

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610080704. X

[51] Int. Cl.

C07D 201/16 (2006.01)

C07D 201/04 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 11 月 14 日

[11] 公开号 CN 101070298A

[22] 申请日 2006.5.12

[21] 申请号 200610080704. X

[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

[72] 发明人 程时标 孙 斌 王恩泉 杨克勇
张树忠 吴 巍 闵恩泽

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 徐 舒 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

一种 ϵ - 己内酰胺的提纯精制方法

[57] 摘要

本发明公开了一种 ϵ - 己内酰胺的分离提纯精制方法, 其特征在于该方法包括在含粗 ϵ - 己内酰胺的醚溶液中结晶 ϵ - 己内酰胺的步骤。经该方法得到的产品纯度能达到 99.98% 以上, 高锰酸钾吸收值大于 10000 或更大, ϵ - 己内酰胺在 290nm 波长的消光值为 0.05 或更小, 完全符合工业产品的要求。

1. 一种 ϵ -己内酰胺的分离提纯精制方法, 其特征在于该方法包括在含粗 ϵ -己内酰胺的醚溶液中结晶 ϵ -己内酰胺的步骤。
2. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于该方法包括将反应得到的 ϵ -己内酰胺与反应溶剂的混合液经蒸馏得到粗 ϵ -己内酰胺, 将熔融状态的粗 ϵ -己内酰胺与醚溶液混合、结晶, 经溶剂洗涤分离得到 ϵ -己内酰胺晶体, 以及在加氢催化剂存在下, 使 ϵ -己内酰胺与氢气接触, 回收得到 ϵ -己内酰胺成品的步骤, 其中, 所说的醚具有 30~150℃ 的沸程, 其用量为每重量份的 ϵ -己内酰胺 0.3~3 份醚溶液。
3. 按照权利要求 2 的方法, 其特征在于所说的粗 ϵ -己内酰胺由环己酮肟通过贝克曼重排反应得到。
4. 按照权利要求 2 的方法, 其特征在于所说的粗 ϵ -己内酰胺是通过环己酮肟在气相与 MFI 拓扑学结构的沸石分子筛催化剂进行贝克曼重排反应得到, 反应溶剂为醇
5. 按照权利要求 4 的方法, 其特征在于所说的醇选自甲醇和/或乙醇。
6. 按照权利要求 2 的方法, 其特征在于所说的经蒸馏后得到的粗 ϵ -己内酰胺含有至少 50 μ g/g 的环己酮肟、至少 30 μ g/g 的 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-八氢吩嗪和至少 50 μ g/g 的四氢吡庚因-2-酮及其结构同分异构体。
7. 按照权利要求 2 的方法, 其特征在于所说的醚溶液具有 50~120℃ 的沸程。
8. 按照权利要求 7 的方法, 其特征在于所说的醚溶液具有 60~100℃ 的沸程。
9. 按照权利要求 1、2、6 和 7 之一的的方法, 其特征在于所说的醚选自直链醚、支链醚、二醚、醇醚或烯醚。
10. 按照权利要求 9 的方法, 其特征在于其中所说的醚选自乙醚、正丙醚、异丙醚、正丁醚、甲丁醚、乙丁醚、乙二醇二甲醚、乙烯醚、甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚中的一种或多种。
11. 按照权利要求 2 的方法, 其特征在于所说的醚溶液用量为每重量份的 ϵ -己内酰胺 0.6~1.5 份醚溶液。
12. 按照权利要求 11 的方法, 其特征在于所说的醚溶液用量为每重量份的 ϵ -己内酰胺 0.8~1.2 份醚溶液。
13. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于进行一次结晶操作。

