

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 201/16 (2006.01)

C07D 201/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380103214.1

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100349866C

[22] 申请日 2003.11.11

[21] 申请号 200380103214.1

[30] 优先权

[32] 2002.11.13 [33] DE [31] 10253094.7

[86] 国际申请 PCT/EP2003/012558 2003.11.11

[87] 国际公布 WO2004/043915 德 2004.5.27

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.13

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 H·鲁肯 A·安斯曼 C·贝尼施

P·巴斯勒 R-H·菲舍尔

S·迈克斯纳 J-P·梅尔德

[56] 参考文献

US5693793 1997.12.2

WO0190065 2001.11.29

审查员 李跃然

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 黄革生

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 2 页

[54] 发明名称

己内酰胺的纯化

[57] 摘要

一种纯化由下列步骤获得的粗己内酰胺的方法：1) 在催化剂存在下将包含 6-氨基己腈和水的混合物(I)转化成包含己内酰胺、氨、水、高沸物和低沸物的混合物(II)，然后 2) 从混合物(II)中除去氨以获得包含己内酰胺、水、高沸物和低沸物的混合物(III)，然后 3) 从混合物(III)中完全或部分除去水，以获得包含己内酰胺、高沸物和低沸物的粗己内酰胺(IV)，其中包括 a) 将粗己内酰胺和无机酸加入第一蒸馏装置 C1，所述无机酸在下列步骤 b) 至 h) 的蒸馏条件下沸点高于己内酰胺沸点，b) 在第一蒸馏装置 C1 中蒸馏粗己内酰胺和该无机酸，并从蒸馏装置 C1 的底部区除去第一子料流并从顶部区除去第二子料流，c) 将来自步骤 b) 的第二子料流加入第二蒸馏装置 C2，d) 在第二蒸馏装置 C2 中蒸馏来自步骤 b) 的第二子料流，并从蒸馏装置 C2 的

底部区除去第一子料流并从顶部区除去第二子料流，e) 将来自步骤 d) 的第一子料流加入第三蒸馏装置 C3，f) 在第三蒸馏装置 C3 中蒸馏来自步骤 d) 的第一子料流，并从蒸馏装置 C3 的底部区除去第一子料流并从顶部区除去第二子料流，以及 g) 来自步骤 f) 的第一子料流加入第一蒸馏装置 C1。

1. 一种纯化由下列步骤 1)到 3)获得的粗己内酰胺的方法:

- 1) 在催化剂存在下将包含 6-氨基己腈和水的混合物(I)转化成包含己内酰胺、氨、水、高沸物和低沸物的混合物(II), 然后
- 2) 从混合物(II)中除去氨以获得包含己内酰胺、水、高沸物和低沸物的混合物(III), 然后
- 3) 从混合物(III)中完全或部分除去水, 以获得包含己内酰胺、高沸物和低沸物的粗己内酰胺(IV),

该方法包括

- a) 将粗己内酰胺和无机酸加入第一蒸馏装置 C1, 所述无机酸在下列步骤 b)至 h)的蒸馏条件下沸点高于己内酰胺沸点,
- b) 在第一蒸馏装置 C1 中蒸馏粗己内酰胺和该无机酸, 并从蒸馏装置 C1 的底部区除去第一子料流和从顶部区除去第二子料流,
- c) 将来自步骤 b)的第二子料流加入第二蒸馏装置 C2,
- d) 在第二蒸馏装置 C2 中蒸馏来自步骤 b)的第二子料流, 并从蒸馏装置 C2 的底部区除去第一子料流和从顶部区除去第二子料流,
- e) 将来自步骤 d)的第一子料流加入第三蒸馏装置 C3,
- f) 在第三蒸馏装置 C3 中蒸馏来自步骤 d)的第一子料流, 并从蒸馏装置 C3 的底部区除去第一子料流和从顶部区除去纯化的己内酰胺, 以及
- g) 将来自步骤 f)的第一子料流加入第一蒸馏装置 C1.

2. 权利要求 1 的方法, 其中混合物(I)还包含有机液体稀释剂。

3. 权利要求 2 的方法, 其中该液体稀释剂在步骤 3)中在从混合物(III)中除去水之前、期间或之后除去。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项的方法, 其中在步骤 3)和步骤 a)之间将低沸物除去, 或将高沸物除去, 或将低沸物和高沸物除去。

5. 权利要求 4 的方法, 其中先将低沸物除去再将高沸物除去。

6. 权利要求 4 的方法, 其中将 6-氨基己腈作为低沸物除去。
7. 权利要求 5 的方法, 其中将 6-氨基己腈作为低沸物除去。
8. 权利要求 1 至 7 中任一项的方法, 其中所使用的无机酸是磷酸。
9. 权利要求 1 至 7 中任一项的方法, 其中在步骤 f) 中在塔顶区中除去的子料流与在塔底区中除去的子料流的重量比为 0.3 至 2.0。
10. 权利要求 8 的方法, 其中在步骤 f) 中在塔顶区中除去的子料流与在塔底区中除去的子料流的重量比为 0.3 至 2.0。
11. 权利要求 1 至 7 中任一项的方法, 其中在步骤 b) 中获得的第一子料流至少一部分与根据步骤 1) 到 3) 的粗己内酰胺混合。
12. 权利要求 8 的方法, 其中在步骤 b) 中获得的第一子料流至少一部分与根据步骤 1) 到 3) 的粗己内酰胺混合
13. 权利要求 10 的方法, 其中在步骤 b) 中获得的第一子料流至少一部分与根据步骤 1) 到 3) 的粗己内酰胺混合。
14. 权利要求 9 的方法, 其中与粗己内酰胺混合的子料流与粗己内酰胺的重量比为 0.01 至 0.3。
15. 权利要求 1 至 7 中任一项的方法, 其中从步骤 d) 中获得的第二子料流至少一部分在步骤 3) 中在除去低沸物前被循环。
16. 权利要求 8 的方法, 其中从步骤 d) 中获得的第二子料流至少一部分在步骤 3) 中在除去低沸物前被循环。
17. 权利要求 15 的方法, 其中从步骤 d) 中获得的第二子料流至少一部分在步骤 3) 中在除去低沸物前被循环。
18. 权利要求 1 至 7 中任一项的方法, 其中蒸馏装置 C1 的底部温度为 120 至 200℃。
19. 权利要求 8 的方法, 其中蒸馏装置 C1 的底部温度为 120 至 200℃。
20. 权利要求 17 的方法, 其中蒸馏装置 C1 的底部温度为 120 至 200℃。

