

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C255/12
C07C253/30



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01101736.8

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1189449C

[22] 申请日 2001.1.23 [21] 申请号 01101736.8

[30] 优先权

[32] 2000. 1. 25 [33] CH [31] 0144/2000

[71] 专利权人 DSM IP 资产有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72] 发明人 B·伯德特 J·里格尔

A·鲁提曼

审查员 谢 蓉

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 段承恩

权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图 1 页

[54] 发明名称 3-羟基丙腈的制备

[57] 摘要

本发明公开了一种生产 3-羟基丙腈的方法，其包括：(a) 使丙烯腈与水反应以获得两相混合物；(b) 将(a)的混合物冷却，分离出水相；(c) 从(b)后残余的有机相蒸出丙烯腈；(d) 将(c)获得的混合物进行热解以获得主要由 3-羟基丙腈和丙烯腈组成的混合物；和(e) 从(d)获得的混合物中通过分馏分离出所需的 3-羟基丙腈。所获得的产品 3-羟基丙腈是一种在生产泛醇的方法中重要的中间体。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种生产 3-羟基丙腈的方法，该方法包括：

(a) 使丙烯腈与水以摩尔比为 1: 0.5 至 1: 20 的比例，在为 pKa 值为 8 至 12 的无机或有机碱的弱碱存在下，于 80℃ 至 150℃ 及压力 0.1 MPa 至 0.5 MPa 下反应直至转化率达到 40% 至 80%，以获得两相有机-水混合物，有机相主要含二（氰乙基）醚和 3-羟基丙腈以及相对少量的未反应的丙烯腈，水相主要含弱碱的水溶液；

(b) 在将 (a) 获得的混合物冷却后，分离其水相；

(c) 从 (b) 后剩余的有机相中蒸出丙烯腈以获得主要含二（氰乙基）醚和 3-羟基丙腈的混合物；

(d) 将 (c) 获得的混合物进行热解，热解温度为 120℃ 至 160℃，热解压力为 0.5 kPa 至 50 kPa，热解反应在碱性催化剂存在下进行，所述催化剂选自：钙和镁的氧化物以及碱金属乙酸盐，从而获得主要含 3-羟基丙腈和丙烯腈的混合物；和

(e) 从 (d) 获得的混合物中通过分馏分离出所需的 3-羟基丙腈。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中，将在方法步骤 (b) 中分离出的包含方法步骤 (a) 中使用的大部分碱的水相返回连续操作的整个方法的方法步骤 (a) 中，以使其在那里进一步与丙烯腈反应。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中，将在方法步骤 (c) 和/或 (e) 中蒸出或留下的丙烯腈返回连续操作的整个方法的方法步骤 (a) 中以使其在那里弱碱存在下进一步与水进行反应。

4. 根据权利要求 1 或 2 任一项所述的方法，其特征在于，用于方法步骤 (a) 中的弱碱为碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐或者这些无机碱的两种或更多种的混合物。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中弱碱为碳酸钠、碳酸钾、碳酸钠与碳酸氢钠的混合物或碳酸钾与碳酸氢钾的混合物。

6. 根据权利要求1或2的方法, 其中, 弱碱的用量按丙烯腈的量计为0.1至5 mol%。

7. 根据权利要求6的方法, 其中弱碱的用量按丙烯腈的量计为0.5至2 mol%。

8. 根据权利要求1或2的方法, 其中, 在方法步骤(a)中丙烯腈与水的反应在100℃至130℃和压力0.1 MPa至0.3 MPa下进行。

9 根据权利要求1或2的方法, 其中, 氧化钙、乙酸钠或乙酸钾用作方法步骤(d)中的碱性催化剂。

10. 根据权利要求1或2的方法, 其中, 碱性催化剂的用量为0.05至10 wt%, 基于方法步骤(c)获得的和方法步骤(d)采用的二(氰乙基)醚与3-羟基丙腈的混合物的总量计。

11. 根据权利要求10的方法, 其中, 碱性催化剂的用量为0.1至3 wt%, 基于方法步骤(c)获得的和方法步骤(d)采用的二(氰乙基)醚与3-羟基丙腈的混合物的总量计。

12. 根据权利要求1或2的方法, 其中, 方法步骤(d)的热解在130℃至150℃下进行。

13. 一种生产3-羟基丙腈的方法, 该方法包括:

(a')使丙烯腈与水以摩尔比为约1: 0.5至约1: 20的比例, 在为pKa值为8至12的无机或有机碱的弱碱存在下, 于80℃至150℃及压力0.1 MPa至0.5 MPa下反应直至转化率达到40%至80%, 以获得两相有机-水混合物, 有机相主要由二(氰乙基)醚和3-羟基丙腈以及相对少量的未反应的丙烯腈组成, 水相主要由弱碱的水溶液组成;

(b')在将(a')中获得的混合物冷却后, 通过加入弱酸中和弱碱;

(c')从(b')获得的混合物中蒸出丙烯腈和水以获得主要由二(氰乙基)醚、3-羟基丙腈和经中和形成的碱组成的混合物;

(d') 将 (c') 中获得的混合物进行热解, 热解温度为 120℃ 至 160℃, 热解压力为 0.5 kPa 至 50 kPa, 热解过程在由中和形成的已经存在的碱存在下进行, 获得主要由 3-羟基丙腈和丙烯腈组成的混合物; 和

(e') 从 (d') 获得的混合物中通过分馏分离出所需的 3-羟基丙腈。

3-羟基丙腈的制备

本发明涉及一种生产 3-羟基丙腈的方法，3-羟基丙腈是泛醇生产过程中的重要中间体。所述终产品泛醇，特别是其 d(+) 异构体是一种有价值的试剂，可用于治疗皮肤病、烧伤和感染性溃疡，并且是一种在香波和其它化妆品中有价值的添加剂。

现有文献中已公开了各种生产 3-羟基丙腈的方法。例如，使 2-氯乙醇与碱性氰化物反应可获得 3-羟基丙腈，该反应在下述文献中有述：1863 [《化学及制药分析》(Annalen der Chemie und Pharmacie) 128, 1(1863)]。以后的公开出版物，例如《有机合成》(Org. Synth.) 3, 57(1923)，《化学工业协会杂志》(J. Soc. Chem. Ind.) 67, 458(1948) 以及 US 专利 2, 311, 636 均涉及优化该碱合成过程。尽管依其描述可实现高收率，但该方法在工业上还不能令人满意，其原因是，原料 2-氯乙醇的购买价格较高，并且难于控制放热反应。而且，不仅存在盐污染，而且加工支出也很高。在大约 1930 年左右，在许多德国专利如在德国专利 561, 397、570, 031 以及 577, 686 中均报导了通过使环氧乙烷加成氢氰酸可成功地生产 3-羟基丙腈。此后，US 专利 2, 653, 162 描述了这种加成方法的优化方法，其中，采用羧酸钠盐树脂作为弱碱，水用作溶剂，反应在 45-50℃ 下进行。再后来，在德国专利公开说明书 4, 304, 002 以及 US 专利 5, 268, 499 中公开了通过使氢氰酸加成至环氧乙烷以生产 3-羟基丙腈。这两种原料则存在毒性和处理问题，因而，迄今不再考虑采用它们来生产 3-羟基丙腈。

另一种生产 3-羟基丙腈的方法是在碱性催化剂存在下，由水与丙烯腈以 1:1 进行加成反应，但该反应会带来一些问题，因为产物会与丙烯腈进一步反应，得到二(氰乙基)醚 $\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ 缩合产物：参见 US 专利 2, 579, 580。按照 US 专利 3, 024, 267 和日本专利公开(公开) 196, 850/1984，仅当反应在大大过量的水中进行时才能得到 3-

