(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1724366 B
(45)授权公告日 2010.11.03

(21)申请号 200510087815.9

(22)申请日 2005.06.28

(30)优先权数据
193265/04 2004.06.30 JP

(73)专利权人 住友化学株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 星野正大 北村胜 杉田启介

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 韦欣华 邹雪梅

(51)Int.Cl.
C01B 39/04(2006.01)
B01J 29/06(2006.01)
C07D 201/04(2006.01)

(56)对比文件
CN 1338427 A,2002.03.06, 说明书第2页第5段－第3页第7段.
CN 1314348 A,2001.09.26, 实施例1-7.
US 6071844 A,2000.06.06, 具体实施方式.
US 5403801 A,1995.04.04, 实施例7.
EP 1065167 A1, 实施例1-8.

审查员 王晓明

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54)发明名称

制造沸石的方法和制造 ε－己内酰胺的方法

(57)摘要

本发明提供一种制造沸石的方法,包括下列步骤:(1)煅烧通过硅化合物的水热合成反应得到的晶体;(2)用含胺和/或季铵化合物的水溶液接触处理通过步骤(1)得到的煅烧产物;(3)煅烧通过步骤(2)得到的处理产物;和(4)用含氨和/或铵盐的水溶液接触处理通过步骤(3)得到的煅烧产物。根据本发明,也提供一种方法,在有由上述方法制造的沸石存在下,通过在气相中的环己酮肟的贝克曼重排反应制造 ε－己内酰胺。

CN 1724366 B

1. 一种制造沸石的方法，包括下列步骤：

(1)：煅烧通过硅化合物的水热合成反应得到的晶体；

(2)：用含胺和/或季铵化合物的水溶液接触处理通过步骤(1)得到的煅烧产物；

(3)：煅烧通过步骤(2)得到的处理产物；和

(4)：用含氨和/或铵盐的水溶液接触处理通过步骤(3)得到的煅烧产物。

2. 根据权利要求1的制造沸石的方法，其中沸石是pentasil型沸石。

3. 根据权利要求1的制造沸石的方法，其中在步骤(2)中使用的水溶液是一种含氢氧化季铵的水溶液。

4. 根据权利要求1的制造沸石的方法，其中步骤(2)中接触处理的温度不超过100℃。

5. 一种制造ε-己内酰胺的方法，其中在有由权利要求1到4中任一项的方法制造的沸石存在下，通过在气相中的环己酮肟的贝克曼重排反应制造ε-己内酰胺。

制造沸石的方法和制造 ε - 己内酰胺的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制造沸石的方法。而且，本发明还涉及一种使用沸石作为催化剂由环己酮肟制造 ε - 己内酰胺的方法。

背景技术

[0002] 通常，认为使用沸石作为催化剂，在气相中进行环己酮肟的贝克曼重排反应的方法是一种制造 ε - 己内酰胺的方法。例如，作为制造像沸石这样具有良好活性的催化剂的方法，日本专利特许公开 JP 5-170732 提出了一种方法，其中在锻烧通过硅化合物的水热合成反应得到的晶体之后，用碱性材料和铵盐的水溶液或用氨水对该晶体进行接触处理，该碱性材料选自氨、低级烷基胺、烯丙胺和氢氧化烷基铵。此外，日本专利特许公开 JP 2004-75518 提出一种方法，其中煅烧通过硅化合物的水热合成反应得到的晶体，随后在季铵盐和氨的水溶液中对其进行接触处理。

发明内容

[0003] 本发明的一个目的是提供一种制造具有更加优异催化活性的沸石的方法。本发明的另一个目的是提供一种具有足够生产率地制造 ε - 己内酰胺的方法：使用得到的沸石作为催化剂，使环己酮肟以高的转化率反应。

[0004] 本发明提供一种制造沸石的方法，包括以下步骤：

[0005] (1)：煅烧通过硅化合物的水热合成反应得到的晶体；

[0006] (2)：用含胺和 / 或季铵化合物的水溶液接触处理通过步骤 (1) 得到的煅烧产物；

[0007] (3)：煅烧通过步骤 (2) 得到的处理产物；和

[0008] (4)：用含氨和 / 或铵盐的水溶液接触处理通过步骤 (3) 得到的煅烧产物。

[0009] 根据本发明，也提供这样一种方法，其中在有通过上述方法制造的沸石存在的条件下，通过在气相中的环己酮肟的贝克曼重排反应制造 ε - 己内酰胺。

[0010] 根据本发明，可以制造具有显著催化活性的沸石。而且，使用这样得到的沸石作为催化剂，气相中的环己酮肟的贝克曼重排反应使得环己酮肟在高转化率下反应，从而以足够的生产率制造 ε - 己内酰胺。