21. 权利要求 1 至 7 中任一项的方法，其中蒸馏装置 C1、C2、C3 中一个、二个或三个中的塔顶区或塔底区压力至少为 40 毫巴。

22. 权利要求 8 的方法，其中蒸馏装置 C1、C2、C3 中一个、二个或三个中的塔顶区或塔底区压力至少为 40 毫巴。

23. 权利要求 20 的方法，其中蒸馏装置 C1、C2、C3 中一个、二个或三个中的塔顶区或塔底区压力至少为 40 毫巴。

24. 权利要求 1 至 7 中任一项的方法，其中来自步骤 f) 的第一子料流流入蒸馏装置 C1 的顶部。

25. 权利要求 8 的方法，其中来自步骤 f) 的第一子料流流入蒸馏装置 C1 的顶部。

26. 权利要求 23 的方法，其中来自步骤 f) 的第一子料流流入蒸馏装置 C1 的顶部。

己内酰胺的纯化

本发明涉及一种纯化由以下方法获得的粗己内酰胺的方法：

- 1) 在催化剂存在下将包含 6-氨基己腈和水的混合物(I)转化成包含己内酰胺、氨、水、高沸物和低沸物的混合物(II)，然后
- 2) 从混合物(II)中除去氨，以获得包含己内酰胺、水、高沸物和低沸物的混合物(III)，然后
- 3) 从混合物(III)中完全或部分除去水，以获得包含己内酰胺、高沸物和低沸物的粗己内酰胺(IV)，

其中包括

- a) 将粗己内酰胺和无机酸加入第一蒸馏装置 C1，该无机酸在下列步骤 b)至 h)的蒸馏条件下具有比己内酰胺还高的沸点，
- b) 在第一蒸馏装置 C1 中蒸馏的粗己内酰胺和该无机酸，并除去蒸馏装置 C1 底部区的第一子料流和顶部区的第二子料流，
- c) 将来自步骤 b)的第二子料流加入第二蒸馏装置 C2，
- d) 在第二蒸馏装置 C2 中蒸馏来自步骤 b)的第二子料流，并除去蒸馏装置 C2 底部区的第一子料流和顶部区的第二子料流，
- e) 将来自步骤 d)的第一子料流加入第三蒸馏装置 C3，
- f) 在第三蒸馏装置 C3 中蒸馏来自步骤 d)的第一子料流，并除去蒸馏装置 C3 底部区的第一子料流和顶部区的纯化己内酰胺，以及
- g) 将来自步骤 f)的第一子料流加入第一蒸馏装置 C1。

制备己内酰胺的方法是已知的。

又例如由《Ullmann 工业化学百科全书》(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry) 第 5 版卷 A5，德国 Weinheim 的 VCH

Verlagsgesellschaft mbH, 1986, 第 46-48 页或《Kirk-Othmer 化学技术百科全书》(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology) 第 4 版第 4 卷, 美国纽约的 John Wiley & Sons, 1992 第 836 页可知, 用于聚合物的制备的己内酰胺必须具有 99.9% 至 99.94% 的纯度, 且主要杂质通常为 0.04 至 0.1% 的量的水, 其它杂质最大存在范围只有数 ppm。例如, 己内酰胺可利用环己酮肟和硫酸或发烟硫酸的贝克曼重排来制备。以此方法获得的混合物用氨进行中和后, 可利用有机溶剂萃取此混合物, 从形成的硫酸铵副产物获得己内酰胺。

由贝克曼重排获得的粗己内酰胺包含不同种类及不同量的杂质, 视用以合成环己酮肟的反应物如环己酮和硫酸羟基铵的制备过程、肟化反应和重排条件而定。典型的由贝克曼重排获得的粗己内酰胺的杂质为 C-甲基己内酰胺、6-甲基戊内酰胺和 n-戊乳酰胺。

用于在贝克曼重排中获得的粗己内酰胺的各种纯化方法已有描述。

根据 DE-A-1253716, 粗己内酰胺可利用在悬浮液中进行氢化而被纯化, 此悬浮液中有催化剂存在并加入酸。

根据 DE-A-1253716, 粗己内酰胺可利用在悬浮液中进行氢化而被纯化, 此悬浮液中有催化剂存在并加入碱。

DD-A-75083 描述了纯化粗己内酰胺的方法, 该方法首先蒸馏粗己内酰胺, 接着将其溶解在有机溶剂中, 在催化剂存在中进行氢化, 然后以离子交换剂处理。

根据 EP-A-411455, 通过在液相方法中连续氢化粗己内酰胺维持己内酰胺特征上的重要品质特色。

由将 3-戊烯酸及/或其酯类加氢甲酰基化成主产物 5-甲酰基戊酸/酯以及副产物 4-和 3-甲酰基戊酸/酯, 经萃取 (WO 97/02228) 或蒸馏 (WO 97/06126) 除去此类支化的甲酰基戊酸/酯, 将 5-甲酰基戊酸/酯胺化氢化成为 6-氨基己酸/酯和/或 6-氨基己酰胺, 并且环化 6-氨基己酸/酯或 6-氨基己酰胺所获得的粗己内酰胺含有其它典型杂质。

