

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97193668.4

[45] 授权公告日 2002 年 6 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1085978C

[22] 申请日 1997. 2. 5

US3485821A 1977. 3. 22

[21] 申请号 97193668.4

US3761467A 1973. 9. 25

[30] 优先权

US4013640A 1977. 3. 22

[32]1996. 2. 17 [33]MY [31]PI9600650

[32]1996. 9. 2 [33]EP [31]96202436.0

[32]1996. 10. 21 [33]EP [31]96202931.0

审查员 冯吾战

[86] 国际申请 PCT/NL97/00033 1997. 2. 5

[87] 国际公布 WO97/30028 英 1997. 8. 21

[85] 进入国家阶段日期 1998. 10. 7

[73] 专利权人 DSM 有限公司

地址 荷兰海尔伦

共同专利权人 纳幕尔杜邦公司

[72] 发明人 R·P·M·圭特 Y·H·弗伦特岑

[56] 参考文献

EP242505A

1987. 10. 28

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 ϵ -己内酰胺的回收

[57] 摘要

本发明涉及从含有 ϵ -己内酰胺和至少 0.5wt. % 低聚物的水性混合物中分离 ϵ -己内酰胺的方法, 其中, 分离是通过用有机萃取剂进行萃取实现的。该水性混合物可以在以 6-氨基己腈为起始原料制备 ϵ -己内酰胺的过程中得到或在以 6-氨基己酸为起始原料制备 ϵ -己内酰胺的过程中得到。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 从含有 ϵ -己内酰胺和至少 0.5 wt.%低聚物的水性混合物中分离 ϵ -己内酰胺的方法, 其特征在于通过用含有一个或多个羟基的有机化合物作为萃取剂进行萃取实现分离。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于萃取剂是有一个或多个烷基的苯酚。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其特征在于在 1.3kPa 时所述苯酚的沸点比 ϵ -己内酰胺的沸点高 15℃以上。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于有 5-12 个碳原子的醇被用作萃取剂。

5. 根据权利要求 4 的方法, 其特征在于 4-甲基-2-戊醇或 2-乙基-1-己醇被用作萃取剂。

6. 根据权利要求 1-5 之一的方法, 其特征在于水性混合物含有 6-氨基己酰胺和/或其低聚物, 还在于用水萃取所得含有 ϵ -己内酰胺的萃取剂相。

7. 根据权利要求 1-5 之一的方法, 其特征在于水性混合物是在以 6-氨基己腈为原料的方法中得到。

8. 根据权利要求 1-5 之一的方法, 其特征在于水性混合物是在以 6-氨基己酸为原料的方法中得到。

9. 根据权利要求 1-5 之一的方法, 其特征在于水性混合物是在以 6-氨基己酸和 6-氨基己酰胺为原料的方法中得到的。

10. 以权利要求 7-9 之一的水性混合物为原料连续制备 ϵ -己内酰胺的方法, 其特征在于萃取得到的水相被再循环到环化过程中。

说明书

ϵ -己内酰胺的回收

5 本发明涉及从含有 ϵ -己内酰胺和至少 0.5wt.%低聚物的水性混合物中分离 ϵ -己内酰胺的方法。

这种方法是从 US-A-5495016 得知的。在该专利申请中，描述了一种通过与水反应将 6-氨基己腈转化成粗 ϵ -己内酰胺的方法。所得水性混合物含有氨， ϵ -己内酰胺和低聚物。首先通过蒸馏分离出氨，得到含有 ϵ -己内酰胺和所说低聚物的水性混合物。然后通过
10 蒸馏从该混合物中分离出 ϵ -己内酰胺，其中， ϵ -己内酰胺和水作为顶部产物被回收，而低聚物作为底部产物的浓混合物被回收。

这种方法的缺点是在蒸馏塔再沸器高温下 ϵ -己内酰胺很容易转化成更多的低聚物（根据 US-A-5495016 实施例 I，绝对重量占 2wt.%）。而且，由于低聚物的固化使管道和其它加工设备的结垢难以避免。
15

本发明的目的是提供一种从含有 ϵ -己内酰胺和低聚物的水性混合物中分离 ϵ -己内酰胺并避免上述缺点的方法。

这一目的是通过用有机萃取剂进行萃取分离实现的。

我们发现，萃取法是分离水性混合物中 ϵ -己内酰胺和低聚物的有效方法。而且，可以很容易地对从水性混合物得到的低聚物进一步
20 处理得到更多的 ϵ -己内酰胺。

萃取法是从由环己烷脞与硫酸或发烟硫酸经过 Beckmann 重排得到的反应混合物中分离 ϵ -己内酰胺的已知方法。排出的重排反应混合物用氨中和后，通过用有机溶剂如苯进行提取从硫酸铵中分离出
25 ϵ -己内酰胺。该过程中没有任何低聚物形成。

