



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98803874.9

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1227216C

[22] 申请日 1998.1.30 [21] 申请号 98803874.9

[30] 优先权

[32] 1997. 2. 7 [33] DE [31] 19704612.6

[86] 国际申请 PCT/EP1998/000506 1998.1.30

[87] 国际公布 WO1998/034903 德 1998.8.13

[85] 进入国家阶段日期 1999.9.29

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 P·巴斯勒 R·菲舍尔

H·卢伊肯 A·雷芬格

G·福伊特

审查员 王 静

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 从含六亚甲基二胺的混合物中回收
六亚甲基二胺的方法

[57] 摘要

本发明涉及从混合物(II)中获得六亚甲基二胺(I)的方法,其中混合物(II)中含有(I)六亚甲基二胺、(III)六亚甲基亚胺、(IV)一种选自2-氨基甲基环戊胺和1,2-二氨基环己烷的化合物、(V)亚胺、(VI)己二腈和6-氨基己腈。根据所述的方法,(a)蒸馏混合物(II),得到(a1)主要含有(III)的低沸点馏分、(a2)含有(I)、(IV)和(V)的中沸点馏分(VII)和(a3)含有(V)和(VI)的高沸点馏分;(b)蒸馏混合物(VII),得到(b1)主要含有(IV)的塔顶产物和(b2)作为塔底残液的含有(I)和(V)的混合物(VIII);和(c)蒸馏混合物(VIII),得到(c1)作为塔顶产物的(I)和(c2)含有(V)的主要部分的塔底残液。

1. 一种从混合物 (II) 中回收六亚甲基二胺 (I) 的方法, 其中混合物 (II) 中含有
- (I) 六亚甲基二胺,
 - 5 (III) 六亚甲基亚胺,
 - (IV) 一种选自 2-氨基甲基环戊胺和 1,2-二氨基环己烷的化合物,
 - (V) 四氢吡啶因, 该化合物是以单独化合物的形式或者是以与六亚甲基二胺或与 6-氨基己腈的加合物的形式,
 - (VI) 己二腈和 6-氨基己腈,
- 10 该方法包括
- (a) 在一个从底部到顶部的压降为 1-500 毫巴和底部温度为 100-300℃ 的塔中蒸馏混合物 (II), 得到
 - (a1) 主要含有 (III) 的低沸点馏分作为塔顶产物,
 - (a2) 含有 (I)、(IV) 和 (V) 的中沸点馏分 (VII) 作为侧
 - 15 流抽取物, 和
 - (a3) 含有 (V) 和 (VI) 的高沸点馏分作为塔底产物,
 - (b) 蒸馏混合物 (VII), 得到
 - (b1) 主要含有 (IV) 的塔顶产物, 和
 - (b2) 含有 (I) 和 (V) 的混合物 (VIII) 作为塔底产物, 和
 - 20 (c) 蒸馏混合物 (VIII), 得到
 - (c1) (I) 作为塔顶产物, 和
 - (c2) 主要含有 (V) 的塔底产物。
2. 权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 (a) 中, 蒸馏混合物在蒸馏装置中的平均停留时间为至少 5 分钟。
- 25 3. 权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 (c) 中, 蒸馏混合物在蒸馏装置中的平均停留时间为至少 5 分钟。
4. 权利要求 1 的方法, 其中在步骤 (a) 中, 将二氧化碳加入蒸馏中。
5. 权利要求 1 的方法, 其中在步骤 (c) 中, 将二氧化碳加入蒸馏中。
6. 权利要求 1-5 任一项所述的方法, 其中在步骤 (a) 中, 将在蒸馏
- 30 条件下对混合物中的组分是惰性的并且其沸点高于中沸点馏分 (a2) 的沸点 1-200℃ 的化合物 (IX) 或这类化合物的混合物加入蒸馏混合物中。
7. 权利要求 1 的方法, 其中在步骤 (c) 中, 将沸点高于六亚甲基二