例如，其中加入 10 重量%的水的粗己内酰胺的结晶，起始自 5-甲酰基酯的那些公开于 WO 99/48867 实施例 1 中，起始自 6-氨基己酸、6-胺己酰胺和对应的低聚物的混合物的那些公开于 WO 98/37063 实施例 9 中所获得。在结晶前尚未除去高沸物和低沸物的此粗己内酰胺中，仍有 6345 ppm 的 N-甲基己内酰胺、100 ppm 的 5-甲基戊内酰胺、78 ppm 的戊酰胺和其它杂质存在。粗己内酰胺/水熔体在 50℃ 下被均化，然后冷却至 30℃。将沉淀的结晶滤出并以己内酰胺水溶液洗 2 至 3 次。5-甲基戊内酰胺和戊酰胺将被消耗至 1 ppm，且 N-甲基己内酰胺将被消耗至 51 ppm。73.6 克的粗己内酰胺可提供 33.7 克的纯内酰胺（己内酰胺产率：45.8%）。挥发碱（VB）的规格只可利用二次结晶获得。根据 WO 99/48867 实施例 3，如在结晶前将高和低沸物从粗己内酰胺中除去，则结晶后的己内酰胺产量为 52%。

WO 99/65873 另外公开了从与 4-乙基-2-吡咯烷酮、5-甲基-2-哌啶酮、3-甲基-2-吡咯烷酮和 3-甲基-2-哌啶酮混合物或八氢吩嗪的混合物中在吸附剂如活性炭、分子筛或沸石上的己内酰胺的选择性吸收。此己内酰胺的脱除可借助结晶熔融或从溶剂中进行结晶而得。

已知，粗己内酰胺可利用结晶化加以纯化，由 6-氨基己腈开始，根据 WO 98/37063 权利要求 8，且最初和水进行水解以得到 6-氨基己酸。随后根据 WO 99/48867，将水解反应中形成的水和氨除去，形成的 6-氨基己酸将被环化，且最后得到的粗己内酰胺将被结晶出来。

己内酰胺也可借助 6-氨基己腈（ACN）与水在有或无催化剂存在的液相中反应释放出氨而得到。

除了己内酰胺、水、氨和某些情况中另一液体稀释剂以外，在此反应中获得的混合物包含沸点高于己内酰胺的杂质（高沸物）和沸点低于己内酰胺的此类物质（低沸物）。

US-A-496,941 的实施例公开了在 ACN 和水及溶剂的反应中可得混合物，从此混合物中除去水、溶剂、氨、低沸物和高沸物后，获得纯度 99.5%

的粗己内酰胺。

对于从液相中的 ACN 获得的粗己内酰胺而言，描述了其它的纯化方法，因为该粗己内酰胺的不纯度明显异于由其它方法获得的粗己内酰胺，如 US-A-5,496,941 中所描述。

根据 US-A-5,496,941，ACN 在第一步骤中于液相状态转变成己内酰胺，同时除去低沸物、水、氨和任选的其他溶剂，除去高沸物以得到纯度 99.5% 的粗己内酰胺，此粗己内酰胺在催化剂存在下被氢化，得到的产物以酸性离子交换剂或硫酸处理，并使产物在碱的存在下进行蒸馏。

WO 96/20923 公开了纯化粗己内酰胺的方法，此粗己内酰胺是由 6-氨基己腈和水在溶剂和非均相催化剂存在下进行液相环化产生的。在此方法中，粗己内酰胺首先经氢化，然后以酸性剂处理，最后在碱的存在下进行蒸馏。

这两种纯化方法的缺点为需要三个分开的反应步骤才可完成纯己内酰胺的制备。

DE 100 21 199 A1 和 DE 100 21 192 公开了利用己内酰胺的结晶作用而加以纯化的方法，此己内酰胺是在除去氨和水后利用液相或气相环化而获得的。

上述用以纯化自 ACN 获得的粗己内酰胺的方法具有在技术上过于复杂性且大量消耗能量的缺点，特别是由于需要很多分开的步骤。

本发明的目的是提供技术简单和节省能量的制备可从 ACN 开始而获得并具有高纯度的己内酰胺的方法。

发明人发现该目的可利用最初所定义的方法达到。

图 1 是显示本发明的纯化由步骤 1) 到 3) 获得的粗己内酰胺的方法的图。图 2 是显示 US-A-5,693,793 实施例 7 的方法的示意图。

根据本发明，在本方法中所使用的粗己内酰胺根据步骤 1)，2) 和 3) 利用 6-氨基己腈和水进行反应而得到。

在步骤 1) 中，在为此转化提供催化支持的固体存在下，包含 6-氨基己腈、水和任选的液体稀释剂的混合物(I)将被转化成为包含己内酰胺、氨、水、任选的液体稀释剂、高沸物和低沸物的混合物(II)。

一般由《Ullmann 工业化学百科全书》(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry) 第 5 版卷 A5, 德国 Weinheim 的 VCH Verlagsgesellschaft mbH (1986) 第 46 页图 8 可知, 步骤 1) 所需的 ACN 可由己二腈得到。

特别有用的方法为己二腈的部分催化氢化, 其在可当作溶剂的氨及作为悬浮催化剂(例如氧化镁上的铈(US-A-4,601,859)、阮内镍(US-A-2,762,835, WO 92/21650)、氧化铝上的镍(US-A-2,208,598), 或作为固定床催化剂的 Cu-Co-Zn 尖晶石(DE-B-954416, US-A-2,257,814) 或铁(DE-A-42 35 466)) 的存在下进行, 或根据 US-A-2,245,129, US-A-2,301,964, EP-A-150295 或 US-A-5,496,941 中所描述的方法进行。

