



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02805784.8

[43] 公开日 2004 年 10 月 6 日

[11] 公开号 CN 1535263A

[22] 申请日 2002.2.27 [21] 申请号 02805784.8

[30] 优先权

[32] 2001. 3. 1 [33] NL [31] 1017471

[86] 国际申请 PCT/NL2002/000125 2002.2.27

[87] 国际公布 WO2002/070475 英 2002.9.12

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.1

[71] 申请人 DSM IP 财产有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72] 发明人 M·L·C·德辛特-德洪德特

L·A·格罗特泽维尔特

J·A·W·莱门斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 郭广迅

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 从有机溶剂中回收和纯化己内酰胺的方法

[57] 摘要

从己内酰胺有机溶液中回收己内酰胺的方法，所述的方法包括：a) 用水或碱性水溶液洗涤溶液，产生一种包含己内酰胺以及有机溶剂的洗出溶液以及一种洗涤残余物，b) 从洗出溶液中蒸发除去有机溶剂，得到己内酰胺产品，c) 选择性地，氢化己内酰胺产品，d) 选择性地，从己内酰胺产品中蒸发除去水，e) 蒸馏己内酰胺产品以回收己内酰胺并得到一种蒸馏残余物，f) 在水存在下用一种有机溶剂萃取蒸馏残余物，得到(i) 包含溶于有机溶剂中的己内酰胺的萃取物和(ii) 废水，以及 g) 将环萃取物再循至步骤 a) 或 b)。

- 1.从含己内酰胺的有机溶液中回收己内酰胺的方法，所述的方法包括：
 - a)用水或碱性水溶液洗涤溶液，产生一种包含己内酰胺以及有机溶剂的洗
 - 5 出溶液以及一种洗涤残余物，
 - b)从洗出溶液中蒸发除去有机溶剂，得到己内酰胺产品，
 - c)选择性地，氢化己内酰胺产品，
 - d)选择性地，从己内酰胺产品中蒸发除去水，
 - e)蒸馏己内酰胺产品以回收己内酰胺并得到一种蒸馏残余物，
 - 10 f) 在水存在下用一种有机溶剂萃取蒸馏残余物，得到 (i) 包含溶于有机溶剂中的己内酰胺的萃取物和 (ii) 废水，以及
 - g)将萃取物再循环至步骤 a)或 b)。
- 2.权利要求 1 的方法，其中所述的萃取在碱存在下进行。
- 3.权利要求 1-2 的任何一种方法，其中将萃取物再循环至步骤 a)中。
- 15 4.权利要求 1-3 的任何一种方法，其中在步骤 f)中，蒸馏残余物和洗涤残余物共同被萃取。
- 5.权利要求 1-4 的任何一种方法，其中己内酰胺的有机溶剂与用于萃取残余物的有机溶剂相同。
- 6.权利要求 5 的方法，其中有机溶剂是苯。
- 20 7.权利要求 1-6 的任何一种方法，其中洗涤在脉冲填塞洗涤塔中进行。
- 8.权利要求 1-7 的任何一种方法，其中在步骤 b)中有机溶剂作为一种共沸混合物蒸发。
- 9.权利要求 1-8 的任何一种方法，其中己内酰胺通过环己酮肟的贝克曼重排反应获得。

从有机溶剂中回收和纯化己内酰胺的方法

5 本发明涉及一种从己内酰胺有机溶液中回收己内酰胺的方法。

例如, 这样的一种方法公开于 WO-A-9849140 中。该专利公开文本描述到: 己内酰胺水溶液和硫酸铵水溶液的中和重排混合物用苯进行萃取, 然后将得到的有机相用(碱)水进行洗涤。随后在加入水的同时, 从已洗涤的苯溶液中蒸发除去苯。然后, 进一步处理己内酰胺水溶液。最后是从水中蒸馏出己内酰胺。WO-A-9849140 所述的该方法的缺点是造成己内酰胺的损失。