羟基丙腈的更好一些的收率，即需要高度稀释，或者，按照《有机化学杂志》(J. Org. Chem.) USSR 1987, 1087, 需要存在大量的碱。然而，这些措施是不经济的，特别是由于不可避免地使加工过程复杂化，还需要蒸发水并存在盐污染。而且，也形成高度稀释的低至中等数量的二(氰乙基)醚。

为解决上述问题，德国专利 2,655,794 提出了另一种解决方案，即在强碱性 Amberlyst® IRA-400, OH⁻形式存在下，在约 40℃使含水甲醛与丙烯腈反应；但是，在此情形下，所述 3-羟基丙腈的 75%的收率只是中等收率。

如上列出的直接生产 3-羟基丙腈的方法均存在明显的缺陷。

从日本专利公开(公开;JP) 160,949/1989、90,160/1989 和 185,550/1983 可知，可在强碱性离子交换剂存在下由丙烯腈与水生产二(氰乙基)醚，并且，所述产物随后可通过碱性催化剂进行热解而形成所需的 3-羟基丙腈和丙烯腈。这种由丙烯腈和水经碱催化生产二(氰乙基)醚的过程也在早期的现有技术中公开过：参见《有机反应》(Org. Reactions) 5, 79(1945; 综述文章), J. A. C. S. 65, 23(1943), 出处同上 67, 1996(1945), Ind. Eng. Chem. 44, 1388(1952), 德国专利 731,708 和 1,189,975 以及 US 专利 2,382,036、2,448,979 和 2,816,130。作为用于此 2:1 加成反应的催化剂，通常可采用强碱，如氢氧化钠，或者强碱性 Amberlyst® 催化剂，如 Amberlyst® IRA-400, OH⁻形式。与所采用的丙烯腈:水的比例、反应温度及强碱无关，至少会形成少量的 3-羟基丙腈。按照现有技术的上述描述，采用强碱性催化剂如 Amberlyst® IRA-400, OH⁻型可达到至多约 77%的收率。在上述日本专利公开中所述的二(氰乙基)醚的分解可采用碱性催化剂进行，特别是氢氧化钾水溶液或氢氧化钾的甲醇溶液/磷酸二钾，于 72-100℃/ 5mmHg 下进行，收率为约 85%(JP 160,949/1989、JP 90,160/1989)，或者，采用四乙基乙酸铵于 100-105℃/10 mmHg 下进行，收率为约 86%(JP 185,550/1983)。

现已发现了一种生产 3-羟基丙腈的新方法，该方法包括使水与丙

烯腈反应以得到所需产物与二(氰乙基)醚缩合产物的混合物, 将这种产物混合物热解成更多的 3-羟基丙腈, 从而不仅所述反应, 而且热解反应均在非常特殊的碱催化和其它条件下进行, 并且, 如果需要的话, 未反应的反应物, 特别是含催化剂的丙烯腈和水可返回反应系统中重新使用。这种综合的多步骤方法提供了一种令人惊奇地生产 3-羟基丙腈的经济方法, 特别是由于该产品在方法的第一步中仅在一定程度上形成, 而在倒数第二(热解)步骤中以高收率获得。

本发明生产 3-羟基丙腈的方法是一种由丙烯腈与水为原料的方法, 其包括:

(a) 使丙烯腈与水以摩尔比为约 1: 0.5 至约 1: 20 的比例, 在弱碱存在下, 于约 80℃ 至约 150℃ 及压力约 1 巴 (0.1 MPa) 至约 5 巴 (0.5 MPa) 下反应直至转化率达到约 40% 至约 80%, 以获得两相有机-水混合物, 有机相主要包括二(氰乙基)醚和 3-羟基丙腈以及相对少量的未反应的丙烯腈, 水相主要包括弱碱的水溶液;

(b) 在将(a)获得的混合物冷却后, 分离出水相;

(c) 在 (b) 步骤后从剩余的有机相中蒸出丙烯腈以获得主要由二(氰乙基)醚和 3-羟基丙腈组成的混合物;

(d) 将(c)获得的混合物进行热解, 热解温度为约 120℃ 至约 160℃, 热解压力为约 5 毫巴 (0.5 kPa) 至约 500 毫巴 (50 kPa) 的低压, 热解反应在碱性催化剂存在下进行, 所述催化剂选自: 钙、镁、锶、钛、铁和锌的氧化物, 碱金属乙酸盐、碱金属甲酸盐、碱金属和钡的碳酸盐、碱金属碳酸氢盐、钙和铜氢氧化物、磷酸二钠和三钠、氟化钠、硅酸钠和高沸点三烷基胺, 从而获得主要由 3-羟基丙腈和丙烯腈组成的混合物; 和

(e) 从(d)获得的混合物中通过分馏分离出所需的 3-羟基丙腈。

如果需要的话, 甚至优选, 将在方法步骤(b)中分离出的水相(其包含用于步骤(a)中的大部分碱)返回连续操作的整个方法的步骤(a), 以使其在那里与另外的丙烯腈反应。类似地, 如果需要并且优选, 在方

法步骤(c)和/或方法步骤(e)中蒸出的丙烯腈返回该方法的步骤(a)中。该方法的特点是再循环碱性含水相及蒸出的丙烯腈,该方法可由图1说明。

在方法步骤(a)定义中出现的术语“弱碱”应理解为尤其是指无机或有机碱,其pKa值为约8至约12。无机碱方便地为碱金属碳酸盐,如碳酸钠或碳酸钾,碱金属碳酸氢盐,如碳酸氢钠或碳酸氢钾,或者这些无机碱的两种或多种的混合物,例如,碳酸钠和碳酸氢钠的混合物,有机碱方便地为低级三烷基胺或4-二烷基氨基吡啶。在“低级三烷基胺”和“4-二烷基氨基-吡啶”中,应理解术语“烷基”均尤其是指C₁₋₆烷基。低级三烷基胺和4-二烷基氨基-吡啶的实例分别为:三乙胺和乙基二异丙基胺以及4-二甲氨基-吡啶。优选用作弱碱的是碳酸钠、碳酸钾、碳酸钠

与碳酸氢钠的混合物或碳酸钾与碳酸氢钾的混合物。

弱碱的用量方便地为约 0.1 至约 5 mol.%, 优选约 0.5 至约 2 mol.%, 以所采用的丙烯腈量计。

在方法步骤(a)中丙烯腈与水的反应通常在约 80℃至约 150℃, 优选约 100℃至约 130℃和通常约 1 巴(0.1 MPa)至约 5 巴(0.5 MPa), 优选约 1 巴(0.1 MPa)至约 3 巴(0.3 MPa)下进行。

丙烯腈: 水摩尔比通常为约 1: 0.5 至约 1: 20, 优选约 1: 3 至约 1: 8, 尤其是约 1: 2 至约 1: 4。

丙烯腈与水在弱碱存在下的反应(缩合)可方便地以工业规模进行, 即将丙烯腈与碱的水溶液在室温下于高压釜中混合, 将获得的(两相)混合物在搅拌下进行加热。在封闭的高压釜中会产生压力, 其总计约 1 至 5 巴(0.1 至 0.5 MPa), 取决于温度(80℃至 150℃)。

在方法步骤(a)中, 转化率被有意限制在约 40%至约 80%, 因为 转化率太高, 则会导致不想要的聚合副产物过度生产并同样会增加不想要的丙烯酰胺副产物。未反应的丙烯腈存在于产物中这一事实并不成为问题, 因为这种原料非常容易回收(在方法步骤(c)中)并循环使用, 特别是在步骤(a)中。而且, 在缩合反应中产物二(氰乙基)醚: 3-羟基丙腈的比例或大或小均无关系, 因为前一种产物易于转化[在方法步骤(d)中]成所需的 3-羟基丙腈, 而后一种产物在本发明的方法条件下是稳定的, 特别是在步骤(d)的热解条件下是稳定的, 从而, 主要由两种指定产物组成的混合物可直接进行热解。

