



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96102281.7

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1107055C

[22] 申请日 1996. 6. 14 [21] 申请号 96102281.7  
[30] 优先权

[32] 1995. 6. 16 [33] FR [31] 9507446

[71] 专利权人 罗纳·布朗克纤维和树脂中间体公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 L·吉尔伯特 N·拉雷恩  
P·利考特 C·尼德兹

[56] 参考文献

EP150295 1985. 08. 07 C07D223/10

US4628085 1986. 12. 09 C07D201/08

WO9221650 1992. 12. 10 C7C255/24

审查员 耿文军

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所  
代理人 王 杰

权利要求书 3 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 内酰胺的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及由二腈制备内酰胺的方法。更确切地说，本发明在于制备内酰胺的方法，将二个步骤连接起来，一个步骤是二腈经过半氢化生成氨基腈，另一个步骤是在仅仅简单纯化操作之后进行氨基腈的环化水解。脂族内酰胺，具体如  $\epsilon$ -己内酰胺，是制备聚酰胺(由己内酰胺制备的聚酰胺—6)的基本化合物。

1. 内酰胺的制备方法，其特征在于将二个步骤连接起来，一个步骤是二腈经过半氢化生成氨基腈，另一个步骤是在仅一次简单纯化操作之后环化水解氨基腈。

2. 根据权利要求1的方法，其特征在于：

- 在催化剂存在下采用氢将脂族二腈氢化生成氨基腈，
- 蒸馏所得到的氨基腈，以便使二腈的含量低于或等于 10%（重量）并且使具有亚胺或胺官能团的副产物含量低于或等于 10%（重量）。
- 在有或无催化剂存在下，经过蒸馏的氨基腈与水进行气相反应。

3. 根据权利要求2的方法，其特征在于第一个步骤中使用的脂族二腈选自通式（I）的二腈：



式中 R 代表直链或支链 C<sub>1-12</sub> 亚烷基或亚烯基。

4. 根据权利要求1-3中任一项的方法，其特征在于借助氢将二腈半氢化成为相应的氨基腈的过程在以阮内镍、阮内钴为主要成分的催化剂和由碱金属或碱土金属衍生的强无机碱存在下进行，阮内镍或阮内钴含有选自元素周期分类表第 IVb、VIb、VIIb 和 VIII 族元素中的一种掺杂元素。

5. 根据权利要求4的方法，其特征在于强无机碱选自碱金属或碱土金属的氢氧化物、碳酸盐和链烷酸盐。

6. 根据权利要求4的方法，其特征在于催化剂的用量以反应

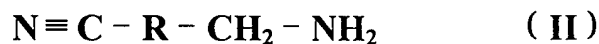
混合物总重为基准计为 0.5 - 50% (重量)。

7. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于半氢化步骤在低于或等于 150℃ 的反应温度下进行。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于在 0.10 兆帕至 10 兆帕氢气压力下进行半氢化步骤。

9. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于在对半氢化步骤中所得到的氨基腈进行环化水解处理以便生成内酰胺之前, 采用常规蒸馏操作除去大部分可能存在的水和/或溶剂、未反应的二腈、还有生成的二胺和反应副产物, 以便使通过蒸馏所得到的氨基腈含有高达 10% (重量) 二腈和高达 10% (重量) 其他副产物。

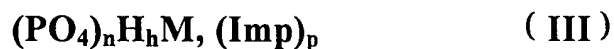
10. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于氨基腈的环化水解步骤包括使式 (II) 脂族氨基腈:



式中 R 代表 C<sub>1-12</sub> 直链或支链亚烷基或亚烯基, 与水进行汽相反应。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其特征在于固态催化剂选自分子筛、非沸石分子筛、金属磷酸盐, 或膨松的酸性或两性氧化物。

12. 根据权利要求 11 的方法, 其特征在于金属磷酸盐是通式 (III) 的金属磷酸盐:



式中:

- M 代表二价、三价、四价或五价选自元素周期分类表中第 2a、3b、4b、5b、6b、7b、8、2b、3a、4a 和 5a 族的元素, 或这些元素中多种元素混合物, 或当 M 代表某些五价元素时, M = O;

- Imp 表示由碱金属或碱土金属或这些金属中多种金属的混合物和与它们结合的平衡阴离子所构成的碱性浸渍化合物，阴离子保证所述化合物呈电中性；

- n 代表 1, 2 或 3

- h 代表 0, 1 或 2

- p 代表 0 至 1/3 之间的数，相应于浸渍剂 Imp 与被浸渍物  $(\text{PO}_4)_n\text{H}_h\text{M}$  的摩尔比。

13. 根据权利要求 11 的方法，其特征在于膨松氧化物选自氧化铝。

14. 根据权利要求 13 的方法，其特征在于使用的活性氧化铝的比表面是  $5 - 500\text{m}^2/\text{g}$ 。

15. 根据权利要求 1、2 和 10 - 14 中任一项的方法，其特征在于加入的水与氨基脒的摩尔比是 0.5 - 50。

16. 根据权利要求 1、2 和 10 - 14 中任一项的方法，其特征在于实施所述环化水解步骤的温度是  $200 - 450^\circ\text{C}$ 。