胺(I)的沸点并在蒸馏条件下对于混合物(VIII)的组分是惰性的化合物(X)或这类化合物的混合物加入蒸馏混合物或蒸馏装置中。

8. 权利要求7所述的方法, 其中所述的化合物(X)或这类化合物的混合物含有化合物(VI)。

5 9. 权利要求7所述的方法, 其中化合物(X)或这类化合物的混合物是己二腈、6-氨基己腈或它们的混合物。

10. 权利要求7-8任一项所述的方法, 其中所述化合物(X)或这类化合物的混合物含有来自步骤(a3)的塔底产物。

11. 权利要求1-5和7-9任一项所述的方法, 其中在步骤(b)中,
10 将水加入蒸馏混合物中。

12. 权利要求6的方法, 其中在步骤(b)中, 将水加入蒸馏混合物中。

13. 权利要求10的方法, 其中在步骤(b)中, 将水加入蒸馏混合物中。

15

从含六亚甲基二胺的混合物中回收六亚甲基二胺的方法

本发明涉及从含有下列组分的混合物 (II) 中回收六亚甲基二胺

5 (I) 的方法:

(I) 六亚甲基二胺,

(III) 六亚甲基亚胺,

(IV) 一种选自 2-氨基甲基环戊胺和 1,2-二氨基环己烷的化合物,

(V) 亚胺,

10 (VI) 己二腈和 6-氨基己腈,

该方法包括蒸馏

(a) 混合物 (II), 得到

(a1) 主要含有 (III) 的低沸点馏分,

(a2) 含有 (I)、(IV) 和 (V) 的中沸点馏分 (VII) 和

15 (a3) 含有 (V) 和 (VI) 的高沸点馏分,

(b) 混合物 (VII), 得到

(b1) 主要含有 (IV) 的塔顶产物和

(b2) 含有 (I) 和 (V) 的混合物 (VIII) 作为塔底产物, 和

(c) 混合物 (VIII), 得到

20 (c1) (I) 作为塔顶产物和

(c2) 主要含有 (V) 的塔底产物。

例如从 K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4th Edition, P270, VCH-Verlagsgesellschaft 已知, 在铁、

25 钴或镍催化剂的存在完全氢化己二腈形成纤维中间体六亚甲基二胺。作为将己二腈定量转化成六亚甲基二胺的一个结果, 氢化流出物事实上不含有己二腈和 6-氨基己腈。

六亚甲基二胺可用常规方法提纯到纤维级质量, 例如用如 GB-A-731819 所述的用蒸馏的方法, 或用如 US-A-4282381 所述的用结晶的方法。

30 根据 US-A-46018591、US-A-2762835、US-A-2208598、DE-A848654、DE-A-4446893、DE-A-954416、DE-A-4235466、W092/21650、DE-A-19500222 或德国申请 19548289.1 知道, 在镍、钴、铁、铑或钌催化剂

的存在下，将己二腈部分氢化成两种纤维中间体 6-氨基己腈和六亚甲基二胺和未转化的己二腈的混合物。

6-氨基己腈可环化成己内酰胺或直接聚合成尼龙-6。

5 部分氢化使不易与六亚甲基二胺分离的副产物增加，诸如六亚甲基亚胺、1,2-二氨基环己烷和 2-氨基甲基环戊胺。四氢吡啶因和两种环二胺尤其能降低由这种不纯的六亚甲基二胺制备的尼龙-6, 6 的质量，例如颜色质量。为此，上述杂质必须从六亚甲基二胺除去，降低到几 ppm 的残留水平。

10 用于纯化从己二腈完全氢化制备的六亚甲基二胺的已知方法不能用于己二腈部分氢化得到的反应混合物，因为这些副产物浓度较高、副产物的混合比例不同并存在 6-氨基己腈和己二腈。

本发明的目的是提供一种技术简单并经济地从含有六亚甲基二胺、6-氨基己腈和己二腈的己二腈部分氢化混合物中回收六亚甲基二胺的方法。

15 我们已经发现该目的可通过开始描述的方法实现。

20 用常规的方法通过部分氢化己二腈可得到混合物 (II)，例如根据在 EP-A-161419、EP-A-77911、US-A-4389348、US-A-4601859、W093/1207、DE-A4235466、US-A-2762835、US-A-2208598、DE-A848654、DE-A-4446893、DE-A-954416、DE-A-4235466、W092/21650、DE-A 19500222 和德国申请 19548289.1 所述的方法，通常在镍、钴、铁、铑或钌催化剂的存在下进行氢化。催化剂可以使用承载形式的催化剂或未承载形式的催化剂。适合的催化剂载体的例子是氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化镁、活性炭和尖晶石。未承载的催化剂的例子是阮内镍和阮内钴。

