

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C253/30
B01J 31/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02818336.3

[43] 公开日 2004 年 12 月 22 日

[11] 公开号 CN 1556791A

[22] 申请日 2002. 10. 2 [21] 申请号 02818336. 3
[30] 优先权
[32] 2001. 10. 2 [33] US [31] 09/682,650
[86] 国际申请 PCT/US2002/033256 2002. 10. 2
[87] 国际公布 WO2003/029193 英 2003. 4. 10
[85] 进入国家阶段日期 2004. 3. 19
[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州威尔明顿
[72] 发明人 A · S · 伊翁金

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 赵苏林 刘 冬

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 氨基腈的生产
[57] 摘要

提供了一种在氢化催化剂、溶剂和氨化物添加剂存在下，通过使相应的二腈与含氢流体接触来生产氨基腈的选择性氢化方法。

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

1. 一种由相应的二腈制备氨基腈的方法，该方法是在溶剂、氢化催化剂和用以提高目标产物氨基腈的收率和/或选择性的添加剂存在下，使二腈与含氢
5 流体接触，其特征在于，所述添加剂含有式 $R-N(R^1)(R^2)$ 所示的氮化物，其中 R 是无机基团或是通过除羰基以外的基团与氮连接的有机基团； R^1 和 R^2 各自独立地是氢、无机基团或是通过除羰基以外的基团与氮连接的有机基团。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于，二腈具有通式 $R(CN)_2$ ，其中 R 是含有 2—25 个碳原子的亚烷基。

10 3. 权利要求 1 的方法，其特征在于，二腈选自二腈、甲基戊二腈和 α,ω -十二烷二腈。

4. 权利要求 1 的方法，其特征在于，氢化催化剂含有选自铁、钴、镍、铑和其组合的过渡金属。

5. 权利要求 4 的方法，其特征在于，氢化催化剂是海绵状金属形态。

15 6. 权利要求 4 的方法，其特征在于，催化金属负载于无机载体上。

7. 权利要求 1 的方法，其特征在于，添加剂与氢化催化剂的重量比为约 0.01 : 1—约 5 : 1。

8. 权利要求 1—7 中任一权利要求的方法，其特征在于，氮化物选自氨基化锂、氨基化钠、氨基化钾、氨基化铯、氨基化镁、双(三甲基甲硅烷基)氨基化
20 锂、双(三甲基甲硅烷基)氨基化钠、双(三甲基甲硅烷基)氨基化钾、氨基腈、氰氨基钠、氰氨基锌、氰氨基钙和氰氨基二钠。

9. 一种提高氨基腈的收率和/或选择性的方法，所述氨基腈是在溶剂和氢化催化剂存在下，通过用含氢流体部分氢化相应的二腈来制得，该方法包括，在进一步存在有效量添加剂的条件下部分氢化二腈，所述添加剂含有式 $R-N(R^1)(R^2)$ 所示的氮化物，其中 R 是无机基团或是通过除羰基以外的基团与氮连
25 接的有机基团； R^1 和 R^2 各自独立地是氢、无机基团或是通过除羰基以外的基团与氮连接的有机基团。

10. 权利要求 9 的方法，其特征在于，氮化物选自氨基化锂、氨基化钠、氨基化钾、氨基化铯、氨基化镁、双(三甲基甲硅烷基)氨基化锂、双(三甲基甲
30 硅烷基)氨基化钠、双(三甲基甲硅烷基)氨基化钾、氨基腈、氰氨基钠、氰氨基锌、

氰氨基钙和氰氨基二钠。

11. 一种催化剂组合物，含有下述(1)和(2)的组合：(1)适用于将二腈氢化成氨基腈的氢化催化剂；和(2)含有式 $R-N(R^1)(R^2)$ 所示的氨化物的添加剂，其中 R 是无机基团或是通过除羰基以外的基团与氮连接的有机基团； R^1 和 R^2 各自独立地是氢、无机基团或是通过除羰基以外的基团与氮连接的有机基团。

12. 权利要求 11 的催化剂组合物，其特征在于，氢化催化剂含有选自铁、钴、镍、铑和其组合的过渡金属；添加剂与氢化催化剂的重量比为约 0.01 : 1—约 5 : 1。

