

90.10.22

申請日期	87.10.22
案 號	8710-638
類 別	207C-21/2

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

中文說明書修正頁(90年10月) 512139

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	自包含六亞甲二胺之混合物中回收六亞甲二胺的方法
	英 文	"PROCESS FOR RECOVERY OF HEXAMETHYLENEDIAMINE FROM MIXTURES CONTAINING SAME"
二、發明人	姓 名	1.彼德·巴布勒 2.洛夫·菲雪 3.赫曼·路肯 4.歐溫·雷芬格 5.奎多·佛特
	國 籍	1-5 均德國
	住、居所	1.德國維恩翰市瑪利亞-曼德爾-街18號 2.德國海德堡市伯格街98號 3.德國來恩河勞域沙芬市布魯賽爾街34號 4.德國瑪特史泰德市羅森街10號 5.德國佛瑞夏翰市波恩蓋斯街13號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市
	代 表 人 姓 名	安德瑞斯·拜伯拜奇 維拉·史塔克

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權
德 1997.02.07 19704612.6

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

~~發明說明~~

本發明係關於自包含下列之混合物(II)回收六亞甲二胺(I)之方法，

(I) 六亞甲二胺，

(III)六亞甲亞胺，

(IV)選自由2-胺甲基環戊胺及1,2-二胺基環己基所組成之群的化合物，

(V)亞胺，

(VI)己二腈及6-胺基己腈，

其包括蒸餾

(a)混合物(II)以獲得

(a1)基本上包含(III)之低沸點餾份，

(a2)包含(I)，(IV)及(V)之中沸點餾份(VII)，及

(a3)包含(V)及(VI)之高沸點餾份，

(b)混合物(VII)以獲得

(b1)基本上包含(IV)之頂部產物，及

(b2)包含(I)及(V)之混合物(VIII)之底部產物，及

(c)混合物(VIII)以獲得

(c1)(I)之頂部產物，及

(c2)包含基本部份為(V)之底部產物。

例如，由 K.Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie，第四版，270 頁，VCH-Verlagsgesellschaft，已知於鐵，鈷或鎳催化劑存在下呈完全氫化己二腈以形成纖維中間體六亞甲二胺。己二腈定量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(2)

轉化成六亞甲二胺之結果，氫化作用之排出液實質上不含己二腈且不含6-胺基乙腈。

六亞甲二胺可以習用方式純化至纖維級之品質，例如藉如述於 GB-A-731819 之蒸餾作用或藉如述於 US-A-4,282,381 之結晶作用。

例如，根據 US-A-4,601,8591，US-A-2,762,835，US-A-2,208,598，DE-A848 654，DE-A-44 46 893，DE-A-954 416，DE-A-42 35 466，WO 92/21650，DE-A-19 500 222 或德國申請案 19 548 289.1，進一步已知於鎳、鈷、鐵、鈦或鉍催化劑存在下氫化己二腈部分成為二種中間體6-胺基己腈及六亞甲二胺以及未轉化的己二腈。

6-胺基己腈可被環化以形成己內醯胺或直接聚合以形成耐綸-6。

部分氫化作用所得之副產物，例如六亞甲亞胺、1,2-二胺基環己烷及2-胺甲基環戊胺，難以自六亞甲二胺中分離。四氫吡啶庚因及雙環二胺特別減低得自此等不純之六亞甲二胺的耐綸-6,6之品質，例如色澤品質。由於此因素，所提之不純物必需自六亞甲二胺移除至殘留量為幾ppm。

已知用於得自己二腈之完全氫化作用的六亞甲二胺之純化作用的方法，無法用於得自己二腈之部分氫化作用之反應混合物，因為此等副產物的較高產量，副產物之不同混合比例以及6-胺基己腈及己二腈之存在。

本發明之目的係提供一種以技術上簡單及經濟之方式，自包含六亞甲二胺，6-胺基己腈及己二胺之己二胺部分氫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

