

正
年 月 日

附件四

申請日期	88.12.27
案 號	88 12298 6
類 別	C07D 201/16

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

450960

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	ε-己內醯胺之純化方法
	英 文	PROCESS FOR PURIFYING ε-CAPROLACTAM
二、發明 人	姓 名	1.深尾正美 2.高峯寬
	國 籍	日本國
三、申請人	住、居所	1.日本國滋賀縣栗太郡栗東町北中小路 398-3 2.日本國大阪府大阪市阿倍野區晴明通 16-6-202
	姓 名 (名稱)	住友化學工業股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市中央區北濱四丁目 5 番 33 號
	代 表 人 姓 名	香西昭夫

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

450960

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權

1998 年 12 月 28 日 特願平 10-371842 (主張優先權)

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(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

五、發明說明(1)

[發明領域]

本發明係關於 ϵ -己內醯胺之純化及製造方法。特別是本發明係關於包括下列步驟之 ϵ -己內醯胺純化及製造方法，該步驟包括使 ϵ -己內醯胺自含有由任一類反應(如環己酮肟之貝克曼重排)製得之粗 ϵ -己內醯胺之溶液結晶，且使結晶之 ϵ -己內醯胺在氫化作用觸媒存在下與氫接觸。

[發明背景]

ϵ -己內醯胺係作為聚醯胺(如尼龍-6)製備時之中間物之重要化合物，且已知有許多方法可製造 ϵ -己內醯胺。例如，可使環己酮肟在酸性介質，如發煙硫酸之存在下，進行貝克曼重排而工業製造 ϵ -己內醯胺。然而，此方法之缺點為會產生大量低附加價值之硫酸銨副產物。

可改善上述製程之方法已知如使用固體觸媒之氣相貝克曼重排，以製造 ϵ -己內醯胺。已提出用在氣相貝克曼重排中之固體觸媒包含硼酸觸媒、氧化矽-氧化鋁觸媒、固體磷酸觸媒、錯合金屬氧化物、沸石觸媒等。再者，JP-A-62-123167 及 JP-A-63-54358 號中揭示使用高氧化矽-金屬矽酸鹽觸媒製造 ϵ -己內醯胺。

不以貝克曼重排為基礎之製造 ϵ -己內醯胺之方法亦為已知。例如，JP-A-2-215767 中揭示之方法包括使 6-胺基己酸甲酯環化，得到 ϵ -己內醯胺之步驟。美國專利第 5495016 號中揭示之方法包括使 6-胺基己腈與水反應，得到 ϵ -己內醯胺之步驟。及 JP-A-9-3041 中揭示之方法包括

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

使 6-羥基己酸甲酯在氫及蒸氣存在下，與氮反應得到 ϵ -己內醯胺之步驟。

然而，以此等方法製成之 ϵ -己內醯胺含有各種的雜質。如習知者， ϵ -己內醯胺係用作製備聚醯胺之主要材料，且用於製備隨後用於製造合成纖維或薄膜之聚醯胺之 ϵ -己內醯胺需具有高純度。因此，以上述方法製備之粗 ϵ -己內醯胺需先以各種純化方法純化，接著再使用高純度之 ϵ -己內醯胺製備供如合成纖維或薄膜等產物製造用之聚醯胺。

至於純化方法，已知有下列多種方法：

以精餾法蒸餾在硫酸介質中使環己酮肟重排所製得之粗 ϵ -己內醯胺(應用有機化學(APPLIED ORGANIC CHEMISTRY)，第 244 頁(1989 年由東京化學同仁出版))；

將粗 ϵ -己內醯胺溶解於有機溶劑(如甲苯或二甲基甲醯胺)中，且使 ϵ -己內醯胺結晶(JP-A-53-37687, JP-A-49-54389, JP-A-46-5231, 等)；

將粗 ϵ -己內醯胺與氫及水混合，分離該混合物，且以水萃取 ϵ -己內醯胺(JP-B-36-14119, JP-A-5-294925, 等)；

使粗 ϵ -己內醯胺進行離子交換；

在氫化觸媒存在下，使粗 ϵ -己內醯胺於 100°C 至 200°C 之溫度下與氫接觸(JP-A-7-109255)。

然而，對於如蒸餾、結晶、萃取或離子交換等純化方法，並無法充分的移除化學性質與 ϵ -己內醯胺之化學性質相似之雜質，或沸點接近 ϵ -己內醯胺沸點之副產物。特別

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

是，無法移除化學構造與 ϵ -己內醯胺之化學構造相似，且分子中具有一個碳-碳雙鍵之化合物，如 1,3,4,5-四氫吡庚因-2-酮，1,5,6,7-四氫吡庚因-2-酮等(此後通稱之為“己烯內醯胺(caprenolactams)”)，且因此會損及 ϵ -己內醯胺之品質。

依據本發明者之研究觀察，發現己烯內醯胺會嚴重損及 ϵ -己內醯胺之品質。實際上，發現當使用含約 30ppm 或更多己烯內醯胺之 ϵ -己內醯胺當作製造聚醯胺用之主要材料時，可能會產生各種的問題。因此，由工業上之觀點，為了得到高品質之 ϵ -己內醯胺，必須自 ϵ -己內醯胺充分移除己烯內醯胺。

本發明者亦發現氫化法為非常有利之方法，因為己烯內醯胺可被氫化且轉化成 ϵ -己內醯胺，且可同時純化粗 ϵ -己內醯胺，且可更有效的利用己烯內醯胺。然而，在氫化法中，不僅己烯內醯胺，而且除了己烯內醯胺以外之副產物均會在氫化反應中沈澱出來。因而，會使氫化觸媒負擔更多之負荷。因此會使反應效率降低，且縮短觸媒壽命。因此，無法以氫化法長期經濟性的處理粗 ϵ -己內醯胺。

如上述之說明，當考量製程操作之簡易性及成本時，傳統之純化方法(如蒸餾、結晶、萃取、離子交換、氫化等)經常無法滿意的製得具有工業上所需純度之 ϵ -己內醯胺。

[發明概要及目的]

本發明者針對提供以有效且經濟之方式，自粗 ϵ -己內

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

醯胺移除副產物，製造具有工業上所需高純度 ϵ -己內醯胺之方法等目的而積極的研究。結果，發現可藉由純化方法之特殊結合，製得此種 ϵ -己內醯胺。本發明係基於上述之發現而完成。

據此，本發明提供一種 ϵ -己內醯胺之純化方法，包括下列步驟：

自含有粗 ϵ -己內醯胺之烴溶液中結晶 ϵ -己內醯胺，
及

使結晶之 ϵ -己內醯胺在氫化觸媒存在下與氫接觸。

另外，本發明提供一種製造 ϵ -己內醯胺之方法，包括下列步驟：

自含有粗 ϵ -己內醯胺之烴溶液中結晶 ϵ -己內醯胺，
及

使結晶之 ϵ -己內醯胺在氫化觸媒存在下與氫接觸。

[發明之詳細敘述]

