[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07C 253/30 (2006.01)
C07C 253/32 (2006.01)
C07C 255/17 (2006.01)
B01J 31/40 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03810593.4

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1326833C

[22] 申请日 2003.3.11 [21] 申请号 03810593.4
[30] 优先权
[32] 2002.3.12 [33] US [31] 10/096,781
[86] 国际申请 PCT/US2003/007357 2003.3.11
[87] 国际公布 WO2003/078385 英 2003.9.25
[85] 进入国家阶段日期 2004.11.10
[73] 专利权人 因维斯塔技术有限公司
地址 美国德拉华州
[72] 发明人 E·布内尔 M·博尼拉
R·奥泽尔
[56] 参考文献
US-5986126A 1999.11.16
JP-04225841A 1992.8.14
审查员 杨永明

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 韦欣华 赵苏林

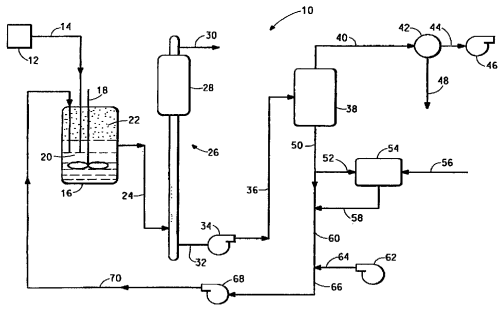
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

采用再活化催化剂制备 5-甲酰基戊腈的方法

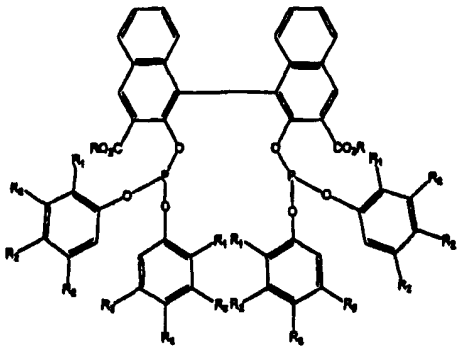
[57] 摘要

制备 5FVN 的方法，包含使 3PN 与 CO 和氢气在反应器中在催化剂存在下接触，所述催化剂包含用氢再活化的循环利用的催化剂。



1、一种制备 5-甲酰基戊腈的方法，包含以下步骤：在反应器中，使 3-戊烯腈与 CO 和氢在催化剂存在下进行接触，以生成包含 5-甲酰基戊腈、未反应的 3-戊烯腈和催化剂的产物流，所述催化剂包含铑和二配位亚磷酸盐配体；将至少部分所述产物流分离为低沸点馏分和高沸点馏分，前者包含 3-戊烯腈和大部分的 5-甲酰基戊腈，后者包含少部分的 5-甲酰基戊腈和催化剂；使至少一部分所述高沸点馏分与氢在 50℃-170℃的温度和 3.5-138bar 的压力下接触以生成经加氢处理的高沸点馏分；并将至少一部分所述经加氢处理的高沸点馏分导入反应器。

2、权利要求 1 的方法，其中的配体是下式化合物：



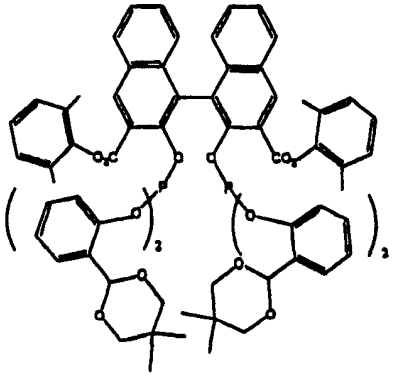
其中：

R 是 C_1-C_{12} 烷基或 C_6-C_{20} 芳基；

R^1 是 C_1-C_{12} 烷基、C_6-C_{20} 芳基、F、Cl、$-CO_2R$、$-CH(OR)_2$ 或 $-CH(OCH_2CRRCH_2O)$；和

