

申請日期	86.5.3
案 號	86105911
類 別	C07D 201/18

A4
C4

422835

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	己內醯胺之合成方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	1.朱小蓉 2.許希彥 3.林慶堂 4.賴廣治 5.蔡照雄
	國 籍	中華民國
	住、居所	1.新竹市光田里水田街150巷18弄38號2樓 2.台北市北投區石牌路1段166巷43弄18號 3.新竹市明湖路169號 4、5.彰化市彰鹿路105-4號
三、申請人	姓 名 (名稱)	1.財團法人工業技術研究院 2.聚隆纖維股份有限公司
	國 籍	中華民國
	住、居所 (事務所)	1.新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號 2.彰化縣彰化市彰鹿路105-4號
	代 表 人 姓 名	1.孫 震 2.鄭孟松

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）

本發明是有關於己內醯胺之合成方法，特別是有關於以水、醇類、或水與醇類的混合液為溶劑，以擔體所支撐之貴金屬為觸媒，將醛基戊酸(formyl valeric acid)或醛基戊酸酯類(formyl valerate)直接氨化及環化成己內醯胺的技術。

己內醯胺為尼龍 6 之原料，其經開環聚合即可成為尼龍 6。尼龍 6 之用途廣泛，主要作為纖維材料及工程塑膠之用，例如衣著、地毯等紡織纖維及輪胎簾布，濾布...等工業纖維、或做為汽車、機械零件、電子電機零組件...等工程塑膠材料。

傳統之己內醯胺製法是以環己烷為原料，如美國專利 U.S.4,268,440，U.S.5,304,643 等所揭示，將環己烷氧化成醇、酮油類(KA oil)，再經肟化及貝克曼重組反應而合成己內醯胺。此等方法的缺點是有大量的硫酸銨廢棄物生成，不但生產成本過高且有廢棄物需處理之麻煩，因此許多其它新的製程被開發出來。

新的製程如美國專利 4,730,040 所揭示之以 5-醛基戊酸甲酯為原料，先以酸性觸媒在 30~200 °C 將 5-醛基戊酸-甲酯水解為醛基戊酸，再以阮尼鎳或鈷為觸媒在超高壓及 50~150 °C 下，以過量之氨及氫氣進行反應，將醛基戊酸轉換成 6-胺基己酸，在分離未反應之氨、氫等氣體及觸媒後，再在 150~370 °C，100 bar 下將 6-胺基己酸脫水環化為己內醯胺，不但製程繁複，且產率不高。

美國專利 4,730,041 及 4,731,445 則揭示以醇為溶媒，

五、發明說明(2)

5-醛基戊酸甲酯為原料直接加氫胺化之製程，其以矽酸鎂為載體之鎳觸媒為觸媒，在過量之氮氣，氫氣，及 40~130 °C，超高壓力下反應，先將 5-醛基戊酸甲酯轉換為 6-胺基己酸甲酯，經分離未反應之氣體後，將 6-胺基己酸甲酯水解成 6-胺基己酸，再進行脫水環化或直接脫醇環化形成己內醯胺，該製程雖減少了 5-醛基戊酸酯之水解步驟，但由於原料之進料濃度極低(僅 10%)，有大量之醇類需分離回用。日本專利 NO.29148(1968)則揭示以氨水為溶媒之方法，其以阮尼鎳為觸媒，在 150 bar，230 °C 下將 5-醛基己酸酯直接環化為己內醯胺，該製程不但產率低，且變化大。此外，反應之壓力過高，而難達商業化實際生產之目的。

歐洲專利 Eur. Pat. Appl. EP 729944 則揭示以氨水先將 5-醛基戊酸氫化，再以氫化觸媒進行氫化為 6-胺基己酸酯類，再在 200~350 °C 脫醇環化為己內醯胺，雖可改善反應之壓力，但是多了一個氫化之步驟，使製程更複雜。

