

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C209/82

C07C211/09

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98802233.8

[43]公开日 2000年3月8日

[11]公开号 CN 1246843A

[22]申请日 1998.1.30 [21]申请号 98802233.8

[30]优先权

[32]1997.2.7 [33]DE [31]19704614.2

[86]国际申请 PCT/EP98/00504 1998.1.30

[87]国际公布 WO98/34900 德 1998.8.13

[85]进入国家阶段日期 1999.8.2

[71]申请人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 H·卢伊肯 P·巴斯勒 A·雷芬格

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 吴大建

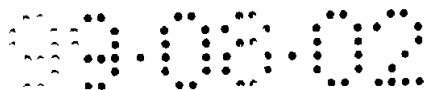
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 从含有胺和亚胺的混合物中分离亚胺的方法

[57]摘要

本发明涉及一种通过蒸馏从含有胺(I)和亚胺(III)的混合物(II)中分离出全部或部分亚胺(III)的方法。其特征在于,将一种在蒸馏条件下对胺(I)是惰性的、并在蒸馏条件下沸点高于胺(I)的沸点的化合物(IV)加到蒸馏混合物中,蒸馏后得到主要含化合物(IV)的混合物(VI)。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种从含有胺 (I) 和亚胺 (III) 的混合物 (II) 中蒸馏分离出部分或全部所述亚胺 (III) 的方法, 其特征在于, 向蒸馏混合物中加入在蒸馏条件下对所述胺 (I) 是惰性的以及在所述蒸馏条件下其沸点高于所述胺 (I) 的沸点的化合物 (IV), 在蒸馏之后得到主要含所述化合物 (IV) 的混合物 (VI)。
5
2. 权利要求 1 的方法, 其中将所述化合物 (IV) 在蒸馏之前加到所述混合物 (II) 中。
3. 权利要求 1 的方法, 其中将所述化合物 (IV) 在蒸馏期间加到
10 所述混合物 (II) 中。
4. 权利要求 1~3 的方法, 其中化合物 (IV) 是从其可得到含有胺 (I) 和亚胺 (III) 的混合物 (V) 或混合物 (II) 的化合物。
5. 权利要求 4 的方法, 其中, 在蒸馏之后将所述化合物 (IV) 转
化成主要含有胺 (I) 和亚胺 (III) 的混合物 (V)。
- 15 6. 权利要求 1~5 的方法, 其中胺 (I) 是六亚甲基二胺。
7. 权利要求 1~6 的方法, 其中亚胺 (III) 选自氨基亚己基亚胺、四氢吡啶、己基六氢吡啶和氨基己基六氢吡啶。
8. 权利要求 1~7 的方法, 其中化合物 (IV) 是己二腈、6-氨基己腈或其混合物。
- 20 9. 权利要求 1~8 的方法, 其中从所述混合物 (VI) 回收化合物 (IV)。
10. 权利要求 1~8 的方法, 其中从混合物 (VI) 回收化合物 (IV), 并且该化合物 (IV) 循环至蒸馏中。



说明书

从含有胺和亚胺的混合物中 分离亚胺的方法

5 本发明涉及从含有胺 (I) 和亚胺 (III) 的混合物 (II) 中蒸馏分离出部分或全部所述亚胺 (III) 的方法, 其特征在于, 向蒸馏混合物中加入在蒸馏条件下对所述胺 (I) 是惰性的以及在所述蒸馏条件下其沸点高于所述胺 (I) 的沸点的化合物 (IV), 在蒸馏之后得到主要含所述化合物 (IV) 的混合物 (VI)。

10 含有胺和亚胺的混合物通常是在腈经加氢作用成为胺的过程中得到的。

从下述文献中, 通常可知在基于如镍、钴、铁、铑或钨等金属的催化剂存在下, 由己二腈生成六亚甲基二胺的完全氢化作用, 以及同时生产六亚甲基二胺和 6-氨基己腈时的部分氢化作用, 所述文献例如
15 K. Weissemel. H. -J. Arpe 著 Industrielle Organische Chemie (工业有机化学), 第三版、VCH Verlagsgesellschaft mbH 出版, Weinheim, 1988, 第 266 页; US - A 4601859; US - A 2762835; US - A 2208598; DE - A 848654; DE - A 954416; DE - A 4235466; US - A 3696153; DE - A 19500222; WO 92/21650 和德国申请 19548289.1。

20 副产物包括亚胺, 例如氨基亚己基亚胺和四氢吡啶。

因为这些亚胺的色泽和对产品性能的有害影响, 所以在通常用于生产合成纤维的胺中的它是不希望有的杂质; 然而却要经很大的花费将它们从胺中分离出来。

25 例如, 从 GB - A - 893709 已知, 在用于纯化六亚甲基二胺的蒸馏塔的回流管线中安装延时容器。

GB - A - 1238351 叙述了通过加入碱金属氢氧化物混合物将六亚甲基二胺从含有六亚甲基二胺和亚胺的混合物中分离出来。

从 GB - A - 1041442 已知, 在蒸馏期间将二氧化碳通入用于从含有六亚甲基二胺和亚胺的混合物中分离六亚甲基二胺的蒸馏塔中。

30 所述方法的缺点是使用了大容器, 而造成蒸馏塔可控性下降; 以及形成能引起堵塞的固体。

本发明的目的是提供一种以在工艺上简单的且经济的方式从含有



胺和亚胺的混合物中分离亚胺的方法。

由此发现本文开头所定义的方法能达到此目的。

5 适合的胺 I 包括芳族胺和苄胺、脂族胺如环胺，例如异佛尔酮二胺，或者优选无环胺，例如 1,4-二氨基丁烷，特别是六亚甲基二胺或 6-氨基己腈，以及还有其混合物。

