

申請日期： 90. 6. 1 案號： 90 1 0 5 3 0 5

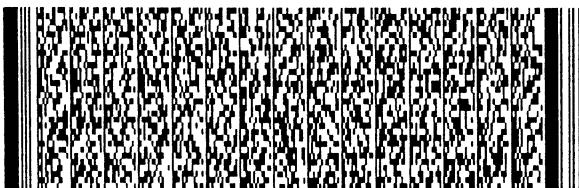
類別： COJ C 209/48

(以上各欄由本局填註)

公告本

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	氫化腈官能基成為胺官能基之方法
	英文	PROCESS FOR THE HYDROGENATION OF NITRILE FUNCTIONAL GROUPS TO AMINE FUNCTIONAL GROUPS
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 文森 柏斯卻 2. 菲利浦 勒康
	姓名 (英文)	1. VINCENT BOSCHAT 2. PHILIPPE LECONTE
	國籍	1. 法國 2. 法國
	住、居所	1. 法國維契市馬恩街32號 2. 法國梅席憂市聖比夫路43號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 法商隆迪亞纖維及樹脂加工廠
	姓名 (名稱) (英文)	1. RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES
	國籍	1. 法國
	住、居所 (事務所)	1. 法國考比沃市保羅杜默路25號
	代表人 姓名 (中文)	1. 琴-珮蕾 艾森
代表人 姓名 (英文)	1. JEAN-PIERRE ESSON	



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期 案號

主張優先權

法國 FR

2000/03/08 0002997

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



## 五、發明說明(1)

本發明係有關於一種氫化腓官能基成為胺官能基之方法。

本發明更特別是有關於一種完全或部分氫化二腓化合物成為二胺或胺基腓化合物之方法。

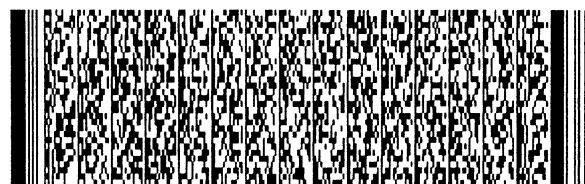
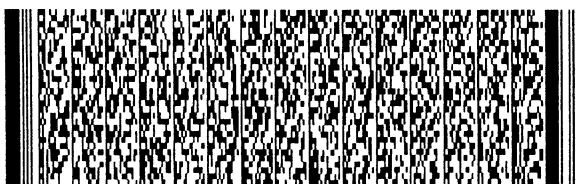
氫化二腓成為對應二胺係一種已用許久之方法，特別是氫化己二腓成為六亞甲二胺，製備聚醯胺-6,6-之基本原料之一。

近年來，對氫化(有時又稱半氫化)脂族二腓成為胺基腓，特別是氫化己二腓成為6-胺基己腓，直接或經由己內醯胺產生聚醯胺-6,6-之興趣已愈益明顯。

因此，US-A-5 151 543號專利揭示一種選擇性氫化脂族二腓成為對應胺基腓之方法，其係在25-150°C及大於大氣壓之壓力下，在溶劑對二腓以莫耳過量至少2/1存在下進行，該溶劑包含液體氫或具1至4個碳原子之醇及在雷尼觸媒(Raney catalyst)存在下可溶於該醇之無機鹼，所得胺基腓回收為主產物。

WO-A-93/16034專利揭示一種藉己二腓氫化製備6-胺基己腓之方法，其係在無機鹼，過渡金屬錯合物(過渡金屬係低價，選自鉻，鈷及鐵)及雷尼鎳作觸媒之存在下，在氫壓力及溫度50°C至90°C下進行。

WO-A-96/18603專利揭示藉氫半氫化脂族二腓成為胺基腓，其係在以視需要摻雜之雷尼鈷或鎳為基之觸媒及強無機鹼之存在下進行，起始氫化介質包含水，可形成之胺基腓及/或二胺及未轉化二腓。