具体实施方式

[0011] 作为本发明的一个目的的沸石包含作为构成其骨架的元素的硅和氧，其可以是具有基本上用硅和氧组成的骨架的结晶二氧化硅，或可以是还包含其它元素作为构成其骨架的元素的结晶金属硅酸盐。在结晶金属硅酸盐的情况下，除了硅和氧以外其它可能存在的元素，例如，包括 Be、B、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Sb、La、Hf、Bi 等，以及如果需要可以包含它们中的两种或多种。

[0012] 虽然已知上述沸石的各种结构，但具有 pentasil 型结构的沸石是特别优选的，具有 MFI 结构的沸石是更优选的。

[0013] 在本发明中，通过包括以下步骤 (1)-(4) 的方法进行沸石的制造 ：

[0014] (1) ：煅烧通过硅化合物的水热合成反应得到的晶体 ；

[0015] (2) ：用含胺和 / 或季铵化合物的水溶液接触处理在步骤 (1) 中得到的煅烧产物 ；

[0016] (3) ：煅烧在步骤 (2) 中得到的处理产物 ；和

[0017] (4) ：用含氨和 / 或铵盐的水溶液接触处理在步骤 (3) 中得到的煅烧制品。这一系列步骤保证了制造的沸石具有显著催化活性。

[0018] 可将众所周知的方法合适地用于硅化合物的水热合成反应，特别是，将硅化合物与水和氢氧化四烷基铵混合，然后热处理此混合溶液的方法是适宜采用的。作为硅化合物，优选使用原硅酸四烷基酯，如原硅酸四甲酯、原硅酸四乙酯、原硅酸四丙酯和原硅酸四丁酯。氢氧化四烷基铵起结构定向试剂和 / 或碱的作用，优选使用氢氧化四甲铵和氢氧化四丙铵。

[0019] 当制备混合溶液时，如果需要，可以使用除硅化合物、水和氢氧化四烷基铵以外的组份作为待混合的原材料。例如，为了调整该混合溶液中的氢氧根浓度，可以在其中混合碱性化合物如氢氧化钠或氢氧化钾。而且，为了调整该混合溶液中的四烷基铵离子浓度，可以在其中混合四烷基铵盐如溴化四烷基铵。

[0020] 通常将混合溶液中水与硅的摩尔比调节为 5-100，优选 10-60。通常将四烷基铵离子与硅的摩尔比调节为 0.1-0.6，优选 0.2-0.5。通常将氢氧根与硅的摩尔比调节为 0.1-0.6，优选 0.2-0.5。此外，在混合含除前面提到的硅和氧之外的元素的化合物时，将混合溶液中硅与这些元素的摩尔比调节为优选不小于 5，更优选不小于 500。

[0021] 使混合溶液进行水热合成反应的热处理温度通常是 80-160℃，热处理时间通常是 1-200 小时。

[0022] 通过例如浓缩、过滤等这样的方法将晶体与通过水热合成反应获得的反应混合物分离，然后，如果需要，对晶体进行干燥处理等，然后进行煅烧 [步骤 (1)]。此锻烧步骤通常适宜在 400-600℃温度下，在含氧的气态气氛如空气或空气和氮的混合气体中进行。此外，在含氧的气态气氛中锻烧前或后，可以在惰性气体气氛如氮中进行锻烧。

[0023] [步骤 (2)] 经过步骤 (1) 中的锻烧之后，对该晶体用含胺和 / 或季铵化合物的水溶液进行接触处理。此水溶液中所含的胺可以是脂肪族、脂环族或芳香族的伯、仲或叔胺，如果需要可以组合使用它们中的两种或多种。下式 (1) 显示了胺的优选实例。

[0024] $NR^1R^2R^3$ (1)

