



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98804767.5

[45] 授权公告日 2003 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1113865C

[22] 申请日 1998.4.30 [21] 申请号 98804767.5

[30] 优先权

[32] 1997.5.2 [33] DE [31] 19718706.4

[86] 国际申请 PCT/EP98/02571 1998.4.30

[87] 国际公布 WO98/50355 德 1998.11.12

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.2

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 E·富克斯 R·菲舍尔

[56] 参考文献

EP-481351A 1992.04.22

EP-659741A 1995.06.28

US4568736A 1986.02.04

WO95/14665A 1995.06.01

审查员 冯吾战

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

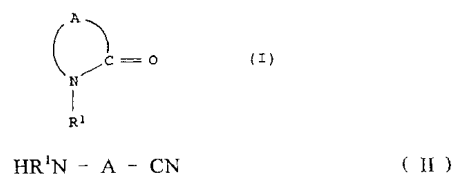
代理人 王景朝 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 11 页

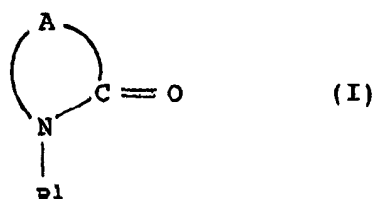
[54] 发明名称 制备环状内酰胺的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备式(I)的环状内酰胺的方法,其中 R¹ 是氢、烷基、环烷基或芳基,且 A 为未被取代或被 1、2、3、4、5 或 6 个分别独立地选自烷基、环烷基及芳基的取代基所取代的 C₃-C₁₂-亚烷基。在该方法中,在至少一种催化剂存在下,使式 II 的 ω-氨基腈转化,其中 R¹ 及 A 如上述定义。该方法的特征在于使所述腈 II 转化为寡聚物混合物,然后用过热水蒸汽处理。HR¹N-A-CN (II)



1. 一种制备式 I 的环内酰胺的方法:



5 其中

R^1 是氢、烷基、环烷基或芳基, 且

A 是未被取代或被相互独立地选自烷基、环烷基和芳基的 1、2、3、4、5 或 6 个取代基所取代的 $C_3 - C_{12}$ -亚烷基;

10 该方法是通过在包括磷化合物的均相催化剂 K1 存在下使式 II 的 ω -氨基腈转化来进行的:



15 其中 R^1 及 A 如前述定义, K1 选自磷酸、焦磷酸、偏磷酸、多磷酸、亚磷酸的盐和酯、膦酸、膦酸的盐、酯和有机衍生物、膦酸的有机衍生物的酯和盐、亚膦酸的酯和盐、次膦酸、次膦酸的酯和盐、和其混合物,

该方法包括:

a) 使所述腈 II 转化成寡聚物混合物,

20 其中

步骤 a) 在水的存在下和任选地在催化剂 K1 的存在下进行,

25 或其中步骤 a) 在惰性溶剂中和任选地在不同于 K1 的多相催化剂 K2 的存在下进行, 其中 K2 选自第 2、第 3 或第 4 主族元素的, 第 2、第 3、第 4、第 5 或第 6 过渡族元素的, 镧系元素的, 铜系元素的氧化物、硫化物、硒化物和/或碲化物, 沸石, 磷酸盐, 杂多酸, 离子交换剂和其混合物, 并且其中所说催化剂 K2 在将所述腈 II 转化成所述寡聚物混合物以后除去,

b) 除非在步骤 a) 中早已存在, 否则加入催化剂 K1, 并使用过热

蒸气处理该含 K1 的寡聚物混合物。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中在步骤 a) 中的所述转化是在 100 到 350℃ 的温度下进行的。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中在步骤 a) 中的所述转化是在 120 到 250℃ 的温度下进行的。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中在所述步骤 b) 中所述寡聚物混合物的所述处理是在 200 到 350℃ 的温度下进行的。