本发明所需的己二腈可经工业制备而得, 例如可利用丁二烯在含镍催化剂存在下进行两次氢氰化反应而得, 并可商购, 如从德国 Steinheim 的 Aldrich-Chemie Gesellschaft mbH & Co. KG 公司。

根据 US-A-4,628,085, 混合物(I)可在气相中于 300°C 在硅胶上转化成为混合物(II)。

同样地, 根据 US-A-4,625,023, 此转化可在气相中在硅胶或铜/铬/钨-钛催化剂上完成。

例如, 根据 EP-A-659 741, WO 96/22974, DE 19632006, WO 99/47500 或 WO 99/28296, 混合物(I)可转化成混合物(II)。

此转化过程优选在气相中进行, 温度一般从 200 至 550°C, 优选 250 至 400°C; 压力一般在 0.01 至 10 巴的范围, 优选大气压, 尽管必须注意使反应混合物在采用的条件下主要为液体状态。

催化剂的时空速度通常为每小时每升催化剂体积 0.05 至 2 公斤的 6-氨基己腈, 优选 0.1 至 1.5 公斤, 特别是从 0.2 至 1 公斤。

此转化反应可分批完成, 但是优选连续完成。

可用的反应器为一般已知有利地用在在移动或固定的固体催化剂上的气相反应中的反应器。优选使用流体化床反应器, 优选固定床反应器,

例如，盘式反应器，特别是管式反应器。也可使用此类反应器的组合。

每摩尔 ACN 一般使用 1 至 50 mol 的水，优选 1 至 10 mol。

混合物(I)也可进一步包含在反应条件下为气体的有机化合物，例如醇、胺或芳族或脂族烃类化合物。

例如，此催化剂可用的催化性活性化合物有二氧化硅，作为热解二氧化硅，作为硅胶、硅藻土、石英或其混合物、亚铬酸铜，优选氧化铝、氧化钛、优选二氧化钛、磷酸镧、氧化镧，及此类化合物的混合物。

氧化铝适用于在不同温度下加热前体化合物氢氧化铝（三水铝石、勃姆石、假勃姆石、拜耳体和水铝石）而获得的所有变体。此类变体特别包括 γ -和 α -氧化铝及其混合物。

二氧化钛为无定形的且其所有变体都适用，优选锐钛矿和金红石，及此类变体的混合物。

磷酸镧的各种变体以不同的镧和磷酸盐单元间的化学计量比及磷酸盐单元的缩合程度（单磷酸盐、低聚磷酸盐如二磷酸盐或三磷酸盐、多磷酸盐）都单独地或混合地适用。

此类化合物可以粉末、粉状物、碎片、挤出物的形式或压成片使用，此化合物的形式一般视特定反应方法的需要来决定，且粉末和粉状物较有利于使用在流化床方法。在固定床方法中，常用直径在 1mm 和 6mm 之间的片或挤出物。

此化合物可以纯化合物的形式（特定化合物的含量大于 80 重量%），作为上述化合物的混合物（在该情况下上述化合物的和应大于 80 重量%）或作为带有载体的催化剂（在该情况下上述化合物可施于机械上或化学上稳定且通常具有高表面积载体上）。

此纯化合物可经由沉淀从水溶液中制备而得，例如二氧化钛可利用硫酸盐过程或利用其它过程如细氧化铝、二氧化钛或二氧化锆粉末的热解制备过程制得，并且为市售的化合物。

有数种方法可用以制备各种化合物的混合物。化合物或其可利用煅烧

法转化成氧化物的前体化合物可通过例如从溶液中共沉淀而制得。这通常可得到所用两种化合物的非常好的分布。此化合物或前体混合物也可通过在作为悬浮物的第二种化合物或前体的细分散颗粒的存在下沉淀出一种化合物或前体物而沉淀。另一方法是化合物或前体粉末的机械性混合，且该混合物可作为制造挤出物或片的原料。

文献中所描述的所有方法在原则上都适用于制备带有载体的催化剂。例如，此化合物可利用简单的浸渍法以溶胶形式应用在载体上。干燥和煅烧法常用来除去此催化剂溶胶的挥发性成分。用于二氧化钛和氧化铝的溶胶可商购。

另一可用于涂覆催化性活性化合物层的方法为水解或热解有机或无机化合物。例如，陶瓷载体可覆盖利用异丙氧化钛或其它烷氧化钛的水解作用而得到的二氧化钛薄层。其它可用的化合物包括 TiCl_4 和硝酸铝。可用的载体为上述化合物本身或其它稳定化合物如滑石或碳化硅的粉末、挤出物或片。所用的载体可具有大孔以改善其质量传递。

此反应可在相对于混合物(I)向混合物(II)的转化惰性的气体存在下完成，此惰性气体优选氩气，特别是氮气。惰性气体和在反应条件下为气体的 ACN 的体积比可有利地高至 100。

步骤 1) 优选按照 US-A-5,646,277 或 US-A- 5,739,324 或 FR-A-2029540 中的描述进行。

根据 FR-A-2029540，此反应可在催化剂存在下完成，此催化剂为金属锌或铜粉末，或是铷、铅、汞或那些原子序数从 21 至 30 或从 39 至 48 的元素的氧化物、氢氧化物、卤化物、氟化物。上述的催化剂可在分批搅拌高压釜中作为悬浮催化剂。

