

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94119191.5

[51]Int.Cl⁶

C07D223 / 10

[43]公开日 1995年9月6日

[22]申请日 94.12.22

[30]优先权

[32]93.12.23[33]FR[31]9315775

[71]申请人 罗纳·布朗克化学公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 D·巴拉特 L·吉尔伯特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 黄革生

B01J 27 / 18

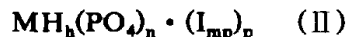
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 内酰胺的制备方法

[57]摘要

一种通式脂族氨基脒与水在固体催化剂存在下气相反应来制备内酰胺的方法，该法的特征在于，催化剂是通式(II)的金属磷酸盐：



脂族内酰胺特别是ε-己内酰胺是制备聚酰胺的基础化合物，如由己内酰胺制备聚酰胺6。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种通过通式 (I) 的脂族氨基腈与水在固体催化剂存在下气相反应来制备 内酰胺的方法:



其中 R 表示含有 3~12 个碳原子的亚烷基, 该法的特征在于, 催化剂是通式 (II) 的金属磷酸盐:



其中 M 表示选自元素周期表 2a、3b、4b、5b、6b、7b、8、2b、3a、4a 和 5a 的二价、三价、四价或五价元素或其几种元素的混合物, 或 $M=0$,

I_{mp} 表示有碱金属或碱土金属或其几种金属的混合物的碱性化合物, 用于结合平衡阴离子以确保电中性,

n 表示 1、2 或 3,

h 表示 0、1 或 2,

p 表示 0 和 1/3 之间的一个数字, 它对应于浸渍化合物 I_{mp} 和被浸化合物 $\text{MH}_h (\text{PO}_4)_n$ 的摩尔比。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于式 (I) 的氨基腈是 6-氨基己腈。

3. 根据权利要求 1 和 2 中任一项的方法, 其特征在于在式 (II)

的金属磷酸盐中，M表示元素周期表2a、3b、4b、5b、6b、7b、8、2b、3a、4a和5a的金属中，特别可提到的是铍、镁、钙、锶、钡、铝、硼、镓、铟、铊、镧系如镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、镱、铟、铊和镨、铈、铈、铈、铁、钴、锡和铋。

4. 根据权利要求1~3中任一项的方法，其特征在于使用式(II)的金属磷酸盐，它们是几种金属M的磷酸盐的混合物或几种金属M的混合磷酸盐，或者是含有一种或几种金属M和一种或几种其他金属如碱金属或碱土金属的混合磷酸盐。

5. 根据权利要求1~4中任一项的方法，其特征在于浸渍化合物Imp式中的形成平衡阴离子部份是碱性的，优选自氢氧化物、磷酸根磷酸氢根、磷酸二氢根、氯化物、氟化物、硝酸根、苯甲酸根和草酸根离子。

6. 根据权利要求1~5中任一项的方法，其特征在于摩尔比P优选为0.02~0.2。

7. 根据权利要求1~6中任一项的方法，其特征在于式(II)的催化剂在300~1000°C之间，优选在400~900°C之间进行焙烧。

8. 根据权利要求1~7中任一项的方法，其特征在于催化剂特别选自磷酸镧、焙烧磷酸镧、与铯、铷或钾衍生物结合的磷酸镧、焙烧磷酸铈、与铯、铷或钾化合物结合的磷酸铈、与铯、铷或钾化合物结合的磷酸钐、磷酸铝、与铯、铷或钾结合的磷酸铝、焙烧磷酸铈、与铯、铷或钾化合物结合的磷酸铈、焙烧磷酸氢铈和与铯、铷或