5. 根据权利要求 4 的方法, 其中在所述步骤 b) 中所述寡聚物混合物的所述处理是在 220 到 300℃ 的温度下进行的。

6. 根据权利要求 1-5 任何一项的方法, 其中在步骤 b) 中所述过热蒸气通入所述寡聚物混合物中。

7. 根据权利要求 1-5 任何一项的方法, 其中所述催化剂 K1 的用量基于 ω -氨基腈计是在 0.01 到 10% 重量范围内。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中所述催化剂 K1 的用量基于 ω -氨基腈计是在 0.1 到 3% 重量范围内。

9. 根据权利要求 1-5 任何一项的方法, 其中所述催化剂 K2 还包含至少一种周期表第 1 和/或第 2 主族的化合物。

10. 根据权利要求 1-5 任何一项的方法, 其中所述催化剂 K2 还掺杂或包含周期表第一和第七主族元素的化合物。

11. 根据权利要求 1-5 任何一项的方法, 其中所述催化剂 K2 包括至少一种金属, 选自钛、铜、锡、锌、锰、铁、钴、镍、钨、钼、银和铑。

12. 根据权利要求 1-5 任何一项的方法, 其中所述催化剂 K2 的用量范围基于 ω -氨基腈计是 0.01 到 5% 重量。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中所述催化剂 K2 的用量范围基于 ω -氨基腈计是 0.1 到 3% 重量。

14. 根据权利要求 1-5 任何一项的方法, 其中所述式 I 的所述内酰胺为 ϵ -己内酰胺。

制备环状内酰胺的方法

本发明涉及一种制备环状内酰胺的方法，它是通过在至少一种催化
5 剂存在下将 ω -氨基腈转化为环状内酰胺。

环状内酰胺广泛用于借助开环加成聚合作用生产聚酰胺（尼龙）的
起始原料。最重要的内酰胺是 ϵ -己内酰胺，即 ϵ -氨基己酸的环酰胺，
主要用做生产尼龙6（Perlon®）。最重要的生产 ϵ -己内酰胺的方法是
10 环己酮肟路线，其中环己酮与羟基胺反应生成肟，然后经过贝克曼重排
生成 ϵ -己内酰胺。该传统生产路线需要加以改良，因为它需要一个以
上的步骤，并不可避免产生副产物硫酸盐及其它副产物。

最近的制备环内酰胺的方法是用 ω -氨基腈做为起始原料。例如使
己二腈的二个腈基中的一个选择性地氢化以制备6-氨基己腈。

美国专利 US - A - 4 628 085 介绍了6-氨基己腈与水在气相中
15 300 °C 下使用特定酸性硅胶的反应。用水，氨及氢/氮稀释底物可定量地
选择性大于 95 % 地转化为己内酰胺，但当超过 150 小时，硅胶去活化
而使转化率和选择性大幅降低。

美国专利 US - A - 4 625 023 介绍了一种类似的气相方法。6-
氨基己腈、己二腈、氨、水气及载气的极稀气流通过硅胶及铜/铬/钼钛
20 氧化物催化剂床。己内酰胺的转化率是 85 %，其中选择性是 91 %。在
这里也发现催化剂迅速失活。

美国专利 US - A - 2 245 129 叙述了线型聚酰胺的两步制备方法。
第一步骤包括在 220 °C 加热 50 % 6-氨基己腈水溶液 20 小时以得到低
分子量中间体，在第二步骤中在除去氨和过量的水之后该物进一步聚
25 合。

美国专利 US - A - 2 301 964 介绍了用氨基己腈的水溶液在不用
催化剂的条件下在 285 °C 转化为己内酰胺。产率显然低于 80 %，此外
还得到未确定的残留物。

法国专利 FR - A - 2 029 540 描述了一种使6-氨基己腈转化为
30 己内酰胺的方法，其是使用选自锌或铜的粉末或氧化物、氢氧化物、卤
化物或铷、铅、汞或原子序数从 21 到 30 或 39 到 48 元素的氰化物的催
化剂。所述催化剂的使用形式是为在搅动的批处理的高压釜中的悬浮

