



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103896841 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 02

(21) 申请号 201210591163. 2

(22) 申请日 2012. 12. 28

(71) 申请人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司

地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 约翰·托马斯·廷格

迈克尔·威廉颂·玛丽亚·博伊斯坦

迈斯·约翰内斯·赛姆林克

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理

有限责任公司 11258

代理人 李剑

(51) Int. Cl.

C07D 223/10 (2006. 01)

C07D 201/16 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

从有机溶剂中回收和提纯 ϵ -己内酰胺的方法

(57) 摘要

本发明涉及从有机溶剂中回收和提纯 ϵ -己内酰胺的方法,并具体提供了一种从含 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的有机相中回收 ϵ -己内酰胺的方法,其中所述方法包括:a) 向第一个蒸馏区加入含有 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的有机相;b) 蒸馏并回流有机相,取走塔顶得到的有机相的第一馏分;c) 向第二蒸馏区加入剩余的含 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的有机相;d) 蒸馏并回流含水相,取走塔顶得到的有机相的第二馏分剩下含 ϵ -己内酰胺的含水相;e) 向第三个蒸馏区加入含有 ϵ -己内酰胺的含水相;并且 f) 蒸馏含有 ϵ -己内酰胺的含水相,从中分离出塔顶得到的水而得到 ϵ -己内酰胺。

1. 一种从含 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的有机相中回收 ϵ -己内酰胺的方法,其中所述方法包括:

- a) 向第一个蒸馏区加入含有 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的有机相;
- b) 蒸馏并回流有机相,取走塔顶得到的有机相的第一馏分;
- c) 向第二蒸馏区加入剩余的含 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的有机相;
- d) 蒸馏并回流含水相,取走塔顶得到的有机相的第二馏分剩下含 ϵ -己内酰胺的含水相;
- e) 向第三个蒸馏区加入含有 ϵ -己内酰胺的含水相;并且
- f) 蒸馏含有 ϵ -己内酰胺的含水相,从中分离出塔顶得到的水而得到 ϵ -己内酰胺。

2. 根据权利要求1所述方法,其中所述方法还包括在步骤d)或步骤e)之后将含有 ϵ -己内酰胺的含水相实施加氢处理。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述方法,其中含有冷凝有机相的第二馏分;分离其中的含水相;和回收所述分离的含水相作为步骤d)的回流液。

4. 根据权利要求1-3中任何一项所述方法,其中作为步骤d)中回流液的含水相的量至少为步骤d)去除的有机相第二馏分的15wt. %。

5. 根据权利要求1-4中任何一项所述方法,其中残留在步骤d)中含有 ϵ -己内酰胺的含水相含有2.5-25wt. %水。

6. 根据权利要求1-5中任何一项所述方法,其中冷凝步骤b)中的第一有机馏分;部分冷凝物回收作为步骤b)的回流液。

7. 根据权利要求1-6中任何一项所述方法,其中作为步骤b)中回流液的有机相量至少为步骤b)去除的有机相第一馏分的7wt. %。

8. 根据权利要求1-7中任何一项所述方法,其中步骤a)中含 ϵ -己内酰胺的有机相含有5-20wt. % ϵ -己内酰胺。

9. 根据权利要求1-8中任何一项所述方法,其中有机相含有苯或甲苯。

10. 根据权利要求1-9中任何一项所述方法,其中步骤c)中含 ϵ -己内酰胺的剩余有机相含有50-96wt. % ϵ -己内酰胺。

11. 根据权利要求1-10中任何一项所述方法,其中第一蒸馏区和第二蒸馏区中每个蒸馏塔的塔顶温度为高于35°C。

12. 根据权利要求1-11中任何一项所述方法,其中在第一蒸馏区和第二蒸馏区中每个进入再沸器的流体温度为低于180°C。

13. 根据权利要求1-12中任何一项所述方法,其中第二蒸馏区的每个蒸馏塔的塔底压强为低于大气压强。

14. 根据权利要求1-13中任何一项所述方法,其中步骤b)中作为回流的有机相为纯度大于99.5wt. %的有机溶剂。

15. 根据权利要求1-14中任何一项所述方法,其中步骤d)中作为回流的含水相为纯度大于99.5wt. %的水。

从有机溶剂中回收和提纯 ϵ -己内酰胺的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种从溶于有机溶剂的 ϵ -己内酰胺有机相中回收 ϵ -己内酰胺的方法。

背景技术

[0002] 在制备 ϵ -己内酰胺的方法中,通常需要从含有溶于有机溶剂的 ϵ -己内酰胺的溶液中回收 ϵ -己内酰胺,在所述方法中环己酮肟借助酸转化为 ϵ -己内酰胺。所述转化被称为贝克曼重排反应。可将碱,优选氨,可加入到贝克曼重排混合物中产生中和过的贝克曼重排混合物。其目的是在环己酮肟重排反应中,环己酮肟尽可能充分地转化为 ϵ -己内酰胺同时以环保经济的方式从转化反应物中尽可能充分并且尽可能纯净地分离出由环己酮肟转化形成的 ϵ -己内酰胺。