本發明中，高品質之 ϵ -己內醯胺可藉由使 ϵ -己內醯胺自含有粗 ϵ -己內醯胺之烴溶液中結晶，接著使結晶之 ϵ -己內醯胺在氫化觸媒存在下與氫接觸製得。

本發明中對製備粗 ϵ -己內醯胺之方法並沒有限制。當藉由氣相貝克曼重排，在沸石型觸媒(如金屬矽酸鹽)之存在下，或在 silicalite 存在下製得粗 ϵ -己內醯胺時，本發明方法之優點尤其明顯。此係由於粗 ϵ -己內醯胺中之雜質，如環己酮肟、己烯內醯胺、1,2,3,4,6,7,8,9-八氫吩嗪(後文稱為“OHP”)及 3-N-甲基-4,5,6,7-四氫苯并咪唑(後文稱

五、發明說明(5)

為“MTHI”)可以以本發明之方法充分的移除。亦即，當結合本發明之方法與使用沸石型觸媒之氣相貝克曼重排製造 ϵ -己內醯胺時，可在低成本下，以高效率製得高品質之 ϵ -己內醯胺。

當使用含有藉由使用沸石型觸媒之氣相貝克曼重排製得之 ϵ -己內醯胺之反應混合物當作粗 ϵ -己內醯胺源，進行本發明之方法時，該粗 ϵ -己內醯胺除上述之雜質外，有時可含有溶劑，如醇類。因此，若需要，較好在結晶前預先蒸餾反應混合物。

本發明方法中之結晶作用較好使用具有低極性之烴溶劑進行。當使用具有高極性之水或有機溶劑時， ϵ -己內醯胺會溶解在此種溶劑中，且因此會使 ϵ -己內醯胺之產率降低。在該情況下，不易回收溶解在溶劑中之 ϵ -己內醯胺。

結晶步驟中所用溶劑之實例包含具有6至12個碳原子之直鏈脂肪族烴、具有6至12個碳原子之側鏈脂肪族烴、具有6至12個碳原子之脂環族烴、等。此溶劑之特定實例包含直鏈脂肪族烴，如己烷、庚烷、辛烷、壬烷、及癸烷；側鏈脂肪族烴如甲基己烷、異辛烷及新己烷；及脂環族烴如甲基環庚烷、環己烷及甲基環己烷。此等之中，較佳者為環己烷、庚烷及異辛烷。此等溶劑可單獨使用，或以其中之兩種或多種之預混合物使用。芳香族烴如苯、甲苯及二甲苯可少量結合上述溶劑使用，只要不干擾雜質之移除即可。

結晶使用之溶劑量以一重量份之 ϵ -己內醯胺為準，自

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

約 0.5 至約 5 重量份，且較好自約 1 至約 4 重量份。即使當溶劑之量超過上述上限，結晶作用並不會隨著溶劑量之增加等比例的改善，且溶劑回收之成本增加。當溶劑之量太小時，無法充分的移除雜質。

使 ϵ -己內醯胺結晶之方法之實例包含包括使熔融態之粗 ϵ -己內醯胺與上述溶劑混合，接著使混合物冷卻同時攪拌等步驟之方法，包括使熔融態之粗 ϵ -己內醯胺與冷卻之溶劑混合步驟之方法，等等。針對此種結晶作用，幾乎所有粗 ϵ -己內醯胺中所含之雜質(除己烯內醯胺以外)均會被排除到溶劑中。結晶後，以適當之方法如過濾、沉降、等，使所得之晶體與溶劑分離。且所得之晶體可視情況以上述溶劑洗滌。

結晶溫度可自約 10°C 至低於 ϵ -己內醯胺之熔點，較好自約 30°C 至約 60°C ，且最好自約 40°C 至約 60°C 。

本發明方法中，先由結晶得到 ϵ -己內醯胺，接著使結晶之 ϵ -己內醯胺氫化。較好，雜質(如環己酮肟、MTHI、及 OHP)之含量在結晶後會降至特定之量或更低。此雜質之含量可以以結晶後所得粗 ϵ -己內醯胺之游離鹼性表示，因為環己酮肟、MTHI、及 OHP 均為鹼性化合物。較好以結晶作用純化粗 ϵ -己內醯胺，因而可使其鹼性度降低至約 1 毫當量/公斤或更低，更好降至約 0.25 毫當量/公斤或更低。雜質之含量亦可以以粗 ϵ -己內醯胺之 pH 值表示。例如，當 ϵ -己內醯胺之結晶進行至藉由將 0.25 克結晶之 ϵ -己內醯胺溶解在 1 毫升之水中所得溶液(其中其本

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

身中之水經製備至 pH 值為 5.7) 之 pH 值為 6.5 或更低之程度時，結晶 ϵ -己內醯胺中留下之雜質可在後續氫化步驟中立即且有效的移除，得到高品質之 ϵ -己內醯胺。

結晶後之 ϵ -己內醯胺可能含有小量結晶步驟中使用之溶劑。留下之溶劑量以 ϵ -己內醯胺為準較好為 10 重量 % 或更低。

為了以結晶移除雜質達到上述程度，需適當的選擇所用溶劑之種類及量，以及結晶條件如溫度。此條件可以以預先之實驗等設定。結晶作用經常進行一次或多次，但當所用之粗 ϵ -己內醯胺含有大量之雜質時，通常建議重複結晶作用兩次或多次。

結晶後， ϵ -己內醯胺進行後續之氫化。欲氫化之 ϵ -己內醯胺之游離鹼性度較好為 1 毫當量/公斤或更低，更好為 0.25 毫當量/公斤，或 pH 值為 6.5 或更低(如上述般測量)。藉由使此結晶之 ϵ -己內醯胺進行氫化，可使 ϵ -己內醯胺中之雜質含量降低至低於 10ppm 之環己酮肟、少於 10ppm 之 OHP、少於 25ppm 之 MTHI，及少於 30ppm 之己烯內醯胺。

氫化可以以一般方法進行。例如，可使用支撐在載體(例如，活性碳、氧化鋁、氧化矽、氧化鈦等)上之 VIII 族過渡金屬(例如、鈮、鉑、銨、鈳、等)當作觸媒。此等之中，由觸媒之活性及其壽命長短之觀點，在載體表面上僅載有鈮，或鈮及其他金屬如鉑或銨之蛋殼型支撐之觸媒較好。當使用經支撐之觸媒時，以經支撐觸媒之重量為準，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

欲支撐之金屬觸媒量較好自約 0.1 重量%至約 20 重量%，更好自約 0.5 重量%至約 5 重量%(以金屬之重量為準)。在蛋殼型觸媒之情況下，共支撐金屬(如鉑或銨)之量以支撐觸媒之重量為準，較好自約 0 至約 2 重量%。

