

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98803538.3

[51] Int. Cl.

C07C 209/48 (2006.01)

C07C 253/30 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100355722C

[22] 申请日 1998.3.27 [21] 申请号 98803538.3

[30] 优先权

[32] 1997. 3.28 [33] US [31] 60/042126

[32] 1998. 3.26 [33] US [31] 09/048603

[86] 国际申请 PCT/US1998/006052 1998.3.27

[87] 国际公布 WO1998/043940 英 1998.10.8

[85] 进入国家阶段日期 1999.9.21

[73] 专利权人 因维斯塔技术有限公司

地址 瑞士苏黎世

[72] 发明人 T·A·科克 K·R·卡劳瑟

S·K·森古普塔

[56] 参考文献

US5105015A 1992.4.14

审查员 王 静

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 王 旭

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

己二腈连续氢化的方法

[57] 摘要

己二腈 (DNA) 连续氢化成六亚甲基二胺 (HMD) 和任意地氢化成氨基己腈 (ACN) 的方法, 其涉及基本上无碱的反应介质中使用海绵钴催化剂 (阮内 Co) 在相对低温 (例如 75℃) 和低压 (例如 500psig) 下催化氢化己二腈。在此方法中定期加入水以控制副反应产物的产生和定期加入氢氧化铵以再生催化剂。六亚甲基二胺是合成聚酰胺例如尼龙-6, 6 的重要中间体和氨基己腈是尼龙-6 的潜在中间体。

1. 一种在基本上无碱和水的反应介质中将己二腈连续氢化成六亚甲基二胺和任意地氢化成氨基己腈的方法，该方法包括以下步骤：

(i) 将包含六亚甲基二胺的介质、海绵钴催化剂、碱、水和氢在压力下混合，其中，额外量的碱和水不在步骤(ii)-(v)中加入；

(ii) 在己二腈的空间速度为 0.5-5.0/小时下，反应温度为 25-150℃和压力为至多 13.8MPa 下，使己二腈与氢加入到步骤(i)的反应介质中足够的时间至至少部分所说的己二腈转变成六亚甲基二胺和任意地氢化成氨基己腈；

(iii) 向反应介质中不断地加己二腈和氢；

(iv) 从反应介质中不断地除去六亚甲基二胺和任意的氨基己腈以产生基本上无碱和水的反应介质；和

(v) 回收六亚甲基二胺和任意的氨基己腈。

2. 权利要求1的方法，进一步包括：

(i) 当在反应产物中出现 5-11%摩尔的双六亚甲基三胺时向反应介质中加水，和

(ii) 当反应产物中双六亚甲基三胺的水平降至 1%摩尔以下时停止向反应介质中加水。

3. 权利要求1或2的方法，其中海绵钴被镍、铬、铁和钼中的至少一种改进。

4. 权利要求1的方法，进一步包括定期地向所说的反应介质中加氢氧化铵以再生催化剂的步骤。

5. 权利要求1或2的方法，其中海绵钴催化剂被 0.5-6.0 重量%的铬和被 0.5-6.0 重量%的镍改进。

己二腈连续氢化的方法

相关申请

申请人要求 1997 年 3 月 28 日递交的申请 60/042,126 的优先权。

发明背景

1. 发明领域:

本发明涉及己二腈 (ADN) 连续氢化为六亚甲基二胺 (HMD) 和氨基己腈 (ACN) 的改进方法。更具体地说但不作为限制, 本发明涉及在低温和低压下, 在海绵钴催化剂存在下和在基本上无碱的反应介质中, ADN 连续氢化的方法。

2. 相关技术的描述:

在本技术中一般已知, 通过将氢化催化剂与含腈的溶液、氢和碱性物或碱接触来完成腈的氢化反应。典型的反应产物含有所需的产物的伯胺和一种或多种仲胺和叔胺作为偶然的副产物。仲胺据信是通过伯胺与亚胺中间体反应形成的, 或通过伯胺的部分氢化形成的。另一方面, 叔胺是仲胺与额外的亚胺中间体反应的产物。进行此氢化反应的各种可供选择的方法都提出了包括在搅拌的高压釜反应器中的批量生产方法或使用固定床或泡罩流反应器的连续生产方法。