14. 按照权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于结晶步骤中加或不加晶种。
15. 按照权利要求 2 的方法, 其特征在于洗涤所用溶剂选自醚类、卤代烷、直链烷烃或环烷烃。
16. 按照权利要求 2 的方法, 其特征在于所说的加氢催化剂为非晶态镍催化剂。
17. 按照权利要求 2 的方法, 其特征在于所说的与氢气接触的 ϵ -己内酰胺选自下述三种状态: 熔融状态 ϵ -己内酰胺、 ϵ -己内酰胺水溶液或 ϵ -己内酰胺有机溶液。
18. 按照权利要求 2 的方法, 其特征在于所说的 ϵ -己内酰胺与氢气接触时, 采用淤浆床反应器、固定床反应器或磁稳定床反应器。
19. 按照权利要求 2 的方法, 所说的加氢反应条件为 $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 $2 \sim 15\text{atm}$ 。
20. 按照权利要求 2 的方法, 其特征在于所说的 ϵ -己内酰胺成品含有少于 $10\mu\text{g/g}$ 的环己酮肟、少于 $10\mu\text{g/g}$ 的 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-八氢吩嗪和少于 $30\mu\text{g/g}$ 的四氢吡啶庚因-2-酮及其结构同分异构体。

一种 ϵ -己内酰胺的提纯精制方法

技术领域

本发明是关于一种 ϵ -己内酰胺的生产方法，更具体地说，本发明是关于一种 ϵ -己内酰胺的分离提纯精制方法。

背景技术

ϵ -己内酰胺是合成纤维和合成树脂重要的原料之一，主要用于制造聚酰胺纤维（尼龙6）、树脂和薄膜等。目前，工业上生产己内酰胺的方法是采用发烟硫酸作催化剂和溶剂，环己酮肟发生液相贝克曼重排反应。此工艺存在腐蚀设备、污染环境和经济效益不理想等不足，并副产较大量的硫酸铵。

固体酸催化剂上的环己酮肟气相贝克曼重排反应是实现 ϵ -己内酰胺无硫酸化的新工艺，具有无设备腐蚀、无环境污染等问题，产物的分离提纯也将大大简化，因此无硫酸的气相贝克曼重排反应新工艺受到业内人士的极大关注。

为研制适用于气相贝克曼重排反应的固体酸催化剂，国内外研究者已对氧化物（复合氧化物）、沸石分子筛等两类主要催化剂进行过大量的研究，均能制备得到 ϵ -己内酰胺。

然而，这些方法得到的 ϵ -己内酰胺含有多种杂质。众所周知， ϵ -己内酰胺是被用于制备聚酰胺的原料，要求用于制备聚酰胺并进一步制造合成纤维和合成树脂的 ϵ -己内酰胺产品具有很高的质量要求， $\mu\text{g/g}$ 级的杂质都会影响后续 ϵ -己内酰胺的聚合反应，不易形成长丝。因此，要采用各种分离提纯的方法得到粗 ϵ -己内酰胺，然后采用各种精制的方法最终制得高纯度的 ϵ -己内酰胺，这样高纯度的 ϵ -己内酰胺才能用于制造合成纤维、合成树脂和薄膜等产品。

液相贝克曼重排反应 ϵ -己内酰胺的分离提纯需要经过以下工序：重排中和、硫酸萃取及汽提、苯萃、水萃、离子交换、加氢、三效蒸发、蒸馏等，反应产物的分离提纯工序较多，部分原因是无机盐硫酸铵的存在而引起的。

用萃取、蒸馏、离子交换的分离提纯方法不能充分除去与 ϵ -己内酰胺化学性能相似的杂质，或沸点与 ϵ -己内酰胺相接近的副产物。这时，采取加氢

的方法是一种很有效的手段。一方面，通过加氢反应能使四氢吡啶庚因-2-酮及其结构同分异构体转化为 ϵ -己内酰胺；另一方面，通过加氢反应能有效提高产物中的高锰酸钾吸收值。当然，加氢反应工艺条件也是很重要的。过度加氢，反应效率下降，同时会降低高锰酸钾吸收值。