在由环己酮肟借助于酸转化为己内酰胺的过程中, 通常需要从己内酰胺有机溶液中回收己内酰胺。环己酮肟借助于酸转化为己内酰胺的过程被称为贝克曼重排。一种碱, 优选氨, 可以加入到贝克曼重排混合物中, 产生中和的贝克曼重排混合物。目的是在环己酮肟的重排反应中, 环己酮肟尽可能地转化为己内酰胺, 并且以一种环境上以及经济上合理的方式, 尽可能完全地转化环己酮肟并且纯净地分离由转化而形成的己内酰胺。

从己内酰胺有机溶液中回收己内酰胺的过程中, 在许多地方可能发生己内酰胺的损失。己内酰胺损失的第一个主要原因是起始材料及辅助材料和己内酰胺本身或互相间发生不需要的副反应, 例如降解或低聚反应。己内酰胺损失的第二个原因是在除去杂质期间发生损失, 该杂质是由副反应生成并通过起始和辅助材料引入到过程中。可能引起脱色的不稳定化合物可能存在于这些杂质中。已知杂质的例子是游离醛或酮以及催化降解和成色的金属盐。同样重要的是起链终止剂作用的杂质, 例如单官能酸或胺或在聚合条件下形成这些物质的化合物。

25 本发明的目的是提供一种降低己内酰胺损失的方法。

此目的在所述方法中实现, 该方法包含

a) 用水或碱性水溶液洗涤溶液, 产生一种包含己内酰胺以及有机溶剂的洗出溶液以及一种洗涤残余物,

b) 从洗出溶液中蒸发除去有机溶剂, 得到己内酰胺产品,

30 c) 选择性地, 氢化己内酰胺产品,

- d)选择性地, 从己内酰胺产品中蒸发除去水,
- e)蒸馏己内酰胺产品以回收己内酰胺并得到一种蒸馏残余物,
- f) 在水存在下用一种有机溶剂萃取蒸馏残余物, 得到 (i) 包含溶于有机溶剂中的己内酰胺的萃取物和 (ii) 废水, 以及
- 5 g)将萃取物再循环至步骤 a)或 b)。

现已发现, 用本发明的方法可以降低己内酰胺的损失。本发明提供一种处理己内酰胺有机溶液的方法, 通过该方法可以有效地从溶液中回收己内酰胺。用本发明的方法可以用最小的能量和设备从这样的溶液中回收足够纯净的己内酰胺并且没有造成己内酰胺的较大损失。

- 10 应该注意到, 在所述的步骤 a)-f)之间可以存在其他工序。

虽然在己内酰胺有机溶液中的己内酰胺浓度并不重要, 但是通常该溶液包含 15-35 重量百分比的己内酰胺 (相对于总溶液)。通常, 该溶液包含 22-28 重量百分比的己内酰胺。

- 15 溶解己内酰胺的有机溶剂通常为芳烃、卤代烃和/或 C_4-C_{10} 脂肪族或环脂族醇。例如苯、甲苯、氯仿、三氯乙烷以及 4-甲基-2-戊醇。苯是优选的。

在本发明方法的步骤 a)中, 用水或碱性水溶液洗涤己内酰胺有机溶液。

- 如果用碱性水溶液进行洗涤, 作为碱性溶液使用的碱性水溶液可以有利地由包含碱金属氢氧化物和/或碱金属碳酸盐的水溶液组成, 优选 0.5-2.0 重量百分比的氢氧化钠或氢氧化钾水溶液。本领域熟练技术人员可以根据将要洗涤的原始溶液确定水或碱性溶液的用量。通常, 相对于溶于有机溶剂中的己内酰胺的溶液的量, 水或碱性溶液的用量在 0.1-5 重量百分比之间。
- 20

- 水或碱性水溶液洗涤可以有利地在一种脉冲填塞洗涤塔中进行。需要净化的溶液(包含溶于一种有机溶剂中的己内酰胺)从柱的底部引入, 水或碱性水溶液从柱的顶部引入。水或碱性水溶液洗涤得到一种包含有机溶剂和己内酰胺的洗出溶液以及一种洗涤残余物。通常洗涤残余物包含水和己内酰胺。随后将洗出溶液输送到本发明的步骤 b)中。
- 25

- 在本发明方法的步骤 b)中, 有机溶剂从洗出溶液中蒸发除去。可以使用任何适当的蒸发容器, 例如蒸发塔。蒸发优选在水存在下进行, 更优选作为共沸蒸馏进行, 其中有机溶剂作为共沸混合物被蒸发。蒸发得到己内酰胺产品。通常, 己内酰胺产品是含水的己内酰胺混合物。相对于整个物流, 此混合物中己
- 30

