

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C07D201/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97193939.X

[43]公开日 1999年5月12日

[11]公开号 CN 1216528A

[22]申请日 97.2.12 [21]申请号 97193939.X

[30]优先权

[32]96.2.23 [33]US[31]08/605,883

[86]国际申请 PCT/NL97/00056 97.2.12

[87]国际公布 WO97/30973 英 97.8.28

[85]进入国家阶段日期 98.10.19

[71]申请人 DSM 有限公司

地址 荷兰海尔伦

共同申请人 纳幕尔杜邦公司

[72]发明人 R·P·M·圭特 S·L·拉内

W·布伊斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 从 6-氨基己酸中制备 ϵ -己内酰胺的方法

[57]摘要

本发明涉及在高温下通过含水混合物中 6-氨基己酸的环化反应来从含有醇和 6-氨基己酸的液体含水混合物中制备 ϵ -己内酰胺的方法。进行所述环化反应之前将醇从初始含水混合物中分离出来,以使环化反应期间醇在含水混合物中的浓度小于 1%(重量)。该方法的优点包括减少了不合乎需要的副产物的量。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种在高温下通过含水混合物中 6-氨基己酸的环化反应来从含有醇和 6-氨基己酸的液体含水混合物中制备 ϵ -己内酰胺的方法,其特征
5 特征在于进行环化反应之前将醇从含水初始混合物中分离出来,以使环化反应期间醇在所述含水混合物中的浓度小于 1%(重量)。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于所述环化反应期间所述醇的浓度小于约 0.1%(重量)。

3. 根据权利要求 1-2 中任一项的方法,其特征在于环化反应期间
10 所述含水混合物包含以下组分:

(i) 2-15% (重量) 的 6-氨基己酸;

(ii) 2-15% (重量) 的 ϵ -己内酰胺;

(iii) 2-20% (重量) 的 6-氨基己酰胺;

(iv) 1-8% (重量) 的低聚物组分; 和

15 (v) 60-90% (重量) 的水。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其特征在于所述醇为 C_1 - C_6 链烷醇。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其特征在于所述含水初始混合物 (i) 通过 5-甲酰戊酸或 5-甲酰戊酸酯的还原胺化作用来获得,
20 或(ii)通过 5-氰基戊酸或 5-氰基戊酸酯的还原来获得。

6. 根据权利要求 5 的方法,其特征在于在水溶剂中的氢化催化剂的存在下,通过使 5-甲酰戊酸 C_1 - C_6 烷基酯与氨和氢接触来获得所述含水混合物。

7. 根据权利要求 6 的方法,其特征在于所述催化剂含有钨。

8. 根据权利要求 6-7 中任一项的方法,其特征在于使用 5-甲酰戊酸甲酯。
25

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的方法,其特征在于所述分离步骤是蒸汽提馏步骤。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项的方法, 所述高温约为 270 °C-330 °C。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中所述温度高于 280 °C。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项的方法, 还包括以下各步骤:

- 5 (i) 将所述含醇量低的液体含水混合物送入用于所述环化反应步骤的反应区, (ii) 从反应流出物中分离出所述 ϵ -己内酰胺以获得包含 6-氨基己酸和低聚物的含 ϵ -己内酰胺量低的混合物, 和(iii)将所述含 ϵ -己内酰胺量低的混合物循环回到所述环化反应区, 其中连续进行以下所述步骤: 分离所述醇、送入含醇量低的所述液体含水混合物、分
- 10 离所述 ϵ -己内酰胺以及循环所述含 ϵ -己内酰胺量低的混合物。

说明书

从 6-氨基己酸中制备 ϵ -己内酰胺的方法

5 本发明涉及在高温下通过含水混合物中 6-氨基己酸的环化反应从含有醇和 6-氨基己酸的液体含水混合物中制备 ϵ -己内酰胺的方法。

这种方法见述于美国专利第 4,730,040 号中。该专利说明书叙述了一种首先将 5-甲酰戊酸甲酯在水溶性介质中水解为甲醇和 5-甲酰戊酸的方法。在第二步骤中，将在第一步骤中获得的含水混合物在氢化
10 催化剂的存在下与氨和氢接触。在该步骤中得到 6-氨基己酸以及少量的 ϵ -己内酰胺。将所得的含水混合物（该混合物含有在第一步骤中生成的甲醇）加热至 150-370 °C 的温度，在该温度下 6-氨基己酸通过环化反应得到 ϵ -己内酰胺。