[0003] W002/070475 描述了一种提纯 ϵ -己内酰胺的方法,通过七步流程可降低 ϵ -己内酰胺的损失。其中所述的步骤 b) 涉及在水的存在下进行蒸馏,苯与水共沸,来去除苯。产生的 ϵ -己内酰胺产物在含水混合物中;该产品随后进行去水处理生成浓度为 99.5wt. % 的 ϵ -己内酰胺。实施进一步蒸馏来去除剩余水分和低沸点有机杂质;分离提纯的 ϵ -己内酰胺;并且将高沸点杂质作为残渣。

[0004] DE1194863 描述了一种在两-步骤方法中提纯环己酮肟进行贝克曼重排反应产生的 ϵ -己内酰胺的方法。粗 ϵ -己内酰胺在苯中萃取。所述苯的量必须至少是 ϵ -己内酰胺量的 3 倍,优选为 4.5-12 倍的 ϵ -己内酰胺的量。这使 ϵ -己内酰胺溶液含有 5-15wt. % ϵ -己内酰胺。随后,利用蒸馏去除苯直到剩余的混合物含有 25wt. % 苯。然后添加含水苛性钠溶液并蒸馏出剩余的苯。蒸馏发生在单效或多效塔内并未提及。体积也未给出,因此实施例是实验室模式还是工业模式并不清楚。

[0005] CN1155577C 描述了一种方法,该方法中将苯和 ϵ -己内酰胺溶液加入到蒸馏塔中同时直接蒸汽也被加入到了相同的蒸馏塔。在苯和 ϵ -己内酰胺溶液中直接蒸汽提供了热量,也可以替代苯溶剂。为防止塔釜 ϵ -己内酰胺水溶液温度过高可采用真空蒸馏方式。依照这种方法,可获得浓度为 85-90% 的不含苯的含水 ϵ -己内酰胺溶液。蒸馏塔的进料液中苯含量可能为 15-85wt. %。如果采用多效蒸馏,只向最后一个蒸馏塔加入直接蒸汽。为防止铁离子和水随着直接蒸汽进入蒸馏塔,在直接蒸汽进入蒸馏塔前安装捕集装置和分水装置。

[0006] 现有技术方法的弊端是蒸馏去水耗费了大量的能量,例如共沸。因此本发明的目的是降低需蒸馏的水或有机溶剂量;从而降低能耗。

[0007] 本发明的发明人惊讶地发现,在液相中利用两个阶段的工艺进行有机溶剂蒸馏,可以产生高纯度的 ϵ -己内酰胺,其中第一个阶段是有机溶剂回流,第二个阶段是水回流。另外,提纯过程中耗能较低。发明内容

[0008] 因此,本发明提供了一种从含 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的有机相中回收 ϵ -己内酰胺的方法,其中所述方法包括:

- [0009] a) 向第一个蒸馏区加入含有 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的有机相；
- [0010] b) 蒸馏并回流有机相，取走塔顶得到的有机相的第一馏分；
- [0011] c) 向第二蒸馏区加入剩余的含 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的有机相；
- [0012] d) 蒸馏并回流含水相，取走塔顶得到的有机相的第二馏分剩下含 ϵ -己内酰胺的含水相；
- [0013] 内酰胺的含水相；
- [0014] e) 向第三个蒸馏区加入含有 ϵ -己内酰胺的含水相；并且
- [0015] f) 蒸馏含有 ϵ -己内酰胺的含水相，从中分离出塔顶得到的水而得到 ϵ -己内酰胺。

[0016] 含有 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的有机相通常还含有杂质，例如硫酸铵、水和高沸点及低沸点的有机成分。这些杂质通常是 ϵ -己内酰胺生产方法的特征。通常有机溶剂为芳香溶剂，例如苯或者甲苯。因此，有机相通常含有苯或甲苯。

[0017] 一个蒸馏区含有一个或多个蒸馏塔。但是通常它只含有一个蒸馏塔。优选地，第一个和第二个蒸馏区各只含有一个蒸馏塔。所述蒸馏塔可能包括塔板或者填料或者它们的组合。

[0018] 有机相的回流是指有机相重新回到蒸馏塔顶端。含水相的回流是指含水相重新回到蒸馏塔的顶部。每种情况下回流都确保较低比例的 ϵ -己内酰胺被蒸馏出来。

[0019] 有机相蒸馏后的第一馏分与步骤 a) 定义的有机相相比具有不同化学成分。通常情况下，相对于步骤 a) 中定义的有机相，第一馏分含有较高百分比沸点低于 ϵ -己内酰胺的化合物和较低百分比的 ϵ -己内酰胺以及沸点高于 ϵ -己内酰胺的化合物。步骤 a) 蒸馏的目的是去除有机溶剂。因此，有机相的第一馏分主要含有有机溶剂。

[0020] 剩余的含 ϵ -己内酰胺的有机相也被认为是蒸馏塔底馏分。由于蒸馏，其化学成分与步骤 a) 定义的有机相不同。通常，与步骤 a) 的有机相相比，它含有较高百分比的 ϵ -己内酰胺和沸点高于 ϵ -己内酰胺的化合物以及较低百分比沸点低于 ϵ -己内酰胺的化合物。

