

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C07D201/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97199648.2

[43]公开日 1999年12月1日

[11]公开号 CN 1237158A

[22]申请日 97.10.23 [21]申请号 97199648.2

[30]优先权

[32]96.10.24 [33]FR [31]96/13203

[86]国际申请 PCT/FR97/01903 97.10.23

[87]国际公布 WO98/17641 法 98.4.30

[85]进入国家阶段日期 99.5.12

[71]申请人 罗狄亚纤维与树脂中间体公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 H·恰雷利 P·莱科特

[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

代理人 王杰

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 内酰胺的处理方法

[57]摘要

本发明涉及直接来自内酰胺合成过程的内酰胺的处理,以尽可能地避免生成低聚物。本发明更确切地说包括来自氨基腈环化水解的反应物流的内酰胺的处理方法,其特征在于离开水解反应器的反应物流在其分馏之前在于少于或等于 1 小时的时间内被冷却至低于或等于 150℃ 的温度。

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

权利要求书

1. 从来自氨基腈汽相环化水解的反应物流中分离内酰胺的方法，其特征在于离开水解反应器的反应物流在其分馏之前在少于或等于 1 小时的时间内被冷却至低于或等于 150℃ 的温度。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于反应物流在被蒸馏之前被冷却到 50℃ 至 150℃ 并且优选 70℃ 至 120℃。

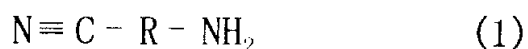
3. 根据权利要求 2 的方法，其特征在于反应物流被冷却少于或等于 10 分钟。

4. 根据权利要求 2 或 3 中任一项的方法，其特征在于限制蒸馏塔进料时间，即在反应物流的水解反应器的出口和狭义的蒸馏之间的流动时间，最长 1 小时并且优选 30 分钟。

5. 根据权利要求 2-4 中任一项的方法，其特征在于实施蒸馏的方式使得内酰胺在蒸馏设备中的平均停留时间少于或等于 1 小时。

6. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于反应物流在低于或等于 50℃ 的温度下，被冷却少于或等于 10 分钟，随后被储存 1 小时或更多的时间。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法，其特征在于使用的内酰胺选自通式 (1) 的脂族氨基腈经汽相环化水解而获得的内酰胺。



式中 R 表示具有 3 至 12 个碳原子的直链或支链亚烷基。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法，其特征在于使用的内酰胺选自通式 (1) 的脂族氨基腈经汽相环化水解而获得的内酰胺，式中 R 表示具有 3、4、5 或 10 个碳原子的直链亚烷基。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的方法，其特征在于使用的内酰胺是己内酰胺。

10. 根据权利要求 5 的方法，其特征在于实施蒸馏的方式使得内酰胺在蒸馏设备中平均停留时间少于或等于 30 分钟。

11. 根据权利要求 6 的方法，其特征在于内酰胺在低于或等于 40

℃ 的温度下保存，随后被储存 1 小时或更多的时间。

说明书

内酰胺的处理方法

本发明涉及直接来自内酰胺合成过程的内酰胺的处理方法，以尽可能地避免生成低聚物。

内酰胺，更具体地说作为聚酰胺 6 的原料的己内酰胺，一般要经过蒸馏以便从其原料化合物中和其合成时生成的副产物中分离出来。

己内酰胺工业上经典制备方法首先经环己酮肟与硫酸或者发烟硫酸进行贝克曼重排反应，随后用氨中和反应介质，而后是己内酰胺的分离与精制。

内酰胺同样可来自氨基腈的环化水解。因此，应分离出生成的氨、未转化的水、视具体情况而使用的溶剂、轻有机化合物（即沸点低于内酰胺的化合物）、视具体情况而未转化的氨基腈，以及重有机化合物（沸点高于内酰胺的化合物）。

内酰胺的精制主要采用蒸馏法，更具体地说是分离出水，该精制并不总是在环化水解反应器的出口处即刻进行。

当保持从水解反应器离开的反应物流温度高于约 50℃ 相对较长一段时间时可以观察到形成了内酰胺低聚物。因为，保持反应混合物呈液体冷凝相会招致生成低聚物。

同样地，可以观察到若内酰胺在蒸馏设备中平均停留时间在高于 100℃ 的温度下超过约一小时同样也形成低聚物。

此外，当制备内酰胺之后不马上将其蒸馏，上述的内酰胺有时被储存于相对较长的期间，例如几小时。

可以观察到于温度等于或高于 50℃ 下粗内酰胺，尤其是内酰胺溶液储存历时几小时期间会导致上述的内酰胺低聚物生成。

根据所使用的设备，在来自环化水解反应物流的不同处理工序中生成的低聚物的存在可能引起堵塞，尤其是在反应器和蒸馏塔或

储槽之间的管道中。此外，低聚物的生成降低了内酰胺的总收率并且引起一些额外的精制和循环问题。

本发明通过最大限度地抑制内酰胺低聚物的生成来克服这些不足之处。

本发明更确切地说包括从来自氨基腈汽相环化水解的反应物流开始处理内酰胺的方法，其特征在于离开水解反应器的反应物流在其分馏之前在少于或等于 1 小时的时间内被冷却至低于或等于 150℃ 的温度。

