



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103889950 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 25

(21) 申请号 201280050518. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 10. 04

C07D 201/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07D 223/10 (2006. 01)

2011-228142 2011. 10. 17 JP

C07B 61/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 04. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/075812 2012. 10. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/058121 JA 2013. 04. 25

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 杉田启介 横田哲也 武田尚己

(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 蒋亭

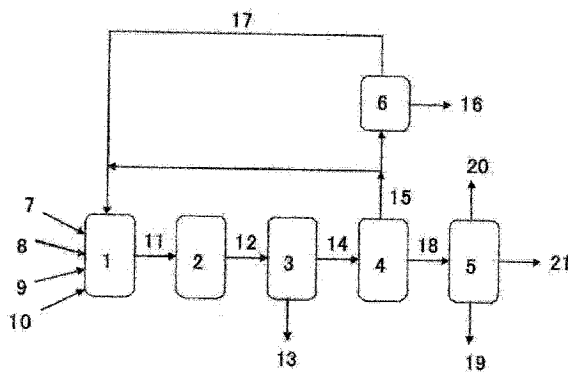
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

ϵ -己内酰胺的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种 ϵ -己内酰胺的制造方法，其包括：在低级醇的共存下，进行使环己酮肟与固体催化剂接触的气相反应而将环己酮肟转换为 ϵ -己内酰胺的步骤，和将在气相反应体系内共存的水、氨和胺类的量调节为下述 (1) ~ (3) 的值的步骤；其中，所述低级醇包含从在气相反应中得到的反应混合物中回收的回收低级醇。(1) $0 \leq \{[\text{氨}(\text{摩尔数}) / \text{低级醇}(\text{摩尔数})] \times 100\} < 14$, (2) $0 < \{[\text{水}(\text{摩尔数}) / \text{低级醇}(\text{摩尔数})] \times 100\} < 11$, (3) $0 \leq \{[\text{胺类}(\text{摩尔数}) / \text{低级醇}(\text{摩尔数})] \times 100\} < 7.5$ 。



1. 一种 ϵ -己内酰胺的制造方法,其包括:

在低级醇的共存下,进行使环己酮肟与固体催化剂接触的气相反应,将环己酮肟转换为 ϵ -己内酰胺的步骤,和

将在气相反应体系内共存的水、氨和胺类的量调节为下述 (1) ~ (3) 的值的步骤,其中,

所述低级醇包含从在气相反应中得到的反应混合物中回收的回收低级醇,

(1) $0 \leq \{[\text{氨 (摩尔数)} / \text{低级醇 (摩尔数)}] \times 100\} < 14$,

(2) $0 < \{[\text{水 (摩尔数)} / \text{低级醇 (摩尔数)}] \times 100\} < 11$,

(3) $0 \leq \{[\text{胺类 (摩尔数)} / \text{低级醇 (摩尔数)}] \times 100\} < 7.5$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的 ϵ -己内酰胺的制造方法,其中,

所述回收低级醇包含蒸馏低级醇,

所述蒸馏低级醇是利用以下的方法得到的,

所述方法包括:蒸馏在所述气相反应中得到的反应混合物,分离出将低级醇作为主要成分的气体的步骤;使该气体的一部分冷却而凝结,得到将低级醇作为主要成分的液体混合物,然后进一步蒸馏所述液体混合物而得到蒸馏低级醇的步骤。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的 ϵ -己内酰胺的制造方法,其中,所述固体催化剂为沸石。

4. 一种 ϵ -己内酰胺的制造方法,其包括:

蒸发工序,使环己酮肟在不活泼气体和低级醇的共存下蒸发,得到包含环己酮肟、不活泼气体和低级醇的原料气体的工序,

反应工序,进行使所述原料气体与固体催化剂接触的气相反应,使所述环己酮肟转换为 ϵ -己内酰胺,得到包含 ϵ -己内酰胺、低级醇和不活泼气体的反应气体的工序,

第一蒸馏工序,将所述反应气体冷却,从冷却而得到的反应液中分离出作为杂质的高沸点成分,得到包含 ϵ -己内酰胺、低级醇和不活泼气体的混合气体的工序,

低级醇分离工序,从所述混合气体中分离出包含低级醇和不活泼气体的粗制低级醇、以及包含 ϵ -己内酰胺的粗制 ϵ -己内酰胺混合物的工序,

第二蒸馏工序,从所述粗制 ϵ -己内酰胺混合物中分离出作为杂质的低沸点成分和高沸点成分,得到 ϵ -己内酰胺的工序,以及

低级醇回收工序,对所述粗制低级醇的一部分或全部进行精制,得到回收低级醇的工序;

其中,

所述 ϵ -己内酰胺的制造方法还包括将在气相反应体系内共存的水、氨和胺类的量调节为下述 (1) ~ (3) 的值的步骤,

(1) $0 \leq \{[\text{氨 (摩尔数)} / \text{低级醇 (摩尔数)}] \times 100\} < 14$,

(2) $0 < \{[\text{水 (摩尔数)} / \text{低级醇 (摩尔数)}] \times 100\} < 11$,

(3) $0 \leq \{[\text{胺类 (摩尔数)} / \text{低级醇 (摩尔数)}] \times 100\} < 7.5$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的 ϵ -己内酰胺的制造方法,其特征在于,所述固体催化剂为沸石。

ϵ -己内酰胺的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及通过使用了固体催化剂的气相反应而由环己酮肟生成 ϵ -己内酰胺的 ϵ -己内酰胺的制造方法。