25 如果进行氢化时使用液体稀释剂，诸如氨，可以用常规的方法将其除去，例如如 DE-A-19500222 中所述的。

混合物 (II) 一般含有

30 六亚甲基二胺 (I)，基于 (II)，其量特别在 5-90% 重量，
六亚甲基亚胺 (III)，基于 (II)，其量特别在 0.1-10% 重量，
化合物 (IV)，选自 2-氨基甲基环戊胺和 1,2-二氨基环己烷或其混合物，基于 (II)，其量特别在 5ppm-5% 重量，
亚胺 (V) 或这类亚胺的混合物，诸如四氢吡啶因，在这种情况下

亚胺可以单独化合物的形式或作为加成物的形式存在，特别是与诸如六亚甲基二胺或 6-氨基己腈之类的胺形成的加合物，这类加合物出于本发明的目的同样被称为亚胺(V)，基于(II)，其量特别在 5-10000ppm，

己二腈和 6-氨基己腈(VI)，基于(II)，6-氨基己腈的含量在 5-90%重量，基于(II)，己二腈的含量在 5-90%重量。

根据本发明，对混合物(II)进行蒸馏(a)。

该蒸馏提供了基本上是六亚甲基亚胺(III)的低沸点馏分。该低沸点馏分(a1)可含有其它化合物，诸如用于氢化的液体稀释剂例如氨的残留物，或者作为氢化副产物的水残留物。

10 得到的中沸点馏分(a2)是主要含有六亚甲基二胺(I)、化合物(IV)和化合物(V)的混合物(VII)。基于(VII)，在混合物(VII)中的六亚甲基二胺水平优选在 80-100%重量；基于(VII)，在混合物(VII)中化合物(IV)的水平优选在 5ppm-0.5%重量；基于(VII)，在混合物(VII)中化合物(V)的水平优选在 1-10000ppm。

15 得到的高沸点馏分(a3)是主要含有己二腈和 6-氨基己腈的混合物，从中可回收己二腈和 6-氨基己腈，优选通过蒸馏回收。己二腈可有利地循环到所述的部分氢化中。

适合的蒸馏装置是任何常规的蒸馏塔，例如在 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, P870-881 中所述的，诸如筛板塔、泡罩塔或用规则或散装填料填充的塔。

优选底部到顶部的压降在 1-500 毫巴的、特别优选 5-50 毫巴的蒸馏装置，其压力在底部为 1-500 毫巴有利，在顶部为 1-500 毫巴的压力有利。这导致了底部温度 100-300℃，特别是 150-250℃。

25 蒸馏可以在多个塔中进行，诸如 2 个或 3 个塔，但是优选在单一塔中进行。

如果蒸馏在 1 个塔中进行，有利的是作为塔顶产物获得(a1)、作为旁流抽取物获得(a2)和作为塔底产物获得(a3)。

如果在 2 个塔中进行分离，有利的是作为第一个塔的塔顶产物获得(a1)和(a2)的混合物，在第二个塔中分离该混合物，从而获得作为第二个塔的塔顶产物的(a1)。

在蒸馏塔的至少 1 个、优选 1-15 个、更优选 1-7 个、尤其优选 1、

2 或 3 个水平面上，蒸馏混合物的平均停留时间为至少 5 分钟，优选至少 15 分钟，特别优选至少 45 分钟。

优选在至少 1 个水平面将蒸馏混合物从蒸馏塔中排出，使其通过一个迟滞容器并返回蒸馏塔。返回可在排出时的水平面进行或在排出时的水平面以上或以下的水平面进行。

蒸馏塔回流液在返回蒸馏塔以前首先通过一个迟滞容器是有利的。

从塔中排出蒸馏液、通过迟滞容器、返回蒸馏塔和任选地将迟滞容器中的液体再循环都可使用常规的装置——诸如泵——进行。在这种情况下返回可在蒸馏塔的排出时的水平面进行，特别是在塔板塔的情况下，或在其上面的水平面进行，特别是在规则填料塔的情况下，或在其下面的水平面进行。

混合物 (II) 的蒸馏通过加入化合物 (IX) 进行是有利的，化合物 (IX) 在蒸馏条件下对于混合物组分是惰性的，在蒸馏条件下其沸点高于中沸点馏分 (a2) 的沸点。

15 适合的化合物 (IX) 包括芳族化合物、脂肪族化合物——诸如非环状脂族化合物和环脂族化合物——和脂族-芳族化合物。这些化合物可以具有取代基，诸如烷基、芳基、环烷基、芳烷基、酯基、酰胺基、腈基团或氨基，优选腈基团或氨基，或多个相同或不同的这类基团。

