五、發明說明（ 1 ）

[發明領域]

本發明係關於一種製備內醯胺之方法，包括在(a)內酯、(b)胺與/或氨、及(c)水存在下，利用晶態鋁矽酸鹽沸石作為觸媒，在氣相條件下進行胺化反應。本發明使用該觸媒可具有反應壓力低、單位時間產率高、及節省反應時間等優點。

[發明背景]

內醯胺包括例如 2-吡咯啶酮、N-烷基吡咯啶酮、己內醯胺等，主要係作為溶劑或高分子聚合之單體，因此，開發具經濟效益之內醯胺製法一直為產業界所需求。

舉例而言，以丁二酸、丁二酸酐、順丁烯二酸、或順丁烯二酸酐等，進行氫化及胺化反應可合成吡咯啶酮；以環己酮進行氫化及胺化反應可合成己內醯胺。此外，亦可使用觸媒或非觸媒反應法，使內酯及胺進行胺化反應而合成內醯胺。

關於使用非觸媒之液相反應法，日本特願昭 47-21420、47-20585 號揭示在反應條件為 200 至 300℃及 20 至 40atm 下，使過量的甲胺水溶液與γ-丁內酯反應生成 N-甲基吡咯啶酮，其中先將甲胺溶於水中，再使其與γ-丁內酯進行反應，此舉對於 N-甲基吡咯啶酮之選擇率效果較佳。日本特願昭 51-42107 號揭示將過量的甲胺溶於水中，以水攜帶甲胺而於反應中使甲胺可循環再利用。日本特公平 6-78304 及 7-10835 揭示使用二級或三級胺以製備 N-取代基-2-吡咯啶酮之改良方法。然而，上述使用非觸媒

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210×297 公釐)

五、發明說明（ 2 ）

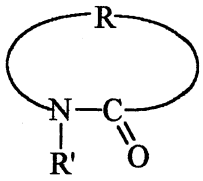
之液相反應法仍有需高壓操作及單位時間產率低(亦即反應時間相對增加)等缺點，不符合產業界製程之經濟效益；且由於反應壓力高及產物於反應器內滯流時間長，因此設備需要較大之反應器，不利於製造成本。

關於使用觸媒之反應法，首先提出者為 1973 年之 Paul G. Rodewald 等人於美國專利第 3775431 號中使用沸石 X(Zeolite X)作為觸媒，使內酯與一級胺反應而生成內醯胺。然而，例如以生成 N-甲基吡咯啶酮而言，即使利用大量過量的甲胺(莫耳比約 30 以上)，且反應溫度達 300℃及壓力達 500psig 之情況下，所得之產物產率仍然不佳。

本發明人即針對習知技術缺點，進行廣泛且深入研究，進而發現利用晶態鋁矽酸鹽沸石作為反應觸媒，使內酯及胺與/或氨在氣相條件下進行胺化反應，可大幅降低反應之操作壓力及提高產物之產率，因而完成本發明。

[發明詳細說明]

本發明係關於一種製備如下式(Ⅰ)所示內醯胺之方法，包括在(a)內酯、(b)胺與/或氨、及(c)水存在下，利用晶態鋁矽酸鹽沸石作為觸媒，在氣相條件下進行胺化反應。



(I)

式中，R 表示 C_{2-10} 伸烷基，該伸烷基又可經 C_{1-6} 烷基或苯基取代；R'表示氫原子、C_{1-6} 烷基、C_{1-6} 羥烷基、苯基。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

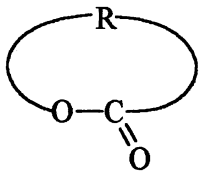
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格(210×297 公釐)

五、發明說明（ 3 ）

本發明所用之內酯起始物可以下式(Ⅱ)表示：



(Ⅲ)

式中，R之定義同前述。

本發明中，R所示之C_{2-10}伸烷基之實例包括伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、伸癸基等。R中C_{2-10}伸烷基又可經C_{1-6}烷基或苯基取代，作為取代基之C_{1-6}烷基實例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等。

本發明所用內酯之較好實例包括β-丙內酯、γ-丁內酯、γ-苯基-γ-丁內酯、γ-甲基-γ-丁內酯、γ-苯基-γ-甲基-γ-丁內酯、δ-丁內酯、γ-戊內酯、γ-己內酯、ε-己內酯、δ-辛內酯、δ-壬內酯、δ-癸內酯、γ-癸內酯等，更好為γ-丁內酯、γ-己內酯、ε-己內酯。

