

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01132635.2

C07C 255/24 (2006.01)

C07C 253/34 (2006.01)

C07C 211/12 (2006.01)

C07C 209/86 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1237048C

[22] 申请日 1996.12.11 [21] 申请号 01132635.2
分案原申请号 96199220.4

[30] 优先权

[32] 1995.12.22 [33] DE [31] 19548289.1

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 G·阿哈梅 P·巴斯勒 R·菲舍

E·福赫斯 H·卢伊肯

W·施卢尔 G·沃伊特

L·希普雷赫特

审查员 康 蕾

[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 王其灏

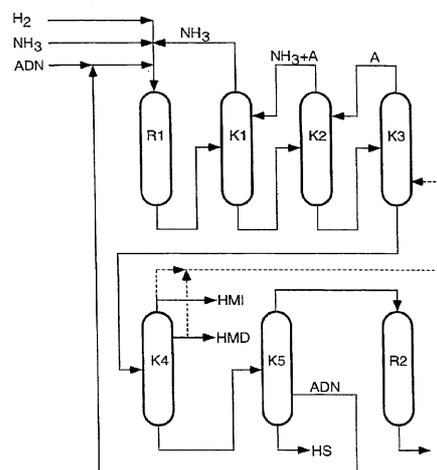
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

蒸馏分离主要含 6-氨基己腈和 1,6-己二胺的混合物的方法

[57] 摘要

含 6-氨基己腈和 1,6-己二胺的混合物同时蒸馏分离的方法, 其中将 6-氨基己腈、1,6-己二胺、氨、己二腈和六亚甲基亚胺混合物蒸馏得塔顶产物氨和塔底产物 I; 将塔底产物 I 第二次蒸馏得惰性化合物 A 和氨混合物塔顶产物和塔底产物 II; 将塔底产物 II 在第三塔中蒸馏得惰性化合物 A 塔顶产物和塔底产物 III; 将 6-氨基己腈、1,6-己二胺、己二腈、六亚甲基亚胺和必要的惰性化合物 B 的塔底产物 III 在第四塔中蒸馏得塔顶产物 KP1 和侧物流 SA1 及塔底产物 IV; 将塔底产物 IV 在第五塔中蒸馏得至少 95% 纯 6-氨基己腈塔顶产物和侧物流及塔底产物 V。 本发明可分别用乙醇和六亚甲基亚胺或 1,6-己二胺作为惰性化合物 A 和组分 B。



1. 一种通过将主要含有 6-氨基己腈和 1,6-己二胺的混合物蒸馏以同时分离这些化合物的方法, 其中

(a) 将一种主要由以下成分组成的混合物:

- 5 1-70 重量%的 6-氨基己腈,
1-70 重量%的己二腈,
0.1-70 重量%的 1,6-己二胺,
0.01-10 重量%的六亚甲基亚胺, 和
5-95 重量%的氨,

10 进行蒸馏, 得到塔顶产物氨, 和塔底产物 I, 蒸馏是在塔底温度 60-250℃, 压力 $5 \times 10^5 - 3 \times 10^6$ 帕下进行的, 还存在有在蒸馏条件下是惰性的化合物 A, 或惰性化合物 A 的混合物, 该混合物在 1.8×10^6 帕下的沸点为 60-250℃, 并且氨不完全分离出来, 其中所述的情性化合物 A 选自在工艺条件下为惰性的烷烃、环烷烃、芳烃、醇、醚、腈和胺,
15 和

(b) 塔底产物 I 主要含有 6-氨基己腈、1,6-己二胺、己二腈、六亚甲基亚胺、惰性化合物 A 和氨, 氨含量比步骤 (a) 所用的混合物中的含量要低, 将塔底产物 I 进行第二次蒸馏, 得到惰性化合物 A 和氨的混合物作为塔顶产物, 和塔底产物 II, 蒸馏在塔底温度 100-250
20 ℃和压力 $2 \times 10^5 - 1.5 \times 10^6$ 帕下进行, 条件是第一和第二塔的压力要相互匹配, 使得在各种情况下塔底温度不大于 250℃时, 塔顶温度大于 20℃, 或第二塔塔顶的冷凝在 20-250℃下进行, 将塔顶产物再循环到第一塔中, 或第二塔的塔顶产物经压缩机加压后以蒸汽的形式再循环到第一塔或其冷凝器中,

25 (c) 将主要含有 6-氨基己腈、1,6-己二胺、己二腈、六亚甲基亚胺、惰性化合物 A 的塔底产物 II 在第三塔中进行蒸馏, 得到惰性化合物 A 作为塔顶产物, 和塔底产物 III, 蒸馏在塔底温度 50-250℃和压力 $5 \times 10^3 - 2 \times 10^5$ 帕下进行, 条件是作为塔顶产物得到的惰性化合物 A 加到第二塔中, 任选地, 可在一种或几种化合物 B 的存在下进行
30 蒸馏, 化合物 B 在蒸馏的条件下是惰性的, 及在 3×10^4 帕下的沸点为

20-250℃，其中所述的化合物 B 选自烷烃、环烷烃、芳烃、醇、醚、腈和胺，

(d) 将主要含有 6-氨基己腈、1,6-己二胺、己二腈、六亚甲基亚胺和，任选地，还含惰性化合物 B 的塔底产物 III 在第四塔中进行蒸馏，得到主要含有六亚甲基亚胺，任选地，还含惰性化合物 B 的塔顶产物 KP1，和主要含有 1,6-己二胺的侧物流 SA1，以及塔底产物 IV，该塔的塔底温度 50-250℃和压力 $5 \times 10^3 - 1.5 \times 10^5$ 帕，任选地，在该塔的给料点和侧接取点之间的区域装有分离板，所以得到的 1,6-己二胺基本上不含六亚甲基亚胺和惰性化合物 B 以及其他低沸物，塔顶产物 KP1 加到第三塔中或，任选地，仅仅将部分塔顶产物 KP1 加到第三塔中，其余的则排出，和

