



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95105764

※ 申請日期：

95.2.21

※IPC 分類：C07D 201/08, 201/16

一、發明名稱：(中文/英文)

製造內醯胺之方法

PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF LACTAMS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

法商隆迪亞化學公司

RHODIA CHIMIE

代表人：(中文/英文)

丹尼爾 戴洛斯

DELOS, DANIEL

住居所或營業所地址：(中文/英文)

法國歐伯維李爾市黑寇格街40號

40 RUE DE LA HAIE COQ, 93300 AUBERVILLIERS, FRANCE

國 籍：(中文/英文)

法國 FRANCE

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

飛利浦 黎康德

LECONTE, PHILIPPE

國 籍：(中文/英文)

法國 FRANCE

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 法國；2005年02月22日；0501761
- 2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製造內醯胺之方法。

更詳言之，本發明係關於一種自氰基戊酸烷基酯化合物製造內醯胺之方法，該等氰基戊酸烷基酯化合物係藉由使用特定言之不飽和單腈化合物且更特定言之戊烯腈(例如2-、3-或4-戊烯腈，其可呈分離形式或成為混合物，且於下文中分別稱混合物為PN及稱為2PN、3PN及4PN)作為原料而製得。

ϵ -己內醯胺係較佳用於製造各種聚醯胺之化合物，聚醯胺中最重要者係聚醯胺6(PA6)或聚己內醯胺。

【先前技術】

至今已提供若干種合成 ϵ -己內醯胺之方法，其中有一些已在工業上應用了多年。使用最廣泛之方法係使用苯為原料來製造作為中間化合物的環己酮肟，藉由貝克曼(Beckmann)重排反應來製造 ϵ -己內醯胺。

一種以丁二烯為原料、以己二腈為中間化合物來製造 ϵ -己內醯胺之方法亦已提出多年。

在本方法中，對藉由丁二烯之雙氫氰化反應而獲得之己二腈實施部分氫化以產生胺基己腈並伴隨產生六亞甲基二胺。

胺基己腈經分離之後於存在或不存在溶劑時在氣相或液相中藉由水解及環化作用產生己內醯胺。此方法需對丁二烯實施雙氫氰化作用並同時產生六亞甲基二胺，考慮到本

方法之經濟價值，必須回收此六亞甲基二胺。

亦可自丁二烯進行烷氧羰基化反應以獲得戊烯酸烷基酯，並隨後實施加氫甲醯化反應，接著藉由還原胺化反應產生胺基己酸烷基酯。胺基己酸烷基酯隨後進行環化反應產生己內醯胺。

有人亦提供了一種使用丁二烯為原料並以藉由丁二烯的一個雙鍵之簡單氫氰化反應獲得之戊烯腈(PN)為中間化合物來合成己內醯胺之方法。在此方法中，PN於氫及一氧化碳存在下藉由加氫甲醯化反應轉化為甲醯基戊腈。

在第二階段，此甲醯基戊腈隨後藉由氧化作用及與一種醇之反應轉化為氰基戊酸烷基酯。

藉由例如蒸餾法分離之後，氰基戊酸烷基酯經氫化產生胺基己酸烷基酯。己內醯胺係於最終階段藉由胺基己酸烷基酯之環化反應而製得。

此一方法具體揭示於美國專利第6 365 770號中，其包括若干連續階段且在各階段之間需要分離所形成的中間化合物。

此等各種分離階段會導致此方法總產率之損失，從而嚴重影響此方法之經濟性。

此連續反應及階段之順序闡述於眾多專利及論文中，例如，專利WO 01/96294。

【發明內容】

本發明目的之一係藉由提供一種能提高總產率並降低本方法工業化作業所需資金成本之方法來克服以上此等缺

點。

為此，本發明提供了一種以氰基戊酸烷基酯為原料合成己內醯胺之方法，其特徵為其包括於氫化反應及環化反應觸媒存在下使氣態氰基戊酸烷基酯與氫接觸，回收包括所形成己內醯胺之氣流，及在冷凝之後處理該流體以回收己內醯胺。

藉由本發明方法可直接自氰基戊酸烷基酯製備己內醯胺且無需分離及就地回收所形成胺基己酸烷基酯之階段。

因此，運作此方法所需之資金成本會明顯降低，同樣，在分離胺基己酸烷基酯之各階段中或由聚合反應造成的產物損失亦會大大降低。

根據本發明之一較佳實施例，本方法更具體而言適用於自氰基戊酸烷基酯諸如氰基戊酸甲酯合成 ϵ -己內醯胺。

根據本發明之另一特徵，反應器出口之氣流處理包括冷凝氣流及處理氣流以分離各組份及回收己內醯胺。例如，可用離子交換樹脂處理冷凝流體。經樹脂處理後獲得的包括己內醯胺之介質可於強鹼存在下實施蒸餾以分離醇及/或溶劑及回收己內醯胺。