钾化合物结合的磷酸氢钙。

9. 根据权利要求 1~8 中任一项的方法，其特征在于引入的水与氨基脒的摩尔比在 0.5~50 之间，优选在 1~20 之间。

10. 根据权利要求 1~9 中任一项的方法，其特征在于进行本发明方法的温度在 200~450℃之间，优选在 250~400℃之间。

说 明 书

内酰胺的制备方法

本发明涉及通过相应的氨基腈闭环水解制备 内酰胺的方法。

脂族 内酰胺类特别是 ϵ -己内酰胺是制备聚酰胺(如由己内酰胺制备聚酰胺 6) 的基础化合物。

制备这些 内酰胺的已知方法之一是相应的氨基腈, 特别是不分支的脂族氨基腈与水一起在气相中通过固体催化剂进行闭环水解。

例如, 美国专利 2357484 公开了一种气相制备 内酰胺的方法, 该法为水和氨基腈的混合物通过脱水催化剂, 如活性氧化铝、硅胶、二氧化钛或硼磷酸。

美国专利 4628085 提出一种气相制备 内酰胺的方法, 该法为脂族氨基腈或芳族氨基腈和水与球形颗粒的氧化硅基催化剂通常在氢和氨存在下接触, 该催化剂的 BET 表面积大于 250 米²/克, 平均孔径小于 20 毫微米。

通常, 在背景技术的方法中使用的催化剂对得到 内酰胺有良好的选择性。另一方面, 常常发现这些催化剂会迅速失活, 因此这就为所述这些方法的工业应用构成很大的障碍。

此外，美国专利 4628085 的方法采用一种很复杂的反应混合物，在反应结束时需要进行分离和循环操作，而使所述方法大大复杂化。

本发明方法的新催化剂对氨基腈转化成 内酰胺的反应有良好选择性的同时还有更长的寿命，因此不需要经常再生。

更确切地说，本发明包括通过一种通式 (I) 的脂族氨基腈与水在固体催化剂存在下气相反应来制备 内酰胺的方法：



其中 R 表示含有 3~12 个碳原子的亚烷基，该法的特征在于，催化剂是通式 (II) 的金属磷酸盐：



其中 M 表示选自元素周期表 2a、3b、4b、5b、6b、7b、8、2b、3a、4a 和 5a 的二价、三价、四价或五价元素或其几种元素的混合物，或 $\text{M}=\text{O}$ ，

I_{mp} 表示有碱金属或碱土金属或其几种金属的混合物的碱性浸渍化合物，用于结合平衡阴离子以确保电中性，

n 表示 1、2 或 3，

h 表示 0、1 或 2，

p 表示 0 至 1/3 之间的一个数字，它对应于浸渍化合物 I_{mp} 和被浸化合物 $\text{MH}_h (\text{PO}_4)_n$ 的摩尔比。

在式 (I) 的氨基腈中，最重要的是用来制备用作制备聚酰胺 4、

5、6 和 10 的原料己内酰胺的那些氨基腈，也就是说，在式 (I) 中 R 表示含有 3、4、5 或 9 个碳原子的直链亚烷基。优选的式 (I) 化合物是 6—氨基己腈 (或 ϵ —己腈)，它可制备聚合得到聚酰胺 6 的己内酰胺。

在元素周期表 2a、3b、4b、5b、6b、7b、8、2b、3a、4a 和 5a 的金属中，特别可提到的是铍、镁、钙、锶、钡、铝、硼、镓、铟、铊、镧系如镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铈、铪、铀、镱和镳、铟、铊、铋、铌、铁、钴、锡和铷。

在磷酸镧类中，可区分的第一类包括轻稀土金属的正磷酸盐，也可称为铈稀土金属类的正磷酸盐，铈稀土金属类包括镧、铈、镨、钕、钐和铕。这些正磷酸盐是双晶的。它们有六方晶系结构，当加热到 600~800°C 时，可转变到单斜晶系结构。