## 五、發明說明 (2)

全部這些氫化方法皆會產所要胺基腓，且以在工場可連續使用之態勢提出。

然而，這些方法之選擇率及產率都必須改良以使彼等更具競爭性。

本發明目的之一為提供一種在具有改良產率及改良選擇率之觸媒之存在下氫化腓官能基之方法。

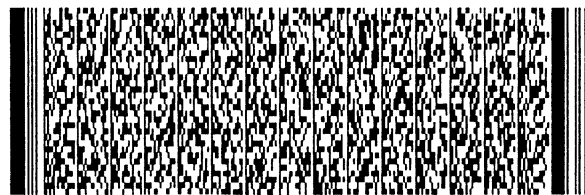
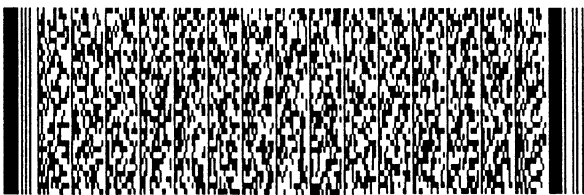
為此，本發明提供一種氫化腓官能基成為胺官能基之方法，其係利用氫在氫化觸媒及較佳衍生自鹼金屬或鹼土金屬之強無機鹼之存在下進行。

根據本發明，此方法包含調控觸媒之階段，其包括將氫化觸媒，預定量之強無機鹼及強無機鹼不太會溶於其中的溶劑混合。根據本發明，係將包含如此調控之觸媒之介質加入氫化反應器中，氫化反應係根據文獻中已揭示的常用條件及程序進行。

"氫化觸媒"一詞應了解的是意指，尤其且有利的是，雷尼金屬如雷尼鎳或雷尼鈷，具水滑石結構之混合氧化物(如W097/1005所揭示)，以及有載體金屬，特別是元素週期表族VIII之金屬如鎳，鈷，鈦，或銻沉積於一般為金屬氧化物或活性碳之載體上。

在雷尼金屬之情形時，彼等與空氣接觸時之不穩定性必須使用液體貯存介質來貯存。此一液體介質一般為水。

根據本發明，所用之溶劑對貯存液體(一般為水)具有良好之親合力，因此可獲得相分離及包含高濃度強無機鹼之相之形成。根據較佳具體例，強無機鹼係在溶劑加入前加



## 五、發明說明 (3)

至該貯存介質中。

在不需有貯存液體存在之其他觸媒之情形時，將水加至混合物中，或許值得一試且有利。

"溶劑與貯存液體或水之間的親合力"一語應了解為意指這些化合物為相互可溶。

同樣地，用以說明強無機鹼在溶劑中之溶解度特徵之"不太會溶"一詞應解釋為意指該鹼在純溶劑中之溶解度不超過3重量%。

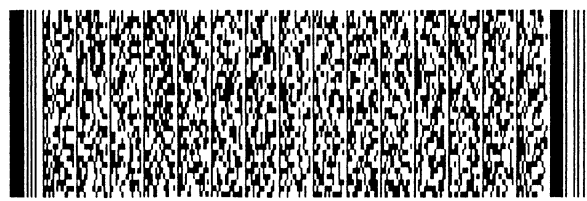
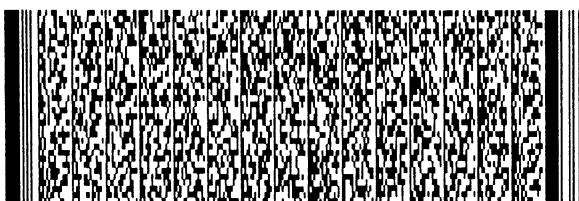
根據本發明，各成分或混合物之添加順序並不重要。

根據本發明之方法，溶劑之存在會造成強無機鹼或強無機鹼濃溶液之相分離，形成包含全部或基本上全部加至混合物之鹼量之第二液相，此相包含與觸媒保持密切接觸之強鹼，第一相係由溶劑及貯存液體及視情況鹼之溶劑(假若後者係以溶液之形式加至溶劑如水中)所形成。

因此，觸媒粒子便與強無機鹼之濃溶液接觸，該觸媒因強鹼之分子附著或吸附在該觸媒表面而被調控。

包含強鹼分子在表面之觸媒之使用，使其可以改良之產率及選擇率進行氫化作用，此特別是反映在所形成雜質之降低，如以下實例所證明。

氫化觸媒，除觸媒金屬外，可有利地包含自元素週期表(如Handbook of Chemistry and Physics (Weast 1970-1971第五版)所刊載)族Ib, IIb, IVb, VIb, VIIb及VIII之元素所選出之摻雜元素及特別存在於雷尼金屬之鋁。



