

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07C255 / 24

C07C253 / 30



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94192105.0

[45]授权公告日 1998 年 1 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1037099C

[22]申请日 94.5.9 [24]颁证日 97.8.23

[21]申请号 94192105.0

[30]优先权

[32]93.5.14 [33]BE[31]9300504

[73]专利权人 DSM有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72]发明人 F·H·A·M·J·范登布伦

H·J·M·波斯曼

J·范德施波尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 吴大建

[56]参考文献

US4362671 1982.12.7 C07C120 / 00

US4389348 1983.6.21 C07C121 / 43

审查员 00 00

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 二腈化合物的选择性氢化

[57]摘要

本发明涉及一种二腈化合物在催化剂存在下选择性氢化的方法,该催化剂含有一种元素周期系中第八族的金属、催化剂含有孔径为 0.3 到 0.7nm 的沸石。最好沸石选择以下结构:ABW、AEI、AFT、ANA、ATN、ATV、ATT、AWW、BIK、CAS、CHA、DDR、EAB、EDI、ERI、GIS、JBW、KFI、LEV、LTA、MER、NAT、PHI、RHO、THO、YUG。

权 利 要 求 书

1. 二腈化合物在包括元素周期表中 VIII 族金属的催化剂存在下进行选择性氢化的方法, 其特征在于催化剂是 Ni-ZSM 34 或 Ni-SAPO-34, 二腈化合物的化学式为 $\text{NC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$, 其中 n 是 1-6 之间的整数, 其直径小于或等于 0.7nm, 并且在 70-200 °C 温度下用氢气进行氢化, 其中氢气分压为 3-10MPa。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于催化剂的孔径为 0.3-0.5nm。

3. 权利要求 1 和 2 中任何一项的方法, 其特征在于催化剂的内表面积为至少 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。

4. 权利要求 3 的方法, 其特征在于催化剂的内表面积为至少 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

5. 权利要求 1 的方法, 其特征在于催化剂由外表面已成为惰性的催化剂颗粒组成。

说明书

二腈化合物的选择性氢化

本发明涉及二腈化合物在催化剂作用下的选择性氢化的方法,该催化剂包含一种元素周期系中第八族的金属。该“元素周期系”是指CRC出版社1977-78年出版的《物理化学手册》第58一书内封面的表格。

二腈化合物的选择性氢化使得通过简单的方法得到工业上感兴趣的产品成为可能。比如琥珀腈完全氢化得到二氨基丁烷,而部分氢化得到氨基丁腈。己二腈完全氢化得到1,6-己二胺,而部分氢化得到 ϵ -氨基己腈。本发明同时涉及到完全氢化和部分选择性氢化,它通常在催化剂存在下进行,该催化剂含有一种元素周期系中第八族的金属。这种部分氢化方法二腈化合物,可以从F. Mares, J. E. Galle, S. E. Diamond and F. J. Regina, Journal of Catalysis 112 (1988), pp. 145 - 156 这篇文献中得知。据这篇文献,一种链烷二腈,比如 α, ω -丁二腈(琥珀腈)在催化剂存在下氢化,这种催化剂由精细分散在氧化镁载体上的卤化铑组成。这种催化剂用氢氧化钠预处理,得到在氧化镁载体上的金属铑。氢化反应过程中要提供相对于二腈过量的 NH_3 。琥珀腈在100°C温度、5MPa压力下反应5.5小时,得到89.4%的转化率,对氨基丁腈的选择性是87.3%。虽然转化率和选择性高,但是11.9%的琥珀腈转化成了二聚物和低聚物。在二腈二聚物的选择性氢化中,低聚物和焦油类化合物是不需要的副产物。而且不需要副产物的

形式还导致了催化剂活性的降低。

从专利 EP - A - 445589 可知, 含有一种元素周期系中第八族金属的催化剂能用于二腈的完全氢化。据 EP - A - 445589, 氧化钴和各种金属氧化物的混合物可用作催化剂。二胺产率可超过 97%。反应过程中应通入氨气, 它对二腈的摩尔比为 1: 1 到 100: 1。虽然二胺产率高, 但 EP - A - 445589 的方法也有不足, 它要求很高的反应压力, 比如在其实例中要求 30MPa 的压力。正因为如此, 这个反应必须在很笨重的反应器中进行。而且, 由于反应中通入了氨气, 也形成了不需要的二聚物、低聚物和焦油类产物。

本发明的目的就是一种过程简单、反应速度快、目标产物产率高的二腈化合物的氢化方法; 其中形成的不需要的副产物有限。

据此发明, 这个目的可以通过使用一种催化剂达到, 该催化剂含有一种孔径为 0.3 到 0.7nm 的沸石。孔径可以理解成沸石中最大通道的最小直径。通道直径可以以 the Atlas of Zeolite Structure Types, 3rd revised edition, Ed. Butterworth - Heinemann, 1992 这本书中提供的数据为基础。