[0025] 其中 R^1、R^2 和 R^3 分别表示氢原子、烷基或烯丙基，但是 R^1、R^2 和 R^3 不同时为氢原子。

[0026] 在化学式 (1) 中，当 R^1、R^2 和 R^3 的至少一种是烷基时，烷基的例子包括甲基、乙基、丙基、丁基等，其含碳数通常约为 1-4。

[0027] 式 (1) 所示胺的例子包括 ：烷基胺例如一甲铵、一乙胺、一丙胺、一丁胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺和三丁胺 ；以及烯丙胺例如一烯丙基胺、二烯丙基胺和三烯丙基胺。

[0028] 例如，该水溶液中所含的季铵化合物可以是季铵的氢氧化物、卤化物、硫酸盐或硝酸盐，如果需要可以组合使用它们中的两种或多种。该季铵的典型例子可以由下式 (2) 表示 ：

[0029] $R^4R^5R^6R^7N^+$ (2)

[0030] 其中 R^4、R^5、R^6 以及 R^7 分别表示烷基、芳烷基、芳基或烯丙基。

[0031] 在式 (2) 中，当 R^4、R^5、R^6 以及 R^7 中的至少一种是烷基时，烷基的例子包括甲基、乙基、丙基、丁基等，其含碳数通常约为 1-4。当 R^4、R^5、R^6 以及 R^7 中的至少一种是芳烷基时，芳烷基的例子包括苄基、甲苯基甲基等，其含碳数通常约为 7-10。当 R^4、R^5、R^6 以及 R^7 中的至少一种是芳基时，芳基的例子包括苯基、甲苯基等，其含碳数通常约为 6-10。

[0032] 由式 (2) 表示的季铵的例子包括四甲铵、四乙铵、四丙铵、四丁铵、三丁基苄铵、丙基三甲铵、二苄基二甲铵、四丙烯基铵。

[0033] 除了由式 (2) 表示的季铵外，季铵的例子还包括 4,4′—亚丙基双（二甲基哌啶鎓）、1,1′—亚丁基双 (4—氮杂-1—氮阳离子双环 [2,2,2] 辛烷）、三甲基金刚烷基铵等。

[0034] 水溶液中所含胺和 / 或季铵化合物的浓度，以它们总浓度的形式计，通常为 0.01-40 重量％，优选 3-20 重量％。优选的水溶液是含有季铵化合物的水溶液，更优选的水溶液是含有氢氧化季铵的水溶液。此外，如果需要，水溶液也可以含有除胺和季铵化合物以外的组份，例如为了调整水溶液中的氢氧根浓度，还可以含有其它碱性化合物，如氢氧化钠或氢氧化钾。

[0035] 用水溶液进行接触处理可以通过间歇法或连续法中的任何一种来进行。例如，可以在搅拌下将晶体浸入混合容器内的水溶液中，或使水溶液流过装满晶体的管状容器。

[0036] 适当地调整接触处理的温度，通常不超过 170℃。考虑到得到的沸石的催化活性，该温度不超过 100℃。该温度通常不低于 50℃，优选 60-100℃。接触处理的时间通常为 0.1-100 小时。相对于 100 重量份的晶体，使用的水溶液的数量通常为 80-5000 重量份。

[0037] 如果需要，对经步骤 (2) 进行接触处理后的晶体进行洗涤、干燥等处理，然后再次煅烧 [步骤 (3)]。如上述步骤 (1) 中锻烧相同的方式，此锻烧步骤通常适宜地在 400-600℃温度下、在含氧的气态气氛例如空气或空气和氮的混合气体中进行。此外，在含氧的气态气氛中锻烧前或后，可以在惰性气体气氛如氮中进行锻烧。

[0038] [步骤 (4)] 接着，用含有氨和 / 或铵盐的水溶液对在步骤 (3) 中锻烧后的晶体进行接触处理。此处使用的铵盐是一种氨的盐，例如可提到的有氯化铵、硫酸铵、硝酸铵等。

[0039] 通常，将水溶液中所含氨和 / 或铵盐的浓度调节到使该水溶液的 pH 值不小于 9，优选 9-13。此外，如果需要，水溶液还可以含除氨和铵盐以外的组份，例如还可以含前面作为在步骤 (2) 中使用的水溶液中的组份进行说明的胺和季铵化合物。

