

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380107384.7

[51] Int. Cl.

C07C 45/85 (2006.01)

C07C 45/82 (2006.01)

C07C 45/33 (2006.01)

C07C 49/403 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1317252C

[22] 申请日 2003.12.22

[21] 申请号 200380107384.7

[30] 优先权

[32] 2002.12.27 [33] US [31] 60/436,476

[32] 2003.3.19 [33] EP [31] 03076125.8

[86] 国际申请 PCT/NL2003/000921 2003.12.22

[87] 国际公布 WO2004/058677 英 2004.7.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.23

[73] 专利权人 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 阿诺·赫勒尔德·本内克

奥古斯蒂努斯·彼得吕斯·休伯图斯

·斯考腾

拉里·沃克尔·怀亚特

[56] 参考文献

GB2028329A 1980.3.5

US5667644A 1997.9.16

US3668256A 1972.6.6

GB1382849A 1975.2.5

审查员 袁 营

[74] 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限公司

代理人 肖善强

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

减小含环己酮和一种或多种醛的混合物中醛浓度的方法

[57] 摘要

本发明涉及减小含环己酮和一种或多种醛的混合物中醛浓度的方法，所述方法包括在碱性化合物的存在下在蒸馏塔中蒸馏所述混合物，其中在蒸馏塔的底部基本不存在水。

1. 减小含环己酮和一种或多种醛的混合物中醛浓度的方法，所述方法包括在碱性化合物的存在下在蒸馏塔中蒸馏所述混合物，其中在蒸馏塔的底部存在的水小于 100 重量 ppm。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述混合物是包括环己酮、环己醇、低沸点化合物和高沸点化合物的混合物，其中所述蒸馏包括分离低沸点化合物以得到含低沸点化合物的塔顶产物和含环己酮、环己醇和高沸点化合物的塔底产物，其中所述低沸点化合物表示其沸点低于环己酮且高于环己烷的化合物，所述高沸点化合物表示其沸点高于环己醇的化合物。

3. 如权利要求 1-2 任一项所述的方法，其中所述醛是己醛和/或戊醛。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中蒸馏在塔顶温度为 45 和 130℃ 之间，塔底温度为 105 和 190℃ 之间的条件下进行。

5. 如权利要求 1-2 任一项所述的方法，其中该方法包括在蒸馏塔底部以上的级数处将含水和碱性化合物的溶液进料到蒸馏塔中。

6. 如权利要求 1-2 任一项所述的方法，其中该方法包括将混合物进料到所述蒸馏塔中，并在蒸馏塔底部以上的级数处将含水和碱性化合物的溶液进料到蒸馏塔中。

7. 如权利要求 1-2 任一项所述的方法，其中该方法包括将混合物在蒸馏塔底部以上的级数处进料到蒸馏塔中，并在所述进料之前将含水和碱性化合物的溶液引入该混合物中。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其中碱性化合物是碱金属化合物。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其中蒸馏混合物是在碱金属化合物的用量使得蒸馏塔底部中碱金属的浓度高于 2 重量 ppm 并低于 50 重量 ppm 的条件下进行的。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述碱性化合物是碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐或碱金属醇盐。

11. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述碱性化合物是氢氧化钠或氢氧化钾。

12. 如权利要求 2 所述的方法, 其中该方法还包括将所述塔底产物进料到其中环己酮作为塔顶产物被蒸馏掉的蒸馏塔中。

13. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述混合物是由如下方法获得的: 在没有氧化催化剂的条件下用含氧的气体氧化液相中的环己烷, 得到含环己烷、环己基过氧化氢、环己酮和环己醇的氧化混合物; 在碱金属氢氧化物的存在下用分解环己基过氧化氢的金属盐处理氧化混合物, 以将环己基过氧化氢分解成环己酮和环己醇, 得到所述在碱性化合物的存在下经历所述蒸馏的混合物。

