

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07D 201/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03823645.1

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1317266C

[22] 申请日 2003.9.30 [21] 申请号 03823645.1
[30] 优先权
[32] 2002.10.1 [33] EP [31] 02079109.1
[86] 国际申请 PCT/NL2003/000670 2003.9.30
[87] 国际公布 WO2004/031146 英 2004.4.15
[85] 进入国家阶段日期 2005.4.1
[73] 专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司
地址 荷兰海尔伦
[72] 发明人 鲁道夫·菲利普斯·玛丽亚·古伊特
[56] 参考文献
WO9837063 A 1998.8.27
CN1344252 A 2002.4.10
审查员 赵步真

[74] 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有
限责任公司
代理人 肖善强

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

由包括 6-氨基己酰胺和/或其低聚物的混合物制备 ϵ -己内酰胺的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种由含有 6-氨基己酰胺和/或其低聚物的混合物制备 ϵ -己内酰胺的方法，其中在第一步骤中，6-氨基己酰胺和/或其低聚物在 180 和 250°C 之间的温度下被转化成氨气和 6-氨基己酸和/或其低聚物，并单独或同时脱除所述氨气，在随后的步骤中，6-氨基己酸和/或其低聚物在 250 和 400°C 之间的温度下被转化成己内酰胺。

1. 一种由含有 6-氨基己酰胺和/或其低聚物的混合物制备 ϵ -己内酰胺的方法，其特征在于：在第一步骤中，6-氨基己酰胺和/或其低聚物在 180 和 250°C 之间的温度下被转化成氨气和 6-氨基己酸和/或其低聚物，并单独或同时脱除所述氨气，并且在随后的步骤中，6-氨基己酸和/或其低聚物在 250 和 400°C 之间的温度下被转化成己内酰胺。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所释出的氨气循环到使用氨气的工艺中。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述第一步骤中的温度等于或低于 230°C。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述第一步骤中的压力被选择成使得反应混合物以熔融态和气态的混合物共存的方式进行所述第一步骤。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述第一步骤在液相/熔融相中具有活塞流特性的反应器中进行。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于所用的反应器是包含至少三个反应区的活塞流反应器。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于蒸汽被送入不同的反应区中。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于氨气被同时脱除。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于在具有多个平衡级的区中用水逆流冲洗所脱除的氨气。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述含有 6-氨基己酰胺和/或其低聚物的混合物包括如下组成的有机化合物：10 到 60 wt% 之间的带有酰胺端基的 6-氨基己酰胺及其低聚物、0 到 30 wt% 之间的 6-氨基己酸、0 到 50 wt% 之间的己内酰胺、0 到 0.1 wt% 之间的 6-氨基己酸酯和 0 到 30 wt% 之间的 6-氨基己酸和/或 6-氨基己酸酯的低聚物，所有这些分率总和为 100 wt%。

由包括 6-氨基己酰胺和/或其低聚物的混合物制备 ϵ -己内酰胺的方法

本发明涉及由包括 6-氨基己酰胺和/或其低聚物的混合物制备 ϵ -己内酰胺的方法。

这样的方法在 WO-A-9837063 中有所描述。该文献的实施例 VIII 描述了在 1.2 MPa 的压力和 300°C 的温度下由包括 6-氨基己酸、6-氨基己酰胺及其低聚物的混合物制备己内酰胺，其中从含水的还原性氨基化混合物中蒸馏脱去大部分水而获得该混合物。在该方法中，化学键合于 6-氨基己酰胺及其低聚物（具有酰胺端基）内的氨在环化条件下释放。所得的己内酰胺存在于还包括水蒸汽、所释出的氨、轻组分（沸点低于己内酰胺的化合物）和重组分（沸点高于己内酰胺的化合物）的气态产物流中。已发现该气态产物流还包括二氧化碳。WO-A-9837063 没有提供分离并使所释出的氨再循环到其中氨例如被用作反应物的工艺中的方法。在连续工艺中，如果这种被释出的氨能以简单方式分离，并循环到其中氨例如被用作反应物的工艺（例如，通常由氢化催化剂催化的还原性氨基化）中并被再利用，这从经济角度讲是非常有利的。当以通常方式用蒸馏将被释出的氨从产物流中分离时，结果二氧化碳会存在于被释出的氨中。氨气与二氧化碳的分离非常困难。万一这样分离出的含有二氧化碳的氨气被再利用并循环到例如还原性氨基化过程，二氧化碳将在还原性氨基化反应的氨气循环中积累。这是不利的，因为为了能够在恒定的氢气压力下运行，总压力应该升高。为了避免这一点，还原性氨基化反应的循环氨气必须至少定期清洗（purge）。清洗循环氨气是不利的，因为这导致例如氨气的有用组分的损失。