该方法的一个缺点是所得的 ϵ -己内酰胺含有不合乎需要量的 N-
15 甲基己内酰胺。我们已经发现，当在高温下进行环化反应时，尤其会生成这些副产物及其各种前体：N-甲基 6-氨基己酸和 N-甲基 6-氨基己酰胺。这些 N-取代己内酰胺副产物的存在对 ϵ -己内酰胺收率具有负面影响，并使所得的 ϵ -己内酰胺不太适用作为例如尼龙-6 纤维的工业原材料。此外，也不容易将这些 N-取代的己内酰胺副产物从 ϵ -己
20 内酰胺中分离出去。

本发明的目的是一种其中环化反应后在所得的 ϵ -己内酰胺中 N-取代的己内酰胺副产物的量不存在或实际上不存在的方法。

通过在进行环化反应之前将所述醇从初始含水混合物中分离出来以至在环化反应期间醇在含水混合物中的浓度小于 1%（重量）来达到
25 以上目的。优选醇的浓度小于约 0.1%（重量）。

我们已经发现通过当实际上不存在醇时进行环化步骤，N-取代的己内酰胺在 ϵ -己内酰胺产品中的量实际上小于使用所述先有技术方法时得到的 N-取代的己内酰胺的量。

不能预料在 6-氨基己酸的环化反应期间，醇的存在将一定对 ϵ -己内酰胺的收率及质量产生如此不利的影响。在前述的美国专利第 4,730,040 号中没有发现有关这方面的论述。此外，在由 Mares F. 和 Sheehan D. 述于 Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 第 17 卷，第 1 期，1978 年，第 9-16 页中的深入研究中发现，在纯的醇溶剂和纯的水溶剂中从 6-氨基己酸可得到类似收率的 ϵ -己内酰胺。另外，在该文献中没有发现提及 N-取代的副产物。

根据本发明方法的含水初始混合物可作为 5-甲酰戊酸或相应酯的还原胺化作用的反应产物或作为例如 5-氟基戊酸或相应酯的还原的反应产物来获得。通过简单的水解过程可以容易地将这些酯化合物转化为酸化合物得到相应的酸和醇。例如，当在水中进行还原胺化作用或还原时，该水解可以同时发生。所获得的含水初始混合物（如通过还原胺化作用获得）除了醇外通常还含有一些氨。

最好用于本发明中的含水混合物是在水溶剂中的氢化催化剂的存在下通过 5-甲酰戊酸 C_1 - C_6 烷基酯与氨和氢反应获得的含水混合物。在该反应中通过将水用作溶剂，5-甲酰戊酸酯的酯基将在与醛基和胺基反应（还原胺化作用）的相同反应步骤中被水解。水解反应中将生成醇，因而将仅次于可任选的 6-氨基己酸、6-氨基己酰胺、 ϵ -己内酰胺、一些非水解的 6-氨基己酸 C_1 - C_6 烷基酯和 6-氨基己酸和/或 6-氨基己酰胺的低聚物存在于所得的含水混合物中。

联合的水解/还原胺化作用可在 40-200 $^{\circ}\text{C}$ ，优选 80-160 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。5-甲酰戊酸 C_1 - C_6 烷基酯之间的摩尔比优选为 3:1-30:1。压力优选为 0.5-10MPa。氢的量至少等于 5-甲酰戊酸 C_1 - C_6 烷基酯的摩尔量。

优选仅次于 5-甲酰戊酸 C_1 - C_6 烷基酯的 1-15%（重量）的醇存在于含水混合物中。该醇优选为 C_1 - C_6 烷基酯基的相应的醇。该额外的醇提高了 5-甲酰戊酸 C_1 - C_6 烷基酯在水中的溶解度。

氢化催化剂优选为包含选自元素周期表的 VIII 族的金属如镍、

钴、钨、铂、钨和铱的载体上的催化剂或非载体上的催化剂。优选使用镍、钴或钨。更优选使用含钨的催化剂。

C₁-C₆烷基可以是例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、异丁基、戊基或环己基。优选使用甲基和乙基。

5 以下给出分离醇后的含水混合物的组成，该混合物可用作环化作用的进料或初始混合物。通常在混合物中，6-氨基己酸的浓度为2-40%（重量），优选为5-30%（重量）。含水混合物也可以含有0-20%（重量）的6-氨基己酰胺和0-2%（重量）的6-氨基己酸酯、0-15%（重量）的ε-己内酰胺以及0-10%（重量）的6-氨基己酸和/或6-氨基己酰胺的低聚物。这些化合物也可以优选在适用于6-氨基己酸的相同反应条件下通过环化作用反应生成ε-己内酰胺。如果也存在这些化合物的话，那么6-氨基己酸的浓度优选为2-20%（重量）。
10