内酰胺的含量通常在 85-99.9 重量百分比之间。

将步骤 b)中得到的己内酰胺产品选择性地、但是优选地在一种本身已知的氢化催化剂存在下进行氢化。氢化可以如 EP-A-635487 中描述的那样有利地进行。

- 5 选择性地，水从选择性地氢化的己内酰胺产品中蒸发。水优选从选择性地氢化的己内酰胺产品中蒸发。在氢化和/或水蒸发后，对己内酰胺产品进行蒸馏以回收己内酰胺产品，同时得到一种蒸馏残余物。蒸馏优选在减压下进行。蒸馏优选在压力小于 50 kPa 下、更优选在小于 20 kPa 下、特别优选在小于 10 kPa 下进行。温度优选在 100-200℃之间，更优选在 110-180℃之间。这些温度是指
- 10 进行蒸馏时蒸馏塔底部的温度。通常，蒸馏包括从己内酰胺产品中分离低沸点有机杂质(具有比己内酰胺低的沸点)和/或从己内酰胺产品中分离高沸点有机杂质(具有比己内酰胺高的沸点)。通常，蒸馏包括，第一步，从己内酰胺产品中分离出作为塔顶产品的低沸点杂质，同时保留作为塔底产物的包含高沸点杂质的己内酰胺产品，在第二步中，分离出作为塔顶产品的已纯化的己内酰胺同时
- 15 保留作为塔底产品的包含己内酰胺和高沸点杂质的蒸馏残余物。

- 在本发明方法的步骤 f)中的蒸馏残余物用一种有机溶剂在水存在下进行萃取，得到 (i) 一种包含溶于一种有机溶剂中的己内酰胺的萃取物以及 (ii) 一种包含杂质的废水。虽然己内酰胺和杂质的浓度并不重要，但是蒸馏残余物通常包含 80-99.5 重量百分比的己内酰胺和 0.5-20 重量百分比的杂质。通常，相
- 20 对于己内酰胺的量，杂质的浓度在 1-5 重量百分比之间。

- 萃取通常在温和温度，一般在 20-60℃之间进行。现已意外地发现，使用萃取而不是在真空和相对高的温度通常高于 100℃下的蒸馏精制，能够好的以及设备简单的回收己内酰胺。萃取相对蒸馏的另一优点是避免了例如发生在残余物蒸馏条件下的副产物的生成以及己内酰胺的损失。这导致己内酰胺质量的
- 25 的提高，同时己内酰胺的收率也可以增加。

萃取的压力并不重要，并且可以在 0.1-1MPa 之间。

- 萃取步骤 f)在水存在下用一种有机溶剂进行。作为有机溶剂使用的可以是芳香烃、卤代烃和/或 C_4-C_{10} 脂肪族或环脂族醇。例如苯、甲苯、氯仿、三氯乙烷以及 4-甲基-2-戊醇。苯是优选的。优选原始溶液的有机溶剂与用于萃取的有机溶剂是相同的。本领域熟练技术人员可以容易地决定有机溶剂和水的最佳用
- 30

量。现已发现，在碱存在下进行的萃取，萃取效率进一步提高。例如，当在碱存在下进行萃取时，可以使用较小的萃取设备和/或在萃取物中杂质的量可以更低。碱的量最好不要太高，因为我们发现，碱的存在可能导致己内酰胺的降解。本领域熟练技术人员可以决定碱的最佳用量。萃取步骤 f) 优选在 0.001-5 重量百分比、更优选在 0.001-2 重量百分比（相对包含溶于有机溶剂中的己内酰胺的原始溶液）的碱存在下进行。碱优选为氢氧化钠或氢氧化钾。

萃取步骤 f) 得到一种包含溶于有机溶剂中的己内酰胺的萃取物以及一种主要包含杂质以及微乎其微的己内酰胺的废水。废水可以进行，例如，生物净化。

萃取步骤 f) 可以在常用的液-液接触器，例如混合澄清槽、脉动填充塔或转盘塔中进行。萃取优选在一种逆流操作竖直放置容器中进行，在其中将要被萃取的蒸馏残余物从容器的顶部送入，有机溶剂和选择性水从容器的底部送入。在这种情况下，萃取物和废水分别在塔的顶部和底部得到。