本發明所用之胺起始物為可經1至3個選自下列取代基所取代之一級、二級、三級非環狀胺：C_{1-6}烷基、C_{1-6}羥烷基、苯基。較好為單-、二-、或三-C_{1-6}烷基胺、單-、二-、或三-C_{1-6}烷醇胺；實例可包括單-、二-或三-甲胺、單-、二-或三-乙胺、正丙胺、正丁胺、正己胺、單-、二-或三-乙醇胺等。

本發明使用晶態鋁矽酸鹽沸石作為胺化反應之觸媒，相較於習用其它沸石觸媒而言，例如絲光沸石(mordenite，$Na_8Al_8Si_{40}O_{96}\cdot 24H_2O$)、Y-型沸石等，可具有

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 4 ）

更優異之反應效果。該晶態鋁矽酸鹽沸石中氧化矽及氧化鋁之莫耳比為(30 至 500)：1，限制指數(Constraint Index)為 1 至 12，較好實例包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-34、ZSM-35、ZSM-48 等，其中又以細孔徑介於細孔分子篩(如 A 型沸石、鎂鈣沸石)及粗孔分子篩(如八面沸石、絲光沸石)間約 5 至 6 埃之三度空間結構 ZSM-5 觸媒為最佳；因此，本發明之胺化反應係屬於非均相反應。

本發明胺化反應所用之內酯及胺必須先與水調配成適當比例以作為反應物，反應物中胺與/或氨量可大於或小於內酯量，但一般均使用過量之胺與/或氨。

本發明所用內酯及胺與/或氨之莫耳比通常為 1：0.5 至 1：30，較好為 1：1 至 1：10。提高內酯及胺與/或氨之進料莫耳比(例如提高至 1：5 以上)可縮短反應時間，且易純化分離反應後產物及過量胺與/或氨；但莫耳比過高於上限會導致選擇率較差，莫耳比過低於下限，則胺與/或氨為限量試劑，反應後產物難以與過量的內酯純化分離。

本發明所用內酯及水之莫耳比通常為 1:0.5 至 1:20，較好為 1：2 至 1：6。內酯及水之莫耳比若低於下限，則反應轉化率及選擇率明顯變差，若高於上限，對反應雖無直接影響，但會造成反應後產物之純化分離需要花費較多時間及能源。

本發明之胺化反應溫度為 180 至 400℃，較好為 220 至 320℃。反應之選擇率一般會隨溫度增加而提高，但溫

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 5 ）

度超過 400℃時，除了所得之內醯胺以外，尚會產生非所需之副產物；溫度低於 180℃時，則不易進行反應。

由於上述晶態鋁矽酸鹽沸石之酸性較三氧化二鋁強，反應性亦較強，故本發明之胺化反應可在不破壞觸媒構形之壓力範圍下進行。一般使用之反應壓力為 0 至 10atm，較好為 1 至 5atm。增加壓力可稍微提高內酯之轉化率，但相較於其它因素對實驗結果影響而言，其效果並不顯著。

本發明之胺化反應可在固定床反應器、流體床反應器、或其它氣相非均相反應器中進行。若使用固定床反應器，則上述晶態鋁矽酸鹽沸石觸媒必須製成強度較佳之形式，例如顆粒狀、錠狀等，以便填充。

本發明胺化反應之氣體空間流速(GHSV)可視不同內酯及胺與/或氨之反應而決定，一般為 20 至 100000(小時)$^{-1}$，較好為 2000 至 50000(小時)$^{-1}$。氣體空間流速若大於 100000(小時)$^{-1}$，則反應不完全，轉化率較差；若小於 20(小時)$^{-1}$，則因與觸媒接觸時間過長，而容易產生非所需之副產物。

本發明將參考下列實施例進一步具體說明如下，惟該等實施例僅用於說明本發明，而非限制本發明之範疇。

[實施例]