[0040] 用该水溶液进行接触处理可以通过间歇法和连续法中的任何一种来进行，与步骤 (2) 中的接触处理一样。例如，可以在搅拌下将该晶体浸入混合容器内的水溶液中，或使水溶液流过装满晶体的管状容器。

[0041] 接触处理的温度通常为 50-250℃，优选 50-200℃，更优选 60-150℃。接触处理的时间通常为 0.1-10 小时。相对于 100 重量份的晶体，使用的水溶液的数量通常为 100-5000 重量份。

[0042] 如果需要，对接触处理后的晶体进行洗涤、干燥等处理。此外，如果需要，可以通过水溶液进行两次或多次接触处理。

[0043] 可以使用通过上述步骤 (1)-(4) 制造的沸石作为有机合成反应的催化剂，并进一步用于各种应用。特别地，可以有益地使用它作为催化剂而在气相中通过环己酮肟的贝克曼重排反应制造 ε - 己内酰胺。

[0044] 根据要使用的反应器，作为催化剂的沸石可以模制使用。作为模制的方法，例如，可以提及的有通过固体压制制模的方法，通过料浆喷雾进行干燥的方法等。用蒸汽进行的接触处理可提高模制催化剂的强度。此外，此催化剂可以基本上仅由沸石组成，也可以是通常支撑在载体上的沸石。

[0045] 作为贝克曼重排的反应条件，反应温度通常是 250-500℃，优选 300-450℃。反应压力通常是 0.005-0.5MPa，优选 0.005-0.2MPa。此反应可以在固定床系统或者流化床系统的任何一个中进行。作为原料的环己酮肟的进料速率通常是 0.1-20h^{-1}，优选 0.2-10h^{-1}，以每 1 千克催化剂它的进料速率（千克 / 小时）的形式表示，即以空速 WHSV(h^{-1}) 的形式表示。

[0046] 例如，环己酮肟可以独立地引入反应系统中，或者可以与惰性气体如氮、氩气和二氧化碳一起引入。此外，以下方法同样有效，即：日本专利特许公开 JP 2-250866 中描述的通过醚的共存的方法；日本专利特许公开 JP 2-275850 中描述的通过低级醇的共存的方法；日本专利特许公开 JP 5-201965 中描述的通过醇和 / 或醚以及水共存的方法；日本专利特许公开 JP 5-201966 中描述的通过氨的共存的方法；以及日本专利特许公开 JP 6-107627 中描述的通过甲胺的共存的方法。

[0047] 该反应可以与在含有氧的气态气氛如空气下煅烧催化剂的操作结合起来进行。催化剂的此煅烧处理能够通过燃烧除去沉积在催化剂上的碳质材料，并可以增加环己酮肟的转化率，以及 ε - 己内酰胺选择性的持久度。例如，当在固定床系统中反应时，适合采用这样的方法，其中如果需要，将环己酮肟同其它待反应的组份一起加到其中填充有固体催化剂的固定床反应器中，随后停止提供环己酮肟，然后通过提供含有氧的气体进行锻烧，并且重复这些反应以及锻烧。当在流化床系统中进行反应时，适合采用这样的方法，其中如果需要，将环己酮肟同其它待反应的组份一起供给到其中具有流化的固体催化剂的流化床反应器中，并进行反应，从该反应器中连续或间歇地抽取出固体催化剂，且在煅烧炉中煅烧之后将该固体催化剂再次返回到反应器中。

[0048] 作为通过反应得到的反应混合物的后处理操作，可适当地采用众所周知的方法，例如，在反应生成的气体冷却和冷凝后，进行萃取、蒸馏、结晶等操作来分离 ε - 己内酰胺。

[0049] 实施例

[0050] 在下文中，将描述本发明的实施例，但是，本发明不受它们限制。此外，通过环己酮肟的进料速率 (g/h) 除以催化剂重量 (g) 计算环己酮肟的空速 WHSV(h^{-1})。使用气相色谱法进行环己酮肟和 ε - 己内酰胺的分析，分别通过下列方程计算环己酮肟的转化率和 ε - 己内酰胺的选择性，其中将提供的环己酮肟的摩尔数定义为 X，未反应的环己酮肟的摩尔数定义为 Y，形成的 ε - 己内酰胺的摩尔数定义为 Z。

