



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101142179 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 200680008722. 5

C07D 223/10 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 03. 15

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

全文 .

11/083, 728 2005. 03. 18 US

US 2357484 A, 1944. 09. 05, 实施例 1, 2, 4.

US 6677448 B1, 2004. 01. 13, 实施例 1, 2.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

全文 .

2007. 09. 18

US 4625023 A, 1986. 11. 25, 实施例 1-6.

(86) PCT 申请的申请数据

全文 .

PCT/US2006/009232 2006. 03. 15

审查员 周胡斌

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/101871 EN 2006. 09. 28

(73) 专利权人 因温斯特技术公司

地址 瑞士苏黎世

(72) 发明人 苏拉夫·K·森古普塔

约翰·J·奥斯特麦尔

格雷戈里·S·柯比

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 陈平

(51) Int. Cl.

C07D 201/08 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

用于制备己内酰胺的方法

(57) 摘要

在多个连续安置的绝热固定床反应区中, 通过氨基腈, 特别是 6-氨基己腈在气相中的水解环化制备内酰胺, 特别是 ϵ -己内酰胺, 其中在各个连续的反应区之间移除放热反应的热量的至少一部分。以这种方式进行反应对于反应器本身需要更低的成本。还发现可以将从这种反应体系排出的产物直接供给到蒸馏单元中, 而无需额外的冷却或贮存。

1. 一种通过 6-氨基己腈在气相中的水解环化制备 ϵ -己内酰胺的方法,所述方法包括:

(a) 使 6-氨基己腈蒸气和水蒸汽的过热混合物与催化剂在多个绝热反应区中接触,所述多个绝热反应区被连续安置且容纳有所述催化剂,以第一反应区为起点并且以最终反应区为终点,其中将所述过热的蒸气混合物供给到第一反应区中,并且从所述最终反应区中移除包含 ϵ -己内酰胺的最终反应产物,并且将中间反应产物从所述最终反应区之前的各个反应区中移除,冷却,然后供给到下一个反应区中;和

(b) 通过蒸馏从所述最终反应产物中分离出 ϵ -己内酰胺。

2. 权利要求 1 所述的方法,其中在进料混合物中的 6-氨基己腈含有 0 至 1000ppm 的四氢吡啶因和 0 至 1 重量%的 6-氨基己腈的二聚物。

3. 权利要求 1 所述的方法,其中在进料混合物中的水与 6-氨基己腈的摩尔比在 1 : 1 至 10 : 1 的范围内。

4. 权利要求 1 所述的方法,其中所述中间反应产物中的至少一种的冷却是热交换。

5. 权利要求 1 所述的方法,其中所述中间反应产物中的至少一种的冷却是将冷激液加入到所述中间反应产物的至少一种中,其中所述冷激液选自水、甲醇、乙醇、氨、6-氨基己腈、 ϵ -己内酰胺、己二胺和这些化合物的两种或更多种的混合物。

6. 权利要求 1 所述的方法,包括第一绝热反应区、最终绝热反应区和至少 3 个连续绝热反应区。

7. 权利要求 6 所述的方法,包括至少 8 个连续绝热反应区。

8. 权利要求 1 所述的方法,其中通过包括下列步骤的方法制备 6-氨基己腈蒸气和水蒸汽的进料混合物:

(a) 将 6-氨基己腈与水混合;

(b) 使 6-氨基己腈和水的混合物汽化;和

(c) 将汽化的 6-氨基己腈和水加热至在 220℃至 300℃的范围内的温度。

9. 权利要求 1 所述的方法,所述方法还包括:

(a) 当将在所述进料混合物中少于 95%的 6-氨基己腈转化为所述最终反应产物中的 ϵ -己内酰胺时,使 6-氨基己腈和水的进料混合物停止穿过第一绝热反应区、连续绝热反应区和所述最终绝热反应区的流动;

(b) 使第一绝热反应区、所述连续绝热反应区和所述最终绝热反应区中的所述催化剂与水蒸汽接触;然后

(c) 使第一绝热反应区、所述连续绝热反应区和所述最终绝热反应区中的所述催化剂接触空气和水蒸汽的混合物。

10. 权利要求 9 所述的方法,其中在步骤 (b) 中,使所述催化剂与水蒸汽接触 1 至 10 小时。

11. 权利要求 10 所述的方法,其中在步骤 (b) 中,使所述催化剂与水蒸汽接触 2 至 5 小时。

12. 权利要求 9 所述的方法,其中在步骤 (b) 中,所述水蒸汽处于 270℃的温度。

13. 权利要求 9 所述的方法,其中在步骤 (c) 中,在第一绝热反应区、所述连续绝热反应区和所述最终绝热反应区中的任何一个中的最高温度不超过 750℃。

14. 权利要求 13 所述的方法, 其中在步骤 (c) 中, 在第一绝热反应区、所述连续绝热反应区和所述最终绝热反应区中的任何一个中的最高温度在 550℃至 700℃的范围内。

15. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述催化剂是固体酸催化剂。

16. 权利要求 15 所述的方法, 其中所述固体酸催化剂选自布朗斯台德酸和路易斯酸。

17. 权利要求 16 所述的方法, 其中所述固体酸催化剂选自二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、沸石、蒙脱土、硫酸-二氧化硅、硫酸化氧化锆、氟化氧化铝、水合硫酸盐、三氟甲磺酸钨和在二氧化硅上的氯化铝。

18. 权利要求 17 所述的方法, 其中所述固体酸催化剂是 γ -氧化铝。

19. 权利要求 1 所述的方法, 所述方法包括将在进料混合物中大于 90% 的 6-氨基己腈转化为 ϵ -己内酰胺。

用于制备己内酰胺的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及由氨基腈制备内酰胺的领域,并且特别是涉及通过 6-氨基己腈的气相水解环化制备 ϵ -己内酰胺。

[0002] 发明背景

[0003] ϵ -己内酰胺是用于制备尼龙-6 的前体。在 1899 年,第一次通过加热 6-氨基己酸制备出尼龙-6。在 1938 年,Paul Schlack 在 I.G.Farbenindustrie 发现了由 ϵ -己内酰胺 (CL) 的商业上可行的合成。现在,全世界约 95% 的 ϵ -己内酰胺由环己酮肟通过贝克曼重排而制备。环己酮的原料可以是环己烷、苯酚或苯。通过一系列还原和 / 或氧化,生成环己酮。然后使后者与羟胺盐,通常为硫酸盐反应,以生成肟和硫酸铵。肟在浓硫酸中重排,并且得到的内酰胺硫酸盐用氨中和,以生成 ϵ -己内酰胺和另外的硫酸铵。随后,通过多个分离和纯化步骤获得纯的 ϵ -己内酰胺。当前的方法是极其资本密集的,并且产生大量废物。

[0004] 己内酰胺在经济上有吸引力的制备方法使用 6-氨基己腈作为前体。美国专利 2,301,964 (E. I. Du Pont de Nemours & Company) 公开了由氨基腈和水制备内酰胺的液相法。当氨基腈在稀的 (weak) 水溶液中反应时,水解和同时发生的内酰胺的形成迅速进行。使用约 200°C 至约 375°C 的温度。将氨基腈和水在这种反应温度保持不长于 1 小时。优选使用硫化氢催化该反应。

[0005] 美国专利 2,357,484 (E. I. Du Pont de Nemours & Company) 公开了用于制备 N-取代的酰胺的气相催化方法,该方法包括在典型为 150°C 至 500°C 的温度,使水和含有至少一个氨基腈部分的脂族氨基腈的汽化混合物在脱水型催化剂上通过,历时不长于 1 分钟。当使用其中氨基和腈基被处于连接关系的至少两个碳原子隔开的开链脂族氨基腈时,获得产物是内酰胺。

[0006] 美国专利 6,353,101 (BASF) 公开了使用金属氧化物催化剂,在气相中将氨基腈,特别是 6-氨基己腈水解环化成内酰胺,特别是 ϵ -己内酰胺。公开了在加入反应物或惰性气体的情况下使用单级床 (single bed) 或分为几个塔盘的单级床。另外,提出使用一个或多个反应室,如多管式反应器。

[0007] 美国专利 6,069,246 (Rhodia) 公开了由 6-氨基己腈和水通过气相水解环化制备己内酰胺,随后通过蒸馏纯化己内酰胺的方法。为了防止在该方法的蒸馏步骤中形成低聚物,将 6-氨基己腈和水反应的产物冷却至低于约 150°C 的温度,并且如果必要,则在将它蒸馏之前保持贮存。冷却和贮存均增加该方法的投资和操作成本。

[0008] 因此,需要有一种由 6-氨基己腈制备己内酰胺的方法,其中在蒸馏之前不需要冷却或贮存。本发明提供这种方法。

[0009] 发明概述

[0010] 根据本发明,在多个连续的绝热固定床反应区中,通过氨基腈,特别是 6-氨基己腈在气相中的水解环化制备内酰胺,特别是 ϵ -己内酰胺,其中在各个连续的反应区之间移除该放热反应的热量的至少一部分。以这种方式进行反应对于反应器需要更低的成本。

