

# 公告本

申請日期	67-09-01
案 號	87114491
類 別	B01J 201/02

A4  
C4

541204

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	以成型物作為製備己內醯胺之觸媒之用途
	英 文	USE OF SHAPED ARTICLES AS CATALYST FOR PREPARING CAPROLACTAM
二、發明 創作人	姓 名	1.伊柏哈德 弗奇士 2.克萊曼士 弗力克
	國 籍	均德國
三、申請人	住、居所	1.德國富蘭肯索爾市班雪莫 林街5C號 2.德國海瑞斯翰市艾姆 比爾史托克爾街16號
	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
三、申請人	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國萊恩河勞域沙芬市
三、申請人	代 表 人 姓 名	安德瑞斯·拜伯拜奇 維拉·史塔克

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權  
 德國 1997年9月3日 19738464.1 有 無主張優先權

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

## 五、發明說明(1)

## 申請專利說明書

本發明關於基本上包含一種催化活性氧化物的成型物作為胺基腈和水反應以製備環內醯胺之觸媒之用途。

OZ. 0050/44458 揭示在反應條件下不含任何溶解組成份的成型物作為觸媒以藉胺基腈和水在固定床反應器之液相中反應製備環內醯胺之用途。包含氧化物多重性、硒化物、碲化物和磷酸鹽的觸媒可藉例如擠出相關化合物粉末而獲得。

此成型物真的可提供環內醯胺，但選擇率和產率無法完全令人滿意，特別是在可能造成高空間-時間產率也可能使反應器變得更小的短滯留時間。

本發明目的是提供一種不具上述缺點，利用在反應條件下不含任何溶解組成份的成型物作為觸媒以藉胺基腈和水在固定床反應器之液相中反應製備環內醯胺的方法。

根據本發明，我們發現此目的藉一種利用基本上包含作為觸媒的催化活性氧化物之成型物的方法可達成，其中該觸媒在藉胺基腈和水在固定床反應器之液相中反應以製備環內醯胺的反應條件下不含任何溶解組成份，該包含成型物的觸媒可藉將氧化物製成成型物，並在該成形之前或之後以氧化物為基準之從 0.1 至 30 重量%的酸處理該氧化物而獲得，其中氧化物是有限度地溶解於酸中。

使用本發明方法之較佳具體實例是揭示於申請專利範圍中。

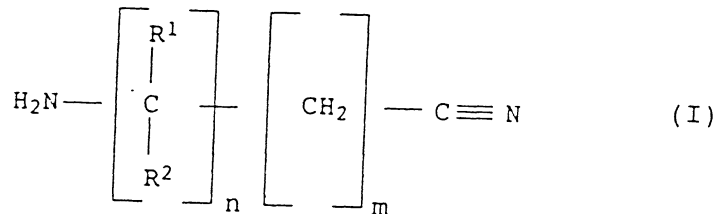
在本發明方法中所用的起始物是胺基腈，較佳係這些通

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(2)

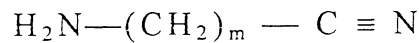
式 I 之化合物



其中 n 和 m 各為 0、1、2、3、4、5、6、7、8 或 9 和 n + m 的總和至少是 3，較佳係至少是 4。

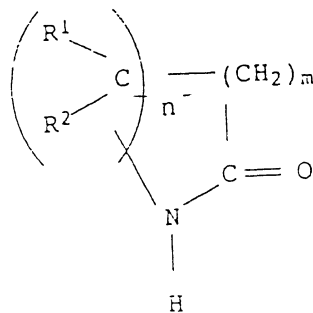
基本上 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 可為任一種取代基。主要必須確定想要的環化反應不受取代基的影響。R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 最好各為 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基或 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-環烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-芳基。

