出。随后,可从该水溶液中分离并除掉油,进而可通过蒸馏使水溶液进一步脱水。可采用市售蒸馏塔。水可在大气压压力下或在稍许真空下(50 Torr 或更高)蒸出。油分离可在接近常温实施。看图 2,粗己内酰胺-蒸汽流 18 被喂入到蒸馏塔 30 中,在此,大部分水 32 作为塔顶产物流移出,而含水粗己内酰胺 34 则从蒸馏塔底抽出。含水粗己内酰胺 34 被喂入到聚结器 36 中。油分层之后,从聚结器 36 中移出油层 38。图 2 画出 2 种候选步骤(b)(1)和(b)(2),以便于对它们进行比较。不论实施步骤(b)(1)或(b)(2),处理的粗己内酰胺流 40 均被喂入到水闪蒸器 42 中,42 操作在大气压压力下或在稍许真空下(50 Torr 或更高)。

在本发明方法的步骤(c)中,所获得的浓缩粗己内酰胺 46 在“内酰胺闪蒸器”48 内蒸出。可采用市售的内酰胺闪蒸器,操作压力低于约 8 mmHg,温度约 110℃~约 150℃,于是就形成己内酰胺的顶部产物和底部产物。倘若采用的压力大于约 8 mmHg,温度将高于 145℃,于是己内酰胺将分解并生成粘稠的底部产物。优选的是,采用低于约 8 mmHg 并大于或等于约 2 mmHg 的压力。更优选的是,采用低于约 7 mmHg 并大于或等于约 2 mmHg 的压力。最优选的是,采用低于约 6 mmHg 并大于或等于约 2 mmHg 的压力。如果采用的温度低于 110℃,过程将变得不经济。优选的是,采用约 120℃~约 130℃的温度。优选的是,所获得的浓缩粗己内酰胺 46 在内酰胺闪蒸器 48 中蒸馏到--取出至少约 40 wt%的己内酰胺。更优选的是,所获得的浓缩粗己内酰胺 46 在内酰胺闪蒸器 48 中蒸馏到取出至少约 60 wt%的己内酰胺。看图 1,随后,己内酰胺馏出液 50 喂入到结晶系统 52 中,而残渣 54 则从内酰胺闪蒸器 48 中移出。残渣 54 包含己内酰胺、己内酰胺低聚物、6-氨基己酸、N-甲基己内酰胺、N-乙基己内酰胺、己酸、己烯酸、1-癸醇,故可按照下面所述进一步加工,以便从低聚物和 6-氨基己酸中分离出己内酰胺。例如,残渣 54 可在薄膜蒸发器装置中进行蒸馏。

在本发明方法的步骤(d)中,己内酰胺馏出液按照大致如共同转让的美国专利 2,813,858 所公开的方法进行结晶。优选的是,结晶

包括下列步骤: (d) (i) 将水加入到己内酰胺馏出液 50 中, 使得水的含量至少约 2 wt%。可采用结晶系统 52。可采用市售的结晶系统。倘若水的加入量低于 2 wt%, 结晶过程将难以控制且晶体难以洗净。更优选的是, 将水加入到己内酰胺馏出液 34 中, 使水的含量为约 2 ~ 5 约 12 wt%。倘若水的加入量超过 12 wt%, 则不得不采用不希望的冷冻。优选的是, 在步骤 (d) (ii) 中, 己内酰胺/水混合物在搅拌下加热到约 35℃ ~ 约 65℃ 的温度, 直至己内酰胺溶解在水中。倘若采用的温度低于 35℃, 则己内酰胺溶解时间过长。倘若温度高于 65℃, 则以后将需要过多的冷却量。更优选的是, 己内酰胺/水混合物加热到约 40℃ ~ 约 60℃ 的温度。优选的是, 在步骤 (d) (iii) 中, 己内酰胺/水混合物被至少冷却到约 60℃, 以形成至少约 25 wt% 的己内酰胺晶体。替代地, 在优选的步骤 (d) (iii) 中, 从己内酰胺/水混合物中蒸出足够数量的水, 以形成至少约 25 wt%, 优选约 25-约 55 wt% 的己内酰胺晶体。本文所使用的术语“晶体”是指固体己内酰胺颗粒。看图 1, 己内酰胺晶体 56 从结晶系统 52 中取出, 同时母液 58 也从结晶系统 52 中取出。己内酰胺晶体 56 与母液 58 的分离可采用离心或过滤的方法实现。随后, 该晶体可用纯净内酰胺或用内酰胺溶液进行洗涤。从母液中移出额外的水, 从而形成附加的己内酰胺晶体。然后将该附加的己内酰胺晶体喂入到步骤 d (i) 中。