还发现可以将这种反应体系中排出的产物直接供给到蒸馏单元中,而无需额外的冷却或贮存。因此,本发明是通过 6-氨基己腈在气相中的水解环化制备 ϵ -己内酰胺的方法,所述方法包括使 6-氨基己腈蒸气和水蒸汽的过热混合物与催化剂在多个连续的绝热反应区中接触,其中将过热的蒸气混合物供给到第一反应区中,并且从最终反应区中移除包含己内酰胺的最终反应产物,其中还将中间反应产物从最终反应区之前的各个反应区中移除,冷却,然后供给到下一个反应区中;和通过蒸馏从最终反应产物中分离出己内酰胺。

[0011] 本发明的一个方面提供一种通过 6-氨基己腈 (ACN) 在气相中的水解环化制备 ϵ -己内酰胺 (CPL) 的方法,所述方法包括:(a) 使 6-氨基己腈蒸气和水蒸汽的过热混合物与催化剂在多个绝热反应区中接触,所述多个绝热反应区被连续安置且容纳有所述催化剂,以第一反应区为起点并且以最终反应区为终点,其中将所述过热的蒸气混合物供给到第一反应区中,并且从所述最终反应区中移除包含 CPL 的最终反应产物,并且将中间反应产物从所述最终反应区之前的各个反应区中移除,冷却,然后供给到下一个反应区中;和 (b) 通过蒸馏从所述最终反应产物中分离出 CPL。

[0012] 在本发明的一个优选实施方案中,所述方法还包括:(a) 当将在所述进料混合物中少于约 95% 的 6-氨基己腈转化为所述最终反应产物中的 CPL 时,使 6-氨基己腈和水的进料混合物停止穿过第一绝热反应区、连续绝热反应区和所述最终绝热反应区的流动;(b) 使第一绝热反应区、所述连续绝热反应区和所述最终绝热反应区中的所述催化剂与水蒸汽接触;然后 (c) 使第一绝热反应区、所述连续绝热反应区和所述最终绝热反应区中的所述

[0013] 催化剂接触空气和水蒸汽的混合物。

[0014] 发明详述

[0015] 本发明涉及通过脂族氨基腈与水在固体酸催化剂的存在下的反应制备内酰胺并且将其分离,所述脂族氨基腈具有通式 (I):

[0016] $N \equiv C-R-NH_2$ (I)

[0017] 其中 R 是含 3 至 12 个碳原子的亚烷基。式 (I) 的优选化合物是制备 ϵ -己内酰胺 (CPL) 的 6-氨基己腈 (ACN),所述 ϵ -己内酰胺的聚合导致尼龙-6 的合成。

[0018] 在作为本发明的一个实施方案的体系中,将 6-氨基己腈 (ACN) 流和水流引入到混合器中。优选将 ACN 与水的摩尔比保持在约 1:10 的范围内。ACN 流可以含有约 0 至 1000ppm 的四氢吡啶 (THA) 以及约 0 至 1 重量%的 ACN 的二聚物。ACN 流和水流应该含有小于约 0.1 重量%的溶解氧,这可以通过在供给到混合器中之前使用氮气覆盖 ACN 和水得到实现。混合器直接混合 ACN 流和水流。可以使用静态混合器,如 Kenix[®] 混合器。通过混合器制备 ACN 和水的混合物,然后将其引入到汽化器中。供应热量使 ACN/水混合物汽化以制备 ACN 和水蒸汽的蒸气混合物。可以使用电加热、工艺到工艺传热 (process to process heat transfer)、水蒸汽或热油系统,使用适合的传热流体,如由 Dow Chemical Company 以商标“Dowtherm-A”出售的材料,供应热量。将 ACN/水蒸汽的蒸气混合物引入到过热器中,在此将 ACN/水蒸汽的蒸气混合物进一步加热至在约 220℃ 至约 300℃ 的范围内的温度,以制备过热的 ACN/水蒸汽的蒸气混合物。可以使用电加热、工艺到工艺传热、水蒸汽或热油系统,使用适合的传热流体,如由 Dow Chemical Company 以商标“Dowtherm-A”出售的材料,将热量供应到过热器中。