(e) 将主要含有 6-氨基己腈和己二腈和高沸物的塔底产物 IV 在第五塔中进行蒸馏，得到纯度至少为 95% 的 6-氨基己腈作为塔顶产物，和主要是己二腈的侧物流，和由高沸物和少量己二腈组成的塔底产物 V，任选地，在该塔的给料点和侧接取点之间的区域装有分离板，所以得到的己二腈含有较少量的高沸物，蒸馏在塔底温度 50-250℃和压力 $1 \times 10^3 - 3 \times 10^4$ 帕下进行。

2. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于用乙醇作为惰性化合物 A。

3. 权利要求 1-2 中任一项所述的方法，其特征在于用六亚甲基亚胺或 1,6-己二胺作为化合物 B。

蒸馏分离主要含 6-氨基己腈
和 1,6-己二胺的混合物的方法

5 技术领域

本发明涉及从含有 6-氨基己腈和 1,6-己二胺的混合物中同时分离这些物质的改进方法。

背景技术

己二腈在氨和各种催化剂的存在下部分氢化为 6-氨基己腈已被充分描述过。例如，美国专利 4,601,859 描述了基于氧化镁负载铑的催化剂、美国专利 2,762,835 描述了用阮内镍、美国专利 2,208,598 描述了氧化铝负载镍的应用、德国专利申请 848,654 描述了基于铜/钴/锌和铁/钴尖晶石的固定床催化剂、德国专利申请 954,416 描述了用硅胶负载的钴和德国专利申请 4,235,466 描述了海绵铁的应用。

15 在 WO 92/21650 所述的方法中，在阮内镍的存在下，在转化率为 70% 时氨基己腈的产率达到 60% 和 1,6-己二胺的产率达 9%。在转化率为 80% 时，产率为 62%。

也知道，6-氨基己腈在有或没有催化剂的存在下，可与水于气相或液相中反应，释放出氨以生成己内酰胺。例如，美国专利 2,301,964 20 描述了一种方法，其特征在于由 10-25% 浓度的 6-氨基己腈溶液在液相和 250-290℃ 下转化成己内酰胺，产率高达 76%。

此外，法国专利申请 2,029,540 描述了一种由 25-35% 浓度的 6-氨基己腈溶液在 220℃ 的环化反应的方法，反应是在水与加入有机溶剂的液相及锌化合物、铜化合物、铅化合物和汞化合物的存在下进行的。己内酰胺的产率最高达 83%。

6-氨基己腈的环化也可在气相中进行（美国专利 2,357,484）：用 80% 浓度的水溶液起始，在 305℃ 用氧化铝作催化剂，己内酰胺的产率达到 92%。

欧洲专利申请 150,295 描述了 6-氨基己腈在铜/钒催化剂、氨、水和氨存在下，于 290℃ 的气相中的反应，己内酰胺的产率为 77%。

此外，德国专利申请 43 19 134 描述了 6-氨基己腈在不添加催化剂的情况下于水的液相中转化成己内酰胺的反应。

上述的文献都没有提出一种方法，即在包含两个工艺步骤的总的工艺中由己二腈经由 6-氨基己腈得到己内酰胺。

发明内容

5 本发明的一个目的是提供一种由己二腈起始同时制备己内酰胺和 1,6-己二胺的方法。此外，还打算提供一种方法，即在连续的工艺中，由己二腈部分氢化得到的反应混合物中得到纯的 6-氨基己腈和 1,6-己二胺，6-氨基己腈在下一工艺步骤中环化成己内酰胺。此外，这个方法中得到的副产生应尽可能被再利用，最好再循环到前面的工艺步骤中。

10 已经发现，通过由己二腈起始同时制备己内酰胺和 1,6-己二胺的方法可以达到这个目的，其中

(a) 己二腈部分氢化，得到主要含有 6-氨基己腈、1,6-己二胺、氨、己二腈和六亚甲基亚胺的混合物，和

15 (b) 将(a)得到的混合物蒸馏，得到塔顶产物氨，和塔底产物 I，蒸馏是在塔底温度 60-250℃，压力 $5 \times 10^5 - 3 \times 10^6$ 帕 (5-30 巴) 下进行的，还存在有在蒸馏条件下是惰性的化合物 A，或惰性化合物 A 的混合物，该混合物在 1.8×10^6 帕 (18 巴) 下的沸点为 60-250℃，并且氨不完全分离出来，和

20 (c) 塔底产物 I 主要含有 6-氨基己腈、1,6-己二胺、己二腈、六亚甲基亚胺、惰性化合物 A 和氨；氨含量比步骤(b)所用的混合物中的含量要低，将塔底产物 I 进行第二次蒸馏，得到惰性化合物 A 和氨的混合物作为塔顶产物，和塔底产物 II，蒸馏在塔底温度 100-250℃ 和压力 $2 \times 10^5 - 1.5 \times 10^6$ 帕 (2-15 巴) 下进行，条件是第一和第二塔的压力要相互匹配，使得在各种情况下塔底温度都不大于 250℃，塔顶温度都大于 20℃，或在其冷凝器中，第二塔塔顶的冷凝在较低温度下进行，由纯的或较高浓度氨组成的塔顶产物再循环到第一塔中，或第二塔的塔顶产物经压缩机加压后以蒸汽的形式再循环到第一塔或其冷凝器中，

30 (d) 将主要含有 6-氨基己腈、1,6-己二胺、己二腈、六亚甲基亚胺和惰性化合物 A 的塔底产物 II 在第三塔中进行蒸馏，得到惰性化合物 A 作为塔顶产物，和塔底产物 III，蒸馏在塔底温度为 50-250℃ 和压力 $5 \times 10^3 - 2 \times 10^5$ 帕 (0.05-2 巴) 下进行，条件是将作为塔顶产物得

到的惰性化合物 A 加到第二塔中，如果需要，可在一种或几种化合物 B 的存在下进行蒸馏，化合物 B 在蒸馏的条件下是惰性的，及在 3×10^4 帕（0.3 巴）下的沸点为 20-250℃，

