

修
88年1月29日

公告本

申請日期	84.05.18.
案 號	84104933
類 別	C07D21/08

(88年 1月修正頁)

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 472040 ~~新 型~~		
一、發明 名稱	中 文	製備己內醯胺之方法
	英 文	"PROCESS FOR THE PREPARATION OF CAPROLACTAM"
二、發明 創作人	姓 名	1. 大衛·巴拉特 2. 勞瑞特·吉伯特
	國 籍	1. - 2. 法國
	住、居所	1. 法國葛蘭德布瑞塔吉區瑞伯頓布里市 法斯頓路22號 2. 法國里昂市安德里菲利普路354號
	姓 名 (名稱)	法商隆迪亞化學公司
三、申請人	國 籍	法國
	住、居所 (事務所)	法國考比沃市保羅杜默路25號
	代 表 人 姓 名	丹尼爾·狄洛

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 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
法 1993.12.23 93 15775

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於藉由相當的胺基腈之閉環水解作用而製備內醯胺。

脂肪系內醯胺，尤其是如 ϵ -己內醯胺，為製備聚醯胺之主要化合物(從己內醯胺製備聚醯胺6)。

製備這類內醯胺之其中一種已知方法包括將相當的胺基腈，更特定地說將未支化的脂肪系胺基腈，在汽化狀態下與水通過固體催化劑進行閉環水解作用。

據此美國專利第2 357 484號揭示一種汽相製備內醯胺之方法，包括將水及胺基腈之混合物通過脫水的催化劑如活化氧化鋁、矽膠及氧化鈦或磷酸硼。

美國專利第4 628 085號提出一種在汽相中製備內醯胺之方法，包括將脂肪系或芳香系胺基腈及水與主要為矽石之催化劑接觸，該矽石為球形顆粒狀，BET表面積大於250平方米/克且平均細孔直徑小於20毫微米，而且通常在氫或氮之存在下。

一般而言先前技藝之方法中所使用之催化劑有良好的選擇性而可製得所需的內醯胺，但另一方面常發現該催化劑快速地減活化，造成工業上使用該方法之極大障礙。

而且根據美國專利第4 628 085號之方法所使用的反應混合物非常複雜，當反應結束時所需的分離及再循環操作使該方法極為複雜化。

本發明提出之新型催化劑，除了有將胺基腈轉化成內醯胺之良好反應選擇性外，還有較長的壽命，因此可降低再生頻率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

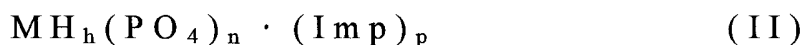
訂

五、發明說明(2)

更特定地說本發明係由一種製備內鹽胺之方法所組成，該方法是將化學通式(I)之脂肪系胺基腈：



其中R為含3至12個碳原子之伸烷基，與水於固體催化劑存在下進行汽相反應，其特徵是該催化劑為化學通式(II)之金屬磷酸鹽：



其中

-M為選自元素週期表2a、3b、4b、5b、6b、7b、8、2b、3a、4a及5a族之二價、三價、四價或五價之元素或數種這類元素之混合，或M=O，

-Imp為包括鹼金屬或鹼土金屬或數種這類金屬混合之鹼性浸漬化合物，其和相對離子結合使用，確保電中性，

-n為1、2或3，

-h為0、1或2，

-p為0至1/3間之數字，且相當於浸漬化合物Imp及浸漬化合物 $MH_h(PO_4)_n$ 之莫耳比例。

化學式(I)中最重要的胺基腈為其所製造的內鹽胺可作為製備聚鹽胺4、5、6及10之原料者，也就說在化學

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

式中R爲含3、4、5或9個碳原子之直鏈烯基，較佳的化學式(I)化合物爲6-胺基己腈(或 ϵ -己腈)，其可製造己內醯胺，己內醯胺經聚合作用可製造聚醯胺6。

在元素週期分類 2 a、3 b、4 b、5 b、6 b、7 b、8、
2 b、3 a、4 a 及 5 a 族之元素群中，特別可提及者為鈹、
鎂、鈣、鐳、鋇、鋁、硼、鎵、銦、釷、鑭系元素如
鐳、錒、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、
釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、
釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、釷、

在這些鑷系磷酸鹽類當中，可分出第一類型者包括輕稀土元素或稱為鈾系稀土元素包括鑷、鈾、鐳、釷、鈾及鈾之正磷酸鹽類，這此正磷酸鹽類為雙晶形體，彼等為六方晶結構且當溫度升高到600至800℃時可改變成單斜晶結構。