[0019] 然后,将过热的 ACN/水蒸汽的蒸气引入到多个连续绝热反应区的第一个中。每一

个反应区容纳有催化剂。只是为了说明而不是限制,系统可以包含五 (5) 个连续绝热反应区,具体而言,第一反应区、第二反应区、第三反应区、第四反应区和最终反应区。根据本发明,可以使用少至两 (2) 个或多达十 (10) 个或更多的反应区。反应区可以具有相同的尺寸或不同的尺寸,即在不同的反应区中,催化剂的量可以相同或不同。在优选的方案中,在每一个反应区中的催化剂的量在整个连续的反应区中增加,其中发现在第一反应区中催化剂的量最少,并且发现最终反应区中催化剂的量最多。反应区可以具有任何直径。反应区应该绝热良好以将热损失减到最低。反应区可以配备有温度传感器,例如热电偶,以测量在反应区内部的不同位置的温度。催化剂优选为固体酸催化剂。

[0020] 将固体酸定义为那些在它们的表面上具有质子或配位不饱和的阳离子中心的材料 (James H. Clark 的 *Catalysis of Organic Reactions by Supported Inorganic Reagents*, VCH Publishers, Inc., N. Y., 1994)。基于上述定义,将固体酸催化剂概括地分为两类,即布朗斯台德酸和路易斯酸。前者趋向于给予质子,而后者表明趋向于接受电子对 (Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., 和 Hattori, H. 的 *New Solid Acids and Bases-Their Catalytic Properties*, Elsevier, 1989)。适合的固体布朗斯台德酸的实例是:

- [0021] 1. 简单的氧化物 (例如,二氧化硅、氧化铝、二氧化钛等);
- [0022] 2. 混合的氧化物 (例如,二氧化硅-氧化铝、沸石等);
- [0023] 3. 天然和合成的粘土矿物 (例如,蒙脱土等);
- [0024] 4. 载体上的酸 (例如,硫酸-二氧化硅、硫酸化氧化铝、氟化氧化铝等);和
- [0025] 5. 含有活性水分子的固体 (例如,水合硫酸盐等)。

[0026] 三氟甲磺酸铈和在二氧化硅上的氯化铝是适合的固体路易斯酸催化剂的实例。

[0027] 在本发明的其中固体酸催化剂使用的实施方案中,水解环化反应可以在催化剂的表面上发生。除需要的水解环化反应以外,主要是表面催化的反应还可能导致非选择性的分子间反应。分子间反应典型地导致低聚物副产物。然而,在微孔性固体酸催化剂 (例如沸石) 的情况下,由于孔的形状和尺寸以及反应物或中间体部分吸收于固体酸催化剂的孔内部的性质,相对于分子间反应,有利于环化反应。固体酸催化剂的孔优选是大小适合的,使得它们允许反应物的扩散,并且产物部分还限制作为分子间反应的结果的更大分子形成。在微孔固体酸催化剂中,可以通过使固体酸催化剂的外表面钝化进一步抑制分子间反应。

[0028] 适用于本发明的优选固体酸催化剂选自如在美国专利 6, 262, 259 ; 4, 625, 023 ; 和 6, 353, 101 中公开的, γ -氧化铝、二氧化硅和二氧化钛。 γ -氧化铝是优选的固体酸催化剂。催化剂可以处于珠粒、粒料或压出物的形式。典型地,尽管不意在以任何方式限制,但是每一个系统只使用遍及该系统的一种催化剂。

[0029] 过热的 ACN/ 水蒸汽的蒸气进入第一反应区。通过与其中的催化剂接触,至少一部分 ACN 经过生成 ϵ -己内酰胺的水解环化反应。在第一反应区中生成了包含未反应的 ACN、未反应的水和 CPL 的第一反应产物。水解环化反应是放热的,因此作为反应的结果,第一反应区的内容物的温度升高。因此,第一反应产物的温度高于进入第一反应区的过热 ACN/ 水蒸汽的蒸气的温度。温度的上升取决于反应热,第一反应区中的催化剂的量,进入第一反应区的过热 ACN/ 水蒸汽的蒸气的温度、流量和 ACN 与水的摩尔比。

[0030] 然后,将第一反应产物引入到第一冷却装置中,在此从第一反应产物中移除热量以产生冷却的第一反应产物。第一反应装置可以是热交换器。

[0031] 然后,将冷却的第一反应产物引入到第二反应区中。在第二反应区中,通过与其中的催化剂接触,在冷却的第一反应产物中的至少一部分 ACN 经过水解环化,以生成 CPL 和反应热。生成了包含未反应的 ACN、未反应的水、CPL 和氨的第二反应产物。第二反应产物的温度高于进入第二反应区的冷却的第一反应产物的温度。然后,将第二反应产物引入到第二冷却装置中,在此从第二反应产物中移除热量,以产生冷却的第二反应产物。