美國專利 4,963,672 則教導以 5-醛基戊酸酯類直接進料之方法，該製程以氧化鋁為載體之貴金屬鈦為觸媒，在 40~100 bar，80~140 °C 下，以過量之氮氣及氫氣進行反應，將 5-醛基戊酸甲酯轉化為 6-胺基己酸甲酯，再將壓力降至常壓，分離氫氣並以二甲苯置換氮氣後，再將壓力提高至 70~100 bar 及 230~350 °C，將 6-胺基己酸甲酯直接進行脫醇環化成己內醯胺，該製程雖減少了大量醇類溶劑回收之麻煩，但製程仍相當繁複，不但其間要經加壓，減壓，再加壓等操作，且以二甲苯置換氮氣，產生大量二甲苯需分離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

號

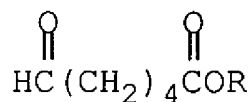
五、發明說明(3)

回收之問題。

本發明之目的即為解決上述缺點，因而提供一種己內醯胺之合成方法，經由一步驟反應即可直接將醛基戊酸或其酯類，進行加氫氨化、酸化及脫水環化反應，而轉化為己內醯胺，可簡化製程，免除繁複之反應、分離程序及返復的增壓及降壓操作。

為了達成上述之目的，本發明己內醯胺之合成方法，包括：

(a) 將具有下列構造之醛基戊酸(formyl valeric acid)或其酯類溶於一溶劑中，



其中 R 為 H、C₁~C₈ 的烷基、芳香基或環烷基，

其中該溶劑為水、醇類、或水與醇類的混合液；以及

(b) 將醛基戊酸或其酯類之溶液，在溫度 80~300°C 下，壓力 10~120 大氣壓下，利用擔體所支撐之貴金屬為觸媒，與氫氣、氨氣反應，進行加氫氨化、酸化及脫水環化反應，而得到己內醯胺。

本發明所使用之觸媒為擔體所支撐之貴金屬，其活性較高，且同時具有加氫氨化及脫水或脫醇環化之雙重功能。使得醛基戊酸或其酯類，可在過量之氫氣及氨氣下，經由一步驟反應，進行加氫氨化、酸化及脫水環化反應，

五、發明說明（4）

而轉化為己內醯胺。

適用於本發明較佳之貴金屬例如第 VIII B 族金屬；可為鉑、鈀、鈳、銻，貴金屬之濃度為觸媒總含量的 0.05~10.0 重量%，較佳之範圍為 0.1~10 重量%，更佳之範圍為 0.5~5 重量%之間。

適合於本發明的擔體並不特別限制，但較佳的選擇是第 II 族元素或第 IV 族元素（亦即第 IIA、IIB、IVA、IVB 族元素）所形成之氧化物或氧化物之混合物。第 II 族或第 IV 族的金屬氧化物可形成具有固體酸、鹼特性之擔體，特別適合應用於本發明中間產物 6-胺基己酸之脫水環化。代表性的第 II 族或第 IV 族的金屬氧化物例子包括二氧化矽、二氧化鋯、二氧化鈦、氧化鈣、氧化鎂、及其混合物。

本發明擔體所支撐之貴金屬觸媒的製備方式是，先將第 II 族或第 IV 族元素（如矽、鋯、鈦、鈣、鎂）的鹽類或氧化物，經沉澱法、共沉澱法、或共研磨的方法，製得觸媒擔體。接著再以共沉澱法、含浸法、表面塗佈法、或離子交換法等方式，將貴金屬放置於擔體上。貴金屬的來源可為氧化物、硝酸鹽類、氯化鹽類或金屬粉末。

依據本發明以下具體實施例的方式，將貴金屬放置於擔體上的方式是，將貴金屬之氯化鹽類配成 5~50 重量%的水溶液，再以浸漬蒸乾的方式使其附著於擔體上，或直接以長時間浸泡，再過濾蒸乾的方式使附著於擔體上。適當的浸泡時間以 5 小時以上為宜。

本發明擔體所支撐之貴金屬觸媒，亦可以鋅、錫、鋁、

五、發明說明(5)

銻、鉍、鎳、或其混合物加以改質，以調整觸媒之酸、鹼性質(降低酸強度)，而增加觸媒之穩定性(壽命)，增加己內醯胺之產率，減少副產物之生成。實施的方式是，將鋅、錫、鋁、銻、鉍、或鎳等改質金屬，和貴金屬同時以共沉法、含浸法、表面塗佈法、或離子交換法等方式放置於擔體上。上述改質金屬的來源可為單純的鋅、錫、鋁、銻、鉍、及鎳之金屬粉末，亦可為這些改質金屬的化合物，例如氧化物、硝酸鹽類、或氯化鹽類等。依照實際的需求，可使用一種以上的改質金屬或其化合物。