13. 权利要求 11 或 12 的催化剂组合物，其特征在于，氨化物选自氨基化锂、氨基化钠、氨基化钾、氨基化铯、氨基化镁、双(三甲基甲硅烷基)氨基化锂、双(三甲基甲硅烷基)氨基化钠、双(三甲基甲硅烷基)氨基化钾、氨基腈、氰氨基钠、氰氨基锌、氰氨基钙和氰氨基二钠。

氨基腈的生产

5 发明领域

本发明涉及一种在氨化物（amide）添加剂存在下生产氨基腈的选择性氢化方法。

发明背景

氨基腈是一类有多种工业用途的重要化学品。例如，氨基腈可用作生产高
10 分子量聚酰胺的单体。特别是，6-氨基己腈可用于生产尼龙6。

氨基腈可通过催化部分氢化二腈来生产。例如，参见 US2208598、US2257814、
US2762835、US3322815、US3350439、US3591618、US4389348、US4601859、
US5151543、US5296628、US5512697、US5527946、US5986127、US6080884、
DE836938、DE848654、DE-A-19636768、JP-A-9040630 和 WO00/64862，为了
15 达到充分说明本发明的目的，这些专利全部引入本发明作为参考。然而，使用
某些已知方法时，所需氨基腈的收率和选择性可能没有所期望的那样高，而且
完全氢化产物(二胺)的量一般也比期望的要高。

上述 US5986127 和 WO00/64862 描述了在部分氢化方法中使用某些添加
剂来提高目标产物氨基腈的收率和/或选择性，和/或减少生成的完全氢化产物
20 (二胺)的量。

我们已经发现了一类新化合物，在例如上文引作参考的文献中所述的部分
氢化方法中，这类新化合物也可有效地起到提高收率和/或选择性的添加剂的作用。

发明概述

根据本发明的一个方面，提供了一种由相应的二腈制备氨基腈的方法，该
25 方法是在溶剂、氢化催化剂和用以提高目标产物氨基腈的收率和/或选择性的添
加剂存在下，使二腈与含氢流体接触，其特征在于，所述添加剂含有式 $R-N(R^1)(R^2)$
所示的氨化物，其中 R 是无机基团或是通过除羰基以外的基团与氮连接的有机
基团； R^1 和 R^2 各自独立地是氢、无机基团或是通过除羰基以外的基团与氮连
接的有机基团。

30 本发明的另一个方面涉及一种提高氨基腈的收率和/或对其选择性的方

法, 所述氨基腈是在溶剂和氢化催化剂存在下, 通过用含氢流体部分氢化相应的二腈制得, 该方法包括, 在进一步存在有效量添加剂的条件下部分氢化二腈, 所述添加剂含有式 $R-N(R^1)(R^2)$ 所示的氮化物, 其中 R 是无机基团或是通过除羰基以外的基团与氮连接的有机基团; R^1 和 R^2 各自独立地是氢、无机基团或是通过除羰基以外的基团与氮连接的有机基团。

本发明的又一个方面提供了一种催化剂组合物, 所述组合物含有下述(1)和(2)的组合: (1)适用于将二腈氢化成氨基腈的氢化催化剂; 和(2)含有式 $R-N(R^1)(R^2)$ 所示氮化物的添加剂, 其中 R 是无机基团或是通过除羰基以外的基团与氮连接的有机基团; R^1 和 R^2 各自独立地是氢、无机基团或是通过除羰基以外的基团与氮连接的有机基团。

本发明的优点是, 与不使用添加剂的情况相比, 使用添加剂能以更高的收率和/或更高的选择性生产氨基腈。

通过阅读下述详细说明, 本领域技术人员能更容易理解本发明的上述及其它特点和优点。应当理解的是, 为清楚起见而在下文各实施方案中分开描述的本发明的某些特征也可被组合在同一个实施方案中进行描述。相反, 为简便起见而描述在同一个实施方案中的本发明的不同特征也可分开进行描述或以任意再组合的方式进行描述。