本发明的目的是提供一种由 6-氨基己酰胺和/或其低聚物制备 ϵ -己内酰胺的方法，其中被释出的氨气中所含有的二氧化碳量至少明显减少。

本发明是这样实现的：在第一步骤中，6-氨基己酰胺和/或其低聚物在

180 和 250°C 之间的温度下被转化成氨气和 6-氨基己酸和/或其低聚物，并单独或同时脱除氨气，在随后的步骤中，6-氨基己酸和/或其低聚物在 250 和 400°C 之间的温度下被转化成己内酰胺。

已发现，化学键合于 6-氨基己酰胺和/或其低聚物内的氨在本发明方法的第一步骤中被释出，并可循环到例如催化还原性氨基化中，同时对还原性氨基化反应的循环氨气进行清洗的必要性大大减少，或者甚至变得多余。

本发明方法的优点是与 WO-A-9837063 中所述的方法相比较，存在于被释出氨气中的、具有一定程度的轻微挥发性的降解化合物（例如戊酸、己酸、己烯酸、戊酰胺和己酰胺）的量显著减少。如果所释出的氨气被循环到其中氨气例如用作反应物的工艺（例如通常用氢化催化剂催化的还原性氨基化）中并被再利用，由于这种降解化合物的存在，催化剂可能失活。

在本发明方法的第一步骤中，带有酰胺端基的 6-氨基己酰胺和/或其低聚物被转化成氨气和 6-氨基己酸和/或其低聚物。在本发明的第一步骤中，由于温度升高，化学键合于起始混合物中的化合物中的氨被释出。因此，被送入本发明方法的第一步骤中的起始混合物至少应该包含带有酰胺端基的 6-氨基己酰胺和/或其低聚物。被送入第一步骤的混合物（起始混合物）中的、带有酰胺端基的 6-氨基己酰胺和/或其低聚物的量一般占起始混合物中所存在的有机化合物的量的 10 和 60 wt% 之间。这里有机化合物被定义为己内酰胺和己内酰胺前体。这里己内酰胺前体被定义为 6-氨基己酸、6-氨基己酸酯、6-氨基己酰胺及其低聚物。可用在本发明起始混合物中的有机化合物的典型组成除带有酰胺端基的 6-氨基己酰胺及其低聚物之外，还包括 0 到 30 wt% 之间的 6-氨基己酸、0 到 50 wt% 之间的己内酰胺、0 到 0.1 wt% 之间的 6-氨基己酸酯和 0 到 30 wt% 之间的 6-氨基己酸和/或 6-氨基己酸酯的低聚物，其中这些分率总和为约 100 wt% 有机化合物。被送入本发明方法的第一步骤中的起始混合物优选是含水的起始混合物，因为水的存在有助于氨气的脱除。水量优选在 3 和 95 wt% 之间变化，更优选在 20 和 70 wt% 之间变化。

含有 6-氨基己酰胺和/或其低聚物的起始混合物可以通过各种方法获得。对于本发明，如何获得起始混合物不是关键的。可能的方法实例在 EP-A-729943、EP-A-729944 和 WO-A-9730973 中有所描述。例如在 EP-A-729943 中，所描述的方法是：在氢化催化剂的存在下，使 5-甲酰戊酸酯与氨气和氢气反应（还原性氨基化），获得含有 6-氨基己酸、6-氨基己酰胺和己内酰胺的水性混合物。另一种并且是更优选的获得本发明方法的起始混合物的方式是：在例如在 WO-A-9835938 或 WO-A-0014062 中所述的在载体上包括钨的氢化催化剂的存在下，以水或水/醇混合物作为溶剂，对 C1-C6 的烷基-5-甲酰戊酸酯进行还原性氨基化。该还原性氨基化混合物除了 6-氨基己酰胺和/或其低聚物之外，可以包含 6-氨基己酸、 ϵ -己内酰胺、6-氨基己酸酯和/或某种醇。该醇一般是 6-氨基己酸酯的酯基所对应的醇。在将该还原性氨基化混合物进料到本发明的方法之前，优选例如通过蒸馏或汽提对该醇进行分离，如 WO-A-9730973 中所述的，并且优选如 WO-A-9942440 中所述的对 6-氨基己酸酯进行分离。如果待送入本发明方法中的混合物仍含有少量 6-氨基己酸酯，该 6-氨基己酸酯也将在本发明的第一步骤中定量地转化成对应于酯基的醇和 6-氨基己酸和/或其低聚物。所释出的醇将与所释出的氨气分离，并且有益地与所释出的氨气一起循环到还原性氨基化反应中。在将该还原性氨基化混合物进料到本发明的方法中之前，优选例如通过降低还原性氨基化反应的压力，并进行气/液分离来将非化学键合的氨气和氢气分离出去。有益地，氢气和氨气可以被循环到还原性氨基化反应中（这里称之为还原性氨基化反应的氨气循环）。使用前面工艺步骤中所获得的包含 6-氨基己酰胺和/或其低聚物的水性混合物，可以应用本发明的方法而具有特定优点。