第二类磷酸镧系盐包括钐、铈和铕的正磷酸盐。这些正磷酸盐具有如铈稀土金属类正磷酸盐相同的结构，但在高温下 (约 1700°C 下) 有四方晶系结构的第三结晶相。

第三类磷酸镧系金属盐包括重稀土金属类也称为钇稀土金属类的正磷酸盐，钇稀土金属类包括钇、铈、铪、铈、铈和镳。这些化合物只有四方晶系结晶。

在上述各类稀土金属正磷酸盐中，优选使用的是铈稀土金属类正磷酸盐。

使用式 (II) 的金属磷酸盐是可能的，它们是上述几种金属的磷

酸盐的混合物或上述几种金属的混合磷酸盐，或者是含有上述一种或几种上述金属或几种其他金属如碱金属或碱土金属的混合磷酸盐。

浸渍化合物 Imp 式中的形成平衡阴离子部分是碱性的。特别是，可使用氢氧化物、磷酸盐、磷酸氢盐、磷酸二氢盐、氯化物、氟化物、硝酸盐、苯甲酸盐和草酸盐离子，这些并不意味有任何限制。

摩尔比 P 优选为 0.02~0.2。

如果提及制备磷酸盐的一般技术（如特别是在 P. Pascal “Nouveau traite de chimie minerale”，X 卷（1956），821—823 页和 “Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie”（第 8 版），16 卷（C），202~206 页（1965）中描述的），可以得出两种得到磷酸盐的主要方法。一方面，可溶性金属盐（氧化物、硝酸盐用磷酸氢铵或磷酸沉淀。另一方面，用磷酸，通常用加热溶解金属氧化物或碳酸盐（它们是不溶的），随后再沉淀。

根据上述方法之一得到的沉淀磷酸盐可进行干燥，用有机碱（如氨水）或无机碱（如碱金属氢氧化物）处理以及可进行焙烧，可按所述的顺序或按不同的顺序进行这三个操作。

式 (II) 的金属磷酸盐在 P 大于 0 的情况下，可用 Imp 在挥发性溶剂（如优选水）中的溶液或悬浮液浸渍根据上述技术之一制备的化合物 $MH_n (PO_4)_n$ 的方法制备。

Imp 越可溶以及制备的 $MH_n (PO_4)_n$ 越新鲜，则结果相应越好。

因此，制备式 (II) 的磷酸盐的有利方法是：

- a) 完成化合物 $MH_n (PO_4)_n$ 的合成后，最好不从反应混合物中分离出 $MH_n (PO_4)_n$ ；
- b) 将浸渍化合物 Imp 引入反应混合物；
- c) 从反应固体中分离出任何残留的液体；
- d) 干燥，也可焙烧。

式 (II) 催化剂的性能，特别是抗减活的性能可通过进一步焙烧得到改善。焙烧温度宜在 $300\sim 1000^\circ\text{C}$ 之间，优选在 $400\sim 900^\circ\text{C}$ 之间。焙烧时间可在宽的范围变化。作为例子，它通常在 $1\sim 24$ 小时之间。

在本发明方法优选的，在式 (II) 的催化剂中可特别提到的是磷酸镧、焙烧磷酸镧、与铯、铷或钾衍生物结合的磷酸镧、焙烧磷酸铈、与铯、铷或钾化合物结合的磷酸铈、与铯、铷或钾化合物结合的磷酸钐、磷酸铝、与铯、铷或钾结合的磷酸铝、焙烧磷酸铈、与铯、铷或钾化合物结合的磷酸铈、焙烧磷酸氢锆和与铯、铷或钾化合物结合的磷酸氢锆。

催化剂通常以粉末、片、小球或挤条形式使用，它也可借助粘合剂进行成形。在某些情况下，为了有助于反应物汽化和分散，用惰性固体如石英占据至少一部分反应器自由体积可能是有好处的。