优选实施例详述

根据本发明, 在溶剂、催化剂和氮化物存在下, 使二腈与含氢流体接触。适用于本发明的二腈具有通式 $R(CN)_2$, 其中 R 是亚烷基, 选自亚烷基、亚芳基、亚烯基、亚烷芳基和亚芳烷基。可以使用一种二腈或使用不同二腈的组合。优选每个亚烷基含有 2—25 个碳原子, 更优选含有 2—15 个碳原子, 最优选含有 2—10 个碳原子。换句话说, 优选的二腈为每个二腈分子含有 4—27 个碳原子, 更优选含有 4—约 17 个碳原子, 最优选含有 4—12 个碳原子。优选的亚烷基是亚烷基。

合适二腈的实例包括, 但不限于, 己二腈、甲基戊二腈、 α,ω -戊二腈、 α,ω -庚二腈、 α,ω -壬二腈、 α,ω -十二烷二腈、 α,ω -十五烷二腈、 α,ω -二十碳烷二腈、 α,ω -二十四烷二腈、3-甲基己二腈、2-甲基-4-亚甲基-辛二腈以及其中两种或多种的组合。

优选的原料二腈的碳原子以支链或直链排列。优选的实例是己二腈(氢化

成 6-氨基己腈)、甲基戊二腈(氢化成氨基腈的两种异构体: 5-氨基-2-甲基戊腈和 5-氨基-4-甲基戊腈)和 α,ω -十二烷二腈(氢化成相应的氨基腈)。优选的二腈是己二腈, 这是因为其选择性氢化产物 6-氨基己腈是众所周知的用于聚合应用的单体。

- 5 任何含氢流体均可用于本发明, 只要该流体中含有足够的氢用以将二腈选择性氢化成氨基腈。术语“流体”指液体、气体或两者。流体中氢含量可以为 1—100 体积%, 优选为约 50—约 100 体积%, 且最优选为 90—100 体积%。本发明优选的含氢流体是基本上纯的氢气。

- 氢(含氢流体中)与二腈的摩尔比并不严格, 只要有足够的氢存在以生成所
10 需的氨基腈。一般使用过量氢。氢气压力一般为约 50—约 2000psig(约 0.45—约 13.89MPa), 优选为约 200—约 1000psig(约 1.48—约 7.00MPa)。

- 本发明可以使用任何含有液氨或醇的溶剂。按溶剂总重量计, 溶剂中液氨浓度可以为约 20—约 100%, 优选为约 50—约 100%, 最优选为约 80%—约 100%。优选使用基本上纯的液氨。然而, 如果溶剂中还存在醇, 则可基于醇的用量来
15 调节氨浓度, 下文将对此作进一步详细讨论。氨与二腈的摩尔比优选为大约 1:1 或更大, 一般为约 1:1—约 30:1, 更优选为约 2:1—约 20:1。

- 本发明可以使用任何有利于将二腈选择性氢化成氨基腈的醇。优选每分子具有 1—10 个碳原子的醇, 更优选具有 1—4 个碳原子的醇。合适的醇的实例包括, 但不限于, 甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、己醇、
20 庚醇、辛醇、壬醇、癸醇和其中两种或多种醇的组合。最优选的醇(如果使用的話)是甲醇。按溶剂总重量计, 溶剂中存在的醇浓度一般为约 20—约 100%, 优选为约 30—约 99%。

- 一般, 当使用醇时, 溶剂还含有基本上可溶于该溶剂的碱。术语“基本上”指“超过微量”。优选的碱是氨、铵碱或无机碱, 例如, 碱金属氧化物、碱土
25 金属氧化物、碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、部分中和的酸, 其中, 该酸的一个或多个质子被铵离子、碱金属离子、碱土金属离子或其中两种或多种离子置换。合适碱的具体实例包括, 但不限于, 氨、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸氢钾或其中两种或多种的组合。最优选的碱是氨、氢氧化锂和氢氧化钠, 因为它们易于获得而且便宜。

- 30 碱可以任意量存在于溶剂中, 只要碱的量有利于将二腈选择性氢化成氨基

腈。一般，按原料二腈总重量计，溶剂中的碱量为约 0.1—约 10 重量%。

本发明方法中的催化剂是适用于将二腈氢化成氨基腈的氢化催化剂。优选基于过渡金属的催化剂，所述过渡金属选自铁、钴、镍、铑和它们的组合。除上述过渡金属外，催化剂还可含有一种或多种促进剂，例如，一种或多种第 VIB
5 和第 VII 族金属，如铬、钼和钨。所述催化剂还可以是合金的形式，包括两种或多种金属的固溶体，或可以是单一金属的形式。