[0021] 有机相蒸馏后的第二馏分与步骤 a) 的有机相和步骤 b) 中有机相的第一馏分相比，具有不同的化学成分。通常，与步骤 b) 中有机相的第一馏分相比，它含有较高百分比的水，因为含水相被加入用于回流。步骤 b) 蒸馏的目的是去除更多的有机溶剂。优选地，去除基本上所有的有机溶剂，如果不是所有的，在第二蒸馏区去除剩余的有机溶剂。通常，步骤 d) 中去除的有机相第二馏分含有高达 25wt. % 的水。

[0022] 步骤 f) 蒸馏的目的是去除含 ϵ -己内酰胺的含水相中的水。优选地，去除基本上所有的水，如果不是所有的，在第三蒸馏区去除水。通常，步骤 f) 蒸馏后获得的 ϵ -己内酰胺中水含量为 1wt. % 或更低。通常，含 ϵ -己内酰胺的含水相基本上没有有机溶剂，优选完全没有有机溶剂。

[0023] 通常，含 ϵ -己内酰胺的含水相也含有杂质。通常，这些杂质的沸点比 ϵ -己内酰胺高。通常需进行进一步的提纯。例如，将其加入到第四蒸馏区来进行蒸馏， ϵ -己内酰胺作为塔顶馏分流出。从而剩余相通常由沸点高于 ϵ -己内酰胺的成分组成。

[0024] 通常，所述方法还包括在步骤 d) 或步骤 e) 之后将含有 ϵ -己内酰胺的含水相实施加氢处理。这是指处理可使不饱和杂质加氢。通常利用本领域公知技术应用加氢处理。

[0025] 由于步骤 f) 蒸馏，干燥含 ϵ -己内酰胺的含水相。干燥不一定彻底。通常在步骤

f) 后残留少于 0.2wt. % 的水。优选地,在步骤 f) 后残留少于 0.1wt. % 水。

[0026] 第二馏分是通过步骤 d) 采用含水相回流得到的。优选地,步骤 d) 中作为回流的含水相为纯度大于 99.5wt. % 的水。至少一部分所述水不是从有机相的第二馏分中分离出来的。然而,优选地,用于回流的部分水源自有机相的第二馏分。因此,优选从有机相的第二馏分分离水。通常冷凝有机相第二馏分,随后将产生的有机相和含水相分离。通常在热交换器内进行冷却冷凝。冷凝有机相 / 含水相分离为本领域技术人员公知。因此,优选地,本方法含有冷凝有机相的第二馏分的步骤;分离含水相;和回收所述分离的含水相用于步骤 d) 的回流。

[0027] 通常,作为步骤 d) 中回流的含水相的量至少为步骤 d) 去除的有机相第二馏分的 15wt. %。优选地,至少为步骤 d) 去除的有机相第二馏分的 25wt. %。为避免误解,步骤 d) 去除的有机相第二馏分的量是指流过第二蒸馏区顶端的第二馏分的量。

[0028] 通常,残留在步骤 d) 中含有 ϵ -己内酰胺的含水相含有 2.5-25wt. % 水。优选地,含有 3-15wt. %;更优选地,含有 4-12wt. %。

[0029] 通常,步骤 b) 中作为回流的有机相至少部分来源于步骤 b) 去除的第一有机馏分。冷凝步骤 b) 中的第一有机馏分;回收部分冷凝物用于步骤 b) 回流中。任选地,在回收前进行含水相的分离和清除。任选地,在回收前通过蒸馏进行第一有机馏分的提纯。如果有必要可再添加有机溶剂。通常在热交换器中进行冷却冷凝。冷凝、分离有机相 / 含水相和蒸馏提纯为本领域技术人员公知。

[0030] 通常,作为步骤 b) 中回流的有机相的量至少为步骤 b) 去除的有机相第一馏分的 7wt. %。优选地,至少为 9wt. %,最优选地至少为 10wt. %。作为回流的有机相可含有微量的水,例如 0.2wt. %。

[0031] 通常,步骤 d) 中作为回流的含水相为纯度大于 99wt. % 的水。优选地,为大于 99.5wt. %;最优选地为大于 99.8wt. %。

[0032] 用高含量的 ϵ -己内酰胺进行有机相的蒸馏特别有利。这是指相对于现有技术的方法而言,在提纯期间需要蒸馏较少的溶剂从而减少工艺耗能。有机相回流进行的第一次蒸馏和随后用含水相回流进行的第二蒸馏允许使用这样高含量的己内酰胺。通常,步骤 a) 中含 ϵ -己内酰胺的有机相含有 5-30wt. % ϵ -己内酰胺。优选地,含有 10-25wt. %;更优选地,含有 15-20wt. %。

[0033] 进一步地,第二次蒸馏用含较高含量 ϵ -己内酰胺的含水相回流进行是有利的。这是指相对于现有技术的方法而言,第二次蒸馏期间需要蒸馏较少的溶剂从而减少工艺耗能。通常,步骤 c) 中含 ϵ -己内酰胺的剩余有机相含有 50-96wt. % ϵ -己内酰胺。优选地,70-95wt. %。

[0034] 通常,第一蒸馏区和第二蒸馏区中每个蒸馏塔的塔顶温度为高于 35℃。优选地,高于 45℃;更优选地为高于 50℃。

[0035] 由现有技术得知,通常蒸馏塔配备有再沸器。通常,在第一蒸馏区和第二蒸馏区中每个进入再沸器的流体温度为低于 180℃。优选地,为低于 150℃;更优选地为低于 140℃。