[0002] 本申请基于 2011 年 10 月 17 日于日本申请的特愿 2011-228142 号而主张优先权，并将其内容援引入本申请。

背景技术

[0003] ϵ -己内酰胺是作为尼龙等的原料的重要的基础化学原料，作为其制造方法，已知具有下述工序的方法，即，在使用了固体催化剂的气相反应中使环己酮肟进行重排反应（贝克曼重排）的工序。并且公开了通过在低级醇共存下进行重排反应而使环己酮肟的反应率、 ϵ -己内酰胺的选择率和催化剂寿命提高的方法（参照专利文献 1）。根据该方法，即使在环己酮肟的反应率实质上为 100% 附近的条件下，也能够以极高的选择率得到 ϵ -己内酰胺，并且催化剂的寿命也显著地提高。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1：日本专利第 2616088 号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 在专利文献 1 中记载的制造方法中，可以将在重排反应中使用的低级醇在反应后回收而进行再利用，从以低成本制造 ϵ -己内酰胺的方面考虑，这成为重要的工序。

[0009] 另一方面，为了使 ϵ -己内酰胺的收率提高，重要的是降低重排反应中混入的杂质的量，提高反应率和选择率。例如，通过回收而进行再利用的低级醇可能成为向反应体系中混入杂质的一个主要原因。因此，必须使该杂质减少。这样，通过降低杂质量，从而能够进一步提高 ϵ -己内酰胺的收率。

[0010] 本发明是鉴于上述情况而完成的，以提供在环己酮肟的重排反应中的反应率和选择率优异的 ϵ -己内酰胺的制造方法作为课题。

[0011] 用于解决课题的方法

[0012] 为了解决上述课题，本发明提供一种 ϵ -己内酰胺的制造方法，其特征在于，是在低级醇的共存下，通过使用了固体催化剂的气相反应而由环己酮肟生成 ϵ -己内酰胺方法，其中，作为共存的上述低级醇，包含从上述气相反应的反应混合物中回收的低级醇，且在进行上述气相反应时，将水、氨和胺类的量调节为下述的值。

[0013] (1) $0 \leq \{[\text{氨 (摩尔数)} / \text{低级醇 (摩尔数)}] \times 100\} < 14$

[0014] (2) $0 < \{[\text{水 (摩尔数)} / \text{低级醇 (摩尔数)}] \times 100\} < 11$

[0015] (3) $0 \leq \{[\text{胺类 (摩尔数)} / \text{低级醇 (摩尔数)}] \times 100\} < 7.5$

[0016] 在本发明的 ϵ -己内酰胺的制造方法中，优选的是，从上述反应混合物中蒸馏分

离出将低级醇作为主要成分的气体,使该气体的一部分冷却并凝结,然后进一步进行蒸馏,将由此得到的物质作为所回收的上述低级醇的至少一部分。

[0017] 在本发明的 ϵ -己内酰胺的制造方法中,优选上述固体催化剂为沸石。

[0018] 发明效果

[0019] 根据本发明,能够提供环己酮肟的重排反应中的反应率和选择率优异的 ϵ -己内酰胺的制造方法。

[0020] 另外,能够通过对所回收的低级醇进行再利用而削减工业废弃物的量,能够降低对环境的负荷。

附图说明

[0021] 图1是表示本发明的一个实施方式所述的 ϵ -己内酰胺的制造方法的制造工序的流程图。

具体实施方式

[0022] 本发明的 ϵ -己内酰胺的制造方法的特征在于,是在低级醇的共存下,通过使用固体催化剂的气相反应而由环己酮肟生成 ϵ -己内酰胺的制造方法。作为共存的上述低级醇,包含从上述气相反应的反应混合物中回收的低级醇(下面有时称为“回收低级醇”),在进行上述气相反应时,将水、氨和胺类的量调节为下述的值。

[0023] (1) $0 \leq \{[\text{氨(摩尔数)} / \text{低级醇(摩尔数)}] \times 100\}$ (下面有时称为“摩尔百分率(a)”) < 14

[0024] (2) $0 < \{[\text{水(摩尔数)} / \text{低级醇(摩尔数)}] \times 100\}$ (下面有时称为“摩尔百分率(b)”) < 11

[0025] (3) $0 \leq \{[\text{胺类(摩尔数)} / \text{低级醇(摩尔数)}] \times 100\}$ (下面有时称为“摩尔百分率(c)”) < 7.5

[0026] 在上述气相反应中,进行环己酮肟的重排(贝克曼重排)反应。

[0027] 即,本发明涉及以下内容。

[0028] [1] 一种 ϵ -己内酰胺的制造方法,其包括:

[0029] 在低级醇的共存下,进行使环己酮肟与固体催化剂接触的气相反应,将环己酮肟转换为 ϵ -己内酰胺的步骤,和

[0030] 将在气相反应体系内共存的水、氨和胺类的量调节为下述(1)~(3)的值的步骤,

[0031] 其中,

[0032] 上述低级醇包含从在气相反应中得到的反应混合物中回收的回收低级醇,

[0033] (1) $0 \leq \{[\text{氨(摩尔数)} / \text{低级醇(摩尔数)}] \times 100\} < 14$,

[0034] (2) $0 < \{[\text{水(摩尔数)} / \text{低级醇(摩尔数)}] \times 100\} < 11$,

[0035] (3) $0 \leq \{[\text{胺类(摩尔数)} / \text{低级醇(摩尔数)}] \times 100\} < 7.5$ 。

[0036] [2] 根据[1]所述的 ϵ -己内酰胺的制造方法,其中,

[0037] 所述回收低级醇包含蒸馏低级醇,

[0038] 所述蒸馏低级醇是利用以下的方法得到的,

[0039] 所述方法包括:蒸馏在上述气相反应中得到的反应混合物,分离出将低级醇作为

主要成分的气体的步骤；使该气体的一部分冷却并凝结，得到将低级醇作为主要成分的液体混合物，然后进一步蒸馏上述液体混合物而得到蒸馏低级醇的步骤。

[0040] [3] 根据 [1] 或 [2] 所述的 ϵ -己内酰胺的制造方法，其中，上述固体催化剂为沸石。

[0041] [4] 一种 ϵ -己内酰胺的制造方法，其包括：

[0042] 蒸发工序，使环己酮肟在不活泼气体和低级醇的共存下蒸发，得到包含环己酮肟、不活泼气体和低级醇的原料气体的工序，

[0043] 反应工序，进行使上述原料气体与固体催化剂接触的气相反应，使上述环己酮肟转换为 ϵ -己内酰胺，得到包含 ϵ -己内酰胺、低级醇和不活泼气体的反应气体的工序，