催化金属也可以负载于无机载体上，例如氧化铝、氧化镁和它们的组合。通过本领域技术人员已知的任何方法，例如，浸渍、共沉淀、离子交换以及其中两种或多种方法的组合，可将金属负载于无机载体上。优选的无机载体是氧化
10 镁，优选的载体催化剂是载于氧化镁上的镍-铁催化剂。

催化剂可以任何适宜的物理形状或形态存在。其可以是可流体化形态、挤出物、片状、球状或其中两种或多种的组合。催化剂可以是海绵状金属形态，例如，阮内镍和阮内钴。催化剂与二腈的摩尔比可以是任意比例，只要该比例能催化二腈的选择性氢化。催化剂与二腈的重量比一般为约 0.0001 : 1—约 1 :
15 1，优选为约 0.001 : 1—约 0.5 : 1。如果催化剂金属负载于无机载体上或者是合金或固溶体的一部分，则按催化剂的总重量计，催化剂金属的量一般为约 0.1—约 60 重量%，优选为约 1—约 50 重量%，最优选为约 2—约 50 重量%。

优选的催化剂是海绵状金属型催化剂。金属组分是铁、钴、镍或其组合。市售的该类催化剂是可以从 Grace Chemical Co. (Columbia, Maryland)购得的已助
20 催化的或未助催化的阮内镍或阮内钴催化剂，或者是可以从例如 Activated Metals Corporation(Sevierville, Tenn.)或 Degussa(Ridgefield Park, N. J.)购得的另一种海绵状金属催化剂。

当使用优选的载体镍/铁催化剂时，己二腈的转化率随沉积于载体上 Ni 的量的增加而增加。基于催化剂的重量(金属+载体)，优选的 Ni 浓度为约 5—约 50
25 重量%，特别优选为约 25—约 35 重量%。基于催化剂的重量(金属+载体)，优选的 Fe 浓度为约 0.2—约 20 重量%，特别优选为约 0.5—约 10 重量%。

有关上述组份的进一步详细描述可参见上文引作参考的文献。尤其可参见，例如，US2208598、US2257814、US2762835、US3322815、US5151543、US5296628、US5512697、US5527946、US5986127、US6080884 和 WO00/64862。

30 已发现许多氨化物能有效地提高本发明的选择性/收率。

术语“提高”是指，与不使用本发明添加剂的选择性相比，在转化率大于约 70%，优选大于约 80%，特别是大于约 90%的条件下，提高了对氨基腈产物的选择性。添加剂的“有效量”是指，与不使用添加剂相比，达到上述提高的氨基腈选择性和/或总收率所需的添加剂的量。

- 5 本发明使用的“氮化物”是指与氮有关的或由氮衍生的含氮化合物，但在这里，该化合物没有连接氮化物氮原子的羰基。所述化合物可以用式 $R-N(R^1)(R^2)$ 表示，其中 R 是无机基团或是通过除羰基以外的基团与氮连接的有机基团； R^1 和 R^2 各自独立地是氢、无机基团或是通过除羰基以外的基团与氮连接的有机基团。当然，当 R、 R^1 和 R^2 是有机基团时，有机基团必须使得该化合物仍被本领域普
10 通技术人员理解是氮化物（例如，与胺或取代的胺不同）。

- 合适的氮化物可以包括各种有机和无机化合物，但优选氨基化碱金属和氨基化碱土金属，其中 R 是碱金属或碱土金属；和氨基腈，其中 R 是氰基。在这些优选的氮化物中， R^1 和 R^2 可以各自独立地为氢或上述任何其它类型的基团，但是，更优选 R^1 和 R^2 各自独立地为氢或无机基团（这意味着， R^1 和 R^2 均不通
15 过碳原子与氮直接相连）。特别优选的 R^1 和 R^2 基团包括氢、金属（如碱金属、碱土金属和锌）和甲硅烷基（特别是三取代甲硅烷基，如三(烷基/芳基)硅烷）。