在氫化步驟中，可視情況使用水或有機溶劑。由結晶步驟製得之 ϵ -己內醯胺之晶體可含有小量殘留之結晶步驟中所用之溶劑。殘留溶劑可視情況在氫化之前移除。當在氫化步驟中使用溶劑時，應將其分離以收集 ϵ -己內醯胺。

氫化步驟中，熔融態之 ϵ -己內醯胺可伴隨氫供應至觸媒層，且使 ϵ -己內醯胺於其中氫化。

反應模式可為批式製程、連續式製程或固定床式製程。當為固定床式製程時，供給之模式可為向上流動或向下流動，或為逆向流動。在工業製造中，由操作性及成本之觀點來看以固定床式製程較好。

未使用溶劑之氫化步驟中之反應溫度至少為 ϵ -己內醯胺之熔點，較好自約 70°C 至約 150°C，因 ϵ -己內醯胺須融化之故。當使用溶劑時，反應溫度可至少為使 ϵ -己內醯胺溶解在溶劑中之溫度。

當 ϵ -己內醯胺連續氫化時，觸媒之催化活性隨著時間而逐漸降低。因此，當催化活性降低時，較好增加反應溫度，使催化活性維持在相當之水準，因而可使製成之 ϵ -己內醯胺之品質穩定。依此目的，較好反應起始步驟中之反應溫度相對較低，例如，自約 70°C 至約 80°C，接著使反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

應連續進行，同時使反應溫度逐漸增加。

氫化步驟中之反應壓力並未限制，但經常自約 0.5 至約 100 公斤/平方公分(約 0.05 至約 10MPa)、且較好自約 2 至約 10 公斤/平方公分(約 0.2 至約 1MPa)。

可溶在 ϵ -己內醯胺熔融物中之氫量並不足以使 ϵ -己內醯胺氫化。供氫化用氫氣量較好為與 ϵ -己內醯胺中所含己烯內醯胺等莫爾之量。通常，每 1 莫爾 ϵ -己內醯胺之氫氣量可至少為約 0.001 莫爾，較好約 0.01 至約 0.25 莫爾。未反應之氫氣可再循環。

當反應模式為固定床式製程時，所用 ϵ -己內醯胺之空間速度 WHSV 通常自約 0.5 至約 100h⁻¹，較好自約 0.5 至 30h⁻¹，更好自約 1 至約 10h⁻¹。

且 ϵ -己內醯胺與觸媒之接觸時間長短較好在 0.033 至 2 小時之範圍間。需注意空間速度 WHSV 可以以下列程式定義： $WHSV(h^{-1})=[\text{飼入觸媒中之 } \epsilon\text{-己內醯胺重量(公斤/小時)}]/[\text{觸媒之重量(公斤)}]$ 。觸媒之壽命可依主要材料、反應條件等而定。在本發明之方法中，觸媒之壽命可延長至一年或更久。

氫化後，若需要可將 ϵ -己內醯胺蒸餾。蒸餾可移除殘留之結晶步驟中所用之溶劑，等。

依據本發明之方法，可得到含低於 10ppm 環己酮肟，低於 10ppm OHP，低於 25ppm MTHI，及低於 30ppm(較好低於 25ppm)己烯內醯胺之 ϵ -己內醯胺。

當使用過錳酸鉀值(PM 值)當作指示 ϵ -己內醯胺中殘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

留之雜質量之指標時，通常以本發明之方法製得之 ϵ -己內醯胺經評估之PM值低於約10，但依據本發明之方法可能可製得PM值低於約7之高品質 ϵ -己內醯胺。

依據本發明之方法，組合簡易步驟(如結晶及氫化)可在低成本下，自粗 ϵ -己內醯胺有效的移除副產物，且提供可用作供聚醯胺工業製造用之主材料之高品質 ϵ -己內醯胺，亦即，含低於10ppm環己酮肟，低於10ppm OHP，低於25ppm MTHI，及低於30ppm(較好低於25ppm)己烯內醯胺之 ϵ -己內醯胺。

本發明之方法可達到比重複蒸餾或結晶之傳統方法產率更高之產物。另外，本發明之方法可使氫化步驟中觸媒之負荷較低，因而延長觸媒壽命。

[實施例]

本發明以下列實施例加以說明，但並不以任何方式限制本發明之範圍。

實施例中使用下列測量以評估所得 ϵ -己內醯胺之品質。

ϵ -己內醯胺之純度及其中雜質之含量

ϵ -己內醯胺之純度及 ϵ -己內醯胺中雜質之含量係以氣體層析儀測量。雜質之偵測極限為3ppm。

UV射線穿透比

將 ϵ -己內醯胺(1.13克)溶於水中，製成10毫升之溶液，接著使用水當作參考溶液，測量波長為290nm或315nm之UV穿過溶液之透射比。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

過錳酸鉀值(PM 值)

將 ϵ -己內醯胺(1 克)溶於蒸餾水中，製成 10 毫升之溶液。將 2 毫升 0.01N 過錳酸鉀水溶液添加於該溶液中，且使所得之溶液充分攪拌。過錳酸鉀溶液添加 250 秒後，於溶液溫度 25℃ 下，測量溶液之 420nm 波長光線之吸收度。

另外，製備由蒸餾水及過錳酸鉀水溶液組成之溶液，當作參考溶液，且測量其對波長 420nm 光線之吸收度。

ϵ -己內醯胺溶液之吸收度減去過錳酸鉀溶液之吸收度，所得之值乘以 100，得到 ϵ -己內醯胺之過錳酸鉀(PM)值。

游離鹼性度(FB)

藉由添 0.01N 硫酸或 0.01N 氫氧化鈉，調整蒸餾水之 pH 值至 5.7。將 ϵ -己內醯胺(約 10 克)添加至該蒸餾水(10 毫升)中，且攪拌所得之溶液。接著，測量所得溶液之 pH 值。若其 pH 值大於 5.7，則於溶液中添加 0.01N 硫酸，直到 pH 達到 5.7 為止。

游離鹼性度(毫當量/公斤)係以下列程式為準，由 0.01N 硫酸之消耗量(v：毫升)、硫酸因子(f)、及所用 ϵ -己內醯胺之重量(w：克)計算。

$$FB(\text{毫當量/公斤}) = (0.01 \times v(\text{毫升}) \times f \times 1000) / w(\text{克})$$

pH 值

藉由添加稀硫酸或稀氫氧化鈉水溶液，調整蒸餾水之 pH 值至 5.7。將 ϵ -己內醯胺(0.25 克)添加至該蒸餾水(1 毫升)中，且攪拌所得之溶液。接著，測量所得溶液之 pH 值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