14. 如权利要求 13 所述的方法, 其中获得所述混合物的方法还包括在所述蒸馏之前分离环己烷。

15. 如权利要求 1 所述的方法, 其中该方法包括: 用含氧的气体氧化液相中的环己烷, 得到含环己烷、环己基过氧化氢、环己酮和环己醇的氧化混合物;

在碱金属氢氧化物的存在下用分解环己基过氧化氢的金属盐处理氧化混合物, 以将环己基过氧化氢分解成环己酮和环己醇, 得到含环己酮、环己醇和环己烷的混合物;

通过蒸馏从含环己酮、环己醇和环己烷的混合物中分离环己烷;

通过蒸馏从所得混合物中分离低沸点化合物, 得到含有低沸点化合物的塔顶产物和含有环己酮、环己醇和高沸点化合物的塔底产物, 其中所述低沸点化合物表示其沸点低于环己酮且高于环己烷的化合物, 所述高沸点化合物表示其沸点高于环己醇的化合物;

其中分离环己烷的蒸馏或分离低沸点化合物的蒸馏是按照权利要求 1 来进行的。

16. 如权利要求 15 所述的方法, 其中该方法还包括将所述塔底产物进料到其中环己酮作为塔顶产物被蒸馏掉的蒸馏塔中。

减少含环己酮和一种或多种醛的混合物中醛浓度的方法

本发明涉及减小含环己酮和一种或多种醛的混合物中醛浓度的方法。

这种方法从 GB-A-2028329 中已知。该专利文献描述通过将包含环己酮和醛的混合物在氢氧化钠水溶液的存在下在单独的 2-羟基丁醛 (aldol) 缩合容器中进行 2-羟基丁醛缩合反应, 可以脱除象己醛之类的醛。随后用水洗涤所得的混合物来去除氢氧化钠。为了改善相分离, 将环己烷进料到洗涤设备中。随后在蒸馏塔中蒸馏经洗涤的有机混合物, 在蒸馏塔中低沸点组分被蒸发掉。

如 GB-A-2028329 中所述方法的缺点是需要单独的 2-羟基丁醛缩合反应容器和洗涤设备。另一缺点是如果在环己烷的存在下进行洗涤, 环己烷不得不从经洗涤的混合物中脱除。

本发明的目的是提供简单、高效的从环己酮中脱除醛的方法。

该目的的实现在于该方法包括在碱性化合物的存在下, 在蒸馏塔中蒸馏含环己酮和一种或多种醛的混合物, 其中在蒸馏塔的底部基本不存在水。

使用本发明的方法, 可以得到的环己酮相对于醛的纯度至少可与如 GB-A-2028329 中所述方法得到的环己酮的纯度相当。使用本发明的方法, 可以以非常简单的方式得到就醛的含量而言纯度增加的环己酮。本发明方法的一大优点是不需要单独的 2-羟基丁醛缩合容器和洗涤设备。另一优点是不必脱除在洗涤步骤中加入的水和任选的环己烷。这是有益的, 因为需要更少的工艺设备、需要更少的能量就得到相对于醛具有足够纯度的环己酮。

醛例如可以在制备环己酮过程中形成。醛的实例是丁醛、戊醛和己醛。所述醛包括在常规蒸馏条件下几乎不能从环己酮分离出的醛。在常规

蒸馏条件下几乎不能分离出的醛特别是戊醛和己醛。环己酮中这些醛的存在，特别是戊醛和己醛的存在是所不期望的。特别在通过肟化反应、Beckmann 重排和聚合来将具有太高戊醛和己醛浓度（相对于含环己酮、己醛和/或戊醛的混合物）的环己酮加工成聚己内酰胺（尼龙-6）时，所得聚己内酰胺的机械强度可能下降到所不期望的程度。在将这种环己酮加工成聚己内酰胺时，醛，特别时戊醛和己醛即使以低浓度存在，都会产生对聚己内酰胺的强度造成严重有害影响的杂质。已发现环己酮中戊醛和己醛的浓度优选为低于 90 重量 ppm（相对于含环己酮、戊醛和己醛的混合物）。术语“重量 ppm 的戊醛和己醛”应理解为表示每一百万克含环己酮、戊醛和/或己醛的混合物中戊醛和己醛的克数，其中 ppm 即“parts per million”（百万分之几）。