### 内酰胺的制备方法

本发明涉及由二腈制备内酰胺的方法。

脂族内酰胺,尤其如 $\epsilon$ -己内酰胺,是制备聚酰胺的基本化合物(由己内酰胺制备聚酰胺-6)。

在工业上,己内酰胺是用环己酮制备的,它转化成肟。然后,在如硫酸之类的强酸存在下,肟转化成己内酰胺,随后应该中和过量的硫酸。这样一种方法的主要缺陷是生成了非常大量的硫酸铵,制备每吨己内酰胺就要生成最高达数吨硫酸铵。

另一种可考虑的制备这些内酰胺的方法在于二腈部分氢化生成相应的氨基腈,更具体是将己二腈氢化生成氨基己腈,然后仔细地纯化氨基腈,以便除去所有的杂质,如氢化时生成的各种亚胺或胺,或二胺,最后将如此纯化的氨基腈聚合生成聚酰胺。

这后一种方法初看起来是吸引人的,但这种方法迫切需要非常彻底地纯化氨基腈。事实上,如果氨基腈不含有二胺,特别是不含能限制聚合度和导致出现颜色和枝化的不同亚胺或胺副产物,则这种聚合才是可实现的。然而,氨基腈和待除去的亚胺或胺性质接近,特别是各种形式的副产物之间出现平衡时,其分离是不容易的,并且必需在除去亚胺之前加入一种或多种用于转化它们的化合物。这样,WO-A-9316984专利提出在待处理的混合物中加入最高量为

10%(重量)羰基化合物,如醛或酮。WO-A-9314064专利指出,在蒸馏反应混合物之前往其中加入亚甲基化合物,如丙二腈、二环戊二烯、环戊二烯、硝基甲烷、硝基乙烷、茚。在已经很复杂的混合物中添加这些化合物从本质上说没有简化该方法。

本发明在于一种将二个步骤连接起来制备内酰胺的方法,一个步骤是将二腈半氢化生成氨基腈,另一个步骤是在仅仅简单纯化操作之后氨基腈环化水解。

更确切地说,本发明在于一种制备内酰胺的方法,其特征在于:

- 在催化剂存在下,用氢使脂族二腈氢化生成氨基腈,
- 蒸馏所得到的氨基腈,以便二腈的含量低于或等于10%(重量),具有亚胺官能或胺官能的副产物含量低于或等于10%(重量),
- 在催化剂存在或不存在的条件下,已蒸馏的氨基腈以蒸汽相与水进行反应。

通过蒸馏可以得到二腈重量含量为0.0050%的氨基腈,但如此低的含量是以可使用氨基腈的量为代价得到的,因为应该分离能循环到新的半氢化操作的中间蒸馏馏分。一般地,正是更可取的是在环化水解步骤中使用含0.005-5%(重量)二腈的氨基腈。

一般地,采用蒸馏的困难在于在氨基腈中其他副产物的总含量低于0.2%,尽管这个值对于本发明方法来说没有构成临界下限。

一般地,在环化水解步骤中使用含有0.2-5%(重量)具有亚胺或胺官能副产物的氨基腈。

使用相应于二腈的二胺对于环化水解步骤不产生干扰作用。在本说明书中并未将二胺看作具有上述胺官能的副产物。

在本发明方法的第一个步骤中可以使用的脂族二腈具体是具有下述通式(I)的二腈:



式中,R代表直链或支化的、具有1-12个碳原子的亚烷基或亚烯基。

优选地,使用其中R代表直链或支化的、具有1-6个碳原子的亚烷基的通式(I)的二腈。

作为这些二腈的实例,具体可列举己二腈、甲基戊二腈、乙基丁二腈、丙二腈、丁二腈和戊二腈和它们的混合物,具体是可能来自于合成己二腈同一方法的己二腈和/或甲基戊二腈和/或乙基丁二腈的混合物。

实际上,R=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>的情况是最常见的,因为这相应于在本发明方法中使用己二腈(ADN)。

借助氢将二腈半氢化生成相应的氨基腈,一般是在以阮内镍、阮内钴为主要成分的催化剂存在下进行的,阮内镍或阮内钴含有选自于如Handbook of Chemistry and Physics,第51版(1970-1971)中发表的元素周期分类表第IVb、VIb、VIIb和VIII族元素中的一种掺杂元素,和由碱金属或碱土金属衍生的强无机碱。

起始的氢化介质含有至少一种能溶解至少部分二腈的溶剂,因为所述的二腈溶解时能比较好地进行氢化。以反应介质中的液体化合物总量计,这种溶剂介质可以由至少0.5%(重量)水组成。

通过补充或取代水,反应介质可以含有至少一种其他溶剂,如醇和/或酰胺和/或胺和/或氨。特别适合的醇类是链烷醇,如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇和1-丁醇,二元醇,如乙二醇和丙二醇,多元醇或

所述醇的混合物。在溶剂是酰胺的情况下,尤其可以使用二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺。在可用作溶剂的胺中,例如可以使用二胺或相应于二腈的氨基腈,二腈被氢化。

