



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101939286 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 10

(21) 申请号 200880110853. 3

(22) 申请日 2008. 10. 03

(30) 优先权数据

07/07134 2007. 10. 11 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 04. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/063288 2008. 10. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/047219 FR 2009. 04. 16

(73) 专利权人 罗地亚管理公司

地址 法国欧贝维利耶

(72) 发明人 M·I·布罗格里奥 D·阿莫罗

J·范尼尔 D·勒图尔纳

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

C07C 209/84 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1306514 A, 2001. 08. 01, 说明书第 4 页发
明实例 1.

CN 1246843 A, 2000. 03. 08, 说明书第 2 页倒

数第 1-4 行.

W0 0164624 A1, 2001. 09. 07, 说明书第 6 页
第 15-27 行.

CN 101018763 A, 2007. 08. 15, 说明书第 3 页
发明详述.

CN 1416418 A, 2003. 05. 07, 说明书第 6 页实
施例.

CN 1758942 B, 2004. 03. 03, 全文.

CN 1829680 A, 2006. 09. 06, 全文.

李燕 等. 己二胺装置精馏工序的模拟及扩
产改造研究.《石油化工设计》. 2006, 第 23 卷 (第
4 期), 全文.

姜海源 等. 己二胺生产工艺.《化学工程
师》. 1997, (第 6 期), 全文.

审查员 王化邦

(54) 发明名称

己二胺的纯化方法

(57) 摘要

本发明涉及己二胺的纯化方法。具体而言,其
涉及通过蒸馏分离出存在于己二胺中的四氢吡庚
因、更一般地说分离出亚胺而纯化己二胺的方法。
根据本发明,以己二胺在蒸馏装置中的短的停留
时间进行蒸馏。获得的己二胺具有很低的 THA 浓
度。

权利要求书1页 说明书3页

1. 通过分离四氢吡啶庚因 THA 纯化己二胺 HMD 的方法,该方法在于在蒸馏塔中蒸馏含有己二胺和四氢吡啶庚因的混合物,其特征在于该混合物在蒸馏塔中的停留时间为 1-20 分钟,其中该方法在以 10-300mbar 的塔顶操作压力运行的蒸馏塔中实施,经过纯化的己二胺含有少于 8mol THA 每百万 mol HMD,其中该方法在结构化填料塔型蒸馏塔中进行。
2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于上述停留时间为 1-15 分钟。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于蒸馏塔的理论塔板数为 10-50。
4. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于蒸馏塔底的温度为 120℃ -170℃。
5. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于蒸馏塔底的温度为 120℃ -170℃。
6. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于经过纯化的己二胺含有少于 4molTHA 每百万 molHMD。

己二胺的纯化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及己二胺的纯化方法。

[0002] 具体而言,本发明涉及通过分离出存在于己二胺中的四氢吡庚因、更一般地说分离出亚胺以纯化己二胺的方法。

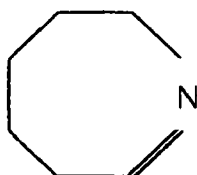
背景技术

[0003] 己二胺是一种重要的化学中间体,其尤其用作制造聚合物如聚酰胺的单体或作为合成异氰酸酯化合物的中间体。

[0004] 己二胺在含有金属元素如镍、钴、铁、铈或钨的催化剂存在下通过己二腈的氢化获得。

[0005] 在己二腈的氢化过程中形成副产物,具体而言为亚胺,更具体而言为下式的四氢吡庚因(此后由缩略词 THA 表示):

[0006]



[0007] 须将该化合物与己二胺分离,因为在用含有四氢吡庚因的己二胺获得的聚酰胺如 PA66 中,其能够引起着色或支化。

[0008] 已提出了很多用于去除或分离 THA 的方法。这些方法通常包括添加碱性化合物以促进 THA 与己二胺的反应从而生成新的可与己二胺分离的重化合物或低聚物。

[0009] 因而,专利 US 5192399 描述了一种蒸馏含有 THA 的己二胺(HMD)、氨基己腈(ACN)混合物的方法。该混合物在碱性化合物溶液的存在下在蒸馏塔中蒸馏。在塔顶收集氨基己腈和己二胺,而含有 THA 的低聚物或重化合物聚集于塔底馏分中。碱性化合物的使用产生含盐流出物,其不可未经处理即排放。

[0010] 因而,重要的是提供一种使得可以收集到含有极低浓度 THA 的己二胺且尤其生成很少的排放流出物的 THA 分离方法。

发明内容

[0011] 本发明的目的之一在于提供分离己二胺和四氢吡庚因的简单方法,其获得含有极低浓度 THA 的 HMD,且 HMD 的损失得以最小化。

[0012] 为此,本发明提供通过分离四氢吡庚因以纯化己二胺的方法,该方法在于在蒸馏塔中蒸馏含有己二胺和四氢吡庚因的混合物。本发明的特征在于己二胺在塔中的停留时间为 1-20 分钟,优选为 1-15 分钟。

