



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01810635.8

[43] 公开日 2003 年 7 月 23 日

[11] 公开号 CN 1431993A

[22] 申请日 2001.6.2 [21] 申请号 01810635.8

[30] 优先权

[32] 2000. 6. 5 [33] DE [31] 10027328.9

[32] 2000. 7. 11 [33] DE [31] 10033516.0

[86] 国际申请 PCT/EP01/06310 2001.6.2

[87] 国际公布 WO01/94308 德 2001.12.13

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.3

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 H·鲁肯 F·奥勒巴驰

S·迈克斯纳 R-H·菲舍尔

J-P·梅勒迪尔 P·巴斯勒

A·安斯曼

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 从含有己内酰胺和氨的溶液中分离
氨的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过蒸馏从含有内酰胺和氨的溶液(I)中分离氨的方法。该方法的特征在于所述分离在蒸馏装置(a)中在低于 10 巴的绝对压力下进行。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种从含有内酰胺和氨的溶液(I)中蒸馏除氨的方法, 包括在蒸馏装置(a)中在低于10巴的绝对压力下进行所述的除去。
2. 如权利要求1所述的方法, 其中所述除去在低于8巴的绝对压力下进行。
3. 如权利要求1或2所述的方法, 其中将基本上含氨的物流以蒸汽形式从塔顶馏出。
4. 如权利要求1-3任一项所述的方法, 其中所述的蒸馏装置(a)在顶端装有冷凝器(ak), 在该冷凝器中沸点高于氨的成分部分或全部冷凝得到冷凝物(III)。
5. 如权利要求4所述的方法, 其中将所述冷凝物(III)从所述冷凝器(ak)再循环到分离器(a)中。
6. 如权利要求1-5任一项所述的方法, 其中将从所述蒸馏装置(a)或所述冷凝器(ak)中出来的所述基本上含氨的气态物流通过在液体溶剂(II)中吸收而冷凝。
7. 如权利要求6所述的方法, 其中所述吸收在吸收器(b)中进行。
8. 如权利要求7所述的方法, 其中冷却在所述吸收器(b)的各分离段之间进行。
9. 如权利要求1-8任一项所述的方法, 其中所述蒸馏装置(a)包括用溶剂(IV)作回流来操作的精馏段。
10. 如权利要求9所述的方法, 其中所述溶剂(IV)基本上不含氨。
11. 如权利要求9所述的方法, 其中将一部分在所述吸收中载入氨的所述溶剂(II)用作回流。
12. 如权利要求1-11任一项所述的方法, 其中所述溶剂(II)或所述溶剂(IV)是水。
13. 如权利要求1-12任一项所述的方法, 其中所述溶剂(II)或所述溶剂(IV)与由相应的氨基腈制备内酰胺所用的溶剂相同。
14. 如权利要求1-13任一项所述的方法, 其中氨通过在蒸馏装置(c)

中蒸馏或精馏从所述负荷溶剂(II)中除去。

15. 如权利要求 14 所述的方法, 其中所述在所述蒸馏装置(c)中从所述负荷溶剂(II)中除氨的操作在高于所述蒸馏装置(a)中的压力下进行。

16. 如权利要求 14 或 15 所述的方法, 其中使用单级蒸发代替所述蒸馏装置(c)。

17. 如权利要求 15 或 16 所述的方法, 其中所述蒸馏装置(c)中的压力高于 10 巴(绝对)。

18. 如权利要求 1-5 任一项所述的方法, 其中将从所述蒸馏装置(a)或所述冷凝器(ak)中出来的所述基本上含氨的气态物流压缩, 并部分或全部冷凝。

19. 如权利要求 18 所述的方法, 其中所述压缩的蒸汽物流的绝对压力高于 12 巴。

20. 如权利要求 18 或 19 所述的方法, 其中将一部分所述冷凝物流作为回流再循环到所述蒸馏装置(a)中以伴随回流物流的相应冷却而闪蒸。

21. 如权利要求 1-5 任一项所述的方法, 其中将从所述蒸馏装置(a)或所述冷凝器(ak)中出来的所述基本上含氨的气态物流压缩, 然后按权利要求 6-17 任一项所述处理。