当溶剂与水一起使用时,以重量计溶剂重量是水重量的2-4倍。

根据二腈半氢化步骤的优选实施方式,起始反应介质含有由待氢化二腈能生成的二胺和/或氨基腈,以及未转化的二腈,以这三种化合物总量计为80-99.5%。

二腈转化率优选地是至少70%。

强无机碱一般是由碱金属或碱土金属的氢氧化物、碳酸盐和链烷酸盐组成的。优选地,所述的碱选自碱金属的氢氧化物、碳酸盐和链烷酸盐。特别优选地,使用的强无机碱选自下述的化合物:LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH和它们的混合物。

实际上,考虑到性能与价格之间的良好平衡,往往使用NaOH和KOH,尽管RbOH和CsOH能得到很好的结果。

反应介质的组成可根据使用方法的类型改变。

事实上,如果以间断方式使用这种方法时,如具体在实验室生产或小规模中间生产便是这种情况,起始反应介质逐渐富集氨基腈,以较小比例富集二胺,而如果从半氢化开始装入全部或大部分所述二腈时,二腈的浓度可能下降,或者如果在反应过程中逐渐加入二腈时,则其浓度是相对稳定的。

相反地,如果该方法以连续方式进行,反应器出口处的反应介质组成可达到由反应选择性所确定的值。

通常,水量低于或等于20%(重量)。优选地,反应介质中的水含量以所述介质中的总液体组分计是2-15%(重量)。

在本发明方法连续运行时,由氨基脒和二胺相应的选择性之比和二脒加入速度将能确定平均组成。

强无机碱的量有利地是高于或等于0.1摩尔/公斤催化剂。优选地,其量是每公斤催化剂为0.1-3摩尔,更优选地,其量是每公斤催化剂为0.3-2摩尔。

在本方法中使用的催化剂可以是阮内镍、阮内钴,除了镍或钴外,阮内镍、阮内钴还含有制备催化剂时除去原始合金后残留量的金属,即一般是铝,一种或多种往往称之掺杂剂的其他元素,例如铬、钛、钼、钨、铁、锌。在这些掺杂元素中,铬和/或铁和/或钛被认为是最有利的。这些掺杂剂通常以重量计是0-15%,优选地是0-10%。

催化剂的用量可以具体地根据所采用的运行方式和所选择的反应条件有很大的改变。这样,如果在反应介质中逐渐加入二脒的话,催化剂/待氢化二脒的重量比将比如果从反应开始就使用全部二脒的高得多。作为提示性的,可以使用以反应介质总重量计为0.5-50%(重量)催化剂,往往是1-35%(重量)。

对于给定的催化剂和给定的二脒转化率来说,氨基脒的产率达到由碱/镍或碱/钴比所确定的最大值。

在二脒转化率不变的条件下,氨基脒产率最佳值取决于掺杂剂的性质和含量,还取决于在反应介质中的水量和温度。

本发明方法的半氢化步骤一般地是在低于或等于150℃,优选地低于或等于120℃,更优选地低于或等于100℃的反应温度下进行的。

具体地,这个温度是在室温(约20℃)至100℃之间。在低于20℃的温度下操作不会产生技术问题,但考虑到该反应的生产率比较低,这样的操作没有意义。

预先、同时或以后加热,使反应容器达到适宜的氢压力,即实际上,氢压力是1巴(0.10兆帕)至100巴(10兆帕),优选地是5巴(0.5兆帕)至50巴(5兆帕)。

反应时间随反应条件和催化剂而改变。

在间断运行的方式下,反应时间可以从几分钟到几小时。

在连续运行的方式下,这种方式成为本发明方法的较可取的工业方式,反应时间显然不是一个固定的参数。

在半氢化步骤中所得到的氨基腈进行环化水解处理以便生成内酰胺之前,必需除去未反应二腈中可能存在的大部分水和/或溶剂,还有生成的二胺和反应副产物,如亚胺或胺类型的化合物。

可以方便地采用通常的蒸馏操作进行这种纯化,优选地在低于大气压力的压力下进行纯化。首先蒸馏水和/或溶剂,接着是生成的二胺,例如六亚甲基二胺。然后蒸馏氨基腈,例如6-氨基己腈(ACN),而未反应的二腈可能或者还不可能被蒸馏分离。

为了用于环化水解反应,由这种蒸馏所得到的氨基腈可以含有如上面所明确说明的,最高达10%(重量),优选地最高达5%二腈,和最高达10%(重量),优选地最高达5%在二腈氢化时所生成的其他副产物。

当二腈是己二腈时,这些副产物具体地可以是六亚甲基亚胺(HMI)、氮甲基环戊胺(AMCPA)、氮杂环庚烯(AZChe)、1-亚胺基-2-氨基环戊烷(ICCP)、二氨基环己烷(DCH)、双(六亚甲基三

胺)(BHT)、氮杂环庚烯与6-氨基己腈的缩合产物(6-(6'-氨基六亚甲基-亚胺)己腈),或在醇中进行半氢化时,这种醇与反应中间产物反应的各种化合物。

为了制备相应的内酰胺,已纯化氨基腈的环化水解步骤在于具有下述通式(II)的所述脂族氨基腈:



式中R代表具有1-12个碳原子的直链或支化的亚烷基或亚烯基,优选地在固态催化剂存在下与水进行蒸汽相的反应。

优选地,在氨基腈分子式(II)中,R代表具有1-6个碳原子的直链或支化的亚烷基。

固态催化剂在本质上可以是很不相同的。可以使用分子筛(具有约3-10埃微孔晶体化合物)、非沸石分子筛、金属磷酸盐或酸性或两性氧化物。

分子筛是人造沸石和酸性沸石。

关于沸石,人们可理解为天然的或合成的结晶网硅酸盐,它的晶体是由 $\text{SiO}_4$ 和 $\text{TO}_4$ 四面体单元三维集合形成的,T代表如铝、镓、硼和铁之类的三价元素,优选地是铝。硅铝酸盐类型的沸石是最普遍的。

沸石在结晶网络中具有由直径确定的通道将孔穴彼此连接起来的空穴系统,人们将这些孔穴称之为孔。

沸石可能具有一维、二维或三维网络。

在这些沸石中,可以使用天然的沸石,例如菱钾沸石、斜发沸石、毛沸石、菱沸石、钙十字沸石。

合成的沸石也完全适合。

作为单维网络合成沸石实例,其中可以列举ZSM-4沸石、L-沸石、ZSM-12沸石、ZSM-22沸石、ZSM-23沸石、ZSM-48沸石。

作为优选的双维网络沸石实例,可以列举 $\beta$ 沸石、丝光沸石、镁碱沸石。

关于三维网络沸石,尤其可以提及Y-沸石、X-沸石、ZSM-5沸石、ZSM-11沸石、菱钾沸石。

优选合成沸石,特别是具有下述形式的沸石:

-Si/Al摩尔比为3.4的针沸石

-Si/Al摩尔比为1.5-3.5的L沸石,

-Si/Al摩尔比为5-15的丝光沸石,

-Si/Al摩尔比为3-10的镁碱沸石,

-Si/Al摩尔比为4-8.5的菱钾沸石

-Si/Al摩尔比为15-25的 $\beta$ 沸石,

-Y沸石,特别是在脱铝作用处理之后所得到的沸石(例如,加氢处理,用盐酸洗涤或用 $\text{SiCl}_4$ 处理),更特别地Si/Al摩尔比高于3,优选地是6-60的US-Y沸石,

-Si/Al摩尔比为0.7-1.5的八面沸石类型的X沸石,

-ZSM-5沸石,或Si/Al摩尔比为10-2000的硅酸铝,

-Si/Al摩尔比为5-30的ZSM-11沸石。

本发明方法中使用的沸石是文献中描述过的已知产品(参见W.M.Meier D.H.Olson, <<沸石结构类型图表册>>由Structure Commission of the International Zeolite Association出版(1978))

可以在市场上获得可使用的沸石,或根据文献中描述的方法合成这些沸石。

可以参看尤其是用于制备下述沸石的上述图表册:

-L沸石,R.M.Barrer等人,Z.Kristallogr.128,pp352及其下面几页(1969),

-ZSM-12沸石,US 3 832 449专利和Lapierre等人的文章“沸石5”,pp346及其下面几页(1985)

-ZSM-22沸石,G.T.Kokotailo等人,Zeolite,5,pp349及其下面几页(1985)

ZSM-23沸石,US 4 076 842专利和A.C.Rohman等人,Zeolite,5,pp352及其下面几页(1985)

ZSM-48沸石,J.L.Schlenker等人,Zeolite,5,pp355及其下面几页(1985)

$\beta$ 沸石,US 3 308 069和P.Caullet等人,Zeolite,12,pp240及其下面几页(1992)

丝光沸石,Itabashi等人,Zeolite,6,pp30及其下面几页(1986)

X和Y沸石,分别是US4 076 842和US3 130 007

ZSM-5沸石US3702886和V.P.Shiralkav等人,Zeolite,9,pp363及其下面几页(1989)

ZSM-11沸石,I.D.Harrison等人,Zeolite,7,pp21及其下面几页(1987)

这些沸石可以不同的形式使用:粉末,成型的产品,如颗粒(例如圆柱或小球),片、整块(蜂窝状的块),它们是采用挤压、模压、压实或任何其他类型的已知方法得到的。实际上,在工业上沸石是颗粒、

小球或整块状的,这些无论在效果方面还是在使用方便方面都是非常有利的。

本发明不排除在沸石成型时使用的粘结剂,例如氧化铝和粘土。

不管选择什么样的沸石,如必要都应该进行处理,使其沸石具有酸性。为此要求对沸石进行通常的处理。

这样,用氢氧化铵处理沸石时,可以置换碱金属阳离子,于是导致铵离子交换碱金属阳离子,然后煅烧已交换的沸石,为的是使铵阳离子热分解,由 $H^+$ 离子取代铵阳离子。

使用的氢氧化铵量至少等于铵离子置换全部碱金属阳离子所必需的量。因此,每克沸石至少是 $10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ 摩尔氢氧化铵才起作用。