5 (e) 将主要含有 6-氨基己腈、1,6-己二胺、己二腈、六亚甲基亚胺和，如果需要，还有惰性化合物 B 的塔底产物 III 在第四塔中进行蒸馏，得到主要含有六亚甲基亚胺，如果需要，还有惰性化合物 B 的塔顶产物 KP1，和主要含有 1,6-己二胺的侧物流 SA1，该塔底温度 50-250℃和压力 $5 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^5$ 帕（0.05-1.5 巴），以及产生塔底产
10 物 IV，如果需要，在该塔的给料点和侧接取点之间的区域装有分离板（Petyuk 塔），所以得到的 1,6-己二胺基本上不含六亚甲基亚胺和惰性化合物 B 以及其他低沸物，塔顶产物 KP1 加到第三塔中或，如果需要，仅仅将部分塔顶产物加到第三塔中，其余的则排出，和

(f) 将主要含有 6-氨基己腈和己二腈和可能的高沸物的塔底产物 IV 在第五塔中进行蒸馏，得到纯度至少为 95% 的 6-氨基己腈作为塔顶
15 产物，和主要是己二腈的侧物流，和由高沸物和少量己二腈组成的塔底产物 V，如果需要，在该塔的给料点和侧接取点之间的区域装有分离板，所以得到的己二腈含有较少量的高沸物，蒸馏在塔底温度 50-250℃和压力 $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ 帕（10-300 毫巴）下进行，将得到的 6-氨基己腈再环化成己内酰胺。

20 也发现一种从含有 6-氨基己腈和 1,6-己二胺的混合物中同时分离这些物质的方法。

己二腈的部分氢化可以用一种已知的方法进行，例如上述美国专利 4,601,859、美国专利 2,762,835、美国专利 2,208,598、德国专利申请 848,654、德国专利申请 954,416、德国专利申请 4,235,466、或
25 WO 92/21650 所述的一种方法，通常氢化是在含镍、钴、铁或铈的催化剂存在下进行。催化剂可以是载体催化剂或非载体催化剂。合适的催化剂载体的例子有氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化镁、活性炭和尖晶石。合适的非载体催化剂的例子是阮内镍和阮内钴。

30 催化剂的空速通常选择为 0.05-10，优选为 0.1-5 千克己二腈/升催化剂/小时。

进行氢化时一般温度为 20-200℃，优选为 50-150℃，氢分压为 0.1-20，优选为 0.5-10MPa。

氨化优选在溶剂，特别是氨的存在下进行。氨的量一般选择 0.1-10，优选为 0.5-3 千克氨/千克己二腈。

在各种情况下，6-氨基己腈与 1,6-己二胺的摩尔比和因而己内酰胺与六亚甲基亚胺的摩尔比通过选择己二腈的转化率来控制。为了得到高 6-氨基己腈选择性，己二腈的转化率选择 10-90%，优选为 30-80%。

一般的说，6-氨基己腈和 1,6-己二胺的总和为 95-99%，取决于催化剂和反应条件，按量来说六亚甲基亚胺是最重要的副产物。

在一个优选为的实施方案中，反应是在氨和氢氧化锂或在反应条件下形成氢氧化锂的锂化合物存在下进行，温度为 40-120℃，优选为 50-100℃，特别优选为 60-90℃；压力一般选择 2-12，优选为 3-10，特别优选为 4-8MPa。停留时间基本上取决于所需的产率、选择性和所需的转化率；通常，选择能达到最大产率的停留时间，例如 50-275，优选为 70-200 分钟。

压力和温度范围的选择最好要使反应能在液相下进行。

氨的用量一般要使氨与二腈的重量比为 9:1-0.1:1，优选为 2.3:1-0.25:1，特别优选为 1.5:1-0.4:1。

氢氧化锂的量按催化剂用量计一般选择为 0.1-20%，优选为 1-10%（重量）。

在反应条件下能生成氢氧化锂的锂化合物的例子是金属锂和烷基锂及芳基锂化合物，如正丁基锂和苯基锂。这些化合物的用量一般选择为能得到上述氢氧化锂的用量。

优选使用的催化剂是含有镍、钨、钼、铁和钴的化合物，优选为阮内型的化合物，特别是阮内镍和阮内钴。催化剂也可用载体催化剂的形式，可用的载体有例如氧化铝、二氧化硅、氧化锌、活性炭和二氧化钛（参看“应用杂环催化剂”（Appl. Het. Cat.），1987，106-122；“催化”（Catalysis）4，1981，1-30）。阮内镍（例如 BASF 公司，Degussa 和 Grace 的产品）是特别优选的。

含镍、钨、钼、铁和钴的催化剂可以用周期表 VIB 族（Cr、Mo、W）和 VIII 族（Fe、Ru、Os、Co（仅仅在镍的情况）、Rh、Ir、Pd、Pt）的金属改性。数据的观测表明，特别是用改性的阮内镍催化剂，例如用铬和/或铁改性的催化剂，可得到较高的氨基腈选择性（关于制备可

铁 (Fe_2O_3)、0.76% (重量) 的氧化镁 (MgO)、1.92% (重量) 的氧化钙 (CaO)、3.4% (重量) 的氧化钠 (Na_2O) 和 2.0% (重量) 的氧化钾 (K_2O)。

5 优选使用的催化剂可以是非载体催化剂或载体催化剂。合适的载体材料的例子是多孔的氧化物，如氧化铝、二氧化硅、铝硅酸盐、氧化镧、二氧化钛、二氧化锆、氧化镁、氧化锌和沸石和活性炭，或其混合物。

一般的说，催化剂的制备方法是将组分 (a) 的前体与助催化剂 (组分 (b)) 的前体，如果需要，与微量组分 (c) 的前体在有或没有载体材料 (取决于所需催化剂的类型) 的存在下一起沉淀，如果需要，得到的催化剂前体可加工成小条状或丸粒，然后干燥和煅烧。载体催化剂一般的制备方法是将载体浸渍在组分 (a)、(b) 和，如果需要，(c) 的溶液中，各组分可以同时加入或相继加入，或者将组分 (a)、(b)，如果需要，(c) 通过本来已知的方法喷洒到载体上。