依據本發明以下具體實施例的方式，將改質金屬及貴金屬同時放置於擔體上的方式是，將上述鋅、錫、鋁、銻、鉍、或鎳等改質金屬的鹽類配成 5~20 重量%的水溶液，將貴金屬之氯化鹽類配成 5~50 重量%的水溶液，一起以浸漬蒸乾的方式使其附著於擔體上，或直接以長時間浸泡，再過濾蒸乾的方式使附著於擔體上。適當的浸泡時間以 5 小時以上為宜。適當的改質金屬用量在 0~20 重量%之間，較佳者為 0~10 重量%之間。

依據上述方式所得到之貴金屬擔體觸媒起始物(無論是否有添加改質金屬)，應再 80°C 至 500°C 通空氣焙燒及成型製得適當尺寸的觸媒顆粒。並且，貴金屬擔體觸媒在使用前必須經氫氣還原處理，適合的還原條件為在氫氣流下，於 180°C 至 300°C 之間活化，時間 4~24 小時之間。

依據本發明，以本發明特殊之貴金屬擔體觸媒來生產己內醯胺的方式是，將醛基戊酸(formyl valeric acid)或其酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

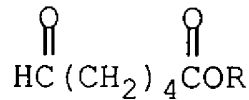
裝

訂

五、發明說明(6)

類溶於水、醇類、或水與醇類的混合液中。接著再將醛基戊酸或其酯類之溶液，在溫度 80~300°C 下，壓力 10~120 大氣壓下，利用上述之本發明的擔體所支撐之貴金屬為觸媒，與氫氣、氧氣反應，進行加氫氫化、酸化及脫水環化反應，而得到己內醯胺。

適用於本發明的醛基戊酸(formyl valeric acid)或其酯類，具有下列構造：



其中 R 為 H、C₁~C₈ 的烷基、芳香基或環烷基。較佳的例子可為碳數為 1 至 4 的低級烷酯類，或碳數 6 之芳香酯類。

相較於習知技術中以醛基戊酸或其酯類為起始物來合成己內醯胺所使用的溶劑，本發明的一重要特徵為，不需使用毒性較高之芳香烴為溶劑，僅以水、醇類、或水與醇類的混合液做為進料的溶劑，即可得較高之己內醯胺產率，且在較高的液體進料速度下仍可快速的獲得己內醯胺產物。

推測以含有水之混合醇類為溶媒時，在同時具有氫化及酸、鹼性質之雙功能觸媒作用下，生成之 6-胺基己酯中間產物隨即產生水解反應而轉化成 6-胺基己酸，並快速進行分子內之脫水環化反應生成己內醯胺。水與醇類的混合

五、發明說明(7)

比例為 1:10 至 10:1 之間，以 3:7 至 7:3 之間為佳。醇的種類則以含碳數為 1 至 6 的直鏈醇或支鏈醇為佳。溶媒的使用量以不超過 85 重量%為宜，續增加溶媒之含量，對於己內醯胺產率之提昇並無特別之助益。醛基戊酸或其酯類在溶劑中的濃度以 2~80 重量%為宜。

本發明反應的方式可以混泥式連續攪拌槽反應器進行，或以固定床管式反應器進行。以混泥式連續反應器進行時，觸媒的用量以醛基戊酸(或酯類)及溶媒量 5~40 重量%為宜，較佳的範圍為醛基戊酸酯類(或酸)及溶媒總量之 10~25 重量%，觸媒太少時反應之滯留時間必需延長，觸媒量過多時對反應並無特別助益。反應的滯留時間為 10 分鐘~60 分鐘之間，反應的壓力為 10~120 大氣壓，以 30~90 大氣壓為宜，續增高反應壓力並不能有效的增加己內醯胺之產率。反應溫度為 80~300 °C 之間，以 110~230 °C 較佳。氮氣與酯類(或酸)的比例為 1~20:1(摩爾比)，其中以 3~15:1 較佳。氮氣與酯類(或酸)的比例為 1~40:1(摩爾比)，其中以 5~30:1 為佳。在反應完成後，產物經內置之篩網分離觸媒及背壓閥減壓分離氮氣及氫氣。未反應之氮氣及氫氣迴流繼續反應，生成之己內醯胺及溶媒再以氣相層析儀分析己內醯胺之產率。以固定床進行反應時，液體之進料速度以 0.05~10hr⁻¹ 之間，以 1~5hr⁻¹ 最佳，其餘反應條件和混泥式反應器條件相同。

