[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07D201/16

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98804886.8

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1178910C

[22] 申请日 1998.3.16 [21] 申请号 98804886.8
[30] 优先权
[32] 1997. 3.17 [33] BE [31] 9700230
[86] 国际申请 PCT/NL1998/000152 1998.3.16
[87] 国际公布 WO1998/041502 英 1998.9.24
[85] 进入国家阶段日期 1999.11.8
[71] 专利权人 DSM IP 财产有限公司
地址 荷兰海尔伦
[72] 发明人 A·J·F·西蒙斯
L·A·格罗特泽韦特
审查员 冯鋐战

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吴大建

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 己内酰胺的提纯方法

[57] 摘要

在苯萃取中借助于与水不溶混的有机己内酰胺溶剂，通过对己内酰胺的萃取提纯含水己内酰胺混合物；在反萃取中，随着含水己内酰胺溶液的形成，用水从有机溶剂中萃取出己内酰胺的方法，在苯萃取和/或反萃取前，至少进行一次单独的预萃取，其中，在苯萃取之前的预萃取中，用与水不溶混的有机溶剂来萃取，而在反萃取之前的预萃取中，用水来萃取。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1. 提纯含水己内酰胺混合物的方法，该方法包括以下步骤：

a）在萃取塔中，借助于与水不混溶的有机己内酰胺溶剂，对己内酰胺进行萃取；

b）在萃取塔中，随着含水己内酰胺溶液的形成，用水进行萃取从所述有机溶剂中释放出己内酰胺，其中在步骤a）和/或步骤b）之前，在混合器/澄清器中至少进行一次单独的预萃取，其中，在步骤a）之前的预萃取中，用与水不混溶的有机溶剂来进行萃取，以及在步骤b）之前的预萃取中，用水来进行萃取。

2. 根据权利要求1的方法，其特征在于，步骤a）在萃取塔中进行，以及预萃取在步骤a）之前在混合器/澄清器中进行。

3. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于，步骤b）在萃取塔中进行，以及预萃取在步骤b）之前在混合器/澄清器中进行。

4. 根据权利要求1－3中任一项的方法，其特征在于，预萃取在步骤a）和/或步骤b）的浓度较高的一侧进行。

5. 根据权利要求1－4中任一项的方法，其特征在于，在步骤a）之前的预萃取在20－80℃的温度之间进行。

6. 根据权利要求1－5中任一项的方法，其特征在于，在步骤b）之前的预萃取在10－60℃的温度之间进行。

7. 从含水己内酰胺混合物萃取己内酰胺的方法，该方法包括以下步骤：

在萃取塔中，借助于与水不混溶的有机己内酰胺溶剂，对己内酰胺进行萃取，其中在所述萃取塔中的萃取之前，在混合器/澄清器中用与水不混溶的有机溶剂进行预萃取。

8. 根据权利要求7的方法，其特征在于，所述预萃取在所述萃取塔中的萃取的浓度较高的一侧进行。

9. 根据权利要求7或8的方法，其特征在于，所述预萃取在20－80℃的温度之间进行。

己内酰胺的提纯方法

本发明涉及提纯水溶性己内酰胺混合物的方法，即借助于与水不溶混的有机己内酰胺溶剂，用苯萃取出己内酰胺。在反萃取时，随着水溶性己内酰胺溶液的形成，用水萃取将己内酰胺从有机溶剂中释放出来。

从NL-A-77110150中知道这一方法，它介绍了从水中将己内酰胺萃取到苯中的所谓苯萃取及从苯到水中的反萃取。然而，这种方法的缺点在于，如果萃取塔负荷过重，例如增加己内酰胺的产量，将对所用的萃取塔的萃取得率产生负面影响。

本发明的目的在于，提供既加大萃取步骤的负荷而又不损失萃取得率的方法。

通过在苯萃取和/或反萃取前，采用至少一个单独的预萃取步骤来达到该目的。其中，在苯萃取前的预萃取中，采用与水溶不混的有机溶剂来萃取，在反萃取前的预萃取中，用水来萃取。