除了用环己酮脞的 Beckmann 重排方法得到 ϵ -己内酰胺外，还有其它合成方法可以获得 ϵ -己内酰胺。可以产生水性混合物的途径有 US-A-4730040 所述的 6-氨基己酸环化法和更早在 US-A-5496941 中所述的 6-氨基己腈反应。由于以上方法中的副产物谱完全不同于用 Beckmann 重排方法制备的 ϵ -己内酰胺的，因此没有指望
30 一般的萃取法会成为从 6-氨基己酸和从低聚物中分离 ϵ -己内酰胺的理想方法。US-A-5495016 只谈到用蒸馏法作为分离方法。

US-A-4730040 中谈到了用氯仿从含有 ϵ -己内酰胺的水性混合物中提取 ϵ -己内酰胺的方法，但该专利没有提是否从还含有低聚物的水性混合物中也可以分离 ϵ -己内酰胺。

5 US-A-3485821 描述了通过加热 6-氨基己酸的水性混合物制备 ϵ -己内酰胺的方法。在实施例中 ϵ -己内酰胺是通过用氯仿萃取分离的。仅在该专利申请的实施例 13 中提到在含有 ϵ -己内酰胺的水性混合物中有聚酰胺存在。在该实施例中没有通过萃取对 ϵ -己内酰胺进行分离。聚酰胺是通过冷却和过滤从水性混合物中分离的。

10 US-A-4013640 描述了用烷基苯酚溶剂作为萃取剂从水性混合物中提取水溶性酰胺如 ϵ -己内酰胺，正丁酰胺和正戊酰胺的方法。该专利申请谈到多种链状和环状酰胺可以萃取。因此没有指望能够从其它酰胺如低聚物中成功地分离 ϵ -己内酰胺。

这些低聚物通常是 6-氨基己酸或 6-氨基己酰胺的低聚物（大部分是二聚物和三聚物）。

15 低聚物在水性混合物中的浓度高于 0.5wt.%。优选水性混合物中低聚物的浓度不超过 10wt.%，最优选不超过 5wt.%。

本发明尤其涉及从以下方法得到的水性混合物中分离 ϵ -己内酰胺的方法：

20 (a) 根据例如 US-A-5495016 所述通过与水反应将 6-氨基己腈转化成粗 ϵ -己内酰胺来制备 ϵ -己内酰胺的方法，

(b) 根据例如 US-A-4730040 所述通过 6-氨基己酸在水中的环化来制备 ϵ -己内酰胺的方法，或

(c) 类比于上述 (b) 的方法，其中原料混合物含有 6-氨基己酸和 6-氨基己酰胺。

25 方法 (a) 和 (c) 得到的水性混合物还含有氨，它是从 6-氨基己腈或 6-氨基己酰胺向 ϵ -己内酰胺反应的副产物。最好在萃取之前分离掉氨，比如用蒸馏法或蒸汽提馏法。在蒸馏过程中所有未转化的 6-氨基己腈（方法 (a) 中）和部分水一般也将被分离。这种氨分离过程之后得到的水性混合物中的 ϵ -己内酰胺，任选还有 6-氨基己酸，
30 任选的 6-氨基己酰胺和低聚物的浓度优选将高于 10wt.%。

如果要以 6-氨基己酸或 6-氨基己酸和 6-氨基己酰胺混合物为原料得到水性混合物，该方法的条件优选如下所述的。

优选氨的浓度和氨当量在 5wt.% 以下。由于氨当量的计算是将 1 摩尔含 $-C(=O)-NH_2$ 基团化合物算作为 1 摩尔量 NH_3 ，所以，这样计算的 NH_3 的全部摩尔量可以用 NH_3 的重量 % 表示。这个数应该在 5wt.% 以下，优选 3wt.% 以下。

- 5 优选 ϵ -己内酰胺，6-氨基己酸，6-氨基己酰胺和低聚物的浓度优选在 5-50wt.% 之间，更优选在 10-35wt.% 之间。 ϵ -己内酰胺的浓度优选在 5-30wt.% 之间。