揮發鹼性度(VB)

將 ϵ -己內醯胺(約 5 克)及 20% 氫氧化鈉水溶液(8 毫升)倒入蒸餾瓶中，接著以蒸氣蒸餾。將其流出物導入 0.01N 硫酸(5 毫升)中，當流出物之量達到 150 毫升時，停止蒸餾。

使用甲基紅及亞甲基藍之混合物當作指示劑，以 0.01N 氫氧化鈉水溶液滴定所得之溶液。

揮發鹼性度 VB(ppm)係以下列程式，由上面得到之滴定量 B(毫升)、未使用 ϵ -己內醯胺之空白試驗中之滴定量 A(毫升)、使用 0.01N 氫氧化鈉水溶液之因子(f')及所用 ϵ -己內醯胺之重量(w : 克)計算：

$$VB(\text{ppm}) = [0.17 \times (B - A) \times f' \times 1000] / w'(\text{g})$$

實施例 1

將環己酮肟、甲醇、及水之液態混合物(重量比為 1:1.8:0.052)伴隨氮氣，經過蒸器氣導入充填高氧化矽沸石觸媒之流體化層反應器中，且在反應溫度 380°C，及駐留時間 8 秒之條件下，進行貝克曼重排。反應氣體經冷卻及收集，得到含 ϵ -己內醯胺之反應混合物。

該反應混合物經蒸餾移除甲醇、低沸點雜質及高沸點雜質，得到純度 98.97% 之粗 ϵ -己內醯胺，且依據 GC 分析，該粗 ϵ -己內醯胺含 584ppm 環己酮肟、604ppm 之 MTHI 及 355ppm 之 OHP。

將蒸餾後所得之粗 ϵ -己內醯胺(31.28 公斤)，及環己烷及正-庚烷(重量比 1:3)之混合溶劑(46.92 公斤)倒入 200

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

公升之反應器中，且加熱至 70℃，使 ϵ -己內醯胺溶解於溶劑中，再於攪拌下冷卻至 60℃。接著，添加小量之 ϵ -己內醯胺晶體於溶液中當晶種。混合物攪拌 30 分鐘，在以 1 小時冷卻至 50℃，且再攪拌 30 分鐘，使 ϵ -己內醯胺沉澱。過濾回收沉澱之 ϵ -己內醯胺晶體，且在約 40℃ 下以上面所用類型之上述混合溶劑(31.28 公斤)洗滌，得到結晶之 ϵ -己內醯胺(29.65 公斤)。產率為 94.8%。如上述般分析所得之結晶 ϵ -己內醯胺。結果， ϵ -己內醯胺之純度為 99.98%，環己酮肟、MTHI 及 OHP 之含量全部均低於偵測之極限，己烯內醯胺之含量為 133ppm，且在 290nm 及 315nm UV 射線下之穿透比分別為 85.2% 及 88.3%。PM 值為 36，VB 值為 6.7ppm，且 pH 值為 6.0。

接著將氫化觸媒(粒狀 2% 鈀/活性碳觸媒)(0.9 克)充填於內徑 6 毫米之不銹鋼管中。觸媒層高度為 70 毫米。所得結晶 ϵ -己內醯胺在 80℃ 下加熱且融化，且在約 4.8 克/小時之速率下餉入管柱反應器中，同時使氫氣在氫氣壓力為 5 公斤/平方公分(0.5MPa)下，以 3 立方公分/分鐘之流速流動。餉入之 ϵ -己內醯胺總量約為 23 公斤。在該氫化期間，反應進行同時使觸媒溫度自 80℃ 上升至 95℃。所得 ϵ -己內醯胺之 PM 值在 0.3 至 2.5 之間。

當以上述之方法氫化約 6 公斤之粗 ϵ -己內醯胺時，將 1.5 公斤經氫化後所得之 ϵ -己內醯胺及 0.42 公斤之氫氧化鈉倒入裝置有 Claisen 管之 3 公升蒸餾裝置中，且在約 1mmHg 之減壓下蒸餾，得到 ϵ -己內醯胺(1.485 公斤)。其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

產率為 99%。所得 ϵ -己內醯胺如上述般分析。結果， ϵ -己內醯胺之純度為 99.997%，環己酮肟、MTHI 及 OHP 之含量全部低於偵測之極限，己烯內醯胺之含量為 6ppm，在 290nm 及 315nm UV 射線下之穿透比分別為 99.5% 及 99.8%，PM 值為 0.8，VB 值為 1.7ppm，FB 值為 0.02 毫當量/公斤，且 pH 值為 5.9。

當以上述之方法氫化約 22 公斤至約 23 公斤(合計)之粗 ϵ -己內醯胺時，將 500.2 克經氫化後所得之 ϵ -己內醯胺及 0.14 克之氫氧化鈉倒入裝置有 Claisen 管之 1 公升蒸餾裝置中，且在約 1mmHg 之減壓下蒸餾，得到 ϵ -己內醯胺(496.7 克)。其產率為 99.3%。所得 ϵ -己內醯胺如上述般分析。結果， ϵ -己內醯胺之純度為 99.998%，環己酮肟、MTHI、OHP 及己烯內醯胺之含量全部低於偵測之極限，在 290nm 及 315nm UV 射線下之穿透比分別為 99.0% 及 99.4%，PM 值為 1.5，FB 值為 0.025 毫當量/公斤，且 pH 值為 5.96。

實施例 2

將環己酮肟進行貝克曼重排，所得之粗 ϵ -己內醯胺以如實施例 1 中相同之方式蒸餾，得到純度為 99.20% 之粗 ϵ -己內醯胺，該粗 ϵ -己內醯胺以 GC 分析含有 1736ppm 之環己酮肟，330ppm 之 MTHI，及 248ppm 之 OHP。

將所得粗 ϵ -己內醯胺(50 克)溶解於環己烷及正庚烷(重量比為 1:3)之混合溶劑(75 克)中，接著使所得溶液於攪拌下冷卻，結晶出 ϵ -己內醯胺。結晶之 ϵ -己內醯胺以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

離心分離機收集，且以上面使用類型之環己烷及正-庚烷之混合溶劑(25克)洗滌收集之結晶 ϵ -己內醯胺，得到 ϵ -己內醯胺晶體(46.32克)。其產率為 92.63%。所得結晶 ϵ -己內醯胺如上述般分析。結果，環己酮肟、MTHI、OHP 之含量全部低於偵測之極限，且己烯內醯胺之含量為 91ppm，且 pH 值為 6.27。

接著將經洗滌之結晶 ϵ -己內醯胺(20克)及氫化觸媒(直徑為 0.6 毫米之 2%鈀/碳珠粒狀觸媒)(0.10克)倒入 100cc 之高壓釜中，且在 120℃ 下，於 5 公斤/平方公分 (0.5MPa) 之氫氣壓力下攪拌所得之溶液 1 小時。冷卻後，將所得之結晶 ϵ -己內醯胺溶解於甲醇中，且以過濾去除觸媒。接著，將溶液冷凝。所得 ϵ -己內醯胺溶液之 VB 為 4.8ppm，且 PM 值為 1.5。