在本发明的方法中，萃取物被重复循环到步骤 a) 或 b) 中。在本发明的一种优选实施方案中，萃取物重复循环到步骤 a) 中，因为这样改善了提纯。

在本发明的一种更优选的实施方案中，洗涤残余物以及蒸馏残余物共同在步骤 f) 中萃取。已经发现，在本发明的这种实施方案中，己内酰胺的损失进一步地降低。有利地，首先将洗涤残余物和蒸馏残余物混合，然后将所得的混合物进行萃取。本发明的这种实施方案是有利的，因为不需要两个分离后处理过程，因此可以大大降低设备的费用并且该方法同时对扰乱更不敏感。

在本发明的一种尤其优选的实施方案中，洗涤残余物以及蒸馏残余物共同在步骤 f) 中萃取，并且将所得的萃取物重复循环到步骤 a) 中。意外地发现，本发明的这种实施方案得到一种萃取物，其可以被送到水或碱洗塔中，没有或基本上没有造成最后得到的己内酰胺的质量的损失。尤其惊奇地，萃取步骤 f) 用与洗涤步骤 a) 相同的溶剂进行。这就意味着在洗涤（洗涤液）期间进入包含己内酰胺和有机溶剂的溶液的杂质没有进入在萃取期间包含溶于有机溶剂中的己内酰胺的溶液中去，尽管在洗涤和萃取设备（浓度和溶剂）中的条件是可比的。杂质积聚，其可以在洗涤操作期间产生泡沫，也确实没有观察到。

本发明方法特别适于与已知的没有杂质生成或相对少的杂质生成的环己酮肟制备结合进行和/或通常，在那些情况中，其中已经采取额外的措施，需要净化的是低杂质含量的溶液。因此，本发明的方法可以有利地与根据 HPO 方

法 (Ullmann 工业化学百科全书, 1986, Vol A5, p.35) 进行的环己酮肟的制备结合使用。

下面, 将根据附图所示的示意图和实施例对本发明进行说明, 这里没有任何限制。

5 在图中, 将溶于苯中的己内酰胺溶液, 其中己内酰胺的含量为 15-30 重量百分比, 通过进料线 1 输送到碱洗塔 2 的底部, 例如, 碱洗塔 2 可以设计成脉动塔。在碱洗塔 2 的顶部, 0.5-2.0 重量百分比的碱性水溶液通过线 3 被输送到洗涤塔中, 其中碱性水溶液的重量相当于 0.1-5.0 重量百分比的苯进料。线 4 将包含己内酰胺和苯的洗出溶液输送至苯蒸发设备 5 中。苯通过与水共沸蒸馏进行蒸发, 其中水由线 6 供应。苯通过线 7 离开蒸发器。将转入水中的己内酰胺, 10 即己内酰胺浓度约为 93-99 重量百分比的所谓的己内酰胺产品, 如果需要, 通过线 8 输送到氢化塔 9 中, 其中氢气通过线 10 供应。氢化是任选的。此后, (选择性氢化的)己内酰胺产品通过线 11 输入到最终水蒸发器 12 中进行脱水。蒸发水通过线 13 脱逸, 同时将蒸发至约 99.5 重量百分比的己内酰胺产品通过线 14 15 输送到分馏真空蒸馏设备 15 中。已提纯的己内酰胺通过 16 放出并储存。从蒸馏设备 15 中出来的蒸馏残余物通过线 17 输送到萃取塔 18 中, 其同时通过线 19 接收从碱洗塔 2 中出来的洗涤残余物。这两股物流在塔 18 中用苯进行萃取。苯通过线 20 供给。用苯从两股物流中萃取出来的己内酰胺, 所谓的萃取物, 通过线 21 作为含约 10-25 重量百分比的己内酰胺的苯物流返回到碱洗塔 2 底部 20 的进料线 1 中。含许多杂质以及微乎其微的己内酰胺的废水通过线 22 例如进行生物净化。如果这是有利的, 通过线 13 排出的水可以送到萃取中。从蒸馏设备 15 中出来的低沸点杂质通过线 23 放出。在实践中, 由 15 表示的蒸馏设备由两个或三个塔组成。