20 优选的是, 反复进行结晶步骤 (d)。

在此, 将共同转让的美国专利 2,813,858 并入本文作为参考。

本文所使用的术语“颜色”是指己内酰胺晶体的颜色, 它是采用 50% (重量/体积) 水溶液在 390 nm 处相对于水的吸收率来衡量的。色数越低, 相应地样品纯度越高。

25 粗己内酰胺中的可氧化杂质可利用含水内酰胺样品溶液与稀氧化剂之间的反应效应来测定。本文所使用的术语“高锰酸盐值”是按照 ISO 8660 (1988-04-15) 测定的, 该方法采用 pH 调节到 6.5 的 3% (重量/体积) 内酰胺的水溶液。将 2 mL 0.01 N 高锰酸钾加入到 100 mL 样品溶液中, 10 min 之后测定 420 nm 处相对于水的吸收率。同时 30 还做试剂的空白试验并从样品吸收率中减去得到的值。反应在 25℃ 进行。高锰酸盐值越低, 相应地样品纯度越高。

本文所使用的术语“提纯的己内酰胺”是指纯度大于 99.9 wt%、

高锰酸盐值小于 3 且颜色小于 2 的己内酰胺。

任选地，为提高收率，可从母液、洗涤液以及从其他含杂物流，例如首次己内酰胺闪蒸操作的底部产物中回收己内酰胺，方法是，首先蒸出水分，然后蒸发内酰胺，并将该内酰胺蒸汽喂入到蒸馏塔中，在塔中，挥发性稍高于己内酰胺的沸点接近的杂质可作为塔顶产物流移出，而将塔底产物返回到结晶中去。

优选的是，为改善提纯过程的收率，可对残渣 54 进行处理以从低聚物和 6-氨基己酸中分离出己内酰胺，从而改善提纯过程的收率。看图 3，含己内酰胺、低聚物、6-氨基己酸、二苯基丙烷、苯乙烯二聚体及苯乙烯-丁二烯低聚物的残渣 54 可喂入到水蒸汽汽提塔 60 中，在塔中，重质杂质 54 可在约 200℃ ~ 约 300℃ 的温度接受过热蒸汽的蒸汽汽提。由于 6-氨基己酸可能与己内酰胺一起挥发，并最终妨碍结晶，可将诸如氢氧化钠之类的强碱加入到蒸汽汽提塔进料中，以便中和 6-氨基己酸，从而使 6-氨基己酸的挥发减少到最低限度。替代地，可将诸如硫酸或磷酸之类的强酸加入到蒸汽汽提塔进料中，以中和 6-氨基己酸，并从而使 6-氨基己酸的挥发减少到最低限度。倘若除了尼龙 6 纤维之外，含聚酰胺废地毯还包含尼龙 66 纤维，则除了尼龙 6 之外，尼龙 66 衍生的产物也将冷凝。可将诸如硫酸或磷酸之类的强酸加入到蒸汽汽提塔进料中，以便使六亚甲基二胺 (HMDA) 转化为非挥发的，这样，涉及 HMDA 的副反应将减至最少。蒸汽汽提塔的塔顶产物 62 包含己内酰胺、苯乙烯二聚体及苯乙烯-丁二烯低聚物，并冷凝出来。冷凝液可喂入到液/液分离器 64 或聚结器中以去除不溶解的油。