本發明的另一重要特徵為，不論以 5-醛基戊酸酯類或 5-醛基戊酸為進料原料，均可以一段反應的方式直接獲得高

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

號

五、發明說明(8)

產率之己內醯胺，而不必以兩段(或三段)反應的方式操作，不必先將 5-醛基戊酸(或酯類)先轉化為 6-胺基己酸(或酯類)，再將 6-胺基己酸(或酯類)脫水或脫醇環化成己內醯胺。

為便於瞭解本發明之優異性，下面舉例特別說明本發明己內醯胺合成法的特性，同時亦與其它方法如鎳觸媒或其它溶媒之方法比較。混泥式連續反應是在兩個 300ml 串聯之不鏽鋼高壓釜反應器內進行，觸媒經粉碎後取通過 40 至 80 篩網之觸媒顆粒，觸媒用量及反應條件說明於實施例內。固定床反應是在 1/2 吋的不鏽鋼管式反應器內進行。觸媒經粉碎後取通過 40 至 80 篩網之觸媒 15 克，反應條件說明於實施例內，反應之產品經以氫氣逆向吹除未反應之氮及氫氣後，收集並以 HP 5890 氣相層析儀分析，使用 FID 檢測器偵測己內醯胺之含量。實施例內之轉化率及己內醯胺產率依下列式(1)、(2)及(3)計算。下述實施例僅為適用於本發明之代表性例，然而本發明之範圍不限於此等實施例。

$$\text{轉化率, 摩爾}\% = \frac{\text{進料內 5-醛基戊酸酯類 或酸摩爾含量} - \text{產品內 5-醛基戊酸酯類 或酸摩爾含量}}{\text{進料內 5-醛基戊酸酯類(或酸)摩爾含量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{己內醯胺產率, 摩爾}\% = \frac{\text{產品內己內醯胺摩爾含量}}{\text{進料內 5-醛基戊酸酯類(或酸)摩爾含量}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{6-胺基己酸產率, 摩爾}\% = \frac{\text{產品內 6-胺基己酸產率, 摩爾}\%}{\text{進料內 5-醛基戊酸酯類(或酸)摩爾含量}} \times 100\% \quad (3)$$

五、發明說明(9)

實施例一

取 46.84 克的丁酸鋯 $[\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ 及 183.09 克的矽酸四乙酯 $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ 加入 300ml 的乙醇，攪拌溶解成鋯及矽的混合溶液，緩緩將 10 重量%的氨水滴入攪拌中的鋯及矽的混合溶液中，並調整 pH 值為 10，使產生白色沉澱，經過濾，水洗乾燥後，以擠壓機成型為 0.2 厘米 \times 0.5 厘米之顆粒，經 600 $^\circ\text{C}$ 通入空氣焙燒 8 小時，得觸媒擔體約 65 克。再打碎取通過 40~80 網目的顆粒備用。

取前述觸媒顆粒 15 克，另以 201 克之氯化鈦配成 200ml 溶液浸泡 10 小時後，減壓蒸乾，再在 105 $^\circ\text{C}$ 烘烤 16 小時，將烘乾之觸媒顆粒置入固定床反應管內，以氫氣於 220 $^\circ\text{C}$ 還原 6 小時。將 5-醛基戊酸乙酯：水：乙醇=25：30：45 之混合溶液以 2.63hr⁻¹ 的速度用高壓泵打入反應管。氫氣以 60ml/hr 進入反應管，液氫則利用高壓泵以 14ml/hr 的速度打入反應管，在混合區混合後，並在 220 $^\circ\text{C}$ ，50 大氣壓下與觸媒床接觸反應。產品經減壓後進入一條氣管，以氫氣將未反應之氫氣及氫氣吹除。產品經收集分析，其 5-醛基戊酸乙酯之轉化率為 100%，己內醯胺之產率為 85.3%，6-胺基己酸之產率為 7.5%。