所得之 ϵ -己內醯胺溶液再以裝置有 Claisen 管之蒸餾裝置，於減壓下蒸餾，得到 ϵ -己內醯胺。 ϵ -己內醯胺如上述般分析。結果，環己酮肟、MTHI 及 OHP 之含量全部低於偵測之極限，己烯內醯胺之含量為 12ppm，在 290nm 及 315nm UV 射線下之穿透比分別為 99.8% 及 98.6%，PM 值為 0.5，VB 為 2.7ppm，且 pH 值為 6.45。

實施例 3

將環己酮肟進行貝克曼重排，所得之粗 ϵ -己內醯胺以如實施例 1 中相同之方式蒸餾，得到純度為 99.08% 之粗 ϵ -己內醯胺，該粗 ϵ -己內醯胺以 GC 分析含有 188ppm 之環己酮肟，469ppm 之 MTHI，及 205ppm 之 OHP。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

將庚烷(82.5 克)添加於蒸餾之 ϵ -己內醯胺(55 克)中，且使所得之溶液維持在 70°C 。另外，以冰冷卻庚烷(82.5 克)。

接著， ϵ -己內醯胺與庚烷之混合物維持在 70°C ，同時將冰冷卻之庚烷於 10 分鐘內逐滴添加於維持在 58°C 之瓶中，沉澱出 ϵ -己內醯胺。30 分鐘後，沉澱之 ϵ -己內醯胺以離心分離機收集，且以庚烷(27.5 克)洗滌收集之結晶 ϵ -己內醯胺，得到 ϵ -己內醯胺晶體(34.76 克)。其產率為 63.2%。所得結晶 ϵ -己內醯胺如上述般分析。結果， ϵ -己內醯胺之純度為 99.98%，環己酮肟、MTHI 及 OHP 之含量全部低於偵測之極限，且己烯內醯胺之含量為 173ppm。

所得之結晶 ϵ -己內醯胺(28 克)在氮氣下融化，且在空間速度 WHSV 為 5.3 至 6.6h^{-1} 下，伴隨在流速為 3 立方公分/分鐘下流動之氮氣供給(在 5 公斤/平方公分(0.5MPa)之氮壓力下)至充填有氫化觸媒(2%Pd/活性碳觸媒之顆粒)(0.9 克)之觸媒層中。所得之流出物在減壓下蒸餾，得到 ϵ -己內醯胺(25.5 克)。所得之 ϵ -己內醯胺如上述般分析。結果， ϵ -己內醯胺之純度為 99.99%，環己酮肟、MTHI 及 OHP 之含量全部低於偵測之極限，且己烯內醯胺之含量為 14ppm，在 290nm 及 315nm UV 射線下之穿透比分別為 98.2%及 99.0%，PM 值為 4.4，FB 值為 0.065 毫當量/公斤，且 pH 值為 5.99。

實施例 4

將環己酮肟進行貝克曼重排，所得之粗 ϵ -己內醯胺以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

如實施例 1 中相同之方式蒸餾，得到純度為 98.32% 之粗 ϵ -己內醯胺，該粗 ϵ -己內醯胺以 GC 分析含有 1542ppm 之環己酮肟，775ppm 之 MTHI，及 423ppm 之 OHP。

所得之粗 ϵ -己內醯胺(66 克)於 65°C 下溶於甲苯及異辛烷(重量比為 9.7:90.3)之混合溶劑(101.3 克)中。另外，於滴加漏斗中製備相同種類之混合溶劑(41.25 克)，且以冰冷卻。

另外，將相同種類之另一混合溶劑(41.25 克)倒入維持在 52°C 之瓶中。將維持在 65°C 之 ϵ -己內醯胺及冰冷卻之混合溶劑之混合物於 10 分鐘內同時逐滴添加於該瓶中，沉澱出 ϵ -己內醯胺。30 分鐘後，沉澱之 ϵ -己內醯胺以維持在 52°C 之離心分離機收集，且以上面使用種類之甲苯與異辛烷之混合溶劑(27.5 克)洗滌收集之結晶 ϵ -己內醯胺。所得之 ϵ -己內醯胺晶體在減壓下乾燥，得到結晶 ϵ -己內醯胺(42.18 克)。所得結晶 ϵ -己內醯胺如上述般分析。結果， ϵ -己內醯胺之純度為 99.97%，環己酮肟之含量為 4.7ppm，MTHI 及 OHP 之含量全部低於偵測之極限，且己烯內醯胺之含量為 184 ppm，PM 值為 50.9，FB 值為 0.03 毫當量/公斤，且 pH 值為 5.95。

所得之結晶 ϵ -己內醯胺(35 克)在氮氣下，於 80°C 下融化，且在空間速度 WHSV 為 5h^{-1} 下，伴隨在流速為 3 立方公分/分鐘下流動之氮氣供給(在 5 公斤/平方公分(0.5MPa)之氮壓力下)至充填氮化觸媒(2%Pd/活性碳觸媒之顆粒)(0.9 克)之觸媒層中，得到 ϵ -己內醯胺。所得之 ϵ -己內醯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

胺如上述般分析。結果， ϵ -己內醯胺之純度為 99.997%，環己酮肟、MTHI 及 OHP 之含量全部低於偵測之極限，且己烯內醯胺之含量為 9ppm，在 290nm 及 315nm UV 射線下之穿透比分別為 97.6% 及 98.2%，PM 值為 1.3，FB 值為 0.02 毫當量/公斤，且 pH 值為 5.85。

實施例 5

將環己酮肟進行貝克曼重排，所得之粗 ϵ -己內醯胺以如實施例 1 中相同之方式蒸餾，得到純度為 99.48% 之粗 ϵ -己內醯胺，該粗 ϵ -己內醯胺以 GC 分析含有 125ppm 之環己酮肟，134ppm 之 MTHI，及 427ppm 之 OHP。

將 100 份所得粗 ϵ -己內醯胺溶解於 150 份環己烷及正庚烷(重量比為 1:3)之混合溶劑中，接著使所得之溶液冷卻至 53°C，結晶出 ϵ -己內醯胺。結晶之 ϵ -己內醯胺在 53°C 下以離心分離機收集，且以 50 份上面使用類型之環己烷及正-庚烷之混合溶劑洗滌收集之結晶 ϵ -己內醯胺，得到 ϵ -己內醯胺晶體。其回收率為 83.1%。所得結晶 ϵ -己內醯胺如上述般分析。結果， ϵ -己內醯胺之純度為 99.98%，環己酮肟之含量為 4ppm，MTHI、OHP 之含量全部低於偵測之極限，且己烯內醯胺之含量為 201ppm。