对转化率的限制需要进行控制和测量, 这可便利地通过气相色谱进行。

通常, 方法步骤(a)在约 1-2 小时后已完成。

本发明整个方法的步骤(a)的优点(除了别的以外)在于显著抑制不想要的聚合副产物以及类似不想要的副产物丙烯酰胺的形成。

方法步骤(b)包括从方法步骤(a)获得的两相有机相-水相混合物中分离出水相。在分离所述混合物前, 可方便地将混合物冷却至室温-约+10℃, 无需进行有效冷却(active cooling), 或者用冷水进行

冷却，例如约+5℃的水。在该温度范围内，两相分离非常容易。

随后，可将包含用作催化剂的大部分弱碱的水相分离出来，这可按照本领域公知的方法方便地进行。

优选地，在用弱碱进行可能的补充后，随后将分离出的水相返回步骤(a)，与补充的丙烯腈反应，所述丙烯腈选择性地也在方法步骤(a)的第二或进一步循环中部分循环。

然后，将在方法步骤(b)之后余下的主要由二(氯乙基)醚、3-羟基-丙腈和未反应的丙烯腈组成的有机相在方法步骤(c)中进行蒸馏以从二(氯乙基)醚和3-羟基丙腈中分离出丙烯腈。该过程可方便地通过在蒸馏塔(如镀膜填料塔(mirrored packed column))中蒸出在某种程度上仍含有溶解水的丙烯腈来完成，蒸馏温度为约60℃至约100℃，压力为约200毫巴(20 kPa)至约10毫巴(1 kPa)。此后，在适宜的冷却接收器中连续收集蒸出的丙烯腈。

在用另加的丙烯腈进行可能的补充后，分离出的丙烯腈优选返回步骤(a)，在弱碱的存在下在方法步骤(a)的第二循环或以后的循环中与水反应。

在方法步骤(c)后余下的(主要为)二(氯乙基)醚和3-羟基丙腈的混合物随后在步骤(d)中进行热解，其中，在碱性催化下，二(氯乙基)醚被分解成3-羟基丙腈和丙烯腈，而同样存在于混合物中的3-羟基丙腈自身不反应；这种所需的产物在热解条件下不发生变化，这是本发明方法的一个令人惊奇的优点。

在方法步骤(d)定义中出现的术语“碱金属”在每种情形下是指锂、钠或钾。当采用高沸点的三烷基胺作为碱性催化剂时，在正常压力下三烷基胺的沸点高于约150℃；其实例为三辛基胺和三月桂基胺。

可采用的碱性催化剂中，优选采用氧化钙、氧化镁、碱金属乙酸盐、碱金属甲酸盐、碱金属碳酸盐、碳酸钡、碱金属碳酸氢盐、氢氧化钙、磷酸三钠以及氯化钠。特别优选的碱性催化剂为氧化钙、乙酸钠和乙酸钾。

以在方法步骤(c)中获得的并用于方法步骤(d)中的二(氯乙基)醚

和 3-羟基丙腈的总量计，碱性催化剂的用量方便地为约 0.05 至约 10wt%，优选约 0.1 至约 3wt%。

方法步骤(d)的热解通常在约 120℃至约 160℃，优选约 130℃至约 150℃下进行，并通常在约 5 毫巴(0.5 kPa)至约 500 毫巴(50 kPa)，优选约 10 毫巴(1 kPa)至约 400 毫巴(40 kPa)的低压下进行。

经热解后，形成主要为 3-羟基丙腈和丙烯腈摩尔比约 1:1 的混合物。获得这样一种混合物所需的热解时间取决于批量大小，通常总计至少需要 1 小时。由此，仅有很少量的丙烯酰胺和聚合产物作为副产物产生，这是本发明方法的另一个优点。

热解过程可以工业规模进行，即热解过程可与采用蒸馏塔连续蒸馏 3-羟基丙腈和丙烯腈产物过程及在冷却的接收器中收集它们的过程同时进行。或者，与热解同时进行的蒸馏可选择性地通过选择性地分别冷凝两种产物来进行，通过适宜的冷却方式，首先冷凝 3-羟基丙腈，再冷凝丙烯腈。以这样方式，方法步骤(e)的分馏过程实际上提前进行：涉及方法步骤(d)与(e)的组合。这代表了本发明方法的一种改进。

当在方法步骤(d)中获得 3-羟基丙腈和丙烯腈的混合物时，通过在最后的方法步骤(e)经分馏而分离出所需的 3-羟基丙腈。如果需要，优选，类似于上述与前面步骤(c)的操作有关的情形，将所获得的丙烯腈返回步骤(a)重新使用。

方法步骤(e)的分馏可方便地进行，初始浴温约 50℃至约 120℃，压力约 180 毫巴(18 kPa)至约 10 毫巴(1 kPa)，从而蒸出大部分的丙烯腈，此后，在浴温为约 120℃至约 150℃和压力为约 110 毫巴(1 kPa)和以下进行分馏，从而获得大部分所需 3-羟基丙腈[沸点约 99-102℃/10 毫巴(1 kPa)]。例如可采用镀膜填料塔作为蒸馏塔。

在这种方式，可获得纯度非常高的 3-羟基丙腈，一般，其收率通常总计超过 85%，在优化条件下则超过 90%（以消耗的原始丙烯腈量[方法步骤(a)]计）。

另一方面，本发明包括，在方法步骤(a)中达到约 40%至 80%的转化率后，通过加入弱酸中和弱碱，从而在这种条件下也获得两相有机相

-水相混合物，其尤其包含通过中和形成的碱，而不是原始的弱碱；这种碱构成了在以后方法步骤(d)中所采用的碱性催化剂，从而可避免特别加入碱性催化剂用于方法步骤(d)。

按照本发明的该方面的整个方法，包括：

(a')使丙烯腈与水以摩尔比为约 1: 0.5 至约 1: 20 的比例，在弱碱存在下，于约 80℃ 至约 150℃ 及压力约 1 巴(0.1 MPa)至约 5 巴(0.5 MPa)下反应直至转化率达到约 40%至约 80%，以获得两相有机-水混合物，有机相主要含二(氰乙基)醚和 3-羟基丙腈以及相对少量的未反应的丙烯腈，水相主要含弱碱的水溶液；

(b')在将(a')中获得的混合物冷却后，通过加入弱酸中和弱碱；

(c')从(b')步骤获得的混合物中蒸出丙烯腈和水以获得主要由二(氰乙基)醚、3-羟基丙腈和经中和形成的碱组成的混合物；

(d')将(c')中获得的混合物进行热解，热解温度为约 120℃ 至约 160℃，热解压力为约 5 毫巴(0.5 kPa)至约 500 毫巴(50 kPa)，热解过程在由中和形成的已经存在的碱存在下进行，获得主要由 3-羟基丙腈和丙烯腈组成的混合物；和

(e')从(d')获得的混合物中通过分馏分离出所需的 3-羟基丙腈。

同样在本方法中，如果需要，甚至优选，在方法步骤(c')和/或方法步骤(e')中蒸出的丙烯腈返回按照本发明该方面的连续操作的整个方法的步骤(a')中。

方法步骤(a')、(c')、(d')和(e')中的条件通常分别对应于上述在方法步骤(a)、(c)、(d)和(e)中的条件。这也适用于方法步骤(c')对方法步骤(c)，虽然在前一步骤中，不仅蒸出丙烯腈而且蒸出水，也适用于方法步骤(d')对方法步骤(d)，虽然在前一步骤中用作碱性催化剂的碱在进行方法步骤(c')后已存在于二(氰乙基)醚和丙烯腈的混合物中。