此種用於處理環化介質以得到純己內醯胺之方法具體揭示於歐洲專利第922 027號中。

亦可使用任何已知能提取及純化存在於介質中的己內醯胺之方法，此未脫離本發明之範疇。

因此，舉例而言，該提取及/或純化可包括結晶、氫化或氧化階段。

在本發明方法中用作原料的氰基戊酸烷基酯可藉由例如戊烯腈之加氫甲醯化反應並隨後實施氧化反應及與一種醇反應而製得，如美國專利第6 365 770號、美國專利第5 986 126號及WO 00/56451以說明方式所揭示者。

氰基戊酸烷基酯亦可藉戊烯腈與一氧化碳及某種醇例如甲醇進行烷氧羰基化反應而獲得。該等方法揭示於專利WO 01/72697、WO 03/040159及WO 00/14055中。

其它製造方法闡述於例如Reppe公開發表於Lieb. Ann. Chem., 596 (1995), 127的論文中及專利BE 850113號和歐洲專利第576976號中。

通常，能合成氰基戊酸烷基酯之任何已知方法皆適用於本發明，諸如具體揭示於專利WO 97/44318中的使用己二腈酶促水解反應之方法。

【實施方式】

根據本發明，由氰基戊酸烷基酯至己內醯胺之轉化係於一單一反應器中進行，此反應器包括催化系統，此催化系統一方面展示氫化反應催化活性，另一方面展示環化反應催化活性。

根據本發明之一實施例，氫化及環化反應觸媒係單獨組份，其以固體顆粒或粉末混合物的形式或以催化床形式存在於反應器中，尤其當反應器係管狀或柱狀形式時。在後者實施例中，兩個催化床有利地以連續且毗鄰之方式放置於反應器中，氫化反應觸媒床沿構成反應流體之氣體或蒸汽的運動方向放置於環化反應觸媒床上游。反應器亦可包

括含有兩種觸媒混合物之單一催化床。

在本發明之另一實施例中，單一催化系統包括一載體上觸媒，此載體較佳地係一環化反應觸媒且催化氫化反應之金屬沈積或吸收於該載體上。

作為可以混合物形式或催化床形式使用的氫化反應觸媒之實例，可提及之觸媒包括作為活性金屬元素的鐵、鈦、銻、銓、鈮、鈷、鎳、鉻、錳及鉑或此等之混合物。此等金屬可以載體上觸媒形式或鬆散形式使用。此等觸媒具體揭示於美國專利第2003/0153749號及美國專利第6 365 770號中。

通常，所有催化載體皆適用於生產此等氫化反應觸媒。一種或多種金屬在此等載體表面沈積，尤其以氧化物形式沈積。載體上之金屬量並不重要，但通常佔載體上觸媒重量的0.1重量%至50重量%。

就環化反應而言，適宜觸媒係固體混雜觸媒，舉例而言，諸如彼等揭示於歐洲專利申請案第1 456 177號中者。

在本文所揭示之觸媒中，金屬氧化物(諸如氧化鋁或二氧化矽)、沸石或金屬磷酸鹽(例如磷酸鋁、磷酸鈦或磷酸鈳)皆特別適用於本發明。

作為本發明之較佳環化反應觸媒，可提及者係多孔氧化鋁，尤其係彼等揭示於歐洲專利第0 805 801號及第1 098 875號中者。

根據本發明之一實施例，此催化系統較佳係一包括氫化反應催化活性及環化反應催化活性之單一觸媒。顯示此等

活性之較佳本發明觸媒係藉由將一種或多種展示氫化反應催化活性且如上文所述之金屬元素沈積於對應於上述環化反應觸媒之固體化合物上而得到。因此，本發明之較佳觸媒係包括金屬氧化物諸如上述多孔氧化鋁且於其上沈積有至少一種催化活性金屬元素之觸媒。此等觸媒可藉由用於製造載體上觸媒之任何習知方法得到。

根據本發明，可於氫及/或水存在下進行氫化及環化反應。較有利地，反應介質中氫及/或水之濃度介於5重量%至40重量%之間。此等反應係在200°C與450°C間之溫度下且較佳在0.1至20巴之氫分壓下進行。

根據本發明之方法，內醯胺可在能夠藉由使氣體流經較佳呈固態的觸媒而於氣體間發生反應之任何反應器中製造。

因此，較佳反應器係可包括觸媒固定床或流化床之管狀或柱狀反應器。

較有利地，反應器出口之氣流能夠快速冷卻以防止藉由內醯胺之聚合形成低聚物。

隨後根據已知純化方法來純化並回收所回收之內醯胺。因此，在本發明之一實施例中，反應器出口之氣流快速冷凝並冷卻至150°C之溫度以下。此冷凝及冷卻階段係在幾秒至幾分鐘之時段內進行。隨後藉由蒸餾去除可能存在之氫。所得介質包括存於所形成醇(在氰基戊酸甲酯情況下係甲醇)溶液中或存於水性/甲醇介質中之己內醯胺，該介質隨後藉由樹脂處理、氫化反應、氧化反應、結晶及/或