液。己内酰胺产率高达 83 %。但是由所期望的己内酰胺中完全除去催化剂是个问题。因为己内酰胺能与所用金属的溶解成分形成化合物，或借助机械搅拌能形成非常细的粒子。

美国专利 US - A - 3 485 821 叙述了在 150 - 350 °C 下，6 - 氨基己酸水溶液环化为己内酰胺。

德国专利 DE - A - 952 442 披露了一种方法，就是 5 - 甲酰戊酸酯分两步还原性胺化得到己内酰胺及氨基己酸酯。

美国专利 US - A - 3 988 319 介绍了一种方法，用甲醇或乙醇做溶剂使 6 - 氨基己酸环化。但是为避免 6 - 氨基己酸有副反应，氨基酸必须慢慢溶解以便不出现固体。这就需要温度约在 170 °C。此外溶液中的水含量不能超过 40 %，否则就生成开链聚合物。如果重复使用乙醇，则反应中产生的水必须除去。

工业工程化学流程设计和进展期刊 (Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.)，17 (1978) 9 - 16 指出除非浓度小于 13 %，温度在 300 °C 左右，否则在水中的 6 - 氨基己酸环化为己内酰胺时导致生成大量的寡聚物。

在四面体快报 (Tetrahedron Lett.) 21 (1980) 2443 - 2446 中 A. Balade - Front 叙述了 6 - 氨基己酸在甲苯中呈悬浮状，而于氧化铝或硅胶存在下除去反应生成的水而环化的方法。为使己内酰胺完全解析，必须用二氯甲烷/甲醇洗涤催化剂并用乙醚沉淀聚合物。在 20 小时后己内酰胺在氧化铝上的产率是 82 % 在硅胶上的产率是 75 %。

欧洲专利 EP - A - 271 815 叙述将 6 - 氨基己酸酯溶于芳族烃中，在 100 - 320 °C 环化，同时除去缩合所得的醇，而使该酯环化的方法。

欧洲专利 EP - A - 376, 122 介绍将 6 - 氨基己酸酯溶于芳族烃中，在 230 到 350 °C 在另外有水的条件下环化，而使该酯环化的方法。

已知裂解尼龙 6 可返回成己内酰胺。高温时在酸性或碱性催化剂作用下，在水蒸气作用下也就是在低压范围内裂解频繁地发生。

化学工程技术 (Chem. Ing. Techn.) 45 (1973) 1510 介绍使用过热蒸气并浓缩己内酰胺/水溶液以回收己内酰胺的裂解尼龙 6 废料工业化方法。

欧洲专利 EP - A - 209021 介绍这种裂解是在氧化铝流化床进行。

欧洲专利 EP - A 529 470 叙述了裂解尼龙 6 是用碳酸钾作催化剂，

反应在 250 - 320 °C 进行, 同时在减压下蒸馏出己内酰胺。

所有这些裂解尼龙 6 以得到己内酰胺的方法皆具有缺点, 因为除去大量的水需要大量的能量, 还要除去催化剂如磷酸及其盐、碳酸钾或碱金属氧化物。在气相反应条件下聚合物一般要加热到 270 - 400 °C, 并且 5 且在流化床反应器中与水一起裂解。其后果是生成了副产品而催化剂床因结块而失活。

美国专利 US - A - 4 568 736 介绍了在存在含磷的催化剂例如磷酸、亚磷酸、次磷酸的条件下将 ω - 氨基腈与水反应而制备聚酰胺的方法。这个反应是以二步法进行, 其中第一步包括温度维持在 200 - 300 10 °C 之间, 并且在 14 到 56 巴高压下生成低分子量聚酰胺中间体, 第二步包括减少压力到等于或小于大气压, 同时升高温度使低分子量聚酰胺中间体进一步聚合生成高分子量聚酰胺。一般第二步是在惰性气体下进行。一般这样得到的产物仍然含有磷。其品质赶不上由环状内酰胺聚合所得到的产品。

15 WO 95/14665 叙述了一种由氨基腈与水反应制备环状内酰胺的方法, 该反应需在固定床反应器中在液相中并且在不含有溶解组分的不均匀催化剂存在下, 于反应条件下进行。该反应是于水中或含水溶剂混合物中发生。反应温度一般是约 140 到 320 °C, 压力可高到 250 巴。这个方法的缺点是生成不期望有的副产品如在反应条件下不能裂解的寡聚物 20 及 6 - 氨基己酰胺。此外, 当使用醇溶剂混合物时, 生成不需要的酯, 例如 6 - 氨基己酸乙酯。