作为可用于在方法步骤(b')中中和弱碱的弱酸，尤其采用低级(C₁₋₃)羧酸，如甲酸、乙酸或丙酸。例如，当碳酸钠或碳酸氢钠用作弱碱而乙酸用作弱酸时，通过中和形成碱乙酸钠。按照本发明该方面的方

法, 优选采用碳酸钠与碳酸氢钠的混合物作为弱碱, 乙酸用作弱酸。

如果需要的话, 获得的 3-羟基丙腈可进行氢化反应以得到 3-氨基丙醇。可将公知方法用于此目的, 例如采用阮内镍作为催化剂在甲醇或乙醇中, 在无水氨存在下进行(例如, 参见瑞士专利 244, 837、《化学协会杂志》(J. Chem. Soc.) 1946, 94 以及 JP 公开 9963/1989)。氨在很大程度上防止仲胺形成。氢化过程可方便地在约 100℃左右的温度和约 25 至约 100 巴 H₂(约 2.5 至约 10.0 MPa)下进行。

通过下述实施例说明本发明:

实施例 1

丙烯腈与水反应, 形成的二(氰乙基)醚解离成 3-羟基丙腈和丙烯腈(连续方法(through process))

(a) 碳酸钠作为碱

将 159.2 g(3 mol)的丙烯腈以及 1.6 g(15 mmol, 0.5 mol%)碳酸钠在 54 g(3 mol)去离子水中的溶液放置在搅拌下的高压釜中。将高压釜用氩气冲洗并密封, 将反应混合物在 200 rpm 搅拌下于 20 分钟内加热至 94℃(内部温度)。然后将混合物在 94-95℃下再搅拌 1 小时(夹套温度 110℃降至 98℃; 压力约 1 巴/0.1 MPa)。然后将黄色的冷却至约 5-10℃(内部温度)的两相混合物转移至分液漏斗中, 分离出水相, 得到 188 g 有机相, 根据气相色谱(GC)的面积百分比(面积%), 该有机相成分如下:

54%	丙烯腈
5%	3-羟基丙腈
38%	二(氰乙基)醚
1%	丙烯酰胺

以及 26 g 水相。水相仍含有少量的上述产物。在水相中的产物在计算收率时忽略不计。但是, 如果需要的话, 该水相可再次用于方法步骤(a), 从而没有产品损失。将包含溶解水的过量丙烯腈从有机相(188 g)中蒸出, 条件为 200-10 毫巴/20-1 kPa(油浴: 60℃至最高 100℃; b. pt. ≤ 35℃), 镀膜 10 cm 填料塔, 并将蒸出物导入冷却至-70℃的

接收器中。该过程得到了 80 g 的两相馏出物，上部相含 66.1 g 的丙烯腈，下部相含 13.9 g 的水。根据在 20℃ 时 7.4% 的丙烯腈溶解于水和 3.1% 水溶解于丙烯腈这一事实进行校正，这相当于 64.8 g (1.22 mol) 的丙烯腈和 15.2 g 的水，相应于丙烯腈的转化率为 59.3%。

为进行裂解，将 300 mg (约 0.3 wt.%) 的乙酸钠加至上述在水槽中的残余物中。将浴温升至 130-135℃ 并降低压力，从而开始裂解。然后将产物 3-羟基丙腈、丙烯腈和少量的丙烯酰胺在 8-9 毫巴 (0.8-0.9 kPa) 下于 10 cm Vigreux 塔中一起连续蒸出，不经分馏而进入冷却至 -70℃ 的接收器中。该过程得到 103 g 的无色馏出物，按照 GC 的面积% 其具有下述组成：

60% 丙烯腈

38% 3-羟基丙腈

1% 丙烯酰胺

残余物由 3.8 g 的油组成。

为了对丙烯腈和 3-羟基丙腈进行分馏，将上述馏出物 (103 g) 在减压下于镀膜 10 cm 填料塔中进行分馏。获得下述两种馏分：

第一馏分：B. pt. $\leq 35^\circ\text{C}/180$ 至 10 毫巴 (18 至 1 kPa)；浴温 50-120℃；冷却至 -70℃ 的接收器 + 附加冷却捕集器 (cooling trap) (-70℃)；丙烯腈产量 52.1 g (0.98 mol)。

第二馏分：B. pt. 99-102℃/10 毫巴 (1 kPa)；浴温 120-150℃；50.2 g (86%，校正) 3-羟基丙腈，无色油；按照 GC 面积% 其组成为：

96.6% 3-羟基丙腈

2.6% 丙烯酰胺

(b) 碳酸钠 + 碳酸氢钠 (1:1) 作为碱

将 159.2 g (3 mol) 的丙烯腈以及 6.36 g (60 mmol, 2 mol%) 的碳酸钠和 5.04 g (60 mmol, 2 mol%) 碳酸氢钠在 90 g (5 mol) 去离子水中的溶液放置在搅拌下的高压釜中。将高压釜用氩气冲洗并密封，将反应混合物在 200 rpm 搅拌下于 25 分钟内加热至 120℃ (外部温度)。然后将混合物在该温度下搅拌 1.5 小时。这给出最高内部温度 115℃

(压力: 2.2 巴/0.22 MPa)。然后将混合物冷却至 20℃, 将其转移至 500ml 的分液漏斗中。得到 189.2 g 的无色有机(上部)相, 根据气相色谱(GC)的面积%, 其具有下述组成:

41%	丙烯腈
8.5%	3-羟基丙腈
50%	二(氰乙基)醚
0.5%	丙烯酰胺

和 71.2 g 浅黄色水(下部)相。将包含溶解水的过量丙烯腈从有机相(189.2 g)中蒸出, 条件为 160-7 毫巴/16-0.7 kPa(油浴: 60℃至最高 100℃; b.pt. ≤ 35℃), 镀膜 10 cm 填料塔, 并将蒸出物导入冷却至-70℃的接收器以及-70℃的附加冷却捕集器中。该过程得到了 73.8 g 的两相馏出物, 上部相含 62.1 g 的丙烯腈, 下部相含 11.7 g 的水。根据在 20℃时 7.4%的丙烯腈溶解于水和 3.1%水溶解于丙烯腈这一事实进行校正, 这相当于 61.0 g(1.15 mol)的丙烯腈和 12.8 g 的水, 相应于丙烯腈的转化率为 60.0%。

为进行裂解, 将 350 mg(约 0.3 wt.%)的乙酸钠加至上述在水槽中的残余物中[115 g: 65% 3-羟基丙腈、32% 二(氰乙基)醚以及约 1% 丙烯酰胺]。将浴温升至 130-135℃并降低压力, 从而开始裂解。然后将产物 3-羟基丙腈、丙烯腈和少量的丙烯酰胺在 7-8 毫巴(0.7-0.8 kPa)下于 10 cm Vigreux 塔中一起连续蒸出, 不经分馏而进入冷却至-70℃的接收器以及-70℃的附加冷却捕集器中。该过程得到 109 g 的无色馏出物, 按照 GC 的面积%其具有下述组成:

53%	丙烯腈
46%	3-羟基丙腈
0.7%	丙烯酰胺

残余物由 4 g 的油组成。

为了对丙烯腈和 3-羟基丙腈进行分馏, 将上述馏出物(109 g)在减压下于镀膜 10 cm 填料塔中进行分馏。获得下述两种馏分:

第一馏分: B.pt. ≤ 35℃/180 至 10 毫巴(18 至 1 kPa); 浴温

50-120℃；冷却至-70℃的接收器 + 附加冷却捕集器(-70℃)；产量：50.0 g(0.94 mol)丙烯腈。

第二馏分：B. pt. 99-102℃/10 毫巴(1 kPa)；57.5 g(87%，校正)3-羟基丙腈，无色油；按照 GC 重量百分数(wt%)的组成：

97.8% 3-羟基丙腈

1.8% 丙烯酰胺

残余物由 1.5g 的油组成。

(c) 碳酸氢钠作为碱

将 159.2 g(3 mol)的丙烯腈以及 5.04 g(60 mmol, 2 mol%)碳酸氢钠在 108 g(6 mol)去离子水中的溶液放置在搅拌下的高压釜中。将高压釜用氩气冲洗并密封，将反应混合物在 200 rpm 搅拌下于 25 分钟内加热至 125℃(外部温度)。然后将混合物在该温度下搅拌 80 分钟。这给出最高内部温度 120-121℃(压力：3.1 巴/0.31 MPa)。然后将无色的冷却至 15℃的两相混合物转移至分液漏斗中，分出水相。得到 173 g 的有机(上部)相，根据气相色谱(GC)的面积%，其具有下述组成：

49.5% 丙烯腈

18.5% 3-羟基丙腈

31% 二(氰乙基)醚

0.7% 丙烯酰胺

以及 98.6 g 的水(下部)相。

为了获得存在于水相中的有机产物 3-羟基丙腈、二(氰乙基)醚、丙烯腈和丙烯酰胺，在 180-8 毫巴/18-0.8 kPa 下在镀膜 10 cm 填料塔中蒸馏出水。该过程得到了 78.3 g 的水[其仍包含溶解的丙烯腈(馏出物(dist.) 1)]和 19.6 g 的残余物(黄色油，含固体无机盐)。将其用乙醚萃取，一次用 50 ml，三次各用 25 ml 萃取，总共 125 ml，将有机相浓缩，得到 14 g 的油状萃取液。

然后，将上述有机相(173 g)与上述萃取液(14 g)合并。将包含溶解水的过量丙烯腈在 200-10 毫巴/20-1 kPa(油浴：60 至最高 100℃；

b. pt. $\leq 35^{\circ}\text{C}$) 的镀膜 10 cm 填料塔中馏出, 并收集在冷却至 -70°C 的接收器及 -70°C 的附加冷却捕集器中。该过程给出 107 g 的残余物和 79.4 g 的两相馏出物, 其由丙烯腈和水组成(馏出物 2)。将两种馏出物 1 和 2 合并($78.3\text{ g} + 79.4\text{ g} = 157.7\text{ g}$), 在室温下在分液漏斗中简短摇荡并分离。该过程得到上部相(64.5 g 的丙烯腈)和下部相(93.2 g 的水)。根据在 20°C 时 7.4% 的丙烯腈溶解于水和 3.1% 水溶解于丙烯腈这一事实进行校正, 相当于 68.7 g (1.29 mol) 的丙烯腈和 89 g 的水, 相应于丙烯腈的转化率为 57%。

为进行裂解, 将 400 mg (约 0.4 wt.%) 的乙酸钠加至上述蒸馏残余物(107 g)中。将浴温升至 $130-135^{\circ}\text{C}$ 并降低压力, 从而开始裂解。然后将产物 3-羟基丙腈、丙烯腈和少量的丙烯酰胺在 8-9 毫巴(0.8-0.9 kPa)下于 10 cm Vigreux 塔中一起连续蒸出, 不经分馏而进入冷却至 -70°C 的接收器及 -70°C 的附加冷却捕集器中。该过程得到 103 g 的无色馏出物, 按照 GC 的面积%其具有下述组成:

46.5% 丙烯腈

52.5% 3-羟基丙腈+丙烯酰胺

残余物由 4 g 的油组成。

为了对丙烯腈和 3-羟基丙腈进行分馏, 将上述馏出物(103 g)在减压下于 10 cm 填料塔中进行分馏。获得下述两种馏分:

第一馏分: B. pt. $\leq 35^{\circ}\text{C}/180$ 至 10 毫巴(18 至 1 kPa); 冷却至 -70°C 的接收器; 得到 41.9 g (0.79 mol) 的丙烯腈。

第二馏分: B. pt. $99-102^{\circ}\text{C}/10$ 毫巴(1 kPa); 60.1 g (90%, 校正) 3-羟基丙腈, 为无色油; 按照 GC 面积%的组成:

97.5% 3-羟基丙腈

2.3% 丙烯酰胺

实施例 2

丙烯腈与水反应, 形成的二(氰乙基)醚解离成 3-羟基丙腈和丙烯腈(通过循环丙烯腈和水的方法; 6 次循环, 仅第一循环和第五循环在下面举例)

(a) 碳酸钠 + 碳酸氢钠作为碱

第一循环

将 159.2 g (3 mol) 的丙烯腈以及 6.36 g (60 mmol, 2 mol%) 的碳酸钠和 5.04 g (60 mmol, 2 mol%) 的碳酸氢钠在 90 g (5 mol) 去离子水中的溶液在室温下放置在搅拌下的 0.5L 高压釜中。将高压釜用氮气冲洗并密封, 将反应混合物在 200 rpm 下搅拌并于 20 分钟内加热至内部温度 115℃ (在 114.5-115.1℃ 间变化)。然后将混合物在该温度下搅拌 75 分钟 (夹套温度: 129℃-117℃; 初始压力约 3 巴/0.3 MPa, 最终压力 2.8 巴/0.28 MPa)。然后将混合物冷却至 +6℃, 将其放置在分液漏斗中, 分离出水相 (AP1), 再将有机相放置在搅拌下的高压釜中并在 +5℃ 下与 18 g (1 mol) 的水 (WW 1) 一起搅拌 15 分钟。在分液漏斗中进行相分离后, 获得有机相 (OP 1) 和第二水相 (AP 2):

根据 GC 的组成: OP 1 (184.65 g):

49 g (0.94 mol) 的丙烯腈

15.9 g (0.22 mol) 的 3-羟基丙腈

94.7 g (0.7 mol) 的二(氯乙基)醚

0.9 g (12 mmol) 的丙烯酰胺

根据 GC 的含量: AP 1 (71.5 g):

1.0 g (19 mmol) 的丙烯腈

4.3 g (60 mmol) 的 3-羟基丙腈

3.2 g (25 mmol) 的二(氯乙基)醚

0.2 g (3 mmol) 的丙烯酰胺

根据 GC 的含量: AP 2 (22.3 g):

0.9 g (16 mmol) 的丙烯腈

2.1 g (29 mmol) 的 3-羟基丙腈

1.7 g (14 mmol) 的二(氯乙基)醚

0.2 g (3 mmol) 的丙烯酰胺

将包含溶解水的过量丙烯腈在 180-8 毫巴/18-0.8 kPa(油浴: 60 至最高 100℃; b. pt. $\leq$ 35℃)的镀膜 10 cm 填料塔中从有机相(OP1: 184.65g)馏出, 并收集在冷却至-70℃的接收器及-70℃的附加冷却捕集器中。该过程给出 68.3 g 下述组成的两相馏出物(ACN 1+水):

上部相: 51.6 g 的丙烯腈

下部水相: 16.7 g 的水

根据在 20℃时 7.4%的丙烯腈溶解于水和 3.1%水溶解于丙烯腈这一事实进行校正, 相当于 51.2 g 的丙烯腈(ACN 1)和 17.1 g 的水(AP 3), 相应于在第一循环中丙烯腈的转化率为 67%。

为进行裂解, 将 0.4 g(约 0.4 wt.%)的乙酸钠加至上述黄色蒸馏残余物中。将浴温升至 130-135℃并降低压力, 从而开始裂解。然后将产物 3-羟基丙腈、丙烯腈和少量的丙烯酰胺在 7-8 毫巴/0.7-0.8 kPa 下于 10 cm Vigreux 塔中一起连续蒸出, 不经分馏而进入冷却至-70℃的接收器以及-70℃的附加冷却捕集器中。该过程得到 111 g 的无色馏出物(OP 2), 按照 GC 其具有下述组成:

43.3 g(0.82 mol) 丙烯腈

61.6 g(0.87 mol) 3-羟基丙腈

0.8 g(12 mmol) 丙烯酰胺

以及 3.9 g 的残余物。

为了对丙烯腈和 3-羟基丙腈进行分馏, 将上述馏出物(111 g)在减压下于镀膜 10 cm 填料塔中进行分馏:

第一馏分: B. pt. $\leq$ 35℃/180 至 10 毫巴(18 至 1 kPa); 浴温 50-120℃; 冷却至-70℃的接收器 + 附加冷却捕集器(-70℃); 该馏分含 46.1 g(0.87 mol)的丙烯腈(ACN 2)。

第二馏分: B. pt. 99-102℃/10 毫巴(1 kPa); 该馏分含 62 g(67.8%; 0.85 mol)的 3-羟基丙腈, 为无色油; 按照 GC 含量:

98.4%(61g) 3-羟基丙腈

1.6% 丙烯酰胺

残余物重量为 0.7 g。

在该第一循环中 3-羟基丙醛的收率如预期一样较低，因为溶解于水相 AP 1 和 AP 2 中的 3-羟基丙腈和二(氰乙基)醚未被考虑。但是，这两相再次用于以下的循环中。因而，在以下的各次循环中收率缓慢增加，并在第五和第六循环中达到 90%区域(平顶)。

第五循环

在室温下，将下述成分放置在 0.5L 的搅拌下的高压釜中：162 g (3.05 mol) 的丙烯腈，其中 67 g 的丙烯腈 (ACN 1) 来自第四循环、45 g 的丙烯腈 (ACN 2) 来自第四循环以及 50 g 附加的丙烯腈 (补至 162 g) 和 111.1 g 的水相 (包含再生的催化剂)，水相由以下成分组成：

73.2 g AP 1 (来自第四循环)，

23.7 g AP 2 (来自第四循环) 以及

14.2 g AP 3 (来自第四循环)

将高压釜用少量的氩气冲洗并密封，将反应混合物在 200 rpm 下搅拌并于 20 分钟内加热至内部温度 115℃ (在 114.5–115.1℃ 间变化)。然后将混合物在该温度下搅拌 75 分钟 (夹套温度：129℃–117℃；初始压力约 3 巴/0.3 MPa，最终压力 2.8 巴/0.28 MPa)。然后将混合物冷却至 +15℃，将其放置在分液漏斗中，分离出水相 (AP1)，再将有机相放置在搅拌下的高压釜中并在 +5℃ 下与 18 g (1 mol) 的水 (WW 1) 一起搅拌 15 分钟。在分液漏斗中进行相分离后，获得有机相 (OP 1) 和第二水相 (AP 2)：

根据 GC 的含量：OP 1 (192.8 g)：

56 g (1.1 mol) 的丙烯腈

14.6 g (0.21 mol) 的 3-羟基丙腈

87 g (0.70 mol) 的二(氰乙基)醚

1.0 g (13 mmol) 的丙烯酰胺

根据 GC 的含量：AP 1 (71.1 g)：

1.3 g (25 mmol) 的丙烯腈

4.4 g (61 mmol) 的 3-羟基丙腈
3.0 g (24 mmol) 的二(氰乙基)醚
0.5 g (6 mmol) 的丙烯酰胺

根据 GC 的含量: AP 2 (23.6 g):

0.9 g (16 mmol) 的丙烯腈
2.0 g (27 mmol) 的 3-羟基丙腈
1.5 g (11 mmol) 的二(氰乙基)醚
0.3 g (3 mmol) 的丙烯酰胺

将包含溶解水的过量丙烯腈在 180-8 毫巴/18-0.8 kPa (油浴: 60 至最高 100℃; b. pt. $\leq$ 35℃) 的镀膜 10 cm 填料塔中从有机相 (OP 1: 192.8 g) 馏出, 并收集在冷却至 -70℃ 的接收器及 -70℃ 的附加冷却捕集器中。该过程给出 77.0 g 下述组成的两相馏出物 (ACN 1+水):

上部相: 63.1 g 的丙烯腈

下部水相: 13.9 g 的水

根据在 20℃ 时 7.4% 的丙烯腈溶解于水和 3.1% 水溶解于丙烯腈这一事实进行校正, 相当于 62 g 的丙烯腈 (ACN 1) 和 15 g 的水 (AP 3), 相应于丙烯腈在第五循环中的转化率为 62%。

为进行裂解, 将 0.4 g (约 0.4 wt. %) 的乙酸钠加至上述黄色蒸馏残余物中。将浴温升至 130-135℃ 并降低压力, 从而开始裂解。然后将产物 3-羟基丙腈、丙烯腈和少量的丙烯酰胺在 7-8 毫巴/0.7-0.8 kPa 下于 10 cm Vigreux 塔中一起连续蒸出, 不经分馏而进入冷却至 -70℃ 的接收器以及 -70℃ 的附加冷却捕集器中。该过程得到 112.6 g 的无色馏出物 (OP 2), 按照 GC 其具有下述组成:

46.5 g (0.82 mol)	丙烯腈
59.8 g (0.87 mol)	3-羟基丙腈
0.8 g (12 mmol)	丙烯酰胺

以及 4.5 g 的残余物。

为了对丙烯腈和 3-羟基丙腈进行分馏, 将上述馏出物(112.6 g)在减压下于镀膜 10 cm 填料塔中进行分馏:

第一馏分: B. pt. $\leq 35^{\circ}\text{C}/180$ 至 10 毫巴(18 至 1 kPa); 浴温 $50-120^{\circ}\text{C}$; 冷却至 -70°C 的接收器 + 附加冷却捕集器(-70°C); 该馏分含 50.5 g(0.95 mol)的丙烯腈(ACN 2)。

第二馏分: B. pt. $99-102^{\circ}\text{C}/10$ 毫巴(1 kPa); 该馏分含 60.5 g(0.84 mol, 90%, 校正)的 3-羟基丙腈, 无色油; 按照 GC 的含量:

98.5% 3-羟基丙腈

1.5% 丙烯酰胺

残余物重量为 0.9 g。

(b) 碳酸氢钠用作碱

第一循环

将 159.2 g(3 mol)的丙烯腈以及 5.04 g(60 mmol, 2 mol%)的碳酸氢钠在 90 g(5 mol)去离子水中的溶液在室温下放置在搅拌下的高压釜中。将高压釜用氢气冲洗并密封, 将反应混合物在 200 rpm 下搅拌并于 20 分钟内加热至 $120\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。然后将混合物在该温度下搅拌 90 分钟(夹套温度: $134^{\circ}\text{C}-122^{\circ}\text{C}$; 初始压力约 3.3 巴/0.33 MPa, 最终压力 2.9 巴/0.29 MPa)。

然后将混合物冷却至 $+2^{\circ}\text{C}$, 放置在分液漏斗中, 分离出水相(AP1), 再将有机相放置在搅拌下的高压釜中并在 $+5^{\circ}\text{C}$ 下与 18 g(1 mol)的水(WW 1)一起搅拌 15 分钟。在分液漏斗中进行相分离后, 获得有机相(OP 1)和第二水相(AP 2):

根据 GC 的含量: OP 1(166.65 g):

64.9 g(1.2 mol)的丙烯腈

11.4 g(0.16 mol)的 3-羟基丙腈

74.1 g(0.60 mol)的二(氰乙基)醚

1.0 g(14 mmol)的丙烯酰胺

根据 GC 的含量: AP 1(77.6 g):

3.1 g (58 mmol) 的丙烯腈
7.2 g (0.1 mmol) 的 3-羟基丙腈
3.1 g (24 mmol) 的二(氰乙基)醚
1.35 g (19 mmol) 的丙烯酰胺

根据 GC 的含量: AP 2 (23.8 g):