这种前萃取仅用一块额外理论塔板，就可能使任何萃取步骤负荷量增加20%；而且可以提高萃取得率。因为萃取塔不能处理增加的己内酰胺的产量，经苯萃取和反萃取提纯己内酰胺，往往成为己内酰胺生产的瓶颈。现在，采用预萃取，可以轻而易举地解决这个问题而无须另外安装设备，如萃取塔。新的萃取设备昂贵，而且，往往难以与现有设备相匹配。

比如，该预萃取可以在混合/澄清器中进行。混合/澄清器是一种由混合部分和澄清部分组成的设备。液体在混合部相混合，并通过例如搅拌器得到能量。这就导致了一种液体在另一液体中的微滴的形成，即分散液。使该分散液保留在澄清部分足够多的时间以使微滴聚合，最好形成层流。

适宜的混合/澄清器是一种箱型混合/澄清器，即IMI，“大作坊”或Kemira 混合/澄清器，由Godfrey J.C.和Slater M.J.,Ed.Wiley，在COP（1994）,Ch.I,294-297页的“液—液萃取设备”中作了介绍。

也可以在萃取塔加以延长，延长部分也可以任意加宽。

比如，含己内酰胺的混合物可以用萃取塔来萃取。柱内装有旋转元件，名为“转盘萃取塔”（RDCs）。使液柱形成脉动的元件也适用于萃取塔。带填料的脉动萃取塔，带筛板的脉动萃取塔，不对称转盘接触器（ARD），Scheibel萃取塔和Kühni萃取塔也是适用的。总之，视乎所希望的提纯程度，由3-25块理论塔板组成的萃取塔足以实现上述过程。如果希望，当然可以增加塔板的数量，萃取过程最好以逆流形式进行，因为萃取将在最有效又经济的方式下进行。

例如，己内酰胺可以在硫酸的存在下，通过环己酮肟的贝克曼重排来制备。贝克曼重排既可在气相又可在液相中进行。在液相重排之后，重排混合物通常用氨水中和。从而导致相分离。事实上，一相含所有的己内酰胺，另一相含生成的所有硫酸铵。

在发明的一个实施方案中，苯萃取时，含己内酰胺的混合物首先被引入混合/澄清器作为预萃取步骤，从萃取步骤中如萃取塔得到的有机溶剂加入其中。接着，两相剧烈混合一段时间。混合时间对几乎要达到的物理平衡而言很重要。混合时间一般在5分钟到半个小时之间。然后将混合物放入分离部分，在这里将得到的分散液澄清，产生分开的水相和分开的有机相，接着分离水相。接着，将分离出的水相从苯萃取柱的顶端加入。也可将一部分来自于混合/澄清器的悬浮液从萃取塔的顶端加入，另一部分可从比如萃取塔高度的三分之一处加入。萃取(extraction media)从萃取塔的底部加入。

有必要在萃取塔或混合/澄清器的顶部（或底部）加入（全部）一定量的萃取剂。部分或全部的萃取剂可任意从萃取塔顶部（底部）的第三部分和/或混合/澄清器的一侧加入。

可进行几次苯萃取和/或反萃取。

预萃取可在苯萃取或反萃取之前或在这二步萃取之前进行。预萃取优选在苯萃取和/或反萃取的浓度较大的一侧进行。

预萃取优选在混合/澄清器中进行。当然也常常会用几个混合/澄清器。

在第一步萃取之前进行的预萃取的温度介于20—80°C间，第二步萃取之前进行的预萃取的温度介于10—60°C间。

在苯萃取步骤中，也可采用其它的萃取剂。苯萃取步骤适用的萃取剂为苯、甲苯、二甲苯、氯仿、氯代烃或高级醇，即具有5-12个碳原子的一元醇或多元醇。这类萃取剂也可含己内酰胺。

反萃取的萃取剂通常是水或己内酰胺的水溶液。

最好将萃取剂循环重复利用。所用的萃取剂提纯之后，萃取剂可任意重复使用。

根据本发明的方法的实施方案由图1加以说明，其中，A和B表示萃取塔。己内酰胺/水混合物通过管1进入混合/澄清器2。另外，有机溶剂如苯或苯内酰胺(benzenic lactam)经管4进入混合/澄清器2。已预萃取的己内酰胺水溶液经管3进入萃取塔A。有机溶剂以逆流方式经管6进入萃取塔A，以萃取水溶液中的己内酰胺。大部分己内酰胺被萃取后的水溶液经管5排出。有机己内酰胺溶液经管4回到混合/澄清器2，此后再经管7进入混合/澄清器8。有机己内酰胺溶液经管9进入萃取塔B，用经管11提供的水，在其中进行己内酰胺的反萃取。几乎全部己内酰胺萃被萃取之后的溶液经管10排出，以重复用作己内酰胺/水混合物的萃取剂。