22. 如权利要求 18-21 任一项所述的方法, 其中对所述基本上含氨的物流的所述压缩采用液环式压缩机进行。

23. 如权利要求 22 所述的方法, 其中所述液环式压缩机充有所述溶剂(II)。

24. 如权利要求 1-23 任一项所述的方法, 其中所述内酰胺是己内酰胺。

从含有己内酰胺和氨的溶液中分离氨的方法

本发明涉及一种从含有内酰胺和氨的溶液(I)中蒸馏除氨的方法,该方法包括在蒸馏装置(a)中在小于10巴的绝对压力下进行所述分离。

含有内酰胺和氨的溶液在许多化学工艺中产生,例如在通过 ω -氨基羧酸衍生物与水反应生产环状内酰胺的过程中。

这些溶液的后处理成问题,因为内酰胺尤其是己内酰胺通常必须满足极高的纯度要求。

WO 95/14665 和 WO 95/14664 描述了在多相催化剂和溶剂存在下,6-氨基己腈(“ACN”)与水在液相中反应生成含有己内酰胺和氨的溶液。该溶液的后处理没有描述。

从含有氨的溶液中蒸馏除氨一般在高压(通常大于14巴(绝对))下进行,以获得氨在蒸馏装置顶端冷凝的合适温度。

本发明的目的是提供一种从含有内酰胺和氨的溶液中除去氨的技术简单且经济的方法。

我们发现这一目的通过本文开始所述方法达到。

根据本发明,溶液(I)含有内酰胺和氨。

原则上,对内酰胺没有公知的限制。优选 C_4 - C_{20} - ω -羧酸的内酰胺,如4-氨基丁内酰胺、5-氨基戊内酰胺、6-氨基己内酰胺(“己内酰胺”)、7-氨基庚内酰胺或8-氨基辛内酰胺,特别优选己内酰胺。这些内酰胺可被取代,例如被 C_1 - C_4 烷基、卤素(如氟、氯或溴)、 C_1 - C_4 烷氧基或 C_1 - C_4 羧基取代,但内酰胺优选不被取代。

也可使用这些内酰胺的混合物。

这些内酰胺本身是公知的。

这些内酰胺可通过相应的氨基腈与水反应制备,例如 EP-A-0 659 741、WO 95/14664、WO 95/14665、WO 96/22874、WO 96/22974、WO 97/23454、WO 99/28296 或 WO 99/47500 中所述的例如通过与6-氨基己腈反应制备己

内酰胺的情形。

这个反应的反应器出口物流含有至少 1mol 氨/mol 内酰胺。该反应器出口物流可能含有其它组分如未转变的氨基腈、过量的水、气相反应情况下用于急冷反应器出口物流的水或者适当的话还有有机溶剂。

本发明方法可将内酰胺和氨的任何混合物，有利的是上述反应器出口物流之一或这些体系的混合物用作溶剂(I)。

根据本发明，将氨在小于 10 巴（绝对），优选小于 8 巴（绝对）的压力下从溶液（I）中蒸馏出来。有利的是所用压力高于大气环境压力。

蒸馏压力和蒸馏温度的选择优选应使基本上含氨的物流可以以蒸汽形式从塔顶馏出。

蒸馏装置（a）可以是任何常用的单级或多级蒸馏装置，例如 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology(化学技术百科全书), 第3版, 第7卷, John Wiley & Sons, 纽约, 1979, 第870-881页中所述的蒸发室或精馏塔类装置，例如筛板塔、泡罩塔、有序填充塔或无序填充塔。

此处可使用单级蒸馏室、纯汽提塔或具有汽提和浓缩段的精馏塔。

在优选实施方案中，可将在蒸馏装置（a）顶端得到的基本上含氨的气态物流通过冷凝器（ak）。在该冷凝器中可将沸点比氨高的化合物有利地部分或全部冷凝，得到冷凝物（III）和基本上含氨的气相。