温度优选在 270-350℃ 之间，更优选高于 290℃。

- 10 压力优选在 5.0-20MPa 之间。正常情况下压力将高于或等于所用液体反应混合物和温度产生的压力。

- 获得 ϵ -己内酰胺的反应可以连续进行。优选将本发明萃取法得到的水性混合物再循环到上述方法 (a) - (c) 的环化过程中。我们发现，混合物中的化合物如 6-氨基己酸，6-氨基己酰胺和低聚物经过反应可以高产率得到 ϵ -己内酰胺。因此，用萃取法分离 ϵ -己内酰胺也可以得到有价值的循环流，可用它成功地制备更多的 ϵ -己内酰胺。
- 15

萃取法中得到的水相将含有低聚物，可能还含有 6-氨基己酰胺和/或 6-氨基己酸。

- 20 萃取剂优选基本上是不混溶于水的有机溶剂。这里所说的基本上不混溶指在萃取温度有机溶剂和水性混合物的混合物产生两个分离的相。萃取条件下优选的互溶性不高于 30wt.%, 更优选小于 20wt.%。

可用的萃取剂为芳族溶剂如苯，甲苯，二甲苯；醚如乙醚，甲基叔丁醚。优选有 1-10 个碳原子的氯化烃。实例有氯仿，二氯甲烷和 1,1,1-三氯乙烷。

- 25 另一类优选的萃取剂是苯酚，更优选烷基苯酚。优选的烷基苯酚是沸点高于 ϵ -己内酰胺沸点的一类。我们发现，用这类萃取剂可从特殊的低聚物中分离出 ϵ -己内酰胺。

- 30 优选沸点高于 ϵ -己内酰胺沸点 (1 bar 时为 270℃) 的烷基苯酚。大气压下烷基苯酚的沸点较高，因此，最好在减压如 1.3kPa (10mmHg) 情况下进行沸点比较。己内酰胺在 10mmHg 时的沸点是 140℃，而，例如，十二烷基苯酚在此压力下的沸点是 190℃。在 1.3kPa (10mmHg) 时优选烷基苯酚的沸点高出己内酰胺的沸点多于约 5℃。更优选多于约 15

℃。烷基苯酚正常沸点的上限约为 400℃。优选不与ε-己内酰胺共沸的烷基苯酚。也可以用烷基苯酚的混合物。

烷基苯酚是被一个或多个烷基取代的苯酚。优选的烷基的碳原子总数在 6-25 之间，更优选在 9-15 之间。具体的烷基苯酚化合物的实例包括十二烷基苯酚，辛基苯酚，壬基苯酚，正己基苯酚，2,4-二异丁基苯酚，2-甲基-4,6-二叔丁基苯酚，3-乙基-4,6-二叔丁基苯酚，2,4,6-三叔丁基苯酚和它们的任意混合物。美国专利 4013640 公开了其它一些烷基苯酚，所有这些在此引作参考。

更优选的萃取剂是有一个或多个羟基而且在萃取条件下是液体并基本上不混溶于水的（环状）脂族有机化合物。这种（多元）醇优选有 5-12 个碳原子。由于这些萃取剂有比氯化有机化合物更高的萃取效率并且比上述苯酚类化合物中的大多数更具惰性，所以它们是优选的。而且，由于使用它们不会产生任何环境问题，所以这些萃取剂更是优选的。优选有一个或两个，更优选只有一个羟基存在的萃取剂。有两个羟基的化合物的实例有己二醇，壬二醇，新戊二醇，甲基-甲基丙二醇，乙基-甲基丙二醇或丁基-甲基丙二醇。有一个羟基的化合物的实例有环己醇，4-甲基-2-戊醇，2-乙基-1-己醇，2-丙基-1-庚醇，正辛醇，异壬醇，正癸醇，以及直链和支链 C₈-醇的混合物，直链和支链 C₉-醇的混合物及直链和支链 C₁₀-醇的混合物。也可以使用上述醇的混合物。

当水性混合物中 6-氨基己酰胺和/或其低聚物含量较高时，优选在萃取之后回洗含ε-己内酰胺的（多元）醇相。这是因为部分 6-氨基己酰胺及其低聚物倾向于被醇相萃取。回洗过程可用水对含ε-己内酰胺的醇相萃取进行。这个过程可以通过向萃取塔顶部加水同时在萃取塔的较低位置添加水性混合物来连续进行。回洗过程也可以在分别设置的塔中进行。