从萃取塔B得到的己内酰胺水溶液经管12进入混合/澄清器8，再从那里经管13进入下一步处理工艺。

参照以下非限定的实施例，将对本发明作进一步的说明。

比较实验A

将含71.9%（重量）己内酰胺的含水己内酰胺混合物，在4.5 m长、直径为7.5 cm的所谓“转盘萃取塔”（RDC）中用苯萃取，见图

2。转盘以400转/分钟（rpm）的速度旋转。含水己内酰胺混合物以30 L/H的流速经进料装置（1')进入萃取塔（7')的顶部。苯以84 L/H的流速经流（2')进入其底部。通过改变提供的转动能量，可以优化得率。流出的水相（3')中含0.4%(重量)己内酰胺，流出的苯相(4')含22%（重量）己内酰胺。萃取得率取决于（3')中己内酰胺的含量,相对于进料装置(1')中己内酰胺的含量而言为99.5%。

实施例I

重复比较实验A，只是在萃取塔前放置一混合/澄清器，见图3。混合器(8")是一个高15cm、直径30cm搅拌容器。混合器中的滞留时间为5分钟。澄清器（9"）是一个尺寸为0.6×0.3×0.2m的长方形容器。在澄清器中的滞留时间为10分钟。在rdc中的转速为700rpm。将含水己内酰胺混合物和苯的流速增加25%。进料装置（1"）的流速是37.5 L/H，流（2"）的流速是105 L/H。流出的水相（3"）仅含0.2%(重量)的己内酰胺，而流出的苯相（4")还含22%（重量）的己内酰胺。萃取得率为99.8%，萃取步骤组合的能力增加了25%。

比较实验B

将含71%己内酰胺的含水己内酰胺混合物，在5 m长、直径为5 cm的“带填料的脉动萃取塔”（ppc）中用甲苯萃取。含水己内酰胺混合物以7.6 Kg/h的流速经进料装置（1')进入萃取塔（7')的顶部，见图2。甲苯以28 Kg/h的流速经流（2')进入其底部。萃取塔中的脉动速度介于0.005—0.02 m/s之间。流出的水相（3')中含8%(重量)己内酰胺，流出的甲苯相(4')含17%（重量）己内酰胺。萃取得率取决于（3')中己内酰胺的含量相对于进料装置(1')中己内酰胺的含量，为93%。

实施例II

重复比较实验B，只是在萃取塔前放置一在实施例I中介绍过的混合/澄清器组合装置，见图3。混合器中的滞留时间为6分钟。澄清器中的滞留时间为10分钟。将进料装置（1"）和流（2"）的流速增加20%。进料装置（1"）的流速是9.1 Kg/h，流（2"）的流速是34

Kg/h。流出的水相（3"）仅含5%(重量)的己内酰胺，而流出的甲苯相（4")还含17%（重量）的己内酰胺。萃取得率为96%，萃取步骤的能力增加了20%。

比较实验C

将含71%（重量）己内酰胺的含水己内酰胺混合物，在6 m长、直径为0.23 m的ppc中用苯萃取。含水己内酰胺混合物以123 Kg/h的流速经进料装置（1')进入萃取塔（7')的顶部，见图2。苯以243 Kg/h的流速经流（2')进入其底部。萃取塔中的脉动速度介于0.006—0.0125 m/s之间。

流出的水相（3')中含约1.5%(重量)己内酰胺，流出的苯相(4')含约20%（重量）己内酰胺。萃取得率取决于（3')中己内酰胺的含量相对于进料装置(1')中己内酰胺的含量，为99.4%。

实施例III

重复比较实验C，只是在萃取塔前放置一在实施例I中介绍过的混合/澄清器组合装置，见图3。混合器中的滞留时间为5分钟。澄清器中的滞留时间为11分钟。将进料装置（1"）和流（2"）的流速增加25%。萃取得率为99.8%。