综上所述，常见的分离提纯方法如蒸馏、精馏、萃取、离子交换、吸附和加氢等单一手段或多种手段结合，并不一定能得到工业所需纯度的 ϵ -己内酰胺。

CN1263091A 中公开的 ϵ -己内酰胺的制备方法，是内含粗 ϵ -己内酰胺的烃溶液中结晶 ϵ -己内酰胺，以及在加氢催化剂存在下，使结晶的 ϵ -己内酰胺与氢气接触制备高纯度的 ϵ -己内酰胺。此方法可以从环己酮肟通过贝克曼重排得到的粗 ϵ -己内酰胺中有效地除去杂质，提供了高纯度的 ϵ -己内酰胺。

发明内容

本发明的目的是在现有技术的基础上，提供了一种新的 ϵ -己内酰胺的分离提纯精制的方法，有效除去粗 ϵ -己内酰胺中副产物，得到高纯度的 ϵ -己内酰胺。

本发明提供的 ϵ -己内酰胺的分离提纯精制的方法，包括在含粗 ϵ -己内酰胺的醚溶液中结晶 ϵ -己内酰胺的步骤，更详细地说，该方法包括将反应得到的 ϵ -己内酰胺与反应溶剂的混合液经蒸馏得到粗 ϵ -己内酰胺，将熔融状态的粗 ϵ -己内酰胺与醚溶液混合、结晶，经溶剂洗涤分离得到 ϵ -己内酰胺晶体，以及在加氢催化剂存在下，使 ϵ -己内酰胺与氢气接触，以及得到 ϵ -己内酰胺成品的步骤，其中，所说的醚具有30~150℃、优选50~120℃、更优选60~100℃的沸程，其用量为每重量份的 ϵ -己内酰胺0.3~3份、优选0.6~1.5份、更优选0.8~1.2份醚溶液。

本发明提供的方法可以适用于经不同途径得到的粗 ϵ -己内酰胺的分离提纯精制。所说的粗 ϵ -己内酰胺通常是由环己酮肟贝克曼重排反应得到，可以从液相重排，也可以从气相重排得来，但是本发明所说的粗 ϵ -己内酰胺不排除以其它途径合成得到。当所说的粗 ϵ -己内酰胺是在氧化物类催化剂或者沸

石分子筛类催化剂存在下,由气相贝克曼重排反应得到时,本发明提供的方法其优点更为明显,能充分地除去粗 ϵ -己内酰胺中的杂质(环己酮肟、八氢吩嗪、四氢吡啶庚因-2-酮、四氢苯并咪唑等),特别是经结晶和加氢步骤后, ϵ -己内酰胺成品中含有少于 $10\mu\text{g/g}$ 的环己酮肟、少于 $10\mu\text{g/g}$ 的1,2,3,4,6,7,8,9-八氢吩嗪和少于 $30\mu\text{g/g}$ 的四氢吡啶庚因-2-酮及其结构同分异构体。

本发明提供的方法中,经蒸馏得到的粗 ϵ -己内酰胺中,一般含有至少 $50\mu\text{g/g}$ 的环己酮肟、至少 $30\mu\text{g/g}$ 的1,2,3,4,6,7,8,9-八氢吩嗪和至少 $50\mu\text{g/g}$ 的四氢吡啶庚因-2-酮及其结构同分异构体。除了上述的杂质外,粗 ϵ -己内酰胺中有时可能含有反应溶剂,一般为醇,如甲醇和/或乙醇等低碳醇,也可以是其它溶剂。

本发明提供的方法中,所说的用于结晶步骤的醚选自直链醚、支链醚、二醚、醇醚或烯醚,如乙醚、正丙醚、异丙醚、正丁醚、甲丁醚、乙丁醚、乙二醇二甲醚、乙烯醚、甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚中的一种或多种。

本发明提供的方法中,结晶步骤中,加或不加晶种都是可以的。虽然可以进行一次或多次结晶,但是,我们发现进行一次结晶操作也可以达到很好的效果,因此本方法中优选采用一次结晶操作。