[0044] 第一蒸馏工序，将上述反应气体冷却，从冷却而得到的反应液中分离出作为杂质的高沸点成分，得到包含 ϵ -己内酰胺、低级醇和不活泼气体的混合气体的工序，

[0045] 低级醇分离工序，从上述混合气体中分离出包含低级醇和不活泼气体的粗制低级醇、以及包含 ϵ -己内酰胺的粗制 ϵ -己内酰胺混合物的工序，

[0046] 第二蒸馏工序，从上述粗制 ϵ -己内酰胺混合物中分离出作为杂质的低沸点成分和高沸点成分，得到 ϵ -己内酰胺的工序，以及

[0047] 低级醇回收工序，对上述粗制低级醇的一部分或全部进行精制，得到回收低级醇的工序；

[0048] 其中，

[0049] 上述 ϵ -己内酰胺的制造方法还包括将在气相反应体系内共存的水、氨和胺类的量调节为下述 (1) ~ (3) 的值的步骤，

[0050] (1) $0 \leq [\text{氨 (摩尔数)} / \text{低级醇 (摩尔数)}] \times 100 < 14$ ，

[0051] (2) $0 < [\text{水 (摩尔数)} / \text{低级醇 (摩尔数)}] \times 100 < 11$ ，

[0052] (3) $0 \leq [\text{胺类 (摩尔数)} / \text{低级醇 (摩尔数)}] \times 100 < 7.5$ 。

[0053] [5] 根据 [4] 所述的 ϵ -己内酰胺的制造方法，其特征在于，上述固体催化剂为沸石。

[0054] 下面参照附图对本发明的 ϵ -己内酰胺的制造方法进行说明。图 1 是表示本发明的一个实施方式所述的 ϵ -己内酰胺的制造方法的制造工序的流程图。

[0055] 本实施方式具有：使环己酮肟 7 在不活泼气体 8、低级醇 9 和水 10 的共存下蒸发的蒸发工序 (1)；在固体催化剂的存在下使环己酮肟 7 进行贝克曼重排反应的反应工序 (2)；冷却反应气体 12，从反应液中分离出高沸点成分 13，得到 ϵ -己内酰胺、低级醇和不活泼气体的混合气体 14 作为馏出气体的第一蒸馏工序 (3)；从所述混合气体 14 中分离出低级醇和不活泼气体，得到包含不活泼气体的粗制低级醇 15 和以粗制 ϵ -己内酰胺为主要成分的粗制 ϵ -己内酰胺混合物 18 的低级醇分离工序 (4)；从粗制 ϵ -己内酰胺混合物 18 中分离出低沸点成分 20 和高沸点成分 19 的第二蒸馏工序 (5)；对粗制低级醇 15 的一部分或全部进行精制的低级醇回收工序 (6)。

[0056] 即本实施方式包括：使环己酮肟在不活泼气体 8、低级醇 9 和水 10 的共存下蒸发，得到包含环己酮肟 7、不活泼气体 8、低级醇 9 和水 10 的原料气体的蒸发工序 (1)；进行使所述原料气体与固体催化剂接触的气相反应，将所述环己酮肟 7 转换为 ϵ -己内酰胺，得到包含 ϵ -己内酰胺、低级醇和不活泼气体的反应气体 12 的反应工序 (2)；冷却所述反应气

体 12, 从冷却而得到的反应液中分离出作为杂质的高沸点成分 13, 得到包含 ϵ -己内酰胺、低级醇和不活泼气体的混合气体 14 的第一蒸馏工序 (3); 从所述混合气体 14 中分离出包含低级醇和不活泼气体的粗制低级醇 15、和包含 ϵ -己内酰胺的粗制 ϵ -己内酰胺混合物 18 的低级醇分离工序 (4); 从所述粗制 ϵ -己内酰胺混合物 18 中分离出作为杂质的低沸点成分 20 和高沸点成分 19 的第二蒸馏工序 (5); 和对所述粗制低级醇 15 的一部分或全部进行精制, 得到回收低级醇的低级醇回收工序 (6)。

[0057] 需要说明的是, 第二蒸馏工序 (5) 也可以由多个蒸馏工序构成。更具体来说, 如下所示。

[0058] 在蒸发工序 (1) 中, 向蒸发器 1 供给环己酮肟 7、不活泼气体 8、低级醇 9 和水 10, 在低级醇 9 和水 10 的共存下对环己酮肟 7 进行加热而使其蒸发, 得到包含环己酮肟 7、低级醇 9 和水 10 的原料气体 11。此时, 也可以将水预先混合于环己酮肟中。

[0059] 接着, 在反应工序 (2) 中, 向反应器 2 供给蒸发工序 (1) 中得到的原料气体 11, 使原料气体 11 与固体催化剂接触, 使环己酮肟发生贝克曼重排反应而进行气相反应, 将环己酮肟转换为 ϵ -己内酰胺, 得到反应气体 12 (下面也称为反应混合物)。反应气体 12 中包含 ϵ -己内酰胺、低级醇和不活泼气体。

