



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108658863 A

(43)申请公布日 2018.10.16

(21)申请号 201810371550.2

(22)申请日 2018.04.24

(71)申请人 河北美邦工程科技股份有限公司

地址 050035 河北省石家庄市高新区珠江
大道88号长九中心1号联盟总部办公
楼01单元0801

申请人 河北科技大学

(72)发明人 孙华 王英迪 宛捍东 刘宝树
卢远峰 闫利军 魏朝帅 南向竹

(74)专利代理机构 石家庄新世纪专利商标事务
所有限公司 13100

代理人 董金国

(51)Int.Cl.

C07D 223/10(2006.01)

C07D 201/16(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种利用熔融结晶法提纯己内酰胺的方法

(57)摘要

本发明公开了一种熔融结晶法提纯己内酰胺的方法。将己内酰胺粗品加入到熔融结晶器中,升高温度使己内酰胺固体全部熔化,然后将温度调整并维持在一定水平,按一定的降温速率进行降温结晶操作,降温至结晶终温,维持一段时间,达到充分结晶目的,打开放液阀排出结晶母液,使母液全部排完,再按一定的升温速率进行升温发汗操作,排出汗液,升温至发汗终温,维持一段时间使汗液排干,升高温度,使晶层全部熔化排出,便可得到吸光度较低的己内酰胺晶体。本发明操作简单,绿色环保,产品质量好,操作温度低,结晶母液和汗液可回收利用,降低了成本。

1. 一种熔融结晶法提纯己内酰胺的方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 称量固态己内酰胺粗品加入到熔融结晶器中,保持熔融结晶器温度75~85℃使己内酰胺固体全部熔化得到己内酰胺熔融液;

(2) 调节熔融结晶器内温度至69~72℃并维持30~60min,使系统温度达到稳定;

(3) 将步骤(1)所得己内酰胺溶液以0.02~0.1℃/min的降温速率进行降温结晶,降温至60~65℃,维持30~120min,使己内酰胺充分结晶;

(4) 打开放液阀排出结晶母液,维持30~90min使结晶母液全部排完,在熔融结晶器中得到己内酰胺粗晶体;

(5) 按0.02~0.1℃/min的升温速率将步骤(4)所得己内酰胺粗晶体进行升温发汗,升温至65~69℃的发汗终温,排出汗液,在熔融结晶器中得到己内酰胺晶体;

(6) 保持熔融结晶器温度70~85℃使己内酰胺晶层熔化,后重复步骤(2)至步骤(5)的操作1~2遍,再保持熔融结晶器温度70~85℃使己内酰胺晶层熔化排出己内酰胺产品,至己内酰胺产品达到290nm波长的吸光度 ≤ 0.04 ;

(7) 将排出的结晶母液和汗液收集混合,留做下次熔融结晶的原料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(1)中熔化温度保持在75~80℃。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(2)中的温度为69~70℃。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(3)中的降温速率为0.04~0.1℃/min。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(3)中的结晶终温保持为62~64℃,维持结晶时间保持为30~90min。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(5)中的升温速率为0.05~0.1℃/min。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(5)中的发汗终温为66~68℃/min。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(6)中熔融结晶器温度为75~80℃。

一种利用熔融结晶法提纯己内酰胺的方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工分离提纯技术领域,具体涉及一种采用熔融结晶方法提纯己内酰胺的方法。

背景技术

[0002] 己内酰胺,全称 ϵ -己内酰胺,英文名称caprolactam,相对分子量:113.16,分子式: $C_6H_{11}NO$,室温下为白色片状晶体或结晶性粉末。易溶于水及氯化溶剂、石油烃、乙醇、乙醚、丙酮、苯等有机试剂。受热时易发生聚合反应。己内酰胺是一种重要的有机化工原料,广泛应用于纺织、汽车、电子、机械等领域。己内酰胺是三大合成纤维(涤纶、腈纶和尼龙)的重要生产原料,合成纤维具有强度高,耐磨性好,耐碱、油、水,具有无虫蛀、无霉变等特点,应用广泛。用己内酰胺做的尼龙,民用上可以制成尼龙布广泛用于服装、室内装修、地毯、手套、袜子等,高强度尼龙面料也可以被用来作为一种军用降落伞的材料。此外己内酰胺还是一种重要的医药材料。