在工业方法中实施冷却可采用水、空气循环热交换器或者需要时可采用蒸汽或进一步载热流体循环热交换器。

实际上，实施冷却的不同方式在于回收来自水解反应的反应混合物的热量。

这些热量可直接地用于预热载热流体，其随后可用于预热环化水解的反应物，即主要是氨基腈和水。

这些热量同样也可用于预热所使用的水蒸汽以加热水解反应器。

这些热量同样也可用于发生用于内酰胺制备过程的一个工序或另一个工序的水蒸汽。

在上述混合物的温度低于 150℃ 或优选低于 100℃ 的情况下，回收来自环化水解反应混合物的热量的过程可经水冷或空气冷却完成。

在本文中，冷却这一术语包括先前指出的不同实施方式或等效方式。

当毫无迟延地即未经储存就蒸馏反应物流时，优选节省冷却过程为尽可能短的一段时间，优选少于或等于 10 分钟，上述反应物流温度为 50℃ 至 150℃ 并且优选 70℃ 至 120℃。同样地建议限制蒸馏塔进料时间，即在反应物流的水解反应器的出口和严格意义上的蒸馏之间的流动时间，最长 1 小时并且优选 30 分钟。实施蒸馏本身以便使内酰胺在蒸馏设备中的平均停留时间低于或等于 1 小时。

当不立即处理反应物流并且储存期间超过 1 小时时，实施冷却时间低于或等于 10 分钟并且优选温度低于或等于 50°C。

在本发明方法中使用的内酰胺更具体地说选自通式 (1) 的脂族氨基腈经汽相环化水解而获得的内酰胺：



式中 R 表示具有 3 至 12 个碳原子的直链或支链亚烷基。

在内酰胺中，可更具体地列举用于制备聚酰胺 4、5、6 和 11 的原料并且从通式 (1) 的氨基腈获得的内酰胺，式中符号 R 表示具有 3、4、5 或 10 个碳原子的直链亚烷基。

如先前指出的那样，己内酰胺经聚合给出聚酰胺 6，己内酰胺由 6-氨基己腈(或 ϵ -己腈)制备，己内酰胺是在本发明方法优选使用的内酰胺。

作为内酰胺制备方法的非限定性说明，通式 (1) 的氨基腈的汽相环化水解过程例如可参照专利 EP-A-0659741 或 WO-A-96/22974 进行。

需精制的内酰胺通常为水溶液或醇溶液形式。实施汽相环化水解获得的上述内酰胺最常见地呈水溶液形式。这样溶液的内酰胺浓度一般是 20%至 80%(重量/重量)。氨基腈通常高达内酰胺重量的 15% 并且最经常为此重量的 0%至 10%。

本发明方法一般地能将低聚物的生成量限制在其形成实际上不产生有害结果的数值。这样的含量一般低于或等于 2%(低聚物重/内酰胺重)。并且优选低于或等于 1%(重量/重量)。

优选地，在本发明方法中，如果内酰胺储存期间多于或等于 1 小时，则蒸馏前储存内酰胺温度要低于或等于 40°C 和/或实施其蒸馏以使内酰胺在蒸馏设备中平均停留时间少于或等于 30 分钟。

下列实施例阐述本发明。

实施例 1

通过将氨基-6-己腈 91 克/小时和水 85 克/小时于 300°C 通过 53 毫升(22.7 克)氧化铝上面实施 6-氨基己腈的环化水解。

在反应器出口处，气体快速地(少于 5 分钟)冷却至环境温度(约 20℃)。

获得含 47.5%(重量)己内酰胺和 2.9%(重量)氨基己腈的透明含氨水溶液(色谱定量)。这相当于氨基己腈转化率(TT)为 94%和以加入的氨基己腈为基准计的己内酰胺收率(RR)为 93%(或以已转化的氨基己腈为基准计的己内酰胺选择性 RT 为 99%)。

储存该溶液于温度约 20℃ 历时 3 个月，而后采用色谱法重新对其定量。未观察到有沉淀生成。因此，得到己内酰胺 48%(重量)和氨基己腈 2.7%(重量)，考虑到定量的精确度，其结果意味着在此条件下己内酰胺粗溶液是稳定的。

比较试验 1

含等分子己内酰胺和氨混合物的 50%水溶液于 150℃ 保持 6 小时。经定量可以确认 10%己内酰胺已转化，因此生成了棕红色沉淀。

实施例 2

将 6-氨基己腈 100 克/小时和水 64 克/小时于 300℃ 通过 200 毫升(135 克)氧化铝上面实施 6-氨基己腈的环化水解。

在反应器出口处，气体快速地(少于 5 分钟)冷却至环境温度(约 20℃)。

获得含己内酰胺和氨基己腈的透明含氨水溶液(色谱定量)，其量相当于氨基己腈转化率为 95.5%和以加入的氨基己腈为基准计的己内酰胺收率为 95.5%(或以已转化的氨基己腈为基准计的己内酰胺选择性为 100%)。

比较试验 2

将 6-氨基己腈 100 克/小时和水 64 克/小时于 300℃ 通过在实施例 2 中使用的 200 毫升(135 克)氧化铝上面实施 6-氨基己腈的环化水解。

在反应器出口处，反应物流在于 10 秒内被冷却至环境温度(约 20℃)之前先被冷却并保持于约 150℃ 历时 2 小时(总共)。在保持 150℃ 期间，反应物流因此包含气相和已冷凝的液相。

获得含己内酰胺和氨基己腈的含氨水溶液(色谱定量), 其量相当于氨基己腈转化率为 98.5%和以加入的氨基己腈为基准计的己内酰胺收率为 94%(或以已转化的氨基己腈为基准计己内酰胺选择性仅为 95%)。该溶液含有己内酰胺低聚物沉淀。