下述實施例及比較例所用之內酯及胺與/或氨為習知化合物，或可由習知方法製備。

反應後一定時間內，經冷凝收集反應產物，以 HP-6890 氣相層析儀分析出口流出物組成，依照下式(1)及(2)計算內

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 6 ）

酯轉化率及內醯胺選擇率。

$$內酯轉化率=\frac{內酯進料莫耳數-內酯出料莫耳數}{內酯進料莫耳數}\times 100\% \quad (1)$$

$$內醯胺選擇率=\frac{內醯胺產物莫耳率}{內酯（進料-出料）莫耳數}\times 100\% \quad (2)$$

實施例 1

取 ZSM-5 觸媒 40ml 充填於內徑為 26mm 之反應器中，反應物γ-丁內酯、甲胺、及水以重量比 10：4：6 混合進料，並使混合進料後氣體空間流速維持 5050(小時)$^{-1}$，在 280℃下進行胺化反應。收集並分析產物，γ-丁內酯轉化率為 99.4%，N-甲基-2-吡咯啶酮選擇率為 99.0%。

比較例 1

使用與實施例 1 相同之反應器及觸媒，但反應物僅為γ-丁內酯及甲胺以重量比 1：18 混合進料，並使混合進料後氣體空間流速維持 80000(小時)$^{-1}$，在 280℃下進行胺化反應。收集並分析產物，γ-丁內酯轉化率為 35.0%，N-甲基-2-吡咯啶酮選擇率為 50.0%。

實施例 2

除了反應物γ-丁內酯、甲胺、及水之進料重量比為 10：5：8 以外，其餘製備條件(包括反應器、觸媒、進料流速、反應溫度)皆與實施例 1 相同。收集並分析產物，γ

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格(210×297 公釐)

五、發明說明（ 7 ）

-丁內酯轉化率為 99.7% ，N-甲基-2-吡咯啶酮選擇率為 99.9% 。

實施例 3 至 8

除了填充不同 ZSM 系列觸媒以外，其餘製備條件(包括反應器、反應物進料比例、進料流速、反應溫度)皆與實施例 2 相同。收集並分析產物，結果列於表 1。

表 1

實施例	觸媒形式	丁內酯轉化率	N-甲基-2-吡咯啶酮選擇率
實施例 2	ZSM-5	99.7%	99.9%
實施例 3	ZSM-11	98.0%	83.7%
實施例 4	ZSM-12	97.6%	81.3%
實施例 5	ZSM-22	98.2%	78.0%
實施例 6	ZSM-34	96.6%	75.0%
實施例 7	ZSM-35	97.9%	69.3%
實施例 8	ZSM-48	98.1%	64.4%

實施例 9 至 11

除了改變不同氣體空間流速以外，其餘製備條件(包括反應器、觸媒、反應物進料比例、反應溫度)皆與實施例 2 相同。穩定後收集並分析產物，結果列於表 2。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4 規格(210 × 297 公釐)

五、發明說明（ 8 ）

表 2

實施例	氣體空間流速 $(小時)^{-1}$	丁內酯轉化率	N-甲基-2-吡咯啶酮選擇率
實施例 2	5050	99.7%	99.9%
實施例 9	7200	99.3%	93.7%
實施例 10	3000	100%	99.9%
實施例 11	1000	100%	97.5%

比較例 2

除了填充絲光沸石 40ml 作為觸媒以外，其餘製備條件(包括反應器、反應物進料比例、進料流速、反應溫度)皆與實施例 2 相同。收集並分析產物，γ-丁內酯轉化率為 97.5% ，N-甲基-2-吡咯啶酮選擇率為 58.0% 。

實施例 12

使用與實施例 1 相同之反應器及觸媒，但反應物γ-丁內酯及水以重量比 1.2：1 混合進料，氨氣並同時以流量控制裝置採連續式進料，使混合進料後總氣體空間流速維持 $3300(小時)^{-1}$，在 300℃ 下進行胺化反應。收集並分析產物，γ-丁內酯轉化率為 96.0% ，2-吡咯啶酮選擇率為 90.0 % 。

比較例 3

使用與實施例 1 相同之反應器及觸媒，但反應物僅為γ-丁內酯及氨氣以重量比 1：2 混合進料，並使混合進料後氣體空間流速維持 $2700(小時)^{-1}$，在 300℃ 下進行胺化反

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210×297 公釐)