据本发明, 可以得到很高产率的目标产物, 如二胺和氨基链烷腈。而且用本发明的方法, 反应中没必要用氨或其它碱。同时, 据本发明, 通过改变反应条件, 用同一种催化剂既可以选择性制备完全氢化产物, 又可以选择性地制备部分氢化产物。

据本发明, 优选的催化剂含有一种如下之一所示的沸石: ABW、AEI、AFT、ANA、ATN、ATV、ATT、AWW、BIK、CAS、CHA (菱沸石)、DDR、EAB、EDI、ERI(毛沸石)、GIS、JBW、KFI、LEV、LTA、MER、

NAT、PHI、RHO、THO、YUG。给定的结构式在前面提到的 Atlas of Zeolite Structure Types 这本书中有定义。

具体而言，据本发明，沸石的孔径是 0.3 - 0.5 nm，这种催化剂能得到很高的选择性，适用的温度范围宽。

据此发明，二腈的氢化基本上发生在沸石孔里。因此，最好使用内表面积较大的沸石。“内表面积”可以理解成每克催化剂所能用来吸附氢气的面积。该面积可用 H_2 -温度程序解吸法 (H_2 -TPD) 测定，该方法在 J. A. Schwarz and J. R. Falconer, Catalysis Today, Vol. 7, No. 1, 27 - 30 这篇文献中有描述。具体而言，催化剂的内表面积至少是 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，特别是至少 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。内表面积超过 $50\text{m}^2/\text{g}$ 证明难以实现。

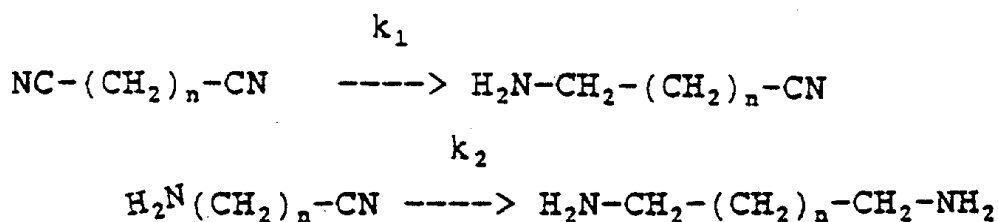
既然氢化反应过程中，反应剂不仅吸附在催化剂的孔里，还可以吸附在催化剂颗粒的表面，那么反应也可以在催化剂颗粒的外表面进行。在催化剂外表面发生的这些反应能导致不需要副产物的形式。因此，据本发明，最好采用颗粒外表面已经致惰的催化剂。外表面已经致惰可理解为反应剂和反应产物不吸附或几乎不吸附在表面上。

外表面可以用已知技术致惰，如文献 R. J. Davis, J. A. Rossin and M. E. Davis, Journal of Catalysis, 98, 477 - 486 (1986) 中所述的那样。该文献描述了一种通过用环己基硫醇处理，使催化剂外表面选择性中毒的方法。可以利用的另一种方法是在外表面上配位上元素周期系中第八族的金属原子。它可以通过利用一种大到足以不能通过沸石孔的配位剂来实现。这种配位剂的一个例子是乙二胺四乙酸 (EDTA)。

本发明的方法适用于反应温度下与沸石孔大小合适的二腈化合物的氢化。通常，这类化合物是直径小于或等于 0.7nm 的二腈化合物。

具体而言， α, ω -链烷二腈适合于用本发明的方法转化。这些链烷二腈的一般式是 $\text{NC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$ ，其中 n 是一个 0 到 12 的整数。优选的 n 是 1-6 的整数。可以提及以下例子：丙二腈 ($n=1$)，琥珀腈 ($n=2$)，己二腈 ($n=4$) 和戊二腈 ($n=5$)。此发明的方法尤其适用于琥珀腈和己二腈的氢化。

α, ω -链烷二腈的氢化可用下面的反应式表示：



反应式中反应 1) 和反应 2) 的产物是所需的反应产物。反应 1) 得到的 ω -氨基链烷腈在氢气的作用下，可进一步按反应式 2) 进行反应，得到二胺。 k_1, k_2 代表反应 1) 和 2) 的速率常数。对于选择性氢化 ω -氨基链烷腈， k_1/k_2 比值高。如果二胺是所需的反应产物，则设定反应条件使 k_1/k_2 比值小。反应温度对 k_1/k_2 比值影响很大。

据本发明，反应温度一般在 70 至 200°C。温度高于 200°C，副产物的形成就会急剧增加，而低于 70°C，则反应转化过程太慢。在较高温度下， k_1/k_2 比值降低。取决于所用的催化剂，比如在 70-110°C 主要形成氨基链烷腈，而在 110-140°C 时形成二胺则增加。除此以外，在更高的反应温度下，形成环状化合物（如四氢吡咯）增加。