更优选所述含水混合物含有2-20%（重量）的6-氨基己酰胺、2-15%（重量）的ε-己内酰胺、2-15%（重量）的6-氨基己酸、1-8%（重量）的低聚物以及60-90%（重量）的水。
15

环化作用期间6-氨基己酸、ε-己内酰胺、6-氨基己酰胺、6-氨基己酸酯和低聚物（如果存在的话）的总浓度优选为约5%-约50%（重量），更优选为约10%-约35%（重量）。最优选该浓度大于约15%（重量）。较高的浓度水平是有利的，因为可以使用较小的工艺设备。
20

被分离的醇通常是C₁-C₆链烷醇，如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇或己醇，或芳香醇如苯酚。当从5-甲酰戊酸酯或5-氨基戊酸酯中获得6-氨基己酸时，所述醇通常是对应于这些酯的酯基的醇。一般而言，这些对应的醇是甲醇和乙醇。

初始的含水混合物含有至少约1%（重量）的醇。

25 可以通过本领域技术人员公知的任何已知方法如蒸馏或汽提如蒸汽提馏来进行醇的分离。

优选通过用蒸汽汽提含水混合物来除去醇。在工业大规模方法中，汽提优选包括在立式塔中使含水初始混合物与上流蒸汽连续逆流

接触，其中，在塔顶得到水/醇流而在塔底得到含醇较少的含水产物流。优选蒸汽提馏是因为可以非常有效地将醇去除，并且因为可以在所得的含水混合物中获得 ϵ -己内酰胺前体和 ϵ -己内酰胺的方便的浓缩，使得含水混合物可以直接用在环化反应中。在该方法中也去除了大部分的氨。

蒸汽提馏一般是在常压至约 1.0MPa，更优选在接近常压的压力条件下进行。压力不是一个很关键的因素，但优选接近常压的条件是因为在此时需要更便宜的工艺设备，且蒸汽提馏在此压力下更为有效。

用于环化作用的温度通常为约 200-约 350 °C。优选温度为约 270-约 330 °C。更优选温度高于 280 °C，这是因为此时对 ϵ -己内酰胺的选择性更高，因而可获得更高的 ϵ -己内酰胺的总收率。

用于环化作用的压力优选为约 5.0-约 20MPa。通常该压力大于或等于液体反应混合物和所用温度所得的压力。同时也选择该压力使所得的产品流能作为液体获得。

优选根据本发明的方法是连续进行的。

环化作用可以在具有高速和低速反混速率的工艺设备如在一个（或可选的一系列）混合良好的罐式反应器或管道式反应器中连续进行。

优选连续进行以下步骤：

- a) 从含水初始混合物中分离醇；
- b) 将所得的含水混合物送入在其中进行环化作用的反应区；
- c) 从离开反应区的含水混合物中分离出 ϵ -己内酰胺；和
- d) 将在步骤 c)中所得的含 ϵ -己内酰胺量较少的、包含未转化的6-氨基己酸及低聚物的混合物循环到反应区。

在步骤 c)中所得的含 ϵ -己内酰胺量较少的混和物也可能含有 6-氨基己酰胺和/或 ϵ -己内酰胺。

通过例如结晶、萃取或通过蒸馏可从由环化作用获得的反应混合

物中分离出 ϵ -己内酰胺。可能的萃取剂的实例为二氯甲烷、环己烷、甲苯、苯、氯仿或三氯乙烯。

如果 ϵ -己内酰胺是通过蒸馏来分离的，则优选不是所有的 ϵ -己内酰胺都从由环化作用获得的混合物中分离出来。我们已经发现，当
5 将蒸馏残渣与一些 ϵ -己内酰胺混合时，所述低聚物更易于处理。优选 5-50%（重量）的 ϵ -己内酰胺存在于残渣中。通过实施根据本发明的方法，我们已经发现在循环的混合物中几乎不发生低聚物的聚集现象，并且基于可能存在于含水初始混合物中的 6-氨基己酸、6-氨基己酰胺、6-氨基己酸 C_1 - C_6 烷基酯和低聚物计，实际上 100% 的 ϵ -己内
10 酰胺的总收率是可能的。

本发明将通过以下非限制性的实施例来解释。在这些实施例中，“摩尔低聚物（mol olig）”意指可能由该量低聚物生成的等量摩尔的 ϵ -己内酰胺。例如，一实际摩尔的二聚物等于二摩尔的低聚物，因为该二聚物可能获得二摩尔的 ϵ -己内酰胺。我们将使用以下的缩写：
15 6ACA=6-氨基己酸、6ACAM=6-氨基己酰胺、M6AC=6-氨基己酸甲酯、6-N-Me ACA=6N-甲基氨基己酸以及 6-N-Me ACAM=6N-甲基氨基己酰胺。