在本发明的方法中，在蒸馏塔的底部没有水或基本不存在水。在此，“基本没有水”具体表示在蒸馏塔的底部所存在的水低于 100 重量 ppm（相对于底部产品，即在蒸馏塔底部的混合物含有低于 100 重量 ppm 的水）。术语“重量 ppm 的水”应理解为表示每一百万克底部产物中水的克数，其中 ppm 即“parts per million”（百万分之几）。意外地已发现当在底部存在的水低于 100 重量 ppm 的条件下进行蒸馏时，醛的量，特别是戊醛和己醛的量可以降低到非常低的值，甚至低于 90 重量 ppm。

在蒸馏塔底部存在的水低于 100 重量 ppm，这可以以任意合适的方式来得到。优选的方法是在本公开内容中描述的。

本发明的方法在蒸馏塔中进行。该塔可以是任意合适的蒸馏塔。合适蒸馏塔的实例是板式塔或填有无规或规整填料的塔。“蒸馏塔的底部”是本领域技术人员公知的，具体指其中存在最多富集高沸点组分的液相的区，例如再沸区和板式蒸馏塔的最低板以下的区，以及再沸区和填有填料的蒸馏塔的填料以下的区。

蒸馏可以在任意合适的温度下进行。蒸馏优选在塔顶温度在 45 和 130 °C 之间、塔底温度在 105 和 190 °C 之间进行。施加在蒸馏塔顶部的压力一般在 0.02 和 0.15 MPa 之间。

在本发明的方法中，在碱性化合物的存在下蒸馏含环己酮和醛的混合

物。优选地，在有效量的碱性化合物的存在下，蒸馏含环己酮和醛的混合物，以将戊醛和己醛的浓度降低到戊醛和己醛在环己酮中的浓度低于 90 重量 ppm 的程度。

任意合适的碱性化合物都可以使用。合适的碱性化合物包括任意能够将待蒸馏的混合物中所存在的一种或多种醛，特别是戊醛和己醛进行 2-羟基丁醛缩合的碱性化合物。碱性化合物优选是碱金属化合物。优选的碱性化合物是碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐和碱金属醇盐。碱金属可以是钠，优选是钾。在使用碱金属化合物的情况下，优选碱金属化合物的用量要使蒸馏塔底部的碱金属浓度高于 2 重量 ppm 且低于 50 重量 ppm，从而有效地蒸馏含环己酮和一种或多种醛的混合物。当蒸馏塔的底部存在多于 2 重量 ppm 的碱金属时，环己酮中醛的量，特别是戊醛和己醛的量降低程度提高。使用在蒸馏塔底部低于 50 重量 ppm 的碱金属，发现可避免或减少环己酮的损失。

碱性化合物可在将混合物进料到蒸馏塔之前被引入混合物中，或者可以直接将它引入蒸馏塔中。优选地，在将待蒸馏的混合物进料到蒸馏塔中的级数处，或在该级数以下的区中将碱性化合物引入蒸馏塔中，因为这会减少环己酮的损失。碱性化合物优选存在于进料到蒸馏塔的混合物中，更优选在含环己酮和一种或多种醛的、要用本发明方法蒸馏的混合物中。

碱性化合物可以以任意合适的方式进料到蒸馏塔中，通常以液体的形式。优选地，通过使用含水和碱性化合物的溶液（以下称之为含碱性化合物的水溶液），将碱性化合物进料到蒸馏塔中。

已发现在使用含碱性化合物的水溶液的情况下，有益地在蒸馏塔底部以上的级数处将所述水溶液进料到蒸馏塔中。这是实现在蒸馏塔底部基本不存在水的有利方式。在使用板式蒸馏塔的情况下，所述水溶液有利地进料到蒸馏塔的第一块板（从蒸馏塔的底部向上编号）处或该板之上。在使用填料塔的情况下，所述水溶液有利地进料到存在填料的级数处。