在这些人造沸石中,更优选地使用与ZSM-5结构类似的类型-1人造沸石,与ZSM-11和 $\beta$ 人造沸石结构类似的类型-2人造沸石。

"非沸石分子筛"或NZSM术语在本说明书中包括在US4 440 871专利描述的SAPO分子筛、在EP-A-0 159 624专利中描述的ELAPSO分子筛和在下述专利中所描述的某些结晶铝磷酸盐、金属铝磷酸盐(MeAPO)、铁铝磷酸盐(FeAPO)、钛铝磷酸盐(TAPO)。在US4 310 440专利中描述的结晶铝磷酸盐;在US4 567 029专利中描述过结晶金属铝磷酸盐MeAPO,Me代表选自于镁、锰、钴和锌中的至少一种金属;在US4 554 143专利中描述过结晶铁铝磷酸盐FeAPO;在US4 500 651专利中描述过钛铝磷酸盐TAPO;在EP-A-0 158 976和EP-A-0 158 349专利中描述过其他非沸石分子筛ELAPO。



在镧系元素磷酸盐中,可以分成集中轻稀土正磷酸盐(也称铈族稀土)的第一组,该组包括镧、铈、镨、钆、铈和铀。这些正磷酸盐是双晶的。它们具有六方晶系结构,当将这些正磷酸盐的温度从600℃加热到800℃时,它们转变成单斜晶系结构。

第二组镧系元素磷酸盐集中钆、铽和铈正磷酸盐。这些正磷酸盐具有与铈族稀土正磷酸盐相同的结构,但它们还具有在高温(到1700℃)下第三种正方晶系结构结晶相。

第三组镧系元素磷酸盐集中重稀土正磷酸盐,重稀土还称钷组稀土,重稀土正磷酸盐包括钷、铽、铽、铽、铽和铽。这些化合物仅以正方晶系形式结晶。

在上述不同的稀土正磷酸盐组中,优选地使用铈族稀土正磷酸盐。

可以使用化学式(II)金属的磷酸盐,它们是上述金属中多种金属磷酸盐的混合物,或上述金属中多种金属的混合磷酸盐,或含有上述金属中一种或多种金属和如碱金属或碱土金属之类的一种或多种其他金属的混合磷酸盐。

进入浸渍化合物化学式的平衡阴离子Imp呈碱性。具体地,可以使用氢氧化物、磷酸盐、磷酸氢盐、磷酸二氢盐、氯化物、氟化物、硝酸盐、苯甲酸盐、草酸盐离子,这些所列举的离子不是限制性的。

摩尔比p优选地是0.02-0.2。

如涉及磷酸盐的一般制备方法(如具体地在P.PASCAL,Nouveau traite de chimie minerale"第10卷(1956),第821-823页,和GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie"(第8版)第16卷(C),第202-

206页(1965)),可以将得到磷酸盐的方法分成二种基本方法。一方面,用磷酸氢铵或磷酸沉淀可溶性金属盐(氯化物,硝酸盐),另一方面,一般地在加热的条件下用磷酸溶解金属氧化物或金属碳酸盐(不溶的),接着再沉淀。

由上面指出的其中一种方法所得到的沉淀磷酸盐,可以进行干燥,用有机碱(如氢氧化铵)或无机碱(如碱金属氢氧化物)处理,再进行煅烧,这三种操作可以按指出的顺序或按不同的顺序进行。

可以用在挥发性溶剂(例如优选地是水)中的Imp溶液或悬浮液,浸渍根据上述技术中的一种技术制备的化合物 $(\text{PO}_4)_n\text{H}_h\text{M}$ ,制备出化学式(III)中符号p高于0的金属磷酸盐。

这些结果由于Imp更易溶解以及由于化合物 $(\text{PO}_4)_n\text{H}_h\text{M}$ 制得时刻更接近于使用时刻而显得更好。

这样,一种制备化学式(II)磷酸盐的有利方法在于:

- 1)合成化合物 $(\text{PO}_4)_n\text{H}_h\text{M}$ ;然后,优选地 $(\text{PO}_4)_n\text{H}_h\text{M}$ 与反应介质不分离;
- 2)在反应介质中加入浸渍剂Imp;
- 3)可能的残留液体与反应固体分离;
- 4)干燥和或许煅烧。

可以通过煅烧改善化学式(III)催化剂的性能,尤其是抗失活性。煅烧温度有利地是300-1000℃,优选地400-900℃。煅烧时间可以在很大的范围内改变。作为提示性的,其时间一般是1-24小时。

在本发明方法优选的化学式(III)催化剂中,可以比较具体地列举磷酸铜、煅烧的磷酸铜、与铯、铷或钾衍生物缔合的磷酸铜、煅烧的磷酸铯、与铯、铷或钾化合物缔合的磷酸铯、与铯、铷或钾

化合物缔合的磷酸钪、磷酸铝、与铍、铷或钾化合物缔合的磷酸铝、煅烧的磷酸铈、与铍、铷或钾化合物缔合的磷酸铈、煅烧的磷酸氢锆、与铍、铷或钾缔合的磷酸氢锆。

在环化水解步骤中可以作为固体催化剂使用的大量酸性氧化物,具体地是金属氧化物、金属氧化物的混合物或使其金属氧化物变成酸性的改性金属氧化物,具体地用二卤素、卤化铵或如硫酸或氢卤酸之类的酸的作用使金属氧化物变成酸性。这样,使大量氧化物酸化可能加入的卤素优选地是氯或氟。