實施例二

取日本 Nippon Engelhard，以 0.5% 銻改質之 1% 鈦/二氧化鈦(K-UCL-09)擔體觸媒 50 克，打碎後取通過 40~80 網目之顆粒 15 克置入反應管內，將 5-醛基戊酸甲酯：水：甲醇=50：25：25 的混合溶液以 5.2hr⁻¹ 的速度用高壓泵打入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(10)

反應管內。氫氣以 480ml/min 進入反應管，液氫則利用高壓泵以 56ml/hr 的速度打入反應管，在混合區混合後，並在 130℃，70 大氣壓下與觸媒床接觸反應。產品經收集分析，其 5-醛基戊酸甲酯之轉化率為 100%，己內醯胺的產率為 78.5%，6-胺基己酸的產率為 18.3%。

比較例一

取打碎為 40~80 網目之氧化鎳/三氧化鎢(NiO/WO₃)(日本 Nissan Girdler T-4190)擔體觸媒 15 克，置入反應管內，通入氫氣於 300℃ 活化 8 小時後。將 5-醛基戊酸乙酯：水：乙醇=25：30：45 之混合溶液以 2.63hr⁻¹ 的速度用高壓泵打入反應管中，以與實施例一完全相同的反應條件進行反應，結果 5-醛基戊酸甲酯之轉化率為 100%，己內醯胺之產率為 8.8%，6-胺基己酸之產率為 58.5%，6-胺基己酯之產率為 21.2%。由此結果可知觸媒如不同時具有高的氫化及酸、鹼特性時，無法獲得高的己內醯胺產率。

比較例二

取氧化鋁(40-80 網目)顆粒 15 克，另以 201 克之氯化鈦配成 200ml 溶液浸泡 10 小時後，以與實施例一完全相同的條件配製 2.5%鈦/氧化鋁擔體觸媒。置入反應管中以氫氣在 220℃ 還原 6 小時，再降溫至 130℃。將 5-醛基戊酸甲酯溶液(純度 98.7%)以 5.2hr⁻¹ 的速度用高壓泵打入反應管中，再以與實施例二完全相同的反應條件進行反應，結果 5-醛基戊酸甲酯之轉化率為 98.5%，己內醯胺之產率為 2.3%，6-胺基戊酸甲酯的產率為 83.8%。由此結果可知進料內如無水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(11)

的混合液存在，產品以中間產物 6-氨基戊酸甲酯為主，無法直接脫醇環化為己內醯胺。

實施例三

取打碎為 40~80 網目之 5% 銻/氧化鋁(日本 Nippon Engelhard 33-75030)觸媒 15g 置入反應管中。將 5-醛基戊酸乙酯：水：乙醇=15：40：55 之混合溶液以 7.9hr^{-1} 的速度用高壓泵打入反應管中。氫氣以 $54\text{ml}/\text{min}$ 之速度進入反應管，液氮則利用高壓泵以 $50.5\text{ml}/\text{hr}$ 的速度打入反應管，在混合區混合後，並在 250°C ，30 大氣壓下與觸媒床接觸反應。產品經分析結果其 5-醛基戊酸乙酯之轉化率為 100%，己內醯胺之產率為 90.3%，6-氨基己酸之產率為 2.8%。

實施例四

與實施例一完全相同的方法，配製觸媒擔體僅改變丁酸銻為 72.0 克之氣氧化銻，改變矽酸四乙酯為氯化錫 6.5 克，加入 300ml 的蒸餾水，配成溶液後，以氨水調整 pH，生成之粉末經成型為 $0.2\text{厘米} \times 0.5\text{厘米}$ 之顆粒，再以 600°C 通空氣活化。取前述觸媒顆粒 15 克，另以 201 克之氯化鈦配成 200ml 溶液浸泡 24 小時後，過濾去除濾液後，再在 105°C 烘烤 16 小時。將烘乾之觸媒顆粒置入固定床反應管內，以氫氣於 100°C 活化 1 小時，再以每小時 15°C 的速度升溫至 220°C ，在 220°C 再活化 6 小時。將 5-醛基戊酸乙酯：水：乙醇=80：5：15 之混合溶液以 5.3hr^{-1} 的速度用高壓泵打入反應管中，液氮則以 $90\text{ml}/\text{hr}$ 的速度打入反應管，氫氣以 $390\text{ml}/\text{min}$ 進入反應管，在混合區混合後，在 230°C ，