所说的结晶步骤可以以分级结晶进行,主要是根据逆流原理采用多步法。这样在每步结晶之后,将结晶产物从剩余的液体(母液)中分离出来并转到次高纯度的适宜步骤,结晶残余物转到次低纯度的适宜步骤。

结晶过程中溶液或熔体的温度不高于己内酰胺的熔点(70°C),且优选在 -10°C 到己内酰胺的熔点之间,尤其在 20°C 到己内酰胺的熔点之间。

在通过冷却结晶的情况下,热量通过连接在搅拌釜和非搅拌容器上的刮壁冷凝器除去。晶体悬浮液可用泵循环。另一种可能的除热方式是通过带有壁装搅拌器的釜的壁除去热量。通过冷却结晶的另一个优选方案是利用冷却盘结晶器。在另一个通过冷却结晶的适合方案中,热量可通过传统的换热器(优选管壳式或平行板换热器)除去。与刮壁冷凝器、带有壁装搅拌器的釜或冷却盘结晶器相比,这些装置没有防止晶层在传热表面形成的装置。如果在操作过程中出现由于晶层的形成使得传热阻力过大,那么传统的工序将转到第二装置。在第二装置的运转期间,可对第一装置进行再生。如果第二装置中的传热阻力过

大，工序将转回第一装置，以此类推。这种方案也可以用两个以上装置交替运作。

将母液从结晶出来的己内酰胺中分离出来是本领域技术人员所公知的。

结晶也可通过过滤和或离心分离从母液中分离出来。优选的是使用推杆离心机，其可一步或多步操作。筛板输送离心机或螺旋输送离心机（滗析器）也适合。过滤可有利地通过吸滤器（其可分批或连续操作，装或没有装搅拌器）或带式过滤器来完成。过滤一般可在超计大气压或减压下进行。

本发明提供的方法中，在固-液分离过程中和或之后，可提供另外的工艺步骤以提高晶体或晶体饼的纯度，即溶剂洗涤步骤，在晶体从母液中分离出来之后，接着一步或多步洗涤晶体或晶体饼。

所说的溶剂洗涤步骤可在传统上用于此目的的装置中完成，如使用洗涤柱，母液的分离和洗涤在一个装置—离心机（可一步或多步操作）、吸滤器或带式过滤器中进行。洗涤可在离心机或带式过滤器上以一步或多步完成，洗涤液可逆流输送到晶体饼。

所说的洗涤可以一次或多次或连续进行，本发明对于洗涤溶剂的选择没有特别的要求，可以是沸程小于 150℃ 的醚类、卤代烷类、直链烷烃或环烷烃类，例如异丙醚、甲基叔丁基醚、乙醚、氯代正丁烷、正庚烷、环己烷等。

在本发明提供的方法中，所说的加氢催化剂优选为非晶态镍催化剂，该催化剂可以参考中国专利 ZL99106165.9、ZL99106167.5、ZL00109588.9 和 CN1552698A 的报道，所说的非晶态镍催化剂通常用于液相贝克曼重排反应产物的加氢精制过程，但发明人发现其对于气相贝克曼重排产物的加氢精制的效果依然理想。所说的与氢气接触的 ϵ -己内酰胺可以有三种状态，熔融状态、 ϵ -己内酰胺水溶液或 ϵ -己内酰胺有机溶液。所用反应器可以是淤浆床反应器，固定床反应器，也可以是磁稳定床反应器，加氢反应的条件为 80~150℃、2~15atm。

本发明提供的分离提纯精制方法，通常在加氢之后，还可以选用三效蒸发及减压蒸馏等回收的步骤，以得到 ϵ -己内酰胺成品。采用本发明提供的方法，所得产品质量纯度能达到 99.98% 以上，高锰酸钾吸收值（PM）值大于 10000 或更大， ϵ -己内酰胺的消光值（在 290nm 波长）为 0.05 或更小，完全符合工

业产品的要求。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明提供的方法作进一步地说明，但并不因此而限制本发明的内容。