在此类方法中，反应在液相中完成，温度一般在 140 至 320°C，优选 160 至 280°C；压力的一般范围在 1 至 250 巴，优选 5 至 150 巴，尽管必须注意使反应混合物在采用的条件下主要为液体状态。驻留时间一般在 1 至 120 分钟，优选 1 至 90 分钟，特别是 1 至 60 分钟。在某些情况下，经证

实 1 至 10 分钟的反应时间已完全足够。

此转化反应可使用分批进行，但优选连续完成。使用的反应器包括搅拌槽、高压釜，优选固定床管式反应器。此类反应器的组合使用也为可能。

每摩尔 ACN 一般至少使用 0.1 mol 的水，优选 0.5 至 100 mol 且更特别是 1 至 20 mol。

有利地，ACN 以 1 至 50 重量%，特别是 5 至 50 重量%，更优选 5 至 30 重量%的水溶液形式使用，其中溶剂同时成为共反应物，或是以包含水和液体稀释剂的混合物形式使用。所用的稀释剂实例包括醇类（如甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇、正丁醇、异丁醇和叔丁醇）、聚醇（如二乙二醇和四乙二醇）、烃类（如石油醚、苯、甲苯）、内酰胺（如吡咯烷酮或己内酰胺）或烷基取代内酰胺（如 N-甲基吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺或 N-乙基己内酰胺）以及羧酸酯（优选具有 1 至 8 个碳原子的羧酸）。氨也可存在于反应中，应当意识到也可使用有机液体稀释剂的混合物。水和醇类的混合物以 1-75/25-99、优选 1-50/50-99 的水/醇重量比经证实在某些情况下特别有利。

原则上将 ACN 作为反应物并同时作为溶剂也是可能的。

可用的不均相催化剂例如：周期表中第二、第三和第四主族的元素的酸性、碱性或两性氧化物，例如氧化钙、氧化镁、氧化硼、氧化铝、氧化锡或氧化硅（作为热解二氧化硅、作为硅胶、硅藻土、石英或其混合物），以及周期表中第二至第六过渡族元素的金属氧化物，例如无定形氧化钛（作为锐钛矿或金红石）、氧化锆、氧化锌、氧化镁或其混合物。同样地可使用镧系和铜系的氧化物，如氧化铈、氧化钍、氧化镨、氧化钆、稀土混合氧化物，或其和前述氧化物的混合物。其他催化剂可为，例如：

氧化钒、氧化铌、氧化铁、氧化铬、氧化钼、氧化钨或其混合物。上述氧化物彼此间的混合物同样可能。

有些硫化物、硒化物和碲化物，例如碲化锌、硒化锌、硫化钼、硫化钨、镍、锌和铬的硫化物，也可使用。

前述化合物可掺杂周期表第一和第七主族的化合物或包含此类化合物。

其他适合催化剂包括沸石、磷酸盐和杂多酸，以及酸性和碱金属离子交换剂，例如 Nafion。

此类催化剂可任选包含最高以重量计 50% 的铜、锡、锌、镁、铁、钴、镍、钨、钼、铂、银或锗。

在上述反应条件下具有非常高产量、转化率、选择性和在线时间的特别优选的催化剂是以氧化钛、氧化锆、氧化铈和氧化铝为基础的不均相催化剂。此类催化剂可以为粉末、粉状物、碎片、挤出物或压成片。此氧化物的形式一般视特定反应方法的需要来决定，且粉末和粉状物可用于悬浮液中。在固定床方法中，通常使用具有直径在 1 mm 和 10 mm 间的片或挤出物。

氧化铝适用于在不同温度下加热前体化合物氢氧化铝（三水铝石、勃姆石、假勃姆石、拜耳体和水铝石）而获得的所有变体。此类变体特别包括 γ -和 α -氧化铝及其混合物。

该氧化物可用其纯形式（特定氧化物的含量大于 80 重量%）作为上述氧化物的混合物（其中上述氧化物的总量应大于 80 重量%）或作为带有载体的催化剂（其中上述氧化物可施于通常具有高表面积的和化学稳定的载体上）。

此纯氧化物可经由沉淀从水溶液中制备而得，例如二氧化钛可利用硫酸盐过程或利用其它过程如细氧化铝、二氧化钛或二氧化锆粉末的热解制备过程制得，并且为市售的氧化物。

有数种方法可用以制备各种氧化物的混合物。氧化物或其可利用煅烧法转化成氧化物的前体化合物可通过例如从溶液中共沉淀而制得。这通常可得到所用两种氧化物的非常好的分布。此氧化物或前体混合物也可通过在作为悬浮物的第二种氧化物或前体的细分散颗粒的存在下沉淀出一种氧化物或前体而沉淀。另一方法是氧化物或前体粉末的机械性混合，且该

混合物可作为制造挤出物或片的原料。

文献中所描述的所有方法在原则上都适用于制备带有载体的催化剂。例如，此氧化物可利用简单的浸渍法以溶胶形式应用在载体上。干燥和煅烧法常用来除去此催化剂溶胶的挥发性成分。用于二氧化钛和氧化铝的溶胶可商购。

另一可用于涂覆催化性活性氧化物层的方法为水解或热解有机或无机氧化物。例如，陶瓷载体可覆盖利用异丙氧化钛或其它烷基氧化钛的水解作用而得到的二氧化钛薄层。其它可用的化合物包括 TiCl_4 、二氯化锆、硝酸铝和硝酸铈。可用的载体为上述化合物本身或其它稳定化合物如碳化硅的粉末、挤出物或片。所用的载体可具有大孔以改善其质量传递。