15 合适的组分 (a) 的前体一般是上述金属的易溶于水的盐，例如硝酸盐、盐酸盐、乙酸盐、甲酸盐和硫酸盐，优选为硫酸盐。

合适的组分 (b) 的前体一般是上述金属的易溶于水的盐或配盐，例如硝酸盐、氯化物、乙酸盐、甲酸盐和硫酸盐，特别是六氯铂酸盐，优选为硝酸盐和六氯铂酸盐。

20 合适的组分 (c) 的前体一般是上述碱金属和碱土金属的易溶于水的盐，例如氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、氯化物、乙酸盐、甲酸盐和硫酸盐，优选为氢氧化物和碳酸盐。

沉淀通常是在水溶液中进行，可选的方法是加入沉淀剂、改变 pH 或改变温度。

25 这样得到的催化剂通常在 80-150℃，优选为 80-120℃ 下进行干燥。

煅烧通常是在 150-500℃，优选为 200-450℃ 的空气或氮气气流中进行的。

30 煅烧以后，得到的催化剂材料通常暴露在还原气氛中 (活化)，例如将其暴露在氢气或含有氢和惰性气体如氮气的混合气中 2-24 小时，当是钨或铈作组分 (a) 时，温度为 80-250℃，优选为 80-180℃，当是一种选自镍、钴和铁的的金属作组分 (a) 时，温度为 200-500℃，优

选为 250-400℃。这里催化剂的装填量优选为 200 升/升催化剂。

催化剂的活化最好直接在合成反应器中进行，因为这样就免除了一个否则需要的中间步骤，即表面钝化，钝化的温度通常为 20-80℃，优选为 25-35℃，所用气体为氧/氮混合物，例如空气。然后钝化过的
5 催化剂的活化优选在含氢气氛的合成反应器中进行，温度为 180-500℃，优选为 200-350℃。

该催化剂在釜式操作或喷淋床工艺中可以固定床催化剂使用，或作为悬浮催化剂使用。

如果反应是在悬浮状态下进行，通常温度选择 40-150℃，优选为
10 50-100℃，特别优选为 60-90℃；压力一般选择 2-20，优选为 3-10，特别优选为 4-9MPa。停留时间主要取决于所需的产率、选择性和所需的转化率；通常，选择的停留时间要使其达到最大的产率，例如 50-275，优选为 70-200 分钟。

悬浮操作中，优选使用的溶剂是氨，1-6 个碳原子的胺类、二胺类
15 和三胺类，例如三甲胺、三乙胺、三丙胺和三丁胺；或醇类，特别是甲醇和乙醇，特别优选为是氨。二腈的浓度最好选择占二腈和溶剂总量的 10-90%，优选为 30-80%，特别优选为 40-70%（重量）。

催化剂的量一般选择占二腈用量的 1-50%，优选为 5-20%（重量）。

悬浮氢化一般在液相中以间歇式，或优选为连续式进行。

20 部分氢化也可以间歇式或连续式地在固定床反应器中通过喷淋式或釜式法进行，温度通常选择 20-150℃，优选为 30-90℃，压力一般选择 2-30，优选为 3-20MPa。部分氢化优选在溶剂的存在下进行，优选使用的溶剂是氨，1-6 个碳原子的胺类、二胺类和三胺类，例如三甲胺、三乙胺、三丙胺或三丁胺；或醇类，特别是甲醇和乙醇，特别
25 优选为是氨。在一个优选为的实施方案中，氨的量选择 1-10，优选为 2-6 克/克己二腈。催化剂空速最好选择 0.1-2.0，优选为 0.3-1.0 千克己二腈/升/小时。此外，转化率及因而选择性可以通过改变停留时间来控制。

附图说明

30 部分氢化可以在适用的常规反应器中（图中的 R1）进行。

根据本发明，第一塔中（步骤(b)；图中的 K1）的蒸馏方法如下，其中主要含有 6-氨基己腈、1,6-己二胺、氨、己二腈和六亚甲基亚胺

的步骤(a)的混合物, 优选为是主要含有以下组分的混合物:

1-70%, 优选为 5-40% (重量) 的 6-氨基己腈,

1-70%, 优选为 5-40% (重量) 的己二腈,

0.1-70%, 优选为 1-40% (重量) 的 1,6-己二胺,

5 0.01-10%, 优选为 0.05-5% (重量) 的六亚甲基亚胺, 和

5-95%, 优选为 20-85% (重量) 的氨,

通常将(a)得到的混合物在常规的蒸馏塔中蒸馏, 得到塔顶产物氨, 和塔底产物 I, 蒸馏是在塔底温度 60-250℃, 优选为 100-200, 压力 $5 \times 10^5 - 3 \times 10^6$ 帕 (5-30 巴), 优选为 $1.2 \times 10^6 - 2.5 \times 10^6$ 帕 (12-10 25 巴) 下进行的, 还存在有一种或几种在蒸馏条件下是惰性的化合物 A, 该化合物 A 在 1.8×10^6 帕 (18 巴) 下的沸点为 60-220℃, 并且氨不完全分离出来。

根据本发明, 合适的化合物 A 在蒸馏条件下是惰性的物质, 它们在 1.8×10^6 帕 (18 巴) 下的沸点为 60-250℃, 优选为 60-150℃。例子 15 有具有上述性质的烷烃、环烷烃、芳烃、醇类、醚类、腈类和胺类, 特别是 C5-C8 的烷烃、C2-C4 的链烷醇, 特别优选为正戊烷、环己烷、三乙胺、乙醇、乙腈、正己烷、二正丙基醚、异丙醇、正丁胺和苯, 最特别优选为是乙醇。