在各实施例中使用了如下的测量方法来评价所得到的 ϵ -己内酰胺的质量：

(1) ϵ -己内酰胺的纯度和杂质含量

用气相色谱测量 ϵ -己内酰胺的纯度和杂质含量，手动积分方法，杂质的检出限是 $2\mu\text{g/g}$ 。

(2) ϵ -己内酰胺高锰酸钾吸收 (PM) 值

将 3.000 克 ϵ -己内酰胺倒入 100ml 比色管中，加蒸馏水稀释到刻度，摇匀，放入 20.0°C 恒温水浴槽中，向比色管中加入 0.01N 高锰酸钾溶液 1ml，立即摇匀，同时启动秒表，当比色管内样品溶液的颜色与标准比色液（取 3.000 克优级纯 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 12 毫克优级纯 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于水，稀释至 1 升，摇匀）的颜色相同时停止秒表，记下所耗的时间（以秒算），即为高锰酸钾值。

(3) 消光值 E（在 290nm 波长）

在 300ml 锥形瓶中，称取 50 克的样品，加入 50ml 蒸馏水，摇匀使样品完全溶解，静置 10 分钟。将分光光度计的光源拔至氙灯，打开主机电源开关。将波长调至 290nm 处，按“样品”键，再按“%T”键，将盛有蒸馏水的 1cm 石英比色皿放入样品室的比色架内，置于光路，盖上样品室盖，拉出光门杆，调节狭缝使 T 值大于 50%，按“100%”键，仪器显示“T100”，按下 A 键。如上所述，用样品取代蒸馏水，仪器显示样品的消光值。

实施例 1

环己酮肟气相贝克曼重排反应在 80ml 固定床反应装置中进行，反应器的内径为 28mm，高硅铝比 MFI 结构的分子筛催化剂装填量为 9.45g（ $\Phi 1.8\text{mm}$ 条形催化剂），反应压力 0.1MPa，催化剂床层反应温度 365°C – 385°C ，载气流量为 3.0L/gcat/hr ，环己酮肟 WHSV 为 2h^{-1} ，混合物料的分压范围：环己酮肟 5.5kPa

-11.6kPa, 甲醇(溶剂) 36.9kPa -70.6kPa, 氮气(载气) 19.4kPa -52.6kPa,, 反应产物通过-5℃ 乙二醇溶液循环冷却收集, 得到含 ϵ -己内酰胺的反应产物。

首先采用简单蒸馏的方法对该反应混合物进行蒸馏, 除去甲醇、低沸点杂质和高沸点杂质, 最终得到粗 ϵ -己内酰胺。在 Agilent 公司 6890 型气相色谱仪上(氢焰离子检测器, PEG20M 毛细管色谱柱, 柱长 50m) 对粗 ϵ -己内酰胺进行分析, 其主要组成为: 99.2% ϵ -己内酰胺; 1225 μ g/g 环己酮肟; 686 μ g/g 八氢吩嗪; 598 μ g/g 四氢吡啶庚因-2-酮。

取 2.0Kg 通过上述简单蒸馏方法得到的粗 ϵ -己内酰胺, 加入 10L 反应器中, 再加入 2.0Kg 异丙醚, 加热到 60~70℃, 搅拌 30 分钟, 使 ϵ -己内酰胺完全溶解于该溶剂中。继续边搅拌边冷却, 温度从 70℃ 冷却至 15℃ 左右, ϵ -己内酰胺晶体完全析出。离心分离, 得到 1.94Kg 99.92% ϵ -己内酰胺晶体和 2.05Kg 95.8% 醚。醚溶剂进行回收。将 1.94Kg ϵ -己内酰胺晶体返回到 10L 反应器中, 加入 1.94Kg 异丙醚, 在室温下搅拌洗涤 30 分钟, 然后再进行离心分离, 得到 99.96% ϵ -己内酰胺晶体和 98.6% 异丙醚(另含 1.20% ϵ -己内酰胺)。异丙醚溶剂进行回收。得到的 ϵ -己内酰胺的 PM 值为 100s, E 值<0.5。