[0032] 然后,将冷却的第二反应产物引入到第三反应区中。在这种第三反应区中,通过与其中的催化剂接触,在冷却的第二反应产物中的至少一部分 ACN 经过水解环化以生成 CPL 和反应热。生成了包含未反应的 ACN、未反应的水、氨和 CPL 的第三反应产物,并且将其从第三反应区中抽出。第三反应产物的温度高于进入第三反应区的冷却的第二反应产物的温度。将第三反应产物引入到第三冷却装置中,在此从第三反应产物中移除热量以产生冷却的第三反应产物。

[0033] 将冷却的第三反应产物引入到第四反应区中。在这种第四反应区中,通过与其中的催化剂接触,在冷却的第三反应产物中的至少一部分 ACN 经过水解环化以生成 CPL 和反应热。生成了包含未反应的 ACN、未反应的水、氨和 CPL 的第四反应产物,并且将其从第四反应区中抽出。第四反应产物的温度高于进入第四反应区的冷却的第三反应产物的温度。将第四反应产物引入到第四冷却装置中,在此从第四反应产物中移除热量以产生冷却的第四反应产物。

[0034] 将冷却的第四反应产物引入到最终反应区中。在这种最终反应区中,通过与其中的催化剂接触,在冷却的第四反应产物中的至少一部分 ACN 经过水解环化以生成 CPL 和反应热。生成了包含未反应的 ACN、未反应的水、氨和 CPL 的最终反应产物,并且将其从最终反应区中抽出。

[0035] 五个反应区和四个级间冷却装置以下列方式运行:最终反应产物的温度在约 225℃ 至约 350℃,优选约 250℃ 至约 325℃ 的范围内。本领域技术人员可以确定通过每一个级间冷却装置进行到什么程度的冷却以满足这些温度范围。反应通常在绝对约 0.01 至约 10 巴(约 1 至约 1000kPa),优选在绝对约 1 至约 3 巴(约 100 至约 300kPa)之间的压力下进行。反应可以在惰性气体,例如氩气或氮气的存在下进行,在此情况下,惰性气体可以以基于氨基脲高达 100 倍的过量形式存在。

[0036] 五个反应区和四个级间冷却装置可以是单独的容器或可以将具有级间冷却的任何两个或更多个连续的反应区整合成一个大容器。

[0037] 然后,将最终反应产物引入到蒸馏塔中。将包含氨、水和低沸点化合物的馏分与包含 CPL、ACN、水和高沸点化合物的塔尾馏分分离。蒸馏塔典型地容纳有结构化填料。蒸馏塔以下列方式运行:优选在约 97℃ 的温度移除馏分,并且优选在大于约 100℃ 的温度保留塔尾馏分。蒸馏塔优选在大气压附近并且以约 0.1 至 1.0,优选约 0.45 至 0.75 的回流比运行。通常将从最终反应区排出蒸气进料基本上引入到蒸馏塔中部。

[0038] ACN 的重时空速(WHSV)典型地在约 0.1 至约 5gACN/g 催化剂·小时的范围内,优选在约 0.5 至约 2.0gACN/g 催化剂·小时的范围内。基于 ACN 的转化率在约 70 至 99.9% 的范围内,优选高于 90%。CPL 形成的选择性通常高于 85%,优选高于 90%,特别优选高于 95%。对于催化剂寿命为每 g 制备大于 750gCPL 的催化剂,可以达到这些转化率和选择性值。

[0039] 在本发明的第二实施方案的体系中,将 ACN 流和水流引入到混合器中。优选将水与 ACN 的摩尔比保持在约 1 : 1 至 10 : 1 的范围内。ACN 流可以含有约 0 至约 1000ppm 的四氢吡庚因 (THA) 以及约 0 至约 1 重量%的 ACN 的二聚物。ACN 流和水流应该含有小于约 0.1 重量%的溶解氧,这可以通过在供给到混合器中之前使用氮气覆盖 ACN 和水得到实现。混合器直接混合 ACN 流和水流。可以使用静态混合器,如 Kenix[®] 混合器。将通过混合器制备的 ACN 和水的液体混合物引入到汽化器中。供应热量使 ACN/ 水混合物汽化以制备 ACN 和水蒸汽的蒸气混合物。可以使用电加热、工艺到工艺传热、水蒸汽或热油系统,使用适合的传热流体,如由 Dow Chemical Company 以商标“Dowtherm-A”出售的材料,供应热量。将 ACN/ 水蒸汽的蒸气混合物引入到过热器中,在此将 ACN/ 水蒸汽的蒸气混合物进一步加热至在约 220℃至约 300℃的范围内的温度以制备 ACN 和水蒸汽的蒸气的过热混合物。可以使用电加热、工艺到工艺传热、高压水蒸汽或热油系统使用适合的传热流体,如由 Dow Chemical Company 以商标“Dowtherm-A”出售的材料,将热量供应给过热器。

