

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C07D201/12

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97193863.6

[43]公开日 1999 年 5 月 12 日

[11]公开号 CN 1216529A

[22]申请日 97.2.12 [21]申请号 97193863.6

[30]优先权

[32]96.2.23 [33]NL [31]1002429

[86]国际申请 PCT/NL97/00057 97.2.12

[87]国际公布 WO97/30974 英 97.8.28

[85]进入国家阶段日期 98.10.16

[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 W·布伊斯

H·F·W·沃尔特斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴玉和 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 ϵ -己内酰胺、6-氨基己酸和 6-氨基己酰胺混合物的制备方法

[57]摘要

通过加热含氮和含 6-氨基己酸和/或 6-氨基己酰胺低聚物的含水混合物制备 ϵ -己内酰胺、6-氨基己酸和 6-氨基己酰胺混合物的方法,所述含水混合物含有 0.5-7% 重量等同氮(以 NH_3 计)并且温度介于 280℃ 至 330℃ 之间,其中“等同氮”是指游离氮和在所述含水混合物的一种化合物中以末端酰胺基形式存在的氮。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 通过加热含氨和含 6-氨基己酸和/或 6-氨基己酰胺低聚物的含水混合物制备 ϵ -己内酰胺、6-氨基己酸和 6-氨基己酰胺混合物的方法, 其特征在于所述含水混合物含有 0.5-7% 重量等同氨(以 NH_3 计)并且温度介于 280℃ 至 330℃ 之间, 其中“等同氨”是指游离氨和在所述含水混合物的一种化合物中以末端酰胺基形式存在的氨。

2. 权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述含水混合物含有 1-20% 重量低聚物。

3. 权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于所述含水混合物含有低于 3% 重量的等同氨。

4. 权利要求 1-3 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于所述含水混合物还含有 6-氨基己酰胺。

5. 权利要求 4 所述的方法, 其特征在于所述含水混合物含有 8-20% 重量的 6-氨基己酰胺。

6. 权利要求 1-5 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于所述含水混合物还含有 6-氨基己酸和/或 ϵ -己内酰胺。

7. 权利要求 4-6 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于所述含水混合物中低聚物和 6-氨基己酸和可任选存在的 6-氨基己酸和/或 ϵ -己内酰胺的浓度介于 10-40% 重量。

8. ϵ -己内酰胺的制备方法, 其中从权利要求 1-7 中任一权利要求所述方法获得的含水反应混合物中分离出 ϵ -己内酰胺, 并且将如此获得的 ϵ -己内酰胺较低含量混合物, 再用于权利要求 1-7 中任一权利要求所述方法中, 所述 ϵ -己内酰胺较低含量混合物含有至少一定量未转化的低聚物、6-氨基己酸和 6-氨基己酰胺。

9. 权利要求 8 所述的方法, 其特征在于用有机萃取试剂经萃取法进行 ϵ -己内酰胺的分离。

10. 权利要求 9 所述的方法, 其特征在于所述萃取试剂为含有 5-12 个碳原子的(多元)醇。

说明书

ϵ -己内酰胺、6-氨基己酸和 6-氨基己酰胺混合物的制备方法

5 本发明涉及一种通过加热含氨和含 6-氨基己酸和/或 6-氨基己酰胺低聚物的含水混合物制备 ϵ -己内酰胺、6-氨基己酸和 6-氨基己酰胺混合物的方法。

JP-B-72010715 公开了一种在 200℃-380℃ 温度下、在 5-30% 重量氨存在下,通过在水中加热 6-氨基己酸和/或 6-氨基己酰胺制备 ϵ -己内酰胺的方法。反应后,经萃取或蒸馏由反应混合物中分离出 ϵ -己内酰胺。在分离出 ϵ -己内酰胺后,萃取或蒸馏后的残余物中仍含有未反应的 6-氨基己酸和/或 6-氨基己酰胺及这两种化合物的低聚物。此 6-氨基己酸和/或 6-氨基己酰胺的低聚物是在 6-氨基己酸和/或 6-氨基己酰胺环合反应过程中形成的。例如,JP-B-72010715 实施例 1 中公开的方法,该方法在 380℃ 下以高产率获得 ϵ -己内酰胺,混合有浓度占 28% 重量的氨。此高产率是在将含 6-氨基己酸和/或 6-氨基己酰胺低聚物的上述水萃取或蒸馏残余物再循环至反应器的情况下实现的。