大量两性氧化物是具有两性特性的氧化物或由于制备方法或后处理方法使其变成两性的氧化物。

作为大量酸性或两性氧化物的非限制性实例,可以列举 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 混合物,卤化的氧化铝,具体如氯化氧化铝和氟化氧化铝、硫酸化的氧化锆、氧化铈、氧化钨、氧化钪、氧化锆、二氧化钛、二氧化铈、二氧化硅、氧化铝。

在这些大量氧化物中,在环化水解步骤中可以用作固体催化剂的氧化铝具有非常不同的结构。然而,可取的是,在对这个反应具有不同活性的氧化铝中选择最不易失去活性的氧化铝。这就是为什么最好选择根据BET法测定的比表面大于或等于 $5\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选地大于或等于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 氧化铝的原因。

优选地,本发明方法使用的氧化铝的比表面等于或低于 $500\text{m}^2/\text{g}$ 。

本方法可以使用的氧化铝首先是比表面大于或等于 $10\text{m}^2/\text{g}$ ,低于或等于 $280\text{m}^2/\text{g}$ ,直径大于500埃的孔体积高于或等于 $10\text{ml}/100\text{g}$ 的氧化铝。

BET比表面是根据ASTM D 3663-78标准采用氮吸收测定的比表面,所述的标准是根据期刊"The Journal of the American Society",60,309(1938)所描述的BRUNAUER-EMMETT-TELLER方法建立的。

直径大于500埃的孔体积表示所有直径大于500埃的孔的累积体积。这个体积是采用汞渗透技术测定的,其中应用了Kelven定律。

优选地,这第一组的氧化铝中直径大于500埃的孔体积高于或等于 $20\text{ml}/100\text{g}$ ,更优选地高于或等于 $30\text{ml}/100\text{g}$ 。

更优选地,这第一组氧化铝的比表面高于或等于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

本方法可以使用的氧化铝也是比表面大于或等于 $50\text{m}^2/\text{g}$ ,低于或等于 $280\text{m}^2/\text{g}$ ,直径大于70埃的孔体积高于或等于 $30\text{ml}/100\text{g}$ 的氧化铝。

优选地,这第二组的氧化铝中直径大于70埃的孔体积高于或等于 $45\text{ml}/100\text{g}$ 。

更优选地,这第二组氧化铝的比表面高于或等于 $80\text{m}^2/\text{g}$ 。

本方法可以使用的氧化铝也是比表面大于或等于 $280\text{m}^2/\text{g}$ ,总孔体积高于或等于 $15\text{ml}/100\text{g}$ 的氧化铝。

优选地,这第三组的氧化铝具有总孔体积高于或等于 $22\text{ml}/100\text{g}$ ,更优选地高于或等于 $30\text{ml}/100\text{g}$ 。

氧化铝用它们的酸度表征。

可以利用1-丁烯异构化生成2-丁烯的试验测定这种酸度。

这个试验是基于在温度T(在该情况下,T=400℃)下,1-丁烯异构化生成顺式-2-丁烯和反式-2-丁烯的混合物的反应。

异构化反应处于热力学平衡。可以定义两个常数:

-通过计算确定理论平衡常数Kth(T):

$$K_{th}(T) = \frac{\text{(顺式-2-丁烯)平衡} + \text{(反式-2-丁烯)平衡}}{\text{(1-丁烯)平衡} + \text{(顺式-2-丁烯)平衡} + \text{(反式-2-丁烯)平衡}}$$

其中,(丁烯)平衡表示在温度T下平衡时每种异构体的浓度;

-通过测定结果确定实际平衡常数K(T):

$$K(T) = \frac{\text{(顺式-2-丁烯)} + \text{(反式-2-丁烯)}}{\text{(1-丁烯)} + \text{(顺式-2-丁烯)} + \text{(反式-2-丁烯)}}$$

其中,(丁烯)表示在温度T下反应器出口处每种异构体的浓度;

氧化铝的异构能力A定义为相对于平衡的活性

$$A(T) = \frac{K(T)}{K_{th}(T)} \times 100$$

实际上,在以脉冲方式运行的蒸汽相反应器中进行这种试验,往反应器中加入500毫克磨碎的氧化铝(颗粒为400-500微米)。在250℃以2.5升/小时氦气流量调节氧化铝达2小时。然后,将氧化铝的温度升到400℃,再在其上游在氦气流中加入1微升1-丁烯。用气相色谱法分析排出的气体,能够测定所回收的1-丁烯和顺式和反式2-丁烯。

这种异构化能力A是以真空反应器在相同的条件下所得到的异构化能力进行校正的。校正的异构化能力Ac表示所述氧化铝的酸度。

当氧化铝中碱金属或碱土金属的含量低于每100克为60毫摩尔时,Ac值越高,氧化铝的酸度就越高。

一般地,由三水铝石、三羟铝石、诺三水铝石或它们的不同混合物经过脱水得到氧化铝。例如可以参看KIRK-OTHMER大全,第2卷,第291-297页。

可以采用下述方法制备本发明中使用的氧化铝:让细粒状水合氧化铝在温度400-1000℃下与热的气体流进行接触,然后水合物与气体保持接触,其时间从不到一秒至最高达到10秒,最后,将部分脱水的氧化铝与热的气体分离。具体地可以参看美国专利US2 915 365描述的方法。