[0036] 通常,第一蒸馏区的每个蒸馏塔的塔顶压强为低于 0.5MPa。优选地,第一蒸馏区的每个蒸馏塔的塔顶压强为大气压强或低于大气压强。最优选地,第一蒸馏区的每个蒸馏塔的塔顶压强为低于大气压强。低于大气压下实施蒸馏的益处在于可采用较低的底部温度,

这意味着可将 ϵ -己内酰胺的低聚化降至最低。进一步地,可用较低温度能源启动再沸器从而降低了能耗。

[0037] 通常,第二蒸馏区的每个蒸馏塔的塔顶压强为低于 0.5MPa。优选地,第二蒸馏区的每个蒸馏塔的塔顶压强为大气压强或低于大气压强。最优选地,第二蒸馏区的每个蒸馏塔的塔顶压强为低于大气压强。低于大气压下实施蒸馏的益处在于可采用较低的底部温度,这意味着可将 ϵ -己内酰胺的低聚化降至最低。进一步地,可用较低温度能源启动再沸器从而降低了能耗。

[0038] 通常,所述方法还含有在硫酸存在的条件下环己酮肟通过贝克曼重排反应制备含溶解于有机溶剂的 ϵ -己内酰胺,随后用氨中和产生的贝克曼重排混合物。优选地,氨为含水溶液;含有含水硫酸铵的层和含有含水 ϵ -己内酰胺的层因中和形成。含有含水 ϵ -己内酰胺层也称为含水粗 ϵ -己内酰胺。除了水和 ϵ -己内酰胺外含水粗 ϵ -己内酰胺通常还含有杂质,例如硫酸铵以及高和低沸点的有机化合物。

[0039] 优选地,从含有含水硫酸铵层中分离出含有含水粗 ϵ -己内酰胺层并且将其在有机溶剂中萃取。

[0040] 优选地,第一蒸馏区和第二蒸馏区的蒸馏塔的总数等于 2。

附图说明

[0041] 本发明通过以下图更全面的解释。

[0042] 图 1 描述了一种基于由环己酮制成的环己酮肟制备 ϵ -己内酰胺的连续方法。图 2 描述了现有技术的实施方案,其中含有 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的混合物在蒸馏过程中分离。图 3 描述了本发明的实施方案,其中含有 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的混合物在两步骤蒸馏方法中分离。

[0043] 图 1

[0044] 图 1 描述了一种通过形成环己酮肟和相关提纯步骤制备 ϵ -己内酰胺的连续方法。环己酮通过线 [1] 进入到环己酮肟形成区 [A]。通过线 [0] 加入肟形成剂。产生的含有环己酮肟的反应混合物通过线 [2] 输入到环己酮肟提纯区 [B] (可能也含有清洗步骤和/或者一个或多个蒸馏步骤)。提纯的环己酮肟通过线 [3] 进入到贝克曼重排反应区 [C] (由一个或多个连续的阶段组成)同时通过线 [4] 加入溶解于硫酸的 SO_3 溶液 (也称为发烟硫酸)。获得的重排混合物通过线 [5] 进入到中和区 [D] 同时氨水也通过线 [6] 加入到中和区。

[0045] 获得的含水中和混合物通过线 [7] 进入到相分离区 [E],含有含水硫酸铵的相通过线 [8] 离开相分离区并且含有含水粗 ϵ -己内酰胺的相通过线 [9] 进入到萃取区 [F]。在萃取区 [F] 中通过线 [10] 添加有机溶剂 (优选为苯或甲苯)并用其萃取含有含水粗 ϵ -己内酰胺的相 [9]。含有含水硫酸铵的相通过线 [11] 离开同时通过线 [12] 将溶解于有机溶剂的 ϵ -己内酰胺溶液输入到有机溶剂清除区 [G]。通过线 [13] 向有机溶剂清除区 [G] 加入水,富含有机溶剂的流注通过线 [14] 从清除区流出同时含水 ϵ -己内酰胺流注通过线 [15] 流入最终提纯区 [H]。最终提纯区 [H] 可能包括氢化步骤、碱洗步骤、一个或多个干燥步骤和/或者一个或多个最终产品蒸馏步骤。尼龙-6 等级的 ϵ -己内酰胺通过线 [16] 排出。

[0046] 图 2

[0047] 图 2 描述了一个现有技术的实施方案,其中含 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的混合物通过线 [1] 加入到蒸馏塔 [A]。该混合物由在有机溶剂中萃取含水粗 ϵ -己内酰胺后获得,是含 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的混合物,有机溶剂优选苯或甲苯,其中含水粗 ϵ -己内酰胺是由环己酮肟和发烟硫酸通过贝克曼重排反应制备并用含水氨中和的。现有技术中,线 [1] 含 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的混合物中有机溶剂和 ϵ -己内酰胺的重量比为 4.5 : 1-12 : 1。通过线 [2] 将蒸馏的塔顶气体引入到冷凝器 [B] 中,在冷凝器中冷凝该气体形成液态含水相和液态有机相的混合物。通过线 [3] 排出液态含水相和液态有机相的混合物。水作为回流液通过线 [4] 进入蒸馏塔 [A] 顶部。含 ϵ -己内酰胺和水的混合物通过再沸器 [D] 循环。部分含 ϵ -己内酰胺和水的混合物通过线 [5] 离开蒸馏塔 [A]。由于该所谓的共沸蒸馏,可以忽略线 [5] 含 ϵ -己内酰胺和水的混合物中有机溶剂量。