例如, 在 U. S. 3758584 和 3773832 中, 使用固定床反应器氢化 AND。在填充床反应器中, 在过量的氢和无水氨的存在下, 反应温度为 85-185 °C 和压力为 4000-6000psig, 通过氢化 AND 制备 HMD。将钴或氧化铁制粒, 煅烧, 和在 300-600 °C 在氢和氨混合物中还原。此方法主要的缺点是它需要高温和高压, 大量的氨, 在此方法中使用铁或氧化钴催化剂的还原, 并且很难除去热量。此外, 本方法中使用催化剂的费用成倍增加。

U. S. 4429159 和 4491673 叙述了在泡罩塔反应器中使用阮内镍催化剂。所述方法使用低压 (1.4-3.4MPa; 即 200-500psig) 和低温 (小于 100 °C)。但是, 本方法使用大量的碱性物质以保持催化剂的活性、选择性和寿命。结果, 需要昂贵的提纯步骤以制备高纯度的 HMD。

在 U. S. 5,105,015 中公开 HMD 的制备方法, 其中 HMD 是在固定床反应器中, 在粒状 Cr 和 Ni 促进的阮内 Co 催化剂的存在下通过氢化 AND 制备。此反应在至少 5%重量的氨 (基于 AND) 存在下, 反应温度和压力各

自为 60-125℃和 0.34-340MPa (50-5000psi) 下进行。此方法的缺点是其固有的必须回收、提纯、压缩和循环使用氨(作为溶剂使用)。

从相应的二腈制备支链的脂族二胺的方法在 U. S. 4, 885, 391 中描述。此专利公开了在 0.5-4.0%重量的水存在下, 反应温度为约 80-150℃和压力为约 2.76-17.2MPa (400-2500psig) 下, 使用铬促进的海绵钴催化剂将 2-甲基戊二腈氢化成 2-甲基-1, 5-戊二胺。但是是否支链脂族二腈与直链脂族二腈有同样类型的行为不是明显的, 但此方法显示出产生一些包括环状缩合产物的副产物。这将导致所需产物的低产率和需要分离。此外, 反应所需一定数量的水需要不断地向反应容器中泵入, 以保持催化剂的活性。

发明简述

鉴于以上, 本发明的目的是提供一种低温和低压连续制备六亚甲基二胺和任意的氨基己腈的方法, 它是通过在适合的海绵钴催化剂存在下, 基本上无游离无机碱和/或水的存在下, 氢化己二腈来制备。另一目的是提供原地再生催化剂的便利方法, 因此, 延长了催化剂的有效寿命, 其为商业方法必要的特征。

因此本发明提供了一种在基本上无碱和水的反应介质中将己二腈连续氢化成六亚甲基二胺和任意地氢化成氨基己腈的方法, 该方法包括以下步骤:

(i) 将包含六亚甲基二胺的介质、海绵钴催化剂、碱、水和氨在压力下混合, 其中, 额外量的碱和水不在步骤(ii)-(v)中加入;

(ii) 在己二腈的空间速度为 0.5-5.0/小时下, 反应温度为 25-150℃和压力为至多 13.8MPa 下, 使己二腈与氨加入到步骤(i)的反应介质中足够的时间至至少部分所说的己二腈转变成六亚甲基二胺和任意地氢化成氨基己腈;

(iii) 向反应介质中不断地加己二腈和氨;

(iv) 从反应介质中不断地除去六亚甲基二胺和任意的氨基己腈以产生基本上无碱和水的反应介质; 和

(v) 回收六亚甲基二胺和任意的氨基己腈。

按本发明的上述方法通过以下步骤进一步提供控制副反应产物的方法:

(i) 当出现 5-11%摩尔的双二六亚甲基三胺 (BHMT) 时向反应介质中加水, 和

(ii) 当反应产物中 BHMT 的水平降至 1%摩尔以下时停止向反应介质中加水。

本发明的方法也提供了原地再生催化剂的方法, 它是通过定期地向反应介质中加有效量的氢氧化铵。

发明详述

本发明一般适合于在使用海绵钴催化剂的情况下, 从相应的直链脂族腈或多腈生产任何直链脂族多胺和/或氨基腈, 本发明将在此生产的优选方法中描述。

本发明也被认为代表了一种连续生产六亚甲基二胺和任意的氨基己腈的便利的、低温和低压的方法, 它是通过在适合的海绵 Co 催化剂存在下氢化己二腈。此方法可以更好地用作六亚甲基二胺和任意的氨基己腈的工业生产。

如在后面的实施例中说明的那样, 本方法典型地是通过接触引发, 优选在搅拌着的或充分搅拌的高压釜反应容器中进行, 所需的产物和氢在碱性溶液存在下加压, 然后不断地加反应剂如己二腈至达到所需的操作温度。在此连续操作中最终基本上无碱性溶液 (也在后面的实施例中解释)。本发明的一重要方案包括此氢化反应在基本上无水和/或稀碱溶液中进行。

优选的催化剂是指精细粉碎的铬和镍改良的 (“铬和镍促进的”) 海绵钴。 “海绵状金属” 是指延展多孔性的 “骨架” 或 “海绵样” 结构的金属, 优选贱金属 (例如钴或镍), 含有溶解的铝, 任意的含有促进剂。以镍、铬、铁和钨至少一种金属促进剂改良的海绵钴是特别有用的。海绵状金属催化剂也含表面水合氧化物, 孔隙中吸附的氢基团和氢气泡。这种催化剂和含约 0.5-6.0%重量的铬和 0.5-6.0%重量的镍的催化剂可从 W. R. Grace & Co. 和活化金属获得。此种催化剂和它们的制备方法, 在 EPO 申请 0,212,986 中公开。

本发明的方法可以在固定床 (喷淋床) 中进行, 或在淤浆相中使用海绵状金属催化剂。当进行此方法是使用固定床催化剂时, 将催化

剂是粒径为约 0.076-1.0cm (0.03-0.40 英寸) 的颗粒。当进行此方法是使用淤浆相催化剂时, 催化剂为细碎的形式, 优选粒径小于约 100 μ , 最优选 20-75 μ .

ADN 的氢化反应可以在 25-150 °C 相对低的温度范围内进行, 优选温度为 50-125 °C, 和最优选 70-100 °C。在低温下, 氢化反应的速率变得很慢, 和控制放热反应的温度的方法实际是很难的。另一方面, 高温通常诱导产生不需要的缩合产物, 最终造成浪费, 导致所需产物(六亚甲基二胺或氨基己腈)的低选择性和低产率。

本发明改进的氢化方法可以在相对低压下进行。如在 U.S.3,758,584 和 3,773,832 中描述的, 目前常用的氢化己二腈的商业方法是在高压和高温下进行, 并且需要很高投资。使用低压方法的好处是降低了工业方法的投资。此直接的氢化反应可以在氢压足以维持可接受的反应剂流量的压力下和所需产物的商业生产所必要是产物流量下进行, 压力小于 13.79MPa (2000psi)。但是, 优选的操作压力范围为 0.69MPa -10.34MPa (100-1500psi), 最优选 1.72-6.89MPa (250-1000psi)。

本发明的最主要目的是使选择性最大, 因此, 起始物二腈可以最大可能的高产率转变成六亚甲基二胺或氨基己腈。六亚甲基二胺和氨基己腈的产率取决于操作条件, 其中包括温度、压力、氢流速、催化剂的量和种类、溶剂的性质和浓度、存在和不存在加入的无机碱和空间速度等。对于本发明的目的, 术语“空间速度”定义为每小时每单位重量的催化剂, 向反应器中加入己二腈的单位重量。典型地, 向反应器中加入己二腈的空间速度应在 0.5-5.0, 各自得到所需产物六亚甲基二胺和氨基己腈。最优选的己二腈空间速度, 可以最大地得到六亚甲基二胺和/或氨基己腈, 可以通过本领域的技术人员使用惯用的技术很容易地确定。当以低于或高于本文所规定的空间速度加入己二腈时, 所需化合物的选择性和产率急剧减小, 导致低的催化剂活性和催化剂寿命缩短。