蒸餾來純化。所回收己內醯胺顯示出與藉由各種已知合成方法得到之己內醯胺相當之純度。

本發明之其他優勢及細節可借助下文純粹以闡釋方式給出之實例而變得更加明瞭。

實例 1 至 5

測試係於由玻璃管構成之圓柱形反應器中進行，該反應器裝配有電加熱構件、一測溫探頭、一氣體進口和一氣體出口及一用於引入反應物之構件。

向垂直放置之玻璃管中自底部向上連續裝入 5 毫升石英珠、4 毫升觸媒 A、4 毫升觸媒 B 及 5 毫升石英珠。端視各實例而定，觸媒 A 係由水解觸媒構成且觸媒 B 係氫化反應觸媒，或觸媒 A 與觸媒 B 相同並組成一種通常由一金屬元素沈積在載體(較佳係氧化鋁)上構成之混合觸媒。在以 2.5 公升/小時之流速通過反應器頂端供給氫氣流之狀況下將反應器加熱至 300°C。一小時之後，以 2 毫升/小時之流速將氰基戊酸甲酯(反應物)之甲醇溶液供於氫氣流中。此溶液包括 60 重量%之氰基戊酸甲酯。

在反應器出口收集之蒸汽經冷凝後藉由使用丁基苯作為內標之氣體層析法加以分析。

自分析結果計算氰基戊酸甲酯之轉化程度(DC)及己內醯胺之產率(RY)。

所得結果匯總於下表中：

實例	觸媒		DC (%)	RY (%)	
	A	B			
1	Al ₂ O ₃ *	Ni/Al ₂ O ₃	98	37	(1)
2	Al ₂ O ₃ *	Rh/Al ₂ O ₃	100	45	(2)
3	Pt/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	93	33	(2)
4	Al ₂ O ₃ *	Pd/Al ₂ O ₃	100	37	(2)
5	Al ₂ O ₃ *	Rh/Al ₂ O ₃	86	57	(2), (3)

*Al₂O₃係 Axens所售的一種小孔容積為117毫升/100克且比表面積為139平方米/克的氧化鋁。

(1) Johnson Matthey所售之觸媒。

(2) Engelhard所售之觸媒，其包括0.5重量%之金屬元素。

(3) 氰基戊酸甲酯以純淨形式供給(無溶劑)。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種製造內醯胺之方法。

更詳言之，本發明係關於一種自氰基戊酸烷基酯化合物製造內醯胺之方法，該等氰基戊酸烷基酯化合物係藉由使用特定言之不飽和單腈化合物且更特定言之戊烯腈(例如2-、3-或4-戊烯腈，其可呈分離形式或成為混合物且於下文分別稱混合物為PN及稱為2PN、3PN及4PN)作為原料而製得。此方法包括對氰基戊酸烷基酯進行氫化及環化以產生 ϵ -己內醯胺且無需對胺基己酸烷基酯實施中間分離。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種自氰基戊酸烷基酯合成內醯胺之方法，其特徵在於包括於氫化反應及環化反應觸媒存在下使氣態氰基戊酸烷基酯與氫接觸，及在冷凝之後處理該包含所形成內醯胺之氣流，其中該環化反應觸媒係選自由氧化鋁、磷酸鋁、磷酸鈷及磷酸鈦組成之群，且其中該反應係於一介於 200°C 至 450°C 間之溫度下及在一介於0.1至20巴之氫氣壓力下進行。
2. 如請求項1之方法，其特徵在於將該等氫化反應及環化反應觸媒混合在一起。
3. 如請求項1或2之方法，其特徵在於該氫化反應觸媒及該環化反應觸媒在該反應器中分別放置以形成兩個連續的催化床。
4. 如請求項1或2之方法，其特徵在於該反應係於經混合氫化反應與環化反應觸媒存在下進行，此觸媒包括一種形成該環化反應觸媒之化合物以及沈積在該化合物上或浸漬於該化合物中的用於氫化反應之催化活性金屬元素。
5. 如請求項4之方法，其特徵在於該經混合觸媒包括一種由氧化鋁構成且形成環化反應觸媒之載體、及一或多種選自由鐵、鈉、銻、鉍、鈹、鈷、鎳、鉻、錳及鉑或此等金屬元素之混合物組成之群的金屬元素，其中此等金屬元素係沈積在該氧化鋁上或浸漬於其中。
6. 如請求項1或2之方法，其特徵在於該氰基戊酸烷基酯係氰基戊酸甲酯。

7. 如請求項1或2之方法，其特徵在於該對冷凝後反應器出口氣流之處理包括離子交換樹脂處理或於一強酸存在下蒸餾之階段及在一強鹼存在下蒸餾己內醯胺之階段。
8. 如請求項7之方法，其特徵在於在該離子交換樹脂處理或有酸存在時蒸餾之階段之前，若有氨存在，則自經冷凝氣流中提取之。