化合物 A 的用量按塔底产物 I 计为 0.1-50%, 优选为 1-10% (重 20 量)。

在步骤(c)中, 塔底产物 I 主要含有 6-氨基己腈、1,6-己二胺、己二腈、六亚甲基亚胺、惰性化合的 A 和氨, 氨含量比从步骤(a)得到的及用于步骤(b)的混合物中的要低, 将塔底产物 I 进行第二次蒸馏, 得到惰性化合物 A 和氨的混合物作为塔顶产物及塔底产物 II, 蒸馏在 25 塔底温度 100-250℃, 优选为 140-200℃, 和压力 $2 \times 10^5 - 1.5 \times 10^6$ 帕 (2-15 巴), 优选为 $4 \times 10^5 - 1.2 \times 10^6$ 帕 (4-12 巴) 下进行, 条件是第一和第二塔 (图中 K2) 的压力要相互匹配, 使得在各种情况下塔底温度不大于 250℃时, 塔顶温度大于 20℃。第二塔塔顶的冷凝在较低温度下进行也是有利的, 由纯的或较高浓度氨组成的塔顶产物再循环 30 到第一塔中, 或第二塔的塔顶产物经压缩机加压后以蒸汽的形式再循环到第一塔或其冷凝器中。

在步骤(d)中, 将主要含有 6-氨基己腈、1,6-己二胺、己二腈、

六亚甲基亚胺、惰性化合物 A 的塔底产物 II 在第三塔 (图中 K3) 中进行蒸馏, 得到惰性化合物 A 作为塔顶产物, 和塔底产物 III, 蒸馏在塔底温度 50-250℃, 优选为 140-200℃, 和压力 $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$ 帕 (0.05-2 巴), 优选为 $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ 帕 (0.2-1 巴) 下进行, 条件是作为塔顶产物得到的惰性化合物 A 加到第二塔中, 如果需要, 可在一种或几种化合物 B 的存在下进行蒸馏, 化合物 B 在蒸馏的条件下是惰性的, 及在 3×10^4 帕 (0.3 巴) 下的沸点为 20-250℃, 优选为 60-170℃。

化合物 B 的例子有具有上述性质的烷烃、环烷烃、芳烃、醇类、醚类、腈和胺类, 特别是二正丁基醚、戊腈、正辛烷、环辛烷、正己胺、六亚甲基亚胺和 1,6-己二胺, 优选为六亚甲基亚胺和/或 1,6-己二胺, 特别优选为六亚甲基亚胺。

在一个优选为的实施方案中, 选择六亚甲基亚胺和/或 1,6-己二胺作为化合物 B, 或特别优选为不再加入化合物 B。

化合物 B 优选为加到塔 K3 中, 用量占塔底产物 II 的 0.01-50%, 优选为 0.5-10% (重量)。

在步骤 (e) 中, 将主要含有 6-氨基己腈、1,6-己二胺、己二腈、六亚甲基亚胺和, 如果需要, 还有惰性化合物 B 的塔底产物 III 在第四塔 (图中的 K4) 中进行蒸馏, 得到主要含有六亚甲基亚胺, 如果需要, 还含惰性化合物 B 的塔顶产物 KP1, 和主要含有 1,6-己二胺的侧物流 SA1, 以及塔底产物 IV, 该塔的塔底温度 50-250℃ 和压力 $5 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^5$ 帕 (0.05-1.5 巴)。

如果需要, 在该塔的给料点和侧接取点之间的区域装有分离板 (Petlyuk 塔), 所以得到的 1,6-己二胺基本上不含六亚甲基亚胺和惰性化合物 B 以及其他低沸物, 塔顶产物 KP1 和/或来自侧物流 SA1 的 HMD, 如果需要, 加到第三塔中或, 如果需要, 仅仅将部分塔顶产物加到第三塔中, 其余的则排出。

在步骤 (f) 中, 将主要含有 6-氨基己腈和己二腈和可能的高沸物的塔底产物 IV 在第五塔 (图中的 K5) 中进行蒸馏, 得到纯度至少为 95%, 优选为 99-99.9% 的 6-氨基己腈作为塔顶产物, 和主要是己二腈的侧物流, 和由高沸物和少量己二腈组成的塔底产物 V。

如果需要, 在该塔的给料点和侧接取点之间的区域装有分离板, 所以得到的己二腈含有较少量的高沸物, 蒸馏在塔底温度 50-250℃ 和

压力 $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ 帕 (10-300 毫巴) 下进行。

由侧物流 2 (SA2) 来的己二腈 (ADN) 再循环到反应器 R1。

根据本发明, 将得到的 6-氨基己腈转化成己内酰胺。该环化反应可按已知的方法在液相或气相中进行, 例如美国专利 2,301,964、美国专利 2,357,484、EP-A 150,295 或德国专利申请 43,19,134 所公开的方法, 通常使 6-氨基己腈在液相中与水反应转变成己内酰胺和氨。

在无催化剂的反应中, 温度为 200-375°C, 反应时间为 10-90, 优选为 10-30 分钟。一般的说, 用水作溶剂, 6-氨基己腈的含量通常选择为水的 30% 以下, 优选为 10-25% (重量)。

在催化剂存在下的液相反应中, 温度为 50-330°C, 水量为 1.3-50 优选为 1.3-30 摩尔/摩尔 6-氨基己腈, 反应时间通常选择 10 分钟到几小时。当用有机溶剂, 特别是乙醇时, 水量一般选择 1.3-5 摩尔/摩尔 6-氨基己腈。

环化反应得到的反应混合物, 通常首先用蒸馏处理, 分离氨、水和任何有机溶剂。如果用催化剂, 存在于塔底产物中的催化剂通常用一种常规的方法从己内酰胺中分离出来, 并循环环化反应器 (图中的 R2)。粗己内酰胺一般通过已知的纯化操作如蒸馏转变为纯己内酰胺, 然后可以用来聚合成聚己内酰胺。

在一个优选为的实施方案中, 用非均相催化剂使 6-氨基己腈在液相中与水反应。

该反应一般在 140-320°C, 优选为 160-280°C, 下于液相中进行; 压力一般 $1 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^7$ 帕 (1-250 巴), 优选为 $5 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^7$ 帕 (5-150 巴), 应该保证在所用的条件下反应混合物基本上是液相。停留时间一般 1-120, 优选为 1-90, 特别是 1-60 分钟。在某些情况下, 停留时间 1-10 分钟已证明完全足够。