[0060] 在本说明书中, 所谓气相反应是指, 使包含环己酮肟 7、低级醇 9 和水 10 的原料气体与固体催化剂接触而发生反应, 其是与液相反应不同的概念。

[0061] 接着, 在第一蒸馏工序 (3) 中, 将反应工序 (2) 中得到的反应气体 12 供给于第一蒸馏塔 3 并冷却, 从冷却而得到的反应液中分离出作为杂质的高沸点成分 13, 得到包含 ϵ -己内酰胺、低级醇和不活泼气体的混合气体 14。

[0062] 在此, 所谓不活泼气体可以列举氮、氩以及二氧化碳等。

[0063] 接着, 在低级醇分离工序 (4) 中, 将第一蒸馏工序 (3) 中得到的混合气体 14 供给于低级醇回收塔 4, 从混合气体 14 中分离出包含低级醇和不活泼气体的粗制低级醇 15、和包含 ϵ -己内酰胺的粗制 ϵ -己内酰胺混合物 18。在此, 可以通过蒸馏条件来调整包含不活泼气体的粗制低级醇 15 中所包含的水分的量。

[0064] 并且, 在第二蒸馏工序 (5) 中, 将低级醇分离工序 (4) 中得到的粗制 ϵ -己内酰胺混合物 18 供给于第二蒸馏塔 5, 从粗制 ϵ -己内酰胺混合物 18 中分离出作为杂质的低沸点成分 20 和高沸点成分 19, 得到粗制 ϵ -己内酰胺 21。

[0065] 在此, 所谓低沸点成分是指沸点比 ϵ -己内酰胺低的成分。

[0066] 另外, 所谓高沸点成分是指沸点比 ϵ -己内酰胺高的成分。

[0067] 进而, 在低级醇回收工序 (6) 中, 将低级醇分离工序 (4) 中得到的粗制低级醇 15 的一部分或全部供给于低级醇精制装置 6, 除去氨和胺类等杂质 16 而进行精制, 由此得到包含不活泼气体的回收低级醇 (精制低级醇) 17。回收低级醇 17 被供给于蒸发器 1, 在蒸发工序 (1) 以后加以再利用。

[0068] 需要说明的是, 图 1 中所示的内容是一个例子, 本发明并不受到图 1 所示的内容的任何限定。下面, 对于本发明而言, 将回收低级醇、以及在低级醇共存下使用了固体催化剂的气相反应作为中心来进行说明。

[0069] 所述固体催化剂是 ϵ -己内酰胺制造用固体催化剂, 其是在使环己酮肟以气相的形式进行贝克曼重排反应而转换为 ϵ -己内酰胺时所使用的固体催化剂。作为这样的固体

催化剂,以往提出了各种材料,其中,优选沸石,更优选五元环型沸石,特别优选 MFI 沸石。

[0070] 作为所述沸石,其可以是其骨架实质上由硅和氧构成的结晶性二氧化硅,还可以是进一步包含金属元素等硅和氧以外的元素来作为构成骨架的元素的结晶性金属硅酸盐等。作为该硅和氧以外的元素,例如可以列举 Be、B、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Sb、La、Hf、和 Bi 等,根据需要也可以包含它们的两种以上。另外,硅相对于这些元素的原子比优选 50 以上,更优选 500 以上。

[0071] 所述沸石可通过如下方法适当地制备,即,例如将硅化合物、季铵化合物、水和根据需要的金属化合物等作为原料,施以水热合成,将由此得到的结晶干燥、烧成后,利用氨、铵盐来进行接触处理,然后进行干燥。

[0072] 所述固体催化剂的粒径优选为 0.0001 ~ 5mm,更优选 0.001 ~ 3mm。另外,对于所述固体催化剂来说,例如可以是实际上仅由催化剂成分构成的成型体,也可以是将催化剂成分担载于载体而得的材料。

[0073] 所述低级醇优选碳数为 6 以下的低级醇,具体可以列举甲醇、乙醇、1-丙醇(正丙醇)、2-丙醇(异丙醇)、1-丁醇(正丁醇)、2-丁醇(仲丁醇)、2-甲基-1-丙醇(异丁醇)、1-戊醇(正戊醇)、1-己醇(正己醇)和 2,2,2-三氟乙醇。在这之中,从在提高 ϵ -己内酰胺的选择率和催化剂寿命方面特别优异的方面出发,优选甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇和 1-丁醇,更优选甲醇和乙醇。甲醇和乙醇是从工业角度出发最优选的低级醇。

[0074] 在此,所谓选择率是指反应生成物中的 ϵ -己内酰胺的生成率。

[0075] 共存的所述低级醇可以是一种,也可以是两种以上,两种以上的情况下,其组合和比率可以任意选择。但是,若考虑到操作性等,则优选所述低级醇为一种。

[0076] 在本发明中,进行所述气相反应,从由此得到的反应混合物(例如,图 1 中的反应气体 12)中回收低级醇,将该回收低级醇(例如,图 1 中的回收低级醇 17)用于新的气相反应中,从而进行再利用。

[0077] 即,在气相反应中共存的低级醇包含回收低级醇。

[0078] 作为回收低级醇,根据其回收方法而可以使用各种低级醇,可以单独使用一种,也可以并用两种以上。并用两种以上时,其组合和比率可以任意选择。

[0079] 作为共存的低级醇,可以仅使用回收低级醇,也可以将回收低级醇和非回收的低级醇(例如,图 1 中的低级醇 9,下面有时称为“非回收低级醇”。)并用。虽然还依赖于回收低级醇的纯度,但是通常通过将至少一部分的回收低级醇精制来加以使用,从而即使仅为回收低级醇,也能够将杂质量容易地降低至目标的量。另一方面,回收低级醇通常比非回收低级醇的杂质含量多,因此根据其纯度,有时为了减少这些杂质而需要更多的精制操作,然而有时通过并用非回收低级醇,从而即使省略或减少精制操作,也能够容易地降低气相反应时的杂质量。