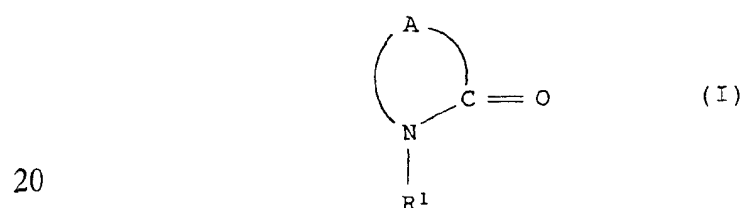
德国专利 DE - A - 44 43 125 描述了一种于高压下在有水和有多相催化剂存在下加热 6 - 氨基己腈来制备己内酰胺的方法, 其中第一步骤包括腈、水和乙醇的混合物在催化剂存在下反应生成混合物 I, 其中 25 除含所需要的己内酰胺外, 还包含水、乙醇、6 - 氨基己酸酯、氨及高沸点化合物如 6 - 氨基己酰胺及己内酰胺寡聚物。然后将这一混合物蒸馏得到塔顶馏出物, 己内酰胺及塔底物。为进一步加工, 将塔顶馏出物送回到反应的第一阶段。但必要时也可将塔顶馏出物及塔底产物一起送入另一反应器中, 视需要再与乙醇及/或水及/或 6 - 氨基己腈混合, 并 30 同样可反应生成己内酰胺, 再通过蒸馏进行后处理。必要时也可以只把蒸馏的塔底产物送回到第一反应器中或其他反应器, 视需要再与水及/或乙醇混合再加热和后处理得到己内酰胺。必要时塔底产物亦可只与水

混合，不加催化剂在单独的反应器中加热然后处理得到己内酰胺。必要时，塔底产物可与水及碱混合放入另一反应器中加热，同样后处理得到己内酰胺。用这一方法要得到好的转化率和产率可使塔顶馏出物及蒸馏的塔底产物循环而得到己内酰胺，需要的话也可以分别加工。第一种情况要获得高转化率所需的反应器逗留时间较长，第二种情况则需要较高的反应器投资成本。这样就使这一方法在与其它方法相比较下处于经济弱势。另外上述方法用乙醇做溶剂将导致生成不需要的 6-氨基己酸酯。

本发明的目的就是提供由 ω -氨基腈制备环状内酰胺的改良的方法。更明确地说至少部分地避免了上述不经济的方法的缺点。此外，这个新颖的方法的措施借助使反应批料的大部分反应物再循环而理想地避免在反应器中的逗留时间过长，或是借由在单独的反应器中进行对反应批料的后处理而避免高设备成本。

我们已发现，出人意料地，当 ω -氨基腈先被催化转化为寡聚物，再使用过热蒸气裂解成为环状内酰胺时，可达到此目的。

因此，本发明提供了一种制备式 I 的环状内酰胺的方法：



其中

R^1 是氢、烷基、环烷基或芳基，且

A 是未被取代或被相互独立地选自烷基、环烷基和芳基的 1、2、3、4、5 或 6 个取代基所取代的 $C_3 - C_{12}$ -亚烷基；

该方法通过在催化剂存在下转化式 II 的 ω -氨基腈来进行：



30 其中 R^1 及 A 如上述定义，该方法的特征在于：

a) 使该腈 II 转化为寡聚物混合物，

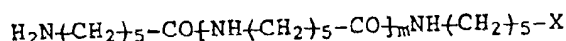
b) 加入催化剂 K1，使用过热蒸气处理该包含 K1 的寡聚物混合物。

为此目的本发明的术语“烷基”包括直链的及支链烷基。优选直链或支链 $C_1 - C_{12}$ - 烷基, 特别是 $C_1 - C_6$ - 烷基。烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、1 - 甲基乙基、丁基、1 - 甲基丙基、2 - 甲基丙基、1, 1 - 二甲基乙基、正戊基、正己基、正庚基、辛基、壬基、癸基及十二烷基为佳。

环烷基优选 $C_3 - C_8$ - 环烷基诸如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基或环辛基, 或环戊基甲基、环戊基乙基及环己基甲基和环己基乙基。