优选地，第一步骤在 15 MPa 以下的压力、更优选在 3 和 10 MPa 之间的压力下进行，导致气相中含有已被释出的氨气和水（可能存在于起始混合物中和/或可能在第一步骤中被释出），熔融相中含有 6-氨基己酸及其低聚物。优选的，第一步骤的压力被选择成使得第一步骤中所使用的热可以最经济地被再利用。本发明方法的另一优点是在本发明方法的第一步骤中至少部分脱除可能存在于起始混合物中的和/或可能在第一步骤中被释出的

水。因为从能源角度看，被送入本发明方法后续步骤中的混合物中所存在的水量优选要尽可能地低，所以这是有益的。

在本发明方法的第一步骤中，起始混合物的温度被加热到 180 和 250 °C 之间，优选等于或低于 230 °C。已发现，在高于 180 °C 的温度下，不会发生熔融相的固化，并且低于 250 °C 的温度导致上述降解化合物的形成明显减少。所释出的氨气可以在分离步骤中被分离出。通过本领域技术人员已知的任意液/气分离方法可以进行氨气的分离。所释出的氨气优选在第一步骤进行的同时被分离，因为这导致带有酰胺端基的 6-氨基己酰胺和/或其低聚物向氨气和 6-氨基己酸和/或其低聚物的转化率进一步提高。

在第一步骤中被释出和/或所存在的氨气和水在将该混合物送入后续步骤（环化步骤）之前被从该混合物中脱除。优选地，所脱除的氨气和水循环到其中氨气（和水）用作反应物和/或溶剂的工艺（例如还原性氨基化反应）中。优选地，氨气（和水）循环到其中制备本发明方法的起始混合物的 6-氨基己酰胺和/或其低聚物的还原性氨基化反应中。优选地，在循环该脱除的氨气（和水）之前，在具有多个平衡级的区域中例如用水逆流冲洗氨气（和水），以使己内酰胺和例如 6-氨基己酰胺的、轻微挥发的己内酰胺前体保留在第一步骤的反应混合物中。优选地，该区域是位于其中进行第一步骤的反应器顶部的带有回流冷凝器的柱。

本发明方法的第一步骤可以逐批或连续进行。在商用方法中，该反应优选在合适的反应器中以连续的模式进行。优选的反应器是液相/熔融相具有活塞流特性的反应器。使用具有活塞流特性的反应器是优选的，因为这导致带有酰胺端基的 6-氨基己酰胺和/或其低聚物向氨气和 6-氨基己酸和/或其低聚物的转化率进一步提高。合适的反应器实例是活塞流反应器或串联的数个搅拌反应器。更优选地，本发明方法的第一步骤在包含至少 3 个反应区的活塞流反应器中进行，以进一步改善转化率。任选地，水汽被送入不同的反应区中来增强氨气的混合和脱除，并且/或者在所期望的反应温度下在反应器中保持液相/熔融相。

优选地，在将待处理的混合物送入第一步骤中之前，优选使用热交换器，将该混合物加热至第一步骤的反应温度。如果反应器具有多于一个的

反应区，则起始混合物优选首先与在反应器的第一反应区所得的混合物相混合，以减少进料处固化的发生。

在脱除被释出的氨气（和水）之后，在本发明的第一步骤中所得到的混合物随后被送入本发明方法的环化步骤。该环化步骤可以以任意已知方式来进行，例如在液相或气相中。可能的液相方法实例在 US-A-4730040 和 EP-A-729944 中有所描述。优选地，含有 ϵ -己内酰胺前体的混合物的液相环化反应在 250 和 330°C 之间的温度、0.5 和 40 MPa 之间的压力下逐批地或连续地例如在搅拌釜式反应器或管式反应器中进行。可能的气相方法实例在 WO-A-9837063 中有所描述。在优选的实施方案中，在 270 和 350 °C 之间的温度、0.5 和 2 MPa 之间的压力、没有催化剂的条件下，使含有 6-氨基己酸和/或其低聚物的混合物与水汽接触，从而在气相中进行环化反应。例如在 WO-A-9837063 中所述的气相方法是有益的，因为在本发明方法的第一步骤中所得的熔融相无需任何中间处理，随后就可在环化步骤中进行处理。此外，与液相方法相比较，气相方法中可以使用更低的压力，并且回收己内酰胺更容易。