[0080] 就回收低级醇而言,例如通过从气相反应的反应混合物中分离出将低级醇作为主要成分的气体(例如,图 1 中的粗制低级醇 15)而得到。就将低级醇作为主要成分的气体而言,例如可以通过蒸馏从反应混合物中分离出来。下面,将通过蒸馏而得到的低级醇亦称为蒸馏低级醇 15。

[0081] 气相反应是指如下的反应:在边连续地供给原料气体 11 边连续地抽取反应液 12 的运转形式中,使用相同的反应器,首先在回收低级醇或包含回收低级醇的低级醇的共

存下使环己酮肟与固体催化剂接触,将环己酮肟转换为 ϵ -己内酰胺的气相反应;或者在 ϵ -己内酰胺的另外的制造工序中,使用另外的反应容器,在低级醇共存下使环己酮肟与固体催化剂接触,将环己酮肟转换为 ϵ -己内酰胺的气相反应。分离出的气体(将低级醇作为主要成分的气体)可以直接使用,也可以将一部分或全部利用已知的方法加以精制后再使用。通常优选将一部分精制后再使用。

[0082] 就将低级醇作为主要成分的气体 15 而言,例如可以通过如下方法进行精制,即,通过导入到气体吸收塔等中并进行冷却,从而使其凝结,然后通过蒸馏来减少杂质。所谓使其凝结是指,将以低级醇作为主要成分的气体制成以低级醇作为主要成分的液体混合物。

[0083] 作为回收低级醇,优选将粗制低级醇 15 和如上所述那样发生凝结并加以蒸馏而得到的精制低级醇 17 混合来使用。

[0084] 就精制低级醇而言,具体来说,优选通过下述的方法来制造,所述方法包含:将气相反应中得到的反应混合物蒸馏,分离出以低级醇作为主要成分的气体的步骤,将该气体的一部分冷却而使其凝结,得到以低级醇作为主要成分的液体混合物,然后进一步蒸馏所述液体混合物而得到蒸馏低级醇的步骤。

[0085] 在本发明中,优选将如下所得的物质作为回收低级醇的至少一部分,所述物质通过从所述气相反应的反应混合物中蒸馏分离出以低级醇作为主要成分的气体,将其一部分冷却而使其凝结,然后进一步通过蒸馏而得到。

[0086] 就所述低级醇而言,在气相反应时,按照其相对于环己酮肟的质量比(低级醇的量(质量)/环己酮肟的量(质量))优选成为 0.1~20,更优选成为 0.1~10,特别优选成为 0.3~8 的方式在反应体系内共存为好。

[0087] 在气相反应时的反应体系内,氨的所述摩尔百分率(a)([氨(摩尔数)/低级醇(摩尔数)] $\times$ 100)为 0 以上且不足 14,优选为 13 以下。

[0088] 在气相反应时的反应体系内,水的所述摩尔百分率(b)([水(摩尔数)/低级醇(摩尔数)] $\times$ 100)为大于 0 且不足 11,优选为 10 以下。

[0089] 另外,水是用于使重排反应顺利地进行的必要成分。由此观点出发,在气相反应时的反应体系内的水的量相对于 1 摩尔环己酮肟,优选为 0.06 摩尔以上。

[0090] 所述胺类是氨(NH₃)的氢原子被烷基取代后的产物,可以为伯胺、仲胺和叔胺中的任一种,也可以是单胺和多胺中的任一种。作为代表性的所述胺类,可以分别列举出作为伯胺的单甲基胺,作为仲胺的二甲基胺,作为叔胺的三甲基胺。

[0091] 在此,氨是在环己酮肟的水解时生成的物质,可预测胺类是氨与低级醇反应后的产物。

[0092] 在气相反应时的反应体系内,胺类的所述摩尔百分率(c)([胺类(摩尔数)/低级醇(摩尔数)] $\times$ 100)为 0 以上且不足 7.5,优选为 7 以下。

[0093] 作为水、氨和胺类的主要的混入源,可以例示出回收低级醇。因此,通过调节回收低级醇的使用量或纯度,从而能够容易地调节反应体系内的水、氨和胺类的量。

[0094] 例如优选将回收低级醇与非回收低级醇的混合比(回收低级醇(质量%):非回收低级醇(质量%))设为 10:0~10:10,更优选设为 10:0~10:2。

[0095] 此外,作为调节水、氨和胺类的量的方法,可以列举出在气相反应中,通过边检测水、氨和胺类的量,边适当地向反应体系内供给非回收低级醇的气体,从而来调节水、氨和

胺类的量的方法等。

[0096] 需要说明的是,水的量可以通过卡尔费休法等已知的方法来测定,氨和胺类的量可以通过离子色谱法等已知的方法来测定。

[0097] 在本发明中,可以使反应体系内共存含分子状氧的气体。作为含分子状氧的气体,出于经济性而优选使用空气。优选将分子状氧的浓度设为爆炸组成范围之外。

[0098] 在气相反应时的反应体系内,相对于1摩尔环己酮肟,分子状氧的量优选为0.1~10摩尔,更优选为0.3~5摩尔。

[0099] 气相反应可以通过通常的固定床方式、流动床方式或移动层方式的气相接触反应来进行。原料的环己酮肟通过在气体状态下与催化剂层接触而进行反应,低级醇可以在气体状态下与环己酮肟预先混合,也可以与环己酮肟分别供给于反应器中。在固定床方式的情况下,优选使环己酮肟和低级醇在充分地发生混合的状态下通过催化剂层。与此相对,在流动床方式的情况下,并不必须将环己酮肟和低级醇预先混合,可以将它们分别供给于反应器中,进而还可以将低级醇分批地供给。另外,在流动床方式的情况下,也可以将低级醇供给于环己酮肟的上游侧。