将含碱性化合物的水溶液进料到蒸馏塔中优选通过将含碱性化合物的水溶液在蒸馏塔底部以上的级数处直接进料到蒸馏塔和/或通过含碱性化合物的水溶液进料到在蒸馏塔底部以上的级数处进料到蒸馏塔的混合物中

来完成。根据本发明的方法优选地包括在蒸馏塔底部以上的级数处将含环己酮和一种或多种醛的混合物进料到蒸馏塔中。优选地在蒸馏塔底部以上的级数处进料含环己酮和一种或多种醛的混合物之前，将含碱性化合物的水溶液进料到含环己酮和一种或多种醛的混合物中。

特别合适的水溶液是碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属醇盐，特别是碱金属环己醇盐（cyclohexanolate）的水溶液。当水溶液直接进料到蒸馏塔中，或者当水溶液进料到含环己酮和一种或多种醛的混合物中时，该水溶液优选地包含 0.5~50 wt%、更特别是 5~45 wt% 的碱金属化合物，优选为氢氧化钠，最优选为氢氧化钾。

特别地，直接被引入蒸馏塔中或在将混合物进料到蒸馏塔中之前被引入混合物中的氢氧化钾水溶液的量优选为使得至少 2 重量 ppm 并更优选至少 5 重量 ppm 的钾存在于蒸馏塔的底部，因为通过使用在蒸馏塔底部少于 2 重量 ppm 的钾，环己酮中醛的量，特别是戊醛和己醛的量降低到更低的程度。引入蒸馏塔中氢氧化钾水溶液的量优选使得在蒸馏塔底部的钾的量不会高于 50 重量 ppm，更优选不会高于 40 重量 ppm，甚至更优选不会高于 35 重量 ppm，因为已发现在蒸馏塔底部高于 35 重量 ppm 的钾的使用会导致环己酮的损失增加。

在本发明方法中蒸馏的含环己酮和一种或多种醛的混合物可以通过各种已知方法获得。该混合物通常包括大于 200 重量 ppm 且小于 6000 重量 ppm 的醛（相对于该混合物）。该混合物通常包括大于 500 重量 ppm 且小于 5000 重量 ppm 的戊醛和己醛（相对于混合物）。

该混合物的制备例如包括在氧化催化剂的存在或不存在的条件下用含氧气的气体氧化液相中的环己烷。在本发明的一个实施方案中，混合物的制备包括在氧化催化剂的存在下氧化环己烷，从而形成含环己烷、环己酮和环己醇、通常还有低沸点和高沸点化合物的经氧化混合物。

在本发明的另一优选实施方案中，混合物的制备包括在没有氧化催化剂的条件下氧化环己烷，从而形成含环己烷、环己基过氧化氢、环己酮和环己醇的氧化混合物，随后在碱金属氢氧化物水溶液的存在下用分解环己基过氧化氢的金属盐处理该混合物，来将环己基过氧化氢分解成环己酮和