闭环水解反应需要水的存在。引入的水与氨基脒的摩尔比通常在 $0.5\sim 50$ 之间。优选在 $1\sim 20$ 之间。

氨基脂和水可以其汽态混合物引入反应器或可分别引入反应器。反应物可进行预汽化，随后它们再通过混合室。

任何惰性气体如氮气、氦气或氩气都可用作载气，而没有任何坏处。

进行本发明方法的温度必须足以使反应物完全处于汽态。它通常在 200~450°C 之间，优选在 250~400°C 之间。

氨基脒与催化剂的接触时间并不重要。它可以变化，特别是随所用的设备变化。接触时间为 1~200 秒是优选的，更优选的是 50~100 秒。

压力不是本法的重要参数。例如在 10^{-3} ~200 巴下操作是可能的。该法优选在 0.1~20 巴下进行。

不阻止使用在反应条件下是惰性的溶剂，如烷烃、环烷烃、芳烃或上述烃类的卤代衍生物，只要在反应物流中没有液相。

以下进行的实施例用来说明本发明。

实施例 1~6

按顺序将 10 毫升石英、1 毫升粒度 0.8~1.25 微米的粉状催化剂（催化剂的性质列入下表 1）和 10 毫升石英装入 20 毫升圆柱形反应器中，反应器由 Pyrex 玻璃制成，立式安装，装有加热设备、气体物流的进出口以及注入反应物的体系。

如此装填后，将反应器在空气流（流速为 1.5 升/小时）下加热

到 400°C, 2 小时。然后将反应器冷却到 320°C (所选的反应温度) 并置于氮气流 (流速为 1 升/小时) 中。

然后借助于泵将 6—氨基己腈 (ACN) 和水 (重量比为 50/50, 即水/ACN 摩尔比为 6.2) 的混合物注入。混合物的注入速度为 1.2 毫升/小时。

蒸汽离开反应器后, 在玻璃阱中室温下冷凝, 反应时间 2 小时。

用气相色谱法定量分析最后的反应混合物。测定氨基己腈的转化率 (DC)、按转化的氨基己腈计的己内酰胺 (CPL) 的产率以及按克生成的己内酰胺/毫升催化剂×小时测量的催化剂活性。

得到的结果汇于下表 1。

表 1

实施例	催化剂	转化率 ACN %	产率 CPL %	活性
实施例 1	LaPO ₄	63	91	0.49 克
实施例 2	LaPO ₄ , calcined 4 h at 700°C	90	92	0.47 克
实施例 3	LaPO ₄ /CS*	69	97	0.63 克
实施例 4	AlPO ₄	88	93	0.70 克
实施例 5	Zr(HPO ₄) ₂	45	77	0.32 克
实施例 6	NbOPO ₄	39	100	0.33 克

* 用磷酸氢钨掺杂的磷酸镧 (CS/LaPO₄, 摩尔比=0.053)

实施例 7~9

重复实施例 1~3, 测定最多反应 35 小时后不同催化剂的活性变化。

对于每一催化剂和不同的反应时间, 活性数值列入表 2 (ND 为未测定数值)。

表 2

实施例	催化剂	不同时间的催化剂活性						
		4 小时	6 小时	8 小时	10 小时	25 小时	30 小时	35 小时
实施例 7	LaPO ₄	0.45	0.40	0.35	ND	ND	ND	ND
实施例 8	LaPO ₄ /Cs	0.60	0.55	0.60	0.68	0.60	0.55	0.63
实施例 9	焙烧 LaPO ₄	0.62	0.70	0.63	0.50	0.35	0.37	0.42

实施例 10 和 11

在相同的条件下重复实施例 1，但闭环水解反应在不同的温度下进行。

得到的结果汇于下表 3，作为比较也列出实施例 1 的结果。

表 3

实施例	温 度	转化率 ACN %	产率 CPL %	活 性
实施例 10	280°C	44%	90%	0.4
实施例 11	300°C	46%	100%	0.5
实施例 1	320°C	63%	91%	0.5

对比例 A

重复实施例 1，但用在 600°C 下焙烧 16 小时的氧化硅（以商标 Aerosil 200 销售）代替磷酸铜。

操作条件与实施例 1 是相同的。（温度为 320°C；水/ACN 摩尔比为 6.2；反应时间 2 小时）。

得到如下结果：

ACN 的转化率 17.6%

CPL 的产率 53%

催化剂活性：0.04 克 CPL/毫升催化剂×小时

氧化硅得到低产率的己内酰胺，因此显示出极低的活性。