无油的冷凝液 66 可喂入到水闪蒸器 68 中，在此，可除掉水 70。从水闪蒸器 68 底部或己内酰胺闪蒸器 80 出来的滑流 72 可喂入到多级汽提塔 74 中，在此，进一步的水以及挥发性低于己内酰胺的杂质，加上一些己内酰胺 (统称 76) 被去除。水闪蒸器底部产物 78 可流入到操作在减压下的内酰胺闪蒸器 80 中。约 90 wt% 水闪蒸器底部产物 78，闪蒸到这里的顶部产物中。内酰胺闪蒸器底部产物 82 可送往蒸汽汽提塔 60。

来自多级汽提塔 74 的底部产物 84 可与母液 58 合并，然后可喂入到冲洗结晶器 86 中，在此，在离心机上可收集到晶体并对其进

行洗涤。获得的晶体 88 可与己内酰胺馏出液 50 合并，进而可作为结晶容器 52 的进料。从冲洗结晶器 86 出来的母液 93 可返回到水闪蒸器 68 中。蒸汽汽提塔 60 的底部产物可排放掉，其中含有该提纯工段总进料量的约 1~约 3%的内酰胺。

- 5 提纯后的己内酰胺可采用已知的方法用于制造聚己内酰胺，这些方法例如公开在联合信号公司的美国专利 3,294,756、3,558,567 或 3,579,483 中。然后，聚己内酰胺可用于诸如联合信号公司的美国专利 4,160,790、4,902,749 或 5,162,440 中公开的已知工程材料中，或者采用诸如联合信号公司的美国专利 3,489,832、
10 3,517,412 或 3,619,452 中公开的已知方法纺成纤维。

粗己内酰胺的制备 1

- 按照共同转让的已受理美国专利申请系列号 08/569/640(1995-12-08 提交)实施中压解聚。它是在 2 L 搅拌反应器中实施的，反应器备有蒸汽进口管、热电偶以及蒸汽出口处的
15 压力控制装置。借助外部电加热器和经过容器的过热蒸汽使容器预热到 330℃。随后，800 g 52%尼龙 6 型面层纤维地毯经由操作在反应器温度的挤出机加入到该容器中。水蒸汽穿过反应器吹拂 2.5 h，此间，借助调节器使压力调节在 998 kPa(130 psig)。蒸汽在大气压压力下冷凝。收集到总共 4984 g 内酰胺浓度为 7.3%的冷凝液。
20 该冷凝液经过滤除去痕量颗粒，借助简单蒸馏在大气压压力和 130 ° 蒸馏釜温度条件下移出水。蒸馏烧瓶内的物料冷却下来，然后，剩余的水在 13.3 kPa(100 Torr 或 mmHg)移出，结果获得含 1~2%水的粗己内酰胺浓缩液(下面称“粗己内酰胺 1”)。

对比例 1

- 25 粗己内酰胺 1(91.4 g)和水(8.6 g)彼此混合并加热到 60℃，直至溶解。该溶液在剧烈搅拌下慢慢冷却至室温，从而产生己内酰胺晶体。用真空过滤收集晶体并在过滤器上以刚好足够覆盖晶体的饱和己内酰胺溶液洗涤 3 次。分析晶体的水含量。按如上所述实施第 2 次结晶和洗涤。该晶体的高锰酸盐值为 19，颜色为 29。

30 对比例 2

粗己内酰胺 1(120 g)在为简单蒸馏搭建的实验室设备中，在 400 Pa(3 Torr 或 mmHg)和 120℃下进行蒸馏。获得 96 g 馏出液。

高锰酸盐值为 195; 颜色为 98.