在步骤 2) 中，可从混合物(II)中除去氨以获得包含己内酰胺、水、任何液体稀释剂、高沸物和低沸物的混合物(III)。

原则上可利用本身已知用以分离物质的方法，如萃取或优选的蒸馏或这两种方法的组合，从混合物(II)中除去氨。

蒸馏法有利地可在底部温度 60 至 220℃ 完成，特别是 100 至 220℃。习惯上将压力设定在 2 至 30 巴的绝对压力，压力在蒸馏装置顶部测量。

可用于蒸馏的装置是常用于此目的的装置，例如，如《Kirk-Othmer 化学技术百科全书》(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology) 第 3 版第 7 卷，美国纽约的 John Wiley & Sons, 1979, 第 870-881 页中描述的装置，例如筛盘塔、泡罩盘塔和具有结构性填充或随机性填充的蒸馏塔。

蒸馏可在多个，如 2 至 3 个塔中完成，有利的装置为仅一个蒸馏塔。

在步骤 3) 中，水，完全或部分，以及任何液体稀释剂从混合物(III)中除去以获得含有己内酰胺、高沸物和低沸物的粗己内酰胺(IV)。

当在步骤 1) 中使用液体稀释剂时，水和液体稀释剂可同时从步骤 3) 中除去，或是可在除去液体稀释剂之前或之后将水去除。

得自混合物(III)的水及任何液体稀释剂主要可借助本身已知用于分离

物质的方法移除，该方法是例如萃取、结晶或优选蒸馏或此类方法的组合。

蒸馏法可在底部温度 50 至 250℃ 下有利地完成，特别是温度为 100 至 230℃。

可用于蒸馏的装置是常用于此目的的装置，例如，如《Kirk-Othmer 化学技术百科全书》(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology) 第 3 版第 7 卷，美国纽约的 John Wiley & Sons, 1979, 第 870-881 页中描述的装置，例如筛盘塔、泡罩盘塔和具有结构性填充或随机性填充的蒸馏塔。

特别优选的方式是水和任何液体稀释剂的热整合、多阶段除去法。

在加入粗己内酰胺(IV)至步骤 a)之前，从粗己内酰胺(IV)中除去低沸物或高沸物是有可能的，有利的是只除去高沸物，也有利的是只除去低沸物，特别有利的是不除去低沸物也不除去高沸物，特别是除去低沸物和高沸物。当从粗己内酰胺中除去低沸物和高沸物时，低沸物可在高沸物除去之前、之后或同时除去，更优选在其之前除去。

在除去低沸物和高沸物，或只除去高沸物，或只除去低沸物的情况下，原则上此除去过程可通过本身已知用以分离物质的方法实现，如萃取、结晶或优选的蒸馏法，或此类方法的组合。

蒸馏法可在底部温度 50 至 250℃ 有利地完成，特别是温度为 100 至 230℃。习惯上将压力设定在 1 至 500 毫巴绝对压力，压力在蒸馏装置顶部测量，优选 5 至 100 毫巴绝对压力。

可用于蒸馏的装置是常用于此目的的装置，例如，如《Kirk-Othmer 化学技术百科全书》(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology) 第 3 版第 7 卷，美国纽约的 John Wiley & Sons, 1979, 第 870-881 页中描述的装置，例如筛盘塔、泡罩盘塔和具有结构性填充或随机性填充的蒸馏塔。

用以除去低沸物的蒸馏可在多个，如 2 或 3 个塔中完成，有利的装置为仅一个塔。

用以除去高沸物的蒸馏可在多个，如2至3个塔中完成，有利的装置为仅一个塔。

低沸物在该除去法中特别是6-氨基己腈。

根据本发明，将优选从高沸物去除装置的塔顶物中产生的或由低沸物去除装置的塔底物中产生的粗己内酰胺以及具有在后续步骤b)至g)的蒸馏条件下沸点高于己内酰胺沸点的无机酸加入第一蒸馏装置C1的步骤a)。

所使用的在其后步骤b)至g)的蒸馏条件下沸点高于己内酰胺沸点的无机酸是，例如，硫酸、磷酸、硼酸、或其酸式盐，例如碱金属、土金属或碱土金属盐，或此类酸和盐的混合物，优选酸或其混合物。在有利的具体实施方案中，可使用磷酸或其酸式盐，例如碱金属、土金属或碱土金属盐类或其混合物，特别是磷酸。此类酸或酸式盐可以使用纯化的形式，或是以和液体稀释剂如水形成的混合物的形式。

粗己内酰胺和无机酸可分开加入到第一蒸馏装置C1，或优选在加入第一蒸馏装置C1前先行混合并作为混合物加入该蒸馏装置。

无机酸的量可以这样的方式有利地设定，即游离酸的含量（可由滴定决定）在第一蒸馏装置C1的底部区中为0.1至5重量%，特别是0.5至3重量%，基于该底部区中的总混合物。

可用于蒸馏的装置是常用于此目的的装置，例如，如《Kirk-Othmer化学技术百科全书》(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)第3版第7卷，美国纽约的John Wiley & Sons, 1979, 第870-881页中描述的装置，例如筛盘塔、泡罩盘塔和具有结构性填充或随机性填充的蒸馏塔。