1.1 g (21 mmol) 的丙烯腈
2.0 g (28 mmol) 的 3-羟基丙腈
1.0 g (18 mmol) 的二(氰乙基)醚
0.4 g (35 mmol) 的丙烯酰胺

将过量的丙烯腈在 180-8 毫巴/18-0.8 kPa 下以与前述循环相同的方式从有机相(OP 1: 166.5 g)中蒸出。该过程给出 69.7 g 下述组成的两相馏出物(ACN 1+水):

上部相: 62 g 的丙烯腈

下部相: 7.7 g 的水

根据在 20℃ 时 7.4% 的丙烯腈溶解于水和 3.1% 水溶解于丙烯腈这一事实进行校正, 相当于 60.4 g 的丙烯腈(ACN 1)和 9.3 g 的水, 相应于丙烯腈的转化率为 62%。

为进行裂解, 将 0.4 g (约 0.4 wt. %) 的乙酸钾加至上述黄色蒸馏残余物中, 按前述循环中的方式进行裂解。该过程得到 86.5 g 的无色馏出物(OP 2), 按照 GC 其具有下述组成:

38.3 g (0.72 mol) 丙烯腈
47.6 g (0.67 mol) 3-羟基丙腈
0.5 g (7 mmol) 丙烯酰胺

以及 4.8 g 的残余物。

为了对丙烯腈和 3-羟基丙腈进行分馏, 将上述馏出物(86.5 g)如前述循环进行分馏:

第一馏分: B. pt. $\leq 35^{\circ}\text{C}/180$ 至 10 毫巴 (18 至 1 kPa); 该馏分

含 40.3 g (0.76 mol) 的丙烯腈 (ACN 2)。

第二馏分: 48.0 g (60%; 0.66 mol, 校正) 的 3-羟基丙腈, 为无色油; 按照 GC 的含量:

98.2% 3-羟基丙腈, 以及

1.6% 丙烯酰胺

残余物重量为 0.6 g。

第五循环

在室温下, 将下述成分放置在 0.5L 的搅拌下的高压釜中: 160.1 g (3.02 mol) 的丙烯腈, 其中 75.1g 丙烯腈 (ACN 1) (重新生成) 来自第 4 循环、40.0 g 的丙烯腈 (ACN 2) (重新生成) 来自第四循环以及 45.0 g 附加的丙烯腈 (补充) 和 119.2 g 的水相 (AP, 包含再生的催化剂), 水相由以下成分组成:

83.7 g AP 1 (来自第四循环),

24.6 g AP 2 (来自第四循环) 以及

10.9 g AP 3 (来自第四循环)

将高压釜用少量的氩气冲洗并密封, 将反应混合物在 200 rpm 下搅拌的同时, 加热至 $120 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (内部温度), 然后将混合物在该温度下搅拌 75 分钟 (夹套温度: 134°C – 122°C ; 初始压力约 3.3 巴/0.33 MPa, 最终压力 2.9 巴/0.29 MPa)。然后将混合物冷却至 $+2^\circ\text{C}$, 将其放置在分液漏斗中, 分离出水相 (AP1), 再将有机相放置在搅拌下的高压釜中并在 $+5^\circ\text{C}$ 下与 18 g (1 mol) 的水 (WW 1) 一起搅拌 15 分钟。在分液漏斗中进行相分离后, 获得有机相 (OP 1) 和第二水相 (AP 2):

根据 GC 的含量: OP 1 (181.6 g):

79.7g (1.5 mol) 的丙烯腈

9.8 g (0.14 mol) 的 3-羟基丙腈

75.2 g (0.61 mol) 的二(氯乙基)醚

1.8 g (25 mmol) 的丙烯酰胺

根据 GC 的含量: AP 1 (87.2 g):

4.8 g (9 mmol) 的丙烯腈
6.3 g (88 mmol) 的 3-羟基丙腈
3.2 g (25 mmol) 的二(氰乙基)醚
2.6 g (36 mmol) 的丙烯酰胺

根据 GC 的含量: AP 2 (24.5 g):

1.3 g (24 mmol) 的丙烯腈
1.6 g (22 mmol) 的 3-羟基丙腈
1.0 g (7 mmol) 的二(氰乙基)醚
0.7 g (9 mmol) 的丙烯酰胺

从有机相(OP 1: 181.6 g)将过量丙烯腈在 180-8 毫巴/18-0.8 kPa 下以与前述循环相同的方式蒸出。该过程给出 90.0 g 具有下述组成的两相馏出物(ACN 1+水):

上部相: 80.8 g 的丙烯腈

下部相: 9.2 g 的水

根据在 20℃ 时 7.4% 的丙烯腈溶解于水和 3.1% 水溶解于丙烯腈这一事实进行校正, 相当于 79.0 g 的丙烯腈(ACN 1)和 11.0 g 的水(AP 3), 相应于丙烯腈的转化率为 51%。

为进行裂解, 将 0.4 g (约 0.4 wt. %) 的乙酸钾加至上述黄色蒸馏残余物中并如上述循环进行裂解。该过程得到 88.0 g 的无色馏出物(OP 2), 按照 GC 其具有下述组成:

36.4 g (0.69 mol) 丙烯腈
47.5 g (0.67 mol) 3-羟基丙腈
2.0 g (24 mmol) 丙烯酰胺

以及 4.4 g 的残余物。

为了对丙烯腈和 3-羟基丙腈进行分馏, 将上述馏出物(88.0 g)如前述循环进行分馏:

第一馏分: B. pt. $\leq 35^{\circ}\text{C}/180$ 至 10 毫巴(18 至 1 kPa); 该馏分

含 38.9 g (0.73 mol) 的丙烯腈 (ACN 2)。

第二馏分: B. pt. 99–102 °C / 10 毫巴 (1 kPa); 该馏分含 48.0 g (82%, 0.654 mol, 校正) 的 3-羟基丙腈, 为无色油; 按照 GC 的含量:

96.9% 3-羟基丙腈

2.8% 丙烯酰胺

残余物重量为 0.5 g。

实施例 3

二(氰乙基)醚的裂解(初始不存在 3-羟基丙腈和丙烯腈的实验)

a) 采用氧化钙作为催化剂的裂解

将 124.2 g (1 mol) 的二(氰乙基)醚和 1.24 g (1 wt. %) 的氧化钙 (作为裂解催化剂) 放置在 500 ml 的圆底烧瓶 (配有磁搅拌器、15 cm Vigreux 塔、带有下行冷凝器的克莱森帽 (Claisen headpiece) 和冷却至 -70 °C 的接收器 (250 ml 圆底烧瓶)) 中。将混合物在搅拌下在 120 °C 加热的油浴中减压下加热 (13–10 毫巴 / 1.3–1.0 kPa)。在 110 °C (内部温度) 时开始热解, 3-羟基丙腈和丙烯腈产品连续蒸馏进入冷却至 -70 °C 的接收器中。将油浴温度升高到 140 °C 至反应结束。总的反应时间为约 2 小时。从而获得 121.3 g 的无色馏出物, 按照 GC, 其含 54% 丙烯腈、45% 3-羟基丙腈以及 0.4% 二(氰乙基)醚。残余物由 4.1 g 的油状悬浮液组成 (在聚合材料中的氧化钙)。

将上述馏出物 (121.3 g) 在约 15 cm 长的小型镀膜填料塔中进行分馏。在油浴温度为 60 °C 和压力为 200 毫巴 / 20 kPa 下, 获得 b. pt. ≤ 35 °C 的第一馏分 52.9 g (100% 收率) 丙烯腈 (按照 GC, 含量 100%), 为一种无色液体。作为第二馏分, 得到 b. pt. 为 103–106 °C / 13 毫巴 (1.3 kPa) 的 65.6 g (92%, 校正) 的 3-羟基丙腈, 为一种无色液体; 按照 GC, 99.5%; ¹H-NMR (CDCl₃): 2.62 (t, J=8 Hz, 2 H), 3.0 (bs, OH), 3.88 (t, J= 8 Hz, 2H); IR (膜, cm⁻¹): 3434 (OH), 2253 (CN)。