[0048] 蒸馏塔 [A] 可能含有塔板或填料或者其组合。任何合适的冷冻剂都可能适用于冷凝器 [B]。优选地,将冷却水作为冷凝剂。优选地,再沸器 [D] 为蒸汽驱动。

[0049] 图 3

[0050] 图 3 描述了一种本发明所述的设备。含 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的混合物通过线 [1] 加入到蒸馏塔 [A']。该混合物由在有机溶剂中萃取粗己内酰胺后获得,是含己内酰胺和有机溶剂 [1] 的混合物,有机溶剂优选苯或甲苯,其中粗己内酰胺是由环己酮肟和发烟硫酸通过贝克曼重排反应制备并用含水氨中和的。含己内酰胺和有机溶剂 [1] 的混合物中有机溶剂和己内酰胺的重量比为 5 : 1-3 : 1。蒸馏塔 [A'] 可能含有塔板或填料或者其组合。通过线 [11] 将蒸馏的塔顶气体引入到冷凝器 [B'] 中,在冷凝器中冷凝该气体形成液态含水相和液态有机相的混合物。通过线 [12] 混合物进入到相分离器 [C'] 中,有机相通过线 [13] 离开相分离器同时含水相通过线 [14] 离开。冷凝器 [B'] 和分离器 [C'] 可组合成一个设备。任何合适的冷凝剂都可能适用于冷凝器 [B']。优选地,将冷却水作为冷凝剂。有机相 [15] 作为回流液进入到蒸馏塔 [A'] 顶部。作为回流液的有机相 [15] 可能由来自线 [12] 含水相和有机相的混合物馏分组成或者由来自线 [13] 有机相馏分组成。

[0051] 蒸馏塔 [A'] 配备有可能由任何热源驱动的再沸器 [D']。优选地,再沸器 [D] 为蒸汽驱动。含有 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的混合物通过线 [16] 进入第二个蒸馏塔 [A'']。含 ϵ -己内酰胺和有机溶剂的混合物中有机溶剂和 ϵ -己内酰胺的重量比为 1 : 1-1 : 9。

[0052] 蒸馏塔 [A''] 可能含有塔板或填料或者其组合。通过线 [17] 将蒸馏的塔顶气体引入到冷凝器 [B''] 中,在那里形成液态含水相和液态有机相的混合物。通过线 [18] 将混合物输入到相分离器 [C''] 中,有机相通过线 [19] 离开相分离器同时含水相通过线 [20] 离开。冷凝器 [B''] 和分离器 [C''] 可组合成一个设备。任何合适的冷凝剂都可能适用于冷凝器 [B'']。优选地,将冷却水作为冷凝剂。含水相 [21] 作为回流液进入到蒸馏塔 [A''] 顶部。任选地,将通过线 [20] 加入的含水相作为回流引入到线 [21] (图 3 并未显示)。

[0053] 蒸馏塔 [A''] 配备有可能由任何热源驱动的再沸器 [D'']。优选地,再沸器 [D''] 为蒸汽驱动。含有 ϵ -己内酰胺和水的混合物通过线 [22] 离开蒸馏塔 [A'']。含 ϵ -己内酰胺和水的混合物中水的重量百分比为 2.5-25wt. %。线 [22] 含 ϵ -己内酰胺和水的混合物中有机溶剂的量是可忽略的。

实施例

[0054] 本发明通过以下的实施例来进一步说明,但不限于此。所有实施例和对比实施例均基于采用 Aspen 仿真软件包进行的数值模拟。所有的模拟仅考虑了以下成分, ϵ -己内酰胺、苯和水。

[0055] 对比实施例 1

[0056] 采用如图 2 所述的设备。含 ϵ -己内酰胺和苯的混合物加入到蒸馏塔 [A]。该混合物由在苯中萃取含水粗 ϵ -己内酰胺后获得,是含 ϵ -己内酰胺和苯的混合物,其中含水粗 ϵ -己内酰胺是由环己酮肟和发烟硫酸通过贝克曼重排反应制备并用含水氨中和的。杂质分布图依据该方法。进入蒸馏塔的含 ϵ -己内酰胺和苯的混合物中苯和 ϵ -己内酰胺的重量比为 4.4 : 1。蒸馏塔 [A] 包括 12 个平衡阶段。通过线 [2] 离开蒸馏塔 [A] 的塔顶气体在冷凝器 [B] 中冷凝,在冷凝器中形成了含水相和有机(苯的)相的混合物并以混合物的形式通过线 [3] 排出。将冷却水作为冷凝器 [B] 的冷凝剂。水作为回流液通过线 [4] 进入蒸馏塔 [A] 塔顶。蒸馏塔 [A] 配备有蒸汽驱动的再沸器 [D]。含 ϵ -己内酰胺和水的混合物通过线 [5] 离开蒸馏塔 [A]。含 ϵ -己内酰胺和水的混合物中水和 ϵ -己内酰胺的重量比为 1 : 11.5。线 [5] 含 ϵ -己内酰胺和水的混合物中苯的质量分数是可忽略的(低于 0.01wt.%)。蒸馏塔 [A] 塔顶的压强为 100kPa。