对有机萃取剂的用量没有特别限制，条件是要能实现本发明的优点。例如，并不认为上限是严格的，而是根据所用方法的经济性来定。

萃取过程在高于有机萃取剂熔点的温度进行。萃取温度通常可以在室温和 200℃之间，优选在 20-170℃之间。

对萃取过程中的压力一般没有界定，例如，可以是约 0.1-2.0MPa 之间，优选在约 0.1-0.5MPa 之间。

萃取过程可以在众所周知的萃取装置上进行，例如，在逆流塔，混合澄清槽组，转盘式接触器或脉冲填料塔上进行。

经过萃取过程可得到含有一般至多达 50wt.% ϵ -己内酰胺的有机相。

- 5 萃取之后可用已知分离方法如蒸馏法和萃取法从有机萃取剂中回收 ϵ -己内酰胺。优选使用蒸馏法，特别是在使用上述高沸点萃取剂时。

优选将有机相重新用于本发明萃取过程。为了避免在有机萃取剂再循环过程中累积高沸点产物，可以进行清洗或分离纯化。

- 10 接下来，可用例如 US-A-5496941 所述方法对蒸馏法所得液体 ϵ -己内酰胺进一步纯化。

在一个优选方案中，对萃取的和蒸馏的 ϵ -己内酰胺进行纯化的过程包括以下步骤：

- 1) 在 30-80℃ 和 0.1-0.5MPa 条件下将 ϵ -己内酰胺与含有端位
15 酸基的离子交换剂接触，

2) 在 50-150℃ 和 0.15-25MPa 条件下和氢化反应催化剂存在下用氢处理步骤 1) 所得混合物，及

3) 通过蒸馏分离水和其它轻的成分，

4) 通过蒸馏分离 ϵ -己内酰胺。

- 20 如果需要，离子交换步骤 1) 和氢化步骤 2) 的顺序可以调换。步骤 1) 和 2) 可以任意在水或其它溶剂如上述萃取剂中进行。经过这种纯化可以得到质量非常好的 ϵ -己内酰胺。离子交换和氢化处理方法是纯化用 Beckmann 重排得到的 ϵ -己内酰胺时所用的已知方法，这些已知方法都可以使用。

- 25 在第二个优选方案中，蒸馏的 ϵ -己内酰胺的纯化可通过浓缩过程中的结晶法实现。浓缩得到的结晶 ϵ -己内酰胺一般都达到直接使用的纯度。经过结晶后，可能需要纯化母液，例如在用烷基苯酚萃取前，可将母液再循环到水溶液中进行纯化。可用，例如，蒸馏法纯化母液。

- 30 现在，将用下列非限制性实施例阐述本发明。

实验所得混合物的组分有时用摩尔百分比表示。一个成分的摩尔百分比用理论上可以转化成 ϵ -己内酰胺的摩尔系数(*100%)表示。

例如, 50 摩尔 6-氨基己酸和 25 摩尔二聚物可以贡献出 100 摩尔 ϵ -己内酰胺, 则摩尔贡献将是 50mol% 6-氨基己酸和 50mol% 二聚物 (总共 100mol%) .

5 实施例 I

在室温和 0.1MPa 下将 200mL 20wt.% ϵ -己内酰胺, 0.6wt.% 低聚物和 5wt.% 6-氨基己酸的水混合物充分混合, 经过充分长时间使其与 200mL 氯仿达到平衡. 通过相分离方法从氯仿中分离出水相. 再如上所示将水相与 200mL 氯仿混合, 并用相分离法从氯仿中分离. 合并两次的氯仿相, 用高压液相色谱法 (HPLC) 分析. 水相也用其分析, 得到 ϵ -己内酰胺的分配系数为 0.74. 分配系数被定义为有机萃取剂的浓度除以在 (几乎) 平衡条件下水相的浓度. 在氯仿相中没有可测量的 6-氨基己酸或低聚物 ($< 0.01\text{wt.}\%$) .

15 实施例 II

用二氯甲烷代替氯仿重复实施例 I. 分配系数为 0.84. 在二氯甲烷相中没有可测量的 6-氨基己酸或低聚物 ($< 0.01\text{wt.}\%$) .

实施例 III

用甲基叔丁醚代替氯仿重复实施例 I. 分配系数为 0.1. 在甲基叔丁醚相中没有可测量的 6-氨基己酸或低聚物 ($< 0.01\text{wt.}\%$) .

20 实施例 IV

将含有 15wt.% 6-氨基己酸和 1wt.% 氨的水性混合物以 630g/hr 的速率连续送入保持在 300°C 恒温 (用油浴保持温度) 和 10MPa 的活塞式流动反应器 (几乎没有回混), 停留时间为 30 分钟. ϵ -己内酰胺的摩尔产率为 81mol%, 还有 12mol% 低聚物和 7mol% 6-氨基己酸和 6-氨基己酰胺. 用实施例 I 所述方法对 200mL 这种混合物进行萃取.