在所有实施例中, 给出的规格用以下的 ISO 标准进行测定。

25 PAN: ISO DIS 8660 -塑料-己内酰胺的高锰酸盐指数的测定-光谱测定法, 第一版的修订版(ISO 8660: 1988)。2000 年 04 月 20 日开始表决, 2000 年 09 月 20 日表决结束。

E290: ISO 7059 -用于工业用途的己内酰胺-在 290 nm 波长处测定吸光度。

第一版 1982 年 12 月 01 日 (参考号. ISO 7059-1982 (E))

30 挥发性碱(VB) ISO 8112-用于工业用途的己内酰胺-测定 50%己内酰胺水溶

液的颜色,以哈森单位表示(铂钴级)-光谱测定法。

第一版 1984 年 11 月 15 日 (参考号: ISO 8112-1984 (E))

实施例 1

- 贝克曼重排得到的粗己内酰胺,在中和之后,以常规方式用苯进行萃取,
- 5 以便形成溶于苯中的 20 重量百分比的己内酰胺溶液。将溶液,所谓苯的己内酰胺,以 310 升/小时的速度输送到脉冲洗涤塔的底部。洗涤塔的直径为 10 厘米,高度为 5 米,并用 2.5 厘米的填料环填充。通过洗涤塔的顶部,3.4 升/小时的速度提供 1.0 重量百分比的 NaOH 水溶液。洗涤塔中的温度是 40℃。从洗涤塔的顶部排出已洗涤的苯的己内酰胺,同时,46 重量百分比的己内酰胺和 0.06
- 10 重量百分比的 NaOH 的水/己内酰胺的混合物作为洗涤残余物留在洗涤塔的底部。

- 上述已洗涤的苯的己内酰胺通过加入水进行共沸蒸馏除去苯。然后进行氢化。随后,氢化后的工艺物流,仍然含水,作为主要物流,在很大程度上没有水,并且在 1-1.5 kPa 下输送到高 1 m 的规整填料的蒸馏塔中进行连续最后蒸馏。
- 15 设置分开或分离以便 10 重量百分比的进料作为底部物流留,蒸馏残余物,在蒸馏塔中。留在蒸馏塔中的已提纯的己内酰胺,以下称为最终的己内酰胺产品,具有以下性质: PAN=2.2; E290=0.06; 颜色=1。

- 等重量份的洗涤残余物和蒸馏残余物合并成含 72.1 重量百分比的己内酰胺、水和 2.2 重量百分比的杂质如氨基己酸、羧酸和磺酸的含水己内酰胺混合物。
- 20 这种混合物,以下称为最终残余物,进行进一步的处理以回收己内酰胺。

- 将最终的残余物以 40 升/小时的速度输送到脉动萃取塔的顶部,该脉动萃取塔的直径为 10 厘米,高度为 5 米并且用 2.5 厘米的填料环填充。将苯以 140 升/小时输送到脉冲萃取塔的底部。萃取温度是 40℃。留在塔顶部的苯/己内酰胺物流含 19.1 重量百分比的己内酰胺。这种工艺物流用作约 15 重量百分比苯
- 25 的己内酰胺的代替物被送入碱洗塔中,然后通过所有以前描述过的操作。留在蒸馏塔中的已提纯的己内酰胺,最终的己内酰胺产品,具有以下性质: PAN=2.2; E290=0.06; 颜色=1。

比较实施例 A

- 现在,用蒸馏技术进一步处理最终残余物,而不是用实施例 1 中描述的萃
- 30 取从最终残余物中回收己内酰胺。在分批蒸馏的情况下,首先除去水,压力保

持在减压不变,以使底部温度不超过 130℃。在 1.5kPa 下,当底部温度将上升到 130℃以上时,停止分批蒸馏;将所得己内酰胺冷却至 80℃并将其输送至具有 1m 高的规整填料的连续蒸馏塔中。蒸馏塔在 1.5 kPa 的压力下进行操作。用薄膜蒸发器进行供热。底部温度是 130℃。发现,由于粘性的增加,作为对物
5 质供热变为不足的结果,馏出物总共至多为进料的 66 重量百分比。与大规模工业操作比相一致,15 重量份的己内酰胺馏出物与 85 重量份的从主要物流中出来的已提纯的己内酰胺混合,如上面实施例 1 中描述。最终己内酰胺产品具有下面的性质: PAN=5; E290=0.25; 颜色=2。