所得之結晶 ϵ -己內醯胺在氮氣下融化，且在空間速度 WHSV 為 5、25 或 50h⁻¹(分別在各批次中)下，伴隨在流速為 6 立方公分/分鐘下流動之氮氣，於 80°C 下供給(在 5 公斤/平方公分(0.5MPa)之氮壓力下)至內徑 6 毫米之不銹鋼管中充填之氮化觸媒(2% Pd/活性碳觸媒之顆粒，其已經在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(19)

氫化反應中使用三個月)(4.0克)之觸媒層中。所得之流出物(經氫化後之 ϵ -己內醯胺)在裝置有 Claisen 管之蒸餾裝置中，於約 1mmHg 之減壓下蒸餾，得到 ϵ -己內醯胺。所得之 ϵ -己內醯胺如上述般分析。所得之數據，亦即 ϵ -己內醯胺之純度，環己酮肟、MTHI、OHP 及己烯內醯胺之含量以及 PM 值均示於下表 1 中。

表 1

空間速度 (WHSV)	ϵ -己內醯 胺之純度	含 量				PM 值
		環己酮肟	MTHI	OHP	己烯內 醯胺	
5h ⁻¹	99.997 %	N.D.*	N.D.*	N.D.*	5ppm	0.6
25h ⁻¹	99.997 %	N.D.*	N.D.*	N.D.*	17ppm	4.1
50h ⁻¹	99.994 %	N.D.*	N.D.*	N.D.*	42ppm	12.8

*：低於偵測之極限

比較例 1

將環己酮肟進行貝克曼重排，所得之粗 ϵ -己內醯胺以如實施例 1 中相同之方式蒸餾，得到純度為 98.993%之粗 ϵ -己內醯胺，該粗 ϵ -己內醯胺以 GC 分析含有 1100ppm 之環己酮肟，433ppm 之 MTHI，及 208ppm 之 OHP。

將所得粗 ϵ -己內醯胺(55.05 克)在 60℃ 下溶解於環己烷及正庚烷(重量比為 1：3)之混合溶劑(82.5 克)中，且倒入維持在約 60℃ 之滴加漏斗中。另外，將環己烷及正庚烷(重量比為 1：3)之混合溶劑(41.25 克)倒入另一維持在約 5℃ 之滴加漏斗中。

另外，將環己烷及正庚烷(重量比為 1：3)之混合溶劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)

(41.25 克)倒入瓶中。且將滴加漏斗中維持在約 60°C 之混合物，以及滴加漏斗中維持在約 5°C 之混合溶劑，於 10 分鐘內同時滴加於在 50°C、350rpm 攪拌下之該瓶中。2 分鐘後，於該混合物中添加小量之 ϵ -己內醯胺晶體當作品種。混合物攪拌 30 分鐘，且以維持在 50°C 之離心分離機收集沉澱之 ϵ -己內醯胺晶體。收集之 ϵ -己內醯胺以上述類型之混合溶劑(27.5 克)洗滌。且在減壓下乾燥，得到結晶 ϵ -己內醯胺(42.95 克)。所得結晶 ϵ -己內醯胺如上述般分析。結果， ϵ -己內醯胺之純度為 99.980%，環己酮肟之含量為 7.4ppm，MTHI 及 OHP 之含量全部低於偵測之極限，且己烯內醯胺之含量為 165ppm，PM 值為 51，且 FB 值為 0.033 毫當量/公斤。

將所得結晶 ϵ -己內醯胺(35.00 克)溶解在 60°C 下之環己烷及正庚烷(重量比為 1:3)之混合溶劑(52.5 克)中，且將所得之溶液倒入維持在約 60°C 之滴加漏斗中。另外，將環己烷及正庚烷(重量比為 1:3)之混合溶劑(26.25 克)倒入另一維持在約 5°C 之滴加漏斗中。

另外，將環己烷及正庚烷(重量比為 1:3)之混合溶劑(26.25 克)倒入瓶中。且將滴加漏斗中維持在約 60°C 之混合物，以及滴加漏斗中維持在約 5°C 之混合溶劑，於 10 分鐘內同時滴加於在 50°C、350rpm 攪拌下之該瓶中。2 分鐘後，於該混合物中添加小量之 ϵ -己內醯胺晶體當作品種。混合物攪拌 30 分鐘，且以維持在 50°C 之離心分離機收集沉澱之 ϵ -己內醯胺晶體。收集之 ϵ -己內醯胺以上述類型

五、發明說明 (21)

之混合溶劑(27.5 克)洗滌，且在減壓下乾燥，得到結晶 ϵ -己內醯胺(22.55 克)。所得結晶 ϵ -己內醯胺如上述般分析。結果， ϵ -己內醯胺之純度為 99.986%，環己酮肟之含量為 4.1ppm，MTHI 及 OHP 之含量全部低於偵測之極限，且己烯內醯胺之含量為 84ppm，PM 值為 24.7，且 FB 值為 0.031 毫當量/公斤。

比較例 2

將環己酮肟進行貝克曼重排，所得之粗 ϵ -己內醯胺以如實施例 1 中相同之方式蒸餾，得到純度為 99.33%之粗 ϵ -己內醯胺，該粗 ϵ -己內醯胺以 GC 分析含有 451ppm 之環己酮肟，240ppm 之 MTHI，476ppm 之 OHP 及 1524ppm 之己烯內醯胺。

所得粗 ϵ -己內醯胺溶於相同重量之水中，使溶液配合 2.33 倍重量之環己烷搖動 30 分鐘，且所得之混合物靜置維持 15 分鐘形成分離相。所得水相以相同體積之環己烷萃取八次。濃縮所得水相，得到經萃取之 ϵ -己內醯胺(回收率為 81.6%)。所得經萃取之 ϵ -己內醯胺如上述般分析。結果， ϵ -己內醯胺之純度為 99.76%，環己酮肟之含量為 133ppm，MTHI 之含量為 211ppm，OHP 之含量低於偵測之極限，且己烯內醯胺之含量為 532ppm，在 290nm 及 315nm UV 射線下之穿透比分別為 32.4%及 52.9%，PM 值為 198，FB 值為 2.5 毫當量/公斤，且 pH 值為 8.42。

接著，將氫化觸媒(2%鈀/活性碳觸媒)(4.0 克)充填於內徑為 6 毫米之不銹鋼管中。經萃取之 ϵ -己內醯胺(110

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (22)