R_2 是 H，C_1-C_{12} 烷基或 C_6-C_{20} 芳基。

3、权利要求 2 的方法，其中的配体是下式化合物：



采用再活化催化剂制备5-甲酰基戊腈的方法

发明背景

3-戊烯腈（3PN）加氢甲酰化为5-甲酰基戊腈（5FVN）是一条引人注目的尼龙中间体制备路线。如美国专利5,986,126所公开，5FVN的还原性胺化生成6-氨基己腈和/或六亚甲基二胺，它们分别是生产尼龙-6和尼龙-6，6的两种重要中间体。5FVN氧化为5-氧戊酸，然后氢化为6-氨基己酸，生成己内酰胺，其是制备尼龙-6的一种供选单体。

整套方案中的一个关键要素是通过3PN的加氢甲酰化生成5FVN的稳定的催化剂。这些反应涉及的典型催化剂包括金属如铑和有机配体如二配位亚磷酸盐。在反复利用中，由于据信是涉及中心金属或与中心金属配位的配体的不可逆反应，这些催化剂容易失活。在将3PN加氢甲酰化为5FVN的情况下，最具活性和选择性的催化剂包含二配位亚磷酸盐配体。

当以连续方式实施由3PN到5FVN的加氢甲酰化作用时，这涉及催化剂的重复利用，所述催化剂持续地丧失活性。

因此，本领域需要将无活性形式的催化剂进行再活化而制备5FVN的方法。

发明概述

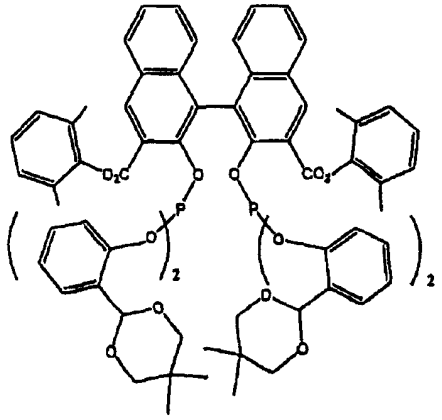
本发明满足了这一需求，其为5FVN的制备方法，包含以下步骤：在反应器中，使3PN与CO和氢在催化剂存在下进行接触，以生成包含5FVN、未反应的3PN和催化剂的产物流，所述催化剂包含铑和二配位亚磷酸盐配体，将至少部分所述产物流分离为低沸点馏分和高沸点馏分，前者包含3PN和大部分的5FVN，后者包含少部分的5FVN和催化剂，使至少一部分所述高沸点馏分与氢在50℃-170℃的温度和50psig-2000psig（3.5-138bar）的压力下接触以生成经加氢处理的高沸点馏分，并将至少一部分所述经加氢处理的高沸点馏分导入反应器。

附图简述

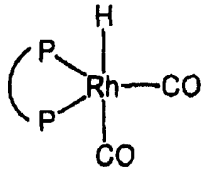
附图由两幅图组成。图1显示了描述实施本发明方法的装置的框图。图2是显示实施例2和3速率数据的图。

发明详述

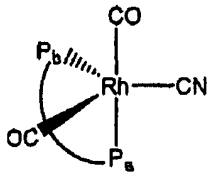
采用现场 NMR 光谱使对催化剂流的组成能够以时间的函数的形式进行监控。该技术的采用使配体（结构式 I）的浓度，静止期的催化剂（结构式 II）以及无活性形式的催化剂（结构式 III）的形成得以定量测量。无活性形式的催化剂对应于结构式 III 的氰化物络合物。无活性催化剂形成的一种可能理论是，催化剂的金属中心与 3PN 反应生成了巴豆基氢化氰化物络合物，其消耗了丁二烯和氢，从而生成了无活性形式的催化剂。



结构式I



结构式II (P-P = 结构式 I)



结构式 III (Pa-Pb = 结构式 I)