[0057] 最为相关流注的温度、质量流量和质量分数如表 1 所示。

[0058] 表 1

[0059]	流注的线号(图 2)	1	2	4	5
	温度 (°C)	40	70	30	136
	质量流量 (kg/s)	41.0	36.1	3.2	8.1
	质量分数				
	苯	0.799	0.907	0	<0.001
	ϵ -己内酰胺	0.183	<0.001	0	0.920
	水	0.019	0.093	1.000	0.080

[0060] 线 [4] 中水(回流到塔 [A]) 和线 [2] 中蒸馏塔 [A] 排出的塔顶气体的重量比为 9%。

[0061] 再沸器 [D] 所需能量约为 24.9MJ/s。

[0062] 对比实施例 1 表明实施现有技术所需的总能量高达约 24.9MJ/s。该数值和线 [5] 中 ϵ -己内酰胺约 3.32MJ/kg 相等。

[0063] 实施例 1

[0064] 采用如图 3 所述的设备。含 ϵ -己内酰胺和苯的混合物加入到蒸馏塔 [A']。该混合物由在苯中萃取含水粗 ϵ -己内酰胺后获得,是含 ϵ -己内酰胺和苯的混合物,其中含水粗 ϵ -己内酰胺是在发烟硫酸存在下环己酮肟通过贝克曼重排反应制备并用含水氨中和。杂质分布依据该方法。进入蒸馏塔的含 ϵ -己内酰胺和苯的混合物中苯和 ϵ -己内酰胺的重量比为 4.4 : 1。蒸馏塔 [A'] 包括 12 个平衡阶段。蒸馏塔 [A'] 排出的塔顶气体在冷凝器 [B'] 中冷凝,在那里形成了含水相和有机(苯的)相的混合物并以混合物的形式通过线 [12] 排出。混合物在分离器 [C'] 中分离,有机(苯的)相通过线 [13] 离开相分离器

同时含水相通过线 [14] 离开。将冷却水作为冷凝器 [B'] 的冷凝剂。线 [13] 排出的有机（苯的）相馏分作为回流液通过线 [15] 进入蒸馏塔 [A'] 顶部。蒸馏塔 [A'] 配备有蒸汽驱动的再沸器 [D']。含 ϵ -己内酰胺和苯的混合物通过线 [16] 从蒸馏塔 [A'] 进入蒸馏塔 [A'']。含 ϵ -己内酰胺和苯的混合物中苯和 ϵ -己内酰胺的重量比约为 1 : 8.5。

[0065] 蒸馏塔 [A''] 包括 12 个平衡阶段。顶部气体通过线 [17] 进入冷凝器 [B'']，在冷凝器中形成了含水相和有机（苯的）相 [18] 的混合物。在分离器 [C''] 中混合物被分成通过线 [19] 可去除的有机（苯的）相和线 [20] 可去除的含水相。将冷却水作为冷凝器 [B''] 的冷凝剂。含水相作为回流液通过线 [21] 进入蒸馏塔 [A''] 塔顶。该含水相的水由线 [20] 去除分离的含水相和额外的去离子水组成。

[0066] 蒸馏塔 [A''] 配备有蒸汽驱动的再沸器 [D'']。含 ϵ -己内酰胺和水的混合物通过线 [22] 离开蒸馏塔 [A'']。含 ϵ -己内酰胺和水的混合物中水和 ϵ -己内酰胺的重量比为 1 : 11.5。线 [22] 中含 ϵ -己内酰胺和水的混合物中苯的质量分数是可忽略的（低于 0.01wt.%）。

[0067] 蒸馏塔 [A] 和蒸馏塔 [A''] 塔顶的压强均为 100kPa。

[0068] 最为相关流注的温度、质量流量和质量分数如表 2 所示。

[0069] 表 2

[0070]

流注的线号(图 3)	1	11	15	16	17	20	22
温度 (°C)	42	77	37	135	81	30	136
质量流量(kg/s)	41.0	36.8	4.2	8.4	1.1	0.8	8.1
质量分数							
苯	0.799	0.979	0.999	0.106	0.811	<0.001	<0.001
ϵ -己内酰胺	0.183	<0.001	<0.001	0.893	<0.001	<0.001	0.920
水	0.019	0.021	0.001	0.001	0.189	1.000	0.080

[0071] 线 [15] 中苯（回流到塔 [A']）和线 [11] 中蒸馏塔 [A'] 排出的塔顶气体的重量比为 11%。

[0072] 线 [20] 中水（回流到塔 [A'']）和线 [17] 中蒸馏塔 [A''] 排出的塔顶气体的重量比为 78%。

[0073] 再沸器 [D'] 和再沸器 [D''] 所需能量分别约为 19.5MJ/s 和 1.4MJ/s。因此，所需总能量约为 20.9MJ/s。

[0074] 相对于对比实施例 1 所需能量（采用图 2 中设备，依据现有技术），实施例 1 所需总能量（采用如上所述图 3 的设备）降低了 4.0MJ/s。由于本发明，所需能量降低 16%。