化合物 (IX) 可由一种化合物组成，或由这类化合物的混合物组成。

20 使用的化合物 (IX) 能通过例如氢化——例如在催化剂存在下用含有分子氢的气体——简单地转化成六亚甲基二胺或 6-氨基己腈是有利的。

在这个反应中获得的产物可有利地重新用于本发明的方法。蒸馏提供了——优选作为塔底产物——一种含有化合物 (IX) 的混合物。

25 如果混合物还含有六亚甲基二胺 (I)，降低蒸馏塔的塔底温度可能是有利的。

可用常规方法从混合物中回收化合物 (IX)，例如用物理方法，诸如蒸馏或萃取，或用化学方法，诸如化学吸附或氢化。

30 从混合物得到的该化合物 (IX) 可有利地返回到步骤 (a) 或 (c) 或这两个步骤。在蒸馏条件下，中沸点馏分 (a2) 和化合物 (IX) 的沸点差应在 1-200℃ 范围内，优选 5-100℃ 范围内。使用己二腈或 6-氨基己腈或其混合物是特别有利的。

化合物 (IX) 可在蒸馏前或期间加入到混合物 (II) 中。

在蒸馏之前将化合物 (IX) 加入到混合物 (II) 中可用常规方法在常用的混合装置中进行。

在蒸馏期间将化合物 (IX) 加入到混合物 (II) 中可通过将化合物
5 (IX) 引入蒸馏装置来进行, 优选引入底部区域。

混合物 (II) 的蒸馏在二氧化碳的存在下进行是有利的。

可在蒸馏前或优选在蒸馏期间将二氧化碳加入蒸馏混合物中, 其以
一种在蒸馏条件下可释放二氧化碳的化合物的形式加入, 诸如碳酸铵、
氨基甲酸铵或尿素或它们的混合物, 在这种情况下这些混合物可以纯
10 净的形式加入, 或溶在液体稀释剂中加入, 这种液体稀释剂例如是混
合物 (II) 的一种或多种组分, 或以二氧化碳的固体、液体或优选的
气体形式加入, 例如以含有二氧化碳的气体的形式, 或特别是以仅含
有常规杂质的纯二氧化碳气体的形式。蒸馏混合物中二氧化碳的含量
应在每摩尔亚胺——诸如四氢吡啶因——的亚胺官能基 0.1-1000 摩尔
15 二氧化碳范围内。

根据本发明, 对混合物 (VII) 进行蒸馏 (b)。

该蒸馏作为塔顶产物 (b1) 得到化合物 (IV), 它主要含有 2-氨基
甲基环戊胺和 1,2-二氨基环己烷或其混合物。另外, 塔顶产物可含有
六亚甲基二胺或六亚甲基亚胺或其混合物。

20 蒸馏塔的塔底产物 (b2) 是主要含有六亚甲基二胺 (I) 和亚胺 (V)
的混合物 (VIII), 基于 (VIII), 混合物 (VIII) 的六亚甲基二胺
含量优选在 50-100% 重量范围内。

适合于该蒸馏的装置是任何常规的蒸馏塔, 例如在 Kirk-Othmer,
Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 7, John Wiley
& Sons, New York, 1979, P870-881 中所述的, 诸如筛板塔、泡罩塔
25 或用规则或散装填料填充的塔。

优选底部到顶部的压降在 0-200 毫巴的、特别优选 0-50 毫巴的蒸
馏装置, 其压力在底部为 3-300 毫巴有利, 尤其是 1-200 毫巴, 而在
顶部为 1-300 毫巴有利, 尤其是 1-200 毫巴。这导致了底部温度 100-
30 300°C, 特别是 150-250°C。

该蒸馏可以在多个塔中进行, 诸如 2 个或 3 个塔, 但是优选在单一
塔中进行。

特别适用的蒸馏塔是低压降的蒸馏塔，优选每理论塔板压降不大于1毫巴，特别是0.3毫巴。

特别适合的蒸馏塔是填料塔，优选规则填充料的，诸如金属片填料，特别是编织金属丝填料。

- 5 在蒸馏混合物中加入水是有利的，在该情况下，基于蒸馏混合物，水量为0.001-10%重量、特别是0.01-5%重量是优选的。

可在蒸馏前或蒸馏期间加入水，例如在塔的较低区域。

根据本发明，对混合物(VIII)进行蒸馏(c)。

- 10 该蒸馏得到塔顶产物(c1)六亚甲基二胺(I)，有利的是以适合于纤维生产的纯度得到。

塔底产物(c2)主要含有(V)，还有其它沸点高于六亚甲基二胺的化合物。

- 15 适合的蒸馏装置是任何常规的蒸馏塔，例如在 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, P870-881 中所述的，诸如筛板塔、泡罩塔或用规则或散装填料填充的塔。