- 合适的氮化物实例包括，但不限于，氨基化锂、氨基化钠、氨基化钾、氨基化铯、氨基化镁、双(三甲基甲硅烷基)氨基化锂、双(三甲基甲硅烷基)氨基化钠、双(三甲基甲硅烷基)氨基化钾、氨基腈、氰氨基钠、氰氨基锌、氰氨基钙和
20 氰氨基二钠。如上所述，也可以使用两种或多种氮化物的组合。

在接触过程中，添加剂以能改善二腈选择性氢化为其相应氨基腈的任意量（例如，有效量）存在。一般而言，添加剂与催化剂的重量比为约 0.01 : 1—约 5 : 1，优选为约 0.05 : 1—约 3 : 1，更优选为约 0.1 : 1—约 2 : 1，且特别优选为约 0.1 : 1—约 1 : 1。

- 25 可分别引入催化剂和添加剂与二腈接触，然而，无论催化剂是金属形式或是合金或固溶体形式或是负载于无机载体上的形式，优选将催化剂与添加剂预先接触。例如，预先接触可以在溶剂中进行，例如，醇、醚、酯、氨或其中两种或多种组合。更优选预先接触在诸如上述的含氢流体中进行。催化剂和添加剂接触形成预处理的催化剂。该预处理过的催化剂可以用上述溶剂洗涤，优选
30 在绝氧条件下，制得添加剂处理过的催化剂。

催化剂和添加剂的接触可以在任何能有效制得添加剂处理过的催化剂的条件下进行, 并且该添加剂处理过的催化剂能改善对二腈的选择性氢化或对氨基腈的选择性。一般, 制备添加剂处理的催化剂的整个过程可以进行如下: 在约 20—约 150°C, 优选约 30—约 100°C 温度下, 在与上述总压相同的条件下, 使
5 催化剂与上述添加剂接触约 5 秒—约 25 小时。

本发明的部分氢化方法可在下述条件下进行: 温度为约 25—约 150°C, 优选约 40—约 100°C, 最优选约 60—约 80°C, 总压一般为约 50—约 2000psig(约 0.45—约 13.89MPa), 优选约 200—约 1000psig(约 1.48—约 7.00MPa), 时间一般为约 15 分钟—约 25 小时, 优选为约 1 小时—约 10 小时。

10 本发明的方法可以在合适的反应器中间歇或连续进行。反应混合物的搅拌或搅动可通过本领域技术人员已知的各种方法实现。在二腈高转化率条件下, 原料二腈以高选择性部分氢化为其相应的氨基腈, 这使得本发明方法成为有效且实用的方法。

有关该方法的进一步的一般和具体的详尽说明可参见上述引作参考的文献。
15 尤其可参见, 例如, US2208598、US2257814、US2762835、US3322815、US5151543、US5296628、US5512697、US5527946、US5986127、US6080884 和 WO00/64862。

下述实施例进一步说明了本发明方法, 但不构成对本发明范围的不适当限制。

实施例中所用术语的定义如下:

20 氨基腈的收率是测得的氨基腈浓度除以二腈的起始浓度。

二腈的转化率是二腈的起始浓度与瞬时浓度之间的差值除以二腈的起始浓度。

对氨基腈的选择性是测定的氨基腈收率除以二腈在那一时刻的转化率。

对比实施例 1

25 将用 Fe 和 Cr(活化的金属, A4000, 没有任何其它添加剂)助催化的海绵状 Ni 催化剂(1.2g)与 3.2g 己二腈(ADN)和 35 毫升液氨一起加入到 50 毫升高压釜中形成混合物。将氢气导入高压釜, 在 60°C、1045psig(7.31MPa)总压和大约 1500rpm 转速下氢化 ADN。在 30 分钟内, 流程中的 ADN 达到完全转化。在 ADN 转化率为 90%时, 氨基己腈的最大收率为 57%, 选择性为 63%。