克)以向上流動之模式，在流速約 0.34 毫升/小時下流入管狀反應器中，同時使氫氣在氫氣壓為 5 公斤/平方公分 (0.5MPa)，80℃ 下，以 6 cc/分鐘之流速流入，得到 ϵ -己內醯胺。所得之 ϵ -己內醯胺如上述般分析。結果， ϵ -己內醯胺之純度為 99.77%，環己酮肟之含量為 157ppm，MTHI 之含量為 156ppm，OHP 及己烯內醯胺之含量均低於偵測之極限，在 290nm 及 315nm UV 射線下之穿透比分別為 57.5% 及 67.4%，且 PM 值為 17。

所得之 ϵ -己內醯胺 (79.3 克) 再以裝置有 Claisen 管之蒸餾裝置，於約 1 mmHg 之減壓下蒸餾，得到 ϵ -己內醯胺 (78.3 克)。所得之 ϵ -己內醯胺如上述般分析。結果， ϵ -己內醯胺之純度為 99.85%，環己酮肟之含量為 123ppm，MTHI 之含量為 127ppm，OHP 及己烯內醯胺之含量全部低於偵測之極限，在 290nm 及 315nm UV 射線下之穿透比分別為 85.5% 及 91.5%，PM 值為 6.3，FB 為 2.0 毫當量/公斤，且 pH 值為 9.6。

比較例 3

將環己酮肟進行貝克曼重排，所得之粗 ϵ -己內醯胺以如實施例 1 中相同之方式蒸餾，得到純度為 99.47% 之粗 ϵ -己內醯胺，該粗 ϵ -己內醯胺以 GC 分析含有 314ppm 之環己酮肟，213ppm 之 MTHI，及 176ppm 之 OHP。

將所得粗 ϵ -己內醯胺 (55.05 克) 在約 60℃ 下溶解於環己烷及正庚烷 (重量比為 1:3) 之混合溶劑 (165 克) 中，且使所得之溶液在 350rpm 攪拌下，於 10 分鐘內冷卻至 50℃，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(23)

且於該溶液中添加小量之 ϵ -己內醯胺晶體，使 ϵ -己內醯胺結晶。攪拌 30 分鐘後，以維持在 50°C 之離心分離機收集 ϵ -己內醯胺晶體。收集之 ϵ -己內醯胺以上述類型之混合溶劑(27.5 克)洗滌，且在低壓下乾燥，得到結晶 ϵ -己內醯胺(42.81 克)。所得結晶 ϵ -己內醯胺如上述般分析。結果， ϵ -己內醯胺之純度為 99.981%，環己酮肟之含量為 3ppm，MTHI 及 OHP 之含量全部低於偵測之極限，且己烯內醯胺之含量為 140ppm，PM 值為 39，且 FB 值為 0.048 毫當量/公斤。

將所得結晶 ϵ -己內醯胺(35.00 克)在約 60°C 下溶解於環己烷及正庚烷(重量比為 1:3)之混合溶劑(105 克)中，且使所得之溶液在 350rpm 攪拌下，於 10 分鐘內冷卻至 50°C ，且於該溶液中添加小量之 ϵ -己內醯胺晶體，使 ϵ -己內醯胺結晶。攪拌 30 分鐘後，以維持在 50°C 之離心分離機收集 ϵ -己內醯胺晶體。收集之 ϵ -己內醯胺以上述類型之混合溶劑(27.5 克)洗滌。且在減壓下乾燥，得到結晶 ϵ -己內醯胺(28.58 克)。所得結晶 ϵ -己內醯胺如上述般分析。結果， ϵ -己內醯胺之純度為 99.994%，環己酮肟、MTHI 及 OHP 之含量全部低於偵測之極限，且己烯內醯胺之含量為 51ppm，PM 值為 12，且 FB 值為 0.042 毫當量/公斤。

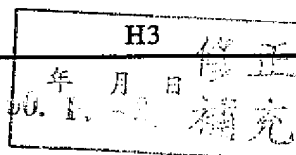
四、中文發明摘要（發明之名稱：

 ϵ -己內醯胺之純化方法

本發明係揭示以自含有粗 ϵ -己內醯胺之烴溶液中結晶 ϵ -己內醯胺；且使結晶之 ϵ -己內醯胺在氫化觸媒之存在下與氫接觸製備高純度 ϵ -己內醯胺之方法。該方法可由環己酮肟進行貝克曼(Beckmann)重排所得之粗 ϵ -己內醯胺有效的移除雜質，且得到高純度之 ϵ -己內醯胺。

英文發明摘要（發明之名稱：PROCESS FOR PURIFYING ϵ -CAPROLACTAM

A high purity ϵ -caprolactam is prepared by crystallizing an ϵ -caprolactam from a hydrocarbon solution containing a crude ϵ -caprolactam, and allowing the crystallized ϵ -caprolactam in contact with hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst. This process can effectively remove impurities from a crude ϵ -caprolactam, which is obtained by subjecting cyclohexanone oxime to the Beckmann rearrangement, and provide a high purity ϵ -caprolactam.



第 88122986 號專利申請案

申請專利範圍修正本

(90 年 1 月 8 日)

1. 一種 ϵ -己內醯胺之純化方法，包括下列之步驟：

於自 10°C 至低於 ϵ -己內醯胺之熔點之溫度，於攪拌下自含有粗 ϵ -己內醯胺之烴溶液中結晶 ϵ -己內醯胺，及

於自 ϵ -己內醯胺之熔點至 150°C 之溫度，使結晶之 ϵ -己內醯胺在氫化觸媒存在下與氫接觸，該氫化觸媒係包括 VIII 族過渡金屬；

其中該烴溶液含有至少一種選自由具有 6 至 12 個碳原子之直鏈脂肪族烴、具有 6 至 12 個碳原子之側鏈脂肪族烴及具有 6 至 12 個碳原子之脂環族烴所成組群之烴。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所得之 ϵ -己內醯胺含低於 10ppm 之環己酮肟、低於 10ppm 之 1,2,3,4,6,7,8,9-八氫吩嗪，低於 25ppm 之 3-N-甲基-4,5,6,7-四氫苯并咪唑，以及低於 30ppm 之己烯內醯胺。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該粗 ϵ -己內醯胺含至少 30ppm 之己烯內醯胺，及至少一種選自至少 10ppm 之環己酮肟、至少 10ppm 之 1,2,3,4,6,7,8,9-八氫吩嗪，及至少 25ppm 之 3-N-甲基-4,5,6,7-四氫苯并咪唑之雜質。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中結晶後之 ϵ -己內

醯胺之游離鹼性度為 1 毫當量/公斤或更低，或 pH 值為 6.5 或更低。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中氫化後之 ϵ -己內醯胺之 PM 值低於 10。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該結晶 ϵ -己內醯胺係在 0.5 至 30h^{-1} 之空間速度下，與氫接觸 0.033 至 2 小時。