[0003] 己内酰胺生产工艺较为复杂,生产过程中会引入或生成较多的杂质,杂质的存在会严重影响产品质量进而影响下游产品,因此己内酰胺精制过程是一个重要的环节。己内酰胺的优劣通常是以高锰酸钾值、凝固点、290nm吸光度等质量指标来评定,这些质量指标是杂质种类和含量的综合反映。吸光度指标用来检验含有生色基团,能够在290nm波段吸收光波的化合物,如芳香族胺类、杂环化合物、偶氮化合物及己内酰胺氧化产物等,吸光度越小表示产品中杂质越少,质量越好。合成工序产生的己内酰胺粗品吸光度一般在0.3以上,不能满足己内酰胺国家标准GB/T13254-2017质量要求和下游用户使用需要,需进一步精制以降低吸光度。

[0004] 目前己内酰胺的精制方法主要有溶液萃取法、离子交换树脂法、催化加氢和真空精馏精制等方法。一般工业上是两种或多种方法组合使用。溶液萃取可除去90%的杂质,但己内酰胺损失较大,能耗物资较高。离子交换树脂法、催化加氢和真空精馏法能耗高,运行成本较大。熔融结晶是20世纪70年代发展起来的一种新型分离提纯的方法。熔融结晶法的理论依据是利用分离物质之间的熔点不同而实现物质的分离提纯。熔融结晶的优点是不引入有机溶剂,对环境污染小,能耗较低,产品的纯度较高,适合现代文明生产的要求。

发明内容

[0005] 本发明针对现有精制工艺的不足,提供一种操作简单,不引入其他溶剂的利用熔融结晶法提纯己内酰胺的方法。

[0006] 本发明采用以下技术方案,一种熔融结晶法提纯己内酰胺的方法,包括以下步骤:

(1) 称量固态己内酰胺粗品加入到熔融结晶器中,保持熔融结晶器温度75~85℃使己内酰胺固体全部熔化得到己内酰胺熔融液;

(2) 调节熔融结晶器内温度至69~72℃并维持30~60min,使系统温度达到稳定;

(3) 将步骤(1)所得己内酰胺溶液以0.02~0.1℃/min的降温速率进行降温结晶,降温至

60~65℃,维持30~120min,使己内酰胺充分结晶;

(4)打开放液阀排出结晶母液,维持30~90min使结晶母液全部排完,在熔融结晶器中得到己内酰胺粗晶体;

(5)按0.02~0.1℃/min的升温速率将步骤(4)所得纯度≥99%的己内酰胺粗晶体进行升温发汗,升温至65~69℃的发汗终温,排出汗液,在熔融结晶器中得到己内酰胺晶体;

(6)保持熔融结晶器温度70~85℃使己内酰胺晶层熔化,后重复步骤(2)至步骤(5)的操作1~2遍,再保持熔融结晶器温度70~85℃使己内酰胺晶层熔化排出己内酰胺产品,至己内酰胺产品在290nm波长的吸光度≤0.04,达到GB/T13254-2017优等品标准。

[0007] (7)将排出的结晶母液和汗液收集混合,留做下次熔融结晶的原料。

[0008] 所述吸光度为己内酰胺在290nm波长的吸光度。

[0009] 优选的,步骤(1)中的己内酰胺固体全部熔化温度保持在75~80℃。

[0010] 优选的,步骤(2)中的温度为69~70℃。

[0011] 优选的,步骤(3)中的降温速率为0.04~0.1℃/min。

[0012] 优选的,步骤(3)中的结晶终温保持为62~64℃,维持结晶时间保持为30~90min。

[0013] 优选的,步骤(5)中的升温速率为0.05~0.1℃/min。

[0014] 优选的,步骤(5)中的发汗终温为66~68℃/min。

[0015] 优选的,步骤(6)中的调节熔融结晶器温度为75~80℃。

[0016] 本发明得到的己内酰胺产品在290nm波长的吸光度≤0.04,达到GB/T13254-2017优等品标准。

[0017] 本发明取得的有益效果如下:

本发明采用熔融结晶的方法提纯己内酰胺,相比于现有的己内酰胺精制工艺,没有引入有机溶剂,环境污染小,利用各组分的熔点差异进行分离,能耗低,符合节能减排的要求。操作简单,绿色环保,产品吸光度指标低,达到国标优等品的标准,设备成本以及运行成本都相对较低。

具体实施方式

[0018] 下面的实施例用于说明本发明。

[0019] 实施例1

称量500.0g固体己内酰胺粗品原料,己内酰胺粗品吸光度为0.388。将己内酰胺粗品加入到熔融结晶器中,升高系统温度至80℃使己内酰胺粗品全部熔化得到己内酰胺熔融液,然后将己内酰胺熔融液降温至70℃,并维持稳定30min后,以0.04℃/min的降温速率开始程序降温至62℃,维持稳定90min后打开放液阀排出结晶母液,维持30min至液体不再流出,得到己内酰胺粗晶体,然后将己内酰胺粗晶体以0.1℃/min的升温速率进行升温发汗操作,升温至68℃并维持30min排出汗液,得到吸光度为0.102的己内酰胺晶体。