本发明实例 1

粗己内酰胺 1(120 g)在为简单蒸馏搭建的实验室设备中, 在 400 Pa(3 Torr 或 mmHg)和 120℃下进行蒸馏. 获得 95 g 馏出液. 蒸馏烧瓶中的物料被在 120℃下从烧瓶中倒出. 馏出液按上面对比例 1 的程序进行结晶和洗涤. 分析该晶体的水含量. 按如上所述实施第 2 次结晶和洗涤. 该晶体的高锰酸盐值为 2, 颜色为 2.

粗己内酰胺的制备 2

3 次重复用于制备粗己内酰胺 1 的程序, 不同的是, 由反应器出来的水-己内酰胺蒸汽被送入到冷凝器中, 冷却剂被调节到可冷凝出己内酰胺水溶液的水平. 大部分由水蒸气组成的蒸汽则通过第 2 冷凝器冷凝下来. 该地毯含有 46%尼龙 6. 将含水己内酰胺冷凝液合并在一起, 结果发现其己内酰胺浓度为 64%. 按上面粗己内酰胺 1 中所述去除不溶物和剩余水, 从而制成含 98.0%己内酰胺的粗己内酰胺 2.

对比例 3

635 g 粗己内酰胺 2 的样品在 1.20 kPa(9 Torr)下进行蒸馏. 得到 495 g 馏出液, 经分析表明含 98.7%己内酰胺. 釜内温度为 143~148℃. 对釜内的 140 g 物料分析表明, 它仅含 59.6%己内酰胺. 该底部产物在 120℃下不容易流动. 对己内酰胺所做的物料平衡表明, 在开始时的 622 g 当中, 仅查明 572 g(92%)的下落(馏出液中 489 g 和釜内 83 g).

本发明实例 2

粗己内酰胺 2(635 g)在 533 Pa(4 Torr)下进行蒸馏. 得到 508 g 馏出液, 经分析表明含 98.7%己内酰胺. 釜内温度为 132~134℃. 对釜内的 127 g 物料分析表明, 它含 94%己内酰胺. 该釜中物料在 120℃下容易流动. 对己内酰胺所做的物料平衡表明, 在开始时的 622 g 当中, 有 621 g(99.8%)找到下落(馏出液中 501 g 和釜内 119 g).

本发明实例 3

粗己内酰胺 2(635 g)在 933 Pa(7 Torr)下进行蒸馏. 得到 501 g 馏出液, 经分析表明含 98.6%己内酰胺. 釜内温度为 137~140℃.

对釜内的 134 g 物料分析表明, 它含 88.8% 己内酰胺. 该釜中物料在 120℃ 下容易流动. 对己内酰胺所做的物料平衡表明, 在开始时的 622 g 当中, 有 613 g (98.5%) 找到下落 (馏出液中 494 g 和釜内 119 g).