[0100] 在使用含分子状氧的气体的情况下,可以将含分子状氧的气体与低级醇和环己酮肟混合来进行供给,或者与低级醇混合来进行供给,另外,还可以供给于与环己酮肟相比而言的反应体系的上游侧。

[0101] 就气相反应而言,可以在使苯、环己烷、甲苯等对于反应来说不活泼的化合物的蒸气共存而作为稀释气体的条件下进行,也可以在使氮、二氧化碳等不活泼气体共存的条件下进行。

[0102] 气相反应优选在大气压下或大气压以下的减压下进行。

[0103] 气相反应时的反应温度优选250~500℃,更优选300~450℃,特别优选300~400℃。由于设定为下限值以上,从而提高反应速度,还进一步提高 ϵ -己内酰胺的选择率。

[0104] 另外,通过设定为上限值以下,从而环己酮肟的热分解被抑制, ϵ -己内酰胺的选择率进一步提高。

[0105] 优选气相反应时的环己酮肟的空间速度(WHSV)为0.1~40h⁻¹(即,相对于每1kg催化剂的环己酮肟的供给速度为0.1~40kg/h),更优选0.2~20h⁻¹,特别优选0.5~10h⁻¹。

[0106] 就通过气相反应(重排反应)而生成的 ϵ -己内酰胺而言,能够利用已知的方法从反应混合物中分离。例如将反应生成气体冷却而使其凝结,接着通过利用提取、蒸馏或晶析等来进行分离,从而得到精制的 ϵ -己内酰胺。

[0107] 就所述固体催化剂而言,能够将在气相反应中所附着的碳质物质利用含氧气体,在200~600℃的温度下燃烧除去(烧成),能够容易地将原本的性能活化,并且能够进行重复再利用。所述碳质物质的除去可以在使含氧气体中共存醇的条件下进行。

[0108] 就利用含氧气体来进行的燃烧处理而言,在200~600℃下,可以在恒定温度条件下、以及在多个阶段中进行升温的条件下中的任一条件下进行。

[0109] 作为所述含氧气体,通常优选为空气,也可以是利用氮、氩或二氧化碳等不活泼气体对空气或氧气进行稀释而得的气体。

[0110] 含氧气体中的氧浓度优选1~30容量%,更优选5~25容量%。

[0111] 本发明以将来自于环己酮肟的重排反应的反应生成物中的回收品作为环己酮肟的重排反应的原料而加以再利用为前提。并且,本发明着眼于在环己酮肟的重排反应中会生成的杂质,作为过度存在时会阻碍该重排反应的杂质,对氨、水和胺类进行特别规定,将它们在反应体系内的混入量全部限定于所限定的范围内。就进行环己酮肟的重排反应的现有的 ϵ -己内酰胺的制造方法来说,从收率高的角度出发,其是工业上极优异的方法,但根据本发明,能够将环己酮肟的重排反应中的反应率和选择率维持在极高的水准,并且还可以进行催化剂的再利用,因此能够使 ϵ -己内酰胺的收率进一步提高且实现低成本化。

[0112] 实施例

[0113] 下面,通过具体的实施例,对本发明进行进一步详细地说明。但是,本发明并不受到以下所示的实施例的任何限定。

[0114] 需要说明的是,以下,空间速度 WHSV (h^{-1}) 是通过将环己酮肟的供给速度 (g / h) 除以催化剂重量 (g) 而算出的。另外,环己酮肟和 ϵ -己内酰胺的分析通过气相色谱法来进行,环己酮肟的反应率和 ϵ -己内酰胺的选择率分别通过以下的式子来算出,其中,将所供给的环己酮肟的摩尔数设为 X,将未反应的环己酮肟的摩尔数设为 Y,将所生成的 ϵ -己内酰胺的摩尔数设为 Z。

[0115] 环己酮肟的反应率 (%) = $[(X-Y) / X] \times 100$

[0116] ϵ -己内酰胺的选择率 (%) = $[Z / (X-Y)] \times 100$

[0117] [实施例 1]

[0118] 将以包含结晶性二氧化硅的 MFI 沸石 (Si / Al 原子比为 147000) 为主要成分的粒径为 0.3mm 以下的粒子作为固体催化剂,在内径 1cm 的石英玻璃制反应管中填充 0.75g,形成催化剂层,在 0.72L / h 的氮气流通过下,在 340℃ 进行 1 小时预热处理。接着,在 0.72L / h 的氮气流通过下,将甲醇 / 环己酮肟 = 1.3 / 1 (质量比) 的混合物以 6.9g / h (环己酮肟的 WHSV 为 4h^{-1}) 的供给速度供给于所述反应管,在将催化剂层的温度保持在 380℃ 的同时,进行 10 小时反应。并且,使此时的反应体系内的杂质质量满足以下的关系。

[0119] (a) [氨 (摩尔数) / 甲醇 (摩尔数)] $\times 100 = 0$

[0120] (b) [水 (摩尔数) / 甲醇 (摩尔数)] $\times 100 = 6.4$

[0121] (c) [胺类 (摩尔数) / 甲醇 (摩尔数)] $\times 100 = 0$

[0122] 收集从反应开始至 10 小时为止的反应液,计算出该反应液中的环己酮肟的反应率和 ϵ -己内酰胺的选择率。将结果示于表 1 中。

[0123] 本实施例的 ϵ -己内酰胺的收率为 94.9%。

[0124] [实施例 2]

[0125] 如表 1 所示,将氨的所述摩尔百分率 (a) 的值由 0 替代为 5.9,除此以外,与实施例 1 同样地制造 ϵ -己内酰胺。

[0126] ϵ -己内酰胺的收率为 95.0%。

[0127] [实施例 3]