## 五、發明說明 (4)

"雷尼金屬"一詞應了解的是特別意指雷尼鎳或雷尼鈷。

適合於本發明之強無機鹼為鹼金屬或鹼土金屬氫氧化物，例如，LiOH，NaOH，KOH，RbOH，CsOH及其混合物。

根據本發明之另一特徵，雷尼金屬之液體貯存介質較佳為水。

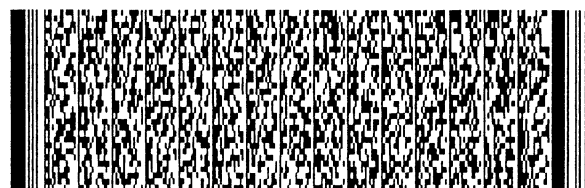
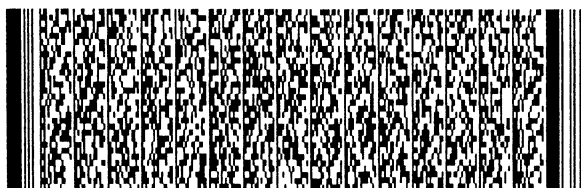
根據本發明之一特徵，在調控觸媒之階段加入之強鹼量係每公斤觸媒介於0.1莫耳與50莫耳之間。最終鹼量係就每一觸媒決定。

根據本發明之較佳型態，強鹼係在調控階段以濃縮溶液之形式或純形式加入。

再者，加入之溶劑之量係視水或貯存液體在此溶劑中之溶解度及在包含強鹼之相中所要濃度而定。有利的是，溶劑與水(或貯存液體)之重量比應為至少等於1，較佳大於或等於2。

根據本發明，溶劑係選自對水或雷尼金屬之貯存液體有親合力，而相反地對強無機鹼不具親合力(低增溶力)之化合物。強鹼在溶劑中或更明確在溶劑與水或貯存液體所形成液相中之不溶解性概念應了解為意指鹼之低溶解度，例如，低於1重量%。

在本發明之較佳具體例中，溶劑有利的是胺，較佳對應於氫化反應所得之二胺，或在氫化反應於液體氨介質中進行時為液體氨。這是因為溶劑的選擇有利地應不讓新的物質引入氫化反應介質中，而因此應可使分離及視需要之回收過程容易又低廉；因此從技術與經濟觀點而言，本方法



## 五、發明說明 (5)

將不致所費不貲。

調控觸媒之階段可在惰性氛圍，視需要在氫氛圍或在氫壓力下進行。

本發明之方法更特別適用於氫化二腈，如己二腈，成為二胺，如六亞甲二胺(HMD)，或部份氫化或半氫化二腈，如己二腈，成為胺基腈，如胺基己腈。後者反應對由胺基腈環狀水解而得之內醯胺如 $\epsilon$ -己內醯胺之製造特別有利。

一般而言，此一半氫化反應係在水(佔反應介質重量之0.1%至20%之間)或在另一種化合物例如液體氨(此一化合物有利地少於反應介質重量之50%)之存在下進行。

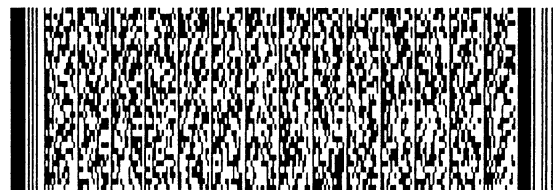
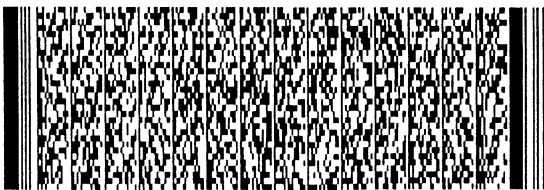
因此，在半氫化反應之特定具體例中，起始氫化反應介質包含對反應介質之全部液體化合物而言比例至少0.5重量%之水。介質也包含一或多種可自二腈以氫化所形成之二胺及/或胺基腈以及未轉化之二腈，此三種化合物之組合之比例，對反應介質合併之液體化合物而言，為80及99.5重量%。

可用於本發明方法之脂族二腈更特別為具以下一般化學式(I)之二腈：



其中R代表具1至12個碳原子之直鏈或支鏈伸烷基或伸烯基。

在本發明方法中，較佳係使用具化學式(I)而其中R代表具2至6個碳原子之直鏈或支鏈伸烷基之二腈。



## 五、發明說明 (6)

此種二腈之實例特別可提及者，有己二腈，甲基-戊二腈，乙基丁二腈，丙二腈，丁二腈，戊二腈及彼等之混合物，尤其是己二腈及/或甲基-戊二腈及/或乙基丁二腈之混合物，其可源自己二腈合成之相同方法。