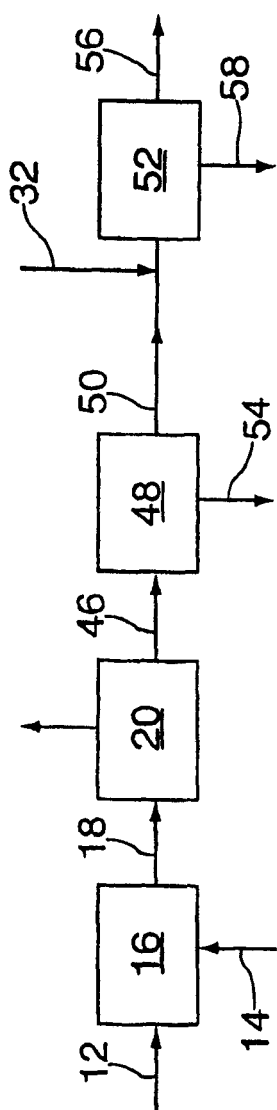


图 1

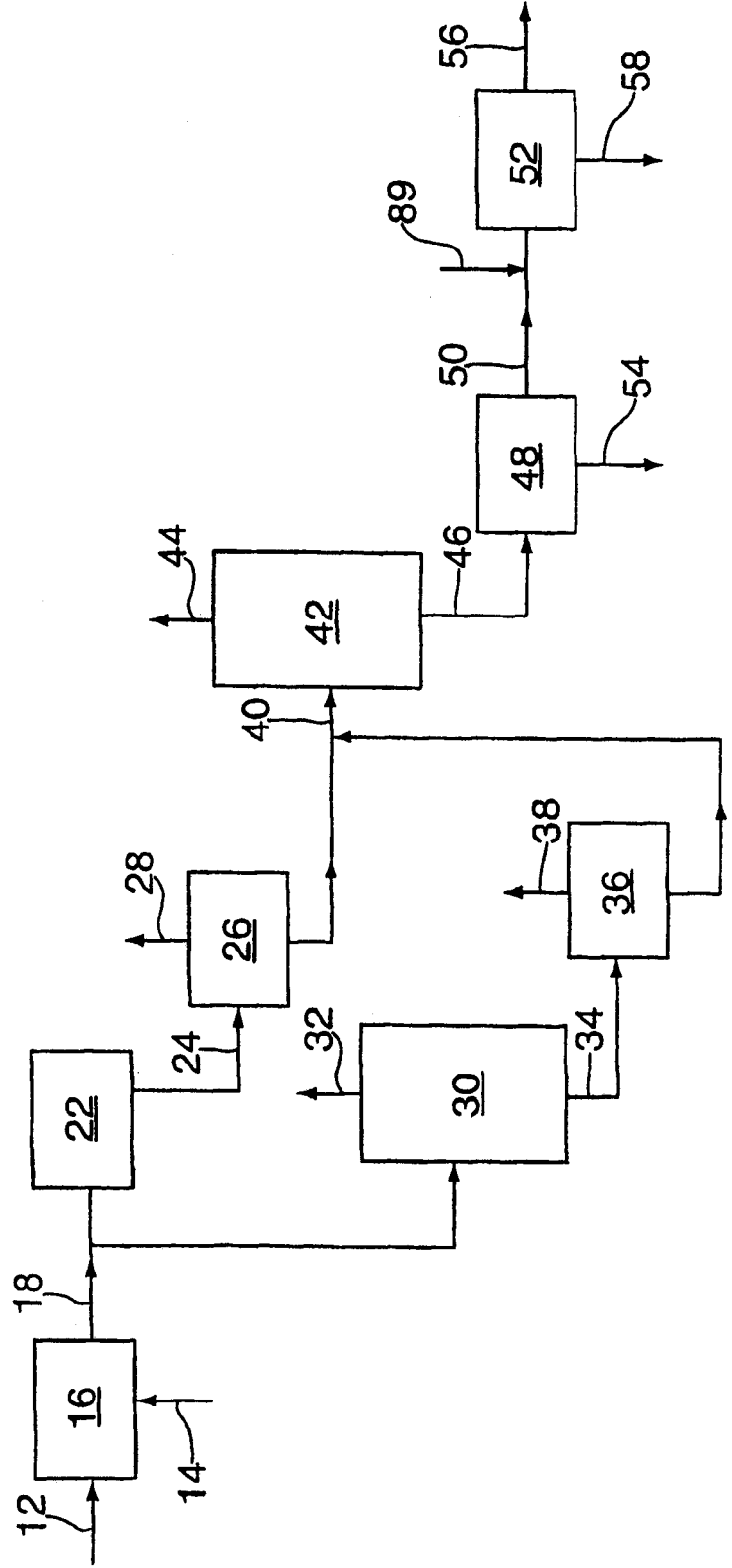