这些胺能够以已知方法制备。

例如：能够得到六亚甲基二胺的方法为：采用含有分子氢的气体，将己二腈部分或完全催化氢化，形成六亚甲基二胺，或含有六亚甲基二胺和 6-氨基己腈的混合物。

10 该氢化作用的适宜催化剂最好是基于选自钌、铑、镍、钴而优选是铁的金属的催化剂，该催化剂可以含有另外的元素作助催化剂。在基于铁的催化剂的情况下，适宜的助催化剂包括特别是一种或多种，如二种、三种、四种或五种选自铝、硅、锆、钛和钒的元素。

15 所述反应的这些催化剂和工艺条件在例如，WO-A-96120166、德国申请 19636768.9 和德国申请 19646436.6 中描述了。

其后，采用含有分子氢的气体，最好是在有基于如铂、钯或其混合物的贵金属的催化剂存在下，可对所述方法得到的产物进行二次氢化处理。

20 适宜的亚胺 III 包括芳族亚胺、脂族亚胺如无环亚胺，特别是氨基亚己基亚胺，或环胺，具体地说是通式如下的四氢吡庚因

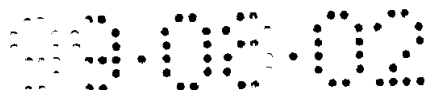


以及其混合物。

25 亚胺 (III) 在混合物 (II) 中能够以单一化合物的形式，或者以加合物，例如与胺 (I) 的加合物的形式存在，在该情况下，对于本发明来说，这些加合物同样被称为亚胺 (III)。

已周知这些亚胺和其生成方法。

30 例如，按照所述生产胺 (I) 的方法，采用含有分子氢的气体使己二腈部分催化氢化形成六亚甲基二胺或含有六亚甲基二胺和 6-氨基己腈的混合物可得到氨基亚己基亚胺和四氢吡庚因，在混合物 (II) 中其含量按混合物计一般为 1~10000 ppm。



根据本发明，向蒸馏混合物中加入在蒸馏条件下对胺 (I) 是惰性的、其沸点在所述蒸馏条件下高于胺 (I) 的沸点的化合物 (IV)。

5 适合的化合物 (IV) 包括芳族、脂族如无环脂族和脂环族、以及芳脂族化合物。这些化合物可带有取代基，例如羟基、酮基、酯基、烷基、芳基、环烷基或芳烷基，优选腈基或氨基，或者许多相同的或不同的这些基团。

所述化合物 (IV) 能够由一种化合物或这些化合物的混合物组成。

10 最好使用这样的化合物 (IV)，即其在催化剂存在下例如通过含有分子氢的气体的氢化作用很容易转化为含有胺 (I) 和亚胺 (III) 的混合物 (V) 或者特别是混合物 (II)。

在该反应中所得的产物能适宜在本发明的方法中得到再使用。

胺 (I) 和化合物 (IV) 在蒸馏条件下的沸点差应为 $1\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $5\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

15 如果将六亚甲基二胺用作胺 (I)，以及将氨基亚己基亚胺、四氢吡啶因或它们的混合物用作亚胺 (III)，那末使用己二腈、6-氨基己腈或其混合物是特别有利的。

如果将 6-氨基己腈用作胺 (I)，以及将氨基亚己基亚胺、四氢吡啶因或它们的混合物用作亚胺 (III)，那末使用己二腈或主要含己二腈的混合物是特别有利的。

20 能够将化合物 (IV) 在蒸馏之前或蒸馏期间加到混合物 (II) 中。

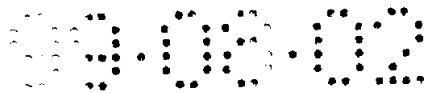
在蒸馏之前将化合物 (IV) 加到混合物 (II) 中能够以已知方法在通常混合设备中完成。

在蒸馏期间将化合物 (IV) 加到混合物 (II) 中能够通过将化合物 (IV) 进料到蒸馏装置中来完成，优选在塔底部进料。

25 适宜的蒸馏装置是任何通用设备，例如在 Kirk - Othmer 化学工艺大全 (Encyclopedia of Chemical Technology) 第三版、第 7 卷、John Wiley & Sons 公司出版、纽约、1979、第 870-881 页所述，如筛板塔、泡罩塔、填料塔或填充塔。

30 蒸馏可在多塔中进行，例如 2 或 3 个塔，但是在单塔中进行是有利的。

蒸馏后，优选以塔底部产物得到主要含化合物 (IV) 的混合物 (VI)。如果混合物 (VI) 还含有胺 (I)，那末，蒸馏时降低塔底温度是



有利的。

用已知方法，例如采用物理方法如蒸馏或萃取，或化学方法如化学吸附或氢化，可从混合物（VI）回收化合物（IV）。

5 从混合物（VI）中得到的这种化合物（IV）能适宜地循环到本发明的蒸馏中。

能够将六亚甲基二胺与二羧酸如己二酸一起加工成工业上重要的聚合物。