實務上， $R=(CH_2)_4$ 之情形將最常用，因其相當於在本方法使用己二腈(AND)。

在本發明方法中，也可將強鹼加至與觸媒調控所用完全相同或不同之氫化反應介質中。此強鹼一般是鹼金屬或鹼土金屬氫氧化物，碳酸鹽或烷氧化物。

反應介質具有隨方法進行之方式而異之組成。

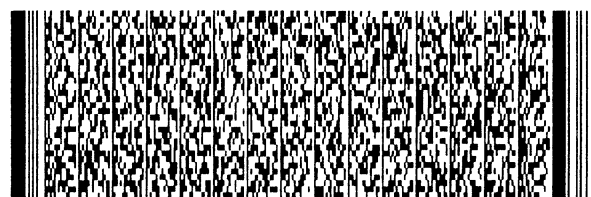
這是因為若此方法係以批式進行，如特別是實驗室規模之試驗或小規模製造試用之情形，則起始反應介質將逐漸變成富含胺基腈及略少富含二胺，而二腈之濃度可降低，若該二腈之全部或大部分係在半氫化反應開始時即加入；或可保持相當恆定，若二腈係在反應之中次第加入。

相反地，若此方法係連續式進行，則反應介質之平均組成達到反應轉化率及選擇率所預定之值。

水通常係以少於或等於20%之量存在。反應介質之水含量較佳係在0.5與15重量%之間，以該介質之合併液體成分而言。

反應介質中目標胺基腈及/或對應二胺及未轉化二腈之濃度一般係在85與98重量%之間，以包括於該反應介質中之合併液體而言。

此一半氫化方法所用之觸媒可為雷尼鎳或雷尼鈷，其除





## 五、發明說明 (7)

鎳或鈷及觸媒製備時自起始合金移除之殘餘量金屬，亦即一般為鋁外，包含一或多種其他元素，常稱為摻雜元素，如例如，鉻，鈦，鉬，銅，鎢，鐵或鋅。這些摻雜元素中，鉻，銅，鈦，鐵及彼等之混合物被認為最有利。這些摻雜元素一般佔0至15%，較佳0至10%，以鎳或鈷之重量而言。

也有利的是，可利用以沉積於乙炔黑所構成載體上之鈦為基之觸媒，此一觸媒也可包含雷尼金屬所提及清單所包括的摻雜金屬元素。

所用觸媒之量，特別是根據觸媒之本質及所採用之操作方法或所選用之反應條件而變化非常大。為說明之用，可使用0.5至50重量%之觸媒(以相對於反應介質總重之金屬之重量表示)，而一般為1至35重量%。

本發明之方法一般係在反應溫度低於或等於150°C，較佳低於或等於120°C，還有更佳低於或等於100°C下進行。

具體言之，此一溫度係介於周圍溫度(約20°C)與100°C之間。

在加熱之前，同時或之後，將反應室提高至適當氫氣壓，亦即，在實務上，介於1巴(0.10 MPa)與100巴(10 MPa)之間，較佳介於5巴(0.5 MPa)與50巴(5 MPa)之間。

支配本發明氫化反應(連續或批次)之其他條件係有關於本身已知之習用技術配置。

再者，這些條件可加以修改，以便根據是否需要高胺基腓選擇率或相反地需要二腓完全氫化成二胺，修改二腓轉



## 五、發明說明 (8)

化成二胺之較化率。

以下實例僅為說明之用提出，將用以證明本發明。

在這些實例中，會用到以下縮寫：

-AND=己二腈

-ACN=胺基己腈

-HMD=六亞甲二胺

-DC=轉化率(己二腈轉化之重量%)