[0075] 实施例 2

[0076] 如实施例 1 实施本方法；唯一区别在于蒸馏塔 [A'] 的塔顶压强为 42kPa。

[0077] 最为相关流注的温度、质量流量和质量分数如表 3 所示。

[0078] 表 3

[0079]

流注的线号(图 3)	1	11	15	16	17	20	22
温度 (°C)	42	54	37	85	74	30	136
质量流量(kg/s)	41.0	35.7	4.2	9.4	2.2	0.9	8.1
质量分数							
苯	0.799	0.979	0.999	0.203	0.884	<0.001	<0.001
ϵ -己内酰胺	0.183	<0.001	<0.001	0.795	<0.001	<0.001	0.920
水	0.019	0.021	0.001	0.002	0.116	1.000	0.080

[0080] 含 ϵ -己内酰胺和苯的混合物通过线 [16] 从蒸馏塔 [A'] 进入蒸馏塔 [A'']。含 ϵ -己内酰胺和苯的混合物中苯和 ϵ -己内酰胺的重量比约为 1 : 3.9。

[0081] 线 [15] 中苯 (回流到塔 [A']) 和线 [11] 中蒸馏塔 [A'] 排出的塔顶气体的重量比为 12%。

[0082] 线 [20] 中水 (回流到塔 [A'']) 和线 [17] 中蒸馏塔 [A''] 排出的塔顶气体的重量比为 41%。

[0083] 再沸器 [D'] 和再沸器 [D''] 所需能量分别约为 17.0MJ/s 和 2.9MJ/s。因此,所需总能量约为 19.9MJ/s。

[0084] 相对于比实施例 1 所需能量 (采用图 2 中设备,依据现有技术),实施例 2 所需总能量 (采用如上所述图 3 的设备) 降低了 5.0MJ/s。由于本发明的优选实施方案,所需能量降低 20%。

[0085] 实施例 2 进一步表明含 ϵ -己内酰胺和苯的混合物的温度可从 135°C (实施例 1) 降低到 85°C (实施例 2),所述混合物通过线 [16] 从蒸馏塔 [A'] 进入蒸馏塔 [A'']。这通过将蒸馏塔 [A'] 内塔顶压强从 100kPa (实施例 1) 降到 42kPa (实施例 2) 得以实现。鉴于温度升高导致副产物的形成,所以相对于实施例 1,实施例 2 的优势在于降低了副产物的形成。

[0086] 实施例 3

[0087] 如实施例 2 实施本方法;唯一区别在于蒸馏塔 [A''] 顶端的压强为 70kPa 并且含 ϵ -己内酰胺和水的混合物中水和 ϵ -己内酰胺的重量比为 1 : 17.4,所述混合物通过线 [22] 离开蒸馏塔 [A'']。

[0088] 最为相关流注的温度、质量流量和质量分数如表 4 所示。

[0089] 表 4

[0090]

流注的线号(图 3)	1	11	15	16	17	20	22
温度 (°C)	42	54	37	85	74	30	136
质量流量(kg/s)	41.0	35.7	4.2	9.4	2.4	0.9	7.9
质量分数							
苯	0.799	0.979	0.999	0.203	0.801	<0.001	<0.001
ϵ -己内酰胺	0.183	<0.001	<0.001	0.795	<0.001	<0.001	0.946
水	0.019	0.021	0.001	0.002	0.199	1.000	0.054

[0091] 含 ϵ -己内酰胺和苯的混合物通过线 [16] 从蒸馏塔 [A'] 进入蒸馏塔 [A'']。含 ϵ -己内酰胺和苯的混合物中苯和 ϵ -己内酰胺的重量比约为 1 : 3.9。

[0092] 线 [15] 中苯（回流到塔 [A']）和线 [11] 中蒸馏塔 [A'] 排出的塔顶气体的重量比为 12%。

[0093] 线 [20] 中水（回流到塔 [A'']）和线 [17] 中蒸馏塔 [A''] 排出的塔顶气体的重量比为 37%。

[0094] 实施例 3 表明由线 [22] 从蒸馏塔 [A''] 排出的含 ϵ -己内酰胺和水的混合物中水含量可从 8.0wt. %（实施例 2）降低到 5.4wt. %（实施例 3）。这可通过将蒸馏塔 [A''] 内塔顶压强从 100kPa（实施例 2）降低到 70kPa（实施例 3）同时未增加蒸馏塔 [D''] 底部的温度得以实现。因此产生更纯（干燥）的 ϵ -己内酰胺。

[0095] 再沸器 [D'] 和再沸器 [D''] 所需能量分别约为 17.0MJ/s 和 3.3MJ/s。因此，所需总能量约为 20.3MJ/s。

[0096] 实施例 3 表明相对于对比实施例 1 所述的采用现有技术所需能量，采用如图 3 所示的设备所需总能量可降低 4.6MJ/s 并且所需能量降低了 18%。