实施例 I

将 40 克 5%（重量）氧化铝上的钨导入到 1 升 Hastelloy-C 反应器中。加入水后，使催化剂在 140 $^{\circ}\text{C}$ 下预还原 12 小时。随后，将 775
20 克/小时的、包含 25%（重量）的 5-甲酰戊酸甲酯、30%（重量）的氨和 7%（重量）的甲醇（在水溶液中）的含水流连续送入反应器中。通过 10 克/小时的氢气流使反应器保持 3.0MPa 的恒压。反应在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行。获得 97% 的 ϵ -己内酰胺、6-氨基己酸、6-氨基己酰胺和低聚物
25 （所需的产物）的收率。

实施例 II

将 50 克阮内镍（Raney-Nickel）导入到 1 升 Hastelloy-C 反应器中。将 847 克/小时的、由 5%（重量）的 5-甲酰戊酸甲酯和 20%（重

量)的氨(在水溶液中)组成的含水流连续送入反应器中。通过 10 克/小时的氢气流使反应器保持 1.5MPa 的恒压。反应在 100 °C 下进行。

所需产物的收率为 96%。

实施例 I 和 II 示意了 5-甲酰戊酸甲酯的联合水解/还原胺化作用, 其中获得包含甲醇和 6-氨基己酸(以及 ϵ -己内酰胺的其它前体)的含水混合物。

实施例 III

从由 5% (重量) CAP、20.8% (重量) 的 6ACA、10.0% (重量) 的 NH_3 、0.03% (重量) 的低聚物、0.1% (重量) 的 6ACAM、9.1% (重量) 的甲醇和 55% (重量) 的水所组成的进料中通过在大气压力下以 1820 克/小时的速率送入 Oldershaw 筛板塔(6 厘米直径和 20 块塔板)来将甲醇和氨分离出来。在其中产生蒸汽流的再沸器根据热虹吸原理来操作。塔顶蒸汽流经串联在一起的两个冷凝器; 第一冷凝器用冷却水(18 °C)操作而第二个冷凝器用 0 °C 的冷却剂操作以便有效地冷凝甲醇。为了稀释塔底沉积物而将 1036 克/小时的水加入到再沸器中。分析塔底流中甲醇的浓度, 其值为 40ppm 甲醇。塔底流具有速率为 2475 克/小时的 80% (重量) 的水。在塔顶流中没有发现 CAP、6ACA、低聚物和 6ACAM。在塔底沉积物中分析不到氨。塔底温度为 100 °C 而塔顶温度为 70 °C。

实施例 IV

将由 4.8% (重量) 的 NH_3 、6.5% (重量) 的甲醇、66.0% (重量) 的水和 21.7% (重量) 的包括 19.6% (摩尔) 的 6ACA、36.9% (摩尔) 的 6ACAM、31.5% (摩尔) 的 CAP、2.4% (摩尔) 的 6-氨基己酸甲酯以及 9.6% (摩尔) 的低聚物的 ϵ -己内酰胺前体组成的混合物以大约 550 克/小时的速率连续 22 小时送入蒸汽提馏塔的顶部。在塔的再沸器中产生蒸汽。再将 350 克/小时的淡水也送入塔中。因此, 在蒸汽提馏塔中, 使液体产物流和蒸汽的上流汽流接触。塔的底部温度保持在 100 °C。以 742 克/小时的速率流出蒸汽提馏塔的液体

塔底流不含任何可检测量的甲醇和 NH_3 。 ϵ -己内酰胺和 ϵ -己内酰胺前体在液体塔底流中的浓度为 22.1% (重量, 在水溶液中) (1.33 摩尔/小时)。 22 小时后, 收集到 16.3 千克含有总量为 29.26 摩尔的 ϵ -己内酰胺和 ϵ -己内酰胺前体 (3.3% (重量) 的 6ACA、9.3% (重量) 的 6ACAM、6.9% (重量) 的 ϵ -己内酰胺以及 2.6% (重量) 的低聚物) 的这种混合物。

将该液体混合物以大约 500 克/小时的速率和 300 °C 的温度连续送入活塞式流动环化反应器中。环化反应在 300 °C、几乎没有逆向混合、10MPa 以及停留时间约为 30 分钟下进行。通过使用油浴使温度基本保持恒定。经冷却和解除压力后, 所有存在于液体含水流中的产物的平均组成合计为 70.5% (摩尔) 的 ϵ -己内酰胺、10.8% (摩尔) 的 6ACA (M) 和 18.7% (摩尔) 的低聚物。在该混合物中没有检测到 N-甲基己内酰胺。