环己醇，从而得到含环己烷、环己酮和环己醇、通常还有低沸点和高沸点组分的混合物。在一种实施方案中，根据本发明在碱性化合物的存在下蒸馏含环己烷、环己酮和环己醇的混合物。在另一更优选的实施方案中，混合物的制备还包括从含环己烷、环己酮和环己醇的混合物中分离环己烷，以得到根据本发明要在碱性化合物的存在下蒸馏的混合物。因此，本发明的方法还涉及包括如下步骤的方法：用含氧的气体氧化液相中的环己烷，得到含环己烷、环己基过氧化氢、环己酮和环己醇的氧化混合物；在碱金属氢氧化物的存在下用分解环己基过氧化氢的金属盐处理氧化混合物，以将环己基过氧化氢分解成环己酮和环己醇，得到含环己酮、环己醇和环己烷的混合物；通过蒸馏从含环己酮、环己醇和环己烷的混合物中分离环己烷；通过蒸馏从所得混合物中分离低沸点化合物，得到含有低沸点化合物的塔顶产物和含有环己酮、环己醇和高沸点化合物的塔底产物；并在蒸馏塔底部基本不存在水的蒸馏塔中，在碱性化合物的存在下完成蒸馏来分离环己烷或分离低沸点化合物。已发现这种具体的步骤组合得到醛浓度（特别是戊醛和己醛的浓度）极低的环己酮，而不必使用单独的 2-羟基丁醛缩合步骤和洗涤步骤。低沸点化合物表示其沸点低于环己酮且高于环己烷的化合物。实例是丁醇、戊醛、己醛、戊醇和环氧环己烷。高沸点化合物表示其沸点高于环己醇的化合物。实例是 2-亚环己基环己酮、2-亚己基环己酮和 2-(环己-1-烯基)环己酮。在 EP-A-579323 中，描述的示例性方法是在没有氧化催化剂的存在下氧化环己烷，得到含环己烷、环己基过氧化氢、环己酮和环己醇的氧化混合物。在 GB-A-1382849 和 EP-A-4105 中，描述的示例性方法是在碱金属氢氧化物水溶液的存在下用分解环己基过氧化氢的金属盐处理含环己烷、环己基过氧化氢、环己酮和环己醇的混合物，从而将环己基过氧化氢分解成环己酮和环己醇。

经氧化的混合物或分解后得到的混合物通常经过这样的处理：首先蒸馏掉环己烷和比环己烷更易挥发的副产物，接着蒸馏掉低沸点化合物，随后蒸馏环己酮，最后蒸馏环己醇。随后环己醇可以利用脱氢剂进行脱氢反应。在本发明的一个实施方案中，本发明的方法在蒸馏塔中进行，在该塔中环己烷被蒸馏掉。优选地，本发明的方法在蒸馏塔中进行，其中低沸点

组分中也含有环己酮、环己醇和高沸点化合物的混合物中分离，得到含低沸点化合物的塔顶产物和含环己酮、环己醇和高沸点化合物的塔底产物。因此，本发明的优选实施方案涉及在碱性化合物的存在下，在底部没有或基本不存在水的蒸馏塔中，从也含环己酮、环己醇和高沸点化合物的混合物中蒸馏掉低沸点组分的方法，所述混合物还包括己醛和/或戊醛。通常，进料到其中低沸点组分被蒸馏掉的蒸馏塔中的混合物包括在 40 和 60 wt% 之间的环己酮，在 40 和 60 wt% 之间的环己醇，通常在 0.2 和 2 wt% 之间的低沸点化合物和通常在 1 和 4 wt% 之间的高沸点化合物以及通常在 200 和 6000 重量 ppm 之间的醛，特别是 500~5000 重量 ppm 的己醛和戊醛。

现在参照下面非限制性的实施例来进一步阐明本发明的方法。

实验 A

以 25 m³/hr 的速率将含环己酮、环己醇和低、高沸点化合物的混合物进料到第一蒸馏塔中。混合物中戊醛和己醛的浓度分别为 70 和 300 重量 ppm。该混合物从共 60 级筛板的第 23 级板处（从底部向上编号）进料。该塔在塔顶处 0.08 MPa 和 121℃，第 20 级板约 0.1 MPa，塔底 165℃ 的条件下运行。14 t/h 蒸汽（1.25 MPa）被施加到再沸器中。例如正丁醇、正戊醇、己醛和环氧环己烷的低沸点产物从塔顶分离出。以 50 ml/min 的速率将 5 wt% KOH 水溶液加入蒸馏塔的底部，得到水含量为 150 重量 ppm、钾含量 5 重量 ppm 的塔底产物。该塔底产物从蒸馏塔中排出，并与 25 m³/hr 的环己酮、环己醇和高沸点组分的混合物相混合。该混合物进料到第二蒸馏塔的顶部。第二塔是填料塔，在塔顶约 74℃、塔底 10.7 kPa 和 103℃ 下运行。环己醇和高沸点组分离开第二蒸馏塔的底部。塔顶产物（主要含环己酮）中戊醛和己醛的浓度分别为 12 和 130 重量 ppm。第一蒸馏塔的底部中 CHIA（2-亚环己基环己酮，环己酮的二聚物）浓度为 0.1 wt%，表明由环己酮的二聚作用引起的产物损失很小。