加氢反应: 取 2.1Kg 异丙醚一次洗涤后的 99.96% ϵ -己内酰胺晶体, 加到 10L 反应釜中, 加水 4.9Kg, 再加入 210g 非晶态镍加氢催化剂(工业牌号为 SRNA-4, 湖南建长石化股份有限公司生产), 加热至 100℃ 左右, 通入氢气, 氢气流量控制在 0.6L/min, 反应压力维持在 7atm, 使结晶出的 ϵ -己内酰胺水溶液与氢气接触, 反应 1 小时。三效蒸发, 并在大约 1mmHg 条件下减压蒸馏, 得到 2.08Kg ϵ -己内酰胺, 收率 99%。分析得到的 ϵ -己内酰胺产品质量, PM 值为 41000s, E 值<0.02。

实施例 2

如实施例 1 所述, 取 2.0Kg 通过上述简单蒸馏方法得到的粗 ϵ -己内酰胺, 加入 10L 反应器中, 再加入 2.0Kg 异丙醚, 加热到 60~70℃, 搅拌 30 分钟, 使 ϵ -己内酰胺完全溶解于该溶剂中。继续边搅拌边冷却, 温度从 70℃ 冷却至 15℃ 左右, ϵ -己内酰胺晶体完全析出。离心分离, 得到 1.94Kg 99.92% ϵ -己内酰胺晶体和 2.05Kg 95.8% 醚。醚溶剂进行回收。将 1.94Kg ϵ -己内酰胺晶体返

回到 10L 反应器中，加入 1.94Kg 正庚烷，在室温下搅拌洗涤 30 分钟，然后再进行离心分离，得到 99.95% ϵ -己内酰胺晶体和 98.8% 正庚烷（另含 1.00% ϵ -己内酰胺）。正庚烷溶剂进行回收。得到的 ϵ -己内酰胺的 PM 值为 126s，E 值 <0.6。

加氢反应：取 2.1Kg 正庚烷一次洗涤后的 99.95% ϵ -己内酰胺晶体，加到 10L 反应釜中，加水 4.9Kg，再加入 210g SRNA-4 工业牌号的非晶态镍加氢催化剂，加热至 100℃ 左右，通入氢气，氢气流量控制在 0.6L/min，反应压力维持在 7atm，使结晶出的 ϵ -己内酰胺水溶液与氢气接触，反应 1 小时。然后进行三效蒸发，并在大约 1mmHg 条件下减压蒸馏，得到 2.08Kg ϵ -己内酰胺，收率 99%。分析得到的 ϵ -己内酰胺产品质量，PM 值为 38000s，E 值 <0.03。

实施例 3

如实施例 1 所述，将异丙醚作结晶溶剂和洗涤溶剂所得到的 ϵ -己内酰胺晶体进行加氢反应，加氢反应情况如下。

加氢反应：取 2.1Kg 异丙醚一次洗涤后的 99.96% ϵ -己内酰胺晶体，加到 5L 反应釜中，加入 210g SRNA-4 工业牌号的非晶态镍加氢催化剂，加热至 90℃ 左右，通入氢气，氢气流量控制在 0.6L/min，反应压力维持在 5atm，使熔融状态的 ϵ -己内酰胺与氢气接触，反应 1 小时。之后，在大约 1mmHg 条件下对反应产物进行减压蒸馏，得到 2.06Kg ϵ -己内酰胺，收率 98%。分析得到的 ϵ -己内酰胺产品质量，PM 值为 32000s，E 值 <0.05。

实施例 4

如实施例 1 所述，将异丙醚作结晶溶剂和洗涤溶剂所得到的 ϵ -己内酰胺晶体进行加氢反应，加氢反应情况如下。

加氢反应：以 SRNA-4 工业牌号的非晶态镍作催化剂，在磁稳定床反应器中，加热至 90℃ 左右，通入氢气，氢气流量控制在 0.6L/min，反应压力维持在 5atm，将熔融状态的 ϵ -己内酰胺与氢气接触，反应 1 小时。在大约 1mmHg 条件下减压蒸馏。分析得到的 ϵ -己内酰胺产品质量，PM 值为 36000s，E 值 <0.04。