[0051] 环己酮肟的转化率（%）= [(X-Y)/X]×100

[0052] ε - 己内酰胺的选择性（%）= [Z/(X-Y)]×100

[0053] 实施例 1

[0054] (a) 沸石的制造

[0055] [水热合成]

[0056] 向由不锈钢制成的高压釜中加入原硅酸四乙酯 [$Si(OC_2H_5)_4$]100g、40 重量％的氢氧化四正丙基铵水溶液 57.4g、48 重量％的氢氧化钾水溶液 0.36g 和水 279g。在室温下强

力搅拌 120 分钟后，在 105℃下进一步搅拌该混合物 36 小时，由此进行水热合成反应。过滤得到的反应混合物，过滤之后使用离子交换水持续洗涤残留物，直到洗液的 pH 值约为 9，在不低于 100℃的温度下干燥它。

[0057] [步骤 (1)]

[0058] 得到的晶体在氮气中于 530℃下煅烧 1 小时之后，在空气中于 530℃下进一步煅烧它们 1 小时，从而得到粉状白色晶体。通过粉末 X—射线衍射分析的结果确定这些粉状白色晶体为 MFI 沸石。

[0059] [步骤 (2)]

[0060] 向烧杯中引入锻烧后的该晶体 180g，并向其中加入 22.5 重量％的氢氧化四正丙基铵水溶液 165g。于 130℃下搅拌 72 小时之后，通过过滤分离晶体，并进行洗涤和干燥。

[0061] [步骤 (3)]

[0062] 得到的晶体在氮气中于 530℃下煅烧 1 小时之后，在空气中于 530℃进一步煅烧它们 1 小时，从而得到粉状白色晶体。

[0063] [步骤 (4)]

[0064] 向高压釜中引入煅烧的该晶体 8.8g，然后向其中加入 7.5 重量％的硝酸铵水溶液 96g 和 25 重量％的氨水溶液 147g 的混合溶液 (pH11.5)。于 90℃搅拌 1 小时之后通过过滤分离该晶体。通过使用与上面描述相同的硝酸铵水溶液和氨水溶液的混合溶液对该晶体再处理两次，随后，用水清洗并进行干燥。使用这样得到的沸石作为以下 (b) 中的催化剂。

[0065] (b) ε－己内酰胺的制造

[0066] 将上述 (a) 得到的沸石 0.375g 装入内径为 1 厘米的由石英玻璃制成的管式反应器中以形成催化剂层。该催化剂层于 350℃下在 4.2L/ 小时的氮气中预先热处理 1 小时。随后，在 4.2L/ 小时的氮气中使催化剂层的温度降低到 329℃后，蒸发的环己酮肟 / 甲醇＝ 1/1.8(重量比) 的混合物以 8.4g/ 小时 (环己酮肟的 WHSV ＝ $8h^{-1}$) 的进料速率供应到管式反应器中进行反应。反应开始 5.5-5.75 小时之后，对反应气体进行取样，并用气相色谱法分析。环己酮肟的转化率为 99.8％，ε－己内酰胺的选择性为 96.2％。

[0067] 对比例 1

[0068] 在实施例 1(a) 中，除了不进行步骤 (4) 以外，进行相同的操作。使用得到的晶体作为催化剂，并以如实施例 1(b) 中同样方式进行反应。环己酮肟的转化率为 69.3％，ε－己内酰胺的选择性为 8.8％。

[0069] 对比例 2

[0070] 在实施例 1(a) 中，除了不进行步骤 (2) 以外，进行相同的操作。使用得到的晶体作为催化剂，并以如实施例 1(b) 中同样方式进行反应。环己酮肟的转化率为 99.5％，ε－己内酰胺的选择性为 97.0％。

[0071] 实施例 2

[0072] 除了在实施例 1(a) 的步骤 (2) 中，煅烧后晶体的数量替换为 20g，使用 19 重量％的氢氧化四正丙基铵水溶液 50g 而非 22.5 重量％的氢氧化四正丙基铵水溶液 165g，混合物在 85℃搅拌 2 小时而非在 130℃搅拌 72 小时外，进行与实施例 1(a) 相同的操作。使用获得的晶体作为催化剂并如实施例 1(b) 中的同样方式进行反应。环己酮肟的转化率为 100％，ε－己内酰胺的选择性为 96.9％。