对比实验 B

重复实验 A，不同在于第一蒸馏塔的进料中戊醛和己醛浓度分别为 400 重量 ppm 和 2100 重量 ppm。没有 KOH 水溶液进料到第一蒸馏塔中。第二塔的塔顶产物（主要包括环己酮）中戊醛和己醛浓度分别为 20 和 190 重量 ppm（相对于塔顶产物中存在的环己酮）。第一蒸馏塔的底部中 CHIA（2-亚环己基环己酮）浓度为 0.1 wt%，表明由环己酮的二聚作用引起的产物损失很小。

实验 C

在搅拌的皂化反应容器中，在 103℃ 下，用 2.5 m³/hr 的、碱度为 2 meq/g 的 NaOH 溶液以 25 m³/hr 的速率在 15 分钟内处理含环己酮、环己醇和低、高沸点化合物、400 重量 ppm 戊醛和 2100 重量 ppm 己醛的混合物。所得混合物与 20 m³/hr 的环己烷混合，并被送入分离器中以分离水相。在填料塔中用 7 m³/hr 的水逆流洗涤有机混合物，来萃取含钠的水滴。经洗涤的有机混合物被送入干燥塔的顶部以脱除环己烷和水。该干燥塔具有 15 个筛板，并在约 0.1 MPa 的压力、约 78℃ 的塔顶温度、约 161℃ 的塔底温度下运行。干燥塔的塔底产物中戊醛和己醛的浓度分别为 70 和 300 重量 ppm。将该塔底产物作为给料重复对比实验 B，得到第二塔的塔顶产物中戊醛和己醛的浓度分别为 6 和 60 重量 ppm（相对于塔顶产物中存在的环己酮）。第一蒸馏塔的底部中 CHIA（2-亚环己基环己酮）浓度为 0.1 wt%，表明由环己酮的二聚作用引起的产物损失很小。

实施例 I

重复实验 A，不同在于在第一蒸馏塔的进料管中进料 50 ml/min 的 5 wt% KOH 溶液。塔底中钾的浓度为 5 重量 ppm（以下称之为 ppmw），塔底中水的浓度小于 10 ppmw。第二塔的塔顶产物中戊醛和己醛浓度分别为 4 和 50 ppmw（相对于塔顶产物中存在的环己酮）。第一蒸馏塔的底部中 CHIA（2-亚环己基环己酮）浓度为 0.07 wt%。

实施例 I 与实验 C 的对比表明通过本发明的方法，可以以非常简单的方式得到相对于戊醛和己醛、纯度甚至更高的环己酮。

实施例 II

重复实施例 I，不同在于 KOH 溶液流速增加到 70 ml/min。塔底中钾的浓度为 7 ppmw，塔底中水的浓度小于 10 ppmw。第二塔的塔顶产物中戊醛和己醛浓度分别为 2 和 15 ppmw（相对于塔顶产物中存在的环己酮）。第一蒸馏塔的底部中 CHIA（2-亚环己基环己酮）浓度为 0.10 wt %。

实施例 III

重复实施例 I，不同在于 KOH 溶液流速增加到 350 ml/min。塔底中钾的浓度为 35 ppmw，塔底中水的浓度小于 10 ppmw。第二塔的塔顶产物中戊醛和己醛浓度分别为 1 和 5 ppmw（相对于塔顶产物中存在的环己酮）。第一蒸馏塔的底部中 CHIA（2-亚环己基环己酮）浓度为 0.35 wt %。