按本发明进行连续操作的有用的反应器包括一般任何惯用的氢化反应器。此种反应器的例子包括但不限于活塞式流动反应器, 连续搅拌罐反应器和泡罩塔反应器。泡罩塔反应器的例子不限于本反应, 在 U.S.4,429,159 中已描述。活塞式流动反应器和连续搅拌罐反应器的说明在 Octave Levenspille 写的题目为“化学反应工程学”中描述。

除非另有说明, 以下实施例说明的己二腈的氢化反应在高压釜工程师设计和制造的 300cc 的高压釜中进行。该 300cc 的反应器由哈斯特洛伊耐蚀镍基合金-C 构成, 其在 300 °C 下所允许的最大工作压 (MAWP) 为

约 10.3MPa (1500psig)。反应器中的混合以磁耦高速搅拌机进行, 安装空心轴和通过电动机驱动。搅拌 的速度用频闪光监测。反应器以 400 瓦的外部光束加热器加热。

此反应器装备有热电耦棒、破裂盘和两个装有 5mm 不锈钢熔块的 0.32cm (1/8 ") 浸没柱, 它们各自用来向反应器中加液和从反应器中取出产物。通过搅拌器的空心轴向高压釜反应器中连续通入氢气。反应器中氢气的流速通过 Brooks[®]质流控制器测量和监测。用 Grove 回压调节阀维持反应器中的压力。用 Isco 注射泵 (260D 型) 将己二腈连续加到反应器中。

反应器通过一排出罐与一个 1 升的产物接受器连接。在实验运行开始时和以特定的时间间隔 (7-16 小时间隔) 抽样。从产物接受器中收集的样品熔融和溶解在异丙醇 (溶剂) 中。向产物样品中加环十二烷作为内标和用 5890A Hewlett-Packard 毛细管气相色谱法分析。

本文以下实施例更充分的证明和更进一步解释了本发明的各个独立方面和特点, 并且这些实施例不是用来限制本发明而只是用来解释本发明。

实施例 1

在缺水和碱的情况下的 HMD 的合成:

将 120 克 HMD、0.6ml 碱溶液 (50% 氢氧化钠) 和 15 克 (在 7.5g 水中的 7.5g 干催化剂) 预活化的阮内钴催化剂 (W.R.Grace 2724) 装入反应器中。将高压釜密封, 用氮气吹洗几次和在 3.44MPa (500psig) 的压力下试验。当确定不漏后, 将反应器加热至 75 °C 并开动搅拌器 (1200rpm)。当达到所需的反应温度时, 即通过回压调节阀调节反应器压力为 3.44MPa (500psig), 并将氢气的流速定为 600sccm。然后以每小时 12g 的速度向反应器中连续加 ADN。产物在反应器中保留的时间为 10 小时。HMD 的生产和产品的分布和通气的时间和每克催化剂加入 ADN 的克数列于表 1。通气 48 小时后通过电偶合等离子发射光谱 (ICP) 检测不到碱 (与起始物 NaOH 相关的钠) 存在。816 小时后加入氢氧化铵水溶液和在 888 小时停止加入, 并在 1035 小时再开始加, 直至试验结束。加入氢氧化铵的目的是为了原地再生催化剂。