考查实施例 1 和比较实施例 A 的最终己内酰胺产品的性能得到,用本发
10 明方法得到的最终己内酰胺产品的性能优于在比较实施例 A 中得到的最终己内酰胺产品的性能。

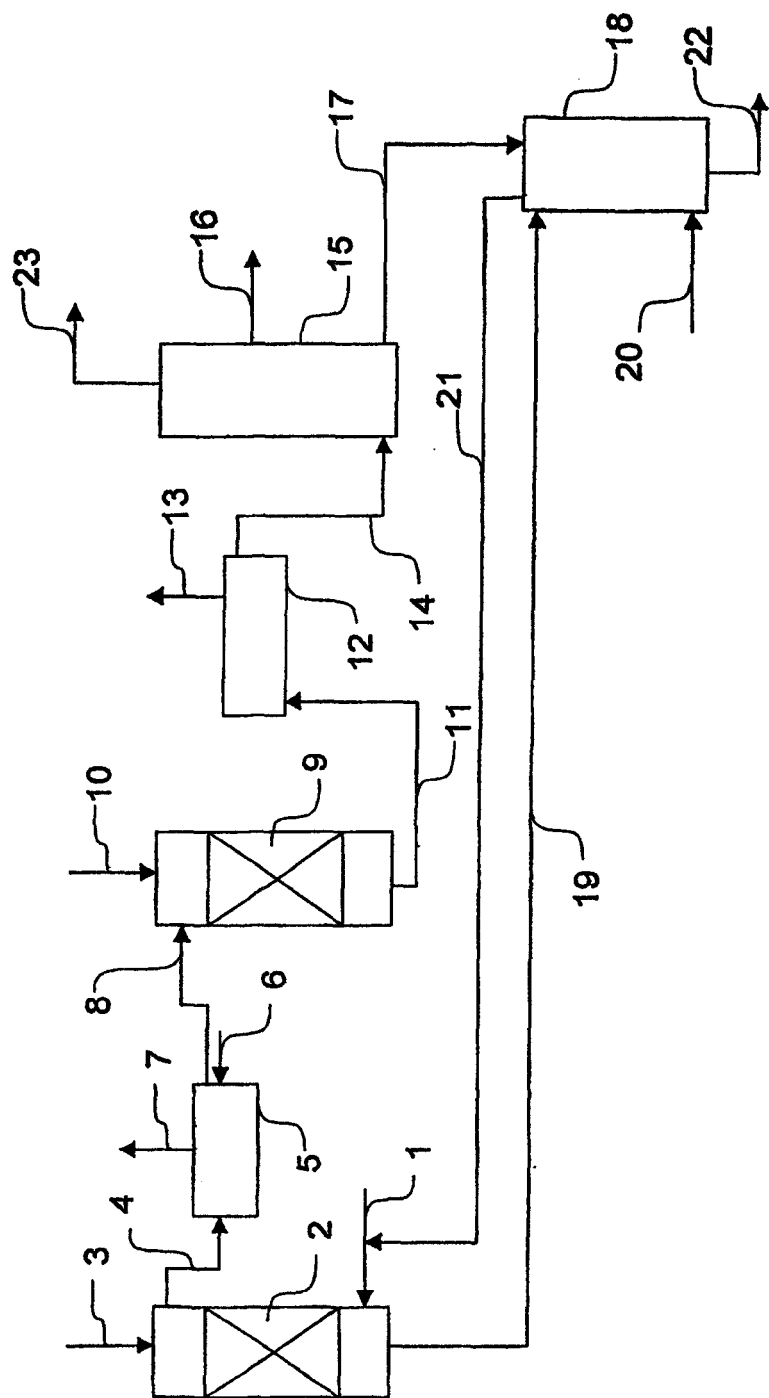


图 1