[0128] 如表 1 所示,将氨的所述摩尔百分率 (a) 的值由 0 替代为 8.7,除此以外,与实施例 1 同样地制造 ϵ -己内酰胺。

[0129] ϵ -己内酰胺的收率为 95.1%。

[0130] [比较例 1]

[0131] 如表 1 所示,将氨的所述摩尔百分率 (a) 的值由 0 替代为 18,除此以外,与实施例 1 同样地制造 ϵ -己内酰胺。

[0132] ϵ -己内酰胺的收率为 93.2%。

[0133] [实施例 4]

[0134] 与实施例 1 同样,在内径 1cm 的石英玻璃制反应管中填充 0.75g 固体催化剂而形成催化剂层,在 0.72L / h 的氮气流通下,在 340℃ 进行 1 小时预热处理。接着,在 0.72L / h 的氮气流通下,将甲醇 / 环己酮肟 = 1.3 / 1 (质量比) 的混合物以 6.9g / h (环己酮肟的 WHSV 为 4h^{-1}) 的供给速度供给于所述反应管,在将催化剂层的温度保持在 380℃ 的同时,进行 2 小时反应。并且,使此时的反应体系内的杂质量满足以下的关系。

[0135] (a) [氨 (摩尔数) / 甲醇 (摩尔数)] $\times 100 = 0$

[0136] (b) [水 (摩尔数) / 甲醇 (摩尔数)] $\times 100 = 6.4$

[0137] (c) [胺类 (摩尔数) / 甲醇 (摩尔数)] $\times 100 = 0$

[0138] 在从反应开始起经过 2 小时时,与实施例 1 的情况同样地计算出环己酮肟的反应率和 ϵ -己内酰胺的选择率。

[0139] ϵ -己内酰胺的收率为 95.6%。

[0140] [实施例 5]

[0141] 如表 1 所示,将水的所述摩尔百分率 (b) 的值由 6.4 替代为 8.3,除此以外,与实施例 4 同样地制造 ϵ -己内酰胺。

[0142] ϵ -己内酰胺的收率为 95.3%。

[0143] [比较例 2]

[0144] 如表 1 所示,将水的所述摩尔百分率 (b) 的值由 6.4 替代为 14,除此以外,与实施例 4 同样地制造 ϵ -己内酰胺。

[0145] ϵ -己内酰胺的收率为 94.6%。

[0146] [实施例 6]

[0147] 与实施例 1 同样,在内径 1cm 的石英玻璃制反应管中填充 0.75g 固体催化剂来形成催化剂层,在 0.72L / h 的氮气流通下,在 340℃ 进行 1 小时预热处理。接着,在 0.72L / h 的氮气流通下,将甲醇 / 环己酮肟 = 1.3 / 1 (质量比) 的混合物以 6.9g / h (环己酮肟的 WHSV 为 4h^{-1}) 的供给速度供给于所述反应管,在将催化剂层的温度保持在 380℃ 的同时,进行 2 小时反应。并且,使此时的反应体系内的杂质量满足以下的关系。

[0148] (a) [氨 (摩尔数) / 甲醇 (摩尔数)] $\times 100 = 0$

[0149] (b) [水 (摩尔数) / 甲醇 (摩尔数)] $\times 100 = 6.4$

[0150] (c) [胺类 (摩尔数) / 甲醇 (摩尔数)] $\times 100 = 0$

[0151] 在从反应开始起经过 6 小时时,与实施例 1 的情况同样地计算出环己酮肟的反应率和 ϵ -己内酰胺的选择率。

[0152] ϵ -己内酰胺的收率为 95.8%。

[0153] [实施例 7]

[0154] 如表 1 所示,使用三甲基胺作为胺类,将其所述摩尔百分率 (c) 的值由 0 替代为 3.6,除此以外,与实施例 6 同样地制造 ϵ -己内酰胺。

[0155] ϵ -己内酰胺的收率为 95.6%。

[0156] [比较例 3]

[0157] 如表 1 所示,使用三甲基胺作为胺类,将其所述摩尔百分率 (c) 的值由 0 替代为 7.5,除此以外,与实施例 6 同样地制造 ϵ -己内酰胺。

[0158] ϵ -己内酰胺的收率为 95.5%。

[0159] [参考例 1]

[0160] 将低级醇分离工序 (4) 中得到的蒸馏低级醇的一部分或全部冷却至 7~30℃ 而使其液化。液化后的低级醇在 80℃,175kPaA 的条件下进行蒸馏,得到回收低级醇 17。

[0161] 由此而得的甲醇中,包含水 0.49%、氨 0.01%、三甲基胺 1.4%,向其中加入水而使含水率达到 4.0%。将其与环己酮肟按 1.3 / 1 (质量比) 进行混合而用于反应中。

[0162] [实施例 8]

[0163] 与实施例 1 同样,在内径 1cm 的石英玻璃制反应管中填充 0.75g 固体催化剂来形成催化剂层,在 0.72L / h 的氮气流通下,在 340℃ 进行 1 小时预热处理。接着,在 0.72L / h 的氮气流通下,将在参考例 1 中制备而得的甲醇 / 环己酮肟 = 1.3 / 1 (质量比) 的混合物以 6.9g / h (环己酮肟的 WHSV 为 4h⁻¹) 的供给速度供给于所述反应管,在将催化剂层的温度保持在 380℃ 的同时,进行 10 小时反应。并且,使此时的反应体系内的杂质量满足以下的关系。

[0164] (a) [氨 (摩尔数) / 甲醇 (摩尔数)] × 100 = 0.02

[0165] (b) [水 (摩尔数) / 甲醇 (摩尔数)] × 100 = 7.2

[0166] (c) [胺类 (摩尔数) / 甲醇 (摩尔数)] × 100 = 0.77

[0167] 收集从反应开始至 10 小时为止的反应液,与实施例 1 的情况同样地计算出环己酮肟的反应率和 ϵ -己内酰胺的选择率。

[0168] ϵ -己内酰胺的收率为 95.3%。

[0169] [表 1]