冷凝物(III)可有利地部分或全部再循环进入蒸馏装置(a)，尤其当蒸馏装置（a）是塔时，特别优选当所述塔包括精馏段时。

通过在液体溶剂（II）中吸收，可将氨部分或全部地从由装置（a）或冷凝器（ak）出来的基本上含氨的物流中冷凝出来。为此，可将该物流预先压缩。

吸收器(b)可以是任何常用的单级或多级蒸馏装置，例如 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版, 第7卷, John Wiley & Sons, 纽约, 1979, 第870-881页中所述的泡罩塔或吸收塔类装置，例如筛板塔、泡罩塔、有序填充塔或无序填充塔。

有利的是在吸收塔（b）的各分离段之间进行冷却。

在优选实施方案中，塔（a）可装有用溶剂（IV）作回流来操作的精馏段。溶剂（IV）应该优选基本上不含氨。有利的是可将部分在吸收步骤中载有氨的溶剂（II）用作回流。

有利的是，溶剂（II）、溶剂（IV）或两种溶剂是水或者由相应的氨基腈来制备内酰胺时，为该反应中所用的溶剂。

在优选实施方案中，氨通过在蒸馏装置（c）中蒸馏或精馏从塔（b）负载的溶剂（II）中除去。

蒸馏装置（c）可以是任何常用的单级或多级蒸馏装置，例如 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版, 第7卷, John Wiley & Sons, 纽约, 1979, 第870-881页中所述的蒸发室或精馏塔类装置，例如筛板塔、泡罩塔、有序填充塔或无序填充塔。

此处可使用单级蒸馏室、纯汽提塔或具有汽提和浓缩段的精馏塔。

有利的是，在所述装置（c）中的所述除氨在高于所述塔（a）中压力、优选在大于10巴（绝对）的压力下进行。

优选实施方案考虑压缩（尤其压缩到高于12巴（绝对）的压力）以及从塔（a）或冷凝器（ak）出来的基本上含氨的气态物流部分或全部冷凝。

部分冷凝物流可有利地作为回流再循环到塔（a）。考虑伴随回流物流的相应冷却的闪蒸。

压缩步骤的有用压力尤其是使氨在0-5℃范围为液体的压力。这些温度可以技术简单的方式提供，例如通过用河水或空气冷却。

压缩可用常规装置，如涡轮、活塞、膜式或者优选液环式压缩机进行。

在优选实施方案中，所述压缩可用液环式压缩机进行，这种情况下这种液环式压缩机可充有溶剂（II），尤其充有来自吸收步骤的载有氨的溶剂（II）。

从液环式压缩机中出来的溢流液体可部分或全部作为回流再循环到塔（a）。

对于从含有内酰胺、尤其是己内酰胺和氨且来自通过氨基腈与水反应制备内酰胺的溶液中蒸馏除氨，本发明方法的优点在于阻止了蒸馏塔中形成阻碍后处理连续操作的固体。

对比例

将100 kg/h ACN 在1000 kg/h 乙醇中在氧化催化剂上于液相中转化成己内酰胺。反应器出口物流含有12重量% 氨并送入含有20个筛板的筛板塔蒸馏。该塔的顶端装有冷凝器。该塔在15巴（绝对）的压力下操作。从冷凝器得到的作为冷凝物的液体氨以200 kg/h 的速率作为回流部分再循环到塔的顶端。从塔底部取出的物流的氨含量低于1000 ppm。自塔开始运转30小时后，筛板堵塞，这可通过相同空速通过塔时塔的顶端与底端显著增大的压差来辨别。此时必须将塔关闭并用水清洗。

发明实施例

将来自对比例的液体反应器出口物流送入相同的塔中，但是这个塔在5 巴（绝对）的压力下操作。将从该塔顶端出来的蒸汽流通过冷凝器，然而没有将所有的氨都冷凝出来。取出剩余的气态氨并将液态的冷凝物作为回流再循环到塔中。塔的操作保持稳定达几周。