化作用混合物中，回收六亞甲二胺之方法。

吾等項發現此目的可藉起始處所述方法完成。

混合物(II)可依傳統方法藉己二腈之部份氫化作用而獲得，例如，根據述於EP-A-161 419，EP-A-77 911，US-A-4,389,348，US-A-4,601,859，WO 93/1207，DE-A- 42 35 466，US-A-2,762,835，US-A-2,208,598，DE-A 848 654，DE-A-44 46 893，DE-A-954-416，DE-A-42 35 466，WO 92/21650，DE-A-19 500 222及德國申請案19 548 289.1中所述方法，通常，於鎳、鈷、鐵、鉍或鈳催化劑存在下進行氫化作用。催化劑可以撐載或未撐載之形式使用。適當之催化劑擔體之實例為，氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鎂、活性碳及尖晶石。未撐載催化劑之觸酶為雷尼(Raney)鎳及雷尼鈷。

若氫化作用係使用液態稀釋劑，如氨，加以進行，此等可以傳統方式，如敘於DE-A-19 500 222之方法移除。

混合物(II)通常包括

六亞甲二胺(I)，特別是基於(II)以重量計5至90%之量，六亞甲亞胺(III)，特別是基於(II)以重量計0.1至10%之量，選自由2-胺甲基環戊胺及1,2-二胺基環己烷或其混合物所組成之化合物(IV)，特別是基於(II)以重量計5ppm至5%，

亞胺(V)或此亞胺之混合物，如四氫吡啶庚因，於此情況下亞胺可以各別化合物或以加合物存在，特別是與胺類如六亞甲二胺或6-胺基己腈之加合物，且此加合物應為本發明之目的同樣地變為亞胺(V)，特別是基於(II)以重量計5至

五、發明說明 (4)

10,000ppm，

己二腈及6-胺基己腈(VI)，6-胺基己腈之含量為基於(II)以重量計5至90%，且己二腈之含量為基於(II)以重量計5至90%。

根據本發明，使混合物(II)接受蒸餾作用(a)。

此蒸餾作用產生基本上為六亞甲亞胺(III)之低沸點餾份。此低沸點餾份(a1)可包含其它化合物，如用於氫化作用之液體稀釋液，如氨，之殘留物或於氫化作用中產生為副產物之水殘留物。

獲得之中沸點餾份(a2)包括主要為六亞甲二胺(I)、化合物(IV)及化合物(IVb)之混合物(VII)，六亞甲二胺於混合物(VII)中之量較佳為基於(VII)以重量計在80至100%範圍內，化合物(IV)於混合物(VII)中之量較佳為基於(VII)以重量計在5ppm至0.5%範圍內，且化合物(IVb)於混合物(VII)中之量較佳為基於(VII)在1至10,000ppm之範圍內。

獲得之高沸點餾份(a3)包括主要為己二腈及6-胺基己腈之混合物(VI)，自其中己二腈及6-胺基己腈可被回收，較佳係藉蒸餾回收。己二腈可有利地循環至所述的部分氫化作用。

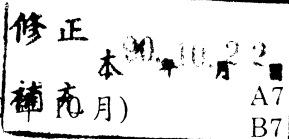
蒸餾之適當裝置為任何之習用蒸餾塔，例如述於Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版，第7卷，John Wiley & Sons，紐約，1979，870-881頁中者，例如篩板塔、泡罩塔或填充以排列(arranged)或堆積填充物之塔。

較佳之蒸餾裝置為具自底部至頂部壓降為1至500毫巴，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



五、發明說明(5)

較佳為5至50毫巴，底部壓力有利地係於1至500毫巴之範圍內，且頂部壓力有利地係於1至500毫巴之範圍內。此導致底部溫度為100至300°C，特別是150至250°C。

蒸餾可於數個塔中進行，如2或3或更多個，但較佳係於單一塔中進行。

若蒸餾係於一個塔中進行，有利地係獲得(a1)頂部產物，(a2)側液流排出物及(a3)底部產物。

若分離係於二個塔中進行，有利地係獲得(a1)及(a2)的混合物為第一塔之頂部產物，並於第二塔分離此混合物，使得獲得(a1)為第二塔之頂部產物。

蒸餾混合物有利地具平均逗留時間至少5分鐘，較佳為至少15分鐘，特別是至少45分鐘，於蒸餾之至少一個，較佳為1至15個，更佳為1至7個，特別是1，2或3個層(level)。