五、發明說明(12)

50 大氣壓下與觸媒床接觸反應，產品經分析結果其 5-醛基戊酸乙酯之轉化率為 99.3%，己內醯胺之產率為 83.5%，6-胺基己酸之產率為 10.7%，6-胺基己酯之產率為 1.7%。

實施例五

取實施例一之觸媒擔體 15g(40~80mesh)，以與實施例一完全相同之方法，僅改以 201 克之氯化鈦及 0.12 克氯化鉍水溶液含浸配製觸媒，再以與實施例一完全相同之方法還原觸媒。將 5-醛基戊酸異丁酯：水：異丁醇=25：20：55 之混合水溶液以 2.63hr^{-1} 的速度打入反應管，氫氣以 120ml/min 的速度進入反應管，液氮則以 28ml/hr 的速度打入反應管，在混合區混合後，在 180°C ，30 大氣壓下與觸媒床接觸反應，產品經分析結果其 5-醛基戊酸異丁酯之轉化率為 100%，己內醯胺之產率為 91.4%，6-胺基己酸之產率為 3.8%。

實施例六

取實施例四中之觸媒擔體顆粒(40~80mesh)15 克，以與實施例一中完全相同之方法，僅改以 50 克之氯化鈦及 3.72 克硝酸鎳水溶液含浸配製觸媒，再以與實施例一完全相同之方法還原觸媒，及完全相同的條件進行反應，產物分析結果，己內醯胺之產率為 90.3%，6-胺基己酸之產率為 4.7%。

實施例七

與實施例一完全相同之方法配製觸媒，僅以 202.4 克的氯氧化鋇($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)加入 1 公升的蒸餾水中，配成溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(13)

後，以氫水調整 pH，生成之粉末經成型 0.2 厘米 × 0.5 厘米之顆粒，再經 600 °C 通空氣活化備用。

取打碎為 40~80mesh 之上述觸媒擔體顆粒，以與實施例一完全相同之方法合成觸媒，僅改以 0.51 克氯化鉑及 0.16 克之氯化錫配成之溶液含浸配製觸媒。再以與實施例一完全相同之方法還原觸媒，將 5-醛基戊酸乙酯，水及乙醇 = 25 : 55 : 20 的混合溶液利用高壓泵以 20hr⁻¹ 的速度打入管中，液氫則以 40ml/hr 的速度打入反應管，氫氣以 260ml/min 進入反應管，在混合區混合後，在 230 °C，90 大氣壓下與觸媒床接觸反應。產品經分析結果其 5-醛基戊酸乙酯之轉化率為 97.8%，己內醯胺之產率為 80.7%，6-胺基酸之產率為 14.3%。

實施例八

與實施例一完全相同之方法配製觸媒擔體，僅改以 362 克 40% 之矽溶膠(LUDOX AS 級)及 253 克氫氧化鎂粉末，經混練乾燥後成型為 0.2 厘米 × 0.5 厘米之顆粒，經 600 °C 通入空氣焙燒 10 小時，得觸媒擔體。

取打碎為 40~80mesh 之上述擔體顆粒，以與實施例一完全相同之方法配置觸媒及還原觸媒，僅改以 402 克之氯化鈦水溶液含浸配製觸媒，再以與實施例一完全相同之條件進行反應，僅改 5-醛基戊酸乙酯為 5-醛基戊酸。產品經分析結果 5-醛基戊酸之轉化率為 100%，己內醯胺之產率為 85.3%，6-胺基己酸之產率為 7.6%。

實施例九

五、發明說明(14)

取實施例一之觸媒擔體顆粒 15 克，以與實施例一完全相同之方法配製及還原觸媒，僅改以 0.76 克之氯化銻及 0.12 克氯化銻水溶液含浸配製觸媒，再以與實施例一完全相同之條件進行反應。產品經分析結果 5-醛基戊酸乙酯之轉化為 100%，己內醯胺之產率為 88.1%，6-胺基己酸之產率為 6.4%。