一般的说, 水的用量为至少 0.01, 优选为 0.1-20, 特别是 1-5 摩尔/摩尔 6-氨基己腈。

最好, 6-氨基己腈以浓度为 1-50%, 特别是 5-50%, 特别优选为 5-30% (重量) 的水溶液的形式 (在这种情况下溶剂同时是反应物), 或水/溶剂混合物的形式使用。溶剂的例子有链烷醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇和叔丁醇; 多元醇如二乙二醇、四乙二醇; 烃类如石油醚、苯、甲苯和二甲苯; 内酰胺如吡咯烷酮或己内

酰胺或烷基取代的内酰胺如 N-甲基吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺或 N-乙基己内酰胺，和羧酸酯，优选为 1-8 个碳原子的羧酸的羧酸酯。反应中也可存在氨。当然也可用有机溶剂的混合物，水/链烷醇的重量比为 1-75/25-99，优选为 1-50/50-99 的水和链烷醇的混合物在某些情况下已证明是特别有利的。

用 6-氨基己腈同时作为反应物和溶剂仅仅在原则上是可能的。

可用的非均相催化剂的例子是：元素周期表的第二、第三或第四主族元素的酸性、碱性或两性氧化物，例如氧化钙、氧化镁、氧化硼、氧化铝、氧化锡或以热解硅石形式的二氧化硅、硅胶、硅藻土、石英或其混合物；周期表第二至第六副族金属的氧化物，例如，以非晶态形式或以锐钛矿或金红石形式的氧化钛、氧化钴、氧化锌、氧化锰或其混合物。镧系和铷系的氧化物，例如氧化铈、氧化钪、氧化镨和氧化钆，稀土混合氧化物和其与上述氧化物的混合物也可使用。其他催化剂的例子是：氧化钒、氧化铌、氧化铁、氧化铬、氧化钨、氧化钨或其混合物。所述氧化物相互的混合物也是可用的。某些硫化物、硒化物和碲化物如碲化锌、硒化锡、硫化钨、硫化钨和镍、锌和铬的硫化物也可使用。

上述化合物可以用周期表 1 和 7 主族的化合物掺杂，或含有这些化合物。

此外，沸石、磷酸盐和杂多酸和酸性和碱性离子交换剂，例如 Naphion®，也是适用的催化剂的例子。

如果需要，这些催化剂在各种情况下可含有直至 50% (重量) 的铜、锡、锌、锰、铁、钴、镍、钨、钼、银或铑。

取决于催化剂的组成，催化剂可用作非载体催化剂或载体催化剂。例如，二氧化钛可以二氧化钛小条状或在载体上涂敷一层二氧化钛薄层使用。文献中所述的所有方法都可用来将二氧化钛涂敷到载体如二氧化硅、氧化铝或二氧化锆上。因而，薄的二氧化钛层可以通过有机钛化合物如异丙酸钛或丁酸钛的水解，或通过 $TiCl_4$ 或其他含钛的无机化合物的水解涂敷。含二氧化钛的溶胶也可应用。

其他合适的化合物是二氯化锆，硝酸铝、硝酸铈。

适用的载体是所述氧化物本身或其他稳定的氧化物如二氧化硅的粉末、小条状或丸粒。所有的载体最好是大孔的，以改进传质。

在另一个优选为的实施方案中，6-氨基己腈是在高温和无催化剂下于液相中用水环化，方法是在反应器中，将6-氨基己腈水溶液在无催化剂的液相中加热，得到主要含有不、己内酰胺和高沸级分（高沸物）的混合物 I。在这个优选为的实施方案中，为得到6-氨基己腈的水溶液，水最好过量，特别优选为10-150，特别是2-100摩尔水/摩尔6-氨基己腈。在另一个优选为的实施方案中，通常每摩尔6-氨基己腈用5-25摩尔的水，该溶液一般用有机溶剂进一步稀释到5-25%（重量）的6-氨基己腈。

合适的溶剂的例子是：

10 C_1-C_4 的链烷醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、和丁醇；二元醇如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇；醚类如甲基·叔丁基醚和二乙二醇·二乙基醚； C_6-C_{10} 的烷烃如正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷和正癸烷，和环己烷、苯、甲苯、二甲苯；内酰胺如吡咯烷酮和己内酰胺，和 $N-C_1-C_4$ 烷基内酰胺和 N -甲基吡咯烷酮、 N -甲基己内酰胺和 N -乙基己内酰胺。

在另一个实施方案中，可将0-5%，优选为0.1-2%（重量）的氨、氢或氮加到反应混合物中。

反应最好在200-370℃，优选为220-350℃，特别优选为240-320℃下进行。

20 反应通常在超计大气压下进行，压力一般选择0.1-50，优选为5-25MPa，所以反应混合物优选呈液相。

反应时间主要取决于所选的工艺参数，在连续工艺中一般20-180，优选为20-90分钟。一般的说，反应时间较短转化率较低，数据观测显示，反应时间长时，形成有干扰的低聚物。

25 环化反应优选在管式反应器、搅拌釜或其组合的反应装置中连续地进行。

环化反应也可以间歇进行。反应时间通常为30-180分钟。

一般的说，出料混合物中主要是50-98%，优选为80-95%（重量）的水和2-50%，优选为5-20%（重量）的混合物，该混合物主要由30 50-90%，优选为65-85%（重量）的己内酰胺和10-50%，优选为15-35%（重量）的高沸级分（高沸物）组成。