结构式 III 的 NMR 值如下所示：

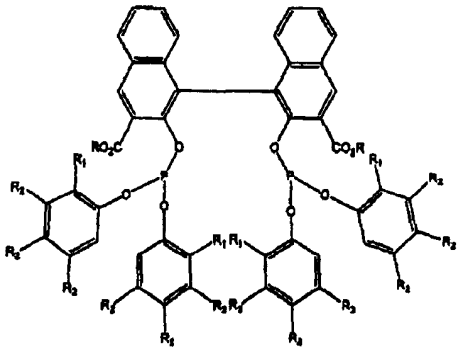
Rh: $\delta^{103}Rh$ = -580.7 ppm

P_a: $\delta^{31}P_a$ = 132.7 ppm ($J_{Rh,P}$ = 206 Hz; $J_{Pa,Pb}$ = 283 Hz; $J_{P,13C}$ = 27 Hz)

P_b: $\delta^{31}P_b$ = 131.1 ppm ($J_{Rh,P}$ = 211 Hz; $J_{Pa,Pb}$ = 283 Hz; $J_{P,13C}$ = 27 Hz)

^{13}CN: $\delta^{31}C$ = 112.7 ppm ($J_{Rh,C}$ = 61 Hz; $J_{P,13C}$ = 27 Hz)

现在参考附图，其显示了实施本发明方法的装置 10。质量流量计 12 将包含一氧化碳（CO）和氢（H_2）（优选比例为 1：1）的气体经管路 14 输送至包含搅拌器 18 的搅拌釜反应器 16。反应器 16 含有液体部分 20，其包含 5FVN、3PN、戊腈和催化剂，以及一些溶解的 CO 和氢。催化剂可以以 50-500ppm 的浓度存在。适用的催化剂是铑和二配位亚磷酸盐的络合物，如美国专利 5,986,126 所公开的那些。优选的配体是具有如下结构的那些：



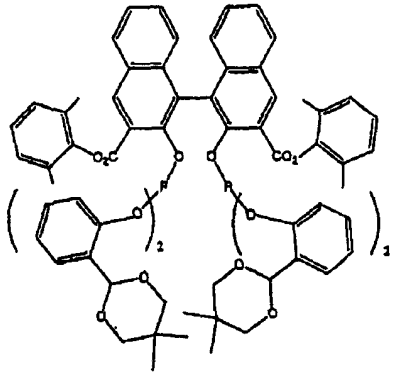
其中：

R 是 C_1-C_{12} 烷基或 C_6-C_{20} 芳基；

R^1 是 C_1-C_{12} 烷基、C_6-C_{20} 芳基、F、Cl、$-CO_2R$、$-CH(OR)_2$ 或 $-CH(OCH_2CRRCH_2O)$；和

R_2 是 H，C_1-C_{12} 烷基或 C_6-C_{20} 芳基。

最优选的配体具有如下所示的结构：



最优选的催化剂是金属铑与结构式 I 配体络合的催化剂。当采用含有结构式 I 配体的催化剂时，反应器的温度可以是约 85℃-105℃，优选 95℃。当采用含有结构式 I 配体的催化剂时，反应器中的压力可以是 35-95psig(2.5-6.6bar)，优选 65psig(4.5bar)。液体部分 20