-YD=相對於轉化之起始物質之選擇率(相對於AND轉化之總量所得之化合物ACN( $YD_{ACN}$ )或HMD( $YD_{HMD}$ )之莫耳%)。

### 實例1

將0.806克氫氧化鉀於4.2克水中之溶液與37.8克六亞甲二胺於攪拌反應器中混合。

將混合物於80°C下繼續攪拌。形成二相系統。將包含HMD之有機相分析以測定水含量及氫氧化鉀含量。結果如下：

水含量:8.2重量%

氫氧化鉀濃度:0.0287重量%

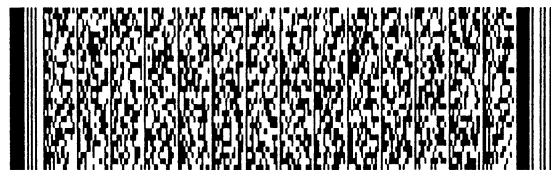
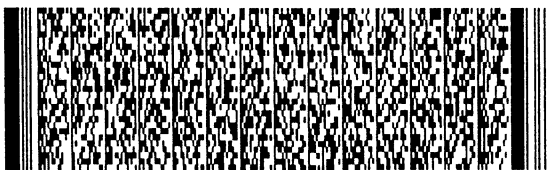
水相因此為約50重量%氫氧化鉀溶液。

氫氧化鉀在有機相中之存在量佔所加入氫氧化鉀之量之1.5%。

### 實例2及3

重複實例1，將252克HMD，126克乙醇及5.76克氫氧化鈉於42克水中之溶液混合。

所得有機相攪拌後之分析顯示，其包含7.16重量%水及



## 五、發明說明 (9)

0.3252% 氫氧化鈉。

此結果顯示，所加入之氫氧化鈉有約25%在有機相中，其包含氫氧化鈉之溶劑，亦即乙醇。

不用乙醇但用378克HMD代替252克之類似試驗，可獲得氫氧化鈉在有機相中之濃度為0.0496%。在此實例中，所加入之氫氧化鈉有3.6%在有機相中。

實例4

類似於實例1，將18克水中之20克雷尼鎳與180.9克六亞甲二胺及0.896克氫氧化鉀於4.23克水中之溶液混合。在80°C下，將混合物攪拌。

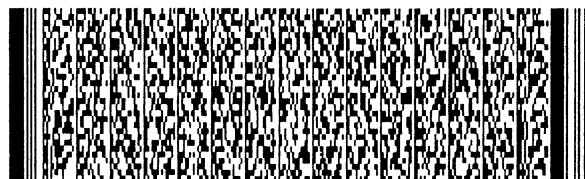
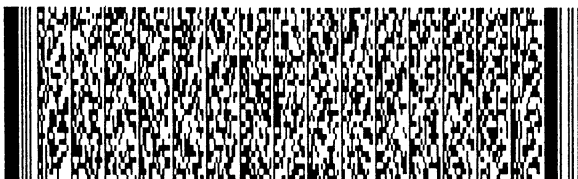
HMD基有機相之分析顯示，其包含10.2重量%水及0.0123重量%氫氧化鉀。氫氧化鉀在有機相中之存在量佔所加入氫氧化鉀之2.8%。因此，所加入之氫氧化鉀有97.2重量%直接與觸媒接觸。

實例5

將240克HMD，52克水及6.4克摻雜1.5重量%鉻之雷尼鎳加至攪拌反應器中。將0.462毫升之388克/升氫氧化鉀溶液加入以獲得KOH/Ni比為0.5莫耳/公斤。在溫度50°C下，將混合物繼續攪拌。將反應器置於25巴之氫壓下。

將40克己二腈加至反應器中。反應50分鐘後，將介質冷卻並藉氣體色層分析法測定己二腈(ADN)之總轉化率(DC)，反應產生胺基己腈(ACN)之選擇率( $YD_{ACN}$ )及介質之Poln濃度。

此一極譜值(polarographic number, Poln)特別代表亞



## 五、發明說明 (10)

胺化合物在介質中之濃度。它係藉極譜法測定並以每噸欲定量測定之樣本之亞胺官能基莫耳數表示。

AND 轉化率(DC): 83.8%

ACN 之選擇率( $YD_{ACN}$ ): 68.3%

Poln, 莫耳/噸: 21

比較實例6

重複實例5, 但同時加入氫氧化鉀及己二腈。加入之量完全相同。

所得結果如下:

AND 轉化率(DC): 81.1%

ACN 之選擇率( $YD_{ACN}$ ): 69.7%

Poln, 莫耳/噸: 76

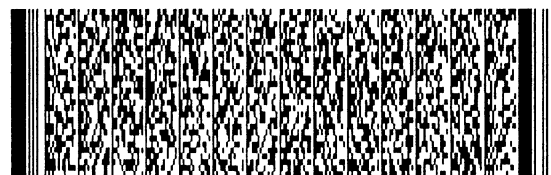
此結果清楚顯示調控觸媒之階段對所得產物之純度之影響。

實例7及比較實例8

藉以下方法製得摻雜1重量%鐵之鈦沉積於乙炔黑載體(以名為Y 70出售)上之觸媒:

將20克Y 70乙炔黑(SN2A出售)加至800毫升水中。將懸浮液加熱至90°C並一邊攪拌。將1.8克 $Na_2CO_3$ 於總共70毫升水中之溶液加入。經1小時後, 將2.16克 $RuCl_3$ 水合物於120毫升水之溶液加入。1小時後, 將1克 $FeCl_3$ 六水合物於總共70毫升水中之溶液通入。再經1小時後, 令介質冷卻至溫度40°C。

過濾後, 以200毫升40°C水洗滌觸媒4次。



## 五、發明說明 (11)

將觸媒置於烘箱中於 $120^{\circ}\text{C}$ 下烘乾1小時。得21.3克觸媒。

試驗前，在烘箱中將其在 $80^{\circ}\text{C}$ 及減壓下烘乾10小時。將2.4克根據以上方法製備之觸媒，4.8克水及5克15N氫氧化鉀加至36克HMD中。

將介質在溫度 $80^{\circ}\text{C}$ 下混合並置於氫壓2.5 MPa下。將36克己二腈加至此一介質中。

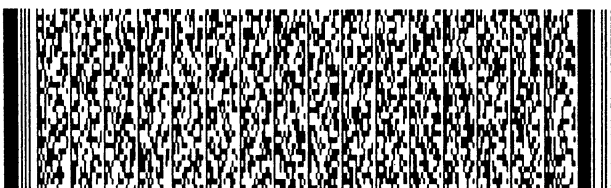
反應後，分析介質。

得以下結果：

- 反應時間： 105 分鐘
- AND 之DC： 67%
- $\text{YD}_{\text{ACN}}$  75%
- Poln 35 莫耳/噸

利用比較實例6之程序及以上實例7所用物質及產物，特別是相同觸媒之試驗，得以下結果：

- 反應時間： 110 分鐘
- AND 之DC： 68.5%
- $\text{YD}_{\text{ACN}}$  73%
- Poln 92 莫耳/噸



圖式簡單說明

## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：氫化腈官能基成為胺官能基之方法)

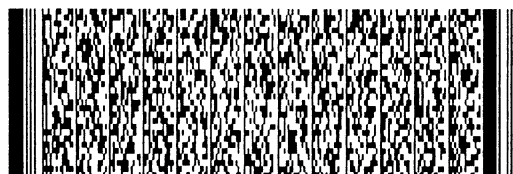
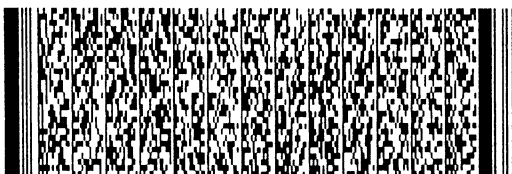
本發明係有關於一種氫化腈官能基成為胺官能基之方法。本發明更特別是有關於一種完全或部分氫化二腈化合物成為二胺或胺基腈化合物之方法。

本發明係有關於一種氫化腈官能基成為胺官能基之方法，其係利用氫在氫化觸媒及較佳自鹼金屬或鹼土金屬衍生之強無機鹼之存在下進行。根據本發明，該方法包含調控觸媒之階段，其包括將氫化觸媒，預定量之強無機鹼及強無機鹼不太溶於其中之溶劑混合。此一溶劑係胺化合物，如在氫化己二腈成為HMD及/或胺基己腈時為六亞甲二胺。

## 英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR THE HYDROGENATION OF NITRILE FUNCTIONAL GROUPS TO AMINE FUNCTIONAL GROUPS)

The present invention relates to a process for the hydrogenation of nitrile functional groups to amine functional groups. It relates more particularly to a process for the complete or partial hydrogenation of dinitrile compounds to diamine or aminonitrile compounds.