[0170]

	(A) MeOH/Ox (w/w)	(a) NH ₃ /MeOH (mol/mol) × 100	(b) H ₂ O/MeOH (mol/mol) × 100	(c) 胺类 /MeOH (mol/mol) × 100	反应率 (%)	选择率 (%)
实施例 1	1.3	0	6.4	0	99.9	95.0
实施例 2	1.3	5.9	6.4	0	99.9	95.1
实施例 3	1.3	8.7	6.4	0	99.9	95.2
比较例 1	1.3	18	6.4	0	99.9	93.3
实施例 4	1.3	0	6.4	0	100	95.6
实施例 5	1.3	0	8.3	0	99.9	95.4
比较例 2	1.3	0	14	0	99.9	94.7
实施例 6	1.3	0	6.4	0	99.9	95.9
实施例 7	1.3	0	6.4	3.6	99.9	95.7
比较例 3	1.3	0	6.4	7.5	99.9	95.6
实施例 8	1.3	0.02	7.2	0.77	99.9	95.3

[0171] 由上述结果能够确认出以下方面。

[0172] 在实施例 1 ~ 7 中,选择率和反应率均为高水准,催化剂活性也良好。

[0173] 另一方面,由于氨的所述摩尔百分率(a)的值上升,由此在比较例 1 中,虽然反应率良好,但选择率比实施例 1 ~ 3 低,收率降低。

[0174] 另外,由于水的所述摩尔百分率(b)的值上升,由此在比较例 2 中,虽然反应率良好,但选择率比实施例 4 ~ 5 降低。

[0175] 另外,由于胺类的所述摩尔百分率(c)的值上升,由此在比较例 3 中,虽然反应率良好,但选择率比实施例 6 ~ 7 降低。

[0176] 如上所述,通过选择氨、水和胺类作为规定在反应体系内的混入量的杂质,并将它们的量全部限定于所限定的范围内,由此可以确认出,能够将环己酮肟的重排反应中的反应率和选择率维持在极高的水准。

[0177] 产业上的可利用性

[0178] 本发明能够用于基于使用了固体催化剂的气相反应而进行的 ϵ -己内酰胺的制造。

[0179] 根据本发明,能够提供环己酮肟的重排反应中的选择率优异的 ϵ -己内酰胺的制造方法。

[0180] 另外,通过将回收的低级醇加以再利用而能够削减工业废弃物的量,能够降低对环境的负荷。

[0181] 符号说明

[0182] 1、蒸发器

[0183] 2、反应器

[0184] 3、第一蒸馏塔

[0185] 4、低级醇回收塔

[0186] 5、第二蒸馏塔

[0187] 6、低级醇精制装置

[0188] 7、环己酮肟

[0189] 8、不活泼气体

[0190] 9、低级醇

[0191] 10、水

[0192] 11、原料气体

[0193] 12、反应气体

[0194] 13、高沸点成分

[0195] 14、 ϵ -己内酰胺、低级醇和不活泼气体的混合气体

[0196] 15、粗制低级醇(包含不活泼气体)

[0197] 16、氨和胺类等杂质

[0198] 17、精制低级醇(包含回收低级醇、不活泼气体)

[0199] 18、粗制 ϵ -己内酰胺混合物

[0200] 19、高沸点成分

[0201] 20、低沸点成分

[0202] 21、粗制 ϵ -己内酰胺

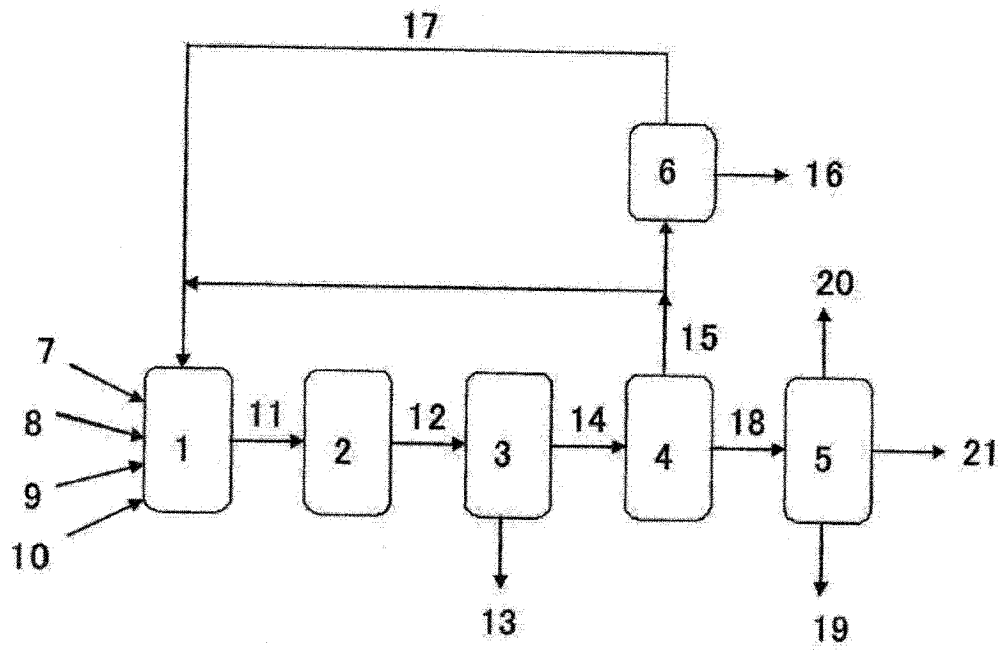


图 1