較佳係於至少一個層自蒸餾塔移出蒸餾混合物，使其經過延遲容器並回至蒸餾塔。送回步驟可在移出層或於移出層之上或下層處發生。

使蒸餾塔回流液回至蒸餾塔前首先經過延遲容器為有利的。

自蒸餾塔移出蒸餾液體，經過延遲容器，回流至蒸餾塔及，視情況液體於延遲容器之再循環皆可使用傳統裝置施行，如泵，於其情況下，送回步驟可在蒸餾塔之移出層上發生，特別是在板塔之情況，或在其上方之層，特別是排列填充塔之情況，或在移出層之下方。

混合物(II)之蒸餾作用係有利地藉添加化合物(IX)加以進

五、發明說明 (6)

行，該化合物於蒸餾之條件下對混合物之組份為惰性的，且於蒸餾之條件下其沸點係高於中沸點餾份(a2)之沸點。

適當之化合物(IX)包括芳族化物、脂族化物，如丙烯系及環脂化物，及脂-芳族化合物。此等化合物可含有取代基，例如烷基、芳基、環烷基、芳烷基、酯、醯胺、腈或胺基基團，較佳為腈或胺基基團，或多個相同或不同的此等基團。

該化合物(IX)可由一個化合物或此化合物之混合物所組成。

使用容易藉氫化作用，例如以包含分子氫之氣體，在催化劑存在下，容易轉化成六亞甲二胺或6-胺基己腈之化合物(IX)為有利的。

於此反應獲得之產物可有利地再用於本發明之方法中。蒸餾產生包含化合物(IX)之混合物，其較佳作為底部產物。

若混合物額外包含六亞甲二胺(I)，降低蒸餾之底部溫度為可能有利地。

化合物(IX)可以傳統方法自混合物回收，例如藉物理方法，如蒸餾或萃取，或化學方法，如化學吸附或氫化。

得自混合物之此化合物(IX)可有利地回至步驟(a)或(c)或兩步驟。於蒸餾條件下，中沸點餾份(a2)及化合物(IX)間之沸點差應為1至200°C，較佳為5至100°C。使用己二腈或6-胺基己腈或其混合物為特別有益的。

化合物(IX)可於蒸餾前或蒸餾期間加至混合物(II)。

在蒸餾前化合物(IX)至混合物(II)之添加可以傳統方式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (7)

習用混合裝置施行。

在蒸餾期間化合物(IX)至混合物(II)之添加可藉將化合物(IX)餵入蒸餾裝置施行，較佳係進入底部區域。

混合物(II)之蒸餾可有利地於二氧化碳下進行。

二氧化碳可在蒸餾前或較佳於蒸餾期間以化合物之型式加入蒸餾混合物，該化合物可於蒸餾條件下釋出二氧化碳，如碳酸銨、胺甲酸或脲或其混合物，於此情況下，此等化合物可以純的型式或液態稀釋液，作為一或多種混合物(II)之組成，或以固態、液態或較佳為氣態二氧化碳之型式，例如包含二氧化碳之氣體之型式或特別僅包括習有雜質之純氣態二氧化碳之型式添加。蒸餾混合物之二氧化碳含量應為每莫耳亞胺化物，如四氫吡庚因，之亞胺官能的0.1至1000莫耳二氧化碳。

根據本發明，混合物(VII)係接受蒸餾(b)。

此蒸餾提供頂部產物(b1)為基本上包括2-胺甲基環戊胺、1,2-二胺基環己烷或其混合物之化合物(IV)。此外，頂部產物可包括六亞甲亞胺或六亞甲二胺或其混合物。

蒸餾塔之底部產物(b2)為基本上包括六亞甲二胺(I)及亞胺(V)之混合物(III)，混合物(III)之六亞甲二胺之含量較佳為基於(VIII)以重量計在50至100%之範圍內。

蒸餾之適當裝置為任何之習用蒸餾塔，例如述於Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版，第7卷，John Wiley & Sons，紐約，1979，870-881頁中者，例如篩板塔、泡罩塔或填充以排列或堆積填充物之塔。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (8)

較佳之蒸餾裝置為具自底部至頂部壓降為0至200毫巴，較佳為0至50毫巴，底部壓力有利地係於3至300毫巴，特別是1至200毫巴，且頂部壓力有利地係於1至300毫巴，特別是1至200毫巴之範圍內。此導致底部溫度為100至300°C，特別是150至250°C。