微量分析

计算值: C 50.69% H 7.09% N 19.71%

实测值: C 50, 85% H 7.10% N 19.98%

残余物由 2.1 g 的浅黄色水溶性油组成。

(b) 采用乙酸钠作催化剂进行的裂解

将 124.2 g (1 mol) 的二(氰乙基)醚和 1.24 g (1 wt. %) 的无水乙酸钠(作为裂解催化剂)放置在 500 ml 的圆底烧瓶(配有磁搅拌器、15 cm Vigreux 塔、带有下行冷凝器的克莱森帽和冷却至 -70℃ 的接收器(250 ml 圆底烧瓶))中。如(a)所述在油浴温度 120-140℃ 和 13-10 毫巴/1.3-1.0 kPa 下进行裂解。该过程获得 121.1 g 的无色馏出物, 按照 GC, 其由 57% 丙烯腈和 43% 的 3-羟基丙腈组成。残余物由 3.0 g 的浅黄色油状悬浮液组成(在聚合材料中的乙酸钠)。

将上述馏出物(121.1 g)在约 15 cm 长的小型镀膜填料塔中进行分馏。在油浴温度为 60℃ 和压力为 200 毫巴/20 kPa、最终 20 毫巴(2 kPa)下, 获得 b.pt. ≤ 35℃ 的第一馏分 55.8 g (>100%) 的丙烯腈, 为一种无色液体。作为第二馏分, 得到 b.pt. 为 103-106℃/13 毫巴(1.3 kPa) 的 64.5 g (90.0%, 校正) 的 3-羟基丙腈, 为一种无色液体; 按照 GC 的含量为 99.0%。残余物由 0.4 g 的无色油组成。

实施例 4

3-羟基丙腈氢化成 3-氨基丙醇

(a) 甲醇/氨, 75 巴(7.5 MPa) 氢

将在 100 ml 甲醇中的 100 g (1.39 mol, 99%, 根据 GC) 3-羟基丙腈放置在 500 ml 配有气化搅拌器的钢搅拌高压釜中。溶液用 60 g 的气态氨饱和。随后, 加入 10 g 的阮内镍, 在用氨气冲洗后, 将高压釜封闭。用氢气将高压釜的压力增至 22 巴(2.2 MPa), 在 1 小时内, 将混合物加热至 100℃。进一步将混合物在 100℃ 下进行氢化, 同时增加氢压至 75 巴(7.5 MPa)。冷却后, 将高压釜内容物用 25 g 的 Speedex-Dicalite 过滤, 用甲醇漂洗。通过在约 25 毫巴(2.5 kPa)/40℃ 下蒸馏除去大部分甲醇。该过程得到 108 g 的蓝色残余物, 其仍含有一些甲醇。在 10 cm 填料塔中于 2-3 毫巴(0.2-0.3 kPa) 下进行蒸馏, 得到 95 g (86.5%, 校正) 的 3-氨基丙醇, 为一种无色馏出

物, b. pt. 59-63℃/2-3 毫巴 (0.2-0.3 kPa); 根据 GC 的含量: 95.3%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 1.68 (五重峰., $J = 6 \text{ Hz}$, 2H), 2.97, 2.3 (b, 3H), 2.97 (t, $J = 7\text{Hz}$, 2H), 3.81 (t, $J = 6 \text{ Hz}$, 2H); IR (膜, cm^{-1}): 3350 (b, OH, NH_2), 1050 (J).

微量分析

计算值: C 47.97% H 12.08% N 18.65%

实测值: C 47.77% H 11.89% N 18.52%

(H_2O : 0.61%)

残余物重 6.5 g.

(b) 甲醇/氨, 50 巴 (50 MPa) 氨

将 100 g (1.39 mol, 99%, 根据 GC) 的 3-羟基丙腈置于 100ml 甲醇中。溶液于 15-20℃ 下用 25 g 的气态氨饱和。随后, 转移至 500 ml 配有气化搅拌器的钢搅拌高压釜中。然后, 加入 10 g 的阮内镍, 在用氮气冲洗后, 将高压釜封闭。用氢气将高压釜加压至 22 巴 (2.2 MPa), 在 1 小时内, 将混合物加热至 100℃。将氢气压力增至 50 巴 (5.0 MPa), 并将 3-羟基丙腈在 100℃ 下再氢化 5 小时。冷却后, 将混合物用 25 g 的 Speedex-Dicalite 过滤, 用甲醇漂洗, 在减压下除去大部分甲醇。该过程得到 104 g 的蓝绿色残余物。在 10 cm 填料塔中于 2-3 毫巴 / 0.2-0.3 kPa 下蒸馏, 得到 89.7 g (81%, 校正) 的 3-氨基丙醇, 为一种无色油, b. pt. 60.2-64℃/2-3 毫巴 (0.2-0.3 kPa)。该油在约 0℃ 下结晶。根据 GC 的含量: 93.6%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 1.68 (五重峰, $J = 6 \text{ Hz}$, 2H), 2.27 (b, OH, NH_2 , 3H), 2.97 (t, $J = 7\text{Hz}$, 2H), 3.81 (t, $J = 6 \text{ Hz}$, 2H)。

微量分析

计算值: C 47.97% H 12.08% N 18.65%

实测值: C 48.43% H 11.94% N 18.76%

(H_2O : 1.53%)

(c) 氨, 50 巴 (5.0 MPa) 氨

将 200 g (2.78 mol, 99%, 根据 GC) 3-羟基丙腈放置在 500 ml 配

有气化搅拌器的钢搅拌高压釜中，加入 20 g 阮内镍，在将高压釜封闭后，从钢筒压入 60 g 氨。在另外加压 22 巴 (2.2 MPa) 的氨后，将混合物加热至 100℃，将氨压增至 50 巴 (5.0 MPa)，在该温度下将混合物氢化 4 小时。冷却后，将氨蒸出，残余物用甲醇经 25 g Speedex-Dicalite 过滤，用甲醇漂洗。减压除去大部分甲醇。该过程得到 211 g 蓝绿色油状残余物，在 10 cm 填料塔中于 2-3 毫巴/0.2-0.3 kPa 下进行蒸馏。以这种方式，得到 182.2 g (83%，校正) 的 3-氨基丙醇，为一种无色油，b. pt. 60-62.3℃/2-3 毫巴 (0.2-0.3 kPa)；这种油在约 0℃ 时结晶。根据 GC 的含量：95.1%；¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz)：与在前面 (b) 中所给出的光谱数据相同。

微量分析

计算值：C 47.97% H 12.08% N 18.65%

实测值：C 48.14% H 11.97% N 18.87%

(H₂O: 1.17%)

(d) 异丙醇，50 巴 (5.0 MPa) 氨

将 100 g (1.39 mol, 99%，根据 GC) 3-羟基丙腈放置在 500 ml 配有气化搅拌器的钢搅拌高压釜中的 100 g 异丙醇中。加入 10 g 阮内镍，同时用氮气充气，将高压釜封闭。将混合物在 100℃ 和 50 巴/5.0 MPa 氨压下氢化 7 小时。如前面 (a)-(c) 进行处理，得到 112 g 的绿蓝色油状残余物，将其按照常规方式在 2-3 毫巴/0.2-0.3 kPa 下蒸馏。在这种方式，获得 71.7 g (57.6%，校正) 的 3-氨基丙醇，其为一种无色油，b. pt. 61.3-64.7℃/2-3 毫巴 (0.2-0.3 kPa)。根据 GC 的含量：84.1%。¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz)：与在前面 (b) 中所给出的光谱数据相同。

图 1