在两个连串的半连续蒸馏中, 首先将水从产品流中除去, 然后将 2164 克己内酰胺 (19.15 摩尔) 从产品流中回收。第二蒸馏塔的残余物共计为 1205 克, 而根据物料平衡应含有总共为 10.13 摩尔的 ϵ -己内酰胺和 ϵ -己内酰胺前体。因此第一次流经环化反应器的己内酰胺收率为 65.4% (摩尔)。

实施例 V

将由 31 克/小时甲醇、25 克/小时氨、330 克/小时水和 164 克/小时的包括 14.2% (摩尔) 的 6ACA、39.9% (摩尔) 的 6ACAM、33.9% (摩尔) 的 CAP 以及 12.0% (摩尔) 的低聚物的产物组成的液体流 (约 550 克/小时) 如实施例 III 中所述连续送入蒸汽提馏塔。同时将 350 克/小时的水也送入该蒸汽提馏塔 (塔底温度保持在约 100 °C) 中。剩余的速率为 742 克/小时的含水塔底流含有总计为 22.1% (重量) 的 ϵ -己内酰胺和 ϵ -己内酰胺前体 (1.33 摩尔/小时)。

如在实施例 II 中将该混合物连续送入活塞式流动环化反应器中。同时将 85 克/小时 (约为 0.715 摩尔/小时) 的循环蒸馏残余物 (见下)

和 314 克/小时的水也送入到该环化反应器中。因而将总计为 1141 克/小时的产物混合物 (21.8% (重量) 的产物) 送入到该环化反应器中 (249 克/小时的 ϵ -己内酰胺和 ϵ -己内酰胺前体以及 892 克/小时的水)。

5 环化反应在 300 °C、10MPa 以及停留时间约为 30 分钟下进行。经冷却和解除压力后分析环化反应器的流出物。混合物由 70.5% (摩尔) 的 ϵ -己内酰胺、10.8% (摩尔) 的 6ACA (M) 和 18.7% (摩尔) 的低聚物所组成。

10 将该环化反应混合物连续送入两个连串真空蒸馏塔中。在第一塔中将溶剂 (水) 除去。从第二塔中以 150 克/小时 (1.33 摩尔/小时) 的速率回收 ϵ -己内酰胺。

 将在第二蒸馏塔中作为塔底流获得的蒸馏残余物 (约含总计为 0.715 摩尔/小时的 ϵ -己内酰胺和 ϵ -己内酰胺前体) 以 85 克/小时的速率连续循环至环化反应器中 (见上)。

15 因此, 在环化作用之前通过使用蒸汽提馏塔去除甲醇并在回收部分 ϵ -己内酰胺后通过循环蒸馏残余物的连续还原胺化和环化过程中, 实际上可以获得 100% 的己内酰胺的收率。

 在连续过程稳定 3 小时后获得以上各结果。

 比较实施例 A

20 将实施例 II 的初始混合物以 500 克/小时的速率及 300 °C 的温度送入到环化反应器中, 但不进行蒸汽提馏。环化反应于活塞式反应器 (几乎没有逆向混合) 中在 300 °C 的恒温 (通过使用油浴维持)、10MPa 的压力以及 30 分钟的停留时间下进行。将流出环化反应器的流出物冷却并解除压力至环境条件。所有存在于液体含水流中的产物的平均组成合计为 65.9% (摩尔) 的 CAP、5.1% (摩尔) 的 N-甲基己内酰胺及 6-N-Me ACA 加上 6-N-Me ACAM、10.8% (摩尔) 的 6ACA (M) 和 18.2% (摩尔) 的低聚物。

25

 通过真空蒸馏, 将水、氨和甲醇半连续地从该液体含水混合物中

5 除去。从第一蒸馏塔的塔底流中将一次蒸馏的 2515 克 ϵ -己内酰胺 (22.26 摩尔) 和 234 克 N-甲基己内酰胺及 6-N-Me ACA 加上 6-N-Me ACAM (1.84 摩尔) 作为顶部流产物被第二真空蒸馏塔回收。在二次蒸馏中获得 1464 克残余物(塔底产物), 而根据物料平衡它含有 12.3 摩尔等量的单体产物。对残余物的分析表明存在 CAP、6ACA、6ACAM 和低聚物。

虽然本发明已进行详细描述并参考其特定的各实施方案, 但对本领域技术人员而言显而易见的是, 在没有背离本发明精神及其范畴的情况下可对其进行各种修改。