正
年 月 日

附件四

申請日期	88.12.27
案 號	88 12298 6
類 別	C07D 201/16

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

450960

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	ε-己內醯胺之純化方法
	英 文	PROCESS FOR PURIFYING ε-CAPROLACTAM
二、發明人	姓 名	1. 深尾正美 2. 高峯寬
	國 籍	日本國
三、申請人	住、居所	1. 日本國滋賀縣栗太郡栗東町北中小路 398-3 2. 日本國大阪府大阪市阿倍野區晴明通 16-6-202
	姓 名 (名稱)	住友化學工業股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市中央區北濱四丁目 5 番 33 號
	代 表 人 姓 名	香西昭夫

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

五、發明說明(2)

使 6-羥基己酸甲酯在氫及蒸氣存在下，與氮反應得到 ϵ -己內醯胺之步驟。

然而，以此等方法製成之 ϵ -己內醯胺含有各種的雜質。如習知者， ϵ -己內醯胺係用作製備聚醯胺之主要材料，且用於製備隨後用於製造合成纖維或薄膜之聚醯胺之 ϵ -己內醯胺需具有高純度。因此，以上述方法製備之粗 ϵ -己內醯胺需先以各種純化方法純化，接著再使用高純度之 ϵ -己內醯胺製備供如合成纖維或薄膜等產物製造用之聚醯胺。

至於純化方法，已知有下列多種方法：

以精餾法蒸餾在硫酸介質中使環己酮肟重排所製得之粗 ϵ -己內醯胺(應用有機化學(APPLIED ORGANIC CHEMISTRY)，第 244 頁(1989 年由東京化學同仁出版))；

將粗 ϵ -己內醯胺溶解於有機溶劑(如甲苯或二甲基甲醯胺)中，且使 ϵ -己內醯胺結晶(JP-A-53-37687, JP-A-49-54389, JP-A-46-5231, 等)；

將粗 ϵ -己內醯胺與氫及水混合，分離該混合物，且以水萃取 ϵ -己內醯胺(JP-B-36-14119, JP-A-5-294925, 等)；

使粗 ϵ -己內醯胺進行離子交換；

在氫化觸媒存在下，使粗 ϵ -己內醯胺於 100°C 至 200°C 之溫度下與氫接觸(JP-A-7-109255)。

然而，對於如蒸餾、結晶、萃取或離子交換等純化方法，並無法充分的移除化學性質與 ϵ -己內醯胺之化學性質相似之雜質，或沸點接近 ϵ -己內醯胺沸點之副產物。特別

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

醯胺移除副產物，製造具有工業上所需高純度 ϵ -己內醯胺之方法等目的而積極的研究。結果，發現可藉由純化方法之特殊結合，製得此種 ϵ -己內醯胺。本發明係基於上述之發現而完成。

據此，本發明提供一種 ϵ -己內醯胺之純化方法，包括下列步驟：

自含有粗 ϵ -己內醯胺之烴溶液中結晶 ϵ -己內醯胺，
及

使結晶之 ϵ -己內醯胺在氫化觸媒存在下與氫接觸。

另外，本發明提供一種製造 ϵ -己內醯胺之方法，包括下列步驟：

自含有粗 ϵ -己內醯胺之烴溶液中結晶 ϵ -己內醯胺，
及

使結晶之 ϵ -己內醯胺在氫化觸媒存在下與氫接觸。

[發明之詳細敘述]

本發明中，高品質之 ϵ -己內醯胺可藉由使 ϵ -己內醯胺自含有粗 ϵ -己內醯胺之烴溶液中結晶，接著使結晶之 ϵ -己內醯胺在氫化觸媒存在下與氫接觸製得。

本發明中對製備粗 ϵ -己內醯胺之方法並沒有限制。當藉由氣相貝克曼重排，在沸石型觸媒(如金屬矽酸鹽)之存在下，或在 silicalite 存在下製得粗 ϵ -己內醯胺時，本發明方法之優點尤其明顯。此係由於粗 ϵ -己內醯胺中之雜質，如環己酮肟、己烯內醯胺、1,2,3,4,6,7,8,9-八氫吩嗪(後文稱為“OHP”)及 3-N-甲基-4,5,6,7-四氫苯并咪唑(後文稱

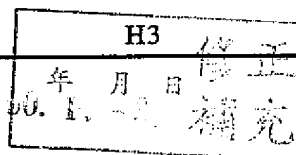
四、中文發明摘要（發明之名稱：

 ϵ -己內醯胺之純化方法

本發明係揭示以自含有粗 ϵ -己內醯胺之烴溶液中結晶 ϵ -己內醯胺；且使結晶之 ϵ -己內醯胺在氫化觸媒之存在下與氫接觸製備高純度 ϵ -己內醯胺之方法。該方法可由環己酮肟進行貝克曼(Beckmann)重排所得之粗 ϵ -己內醯胺有效的移除雜質，且得到高純度之 ϵ -己內醯胺。

英文發明摘要（發明之名稱：PROCESS FOR PURIFYING ϵ -CAPROLACTAM

A high purity ϵ -caprolactam is prepared by crystallizing an ϵ -caprolactam from a hydrocarbon solution containing a crude ϵ -caprolactam, and allowing the crystallized ϵ -caprolactam in contact with hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst. This process can effectively remove impurities from a crude ϵ -caprolactam, which is obtained by subjecting cyclohexanone oxime to the Beckmann rearrangement, and provide a high purity ϵ -caprolactam.



第 88122986 號專利申請案

申請專利範圍修正本

(90 年 1 月 8 日)

1. 一種 ϵ -己內醯胺之純化方法，包括下列之步驟：

於自 10°C 至低於 ϵ -己內醯胺之熔點之溫度，於攪拌下自含有粗 ϵ -己內醯胺之烴溶液中結晶 ϵ -己內醯胺，及

於自 ϵ -己內醯胺之熔點至 150°C 之溫度，使結晶之 ϵ -己內醯胺在氫化觸媒存在下與氫接觸，該氫化觸媒係包括 VIII 族過渡金屬；

其中該烴溶液含有至少一種選自由具有 6 至 12 個碳原子之直鏈脂肪族烴、具有 6 至 12 個碳原子之側鏈脂肪族烴及具有 6 至 12 個碳原子之脂環族烴所成組群之烴。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所得之 ϵ -己內醯胺含低於 10ppm 之環己酮肟、低於 10ppm 之 1,2,3,4,6,7,8,9-八氫吩嗪，低於 25ppm 之 3-N-甲基-4,5,6,7-四氫苯并咪唑，以及低於 30ppm 之己烯內醯胺。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該粗 ϵ -己內醯胺含至少 30ppm 之己烯內醯胺，及至少一種選自至少 10ppm 之環己酮肟、至少 10ppm 之 1,2,3,4,6,7,8,9-八氫吩嗪，及至少 25ppm 之 3-N-甲基-4,5,6,7-四氫苯并咪唑之雜質。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中結晶後之 ϵ -己內