五、發明說明（ 9 ）

應。收集並分析產物，γ-丁內酯轉化率為 20.0% ，2-吡咯啶酮選擇率為 65.0% 。

比較例 4

反應器、反應物進料比例、及反應溫度皆與實施例 12 相同，但填充絲光沸石 40ml 作為觸媒，且使混合進料後總氣體空間流速維持 2700(小時)$^{-1}$。收集並分析產物，γ-丁內酯轉化率為 80.0% ，2-吡咯啶酮選擇率為 40.0% 。

實施例 13

使用與實施例 1 相同之反應器及觸媒，但反應物為γ-丁內酯、二甲胺、及水以重量比 10：7：11 混合進料，流量控制裝置採連續式進料，並使混合進料後氣體空間流速維持 1000(小時)$^{-1}$，在 280℃ 下進行胺化反應。收集並分析產物，產物具有 10% 甲醇，γ-丁內酯轉化率為 98.0% ，N-甲基-2-吡咯啶酮選擇率為 88.0% 。

實施例 14

除了反應物為γ-丁內酯、三甲胺、及水以重量比 10：9.3：11 以外，其餘製備條件(包括反應器、觸媒、進料流速、反應溫度)皆與實施例 13 相同。收集並分析產物，產物具有 8% 甲醇，γ-丁內酯轉化率為 95.0% ，N-甲基-2-吡咯啶酮選擇率為 79.0% 。

比較例 5

除了填充 Y-型沸石 40ml 作為觸媒以外，其餘製備條件(包括反應器、反應物進料比例、進料流速、反應溫度)皆與實施例 13 相同。收集並分析產物，產物具有 6.6% 甲

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 10）

醇，γ-丁內酯轉化率為 95.0% ，N-甲基-2-吡咯啶酮選擇率為 51.0% 。

實施例 15

除了反應物為γ-丁內酯、乙胺、及水以重量比 10:7:13.6 以外，其餘製備條件(包括反應器、觸媒、進料流速、反應溫度)皆與實施例 13 相同。收集並分析產物，γ-丁內酯轉化率為 98.0% ，N-乙基-2-吡咯啶酮選擇率為 79.0% 。

實施例 16

除了反應物為γ-丁內酯、三乙胺、及水以重量比 10：16.4：14.6 以外，其餘製備條件(包括反應器、觸媒、進料流速、反應溫度)皆與實施例 13 相同。收集並分析產物，產物具有 13% 乙醇，γ-丁內酯轉化率為 95.0% ，N-乙基-2-吡咯啶酮選擇率為 68.0% 。

實施例 17

除了反應物為γ-丁內酯、乙醇胺、及水以重量比 7：5：6 以外，其餘製備條件(包括反應器、觸媒、進料流速、反應溫度)皆與實施例 13 相同。收集並分析產物，γ-丁內酯轉化率為 92.0% ，N-(β-乙基)-2-吡咯啶酮選擇率為 69.0% 。

經由上述實施例及比較例可發現，若水在反應物中比例過低或甚致不存在(比較例 1 及 3)，則會造成不良之反應轉化率及選擇率，證明水為本發明之必要反應物。若使用習知之絲光沸石或 Y-型沸石作為觸媒(比較例 2、4 及 5)，則無法提高內醯胺之選擇率，證明本發明之晶態鋁矽酸鹽

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS)A4 規格 (210×297 公釐)

五、發明說明（ 11）

沸石可促使單位時間產率提高。

此外，與習知技藝相比較，使用非觸媒之胺化液相反應，形成內醯胺之條件係隨著所用胺的種類而改變，但皆必須在高壓下才得以進行反應，使用本發明之晶態鋁矽酸鹽沸石觸媒法則可在較低壓力下，迅速獲得所需之內醯胺。

在不違背下述申請專利範圍所界定之精神及範疇下，本發明可加以改質及變化。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4 規格（210 × 297 公釐）

申請日期	89.4.14
案號	89106957
類別	C07D 201/02

（以上各欄由本局填註）

公告本 A4 C4

修正頁

年 月 日 95. 3. 31

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中文	內醯胺之製法
	英文	METHOD FOR PREPARING LACTAMS
二、發明創作人	姓名	1.陳顯彰 2.林福伸 3.許良安 4.蔡振琳 5.林洲民
	國籍	中華民國
	住、居所	1.台北市松江路 301 號 7 樓 2.3.4.5.地址同 高雄縣大社工業區興工路 1-3 號
三、申請人	姓名（名稱）	大連化學工業股份有限公司
	國籍	中華民國
	住、居所（事務所）	台北市松江路 301 號 7 樓
	代表人姓名	林書鴻