The invention relates to a process for the hydrogenation of nitrile functional groups to amine functional groups using hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst and of a



四、中文發明摘要 (發明之名稱：氫化腈官能基成為胺官能基之方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR THE HYDROGENATION OF NITRILE FUNCTIONAL GROUPS TO AMINE FUNCTIONAL GROUPS)

strong inorganic base preferably deriving from an alkali metal or alkaline earth metal. According to the invention, the process comprises a stage of conditioning the catalyst which consists in mixing the hydrogenation catalyst, a predetermined amount of strong inorganic base and a solvent in which the strong inorganic base is not very soluble. This solvent is an amine compound, such as hexamethylenediamine in the case of the hydrogenation of adiponitrile to HMD and/or





四、中文發明摘要 (發明之名稱：氫化腈官能基成為胺官能基之方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR THE HYDROGENATION OF NITRILE FUNCTIONAL GROUPS TO AMINE FUNCTIONAL GROUPS)

aminocapronitrile.



六、申請專利範圍

1. 一種氫化腓官能基成為胺官能基之方法，其係利用氫在氫化觸媒及衍生自鹼金屬或鹼土金屬之強無機鹼之存在下進行；其特徵為此方法包含調控觸媒之階段，其包括將觸媒，欲與觸媒聯合之預定量強無機鹼及強無機鹼在其中不太會溶之溶劑混合，該包含調控觸媒之混合物係加至包含欲氫化之化合物及視情況溶劑之氫化反應介質中。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為氫化觸媒係自雷尼金屬，沉積於載體上之元素週期表族VIII之金屬及具水滑石結構之混合氧化物所組成之族群中所選出。

3. 如申請專利範圍第2項之方法，其特徵為雷尼金屬為雷尼鎳或雷尼鈷。

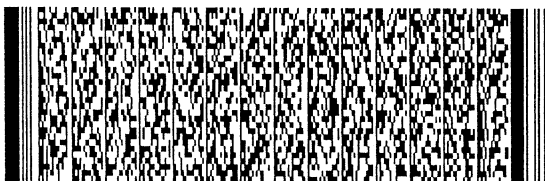
4. 如申請專利範圍第2項之方法，其特徵為族VIII之金屬係選自鎳，鈷，鈦及銻所組成之族群，載體係選自金屬氧化物，活性碳或乙炔黑。

5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其特徵為當稱之為貯存液體之液體聯合觸媒，尤其是以雷尼金屬為基之觸媒使用時，上述溶劑與該貯存液體即相互可溶，強無機鹼則不太溶於溶劑與貯存液體之溶液中。

6. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其特徵為調控觸媒之混合物包含水。

7. 如申請專利範圍第5項之方法，其特徵為水係貯存氫化觸媒之液體。

8. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為溶劑係包含一或多個胺官能基之化合物或液體氨。



## 六、申請專利範圍

9. 如申請專利範圍第8項之方法，其特徵為溶劑係氫化反應所形成之胺化合物，或與氫化反應所形成之化合物完全相同。

10. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為強無機鹼係在溶劑加入之前加至貯存雷尼金屬之液體介質。

11. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為調控觸媒之階段係在惰性氛圍中進行。

12. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為調控觸媒之階段係在氫氛圍中或氫壓力下進行。

13. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為其包括氫化二腈成為胺基腈及/或二胺。

14. 如申請專利範圍第13項之方法，其特徵為二腈係己二腈及其包括氫化己二腈成為胺己腈及/或六亞甲二胺。

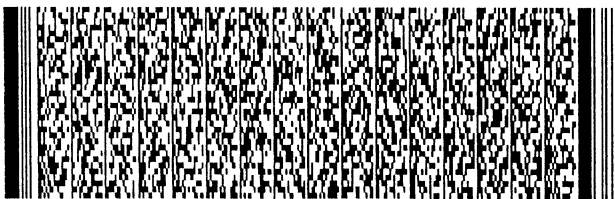
15. 如申請專利範圍第13項之方法，其特徵為溶劑係六亞甲二胺。

16. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為溶劑與貯存觸媒之液體介質或調控觸媒之混合物中之水之質量比為至少等於1。

17. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為調控混合物中觸媒之濃度為小於或等於30重量%，以金屬之重量表示。

18. 如申請專利範圍第1項之方法，其特徵為觸媒包含摻雜元素。

19. 如申請專利範圍第18項之方法，其特徵為雷尼金屬



## 六、申請專利範圍

係雷尼鎳，摻雜元素係選自元素週期表族Ib，IIb，IVb，VIIb，VIII之元素。

20. 如申請專利範圍第18項之方法，其特徵為雷尼金屬係雷尼鈷，摻雜元素係自元素週期表族Ib，IIb，IVb，IVb，VIIb及VIII之元素所組成之族群中所選出。