不同的反应产物可以用简单已知的方法分离。如蒸馏法等。

二腈也可以溶解在合适的溶剂中进行氢化反应。据本发明, 应选择既能溶解起始反应物又能溶解反应产物的溶剂。合适溶剂的例子是四氢呋喃, 二氧杂环己烷, 链烷(二)胺, 醇类和醚类。尤其合适的试剂是 α, ω -链烷二胺或 1-10 个碳原子的醇类。这种尤为合适的溶剂的例子是乙二胺, 丁二胺, 己二胺, 甲醇, 乙醇, 正丙醇, 异丙醇, 以及正丁醇。

氢化一般在氢气 (H_2) 的条件下进行。氢气通常以气相存在, 它与含有二腈的溶液接触, 而通常少部分的氢气溶解在溶液中。氢气分压至少是 1atm (0.1MPa); 然而通常采用氢压力是 5-500atm (0.5~50MPa); 尤其是 30-100atm (3-10MPa)。这里和所有其他给出的压力都是绝对压力。反应中可能有其它气体存在, 但它的量通常很少。

反应中 H_2 与二腈的摩尔比优选至少为 1。反应中消耗掉的氢气通常在反应过程中补充进去, 通常整个反应过程中 H_2 压力或多或少保持恒定。

氢化过程中所用的催化剂的最佳量, 视所用反应器类型及反应条件而定。本领域的技术人员能用简单的方法决定每个反应器的催化剂的合适量。一般来说, 催化剂的量: 相对于二腈来说, 所用的第八族金属为 0.001-10 mol. %。

本发明制得的产物广泛用作化学和医药工业和起始原料。使用部分氢化产物的一个例子是用氨基丁腈作为起始原料。制备 γ -氨基丁酰胺(gabamide), 其结构式为 $H_2N-(CH_2)_3-CONH_2 \cdot HCl$, 它用于制备抗抑制剂。氨基丁腈能通过皂化作用和闭环

作用进一步转化成吡咯烷酮。 ω -氨基链烷腈也能作为生产尼龙的起始原料。例如, ϵ -氨基己腈能用作生产己内酰胺的起始原料, 它可用作生产尼龙-6的起始原料。在这条路线中, 首先通过本发明的选择性氢化从1, 4-二氯基丁烷(己二腈)制备 ϵ -氨基己腈, 接着通过皂化作用转化成6-氨基己酸(ϵ -氨基己酸), 然后通过闭环反应生产水和己内酰胺。

据本发明制得的完全氢化产物有许多可能的工业应用。比如二氯丁烷是制备尼龙4·6的起始原料, 1, 6-二氯基己烷(己二胺)是制备尼龙6·6的合适起始原料。

用此发明制得的环状产物也可以作为化学和医药工业上的起始原料。比如四氢吡咯可以有作以下产品的起始原料: 照相药品, 聚亚胺酯催化剂, 橡胶添加剂, 软化剂和颜料。四氢吡咯还可以用于进一步制备许多医药产物, 如 buflomodil、双苯吡乙胺、胍吡达嗪、吡甲四环素、氟羟甲睾酮、氯咪唑、长春胺、苯引柳酸、tripolidine、pirmidic acid、rocyclidine 和利福平。

本发明将在实例和对比实验中做进一步的解释, 然而并非对本发明加以限制。

反应产物用 Hewlett Packard HP5890^R 型气相色谱分析, 柱子(型号 CP WAX51) 填充的是聚乙二醇, 氢气作载气。琥珀腈用 Chrompack^R 428A 型气相色谱分离, 柱子组成为: 5% 的苯基, 95% 甲基聚硅氧烷, 型号是 CPSIL8 CB, 氮气作为载气。

实例 I

Ni-ZSM 34 催化剂的制备

一种 ZSM34 沸石可以按文献 Inui, Journal of Catalysis 79,

176-184 (1983) 中所述的方法制备。制得的凝胶有如下组成, 按摩尔比表示: $\text{Si}/\text{Al} = 9.5$, $\text{Na}/\text{Al} = 5.8$, $\text{K}/\text{Al} = 1.2$ 。有机模板是四甲基铵氢氧化物。这种凝胶在容积为 750ml 的高压釜中加热到 190°C , 冷却后, 滤出沉淀, 用水洗。沉淀与 2M 的硝酸铵溶液在 180°C 接触, 接着在 80°C 与 0.6M 硝酸镍溶液接触, 然后沉淀在空气中 540°C 煅烧 3.5 小时。得到 15.5g Ni-ZSM34。催化剂在含 10wt. % H_2 的 N_2 中、1 大气压下 840°C 时预还原 1.5 小时。催化剂的 H_2 -TDP 面积为 $22\text{m}^2/\text{g}$, Ni 含量是 6.6wt. %。