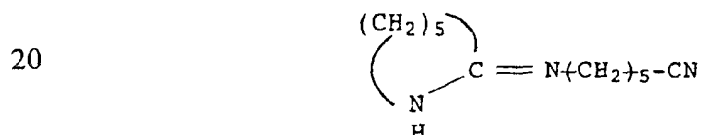
芳基优选苯基、甲苯基或萘基。

如果使用 6 - 氨基己腈作为式 (II) 的 ω - 氨基腈, 则寡聚物包括例如下式的化合物:



其中

- 15 m 是由 0 到 20 的整数,
X 是 CN、COOR、CONH₂ 或 COOH,
R 是 $C_1 - C_5$ - 烷基,
或下式的化合物



(己内酰胺 - 亚氨基戊基腈)。

寡聚物混合物还可包含 6 - 氨基腈及/或其他己内酰胺前体例如 6 - 氨基己酸、酯及酰胺的残留物。

尽管该裂解亦可分批或半批量地进行, 但新颖的环状内酰胺制法优选是连续地进行。合适的反应器对本领域技术人员来说是已知的并且通常包括管状反应器及可加热的搅拌反应器, 对于步骤 b), 该反应器要装备有供给或导入过热蒸气的装置, 并视情况装备蒸馏塔。在第三版, 第一卷乌尔曼工业化学百科全书 (Ullmann's Enzyklopadie der Technischen Chemie, 3rd edition) 第 743 页描述了合适的反应容器。在上述书中第 769 页介绍了在超大气压压力下工作的合适的反应容

器。在上述书中第 429 页介绍了合适的蒸馏塔。当用蒸馏法生产高沸点的环状内酰胺时，为避免在蒸馏塔顶端凝聚，优选可耐热的蒸馏头。必要时，步骤 a) 及/或步骤 b) 及/或后续的除水操作可在独立的反应器中进行。

5 步骤 a)

本发明第一个具体实施方案包括在水中在液相中将脒 II 转化为寡聚物混合物。温度范围一般是约 100 到 350 °C，优选是约 120 到 250 °C。反应时间一般是约 1 到 48 小时，优选是约 2 到 24 小时。

水与 ω -氨基脒的摩尔比一般介于约 0.01 : 1 到 20 : 1 范围内，优选约 0.5 : 1 到 10 : 1 范围内。

此种变化方式当中，式 II 的 ω -氨基脒有利地是不用溶剂而在水中使用。这样就避免了先有技术中生成相应的 ω -氨基羧酸酯的问题。但是必要时还可用包含水和惰性溶剂的溶剂混合物。合适的溶剂包括例如脂族烃诸如石油醚，芳族烃诸如苯、甲苯及二甲苯，内酰胺诸如吡咯烷酮，经烷基取代的内酰胺诸如 N - 甲基吡咯烷酮、N - 甲基己内酰胺或 N - 乙基己内酰胺，以及还有羧酸酯，优选是具有 1 - 8 个碳原子的羧酸的。

优选地， ω -氨基脒既是反应物又当溶剂。

在反应步骤 a) 的第一种变化形式中，在催化剂 K1 的存在下，使脒 II 转化为寡聚物混合物。在下文中介绍合适的催化剂 K1，其同时催化寡聚物的形成及裂解。一般说来，如果在步骤 a) 中使用催化剂 K1，那么在步骤 b) 中就不需再添加。

在本发明方法的该第一种变化形式 a) 中所得到的寡聚物混合物一般可在反应步骤 b) 中使用，不必进一步分离或加工。在寡聚化过程中所释出的氨可于系统的其余反应过程中被分离。

在本方法的第二种变化形式中，可用美国专利 US - A - 2,245,129 所介绍的方法制备寡聚物混合物，该专利在此作为参考引入。所述的所得到的寡聚物的进一步聚合在此被省略。而是将该寡聚物用于本发明方法步骤 b) 中的裂解中。

在步骤 a) 的第三种变化形式中，在惰性溶剂中及在没有水的条件下使脒 II 转化为寡聚物混合物。在这种情况下反应温度一般在 100 到 250 °C 范围内，优选是在约 120 到 230 °C 范围内。反应时间一般在约 1