蒸餾可於數個塔中進行，如2或3或更多個，但較佳係於單一塔中進行。

特別佳之蒸餾塔為具低壓降之蒸餾塔，較佳為每個理論階段不多於1毫巴，特別是0.3毫巴。

特別適合之蒸餾塔為填充蒸餾塔，較佳係填以排列填充元件，例如金屬片填充物，特別是鐵絲網填充物。

添加水至蒸餾混合物為有利的，於其情況下水之含量較佳為基於蒸餾混合物為以水重量計0.01至10，特別是0.01至5%。

水可在蒸餾前或蒸餾期間，例如於塔的較低區域，加至混合物。

根據本發明，混合物(VIII)係接受蒸餾(c)。

此蒸餾產生六亞甲二胺(I)作為頂部產物(c1)，有利地呈適用於纖維製造的純度。

底部產物(c2)包括主要之部分(V)及具較六亞甲二胺為高之沸點的其他化合物。

蒸餾之適當裝置為任何之習用蒸餾塔，例如述於Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第三版，第7卷，John Wiley & Sons，紐約，1979，870-881頁中者

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

，例如篩板塔、泡罩塔或填充以排列或堆積填充物之塔。

較佳之蒸餾裝置為具底部至頂部壓降為1至1000毫巴，較佳為1至500毫巴，底部壓力有利地係於10至900毫巴，且頂部壓力係有利地於50至500毫巴之範圍內。此導致底部溫度為100至300°C，特別是150至250°C。

蒸餾可於數個塔中進行，如2或3或更多個，但較佳係於單一塔中進行。

蒸餾混合物有利地具平均逗留時間至少5分鐘，較佳為至少15分鐘，特別是至少45分鐘，於蒸餾之至少一個，較佳為1至15個，更佳為1至7個，特別是1，2或3個級位。

混合物(VIII)之蒸餾可有利地藉添加化合物(X)加以進行，該化合物於蒸餾之條件下對混合物之組份為惰性的，且於蒸餾的條件下其沸點較六亞甲二胺(I)之沸點為高。

適當之化合物(X)包括芳族化物、脂族化物，如丙烯系及環脂化物，及脂-芳族化合物。此等化合物可含有取代基，例如烷基、芳基、環烷基、芳烷基、酯、醯胺、腈或胺基基團，較佳為腈或胺基基團，或多個相同或不同的此等基團。

該化合物(X)可由一個化合物或此化合物之混合物所組成。

使用容易藉氫化作用，例如以包含分子氫之氣體，在催化劑存在下，容易轉化成六亞甲二胺或6-胺基己腈之化合物(X)為有利的。

於此反應獲得之產物可有利地再用於本發明之方法中。

蒸餾產生包含化合物(X)之混合物，其較佳作為底部產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

若混合物額外包含六亞甲二胺(I)，降低蒸餾之底部溫度為可能有利地。

化合物(X)可以傳統方法自混合物回收，例如藉物理方法，如蒸餾或萃取，或化學方法，如化學吸附或氫化。

得自混合物之此化合物(X)可有利地回至步驟(a)或(c)或兩步驟。

於蒸餾條件下，六亞甲二胺(I)及化合物(X)間之沸點差應為1至200°C，較佳為5至100°C。

使用己二腈或6-胺基己腈或其混合物為特別有益的。

化合物(X)可於蒸餾前或蒸餾期間加至混合物(VIII)。

在蒸餾前化合物(X)至混合物(VIII)之添加可以傳統方式以習用混合裝置施行。

在蒸餾期間化合物(X)至混合物(VIII)之添加可藉將化合物(X)餵入蒸餾裝置施行，較佳係進入底部區域。

混合物(VIII)之蒸餾可有利地於二氧化碳下進行。二氧化碳可在蒸餾前或較佳於蒸餾期間以化合物之形式加入蒸餾混合物，該化合物可於蒸餾條件下釋出二氧化碳，如碳酸銨、胺甲酸或脲或其混合物，於此情況下，此等化合物可以純的型式或液態稀釋液，作為一或多種混合物(VIII)之組成，或以固態、液態或較佳為氣態二氧化碳之型式，例如包含二氧化碳之氣體之型式或特別僅包括習有雜質之純氣態二氧化碳之型式添加。蒸餾混合物之二氧化碳含量應為每莫耳亞胺化物，如四氫吡啶，之亞胺官能的0.01至1000莫耳二氧化碳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