特別佳的起始物是如下通式之胺基腈



其中 m 是 3、4、5 或 6，特別是 5。當 m=5 時，起始物是 6-胺基己腈。

在本發明方法中，上面所描述的胺基腈可利用非均相觸媒在液相中與水反應形成環內醯胺。使用式 I 的胺基腈可產生相當於式 II 之環內醯胺



### 五、發明說明(3)

其中  $n$ 、 $m$ 、 $R^1$  和  $R^2$  各定義如上。特別佳的內醯胺是這些  $n$  為 0 和  $m$  為 4、5 或 6，特別是 5 的內醯胺(在後面例子中可獲得己內醯胺)。

此反應可在液相中進行，一般是在從 140 至 320 °C，較佳係在從 160 至 280 °C 下進行；壓力一般是在從 1 至 250 巴，較佳係從 5 至 150 巴的範圍內，必須確保反應混合物在所用條件下是以液體為主。滯留時間一般是在從 1 至 120 分鐘，較佳係從 1 至 90 分鐘和特別是從 1 至 60 分鐘的範圍內。在一些例子中，證明從 1 至 10 分鐘的滯留時間是完全適用的。

每莫耳胺基脲所用的水量一般是至少為 0.01 莫耳，較佳係在從 0.1 至 20 莫耳的範圍內，特別是在從 1 至 5 莫耳的範圍內。

較佳係使用強度為從 1 至 50 重量%，特別是強度為從 5 至 50 重量%，特別佳係強度為從 5 至 30 重量%之水(在此例中溶劑也是反應物)或水/溶劑混合物之溶液形式的胺基脲。可用溶劑的實例是醇類如甲醇，乙醇，正-和異-丙醇、正-、異-和第三丁醇以及多醇類如二乙基乙二醇和四乙基乙二醇，烴類如石油醚、苯、甲苯、二甲苯，內醯胺如吡咯烷酮或己內醯胺，或經烷基取代的內醯胺如 N-甲基-吡咯烷酮、N-甲基己內醯胺或 N-乙基己內醯胺，和羧酸酯，較佳係具有從 1 至 8 個碳原子的羧酸。氫也可存在於反應中。也可使用有機溶劑的混合物。在一些例子中發現水/醇類重量比為 1-75/25-99，較佳係 1-50/50-99 之水和醇類

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(4)

的混合物特別好。

基本上相同地可能使用胺基脲作為溶劑和反應物。

所用的催化活性氧化物例如可為酸性、兩性或鹼性氧化物，特別是氧化鋁，如 $\alpha$ -或 $\gamma$ -氧化鋁、氧化錫、氧化鋅、氧化鈷，特別是二氧化鈦，兩性的氧化物是如銳鈦礦或金紅石以及其混合物和混合相。

前所提及之二氧化鈦可摻雜或包含週期表之主族 1 至 7 的化合物，特別是 2、3 或 4 的化合物，週期表中過渡族 1 至 7 的化合物，鐵族或鑷系或鈷系的元素化合物和其混合物。

若想要，這些觸媒在各例中可包含高至 50 重量%之銅、錫、鋅、錳、鐵、鈷、鎳、鈉、鈹、鉑、銀或銻。

這些催化活性氧化物可以慣用方式製成，例如以相對有機物、烷氧化物、含有機或無機酸的鹽類之水解，接著加熱或煅燒而且也是較佳的，特別是在二氧化鈦的例子中熱解以及其一般可從商業上取得。

根據本發明，在成形之前或之後以酸處理氧化物。適合的酸包括有機酸如草酸、丙酸、丁酸、順式丁烯二酸或無機酸如同多酸、雜多酸、硫酸或氫氟酸。特別適合的觸媒是以醋酸、甲酸、硝酸，特別是磷酸或多磷酸處理而獲得。

也可能使用酸的混合物。

此處理可連續地或批次地在一個或多個階段中進行。各個階段可以相同的酸、不同的酸或相同或不同酸的混合物來進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(5)

相同地，氧化物可以上述形式在成形之前或之後以酸處理之。

最好在成形之前以酸處理氧化物。

根據本發明所用酸的量算成純酸是從 0.1 至 30 重量%，較佳係從 0.1 至 10 重量%，特別是從 0.1 至 5 重量%，以熱解二氧化鈦為基準。此酸可與液體稀釋劑如水混合。