此公知方法的缺点在于 ϵ -己内酰胺、6-氨基己酸和 6-氨基己酰胺的总产率相对于后两种化合物的低聚物反应物偏低。在制备 ϵ -己内酰胺的反应中,所述化合物 6-氨基己酸和 6-氨基己酰胺是所不希望的产物,正如大家公知的,原因在于这些化合物可以以高产率转变成 ϵ -己内酰胺。人们还知道,这些化合物还是 ϵ -己内酰胺的前体化合物。此公知方法的缺点还在于人们已发现,最终获得的 ϵ -己内酰胺的质量相对较差,可能是因为在此反应中有少量副产物生成。从 ϵ -己内酰胺反应物物流中很难(如果不是不可能)除去这些副产物。总之,所述最终产物不能用作工业规模上生产尼龙-6 的原料。

本发明的目的在于提供一种方法,该方法可将上述低聚物以高产率转变成 ϵ -己内酰胺、6-氨基己酸和 6-氨基己酰胺。

此目的可经本发明所述方法实现,因为所述含水混合物含有 0.5-7% 重量等同氨(以 NH_3 计)并且温度介于 280℃-330℃ 之间,其中“等同氨”是指游离氨和在所述含水混合物的一种化合物中以末端酰胺基形式存在的氨。

现已发现，本发明所述方法中， ϵ -己内酰胺产物物流中副产物的量比现有技术中所述方法显著且明显低。

本发明所述方法的一个优点在于，可以以高产率获得 ϵ -己内酰胺和 ϵ -己内酰胺前体化合物。本发明所述方法的另一个优点在于，
5 可以以高纯度获得 ϵ -己内酰胺。本发明所述方法的优点还在于，在 ϵ -己内酰胺和 ϵ -己内酰胺前体化合物总量中 ϵ -己内酰胺组份相对较高。当在 280°C - 330°C 下JP-B-72010715使用较高浓度的氨时，得到的 ϵ -己内酰胺组份明显低。 ϵ -己内酰胺组份存在量较高，有利于在随后的步骤中只有少量的 ϵ -己内酰胺前体化合物转变成 ϵ -己内
10 酰胺。这意味着可使用较小规模的加工设备。

US-A-3485821公开了一种制备 ϵ -己内酰胺的方法，其中于 260°C 温度无低聚物存在下，6-氨基己酸于1%重量氨水溶液中被环合。US-A-3485821进一步指出，在相同温度(260°C)下如果没有氨存在，
15 则可以获得较高产率的 ϵ -己内酰胺。但是，此专利没有公开在(等同)氨存在下6-氨基己酸低聚物转变成 ϵ -己内酰胺和6-氨基己酸的反应。

US-A-4730040指出，6-氨基己酸的环合反应必须在水中在没有氨存在下进行，否则会对 ϵ -己内酰胺的生成产生负面影响。因此，
20 该专利没有公开在氨存在下将6-氨基己酸低聚物转变成 ϵ -己内酰胺和6-氨基己酸的反应。

本发明适宜的低聚物是6-氨基己酸线形低聚物、6-氨基己酰胺线形低聚物和/或它们的环状低聚物的混合物。所述6-氨基己酸的线形低聚物可用下列通式表示： $\text{H}[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_n\text{OH}$ ，其中n通常表示2-10的数。所述6-氨基己酰胺的线形低聚物可用下列通式表示：
25 $\text{H}[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_n\text{NH}_2$ ，其中n通常表示2-10的数。大部分低聚物为二聚体和三聚体。

所述含水混合物中，低聚物的量通常超过1%重量。所述低聚物的量通常低于20%重量，优选低于10%重量并且最优选低于7%重量。

30 氨可以加入到含水混合物中或者其可能已经存在于反应混合物中其中也含有上步反应获得的6-氨基己酸和/或6-氨基己酰胺低聚物。

本发明所述含水混合物中(等同)氨的量介于 0.5-7% 重量等同氨(以 NH_3 计)之间。术语“等同氨”是指游离氨和在所述含水混合物的一种化合物中以末端酰胺基形式存在的氨。所述含末端酰胺基化合物通常大部分是 6-氨基己酰胺。含末端酰胺基的其他化合物还有 6-氨基己酰胺的低聚物, 例如 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ (二聚体) 和 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ (三聚体)。所述等同氨的摩尔量通常指游离氨的摩尔量以及通常是含有一个末端酰胺基化合物的摩尔量。例如, 1 摩尔 6-氨基己酰胺的二聚体相当于 1 摩尔等同氨。1 摩尔含有两个末端酰胺基的化合物相当于 2 摩尔等同氨。利用 NH_3 的分子量, 可由起始等同氨的摩尔量计算出等同氨的 % 重量。