还可以按照如下方法进行:在含水介质中,或许在酸存在下,在温度高于100℃,优选地是150-250℃的条件下,在优选为1-20小时时间内加温加压处理上面所得到的氧化铝聚结体,然后干燥和煅烧。

调节煅烧的温度,以便得到氧化铝的比表面和孔体积处在上面所指出值范围内。

由于氧化铝的基本生产方法,在本方法中使用的氧化铝往往含有钠,其含量通常以氧化铝重量计以Na<sub>2</sub>O重量表示。

催化剂可以各种形式使用,例如粉末、小球、碎屑、挤压物、片,或许可以借助粘合剂成型。

首先,可能涉及来自油-滴(或液滴凝结)成型的氧化铝小球。例如,这类小球可以采用根据EP-A-0 015 801或EP-A-0 097 539专利说明

书中所描述的方法制备。具体地根据EP-A-0 097 539专利描述的方法,可以通过氧化铝悬浮液或含水分散液,或由有机相、含水相和表面活性剂或乳化剂构成的呈乳化液形式的铝的碱性盐溶液液滴凝结控制孔隙度。所述的有机相具体可以是烃。

还可能涉及氧化铝碎屑。这些碎屑可以来自磨碎任何类型的以氧化铝为主要成分的物料,例如用任何类型的方法(油-滴、糖果盆或转动滚筒)得到的或挤压得到的小球。可以通过选择以氧化铝为主要成分的物料控制这些碎屑的孔隙度,而这种物料被磨碎以便得到所述碎屑。

还涉及氧化铝的挤压物。这些可能是通过混合,然后挤压以氧化铝为主要成分的物料得到的,所述的物料可以来自三水铝矿快速脱水,或氧化铝凝胶的沉淀。可以通过选择使用的氧化铝和这种氧化铝的制备条件,或这种氧化铝在挤压前的拌合条件控制这些挤压物的孔隙度。这样,在与膨胀剂拌合时可以混合氧化铝。作为实例,可以采用US3 856 708专利中描述的方法制备挤压物。

因此,在某些情况下,由惰性固体(例如石英)占据至少一部分反应器自由空间,以便有利于反应物的蒸发和分散可能是有利的。

如对于氧化铝来说,一般地环化水解步骤的固体催化剂是以粉末、片、碎屑、小球或挤压物形式使用,所述的成型或许可以借助粘合剂进行。在某些情况下,由惰性固体占据至少一部分反应器的自由空间(例如惰性固体石英),以便有利于反应物的蒸发和分散可能是有利的。

环化水解反应必需有水的存在。水与掺入的氨基腈的摩尔比通常是0.5-50,优选地是1-20。对于本发明来说,这个比例的上限值不是关键的,但较高的比例对于经济方面的问题来说是不感兴趣的。

氨基腈和水可以蒸汽态的混合物形式加入反应器中,或分开加入反应器中。可以进行反应物的予蒸发,然后将其循环到混合室。

可以使用诸如氮、氦或氩之类的任何惰性气体作为载体而没有问题。

进行环化水解步骤的温度应该足以使反应物呈蒸汽态。其温度一般是200-450℃,优选地是250-400℃。

氨基腈与催化剂的接触时间不是关键。这个时间可以主要根据使用的设备进行改变。这个接触时间优选地是0.5-200秒,更优选地是1-100秒。

压力不是这个方法步骤的关键参数。这样,可以在 $10^{-3}$ 巴至200巴的压力下操作。优选地,在0.1-20巴的压力下实施该方法。

不排除在反应条件下使用惰性溶剂,例如烷烃、环烷烃、芳族烃或上述这些烃的一种卤代烃,于是在反应物流中有一种液相。

可以对用本发明方法得到的内酰胺进行纯化,一般地在进行聚合之前采用蒸馏方法纯化。这种纯化在内酰胺阶段比氨基腈阶段容易得多。另外,被证实,在环化水解步骤加入的氨基腈中含有的副产物在这个步骤中相当部分被分解,这时这些副产物很容易除去。

尤其可以在如碱金属氢氧化物之类的强碱存在下蒸馏内酰胺,这些碱的存在有利于内酰胺与副产物和未转化的氨基腈的分离。碳酸钠或碳酸钾尤其适合。

下面的实施例说明本发明。

### 实施例1

在3.6升不锈钢反应器中配置一种rushtone cavitator型搅拌器、反应物和氨的加入部件和温度调节系统部件,反应器装有:

-己二腈	1710克
-六亚甲基二胺	574.4克
-水	253克
-KOH	0.63克
-阮内镍(1.7%Cr)	30.3克镍

在这个实施例中,有0.4摩尔KOH/公斤镍。

在用氨,然后用氨净化反应器之后将反应混合物加热到50℃;在这个温度下连续加氨将压力调节到2兆帕。随着反应进行消耗氨。当与装入的己二腈相比消耗了2.2当量氨时,通过停止搅拌和通过冷却反应混合物使该反应停止。用气相色谱法测定剩余的己二腈(ADN)和生成的6-氨基己腈(ACN),计算ADN的转化率(TT),和与转化的ADN相比的ACN产率(RT)。