到 80 小时范围内, 优选是在约 2 到 60 小时范围内。

在反应步骤 a) 的该第三种变化形式的有利的具体实施方案中, 在催化剂 K2 存在下使腈 II 转化为寡聚物混合物。一般说催化剂 K2 与在步骤 b) 所使用的催化剂 K1 是不同的。在下文中将介绍适用的催化剂 K2。当反应结束时, 将该催化剂 K2 从得到的寡聚物混合物中分离出来, 就不均相催化剂而言, 使用常规方法如沉积、过滤或离心进行。在第三版乌尔曼工业化学百科全书第一卷 (Ullmann's Enzyklopadie der Technischen Chemie, 3rd edition Volumel), 470 页介绍了适用的方法和设备。

10 在反应步骤 a) 的第四种变化形式中, 使用 S. -I. Murahashi 在化学文摘及无机化学杂志 (Inorg. Chem.) 8 (1996), 89 - 105 中所述的低价钨配合物或通过铜催化法根据本领域技术人员已知的常规方法制备寡聚物混合物。

15 在步骤 b) 中进一步加工寡聚物混合物之前, 通常要自混合物中除去所加入的惰性溶剂及/或未转化的腈 II 及/或其他挥发性副产物。此目的可借例如蒸馏而完成, 优选是在减压下如在 1 到 100 毫巴, 温度在先前所选用的反应温度范围, 例如借助于步骤 b) 中所需要的蒸馏塔。

在 a) 的第二种变化形式中, 制备寡聚物混合物的适用惰性溶剂包括对前述该方法的第一种变化形式所述的惰性溶剂。

20 与该方法的第一种变化形式所得到的寡聚物混合物相同, 在除去催化剂 K2 及/或其他挥发物之后, 该寡聚物混合物用于步骤 b) 中裂解。步骤 b)

按照本发明, 在有裂解用催化剂 K1 存在下, 使用过热蒸气处理该寡聚物混合物以得到式 I 的己内酰胺, 并且, 若需要则使该寡聚物混合物分馏。为此, 除非在步骤 a) 中早已存在, 否则的话还要将催化剂 K1 添加于寡聚物混合物中。通常是将用以处理的过热蒸气与寡聚物混合物一起引入反应容器中。此可经由位于混合物的液面下的浸渍管完成。反应混合物的温度一般约在 200 到 350 °C 范围内, 优选是在 220 到 300 °C 范围内。该过热蒸气的温度一般约在 240 至 320 °C 的范围内, 优选是在约 260 到 300 °C 之间。

在高沸点的内酰胺情况下, 为防止固体产物沉积在蒸馏柱头上, 如上所述可用热稳定型的蒸馏柱头。

蒸气的通量一般约在 200 到 800 克/升批料·小时范围内, 优选是在约 400 到 600 克/升批料·小时范围内。

产物包括式 I 的内酰胺的含水混合物或含水馏分, I 的含量随反应时间或分馏时间的增加而减少。可从蒸馏时蒸馏柱顶端馏出物的温度下降而判断裂解终点。为了后续除水, 优选使用内酰胺含量高于 5 % 重量的仅含产物的馏分, 优选含量高于 10 % 重量。

在步骤 b) 中分馏的塔底产物优选可用于重新裂解。

在步骤 b) 之后可自内酰胺馏分中除去仍存在的水及任何低沸点物质。可使用本领域技术人员已知的传统方法除去内酰胺馏分中的水。这些包括例如在大气压下或低于大气压下的蒸馏。如果除去低沸点物质产生适用做单体基块的组分, 例如 6 - 氨基己腈或 6 - 氨基己酸酯, 则这些物质可循环到步骤 a) 中用以寡聚化。

本发明的方法优选是用于制备非 N - 取代的环状内酰胺。在这种情况下, 在式 I 及式 II 中的 R^1 是氢。另外, 本发明的方法优选是用于制备式 I 中亚烷基未被取代的环状内酰胺。在这种情况下, 式 I 及式 II 中的 A 是未被取代的 $C_3 - C_{12}$ - 亚烷基。