第二類型鑷系磷酸鹽類包括釷、鈾及鐳之正磷酸鹽類，這些正磷酸鹽類有相同於鈾稀土元素正磷酸鹽類之結構，此外在高溫下(約 1700°C)有四方晶結構之第三種晶相結構。

第三類型鑷系磷酸鹽類包括重稀土元素或稱為釷系稀土元素包括釷、鈦、鈹、鈳、釷及鐳之正磷酸鹽類，這些化合物只結晶成四方晶結構形式。

在上述不同類型稀土元素正磷酸鹽類中，較佳用途者為鈾系稀土元素之正磷酸鹽類。

可使用化學式(II)之金屬磷酸鹽類、其為上述數種金屬磷酸鹽類之混合物、或含上述數種金屬混合之磷酸鹽

五、發明說明(4)

類、或含一種或多種上述金屬及一種或多種其他金屬如鹼金屬或鹼土金屬混合之磷酸鹽類。

形成浸漬化合物Imp之一部份的相對離子為鹼性，尤其是氫氧化物、磷酸鹽、磷酸氫鹽、磷酸二氫鹽、氯化物、氟化物、硝酸鹽、苯甲酸鹽及草酸鹽離子都可使用而沒有任何限制。

該莫耳比例p之範圍以0.02至0.2較佳。

如果參考製備磷酸鹽之一般技藝(如特別是揭示於P. Pascal "Nouveau traite de chimie minerale", X 冊(1956), 821-823 頁及 "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie" (第8版) 16 冊(C), 202-206 頁(1965)), 可分辨出兩種製備磷酸鹽之主要途徑，一種是用磷酸氫銨或磷酸使可溶性金屬鹽類(氯化物、硝酸)沈澱，另一種是以磷酸通常用加熱將金屬氧化物或碳酸鹽(其為不溶性)溶解，隨後再將其沈澱。

根據上述其中一種方法所得之沈澱磷酸鹽可經乾燥，用有機鹼(如氨水溶液)或無機鹼(如鹼金屬氫氧化物)加工處理，及可加以煅燒，以上三種操作可依上述次序或其他不同次序進行。

符號p大於0情形下，化學式(II)之金屬磷酸鹽類可從根據上述其中任一種技藝製備之化合物 $MH_h(PO_4)_n$ 與揮發性溶劑(如水較佳)之Imp溶液或懸浮液浸漬而製備。

Imp之溶解度愈高及化合物 $MH_h(PO_4)_n$ 愈新近地製造，所得之結果愈佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

據此製備化學式(II)金屬磷酸鹽類之較有利的方法包括：

- a) 進行化合物 $MH_h(PO_4)_n$ 之合成，然後以不將其從反應混合物分離較佳；
- b) 將浸漬化合物 Imp 引入反應混合物中；
- c) 將任何殘留液體從反應固體分離；
- d) 乾燥及視需要而煅燒。

化學式(II)催化劑之性能及尤其是其耐減活性可經由煅燒而進一步改進，有利的煅燒溫度範圍為 300°C 至 1000°C 且 400°C 至 900°C 較佳，煅燒時間可於大的範圍內變化，舉例說明如通常在1小時至24小時範圍。

本發明方法較佳的化學式(II)催化劑中，更特定言之可提及者為磷酸鏷，經煅燒之磷酸鏷，與銨、鉍或鉀衍生物結合使用之磷酸鏷，經煅燒之磷酸銻，與銨、鉍或鉀衍生物結合使用之磷酸銻，與銨、鉍或鉀衍生物結合使用之磷酸釐，磷酸鋁，與銨、鉍或鉀衍生物結合使用之磷酸鋁，經煅燒之磷酸鈮，與銨、鉍或鉀衍生物結合使用之磷酸鈮，經煅燒之磷酸氫鈳，及與銨、鉍或鉀衍生物結合使用之磷酸氫鈳。

所用之催化劑一般為粉末、片塊、球珠或壓出物形式，可視需要藉由黏合劑之輔助而形成該形式。有些情形下，反應器中至少有一部份之自由體積係由惰性固體如石英所佔據較為有利，可促進反應物之汽化及分散。