[0020] 将熔融结晶器温度升至80℃使吸光度为0.102的己内酰胺全部熔化得到己内酰胺熔融液,然后将己内酰胺熔融液降温至70℃,并维持稳定30min后,以0.03℃/min的降温速率开始程序降温至62℃,维持稳定90min后打开放液阀排出结晶母液,维持30min至液体不再流出,得到己内酰胺粗晶体,然后将己内酰胺粗晶体以0.1℃/min的升温速率进行升温发汗操作,升温至68℃并维持30min排出汗液。得到吸光度为0.029的己内酰胺晶体。最后将熔

融结晶器温度升至80℃,将熔融结晶器内的吸光度为0.029的己内酰胺晶体熔化排出得到最终己内酰胺产品,产品收率约为50.4%,产品吸光度为0.029。

[0021] 实施例2

称量500.0g固体己内酰胺粗品原料,己内酰胺粗品吸光度为0.388。将己内酰胺粗品加入到熔融结晶器中,升高系统温度至80℃使己内酰胺粗品全部熔化得到己内酰胺熔融液,然后将己内酰胺熔融液降温至70℃,并维持稳定30min后,以0.02℃/min的降温速率开始程序降温至62℃,维持稳定90min后打开放液阀排出结晶母液,维持30min至液体不再流出,得到己内酰胺粗晶体,然后将己内酰胺粗晶体以0.1℃/min的升温速率进行升温发汗操作,升温至68℃并维持30min排出汗液,得到吸光度为0.13的己内酰胺晶体。

[0022] 将熔融结晶器温度升至80℃,使吸光度为0.13的己内酰胺全部熔化得到己内酰胺熔融液,然后将己内酰胺熔融液降温至70℃,并维持稳定30min后,以0.04℃/min的降温速率开始程序降温至64℃,维持稳定120min后打开放液阀排出结晶母液,维持30min至液体不再流出,得到己内酰胺粗晶体,然后将己内酰胺粗晶体以0.1℃/min的升温速率进行升温发汗操作,升温至68℃并维持30min排出汗液。得到吸光度为0.039的己内酰胺晶体。最后将熔融结晶器温度升至80℃,将熔融结晶器内的吸光度为0.039的己内酰胺晶体熔化排出得到最终己内酰胺产品,产品收率约为45.7%,产品吸光度为0.039。

[0023] 实施例3

称量500.0g固体己内酰胺粗品原料,己内酰胺粗品吸光度为0.388。将己内酰胺粗品加入到熔融结晶器中,升高系统温度至80℃使己内酰胺粗品全部熔化得到己内酰胺熔融液,然后将己内酰胺熔融液降温至70℃,并维持稳定30min后,以0.04℃/min的降温速率开始程序降温至62℃,维持稳定90min后打开放液阀排出结晶母液,维持30min至液体不再流出,得到己内酰胺粗晶体,然后将己内酰胺粗晶体以0.02℃/min的升温速率进行升温发汗操作,升温至68℃并维持30min排出汗液,得到吸光度为0.141的己内酰胺晶体。

[0024] 将熔融结晶器温度升至80℃,使吸光度为0.141的己内酰胺全部熔化得到己内酰胺熔融液,然后将己内酰胺熔融液降温至70℃,并维持稳定30min后,以0.1℃/min的降温速率开始程序降温至64℃,维持稳定90min后打开放液阀排出结晶母液,维持30min至液体不再流出,得到己内酰胺粗晶体,然后将己内酰胺粗晶体以0.1℃/min的升温速率进行升温发汗操作,升温至68℃并维持30min排出汗液。得到吸光度为0.082的己内酰胺晶体。

[0025] 将熔融结晶器温度升至80℃使吸光度为0.082的己内酰胺全部熔化得到己内酰胺熔融液,然后将己内酰胺熔融液降温至70℃,并维持稳定30min后,以0.02℃/min的降温速率开始程序降温至64℃,维持稳定60min后打开放液阀排出结晶母液,维持30min至液体不再流出,得到己内酰胺粗晶体,然后将己内酰胺粗晶体以0.1℃/min的升温速率进行升温发汗操作,升温至69℃并维持30min排出汗液。得到吸光度为0.034的己内酰胺晶体。最后将熔融结晶器温度升至80℃,将熔融结晶器内的吸光度为0.034的己内酰胺晶体熔化排出得到最终己内酰胺产品,产品收率约为29.3%,产品吸光度为0.034。