[0040] 然后,将过热的 ACN/ 水蒸汽的蒸气引入到多个连续的绝热反应区的第一个中。每一个反应区容纳有催化剂。只是为了说明而不是限制,系统可以包含五 (5) 个连续绝热反应区,具体而言,第一反应区、第二反应区、第三反应区、第四反应区和最终反应区。根据本发明,可以使用少至两 (2) 个或多达十 (10) 个或更多个反应区。反应区可以具有相同的尺寸或不同的尺寸,即在不同的反应区中催化剂的量可以相同或不同。在优选的方案中,在每一个反应区中的催化剂的量在整个连续的反应区中增加,其中发现在第一反应区中催化剂的量最少并且发现最终反应区中催化剂的量最多。反应区的直径不是关键的。反应区应该绝热良好以将热损失减到最低。反应区可以配备有温度传感器,例如热电偶以测量在反应区内部的不同位置的温度。催化剂优选为如之前所述的固体酸催化剂。

[0041] 过热的 ACN/ 水蒸汽的蒸气进入第一反应区。通过与其中的催化剂接触,至少一部分 ACN 经过生成 ϵ -己内酰胺的水解环化反应。在第一反应区中生成了包含未反应的 ACN、未反应的水和 CPL 的第一反应产物。水解环化反应是放热的,因此作为反应的结果,第一反应区的内容物的温度升高。因此,第一反应产物的温度高于进入第一反应区的过热 ACN/ 水蒸汽的蒸气的温度。温度的上升取决于反应热,第一反应区中的催化剂的量,进入第一反应区的过热 ACN/ 水蒸汽的蒸气的温度、流量和 ACN 与水的摩尔比。

[0042] 将第一反应产物引入到第一冷却装置中,在此将冷激液 (cold shot liquid) 加入到第一反应产物中以产生冷却的第一反应产物。第一冷却装置可以是单独的混合容器或第一反应区的组成部分。冷激液可以选自水、甲醇、乙醇、6-氨基己腈、 ϵ -己内酰胺、氨、己二胺和这些化合物的两种或更多种的混合物。优选的冷激液是水。由冷激液的汽化所需的潜热实现通过从第一反应产物中移除显热的冷却。因为冷却反应产物所需的比焓的变化是使冷激液汽化所需的比焓的变化的一小部分,所以所需的冷激液的量比第一反应产物的量小。

[0043] 然后将冷却的第一反应产物引入到第二反应区中。在这种第二反应区中,通过与其中的催化剂接触,在冷却的第一反应产物中的至少一部分 ACN 经过水解环化以生成 CPL 和反应热。生成了包含未反应的 ACN、未反应的水、氨和 CPL 的第二反应产物。第二反应产物的温度高于进入第二反应区的冷却的第一反应产物的温度。将第二反应产物引入到第二冷却装置中,在此将如上所述的冷激液加入到第二反应产物中以产生冷却的第二反应产

物。

[0044] 将冷却的第二反应产物引入到第三反应区中。在这种第三反应区中,通过与其中的催化剂接触,在冷却的第二反应产物中的至少一部分 ACN 经过水解环化以生成 CPL 和反应热。生成了包含未反应的 ACN、未反应的水、氨和 CPL 的第三反应产物。第三反应产物的温度高于进入第三反应区的冷却的第二反应产物的温度。将第三反应产物引入到第三冷却装置中,在此将如上所述的冷激液加入到第三反应产物中以产生冷却的第三反应产物。

[0045] 将冷却的第三反应产物引入到第四反应区中。在这种第四反应区中,通过与其中的催化剂接触,在冷却的第三反应产物中的至少一部分 ACN 经过水解环化以生成 CPL 和反应热。生成了包含未反应的 ACN、未反应的水、氨和 CPL 的第四反应产物。第四反应产物的温度高于进入第四反应区的冷却的第三反应产物的温度。将第四反应产物引入到第四冷却装置中,在此将如上所述的冷激液加入到第四反应产物中以产生冷却的第四反应产物。

[0046] 如在第一冷却装置中,第二、第三和第四冷却装置可以分别是单独的混合容器或第二、第三和第四反应区的组成部分。

[0047] 将冷却的第四反应产物引入到最终反应区中。在这种最终反应区中,通过与其中的催化剂接触,在冷却的第四反应产物中的至少一部分 ACN 经过水解环化以生成 CPL 和反应热。生成了包含未反应的 ACN、未反应的水、氨和 CPL 的最终反应产物。