比较实验D

将含20%（重量）己内酰胺的含苯己内酰胺混合物，在8 m长、直径为0.10 m的ppc中用水反萃取。水以50 Kg/h的流速进入萃取塔（7')的顶部，见图2。含苯己内酰胺混合物（2')以103 Kg/h的流速进入其底部。萃取塔中的脉动速度为0.02 m/s。流出的水相（3')中含约28%(重量)己内酰胺，流出的苯相(4')含约0.05%（重量）己内酰胺。萃取得率为99.0%。

实施例IV

重复比较实验D，只是在萃取塔的底部放置一在实施例I中介绍过的混合/澄清器组合装置。混合器中的滞留时间为7分钟。澄清器中的滞留时间为10分钟。脉动速度保持不变，流（1"）和（2")的流速

分别增加到60 Kg/h（1"）和124 Kg/h（2"）。流出的苯相仅含0.02%（重量）己内酰胺，萃取得率为99.9%。

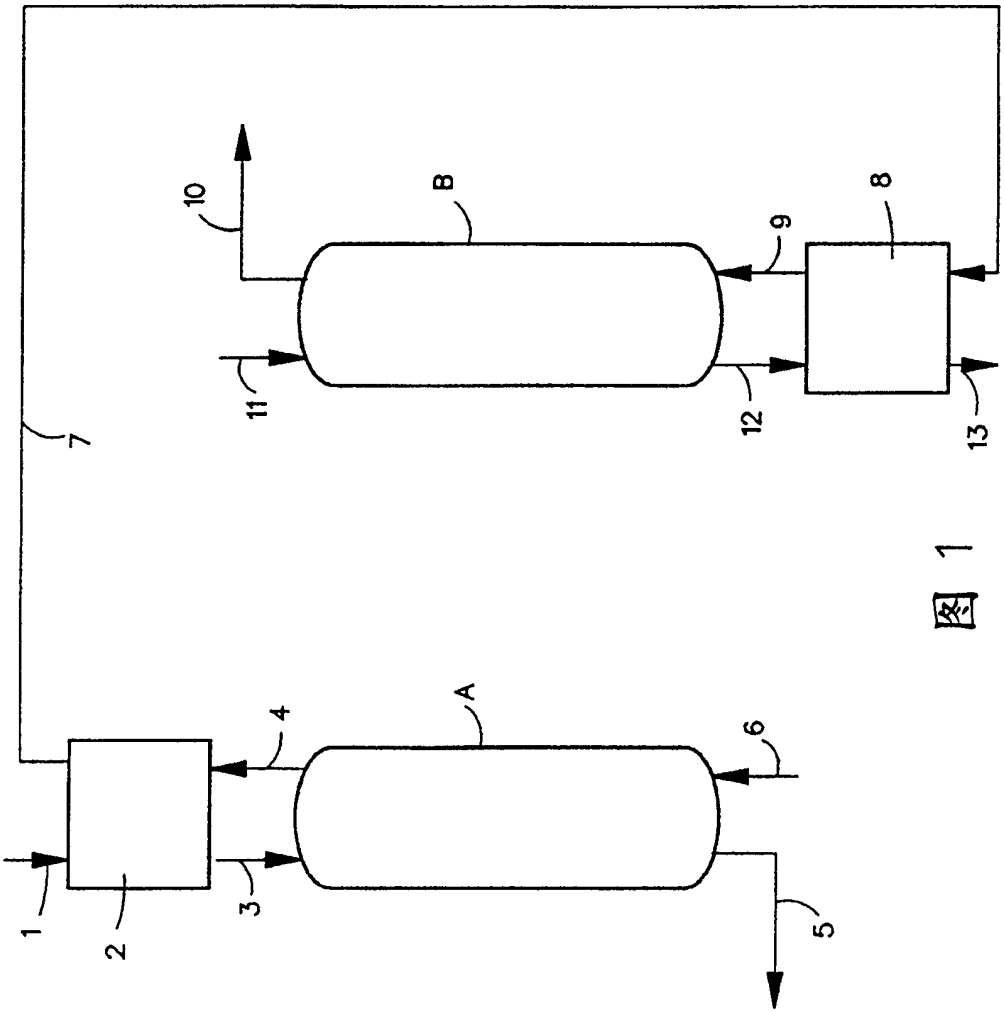


图 1

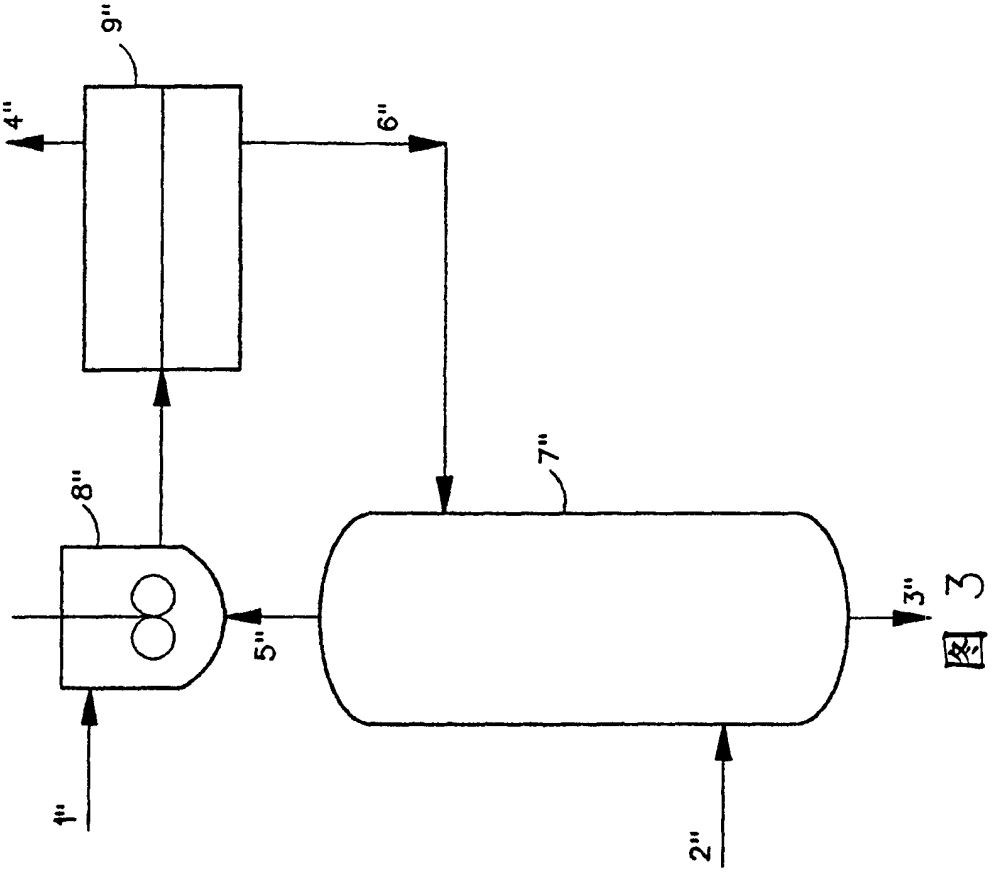


图 3

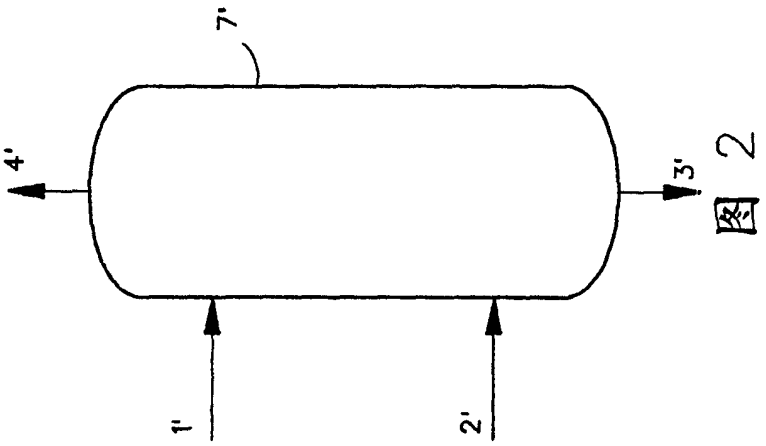


图 2