表 1

通气时间 (小时)	$\frac{g}{g}$ ADN/催化剂	HMD 的生产 (g)	产品分布			
			HMD (%)	ACN (%)	ADN (%)	BHMT (%)
0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0
24.0	37.2	269.7	99.4	0.0	0.0	0.4
72.0	111.5	809.4	97.2	0.0	2.3	0.3
120.0	185.8	1362.2	99.7	0.0	0.0	0.3
168.0	260.1	1913.0	98.0	0.0	0.0	0.3
216.0	334.4	2464.4	98.7	0.0	0.8	0.5
240.0	371.6	2739.6	98.6	0.0	0.0	1.2
288.0	445.9	3292.6	99.2	0.0	0.0	0.6
336.0	520.2	3843.8	99.3	0.0	0.0	0.5
384.0	594.5	4384.9	95.4	0.0	2.9	1.5
432.0	668.8	4932.2	97.7	0.0	0.0	2.3
480.0	743.1	5473.2	97.9	0.0	0.0	2.1
528.0	817.4	6016.3	97.2	0.0	0.0	2.6
576.0	891.7	6557.8	96.9	0.0	0.0	2.9
624.0	966.1	7098.6	97.5	0.0	0.0	2.3
672.0	1040.4	7627.1	93.1	0.0	0.0	5.5
720.0	1114.7	8148.7	93.6	0.0	0.0	6.4
768.0	1189.0	8668.1	93.1	0.0	0.0	6.9
816.0	1263.3	9188.4	93.6	0.0	0.0	6.4
864.0	1337.6	9719.8	96.1	0.0	0.0	3.9
888.0	1374.8	9988.2	96.3	0.0	0.0	3.7
941.0	1456.8	10577.4	95.3	0.0	0.0	4.7
987.0	1528.0	11087.4	94.7	0.0	0.0	5.3
1035.0	1602.3	11615.3	94.5	0.0	0.0	5.5
1083.0	1676.7	12160.2	97.6	0.0	0.0	2.4
1131.0	1751.0	12703.2	97.6	0.0	0.0	2.4
1179.0	1825.3	13242.5	97.0	0.0	0.0	2.1

比较实施例

重复进行实施例 1 的试验操作,除了用 120g 甲基五亚甲基二胺 (MPMD) (所需产物)代替 HMD 和用 130 °C 代替 75 °C 进行反应。结果显示在上述操作条件下甲基戊二腈 (MGN) 的反应主要制得不需要的副产物。结果数据显示于表 A。

表 A

通气时间 (小时)	$\frac{g}{g}$ MGN/催化剂	HMD		产品分布		
		MPMD (%)	*3MePip (%)	C6-胺 (%)	MGN (%)	其它(%)
0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
24.0	37.2	3.6	65.5	14.0	1.40	15.5
48.0	74.4	20.1	44.6	12.8	0.4	22.1
72.0	111.5	12.2	60.9	11.6	1.1	14.2
96.0	148.8	6.4	70.0	10.2	1.7	11.7
120.0	185.8	10.9	60.8	9.5	0.9	17.9

*3-甲基哌啶酮

实施例 2

以实施例 1 相似的方式,除了以每小时 0.6ml 的速度向反应器中连续加水外,以大体相同的条件再进行试验操作。所得数据显示于表 2。

表 2

通气时间 (小时)	$\frac{g}{g}$ ADN/催化剂	HMD 的生产 (g)		产品分布		
		HMD (g)	HMD (%)	ACN (%)	ADN (%)	BHMT(%)
0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0
24.0	37.2	278.7	100.0	0.0	0.0	0.0
48.5	75.1	563.1	100.0	0.0	0.0	0.0
91.0	140.9	1056.6	100.0	0.0	0.0	0.0
120.7	186.8	1401.1	100.0	0.0	0.0	0.0
145.0	224.5	1683.6	100.0	0.0	0.0	0.0
169.0	261.6	1962.3	100.0	0.0	0.0	0.0
190.0	294.2	2206.1	100.0	0.0	0.0	0.0
219.0	339.0	2536.8	97.7	0.0	0.0	2.3
258.7	400.5	2993.0	98.2	0.0	0.0	1.8
284.0	439.7	3280.2	97.2	0.0	0.0	2.8
308.0	476.8	3551.9	98.0	0.0	0.0	2.0
331.0	512.4	3807.4	97.1	0.0	0.0	2.9
354.0	548.0	4062.9	96.3	0.0	0.0	3.7
377.0	583.7	4318.1	96.4	0.0	0.0	3.6
418.0	647.1	4772.5	95.2	0.0	0.0	4.5
448.0	693.6	5104.5	95.5	0.0	0.0	4.5