實施例十

取實施例一之觸媒擔體顆粒 15 克，以與實施例一完全相同之方法配製及還原觸媒，僅改 0.76 克之氯化銻水溶液含浸配製觸媒，將 5-醛基戊酸乙酯：水：乙醇=20：30：50 之混合水溶液用高壓泵以 3.7hr^{-1} 之速度打入反應管，液氮則以 46.5ml/hr 之速度打入反應管，氫氣以 370ml/min 進入反應管，在混合區混合後，並在 230°C ，50 大氣壓下與觸媒床接觸反應。產品經分析結果 5-醛基戊酸乙酯之轉化率為 100%，己內醯胺之產率為 90.5%，6-胺基己酸之產率為 5.8%。

實施例十一

取 5% 鉑氧化鋁(Nippon Engelhard 13-70010)觸媒-粉末 50 克置入 300ml 之不鏽鋼混泥式高壓釜反應器中，內置 5-醛基戊酸乙酯：水：乙醇=60：15：25 之混合溶液 150ml。設定氫氣壓力為 90 大氣壓攪拌速度為 300rpm，另用高壓泵以 10ml/min 的速度將上述混合溶液打入混泥式高壓釜反應器中，液氮則以 13ml/min 的速度打入高壓釜反應器中，於 180°C 進行反應。產品分析結果 5-醛基戊酸乙酯之轉化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(15)

率為100%，己內醯胺之產率為89.7%，6-胺基己酸之產率為7.7%。

比較例三

取阮尼鎳觸媒(Grace Davison Raney 2724)50克，以與實施例十一完全相同之反應條件進行反應，僅改以5-醛基戊酸乙酯(純度為98.7%)為進料原料。產品分析結果5-醛基戊酸乙酯之轉化率為93%，己內醯胺之產率為2.1%，6-胺基己酸乙酯之產率為78.6%。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此項技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

後

四、中文發明摘要(發明之名稱:

己內醯胺之合成方法

本發明提供一種己內醯胺之合成方法，包括將醛基戊酸(formyl valeric acid)或其酯類溶於水、醇類、或水與醇類的混合液中；再將醛基戊酸或其酯類之溶液，在溫度80~300°C下，壓力10~120大氣壓下，利用擔體所支撐之貴金屬為觸媒，與氫氣、氨氣反應，進行加氫氨化、酸化及脫水環化反應，而得到己內醯胺。

英文發明摘要(發明之名稱:

PROCESS FOR PREPARING CAPROLACTAM

A simple and single step process for producing caprolactam comprising reacting 5-formylvaleric acid or an ester thereof in a solvent of water and/or an alcohol with hydrogen and ammonia in the presence a noble metal catalyst supported by a carrier of at 80° to 300°C. under a pressure of 10 to 120 atm. whereby amination, acidification, dehydration and cyclization occur to obtain caprolactam.

2(修正頁 89.07.09)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

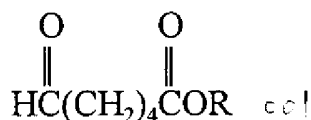
訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種己內醯胺之合成方法，包括：

(a) 將具有下列構造之醛基戊酸(formyl valeric acid)或其酯類溶於一溶劑中，



其中 R 為 H、C₁~C₆ 的烷基或芳香基，

其醛基戊酸或其酯類之濃度為 2~80 重量百分比，

其中該溶劑為水、醇類、或水與醇類的混合液；以及

(b) 將醛基戊酸或其酯類之溶液，在溫度 80~300°C 下，壓力 10~120 大氣壓下，利用矽、鋯、鈦、鈣、鎂等氧化合物或其中二者或二者以上之混合氧化物為擔體所支撐之金屬濃度為 0.05~10.0 重量百分比之貴金屬為觸媒，與氫氣、氮氣反應，進行加氫胺化、酸化及脫水環化反應，而得到己內醯胺，其中氮氣與醛基戊酸或其酯類的摩爾比例為 5~30，氫氣與醛基戊酸或其酯類的摩爾比例為 3~15。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該貴金屬為擇自鉑、鈀、鈳、銻所組成之族群中。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該擔體為擇自二氧化矽、二氧化鋯、二氧化鈦、氧化鈣、氧化鎂、及其混合物所組成之族群中。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該擔體所支撐之貴金屬觸媒，係將貴金屬或其化合物，以擇自共沉法、含浸法、表面塗佈法、離子交換法所組成之族群中之方法放置於擔體上的，