A 特别优选是 $C_3 -$, $C_5 -$ 或 $C_{11} -$ 亚烷基。相应的式 I 的环状内酰胺是 γ - 丁内酰胺, ϵ - 己内酰胺及月桂内酰胺。

式 I 的环状内酰胺中特别优选 ϵ - 己内酰胺。

在本发明方法的一个优选的具体实施方案中, 催化剂 K1 是均相催化剂。优选是包括磷化合物的此类催化剂 K1。适用的催化剂包括例如美国专利 US - A - 4, 568, 736 所描述的生产聚酰胺的催化剂, 他们也对寡聚酰胺的裂解有催化作用。它们包括例如磷酸、焦磷酸、偏磷酸及多磷酸。这种类型中其他合适的催化剂包括亚磷酸盐及亚磷酸酯诸如亚磷酸三烷酯, 例如亚磷酸三甲酯及亚磷酸三乙酯及亚磷酸三芳酯例如亚磷酸三苯酯。其他适用的催化剂 K1 有膦酸、它的具有磷 - 碳键的有机衍生物例如烷基膦酸酯及芳基膦酸, 及膦酸的酯和盐, 膦酸酯或盐, 及膦酸的有机衍生物的酯及盐, 烷基膦酸酯或盐及芳基膦酸酯或盐。其他合适的催化剂 K1 有亚膦酸的酯和盐, 亚膦酸酯和盐。也可用次膦酸及它的酯和盐, 次膦酸酯和盐。上述的催化剂 K1 可以单独使用也可以混合使用。

在本发明的一个优选的具体实施方案中, 催化剂 K1 是正磷酸或多

磷酸。

催化剂 K1 的用量基于式 II 的 ω -氨基腈用量计通常约 0.01 到 10 % 重量范围内, 优选 0.1 到 3 % 重量范围内。

催化剂 K2 优选是多相催化剂。

- 5 可用的多相催化剂 K2 的实例包括周期表中第二、第三或第四主族元素的酸性、碱性或两性氧化物诸如氧化钙、氧化镁、氧化硼、氧化铝、氧化锡或二氧化硅诸如烟雾状二氧化硅 (fumed Silica)、硅胶、硅藻土、石英或其混合物, 还有周期表第二、第三、第四、第五或第六族过渡金属的氧化物诸如氧化锆、氧化锌或氧化锰及优选氧化钛 (无定形锐钛矿或金红石) 或其混合物。镧系及铜系的氧化物也可以用, 诸如氧化铈、氧化钍、氧化镨、氧化钆、稀土混合氧化物或它们与上述的氧化物的混合物。其他催化剂包括例如氧化钒、氧化铌、氧化铁、氧化铬、氧化钼、氧化钨及其混合物。含有上述氧化物的混合物同样也是可用的。同样, 某些硫化物、硒化物和碲化物如碲化锌、硒化锡、硫化钼、硫化钨, 以及镍、锌和铬的硫化物都是可用的。
- 10 15

上述化合物可掺杂或包含周期表第一和第七主族元素的化合物。

所述催化剂 K2 可包含至少一种周期表第 1 和/或第 2 主族的化合物。

另外可用沸石、磷酸盐及杂多酸及酸性及碱性离子交换剂诸如 Naphion[®]做为合适的催化剂。

- 20 所述催化剂 K2 可包括至少一种金属, 选自钛、铜、锡、锌、锰、铁、钴、镍、钨、钼、钨、铂、银和铑。

这些催化剂视需要可包含高达 50 % 重量的铜、锡、锌、锰、铁、钴、镍、钨、钼、钨、铂、银或铑。

催化剂 K2 根据催化剂的组成可用做固体催化剂或经承载的催化剂。

- 25 例如可将二氧化钛挤压成挤塑物形式或施加到载体上的薄层形状使用。二氧化钛施加于载体诸如二氧化硅、氧化铝或二氧化锆上时, 可使用任何文献中所述的方法。因此, 二氧化钛薄层可借由有机钛如异丙氧基钛或丁氧基钛水解或四氯化钛或其它无机含钛化合物水解而施加。亦可使用包含氧化钛的溶胶。