30 对比实施例 2

向 300 毫升高压釜中加入 7.7g 阮内钴(从 W. R.Grace Co.购得,商品目录编号为 2724)、0.77g 水、26g ADN 和 139g 液氨。在 70℃、1000psig(7.00MPa)总压和 1000rpm 转速下氢化内容物。在 40 分钟内,流程中的 ADN 达到完全转化。在 ADN 转化率为 90%时,氨基己腈的最大收率为 58%,选择性为 64%。

5 对比实施例 3

向 50 毫升高压釜中加入 1.2g 载于氧化铝上的 5%铈催化剂(从 Engelhard 购得)、3.2g ADN 和 35ml 液氨。在 80℃、1060psig (7.41MPa)总压和 1500rpm 转速下氢化内容物。在 30 分钟内,流程中的 ADN 达到完全转化。在 ADN 转化率为 96%时,氨基己腈的最大收率为 41%,主要产物是 1,6-己二胺。

10 实施例 1

将 1.2g 海绵状 Ni 催化剂(Degussa BLM 112W)与 0.2g 双(三甲基甲硅烷基)氨基化锂一起加入 100 毫升高压釜中。向高压釜中注入 12g ADN,并加入 65ml 液氨。混合物加热至 80℃,并在总压 1030psig(7.00MPa)下与氢气反应。120 分钟后,在 ADN 转化率为 95%时,6-氨基己腈的收率为大约 73%,选择性为 77%。

15 实施例 2

将 1.2g 海绵状 Ni 催化剂(Degussa BLM 112W)与 0.2g 双(三甲基甲硅烷基)氨基化锂一起加入 100 毫升高压釜中。向高压釜中注入 12g ADN,并加入 65ml 液氨。混合物加热至 70℃,并在总压 1030psig(7.00MPa)下与氢气反应。135 分钟后,在 ADN 转化率为 94%时,6-氨基己腈的收率为大约 72%,选择性为 77%。

20 实施例 3

将 1.2g 海绵状 Ni 催化剂(Degussa BLM 112W)与 0.1g 双(三甲基甲硅烷基)氨基化钾一起加入 100 毫升高压釜中。向高压釜中注入 12g ADN,并加入 65ml 液氨。混合物加热至 70℃,并在总压 1030psig(7.00MPa)下与氢气反应。6 小时后,在 ADN 转化率为 89%时,6-氨基己腈的收率为大约 71%,选择性为 80%。

25 实施例 4

将 1.2g 海绵状 Ni 催化剂(Degussa BLM 112W)与 0.05g 双(三甲基甲硅烷基)氨基化钾一起加入 100 毫升高压釜中。向高压釜中注入 12g ADN,并加入 65ml 液氨。混合物加热至 70℃,并在总压 1030psig(7.00MPa)下与氢气反应。180 分钟后,在 ADN 转化率为 87%时,6-氨基己腈的收率为大约 71%,选择性为 82%。

30 实施例 5

将 1.2g 海绵状 Ni 催化剂(Degussa BLM 112W)与 0.1g 氨腈一起加入 100 毫升高压釜中。向高压釜中注入 12g ADN, 并加入 65ml 液氨。混合物加热至 90 °C, 并在总压 1030psig(7.00MPa)下与氢气反应。4.5 小时后, 在 ADN 转化率为 90%时, 6-氨基己腈的收率为大约 71%, 选择性为 79%。

5 实施例 6

将 1.2g 海绵状 Ni 催化剂(Degussa BLM 112W)与 0.25g 氨腈一起加入 100 毫升高压釜中。向高压釜中注入 12g ADN, 并加入 65ml 液氨。混合物加热至 90 °C, 并在总压 1030psig(7.00MPa)下与氢气反应。9.5 小时后, 在 ADN 转化率为 89%时, 6-氨基己腈的收率为大约 71%, 选择性为 80%。

10 实施例 7

将 1.2g 海绵状 Ni 催化剂(Degussa BLM 112W)与 0.05g 二氰氨基钠一起加入 100 毫升高压釜中。向高压釜中注入 12g ADN, 并加入 65ml 液氨。混合物加热至 90 °C, 并在总压 1030psig(7.00MPa)下与氢气反应。9.5 小时后, 在 ADN 转化率为 92%时, 6-氨基己腈的收率为大约 73%, 选择性为 79%。

15