此觸媒不須添加劑可從氧化物製成。相同地，可加入添加劑如黏合劑，例如二氧化鈦溶膠，所用氧化物的鹽類，可溶的鈦鹽化合物，可水解的鈦化合物如烷氧化鈦或鋁鹽，如孔隙-形成劑，例如甲基纖維素、碳纖維、有機聚合物纖維、蜜胺、澱粉，最好在成形之前加入。

成型物可以各種形式存在，例如以球形、錠狀、圓筒形、中空圓筒形、丸狀、顆粒或繩股。此種成型物品可以慣用方式利用適當成形機如製錠機、擠壓器、旋轉成粒器、製片裝置或其組合製成。

酸處理之後，若想要最好乾燥成形材料，特別是在從 20 至 120 °C，較佳係在惰性氣體或在空氣中乾燥，然後煅燒，特別是在從 400-700 °C，較佳係在惰性氣體或在空氣中煅燒。

將非均相觸媒安置在固定床中。反應可以慣用的方式例如以下流或最好以上流形式進行，特別是使反應混合物連續地與觸媒床接觸。

本發明方法的優點是具有非常高的物料通過量和高產率與選擇率以及短滯留時間之簡單方法連續操作環化反應的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(6)

可能性。因為由觀察至今所用的觸媒具有長壽命，結果是觸媒消耗量極低。

### 實例 1：熱解二氧化鈦擠出物的製備(甲酸)

8350 克之金紅石/銳鈦礦比例為 80/20 的熱解二氧化鈦粉末與 47 克強度為 85% 的甲酸和 3750 克的水混合 3 小時，之後在 70 巴的模製壓力下製成 4 釐米的擠出物。此擠出物在 120°C 下乾燥 16 小時，然後在 500°C 下煅燒 3 小時。

模製物的分析：

密度	989 克/升
回收水量	0.31 毫升/克
切割硬度	25 牛頓
表面積	37 平方米/克

### 實例 2：熱解二氧化鈦擠出物的製備(磷酸)

1950 克煙霧狀二氧化鈦粉末(銳鈦礦)與 60 克濃磷酸和 900 克的水混合 3 小時，之後在 70 巴的模製壓力下製成 1.5 釐米的擠出物。此擠出物在 120°C 下乾燥 6 小時，然後在 350°C 下煅燒 5 小時。

模製物的分析：

密度	722 克/升
回收水量	0.46 毫升/克
表面積	204 平方米/克

### 實例 3：熱解二氧化鈦擠出物的製備(硝酸)

11,000 克煙霧狀二氧化鈦粉末(銳鈦礦)與 420 克濃磷酸和 3650 克的水混合 2 小時，之後在 70 巴的模製壓力下製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(7)

成 3 釐米的擠出物。此擠出物在 120 °C 下乾燥 6 小時，然後在 320 °C 下煨燒 2 小時並在 350 °C 下另外煨燒 3 小時。

模製物的分析：

密度	919 克/升
回收水量	0.32 毫升/克
切割硬度	25 牛頓
表面積	105 平方米/克

實例 4 至 16：將 6-胺基己腈轉化成己內醯胺

將下表所列重量比例之 6-胺基己腈(ACN)於水和乙醇中的溶液通入一個 25 毫升毛細加熱管反應器(直徑為 6 釐米；長為 800 釐米)，其中裝填下表所列顆粒形式的觸媒 1 至 4。以氣相層析法分析離開反應器的產物流。結果如實例列於下表中。

如己內醯胺般，產物流基本上包含乙基ε-胺基辛酸酯和ε-胺基辛醯胺。兩者相似地可環化形成己內醯胺。而且，該產物流包含從 5 至 8 重量%之可裂解形成己內醯胺單體的己內醯胺寡聚物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