之上是包含 CO 和氢的气体部分 22。从反应器 16 出来的移出管线 24 将反应器 16 的液体内容物输送到包含冷凝器 28 的气/液分离器 26。该气/液分离器在大气压下运行。冷凝器 28 接收包含 CO 和氢气的气体，导管 30 将部分该气体从系统中排放出去。分离器的尾管 32 将液体内容物 20（气体组分已基本除掉）输送至蒸发器进料泵 34，其接下来将物料经由进料管线 36 泵送至蒸发器 38。蒸发器 38 在约 3mmHg 的高真空和约 95℃下运行。在蒸发器 38 中，物料被蒸发分离形成低沸点馏分（包含 3PN 和大部分的 5FVN），将其通过管线 40 输送至冷凝器 42，其将大部分蒸汽转化为液体。真空泵 46 经由管线 44 从冷凝器 42 中抽走蒸汽。液体馏出物管线 48 从冷凝器 42 抽取冷凝的低沸点物料，即本方法所要的产物。高沸点馏分移出管线 50 从冷凝器 42 移走高沸点物料（包含少部分的 5FVN 和催化剂）。将一部分高沸点物料经管线 52 转移到催化剂再活化器 54，经管线 56 向其中输入氢气。可以在 50-170℃的温度和 50-2000psig(3.5-138bar)压力下运行再活化器 54。在再活化器 54 中形成的再活化的催化剂经管线 58 移出并与管线 50 的内容物在管线 60 中混合。管线 60 中的内容物与采用进料泵 62 经由管线 64 引入的 3PN 混合。将得到的混合物经管线 66 进料至催化剂再循环泵 68 中，返回到搅拌釜反应器 16 中。

实施例

实施例 1

通用方法

在反应器系统中将 3-戊烯腈加氢甲酰化为 5-甲酰基戊腈，所述反应器系统由带有垂直安装的搅拌器系统的 500ml 不锈钢高压釜，在双叶轮式搅拌器轴下的用来引入一氧化碳和氢气（摩尔比为 1/1）混合物的气体喷射器和用于放出过量气体和液体的液体汲取管组成。用带式电加热器加热高压釜，其内部温度用位于高压釜内侧的水冷蛇形管控制。向反应器输送的液体进料由新鲜的 3-戊烯腈（底料）和循环利用的 5-甲酰基戊腈、高沸点馏分和催化剂（铑和结构式 I 配体的络合物）的混合物组成，循环利用的物料来自短停留时间蒸发器（在后面描述）的底部。循环利用物料和新鲜底料的混合物经由汲取管进料到高压釜中，该汲取管通到较低的叶轮处以改善混合效果。经由一个开放到气液分离器容器中的阀门将离开反应器的一氧化碳和氢气以及液体产物

的物流由 95℃、3.3bar 闪蒸至室温和 1bar。气体物流通过冷却的冷凝管以从排放蒸汽流中除去腈。对分离器中液体的高度进行控制并经由正位移泵向滚膜蒸发器进料。该蒸发器在 95℃和 5mbar 下在少于 1 分钟的停留时间下运行。该蒸发器进料的低沸点物是包含戊烯腈、戊腈和甲酰基戊腈（产物）的混合物，其在冷却的冷凝器中冷凝并收集在馏出物容器中以进行分析。离开该蒸发器的高沸点物流主要由甲酰基戊腈和催化剂组成，收集在尾管收集器中，在此，将其与连续进料的新鲜的 3-戊烯腈在向加氢甲酰化反应器再循环之前进行混合。然后采用正位移循环泵将混合物泵送回反应器。配体加料泵连接在反应器进料管线上，这样可以连续地加入配体和甲苯的溶液以补充在上述操作中减少的配体。该系统使 3-戊烯腈得以连续进料并使甲酰基戊腈从溶解的催化剂的单次加料得以连续制备。

通过向反应器、气液分离器和尾管收集器进料约 1 升组成如下的催化剂前体溶液来实施加氢甲酰化反应：250-500ppm 由二羰基四乙酰丙酮络铑制备的铑、约 1.0 重量%结构式 I 配体（约 1.4 当量配体/摩尔铑），其余为反式 3-戊烯腈（和少量其它异构体）。在加入溶液前用空气彻底吹洗整个系统。随着经控制的一氧化碳和氢气（1/1 摩尔比）流进料到高压釜中保持 65psig(4.5bar)，在再循环环路中起动液体流。校准液体流量以在高压釜中提供约 2 小时的排空时间（space time）。迅速将高压釜加热至 95℃并在该温度下进行其余操作。将物料在环路中循环 6 小时以实现进料的 3-戊烯腈向甲酰基戊腈的转化率大于 80%。这些高转化水平一实现，就用 125℃的热油浴将蒸发器加热至 95℃，并将蒸发器中的压力降低至 4.5mbar。将新鲜的 3-戊烯腈进料到离开蒸发器的循环管线中以维持系统装载量并保持催化剂浓度相对恒定。还以不同量向该物流中进料配体和甲苯的混合物以保持反应器中配体对铑过量。定期取出样品进行 NMR 分析以检测配体过量的水平和活性及无活性催化剂的浓度。在 500psi(34.5bar)的 CO/H_2（1/1 摩尔比）存在下，在高压管中进行所述分析，如 Chemical Reviews 1991，91（7），1339-1351 所描述。