此蒸馏可在多个，如2或3个塔中完成，有利的装置为仅一个塔。

当蒸馏装置是塔时，该塔有利地可具有1至30块理论塔板，特别是5至20块理论塔板。

在一个优选的具体实施例中，粗己内酰胺(IV)可加入蒸馏装置C1顶部中。

在步骤 b)中,粗己内酰胺和无机酸可在第一蒸馏装置 C1 中蒸馏。

对该蒸馏而言,底部温度至少 120℃经证实为最有利,特别是至少 140℃。

对该蒸馏而言,底部温度最高 220℃经证实为最有利,优选最高 200℃,特别是最高为 190℃。

再者,第一蒸馏装置 C1 的顶部压力优选至少 10 毫巴,特别是至少 40 毫巴。

再者,第一蒸馏装置 C1 的顶部压力优选最高 120 毫巴,特别是最高 100 毫巴。

在该蒸馏中,在底部区的第一子料流和顶部区的第二子料流从蒸馏装置 C1 中除去。

根据本发明,就本方法的进行来说,两子料流的最佳大小可由几个简单的预备实验来决定。

有利的是,来自步骤 b)的第一子料流的一部分可在步骤 a)中和粗己内酰胺混合。

根据本发明,就本方法的进行来说,第一子料流和粗己内酰胺混合的最佳大小可由少数几个简单的预备实验来决定。

根据至此所做的观察,子料流的该部分和粗己内酰胺的重量比至少 0.01 经证实是有利的;此外,子料流的该部分和粗己内酰胺的重量比最高 0.3 经证实是有利的。

在步骤 c)中,可将来自步骤 b)的第二子料流加入第二蒸馏装置 C2 中。

可用于蒸馏的装置是常用于此目的的装置,例如,如《Kirk-Othmer 化学技术百科全书》(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)第 3 版第 7 卷,美国纽约的 John Wiley & Sons, 1979, 第 870-881 页中描述的装置,例如筛盘塔、泡罩盘塔和具有结构性填充或随机性填充的蒸馏塔。

此蒸馏可在多个,如 2 或 3 个塔中完成,有利的装置为仅一个塔。

当第二蒸馏装置是一个塔时，该塔有利地可具有 3 至 30 块理论塔板，特别是 5 至 20 块理论塔板。

在步骤 d) 中，可将来自步骤 b) 的第二子料流在第二蒸馏装置 C2 中蒸馏。

根据至此所做的观察，底部温度和压力可选择在宽范围内，尽管底部温度约 200°C 和底部温度 190°C 是有利的。

在此蒸馏中，在底部区的第一子料流和顶部区的第二子料流从蒸馏装置 C2 中除去。

根据本发明，就本方法的进行来说，两子料流的最佳大小可由少数几个简单的预备实验来决定。

在有利的具体实施方案中，来自步骤 d) 的第二子料流可完全或部分循环，优选在步骤 3) 和步骤 a) 之间完全循环，特别是在这两个步骤之间低沸物除去时，在低沸物除去前。

在步骤 e) 中，可将来自步骤 d) 的第一子料流加入第三蒸馏装置 C3 中。

可用于蒸馏的装置是常用于此目的的装置，例如，如《Kirk-Othmer 化学技术百科全书》(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology) 第 3 版第 7 卷，美国纽约的 John Wiley & Sons, 1979, 第 870-881 页中描述的装置，例如筛盘塔、泡罩盘塔和具有结构性填充或随机性填充的蒸馏塔。

此蒸馏可在多个，如 2 或 3 个塔中完成，有利的装置为仅一个塔。

当第三蒸馏装置是一个塔时，该塔有利地可具有 3 至 30 块理论塔板，特别是 5 至 20 块理论塔板。

在步骤 f) 中，来自步骤 d) 的第二子料流可在第三蒸馏装置 C3 中蒸馏。

根据至此所做的观察，底部温度和压力可选择在宽范围内，尽管底部温度约 200°C 和底部温度 190°C 是有利的。

在此蒸馏中，在底部区的第一子料流和顶部区的第二子料流形式的纯己内酰胺从蒸馏装置 C3 中除去。

根据本发明，就本方法的进行来说，两子料流的最佳大小可由少数几个简单的预备实验来决定。

根据至此所做的观察，在顶部区中除去的子料流与在底部区中除去的子料流的重量比至少 0.3 经证实是有利的；此外，在顶部区中除去子料流的和在底部区的子料流的重量比最高 2.0 经证实是有利的。

根据本发明，在步骤 g) 中，来自步骤 f) 的第一子料流完全或部分，优选完全，流入第一蒸馏装置 C1 中。在有利的具体实施方案中，该料流可加入蒸馏装置 C1 的顶部。

在一个特别优选的具体实施方案中，蒸馏装置 C1, C2, C3 中一个、二个或三个中的压力可以至少为 40 毫巴，特别是至少 100 毫巴。

令人惊讶的是，本发明仅加入无机酸的情况下，成功地通过蒸馏法将粗己内酰胺转化成具有高纯度以符合纤维生产规格的己内酰胺。根据 US-A-5496941，这需要在压力下进行催化性氢化反应，经酸处理并经碱处理。