得到下述结果:

-反应时间:	118分
-ADN的TT:	81%
-ACN的RT:	60.3%

这种操作重复7次,在过滤分离催化剂之后,将整个反应物收集在一起以便进行蒸馏。用直径70毫米、装有不锈钢填料的塔(塔的效率相应于30个理论塔板)在120℃、2660帕下蒸馏氨基己腈。

这样得到的氨基己腈含有:

-0.01%(重量)以下己二腈
-----------------

-0.1%(重量)六亚甲基二胺

-98.4%(重量)6-氨基己腈

-1.5%(重量)各种胺和亚胺,主要是6-(6'-氨基六亚甲基亚胺)己腈。

在20毫升Pyrex玻璃圆柱反应器中实施如此制备的6-氨基己腈(ACN)的环化水解步骤,其反应器垂直配置和安装了加热部件、气流和反应物加入系统的进出口部件。

往这个反应器逐渐加入10毫升石英、1毫升粒度为400-500微米的粉末状氧化铝,再加入10毫升石英。

这样装的反应器在空气流(流量为1.5升/小时)下在400℃加热2小时。然后,将反应器冷却到320℃(所选择的反应温度),并置于氮气流下(流量17.6毫升/分)。

这时用泵加入ACN和水的混合物(重量比50/50,即水/ACN摩尔比为6.2)。混合物的加入流量是1.14克/小时。

在反应器出口,蒸汽在室温玻璃阱中被冷凝。

最后的反应混合物是用气相色谱法测定的。

测定氨基己腈转化率(TT)、与转化的氨基己腈相比的己内酰胺(CPL)的产率(RT)。

采用不同的分析技术(气相色谱法与质谱法联用,尤其与核磁共振法联用),观察到在使用的氨基己腈中存在的胺与亚胺副产物完全消失。

反应50小时达到下述稳定的性能:

ACN的TT:  $\geq 99\%$

CPL的RT  $\geq 98\%$

## 实施例2

在金属反应器中配置了cavitator类型搅拌器、反应物和氢的加入部件和不同的调节系统,加入下述物料:

-己二腈	2856公斤
-六亚甲基二胺	1151公斤
-水	588公斤
-KOH	0.83公斤
-阮内镍(1.7%Cr)	37公斤

在这个实施例中,有0.4摩尔KOH/公斤镍。

在实施例1所描述的条件下操作。

得到下述结果:

-反应时间	3小时30分
-ADN的TT	86%
-ACN的RT	64%

在过滤分离催化剂后,用直径75毫米、装有不锈钢填料的塔(塔的效率相应于11个理论塔板)在120℃、2660兆帕下蒸馏约6公斤反应混合物。

对于该方法的第二步,使用了上述的蒸馏馏分,其中含有:

-0.02%(重量)己二腈
-0.36%(重量)六亚甲基二胺
-97.1%(重量)6-氨基己腈

-2.5%(重量)各种胺和亚胺,主要是6-(6'-氨基六亚甲基亚胺)己腈。

为了更好地证明本发明方法能够在环化步骤中使用相对地不太纯的6-氨基己腈,在这个已蒸馏的氨基己腈(ACN)馏分中加入不同的附加的杂质。这样得到ACN,它含有:

-1%(重量)己二腈

-1%(重量)六亚甲基二胺

-2.5%(重量)各种胺和亚胺,主要是6-(6'-氨基六亚甲基亚胺)己腈。

-1%(重量)1-亚胺基-2-氟基环戊烷

-1%(重量)六亚甲基亚胺(HMI)

-1%(重量)双(六甲三胺)(BHT)

-92.5%(重量)6-氨基己腈。

在20毫升Pyrex玻璃圆柱反应器中进行如此制备的ACN环化水解步骤,其反应器垂直配置和安装了加热部件、气流进出口部件和反应物加入系统。

往这个反应器逐渐加入3毫升石英、2毫升(0.87克)粒度为300-600微米的粉末状氧化铝(BET比表面是 $130\text{m}^2/\text{克}$ ),再加入5毫升石英。

这样装填的反应器在空气流(流量为1.5升/小时)下在 $400^\circ\text{C}$ 加热2小时。然后,将反应器冷却到 $320^\circ\text{C}$ (所选择的反应温度),并置于氮气流下(流量88毫升/分)。

这时用泵加入ACN和水的混合物(水/ACN摩尔比为1.1)。混合物的加入流量是11克/小时。

在反应器出口,蒸汽在室温玻璃阱中被冷凝。

最后的反应混合物是用气相色谱法测定的。

测定氨基己腈转化率(TT) 与转化的氨基己腈相比的己内酰胺(CPL)的产率(RT);

采用不同的分析技术(气相色谱法与质谱法联用,尤其与核磁共振法联用),观察到在使用的氨基己腈中存在的胺与亚胺副产物完全消失。

反应7小时达到下述稳定的性能:

ACN的TT: 63%

CPL的RT: 100%