上述操作进行连续操作的 200 小时，在整个时段内保持稳定生产。在此期间连续加入甲苯中的配体和 3-戊烯腈，收集作为蒸发器的顶部馏出物的甲酰戊腈和戊烯腈的混合物。在操作的终点将蒸发器的

尾管（在配体添加前，但在3-戊烯腈（“反应器进料溶液”）加入后）向经氮气吹洗的容器排空以进行贮存。将反应器和气-液分离器内容物排放到一个独立的容器（“反应器内容物”）。这些溶液的NMR分析表明在反应器进料溶液中没有活性催化剂，而反应器内容物显示出在溶液中存在无活性和活性催化剂的混合物。下表1显示了作为时间函数的活性和无活性形式催化剂的浓度，作为时间的函数的3PN的转化率和5FVN的选择性，最后是作为时间函数的一级速率常数K。

表1

实施例1的催化剂性能

小时	活性催化剂* 结构式II	无活性催化剂* 结构式III	配体* 结构II	3PN 转化率	5FVN 选择性	k (1/min)
11	0.0017	0.0006	0.0000	68.74	62.32	0.018
23	0.0015	0.0009	0.0000	64.48	82.60	0.015
47	0.0013	0.0014	0.0000	62.99	85.46	0.014
69	0.0011	0.0016	0.0002	58.47	83.74	0.012
95	0.0013	0.0014	0.0008	59.15	83.25	0.012
112	0.0016	0.0013	0.0012	61.53	83.16	0.013
136	0.0016	0.0018	0.0017	63.45	83.82	0.014
160	0.0016	0.0017	0.0019	59.99	82.50	0.012
184	0.0016	0.0018	0.0020	56.15	83.23	0.012
208	0.0008	0.0018	0.0018	55.78	81.88	0.011

*毫摩尔/克样品

实施例2

再活化之前的活性

将68.63克实施例1中含有47.8%3-戊烯腈的“反应器内容物”与1.41克邻-二氯苯（“ODCB”，GC的内标物）混合并装入100ml的高压釜中。用68psig(4.7bar)的CO/H_2（1/1摩尔比）对高压釜加压，在CO/H_2以40cc/min的速率进料时加热至95℃。经X射线荧光（XRF）测定铑浓度为406ppm。按时间的函数方式从高压釜中取样以测定3-戊烯腈浓度。

实施例3

再活化后的活性

将68.71克实施例1中的含有47.8%3-戊烯腈的“反应器内容物”与1.49克邻二氯苯（GC内标物）混合并装入100ml高压釜中。经XRF测定的铑浓度为410ppm。用300psig(20.7bar)的H_2对高压釜加压并

加热至95℃。每30分钟缓慢排掉氢气并用时1小时来补充新鲜氢气。将高压釜内容物转移至无氧条件下的蒸馏装置中，并将戊腈蒸馏掉。将含有催化剂（17.22克）的母液与34.89克3-戊烯腈和1克邻二氯苯在氮气下混合并装回高压釜中。用66psig(4.6bar)的CO/H_2（1/1摩尔比）对高压釜加压，在CO/H_2以40cc/min的速率进料时加热至95℃。经XRF测定的铑浓度为330ppm。按时间的函数方式从高压釜取样以测定3-戊烯腈的浓度。下表2显示了实施例2和3中作为时间的函数的3PN浓度。