由于等同氨的存在, 所述反应混合物中 ϵ -己内酰胺和 ϵ -己内酰胺前体化合物的量显然会增加。优选的是, 对于等同氨的量应尽可能低地选择, 这是因为现已发现, 随着等同氨浓度的升高, ϵ -己内酰胺和 ϵ -己内酰胺前体化合物即 6-氨基己酸和/或 6-氨基己酰胺总量中 ϵ -己内酰胺组份会随之降低。等同氨的浓度优选选自低于 3% 重量。

通过加入氨或者通过除去氨例如通过汽提, 也可将等同氨的浓度保持和/或调节到上述一般和优选范围内所需值。

本发明所述方法中优选实施方案涉及一种方法, 其中等同氨以 6-氨基己酰胺形式存在, 其优点在于不必再加入游离氨。

下列原理不起限定作用, 我们期望大部分游离氨是以酰胺化合物形式被结合并且这些化合物例如 6-氨基己酰胺以及残留的游离 NH_3 存在量升高将对本发明产生有利影响。现已发现, 6-氨基己酰胺以 5-40% 重量存在时对本发明有利。最优选的是, 所述含水混合物中 6-氨基己酰胺的浓度介于 8-20% 重量之间。

在本发明所述方法中, 也可将 6-氨基己酸加入到所述含水混合物中。所述含水混合物中 6-氨基己酸的浓度优选为 2-15% 重量。

在本发明所述方法中, 也可将 ϵ -己内酰胺加入到所述含水混合物中。所述含水混合物中 ϵ -己内酰胺的浓度优选为 0.1-20% 重量。

本发明所述方法特别有利地是可以应用上一加工步骤获得的含水混合物, 该混合物已含有 6-氨基己酰胺和/或 6-氨基己酸低聚物,

优选地是还含有 6-氨基己酰胺, 并且可任选地是含有 6-氨基己酸和/或 ϵ -己内酰胺。含有上述低聚物、 ϵ -己内酰胺、6-氨基己酸和/或 6-氨基己酰胺的含水混合物可以例如经 5-甲酰基戊酸或其酯的还原氨化获得。

- 5 上述低聚物和 6-氨基己酰胺和可任选存在的 6-氨基己酸和/或 ϵ -己内酰胺的浓度优选介于 10-40% 重量之间, 最优选的是其浓度高于 15% 重量。此高浓度对于工业生产是较有利的, 因为这需要较小规模的加工设备, 因而可以降低投资。

10 所述环合反应的压力通常应当与加料温度下液体反应混合物的平衡压力相同或略高。所述压力应当能使在本发明方法中能够以液体形式获得所述反应混合物。

所述环合反应可以分批或者连续进行。

15 在工业生产中, 所述反应优选在适宜反应器中以连续方式进行。适宜的反应器实例有管式反应器、连续混合反应器或串连的几个混合反应器。

20 反应后, 获得富含 ϵ -己内酰胺的反应混合物, 用本领域技术人员公知的任何分离方法可回收 ϵ -己内酰胺。适宜的分离方法的实例有结晶法、(真空)蒸馏法和萃取法。优选地是, 用有机萃取试剂经萃取分离出 ϵ -己内酰胺。适宜的有机萃取试剂的实例有二氯甲烷、环己烷、氯仿、甲苯、苯、四氯乙烷和三氯乙烷。优选的萃取试剂是在萃取条件下为液体并且与水不相混溶的具有一个或多个羟基的(环状)脂族有机化合物, 此类(多元)醇优选具有 5-12 个碳原子。这类萃取试剂之所以是优选的, 原因是它们比上述氯代有机化合物具有更好的萃取率。另外这些萃取试剂之所以是优选的, 原因还在于它们的使用不会带来任何环境问题。优选含有一个或两个和多个羟基, 优选仅含有一个羟基。具有两个羟基的化合物实例有己二醇、壬二醇、新戊二醇、甲基-甲基丙二醇、乙基-甲基丙二醇或丁基-甲基丙二醇。具有一个羟基的化合物实例有环己醇、4-甲基-2-戊醇、2-乙基-1-己醇、2-丙基-1-庚醇、正-辛醇、异-壬醇、正-癸醇以及直链和支链 C_8 -链烷醇混合物、直链和支链 C_9 -链烷醇混合物和直链和支链 C_{10} -链烷醇混合物。也可以使用上述醇的混合物。

25
30

如果经蒸馏法回收 ϵ -己内酰胺, 优选的是不将所有的 ϵ -己内酰

胺由反应混合物中分离出来。现已发现，若蒸馏残余物中含有少量 ϵ -己内酰胺，则 6-氨基己酸和/或 6-氨基己酰胺的低聚物将不易固化。所述蒸馏残余物优选含有 5-50% 重量 ϵ -己内酰胺。