参照下面非限制性的实施例，将进一步阐明本发明。

对比实验 A

将 100 g 含有 33.9 wt% 的己内酰胺、10.9 wt% 的 6-氨基己酸、38.3 wt% 的 6-氨基己酰胺、13.6 wt% 的尼龙-6 低聚物和 3.3 wt% 水的混合物充入带有涡轮混合器的 500 ml 高压釜内。该高压釜被氮气充分冲洗，压力阀被调节到使得反应器内的压力保持在 1.2 MPa。当温度达到 300°C 时，蒸汽以 300 g/hr 的速率开始生成。离开反应器的含有己内酰胺的蒸汽被连续冷凝，并进行分析。在 30 分钟之后，所收集的冷凝产物中己内酰胺的量相当于接近 20% 的转化率。在 5 小时之后，所有进料以接近 99% 的产率被转化成己内酰胺。所收集的冷凝产物中己内酰胺浓度为 5.53 wt%。分析表明与己内酰胺相比较，所收集的冷凝产物中存在二氧化碳（970 ppm）和戊酸（530 ppm）、戊酰胺（69 ppm）、己酸（182 ppm）和己烯酸（485

ppm) (以下称之为酸和酰胺化合物)。分析结果表明正好在实验的第一分钟期间, 氨气从具有酰胺端基的 6-氨基己酰胺及其低聚物定量地释放出。所生成的 CO_2 总量等于所释出 NH_3 总量的 1.5 wt%。

所收集的冷凝产物在环境压力和 100°C 的温度下在实验蒸馏柱中被逐批蒸馏, 得到的残余物含有水中的大致 70 wt% 的己内酰胺。 NH_3 和 CO_2 与所蒸馏出的水一起被定量脱出, 其中也包含微量的以上提到的轻微蒸汽挥发性的酸和酰胺化合物。残余量的酸和酰胺保留在己内酰胺的水溶液中。

利用内部氨气循环, 将这样分离出的、含 CO_2 与微量的以上提到的酸和酰胺的氨气循环到催化还原氨基化反应中, 并再利用, 从而必须定期地对内部氨气循环进行清洗, 并且催化剂可能失活。

该实验表明在给定条件下, 所形成 CO_2 的含量相当可观, 并且同时获得非常高的 6-氨基己酰胺及其低聚物的酰胺端基的转化率。该实验还表明在所分离出的 $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ 中存在 CO_2 和少量的蒸汽挥发性的酸和酰胺。

实施例 I

重复对比实验 A, 不同之处在于反应器压力仅为 0.7 MPa, 反应混合物仅被加热至 220°C 。在反应时间分别为 10 分钟和 30 分钟之后, 冷凝物中所收集的氨的量相当于起始混合物中所存在的所有原始酰胺端基的转化率为 80% 和 97%。对 30 分钟后所收集的冷凝物的分析结果还表明大约 1% 的己内酰胺前体被转化为己内酰胺。所生成的 CO_2 总量小于所释出的 NH_3 总量的 0.005 wt%。而且所存在的酸和酰胺化合物的量与对比实验 A 的量相比低很多, 可以忽略不计。

在 30 分钟后, 反应器压力和温度分别被提高到 1.2 MPa 和 300°C 。又经过 5 个小时之后, 所有进料以接近 99% 的产率被转化为己内酰胺。对这段时间的分析结果表明仅仅生成非常少量的氨气, 而所生成的酸和酰胺化合物和 CO_2 的水平与对比实验 A 相当。

该实施例表明在本发明方法的第一步骤中, 所释出的 NH_3 中 CO_2 和酸和酰胺化合物的浓度明显减小。

实施例 II

重复实施例 I，不同之处在于：反应器顶部初始设置有回流冷凝器，以将己内酰胺和己内酰胺前体冲洗回反应器内，同时仅有 NH_3 和水能够以气相形式离开反应器；另外反应器压力设置也不同。分析结果表明冷凝物中不含有任何己内酰胺或己内酰胺前体。

在 30 分钟后，反应器条件从 7 MPa 和 220°C 被调节为 12 MPa 和 300 °C，同时回流冷凝器被切断。该实施例的结果类似于实施例 I 的结果。

该实施例表明利用本发明的方法，在本方法的第一步骤中，所释出的 NH_3 中 CO_2 的浓度明显减小，并且没有损失任何己内酰胺前体。