图 2

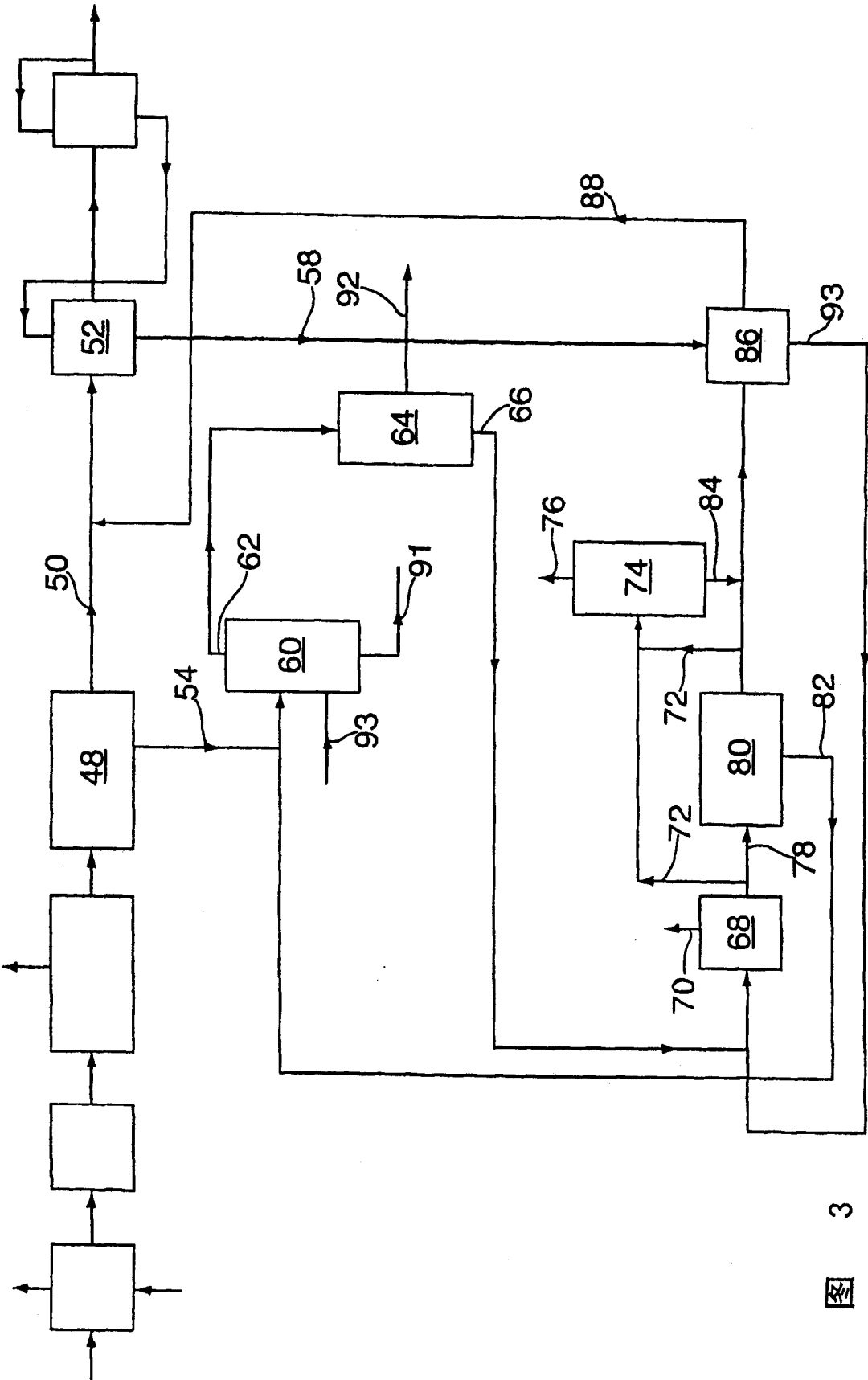


图 3