含有少量 ϵ -己内酰胺的反应混合物蒸馏残余物通常还含有不可转化的低聚物、6-氨基己酸和 6-氨基己酰胺。

特别有利的是应用本发明所述方法制备 ϵ -己内酰胺，其中由所述含水反应混合物中分离出 ϵ -己内酰胺，并将如此获得的 ϵ -己内酰胺较低含量混合物（该混合物含有至少一定量的未转化的低聚物、6-氨基己酸和 6-氨基己酰胺）再用于本发明所述方法中。现已发现，若实行此循环过程，在进行本发明加工方法时， ϵ -己内酰胺的产率明显提高，几乎达到 100%。

本发明所述该实施方案优选以连续方式进行。

本发明将通过下列非限制性实施例得以进一步阐明。

下文所用缩写：6-ACA=6-氨基己酸、6-ACAM=6-氨基己酰胺和 CAP= ϵ -己内酰胺。‘mol 低聚物’可以理解成等同 ϵ -己内酰胺的 mol 浓度，其可被假设成是由所述量的低聚物形成的。

在所述实施例中，单体产率(% 摩尔)可按下述方法计算：将存在于混合物(该混合物离开反应器)中 6-ACA、6-ACAM 和 CAP 的总量(mol)除以加入到反应器中的混合物中存在的 6-ACA、6-ACAM、CAP 和低聚物的总量(mol)，然后将此数值乘以 100%。

在所述实施例中， ϵ -己内酰胺的产率(% 摩尔)可按下述方法计算：将存在于混合物(该混合物离开反应器)中 ϵ -己内酰胺的量(mol)除以加入到反应器中的混合物中存在的 6-ACA、6-ACAM、CAP 和低聚物的总量(mol)，然后将此数值乘以 100%。

所述含水混合物和所得反应混合物可用 HPLC(高压液相色谱法)、GLC(气相液相色谱法)、GPC(凝胶渗透色谱法)和 NMR(核磁共振)等方法进行分析。

实施例 I

将含有 0.03% 重量 6-氨基己酸、0.39% 重量 ϵ -己内酰胺、0.5% 重量低聚物和 6% 重量 NH_3 的含水混合物加入到环合反应器中，所述环合反应器是一种体积为 2 升的连续混合反应器。利用油浴将反应

器温度保持在 290℃ 恒定温度，压力为 10Mpa。反应 60 分钟后，所述单体产率(一步反应)为 95.8% 摩尔， ϵ -己内酰胺的产率为 77.1% 摩尔。

5 对比试验 A

重复实施例 I，只是所述含水混合物含有 0% 重量 NH_3 。所述单体的产率为 91.0% 摩尔， ϵ -己内酰胺的产率为 83.6% 摩尔。

实施例 II

10 连续地向环合反应器中加入含有 22.1% 重量有机组份的含水混合物，该 22.1% 重量有机组份含有：14.2% 摩尔 6-氨基己酸、39.9% 摩尔 6-氨基己酰胺、33.9% 摩尔 ϵ -己内酰胺和 12.0% 摩尔低聚物，流速为 742g/小时(上述化合物的流速为 1.33mol/小时)。向所述环合反应器中以 85g/小时(约 0.715mol/小时)的流速加入蒸馏残余物(参见下文)及 314g/小时的流速加入 H_2O 。这样，以 1141g/小时总流速向所述环合反应器中加入产物混合物(21.8% 重量产物)(249g/小时 ϵ -己内酰胺、 ϵ -己内酰胺前体化合物和低聚物和 892g/小时 H_2O)。

20 所述环合反应在恒定温度 300℃ (借助油浴)，压力 10Mpa 并且反应时间约为 30 分钟的情况下于管式反应器中进行。

冷却并减压后，对所述环合反应器流出物进行分析。所述混合物含有 0.5% 摩尔 ϵ -己内酰胺、10.8% 摩尔 6-ACA(M) 和 18.7% 摩尔低聚物。

25 以连续方式将所述环合反应流出物混合物加入到两个连续连接的真空蒸馏柱中。在第一个蒸馏柱中，除去溶剂(H_2O)。在第二个蒸馏柱中，以 150g/小时(1.33mol/小时)的流速分离出 ϵ -己内酰胺。

将以第二蒸馏柱的柱底物流形式获得的蒸馏残余物(含有约 0.715mol/小时 ϵ -己内酰胺、 ϵ -己内酰胺前体化合物和低聚物)以 85g/小时的流速连续地再循环至所述环合反应器中(参见上文)。

30 在除去部分 ϵ -己内酰胺以后，通过将所述蒸馏残余物再循环可以以 100% 的产率获得 ϵ -己内酰胺。

在连续处理稳定后 3 小时可获得上述结果。