在另一个实施方案中，部分氢化后和除去氨和惰性化合物 A（塔 3

的塔底产物)后,通过蒸发或蒸馏除去任何磨蚀的催化剂材料和高沸物,得到的塔底产物是不需要的,塔顶产物加到塔 K4 中。

在另一个实施方案中,己二腈和高沸物经由塔 K5 的塔底取出并加到步骤(a)中。在这种情况下,也可能从塔 K5 的塔底排去除部分物流。

5 也可以在另一个塔中纯化由塔 K5 的侧物流来的 ADN。

根据本发明的 1,6-己二胺可以用常规的方法进一步纯化,并用于制备聚合物和共聚物,例如聚酰胺 66。

根据本发明,也可用由己二腈制备己内酰胺工艺中的一部分来从主要含有 6-氨基己腈和 1,6-己二胺的混合物中通过蒸馏同时分离这些化合物的,其中

10 (a) 将主要含有 6-氨基己腈、1,6-己二胺、氨、己二腈和六亚甲基亚胺的混合物进行蒸馏,得到塔顶产物氨,和塔底产物 I,蒸馏是在塔底温度 60-250℃,压力 $5 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$ 帕(5-30 巴)下进行的,还存
15 在在有在蒸馏条件下是惰性的化合物 A,或惰性化合物 A 的混合物,该混合物在 1.8×10^6 帕(18 巴)下的沸点的 60-250℃,并且氨不完全分离出来,和

(b) 塔底产物 I 主要含有 6-氨基己腈、1,6-己二胺、己二腈、六亚甲基亚胺、惰性化合物 A 和氨,氨含量比步骤(a)所用的混合物中的含量要低,将塔底产物 I 进行第二次蒸馏,得到惰性化合物 A 和氨的
20 混合物作为塔顶产物,和塔底产物 II,蒸馏在塔底温度 100-250℃和压力 $2 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ 帕(2-15 巴)下进行,条件是第一和第二塔的压力要相互匹配,使得在各种情况下塔底温度不大于 220℃时,塔顶温度大于 20℃,或第二塔塔顶的冷凝在较低温度下进行,由纯的或较高浓度氨组成的塔顶产物再循环到第一塔中,或第二塔的塔顶产物经压缩机
25 加压后以蒸汽的形式再循环到第一塔或其冷凝器中,

(c) 将主要含有 6-氨基己腈、1,6-己二胺、己二腈、六亚甲基亚胺、惰性化合物 A 的塔底产物 II 在第三塔中进行蒸馏,得到惰性化合物 A 作为塔顶产物,和塔底产物 III,蒸馏在塔底温度 50-250℃和压力 $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$ 帕(0.05-2 巴)下进行,条件是作为塔顶产物得到的
30 惰性化合物 A 加到第二塔中,如果需要,可在一种或几种化合物 B 的存在下进行蒸馏,化合物 B 在蒸馏的条件下是惰性的,及在 3×10^4 帕(0.3 巴)下的沸点为 20-250℃,

(d) 将主要含有 6-氨基己腈、1,6-己二胺、己二腈、六亚甲基亚胺和, 如果需要, 还含惰性化合物 B 的塔底产物 III 在第四塔中进行蒸馏, 得到主要含有六亚甲基亚胺, 如果需要, 还含惰性化合物 B 的塔顶产物 KP1, 和主要含有 1,6-己二胺的侧物流 SA1, 以及塔底产物
 5 IV, 该塔的塔底温度 50-250℃和压力 $5 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^5$ 帕 (0.05-1.5 巴), 如果需要, 在该塔的给料点和侧接取点之间的区域装有分离板 (Petlyuk 塔), 所以得到的 1,6-己二胺基本上不含六亚甲基亚胺和惰性化合物 B 以及其他低沸物, 塔顶产物 KP1 加到第三塔中或, 如果需要, 仅仅将部分塔顶产物加到第三塔中, 其余的则排出, 和

10 (e) 将主要含有 6-氨基己腈和己二腈和可能的高沸物的塔底产的 IV 在第五塔中进行蒸馏, 得到纯度至少为 95% 的 6-氨基己腈作为塔顶产物, 和主要是己二腈的侧物流, 和由高沸物和少量己二腈组成的塔底产物 V, 如果需要, 在该塔的给料点和侧接取点之间的区域装有分离板, 所以得到的己二腈含有较少量的高沸物, 蒸馏在塔底温度 50-250
 15 ℃和压力 $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ 帕 (10-300 毫巴) 下进行。

该新方法的优点在于, 提供了一种由己二腈起始同时制备己内酰胺和 1,6-己二胺的连续工艺。

具体实施方式

实施例

20 (a) 己二腈氢化成 6-氨基己腈

将 750 毫升 (1534 克) 催化剂装入长 2 米、内径 2.5 厘米的管式反应器中, 该催化剂由 90% (重量) CoO 、5% (重量) Mn_2O_3 、3% (重量) P_2O_5 和 2% (重量) Na_2O 组成, 催化剂然后在常压下的氢气流中 (500 升/小时) 活化 48 小时, 温度由 30 升至 280℃。当温度降到 45℃ (入
 25 口) 或 85℃ (出口) 后, 在 2×10^7 帕 (200 巴) 下将 380 克/小时己二腈、380 克/小时氨和 500 升/小时氢的混合物加到反应器中。此外, 四倍加入量 (约 3 千克/小时) 的混合物进行再循环以除去反应热。在这些条件下 70% 的己二腈被转化。反应混合物由 50% (重量) 氨、15% (重量) ADN、17.5% (重量) 氨基己腈 (ACN)、17.4% (重量) HMD
 30 和 0.1% (重量) 其他物质组成 (ACN) 选择性: 50%, ACN+HMD 选择性: >99%)。

(b) 氢化混合物排出料的蒸馏加工

来自(a)的分离出催化剂的氢化混合物排出料加到带有两个理论分离塔板的第一塔塔顶。5.0 千克带有 200ppm 乙醇的氨在 47℃和 1.9×10^6 帕 (19 巴) 下经由塔顶分离出来, 并用于氢化 (步骤(a))。

第一塔的塔底产物, 一种含有乙醇和少量氨的反应混合物, 在塔底温度 180℃下加到含有 10 个理论分离塔板的第二塔中。

1.22 千克含 30% (重量) 氨和 70% (重量) 乙醇和微量六亚甲基亚胺 (HMI)、1,6-己二胺 (HMD)、ACN 和 ADN 的混合物, 在 50℃和 1×10^6 帕 (10 巴) 下经由该塔的塔顶再循环到第一塔中。