ϵ -己内酰胺的分配系数如实施例 I 所示. 在氯仿相中没有可测量的 6-氨基己酸, 6-氨基己酰胺或低聚物 ($< 0.01\text{wt.}\%$) .

实施例 V

30 用 US-A-5495016 实施例 1 所得水性混合物 (称为“混合物 1”, 其中含有 90wt.% 水, 7.6wt.% ϵ -己内酰胺和 2.4wt.% 高沸点低聚物) 重复实施例 I. ϵ -己内酰胺的分配系数如实施例 I 所示. 在氯

仿相中没有可测量的高沸点低聚物或 6-氨基己酸。

实施例 VI

用相同体积的十二烷基苯酚在 80℃ 重复实施例 V。ε-己内酰胺的分配系数约为 11。在有机相中没有可测量的低聚物。

- 5 实施例 I-VI 说明，从含有 6-氨基己酸，6-氨基己酰胺和低聚物的水性混合物中可以成功地分离出 ε-己内酰胺。这些批量操作实施例还说明在连续操作的萃取法中可以几乎 100% 地分离出 ε-己内酰胺，例如，经过逆流萃取塔或混合/澄清槽组。

实施例 VII

- 10 将含有 21.5mol% 6-氨基己酸 (6ACA)，45.9mol% 6-氨基己酰胺 (6ACAM)，27.5mol% ε-己内酰胺 (CAP)，2.1mol% 6-氨基己酸甲酯 (M6AC) 和 3.0mol% 低聚物构成的组合物 (这些化合物在水中的整个浓度为 12.4wt.%) 的混合物以 571g/hr 的速率与循环流 (见下文) 一起连续送入汽提塔 (在 0.1MPa 下操作) 顶部。塔的再沸器
15 产生蒸汽，不再添加额外的水。离开汽提塔底部的液体流 (速率 626g/hr) 中不含有任何可测量的甲醇和氨。该水流中含有 12.7wt.% 的 6ACA, 6ACAM, M6AC, CAP 和低聚物。

- 接着，将该水性混合物连续送入环化反应器，即活塞式流动反应器 (几乎不回混)，用油浴保持恒温 320℃，压力 12MPa，停留时间
20 30 分钟。通过蒸馏从流出物中分离出氨和甲醇后，液体水流中含有 15.1wt.% 产物，其中包括 89mol% ε-己内酰胺，8mol% 低聚物和 3mol% 6ACA(M)。

- 然后，将该水性混合物以 480g/hr 速率送入连续运行的逆流萃取塔的底部，在该塔 (有 20 个理论板) 的顶部以 770mL/hr 的速率加入
25 氯仿。提取到氯仿相中的 ε-己内酰胺的产率超过 99%。实际上，所有 6-氨基己酸，6-氨基己酰胺和低聚物都留在水相中。将萃取过程得到的水性混合物再以 416g/hr 的速率循环回汽提塔 (见上文)。

实施例 VIII

- 就 100g 含有 12.2wt.% ε-己内酰胺，0.77wt.% 6-氨基己酸，
30 0.01wt.% 6-氨基己酰胺和 0.68wt.% 低聚物 (6-氨基己酸和 6-氨基己酰胺的) 的水性混合物在 20℃ 和 0.1MPa 与 100g 4-甲基-2-戊醇经过长时间充分混合达到平衡。用 HPLC 分析水相和醇相。

ϵ -己内酰胺的分配系数约为 1.65 (水相含有 4.28wt.% ϵ -己内酰胺, 醇相含有 7.06wt.% ϵ -己内酰胺)。没有可测量的 6ACA, 6ACAM 或低聚物存在。

醇相含有 7wt.% 水。

5 实施例 IX

用相同体积的 2-乙基-1-己醇作萃取剂重复实施例 VIII. ϵ -己内酰胺的分配系数为 1.16 (水相含有 5.23wt.% ϵ -己内酰胺, 醇相含有 6.09wt.% 6ACA. 醇相中可测量到 6ACAM 和低聚物存在。醇相中含有 2.9wt.% 的水。

10 实施例 X

用含有 15.5wt.% ϵ -己内酰胺, 5.2wt.% 6-氨基己酸, 17.4wt.% 6-氨基己酰胺和 5.6wt.% 低聚物的水性混合物在 80℃ 重复实施例 VIII.

15 ϵ -己内酰胺的分配系数为 3.3. 在醇相中没有可测量的 6-氨基己酸和 6-氨基己酸的低聚物. 6-氨基己酰胺和 6-氨基己酰胺的低聚物的分配系数为 0.45.

20