实施例 5

如实施例 1 所述, 将采用同样的方法所得到异丙醚一次洗涤后的 ϵ -己内酰胺晶体, 再用异丙醚溶剂对该晶体洗涤一次, 并进行离心分离, 得到 99.99% ϵ -己内酰胺晶体和 99.6%异丙醚 (另含 0.3% ϵ -己内酰胺)。异丙醚溶剂进行回收。两步异丙醚洗涤后, ϵ -己内酰胺收率约为 98.5%。

加氢反应: 以 SRNA-4 工业牌号的非晶态镍作催化剂, 在磁稳定床反应器中, 加热至 90℃左右, 通入氢气, 氢气流量控制在 0.6L/min, 反应压力维持在 5atm, 将熔融状态的 ϵ -己内酰胺与氢气接触, 反应 1 小时。在大约 1mmHg 条件下减压蒸馏。分析得到的 ϵ -己内酰胺产品质量, PM 值为 40000s, E 值 <0.03。

实施例 6

如实施例 2 所述, 结晶和洗涤溶剂用乙醚代替异丙醚, 其它方法同实施例 2。用正庚烷进行二次洗涤 ϵ -己内酰胺晶体。得到 99.94% ϵ -己内酰胺晶体, ϵ -己内酰胺结晶收率约为 85.8%。用正庚烷二次洗涤后 ϵ -己内酰胺收率为 98.3%, ϵ -己内酰胺纯度为 99.97%。分析得到的 ϵ -己内酰胺, PM 值为 80s, E 值 <0.65。加氢反应后, 然后进行三效蒸发, 并在大约 1mmHg 条件下减压蒸馏。分析得到的 ϵ -己内酰胺产品质量, PM 值为 22000s, E 值 <0.05。

实施例 7

如实施例 6 所述, 结晶溶剂用甲基叔丁基醚代替乙醚, 其它方法同实施例 6。结晶步骤 ϵ -己内酰胺收率为 93.34%, ϵ -己内酰胺纯度为 99.96%; 用正庚烷二次洗涤后 ϵ -己内酰胺收率为 98.4%, ϵ -己内酰胺纯度为 99.995%。分析得到的 ϵ -己内酰胺, PM 值为 160s, E 值 <0.33。加氢反应、三效蒸发以及减压蒸馏后, 分析得到的 ϵ -己内酰胺产品质量, PM 值为 30000s, E 值 <0.05。

实施例 8

如实施例 7 所述, 结晶溶剂、一次洗涤和二次洗涤的溶剂也都为甲基叔丁

基醚，加氢反应、三效蒸发以及减压蒸馏等步骤同实施例 1。结晶步骤 ϵ -己内酰胺收率为 93.34%， ϵ -己内酰胺纯度为 99.96%；用甲基叔丁基醚二次洗涤后 ϵ -己内酰胺收率为 97.5%， ϵ -己内酰胺纯度为 99.98%。分析得到的 ϵ -己内酰胺产品质量，PM 值为 33000s，E 值<0.04。

实施例 9

如实施例 7 所述，结晶溶剂为甲基叔丁基醚，一次洗涤和二次洗涤的溶剂为氯代正丁烷，加氢反应、三效蒸发以及减压蒸馏等步骤同实施例 1。结晶步骤 ϵ -己内酰胺收率为 93.34%， ϵ -己内酰胺纯度为 99.96%；用氯代正丁烷二次洗涤后 ϵ -己内酰胺收率为 95.5%， ϵ -己内酰胺纯度为 99.99%。分析得到的 ϵ -己内酰胺产品质量，PM 值为 35000s，E 值<0.03。