琥珀腈的还原

容积为 160ml 的 Parr 型高压釜作反应器。反应器装有一个可关闭的排放口, 排放口带有一个漏斗, 用于挡住催化剂颗粒。反应器还装有容积为 50 ml 的定量给料容器, 它通过装有阀的定量给料管与反应釜连接。反应器与定量给料容器都装有可控加热和压力控制装置。反应器中的内容物能通过搅拌器进行搅拌。

5g 催化剂浆加到高压釜中 90g 二氨基乙烷中, 高压釜中通入 H_2 , 压力为 7MPa, 加热到 100°C , 同时搅拌 (1800rpm), 5g 琥珀腈溶解在 10g 二氨基乙烷中, 加到定量给料容器中, 然后打开定量给料管阀门, 结果定量给料容器中的内容物挤入高压釜, 随后反应在高压釜中发生, 同时搅拌 (1800rpm)。

6 小时后打开反应器排放口阀门, 反应停止, 除了催化剂外, 反应器外的内容物流出。产物用气相色谱分析。琥珀腈的转化程度为 40%。反应产物的组成为: 96mol. % 氨基丁腈以及 4mol. % 二氨基丁烷。没检测到四氢吡咯或焦油状反应产物的形成。结果见表 1。

实例 II

琥珀腈象例 I 那样氢化, 反应温度 110°C, 反应压力 8MPa, 反应时间 23 小时。见结果见表 1。

实例 III

琥珀腈象例 I 那样在 140°C, 8MPa 压力下氢化 3 小时, 结果见表 I。

表 I . 琥珀腈在催化剂 Ni - ZSM34 作用下的氢化, 实例 I - III

实例号	I	II	III
温度(°C)	100	110	140
压力(MPa)	7	8	8
催化剂的量(g)	5	0.5	1
反应时间(h)	6	23	3
转化程度(%)	40	67	61
选择性(mol. %)			
氨基丁腈	96	73	60
二氨基丁烷	4	16	29
四氢吡咯	0	11	7
其它(重)产物	0	0	4

实例 IV

己二腈在例 I 所示的条件下氢化, 反应温度 140°C, 反应压力 7MPa, 反应时间 1 小时。结果见表 2。

实例 V

象例 IV 那样, 己二腈在 120°C, 8MPa 压力下氢化 5 小时, 结果见表 2。

表 2. 己二腈在 Ni-ZSM34 催化剂作用下氢化 例 IV, V

实施例	IV	V
温度 (°C)	140	120
压力 (MPa)	7	8
催化剂的量 (g)	5	3.7
反应时间 (h)	1	5
转化程度 (%)	65	67
选择性 (mol. %)		
ε - 氨基己腈	40	100
二氨基己烷	60	0
其它 (重) 产物	0	0

实例 VI

Ni-SAPO 催化剂的制备

如文献 Inui, Appl. Cat. 58 (1990), 155 - 163 所述的制备一种 Ni-SAPO-34 催化剂。制得的凝胶有以下组成:



形成的 SAPO-34 凝胶象例 1 那样煅烧和预还原。催化剂的 H_2 -TPD 面积为 $19\text{m}^2/\text{g}$, Ni 含量为 2.9wt%。

琥珀腈的氢化

琥珀腈象例 I 那样在 120%、7MPa 压力下氢化 3 小时, 转化程度为 17%, 形成 74mol. % 的氨基丁腈, 19mol. % 的二氨基丁烷以及 6mol. % 的四氢吡咯。没有检测到重的反应产物。

实例 VII

己二腈在如例 I 中那样, 在例 VI 中的 Ni-SAPO-34 催化剂

作用下, 在110°C、7MPa 压力下反应 2 小时。结果见表 3。

实例Ⅶ

己二腈象例Ⅶ那样氢化, 只是反应时间为 19 小时。结果见表 3。

实例Ⅸ

己二腈在例Ⅶ中的 Ni - SAPO - 34 催化剂作用下, 象例 I 那样在 125°C、8 MPa 压力下反应 3 小时, 结果见表 3。

实例 X

己二腈象例Ⅶ那样氢化, 只是反应时间为 10 小时。结果见表 3。

表 3. 己二腈在催化剂 Ni - SAPO - 34 作用下氢化, 例Ⅶ - X

例	Ⅶ	Ⅷ	Ⅸ	X
温度(°C)	110	110	125	125
压力(MPa)	7	7	8	8
催化剂的量(g)	4.5	4.5	0.5	0.5
反应时间(h)	2	19	3	10
转化程度(%)	11	25	32	75
选择性(mol. %)				
ε - 氨基己腈	110	71	79	62
1.6 - 己二胺	0	29	21	38
其他(重)产物	0	0	0	0