471.0	729.2	5356.3	94.2	0.0	0.0	5.8
494.0	764.8	5604.0	93.7	0.0	0.0	6.3
517.0	800.4	5852.6	93.0	0.0	0.0	7.0
540.0	836.0	6098.6	92.1	0.0	0.0	7.9
584.0	904.1	6567.5	91.7	0.0	0.0	8.3
607.0	939.7	6809.0	90.4	0.0	0.0	9.6
630.0	975.3	7043.1	87.3	0.0	0.0	11.5
653.0	1010.9	7274.4	86.4	0.0	0.0	12.5
680.0	1052.7	7537.7	85.2	0.0	0.0	13.4
702.0	1086.8	7743.8	70.1	13.4	7.7	5.5

实施例 3

加入稀碱溶液的作用:

以实施例 1 相似的方式,除了以每小时 0.6ml 的速度向反应器中连续加 1 重量%的碱性水溶液外,以大体相同的条件再进行试验操作。所得数据显示于表 3。

表 3

通气时间 (小时)	δ/δ ADN/催化剂	HMD 的生产 (g)	产品分布			
			HMD (%)	ACN (%)	ADN (%)	BHMT(%)
0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0
20.0	31.0	230.8	99.6	0.0	0.0	0.4
68.0	105.3	782.4	98.7	0.0	0.0	1.3
117.0	181.1	1341.2	97.9	0.0	0.0	2.1
164.0	253.9	1872.1	96.8	0.0	0.0	3.2
210.0	325.1	2384.2	95.5	0.0	0.0	4.5
248.0	383.9	2799.3	92.8	0.0	1.9	5.3
296.0	458.3	3324.0	94.2	0.0	0.0	5.8
344.0	532.6	3829.9	90.5	0.0	2.4	7.0
392.0	606.9	4345.8	91.8	0.0	1.0	7.1
446.0	690.5	4932.6	93.3	1.6	0.3	4.8
494.0	764.8	5440.4	90.0	4.1	2.7	3.2
542.0	839.1	5924.2	84.3	8.9	4.1	2.7
590.0	913.4	6346.4	75.5	14.9	7.0	2.5
641.0	992.4	6740.7	59.1	21.6	17.0	2.3
685.0	1060.5	6934.5	30.3	25.2	43.4	1.1
757.0	1172.0	7114.5	19.5	21.5	58.8	0.2

实施例 4

氨基己腈的选择合成:

以实施例 1 相似的方式进行第四次试验操作, 不过是在 500cc 的高压釜中进行反应和将 200g HMD、0.6ml 碱溶液 (50 重量%氢氧化钠) 和 10g (在 5.0g 水中的 5.0g 干催化剂) 预活化的阮内钴 (Grace2724) 加到反应器中。ADN 的进料速度保持在每小时 18g 并保持 11.1 小时。所得数据显示于表 4。

10

表 4

	通气时间 (小时)	$\frac{g}{g}$ ADN/催化剂	产品分布			
			HMD (%)	ACN (%)	ADN (%)	BHMT (%)
15	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0
	2.3	7.8	100.0	0.0	0.0	0.0
	9.3	32.2	95.9	0.0	0.0	4.1
	18.3	63.6	98.6	0.0	0.0	0.0
	26.3	91.4	58.9	16.2	23.6	0.0
20	42.3	175.0	49.5	26.9	21.3	0.0
	50.0	174.2	53.1	24.2	19.0	0.0
	66.8	232.5	43.7	24.5	28.5	0.0
	74.3	258.6	29.6	25.8	42.0	0.0
	90.8	316.1	35.0	25.2	36.9	0.0
25	95.3	331.8	26.3	25.3	46.1	0.0

以上在一定程度上叙述和举例说明了本发明; 还应认识到, 以下的权利要求不是为了限制本发明, 只是为提供权利要求的范围。