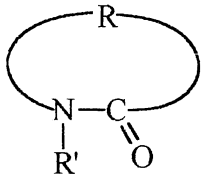
裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

修正頁
年 月 日
95. 3. 31
A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：內醯胺之製法）

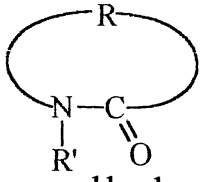
本發明係關於一種製備如下式所示內醯胺之方法，包括在(a)內酯、(b)胺與/或氨、及(c)水存在下，利用晶態鋁矽酸鹽沸石作為觸媒，在氣相條件下進行胺化反應；



[式中，R表示C_{2-10}伸烷基，該伸烷基又可經C_{1-6}烷基或苯基取代；R'表示氫原子、C_{1-6}烷基、C_{1-6}羥烷基、苯基]。

英文發明摘要（發明之名稱：METHOD FOR PREPARING LACTAMS）

A method for preparing lactams of following formula:



[wherein R represents C_{2-10} alkylene optionally substituted with C_{1-6} alkyl or phenyl; R' represents C_{1-6} alkyl, C_{1-6} hydroxyalkyl or phenyl], comprises subjecting a mixture of (a)lactone, (b)amine and/or ammonia, and (c)water in gaseous phase to amination reaction in the presence of crystalline aluminosilicate zeolite as catalyst.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

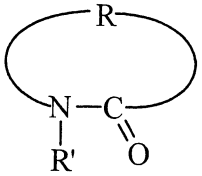
裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

公告本 第 89106957 號專利申請案

申請專利範圍修正本 修正 (95 年 3 月 31 日)

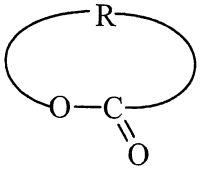
1. 一種製備如下式(Ⅰ)所示內醯胺之方法，包括在(a)內酯、(b)胺與/或氨、及(c)水存在下，利用晶態鋁矽酸鹽沸石作為觸媒，在氣相進行胺化反應：



(I)

[式中，R 表示 C_{2-10} 伸烷基，該伸烷基又可經 C_{1-6} 烷基或苯基取代；R'表示氫原子、C_{1-6} 烷基、C_{1-6} 羥烷基、苯基]；

其中該內酯係以下式(Ⅱ)表示：



(II)

[式中，R 定義同前述]；

該胺為可經 1 至 3 個選自下列取代基所取代之一級、二級、三級非環狀胺：C_{1-6} 烷基、C_{1-6} 羥烷基、苯基；

其中該內酯及胺與/或氨之進料莫耳比為 1：0.5 至 1：30，

其中該內酯及水之進料莫耳比為 1：0.5 至 1：20，

其中該胺化反應溫度為 180 至 400℃之間，

經濟部中央標準局員工福利委員會印製

其中該胺化反應壓力為0至10atm之間，以及

其中該胺化反應之進料氣體空間流速為20至100000(小時)$^{-1}$之間。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該內酯為β-丙內酯、γ-丁內酯、δ-丁內酯、γ-戊內酯、γ-己內酯、ε-己內酯、δ-辛內酯、δ-壬內酯、δ-癸內酯、γ-癸內酯。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該胺為單-、二-、或三-C_{1-6}烷基胺、單-、二-、或三-C_{1-6}烷醇胺。

4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該胺為單-、二-或三-甲胺、單-、二-或三-乙胺、單-、二-或三-乙醇胺。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該晶態鋁矽酸鹽沸石中氧化矽及氧化鋁之莫耳比為(30至500)：1。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該晶態鋁矽酸鹽沸石之限制指數(Constraint Index)為1至12。

7. 如申請專利範圍第1至6項任一項之方法，其中該晶態鋁矽酸鹽沸石係選自ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-34、ZSM-35、ZSM-48。

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該晶態鋁矽酸鹽沸石為ZSM-5。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該胺化反應係在固定床反應器或流體床反應器中進行。

經濟部中央標準局員工福利委員會印製