[0048] 最终反应区和第一、第二、第三和第四级间冷却装置以下列方式运行:最终反应产物的温度在约 225℃ 至约 350℃,优选约 250℃ 至约 325℃ 的范围内。本领域技术人员可以确定通过每一个级间冷却装置进行到什么程度的冷却以满足这些温度范围。反应通常在绝对约 0.01 至约 10 巴(约 1 至约 1000kPa),优选在绝对 1 至 3 巴(100 至 300kPa)之间的压力下进行。反应可以在惰性气体,例如氩气或氮气的存在下进行,在此情况下惰性气体可以以基于氨基腈高达 100 倍的过量形式存在。

[0049] 然后,将最终反应产物引入到蒸馏塔中。将包含氨和水的馏分与包含 CPL、ACN 和水的塔尾馏分分离。蒸馏塔典型地容纳有结构化填料。蒸馏塔以下列方式运行:优选在约 97℃ 的温度移除馏分,并且优选在大于约 100℃ 的温度保留塔尾馏分。蒸馏塔优选在大气压附近并且以约 0.1 至 1.0,优选约 0.45 至 0.75 的回流比运行。通常将从最终反应区排出蒸气进料基本上引入到蒸馏塔中部。

[0050] ACN 的重时空速(WHSV)典型地在约 0.1 至 5gACN/g 催化剂·小时的范围内,优选在 0.5 至 2.0gACN/g 催化剂·小时的范围内。基于 ACN 的转化率在约 70 至 99.9% 的范围内,优选高于 90%。CPL 形成的选择性通常高于 85%,优选高于 90%,特别是优选高于 95%。对于催化剂寿命为每 g 制备大于 750gCPL 的催化剂,可以达到这些转化率和选择性值。

[0051] 在本发明的另一个实施方案中,可以使用热交换器和冷激液的组合,以在连续的反应区之间冷却中间反应产物。

[0052] 在本发明的另一个实施方案中,可以将至少小部分新鲜的冷 ACN 直接引入到第一反应区后的任何反应级中。还可以将任何中间反应产物(在通过热交换或冷激液冷却之前或之后)的至少一部分直接引入到制备它的反应区后的任何反应区中。

[0053] 在本发明的另一个实施方案中,可以将中间反应产物(在通过热交换或冷激液冷却之前或之后)的至少一部分或冷却后的至少一部分最终反应产物再循环回到制备它的相同反应区的入口或在制备它的反应区前的任何其它反应区的入口。

[0054] 催化剂的失活是催化剂寿命周期的组成部分。因此,催化剂再生对整个方法的经济性起着重要的作用。在本发明中,在催化剂失活到一定水平,即 ACN 的转化率和 / 或 CPL 的选择性下降至低于预定值后,可以将催化剂再生,并且可以将它的活性和选择性基本上恢复到它的初始值。

[0055] 当催化剂的活性和选择性下降至低于预定值后,首先,可以停止 ACN 流动,同时保持过热水蒸汽的流动。在使水蒸汽在约 1 至 10 小时,优选约 2 至 5 小时内穿过反应器系统后,可以以控制“热点”的位置这样的速率将过热器温度调节至约 270℃,然后可以将空气加到系统中,优选加到第一反应器之前。“热点”是在固定床反应器中,由于放热反应发生迅速的温度剧增的位置。因此,优选控制“热点”使其以第一反应器为起点沿着反应器的长度向下移动。应该将“热点”的最高温度控制在约 500℃和约 750℃之间,优选在约 550℃和约 700℃之间,以通过高温烧结基本上使整个催化剂床再生,并且同时将对催化剂的活性的影响减小到最低。当在每一个反应器中的温度放热消失时,通常认为再生过程完成。然后关闭空气流动,等待直至从系统中充分地吹扫氧气,将过热器温度调节至需要的值,并且打开 ACN 进料。

[0056] 应该意识到显示下列实施例以更充分地证明并且进一步说明本发明的各个单独的方面和特征,并且同样地,所述实施例被认为是非限制性的,并且意在说明本发明,而不意在以任何方式不适当地限制。

[0057] 实施例 1

[0058] ACN 的水解环化在具有级间冷却的集成 5 级绝热反应器系统中进行,随后在蒸馏塔中用于产物分离。实验装置由下列组成:

[0059] • 两个进料桶,一个容纳有蒸馏水,并且另一个容纳有 ACN。将两个进料桶保持在氮气的覆盖之下,并且用氮气预先鼓泡以除去溶解氧。

[0060] • 汽化器,所述汽化器由加夹套的 1 ½ 英寸的不锈钢管组成,所述不锈钢管被夹套内的 140psig (965kPa) 的水蒸汽加热。通过两个计量 (FMI) 泵从进料桶供给这种汽化器。将 Kenix ® 混合器连接在汽化器和 FMI 泵之间以确保反应物的完全混合。在需要时,将管线连接到汽化器的底部以从汽化器中进行放空吹扫。

[0061] • 电加热的过热器,所述过热器容纳来自汽化器的蒸气,并且使它过热至第一反应器所需的入口温度。

[0062] • 五个绝热良好的反应器,所述反应器具有级间冷却或用于将冷却水注入到反应器中的装置。所述反应器由 1 ½ 英寸的不锈钢管制成。第 1 至 5 级的催化剂床长度分别为 9、12、18、26 和 84 英寸。五个反应器分别装填有 165.4、272.8、364.4、505.6 和 1429.4g 处于圆柱形压出物的形式的 γ -氧化铝催化剂。由调压变压器手动控制在反应器周围包裹好的两个加热管,所述的调压变压器被设计成供应通过反应器绝热损失的热量,所述反应器基本上可以处于这种很小的实验规模,在此表面积与体积之比显著大于商业生产规模。沿最初的四个反应器的长度往下安装热电偶套管,所述反应器容纳有两个多点热电偶以沿反应器的长度往下测量二十个温度。第五个反应器在反应器的每一端含有一个内热电偶以监测入口和出口温度。作为冷却器的传热管 (heated transfer line) 连接第四和第五个反应器。

[0063] 反应器装填有由 Degussa 获得的 γ -氧化铝催化剂的 1/8" 圆柱形压出物 ($0.7551\text{g}/\text{cm}^3$ 的表观堆积密度;和 $350\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积)。进料包含 30g/ 分钟的 ACN 和 30g/ 分钟的水, WHSV 为 1.0小时^{-1} 。系统在五个反应器的入口 / 出口温度分别在约 $295^\circ\text{C} / 307^\circ\text{C}$ 、 $302^\circ\text{C} / 307^\circ\text{C}$ 、 $288^\circ\text{C} / 312^\circ\text{C}$ 、 $296^\circ\text{C} / 300^\circ\text{C}$ 和 $260^\circ\text{C} / 290^\circ\text{C}$ 的情况下运行, 总投产时间为 8 小时。系统在略高于 1atm 的压力下运行。

[0064] 将第五个反应器的出口连接到蒸馏塔的入口上。将来自第五个反应器的出口的蒸气进料基本上供给到被保持在大气压的蒸馏塔中部。蒸馏塔从反应产物中分离出氨、水和低沸点不纯物, 所述反应产物包含从五级反应器系统中洗脱的 CPL、氨、水、未反应的 ACN 以及少量其它的低和高沸点不纯物。

[0065] 使氨、水和低沸点不纯物在连接到 (Oldershaw 塔) 顶部的冷凝器中冷凝, 并且可变部分以回流的形式返回到塔的顶部以保持 97°C 的冷凝器温度 (0.65 的回流比)。将冷凝器的顶部连接到通风集管 (header) 上, 以排放流出蒸馏塔的少量不可冷凝的气体 / 蒸气。

[0066] 在 Oldershaw 塔底部的再沸器 (或锅) 中收集 CPL、水和其它高沸点组分 (不纯物)。将含有 CPL 和约 25 重量% 的水的液体产物通过计量 (FMI) 泵从再沸器中连续移除, 并且收集在 55 加仑桶中。所述液体产物的分析表明 CPL 的选择性为 99.6% 并且总的 ACN 转化率为 95%。对于 8 小时的运行总时间, 得到的 94.6% 的 CPL 产率保持大致恒定。所述液体产物的分析表明不纯物水平与在第五个反应器的出口的不纯物水平相比没有任何显著变化。

[0067] 实施例 2

[0068] 以类似于实施例 1 的方法, 基本上在相同的条件下进行第二次运行, 不同在于将进料组成减少为 20g/ 分钟的 ACN 和 20g/ 分钟的水。在 Oldershaw 塔的再沸器 / 锅中收集的产物的分析表明 CPL 的选择性为 99.6% 并且总的 ACN 转化率为 98.7%。对于 7 小时的运行总时间, 得到的 98.3% 的 CPL 产率保持大致恒定。所述产物的分析表明不纯物水平与在第五个反应器的出口的不纯物水平相比没有任何显著变化。