表

## 五、發明說明(8)

實例	觸媒	ACN [重量%]	水 [重量%]	ACN/H <sub>2</sub> O的莫耳比 [%]	乙醇 [重量%]	溫度 [°C]	滯留時間 [分鐘]	ACN轉化率 [%]	選擇率 [%]
4	1	10	3.2	2	86.8	230	21	99	89
5	1	10	3.2	2	86.8	230	8	99	92
6	1	10	3.2	2	86.8	230	5	99	88
7	2	10	3.2	2	86.8	180	30	93	93
8	2	10	6.4	4	83.6	180	30	92	92
9	2	10	3.2	2	86.8	230	10	100	93
10	2	10	6.4	4	83.6	230	10	100	91
11	3	10	3.2	2	86.8	230	22	99	88
12	3	10	3.2	2	86.8	230	9	99	92
13	3	10	3.2	2	86.8	230	5	96	90
14	4	10	3.2	2	86.8	230	20	100	91
15	4	10	3.2	2	86.8	230	8	96	92
16	4	10	3.2	2	86.8	230	5	87	90

## 五、發明說明(9)

以觸媒實例 1 到 3 相似的方式製備觸媒 1 至 4：

觸媒 1：將煙霧狀二氧化鈦與 3% 磷酸擠壓成 3 釐米的擠出物，然後磨成 1.0-1.5 釐米大小的顆粒

觸媒 2：將煙霧狀二氧化鈦與 3% 磷酸擠壓成 3 釐米的擠出物

觸媒 3：將熱解二氧化鈦與 3% 磷酸擠壓成 4 釐米的擠出物，然後磨成 1.6-2.0 釐米大小的顆粒

觸媒 4：將熱解二氧化鈦與 0.5% 甲酸擠壓成 4 釐米的擠出物，然後磨成 1.6-2.0 釐米大小的顆粒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 以成型物作為製備己內醯胺之觸媒之用途 )

一種基本上包含催化活性氧化物之成型物，可作為觸媒使用，此觸媒在藉胺基腈和水於固定床反應器之液相中反應以製備環內醯胺的反應條件下不含任何可溶解成份，該包含成型物之觸媒可藉由將氧化物製成成型物，並在該成形之前或之後，使用以氧化物為基準之 0.1 至 30 重量% 的酸處理該氧化物而獲得，其中該氧化物是有限度地溶解於酸中。

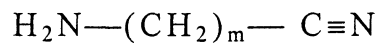
英文發明摘要 (發明之名稱： USE OF SHAPED ARTICLES AS CATALYST FOR )  
PREPARING CAPROLACTAM )

Shaped articles essentially comprising a catalytically active oxide are used as a catalyst which has no soluble constituents under the reaction conditions for preparing cyclic lactams by reacting aminocarbonitriles with water in the liquid phase in a fixed bed reactor, said catalyst consisting of shaped articles obtainable by shaping the oxide into shaped articles and, before or after said shaping, treating the oxide with from 0.1 to 30% by weight, based on the oxide, of an acid in which the oxide is sparingly soluble.

## 六、申請專利範圍

公告本

1. 一種利用基本上包含二氧化鈦之成型物作為觸媒之方法，該觸媒在藉胺基脒和水於固定床反應器之液相中反應以製備環內醯胺的反應條件下不含任何可溶解成份，該包含成型物之觸媒可藉由將二氧化鈦製成成型物，並在該成形之前或之後，使用以二氧化鈦為基準之 0.1 至 30 重量%的酸處理二氧化鈦而獲得，其中二氧化鈦是有限度地溶解於酸中。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中反應是在 140 至 320°C 的溫度範圍下進行。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所用的胺基脒具有下式



其中

m 是 3、4、5 或 6。

4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中所用的胺基脒是 6-胺基己脒。
5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中胺基脒係以在水或水/有機溶劑混合物中之 1 至 50 重量%濃度溶液之形式使用。
6. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所用的酸是磷酸或多磷酸。
7. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所用的酸是硝酸、醋酸或甲酸。