- 30 催化剂 K2 的用量基于 ω -氨基腈计可于 0.01 到 5 % 重量范围内, 优选 0.1 到 3 % 重量。

以下实施例是用以说明本发明。

实施例 1:

在 500 毫升装有 15 厘米长无充填的玻璃管真空塔、蒸气导入管和

电测温度计的三颈烧瓶中，混合 250 克（2.2 摩尔）6-氨基己腈与溶解于 20 克（1.1 摩尔）水中的 5 克多磷酸（密度 2.6 克/毫升；2 % 重量，基于腈计）。用 800 瓦反光灯加热烧瓶。在塔的顶端是一个被保持 80 °C 恒温的塔头，并有水冷的超冷凝管。该混浊溶液回流 18 个小时，

5 在此期间温度由 133 °C 升到 155 °C。然后这批料由反光灯加热到 250 °C，取出 5 克氨基己腈馏出物。然后在 250 °C 下以 125 克/小时的速率导入 275 °C 的蒸气，在大气压下用油热旋管（1500 毫米长；直径 6 毫米）将过热蒸气过热到所需的温度，并且通过反应烧瓶。含有己内酰胺的蒸气通过 270 - 275 °C 的热反应介质，在 80 °C 的塔顶冷凝。收集不同馏分的馏出物：在 1 个小时之后，得到 201 克 33.1 % 的己内酰胺水溶液。该馏分另外含 30.4 克（0.27 摩尔）的己内酰胺亚氨基戊基腈（己内酰胺（6-氨基乙腈））及少量未转化的氨基己腈。再过 2 小时之后，可得到 315 克 18.7 % 的己内酰胺溶液，随后 2 小时得到 277 克 14.4 % 己内酰胺溶液，再过 45 分钟可得到 94 克 8.7 % 己内酰胺溶液，再过一

15 个半小时可得到 211 克只有 2.7 % 己内酰胺溶液。用这个方法在 7.3 小时的时间中共可得到 1099 克 15.8 %（174 克己内酰胺）己内酰胺溶液。裂解终点可由塔顶温度的下降来判断。21.5 克塔底产物包括催化剂及残留寡聚物，可再用于裂解。

转化率是 87 %，产率是 76 %。选择性是 87 %。重复使用塔底产

20 物增加了对己内酰胺的选择性。

实施例 2：

在实施例 1 中所描述的设备中，在 500 克邻二甲苯中的 1000 克 6-氨基己腈与 100 克氧化钛在 160 °C 回流 40 小时。然后将溶液与悬浮

25 的氧化钛分离，随后用蒸馏法将溶剂除去，在 1 毫巴和 156 - 158 °C 下蒸馏残留物得到 600 克纯的己内酰胺亚氨基戊基腈。塔底产物包括 75 克未转化的氨基己腈和 250 克实质上可以裂解的聚合物。

按照实施例 1，将 250 克己内酰胺亚氨基戊基腈与 5 克多磷酸（密度 2.6 克/毫升，2 % 重量，基于起始物质计）混合，用反光灯将这批料

30 加热到 250 °C。在 250 °C 以 125 克/小时速率导入 275 °C 蒸气。在 270 - 275 °C 下将含己内酰胺的蒸气通过热反应介质，并在 80 °C 下于塔顶冷凝，收集不同馏分的馏出物。1 小时后得到 260 克 33.8 % 己内酰胺水

溶液。这个馏分另外包括 78 克 (0.7 摩尔) 己内酰胺亚氨基戊基腈及微量的未转化的氨基己腈。在另外 1 小时之后得到 146 克 20.2 % 己内酰胺溶液, 随后 2 小时得到 300 克 14.4 % 己内酰胺溶液, 再经过另外 2 小时得到 258 克 7.9 % 己内酰胺溶液。用这种方法经过 6 个小时总共得到 964 克 18.8 % (181 克己内酰胺) 己内酰胺溶液。裂解的终点可由塔顶温度下降来判断。余下的 15.5 % 塔底产物包括催化剂及残留寡聚物, 可再用以裂解。

转化率是 71 % , 产率是 67 % 。选择性是 95 % 。重新使用塔底产物增加了对己内酰胺的选择性。