六、申請專利範圍

其中該貴金屬之化合物係為貴金屬之氧化物、硝酸鹽類、或氯化鹽類。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該擔體所支撐之貴金屬觸媒係含有 0~15 重量百分比之擇自鋅、錫、鋁、銻、鉍、鎳、及其混合物所組成之族群中之改質金屬成份。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該擔體所支撐之貴金屬觸媒，係將貴金屬或其化合物、以及擇自鋅、錫、鋁、銻、鉍、鎳、及其混合物的改質金屬或其化合物，以擇自共沉法、含浸法、表面塗佈法、離子交換法所組成之族群中之方法放置於擔體上的，

其中該貴金屬之化合物係為貴金屬之氧化物、硝酸鹽類、或氯化鹽類，

其中該改質金屬之化合物係為改質金屬之氧化物、硝酸鹽類、或氯化鹽類。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中步驟(b)中之加氫胺化、酸化及脫水環化反應，係在固定床反應器或混泥式連續攪拌式反應器中進行。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中步驟(a)中所用之溶劑為水與醇類之混合液，其中水與醇類的混合比例為 1:10 至 10:1 之間。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中步驟(a)中所用之溶劑為水、 $C_1 \sim C_6$ 之醇類、或水與 $C_1 \sim C_6$ 之醇類的混合液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

檢

四、中文發明摘要(發明之名稱:

己內醯胺之合成方法

本發明提供一種己內醯胺之合成方法，包括將醛基戊酸(formyl valeric acid)或其酯類溶於水、醇類、或水與醇類的混合液中；再將醛基戊酸或其酯類之溶液，在溫度80~300°C下，壓力10~120大氣壓下，利用擔體所支撐之貴金屬為觸媒，與氫氣、氨氣反應，進行加氫氨化、酸化及脫水環化反應，而得到己內醯胺。

英文發明摘要(發明之名稱:

PROCESS FOR PREPARING CAPROLACTAM

A simple and single step process for producing caprolactam comprising reacting 5-formylvaleric acid or an ester thereof in a solvent of water and/or an alcohol with hydrogen and ammonia in the presence a noble metal catalyst supported by a carrier of at 80° to 300°C. under a pressure of 10 to 120 atm. whereby amination, acidification, dehydration and cyclization occur to obtain caprolactam.

2(修正頁 89.07.09)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

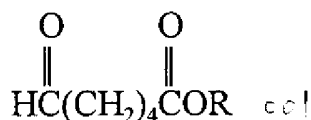
訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種己內醯胺之合成方法，包括：

(a) 將具有下列構造之醛基戊酸(formyl valeric acid)或其酯類溶於一溶劑中，



其中 R 為 H、C₁~C₆ 的烷基或芳香基，

其醛基戊酸或其酯類之濃度為 2~80 重量百分比，

其中該溶劑為水、醇類、或水與醇類的混合液；以及

(b) 將醛基戊酸或其酯類之溶液，在溫度 80~300°C 下，壓力 10~120 大氣壓下，利用矽、鋯、鈦、鈣、鎂等氧化合物或其中二者或二者以上之混合氧化物為擔體所支撐之金屬濃度為 0.05~10.0 重量百分比之貴金屬為觸媒，與氫氣、氮氣反應，進行加氫胺化、酸化及脫水環化反應，而得到己內醯胺，其中氮氣與醛基戊酸或其酯類的摩爾比例為 5~30，氫氣與醛基戊酸或其酯類的摩爾比例為 3~15。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該貴金屬為擇自鉑、鈀、鈳、銻所組成之族群中。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該擔體為擇自二氧化矽、二氧化鋯、二氧化鈦、氧化鈣、氧化鎂、及其混合物所組成之族群中。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該擔體所支撐之貴金屬觸媒，係將貴金屬或其化合物，以擇自共沉法、含浸法、表面塗佈法、離子交換法所組成之族群中之方法放置於擔體上的，