第二塔的塔底产物含有 39% 的乙醇和 100ppm 氨, 温度为 177℃, 将其加到含有 10 个理论分离塔板的第三塔中。3.2 千克乙醇在 47℃/ 3×10^4 帕 (300 毫巴) 下经由该塔塔顶分出, 并再循环到第二塔中。

将 5.0 千克在 166℃的由第三塔塔底出来的产物加到含有 35 个理论分离塔板的第四塔中。5 克含有 19% HMD 的 HMI 在 67℃/ 9×10^3 帕 (90 毫巴) 下经由该塔塔顶分出。1.74 千克含有 155ppm HMI 和 100ppm ACN 和 HMD, 作为侧液流由该塔的第 30 块理论分离板处分出, 并排出本流程。

将 3.25 千克在 181℃的由第四塔塔底出来主要含 ACN 和 ADN 的产物, 加到含有 20 个理论分离塔板的第五塔中。1.75 千克含有 185ppm HMD 和 100ppm ADN 的 ACN, 在 2×10^3 帕 (20 毫巴) 和 120℃下经由该塔塔顶得到。

1.39 千克含有 800ppm ACN 的 ADN, 作为侧汽流从第五塔的下部分出。0.11 千克含有约 10% (重量) 高沸物的 ADN, 在 190℃经由塔底分出。

(c) 6-氨基己腈环化成己内酰胺

将 2 千克 ACN (来自(b))、0.64 千克水和 17.4 千克乙醇的溶液, 在 220℃和 7×10^6 帕 (70 巴) 下流经一个油热的填有二氧化钛小条状物 (4 毫米) 的管式反应器, 停留时间为 15 分钟, 该管式反应器的长径比为 100。排出的反应混合物含有 1.7 千克己内酰胺、0.66 千克 6-氨基己酸乙酯、0.1 千克 6-氨基己腈 (用气相色谱测定) 和 0.1 千克 6-氨基己酸和己内酰胺的低聚物和聚合物 (用高性能液相色谱 (HPLC) 测定)。通过分级蒸馏得到 1.6 千克己内酰胺。

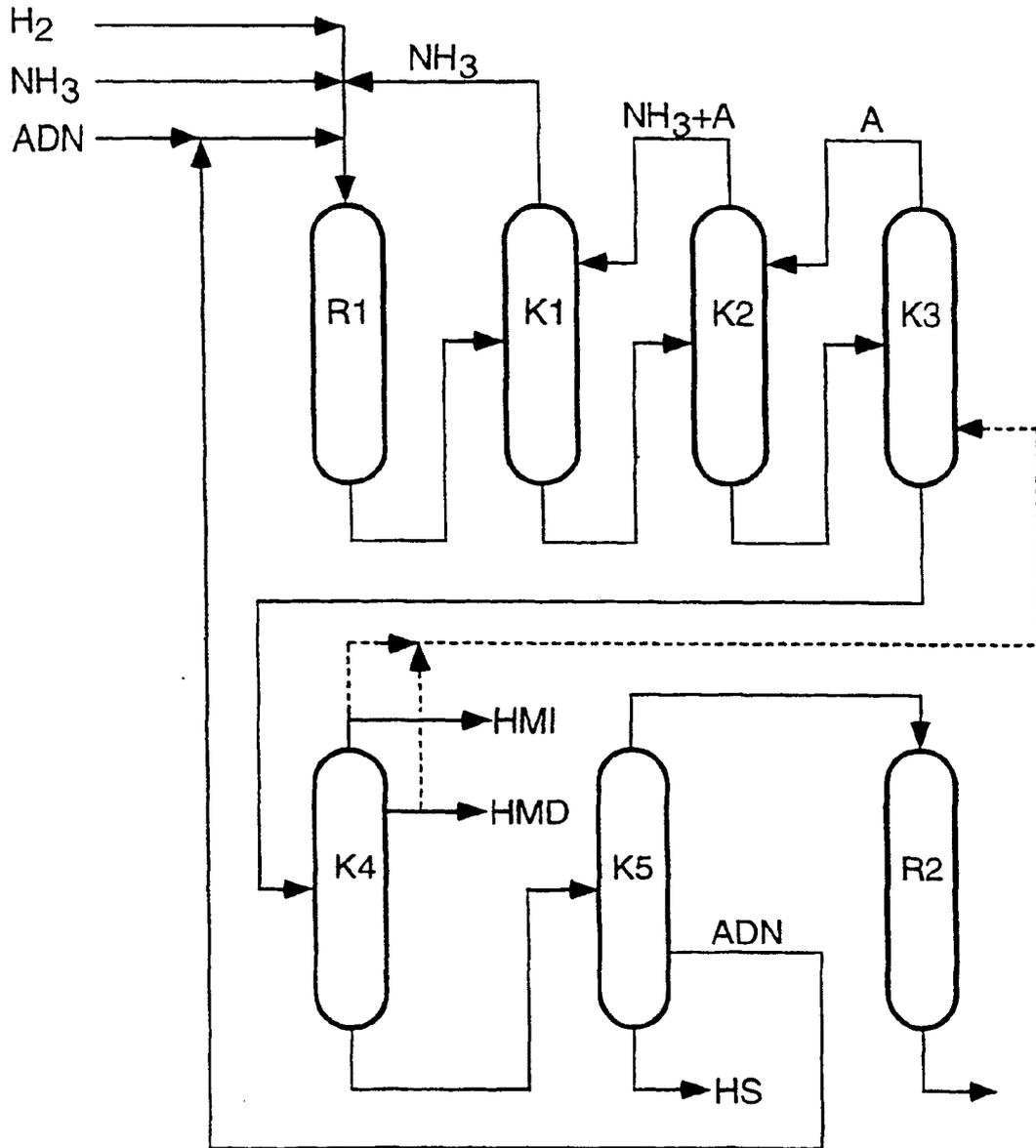


图 1