修正 90.10.22

A5

B5

四、中文發明摘要(發明之名稱:自包含六亞甲二胺之混合物中回收六亞甲二胺的方法)

- 一種自包含下列之混合物(II)回收六亞甲二胺(I)之方法，
- (I)六亞甲二胺，
 - (III)六亞甲亞胺，
 - (IV)選自由2-胺甲基環戊胺及1,2-二胺基環己基所組成之群的化合物，
 - (V)亞胺，
 - (VI)己二腈及6-胺基己腈，
- 其包括蒸餾
- (a)混合物(II)以獲得
 - (a1)基本上包含(III)之低沸點餾份，
 - (a2)包含(I)，(IV)及(V)之中沸點餾份(VII)，及

英文發明摘要(發明之名稱: PROCESS FOR RECOVERY OF HEXAMETHYLENEDIAMINE FROM MIXTURES CONTAINING SAME)

A process for recovering hexamethylenediamine (I) from a mixture (II) comprising

- (I) hexamethylenediamine,
- (III) hexamethyleneimine,
- (IV) a compound selected from the group consisting of 2-aminomethylcyclopentylamine and 1,2-diaminocyclohexane,
- (V) an imine,
- (VI) adiponitrile and 6-aminocapronitrile

comprises distilling

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

- (a3) 包含 (V) 及 (VI) 之高沸點餾份，
- (b) 混合物 (VII) 以獲得
 - (b1) 基本上包含 (IV) 之頂部產物，及
 - (b2) 包含 (I) 及 (V) 之混合物 (VIII) 之底部產物，及
- (c) 混合物 (VIII) 以獲得
 - (c1) (I) 之頂部產物，及
 - (c2) 包含基本部份為 (V) 之底部產物。

英文發明摘要 (發明之名稱:)

- (a) a mixture (II) to obtain
 - (a1) a low boiling fraction comprising essentially (III),
 - (a2) a medium boiling fraction (VII) comprising (I), (IV) and (V), and
 - (a3) a high boiling fraction comprising (V) and (VI),
- (b) a mixture (VII) to obtain
 - (b1) an overhead product comprising essentially (IV), and
 - (b2) a mixture (VIII) comprising (I) and (V) as bottom product, and
- (c) a mixture (VIII) to obtain
 - (c1) (I) as overhead product, and
 - (c2) a bottom product comprising the essential portion of (V).

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

90.10.22

六、申請專利範圍

1. 一種自包含下列之混合物(II)回收六亞甲二胺(I)之方法，

(I) 六亞甲二胺，

(III)六亞甲亞胺，

(IV)選自由2-胺甲基環戊胺及1,2-二胺基環己基所組成之群的化合物，

(V)亞胺，

(VI)己二腈及6-胺基己腈，

其包括蒸餾

(a)混合物(II)以獲得

(a1)基本上包含(III)之低沸點餾份，

(a2)包含(I)，(IV)及(V)之中沸點餾份(VII)，及

(a3)包含(V)及(VI)之高沸點餾份，

(b)混合物(VII)以獲得

(b1)基本上包含(IV)之頂部產物，及

(b2)包含(I)及(V)之混合物(VIII)之底部產物，及

(c)混合物(VIII)以獲得

(c1)(I)之頂部產物，及

(c2)包含基本部份為(V)之底部產物。

其中具沸點高於六亞甲二胺(I)之沸點的化合物(IX)係於步驟(a)加入蒸餾混合物及具沸點高於混合物(VII)之沸點的化合物(X)係於步驟(c)加入蒸餾混合物或裝置，其中蒸餾混合物於蒸餾裝置中於步驟(a)及(c)之平均逗留時間為至少5分鐘，及其中二氧化碳係於步驟(a)及(c)加入蒸餾作用。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該化合物(X)包含

六、申請專利範圍

化合物(VI)。

3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該化合物(X)為己二腈、6-胺基己基或其混合物。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該化合物(X)包含來自步驟(a3)之底部產物。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中水係於步驟(b)加入蒸餾混合物。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(a)係於一個塔中進行，以獲得(a1)為頂部產物，(a2)為側流排出物及(a3)為底部產物。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(a)係於2、3或更多塔中進行。