[0013] 在蒸馏塔中的停留时间应理解为保留在塔中的液体体积与在塔内流动的液体流量之比。在本发明的情况下,为计算停留时间而考虑的蒸馏塔部分是蒸馏塔内部位于待纯

化己二胺进料点以上的部分。因此,塔底部、沸腾器以及塔的冷凝器中的停留时间是不考虑在内的。同样,在位于己二胺进料点以下的蒸馏塔部分中所含的内件中的停留时间也不考虑在内。换言之,在计算停留时间时,本文中所用的蒸馏塔一词对应于位于己二胺进料点以上的蒸馏塔部分中存在的内部。

[0014] 蒸馏塔中所含的内件应理解为置于塔中用于促进和实现液/气交换的元件或装置。作为内件的实例,可列举结构化或非结构化填料、泡罩盘、阀盘等。由结构化填料构成的内件在本发明方法中是优选的。

[0015] 塔中保留的液体体积与内件的类型、塔的类型、尺寸和操作条件(塔中气体和液体的流量)有关。因此,对于填料塔,液体的体积由填料的体积和填料的保留率(taux de rétention)(每单位填料体积的液体体积)来计算。根据本发明,填料体积是位于己二胺进料点以上的塔部分中所含的体积。某种填料的保留率通常由填料的制造者或供应商标注,其为该材料的结构特征并且是蒸馏的操作条件的特征。

[0016] 对于板式塔,保留的液体体积对应每块塔板上的液体体积乘以实际塔板数。

[0017] 根据本发明的另一特征,本方法在包含 10-50 个理论塔板的蒸馏塔中实施,优选 15-35 个理论塔板。该塔板数对应位于己二胺进料点以上的塔部分。

[0018] 本发明方法可在任何类型的能够获得前述停留时间的蒸馏塔中进行。

[0019] 有利地,本发明的蒸馏塔具有低的加料损失。作为合适的蒸馏塔类型,可列举结构化填料型塔、薄膜蒸馏塔。

[0020] 根据本发明的另一特征,本方法在以 10-300mbar 的塔顶操作压力运行的蒸馏塔中实施。塔底的温度有利地为 120°C -170°C。

[0021] 待蒸馏混合物优选在塔中间的板上进料,根据本发明方法,作为头馏分或作为接近塔顶位置的中间馏分收集的纯化己二胺中每百万 mol 的 HMD 含有少于 8mol 的 THA,优选每百万 mol 的 HMD 含有少于 4mol 的 THA。

[0022] 己二胺中的 THA 或可被汞电极还原的杂质的浓度通过脉冲极谱定量测得。这些杂质在 -1.55V/Ag-AgCl+/-0.05V 的电压下显示出还原极谱波,其以每吨 HMD 中异丁醛的 mmol 数 (mmol iB/t) 或每百万 mol HMD 中 THA 的 mol 数 (mpM) 来表示。

[0023] 本发明的其它细节和优点将通过下述实施例更清晰的显现出来,这些实施例仅用于说明本发明。

具体实施方式

[0024] 实施例 1:

[0025] 为纯化每百万 mol HMD 中含有 120mol THA 的己二胺,使用直径为 50mm 的结构化填料蒸馏塔,其中含有 2.6 升保留率为 6% 的编织填料。该塔具有等于 15 的理论塔板数。己二胺的进料位于填料的底部以下。

[0026] 实施蒸馏的条件为:塔顶压力 300mbar,塔底温度 160°C, HMD 的进料流量 2.5kg/h (3.31/h)。塔的液体流量通过常规用于计算蒸馏塔的建模工具(ASPEN[®] 软件)计算得到。计算结果显示,在本实施例的情况下该流量近似于进料流量。

[0027] 己二胺的停留时间为 3 分钟。

[0028] 塔顶收集的己二胺含有 2.3mol THA 每百万 mol HMD。

[0029] 实施例 2：

[0030] 重复实施例 1，不同之处在于所用的填料为保留率为 5% 的结构化 (tollé) 填料，填料体积为 7 升。理论塔板数为 20。

[0031] HMD 的停留时间为 6 分钟。塔顶收集的己二胺含有 2.9mol THA 每百万 molHMD。

[0032] 实施例 3：

[0033] 重复实施例 1。填料体积为 3.6 升，理论塔板数等于 20。

[0034] HMD 的停留时间为 4 分钟。塔顶收集的己二胺含有 3.9mol THA 每百万 molHMD。

[0035] 对比例：

[0036] 为纯化每百万 mol HMD 中含有 120mol THA 的己二胺，使用直径为 50mm 的板式蒸馏塔，其实际塔板数为 30，每塔板的保留量为 12ml。该塔具有等于 17 的理论塔板数。己二胺的进料位于塔的底板以下。

[0037] 实施蒸馏的条件为：塔顶压力 260mbar，塔底温度 160℃，HMD 的进料流量 0.5kg/h (0.661/h)。塔的液体流量通过常规用于计算蒸馏塔的建模工具计算得到。计算结果显示，在本实施例的情况下该流量近似于进料流量。

[0038] 己二胺的停留时间为 33 分钟。

[0039] 塔顶收集的己二胺含有 16.4mol THA 每百万 mol HMD。