閉環水解反應需要水之存在，水對所引入胺基脒之莫耳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

比例範圍通常為0.5至50，且1至20較佳。

胺基腈及水可為其蒸氣狀態混合物之形式同時引入或可各別引入反應器中，可先將反應物預先汽化，隨後使其通過混合腔。

任何惰性氣體如氮氣、氬氣或氫氣可作為載體使用而沒有任何困難。

執行本發明方法之溫度必須足夠使全部反應物處於汽化狀態，一般是200°C至450°C範圍間且250°C至400°C範圍間較佳。

胺基腈與催化劑之接觸時間並沒有嚴格更求，長短可以變化，尤其是決定於所使用之設備，較佳的接觸時間為1至200秒且50至100秒更佳。

壓力並非本方法之嚴格要求變數，因此可在 10^{-3} 巴至200巴壓力範圍間操作，本方法較宜在0.1至20巴壓力範圍間進行。

無法避免使用在反應條件下為鈍性之溶劑如烷類、環烷類、芳香系烴類或其中前述這些烴類之鹵化衍生物，因此在反應氣流中含有液體相。

以下實施例說明本發明。

實施例1至6

將10毫升石英、1毫升0.8至1.25微米粉末形式的催化劑(催化劑之性質陳示於下列表1中)、及再一次之10毫升石英依序添加至垂直排列並配備有加熱裝置、氣流進出開

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

口及作為注射反應物之裝置的Pyrex玻璃所製造之20毫升圓形反應器。

據此添加後在空氣流下(流速為1.5升/小時)將反應器加熱至400℃歷時2小時，然後將反應器冷卻至320℃(選定之反應溫度)並使其在氮氣流下(流速為1升/小時)。

然後藉由泵之輔助，注射6-胺基己腈(ACN)及水之混合物(重量比例為50/50，即水/ACN之莫耳比例為6.2)，混合物之注射速率為1.2毫升/小時。

離開反應器後，蒸氣在環境溫度下凝結於玻璃阱內歷時2小時。

用氣相層析法定量分析最終反應混合物。

用所形成的己內醯胺克數/催化劑毫升數x小時數之測量，決定胺基己腈之轉化度(DC)、用轉化的胺基己腈為基準之己內醯胺(CPL)產率(RY)、及催化劑活性。

所得結果收集於下表1中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (8)

實施例	催化劑	DC ACN %	RY CPL %	活性
實施例 1	LaPO ₄	63	91	0.49 克
實施例 2	LaPO ₄ 在 700°C 煅燒 4 小時	90	92	0.47 克
實施例 3	LaPO ₄ /CS*	69	97	0.63 克
實施例 4	AlPO ₄	88	93	0.70 克
實施例 5	Zr(HPO ₄) ₂	45	77	0.32 克
實施例 6	NbOPO ₄	39	100	0.33 克

* 磷酸鏷摻雜磷酸氫鈉
(Cs/LaPO₄ 之莫耳比例 = 0.053)

表 1

實施例 7 至 9

重複實施例 1 至 3，並觀察各種催化劑在 35 小時內之活性變化情形。

各催化劑隨著反應時間增加之活性值組合於下列表 2 中 (ND = 其值未決定)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9)

實施例	催化劑	各時段下催化劑之活性						
		4小時	6小時	8小時	10小時	25小時	30小時	35小時
實施例7	LaPO ₄	0.45	0.40	0.35	ND	ND	ND	ND
實施例8	LaPO ₄ /CS	0.60	0.55	0.60	0.68	0.60	0.55	0.63
實施例9	經煅燒之 LaPO ₄	0.62	0.70	0.63	0.50	0.35	0.37	0.42

表 2

實施例 10 及 11

在相同之條件下重複實施例 1，但用不同之溫度進行閉環水解反應。

所得結果組合於下列表 3 中，並重複列出實施例 1 之結果作為比較。

實施例	溫度	DC ACN %	RY CPL %	活性
實施例 10	280 °C	44 %	90 %	0.4
實施例 11	300 °C	46 %	100 %	0.5
實施例 1	320 °C	63 %	91 %	0.5

表 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

實施例比較A

用 600°C 下煅燒 16 小時之矽石 (以 Aerosil 200 之商標上市) 取代磷酸鋁，重複實施例 1。

操作條件相同於實施例 1 (溫度為 320°C；水/ACN 之莫耳比例為 6.2；期間為 2 小時)。

所得結果如下：

- ACN 之 DC：17.6%

- CPL 之 RY：53%

- 催化劑活性：0.04 克 CPL/毫升催化劑 x 小時

用矽石製造己內醯胺之產率很低，而且顯示非常低的活性。

(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：)

錫及鉍之二價、三價、四價或五價之元素或數種這類元素之混合，或 $M=O$ ，

-Imp 為包括鹼金屬或鹼土金屬或數種這類金屬混合之鹼性浸漬化合物，其和相對離子結合使用，確保電中性，

-n 為 1、2 或 3，

-h 為 0、1 或 2，

-p 為 0 至 $1/3$ 間之數字，且相當於浸漬化合物 Imp 與浸漬化合物 $MH_n(PO_4)_n$ 之莫耳比例，且該式(II)之催化劑於 300°C 至 1000°C 之溫度範圍煅燒。

英文發明摘要(發明之名稱：)

zirconium, titanium, vanadium, niobium, iron, germanium, tin and bismuth, or a mixture of several of these elements, or $M=O$,

- Imp denotes a basic impregnating compound consisting of an alkali metal or alkaline-earth metal or of mixtures of several of these metals, used in combination with a counteranion to ensure electrical neutrality,

- n denotes 1, 2 or 3,

- h denotes 0, 1 or 2,

- p denotes a number between 0 and $1/3$ and corresponds to a molar ratio of the impregnating compound Imp and the impregnated compound $MH_n(PO_4)_n$, and that the catalyst of formula (II) is subjected to a calcination at a temperature of between 30°C and 1000°C .