优选底部到顶部的压降在1-1000毫巴的、特别优选1-500毫巴的蒸馏装置，其压力在底部为10-900毫巴有利，在顶部为50-500毫巴的压力有利。这导致了底部温度100-300℃，特别是150-250℃。

- 20 蒸馏可以在多个塔中进行，诸如2个或3个塔，但是优选在单一塔中进行。

在蒸馏塔的至少1个、优选1-15个、更优选1-7个、特别优选1、2或3个水平面上，蒸馏混合物的平均停留时间为至少5分钟，优选至少15分钟，特别优选至少45分钟。

- 25 优选在至少1个水平面将蒸馏混合物从蒸馏塔中排出，使其通过一个迟滞容器并返回蒸馏塔。返回可在排出时的水平面进行或在排出时的水平面以上或以下的水平面进行。

蒸馏回流液在返回蒸馏塔以前首先通过一个迟滞容器是有利的。

- 30 从塔中排出蒸馏液、通过迟滞容器、返回蒸馏塔和任选地将迟滞容器中的液体再循环都可使用常规的装置——诸如泵——进行，返回可在蒸馏塔的排出时的水平面进行，特别是在塔板塔的情况下，或在其上面的水平面进行，特别是在规则填料塔的情况下，或在其下面的水

平面进行。

5 混合物(VIII)的蒸馏通过加入化合物(X)或这类化合物的混合物或加入化合物(X)或这类化合物的混合物与化合物(VI)或与来自步骤(a3)的塔底产物的混合物进行是有利的,化合物(X)在蒸馏条件下对于混合物的组分是惰性的,在蒸馏条件下其沸点高于六亚甲基二胺(I)的沸点。

10 适合的化合物(X)包括芳族化合物、脂肪族化合物——诸如非环状脂族化合物(例如己二腈、6-氨基己腈或它们的混合物)和环脂族化合物——和脂族-芳族化合物。这些化合物可以具有取代基,诸如烷基、芳基、环烷基、芳烷基、酯基、酰胺基、腈基团或氨基,优选腈基团或氨基,或多个相同或不同的这类基团。

所述的化合物(X)可由一种化合物组成,或由这类化合物的混合物组成。

15 使用的化合物(X)能通过例如氢化——例如在催化剂存在下用含有分子氢的气体——简单地转化成六亚甲基二胺或6-氨基己腈是有利的。

在这个反应中获得的产物可有利地重新用于本发明的方法。蒸馏提供了——优选作为塔底产物——一种含有化合物(X)的混合物。

20 如果混合物还含有六亚甲基二胺(I),降低蒸馏的塔底温度可能是有利的。

可用常规方法从混合物中回收化合物(X),例如用物理方法,诸如蒸馏或萃取,或用化学方法,诸如化学吸附或氢化。

25 从混合物中得到的该化合物(X)可有利地返回到步骤(a)或(c)或这两个步骤。在蒸馏条件下,六亚甲基二胺(I)和化合物(X)的沸点差应在1-200℃范围内,优选5-100℃范围内。

使用己二腈或6-氨基己腈或其混合物是特别有利的。

化合物(X)可在蒸馏前或期间加入到混合物(VIII)中。

在蒸馏之前将化合物(X)加入到混合物(VIII)中可用常规方法在常用的混合装置中进行。

30 在蒸馏期间将化合物(X)加入到混合物(VIII)中可通过将化合物(X)引入蒸馏装置来进行,优选引入底部区域。

混合物(VIII)的蒸馏在二氧化碳的存在下进行是有利的。

35 可在蒸馏前或优选在蒸馏期间将二氧化碳加入蒸馏混合物中,其以一种在蒸馏条件下可释放二氧化碳的化合物的形式加入,诸如碳酸铵、氨基甲酸铵或尿素或它们的混合物,在该情况下这些化合物可以纯净

- 的形式加入，或溶在液体稀释剂中加入，这种液体稀释剂例如是混合物（VIII）的或多种组分，或以二氧化碳的固体、液体或优选的气体形式加入，例如以含有二氧化碳的气体的形式，特别是以仅含有常规杂质的纯二氧化碳气体的形式。蒸馏混合物中二氧化碳的含量应在每5 摩尔亚胺——诸如四氢吡啶——的亚胺官能基 0.01-1000 摩尔二氧化碳范围内。