实施例

首先将低沸物从粗己内酰胺料流中除去，使 ACN 的残留含量降低至少于 3 ppm。接着，除去高沸物且由塔顶获得己内酰胺。

85 kg/h 的不含低和高沸物的粗己内酰胺从容器 V1 流至塔 C1 的顶部区。

塔 C1 在顶部压力 50 毫巴和底部温度 170°C 下操作。

5.2 kg/h 经由塔 C1 的底部除去，其中 0.2 kg/h 被排放掉且 5.0 kg/h 被循环进入容器 V1。

足够的含水 H_3PO_4 经计量进入塔 C1 的底部，其中游离酸的含量为 1%。

塔 C1 顶部的流出液流入第二塔 C2 中。

塔 C2 在顶部压力为 50 毫巴下操作。

5.0 kg/h 经由塔 C2 顶部除去，并后处理以获得粗己内酰胺。

来自塔 C2 的底部流出液流入塔 C3 的底部区。

塔 C3 在顶部压力为 50 毫巴下操作。

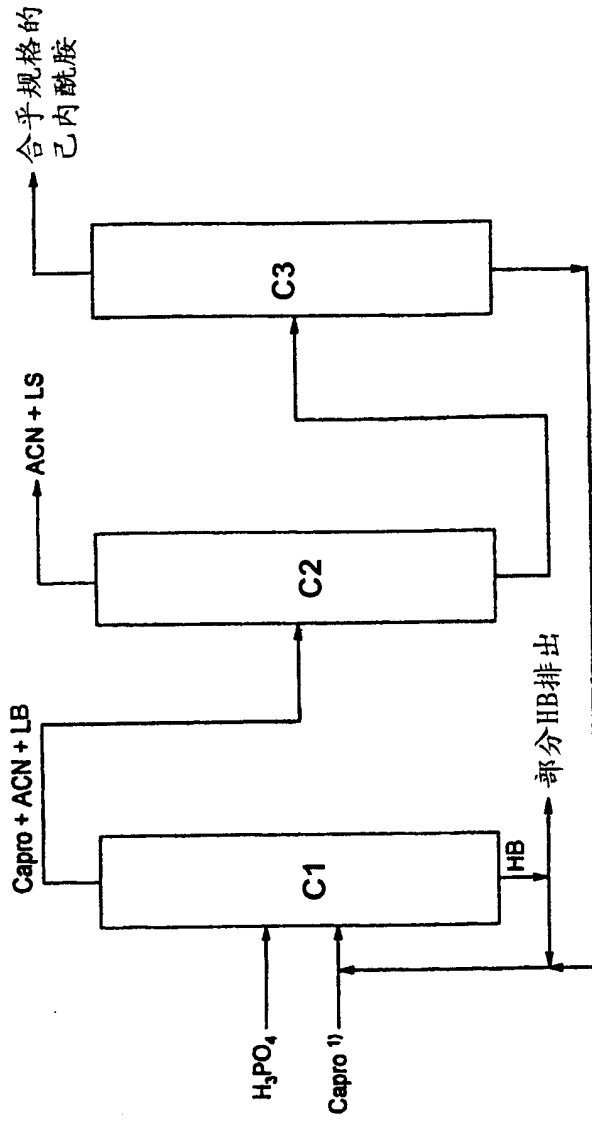
100 kg/h 经由底部除去并回收进入塔 C1 的顶部区。

79.75 kg/h 的纯己内酰胺从塔顶除去。

纯己内酰胺的性质可确定如下：

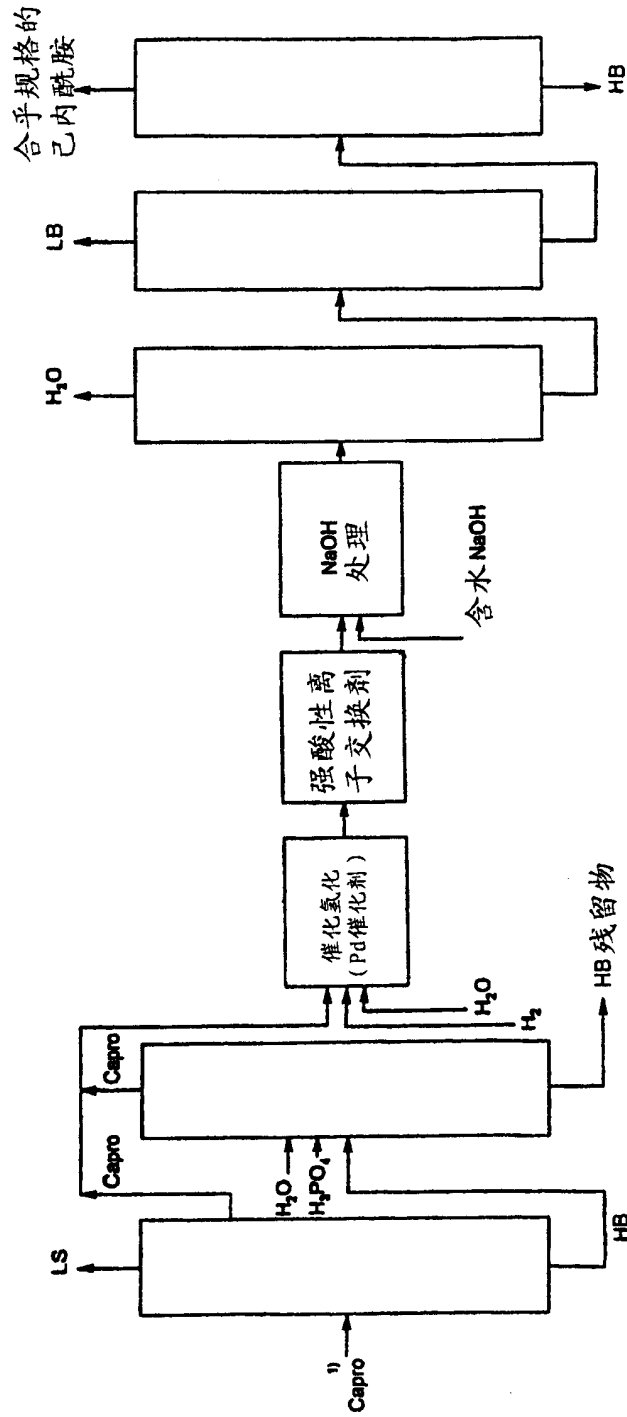
性质	分析方法	量	规格
E290	ISO 7059	0.024	<0.05
色数	ISO 8112	0.36	<5
高锰酸盐指数	ISO 8660	2.51	<4
游离酸	己内酰胺水溶液对 Tashiro 指示剂的酸定量滴定	0.024 meq/kg	<0.05 meq/kg
挥发碱	ISO 8661	0.252 meq/kg	<0.4 meq/kg

规格与市售己内酰胺相对应。



1) 己内酰胺、高沸物 (HB)、和低沸物 (LB) 的混合物，
通过从环化排出物中除去水和氯制备

图 1



1) 已经除去 NH₃、C₂H₅OH 和 H₂O 的环化排出物

图 2