表2

实施例2和3的催化剂性能

时间[分]	实施例2中[3PN]*	实施例3中[3PN]*
0	15.69	26
15	14.62	19.993
30	12.39	15.43
45	11.39	12.81
60	9.7	11.09

*毫摩尔3PN/克ODCB

图2显示了实施例2和3的一级速率数据。标有“A”的线描绘了涉及实施例2的速率数据并显示出$0.0076min^{-1}$的速率常数和0.9796的R^2值。标有“B”的线描绘了涉及实施例3的速率数据并显示出$0.0152min^{-1}$的速率常数和0.9793的R^2值。

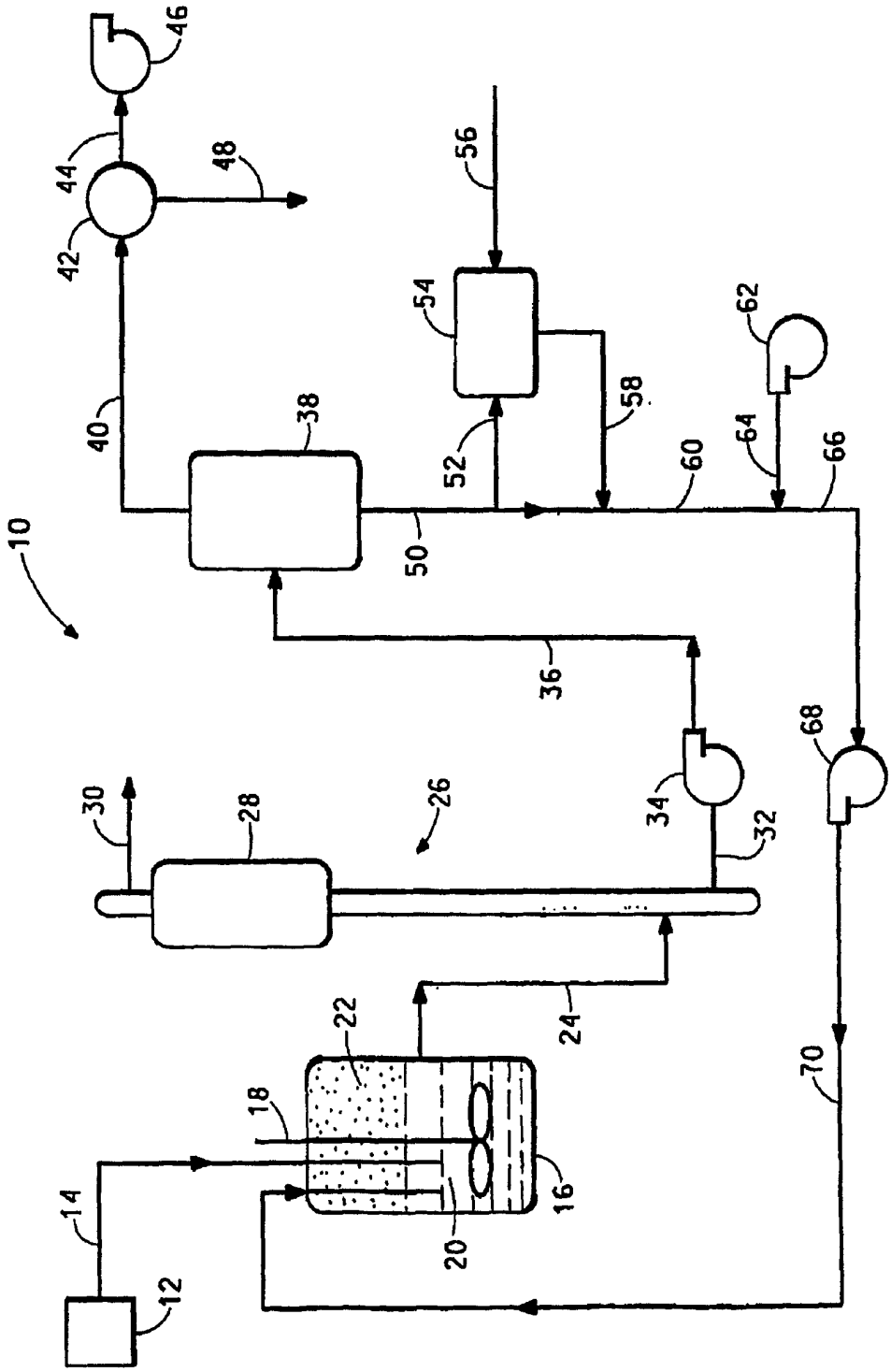

10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
44
46
48
50
52
54
56
58
60
62
64
66
68
70

图 1

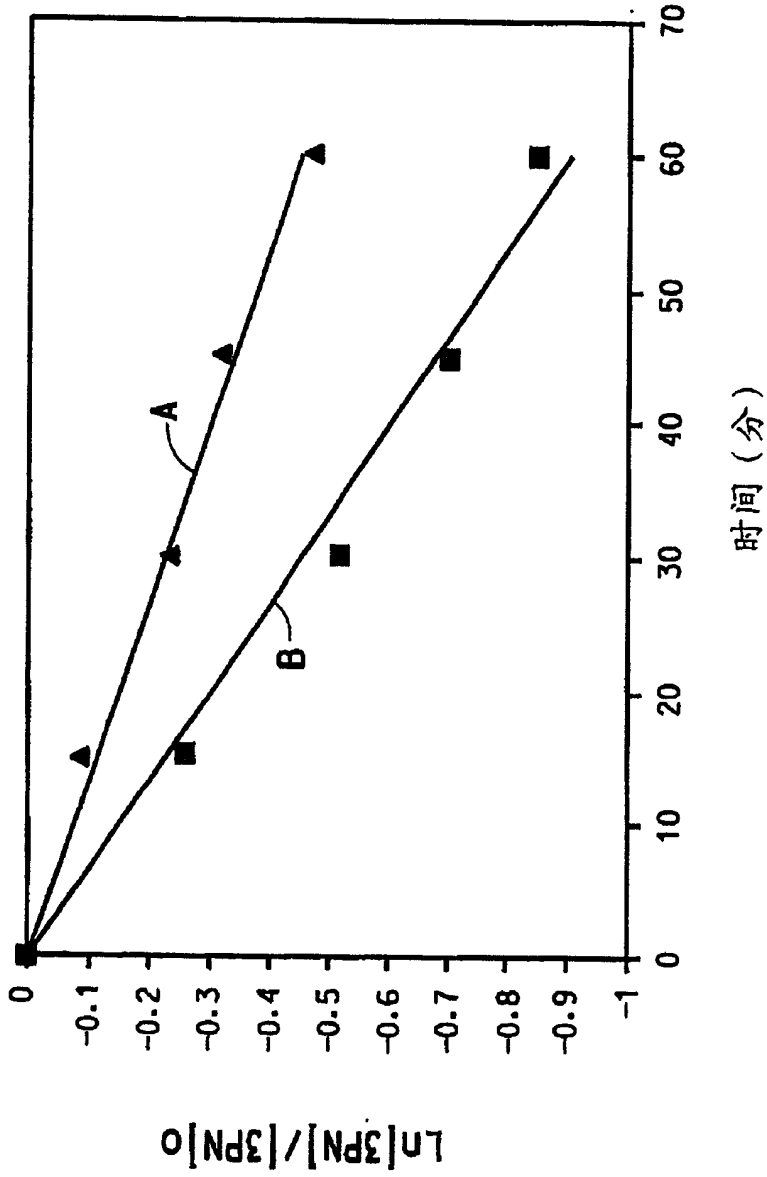


图 2