[0097] 相对于对比实施例 1 所需能量（采用图 2 的设备，依据现有技术），实施例 3 所需总能量（采用如上所述图 3 的设备）降低了 4.6MJ/s。由于本发明的优选实施方案，所需能量降低 18%。另外，与实施例 2 相比，通过线 [22] 离开蒸馏塔 [A''] 含 ϵ -己内酰胺的混合物更浓。这样降低了在后续步骤中进一步干燥 ϵ -己内酰胺所需能量。

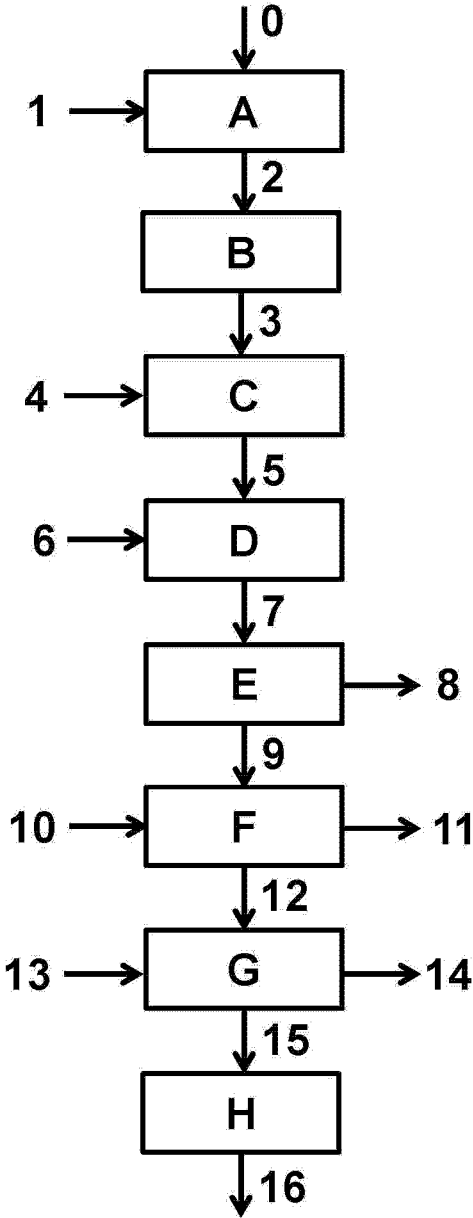


图 1

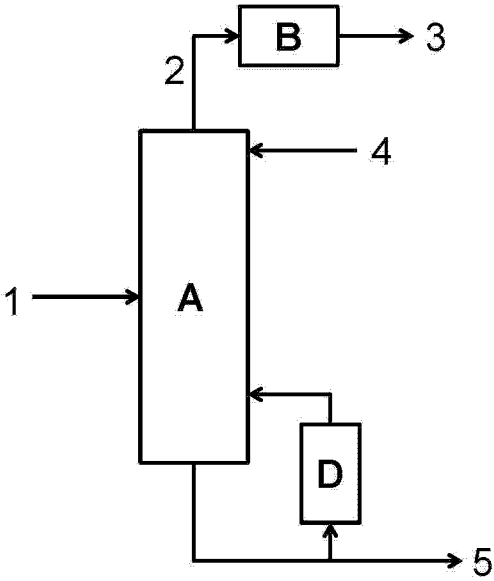


图 2

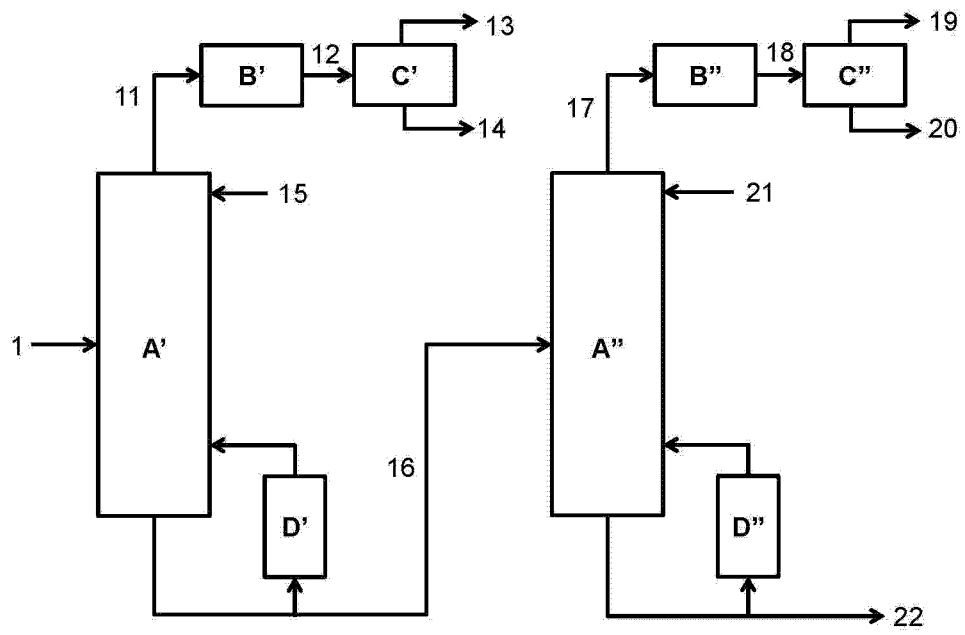


图 3