



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 87555

(13) C2

(51) МПК (2009)

C07D 201/00

C07D 223/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУВАННЯ ЛАКТАМУ

1

(21) a200709547
(22) 14.02.2006
(24) 27.07.2009
(86) PCT/FR2006/000331, 14.02.2006
(31) 0501761
(32) 22.02.2005
(33) FR
(46) 27.07.2009, Бюл.№ 14, 2009 р.
(72) ЛЕКОНТ ФІЛІПП, FR
(73) РОДІА ШІМІ, FR
(56) WO 98/05636 A, 12.02.1998
EP 0 023 751 A, 11.02.1981
US 2003/153749 A1, 14.08.2003
US 4 470 928 A, 11.09.1984
US 6 365 770 B1, 02.04.2002
WO 98/37063 A, 27.08.1998
(57) 1. Спосіб синтезування лактаму з алкілціановалерату, який **відрізняється** тим, що він полягає у приведенні алкілціановалерату в стані газу в контакт з воднем у присутності каталізатора гідрогенізації та каталізатора циклізації, який вибирають з групи, яка включає глиноземи, фосфати алюмінію, фосфати цирконію та фосфати титану, та обробці після конденсації газового потоку, що містить утворений лактам.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що каталізатор гідрогенізації включає металевий елемент або суміш металевих елементів, вибраних з групи, що включає залізо, рутеній, родій, іридій, паладій, кобальт, нікель, хром, осмій та платину або їх суміш.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що каталізатори гідрогенізації та циклізації змішані.
4. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що каталізатор гідрогенізації та каталізатор циклі-

2

зації розташовують в реакторі окремо для утворення двох послідовних шарів каталізаторів.

5. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що реакцію проводять у присутності змішаного каталізатора гідрогенізації та циклізації, який містить сполуку, що утворює каталізатор циклізації, та каталітично активні металеві елементи для реакції гідрогенізації, нанесені на вказану сполуку або просочені в неї.

6. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що змішаний каталізатор включає носій, який складається з глинозему та який утворює каталізатор циклізації, один або більше металевих елементів, вибраних з групи, що включає залізо, рутеній, родій, іридій, паладій, кобальт, нікель, хром, осмій та платину або їх суміш, нанесених на цей глинозем або просочених в нього.

7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що алкілціановалератом є метилціановалерат.

8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що реакцію проводять при температурі від 200 °C до 450 °C.

9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що реакцію проводять під тиском водню від 0,1 до 20 бар.

10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що обробка газового потоку, що виходить з реактора після конденсації, включає етап обробки іонообмінною смолою або перегонку у присутності сильної кислоти та етап перегонки капролактаму у присутності сильної основи.

11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що з конденсованого газового потоку перед етапом обробки іонообмінною смолою або перегонкою у присутності кислоти екстрагують аміак, якщо він присутній.

Даний винахід стосується способу виробництва лактамів.

Більш детально він стосується способу виробництва лактамів з алкіл ціановалератних сполук, одержуваних застосуванням, як вихідних речовин, зокрема ненасичених мононітрилових сполук та більш особливо пентеннітрилів, таких як 2-, 3- або

4-пентеннітрил, взятих окремо або у вигляді суміші, та зазначених нижче як PN для суміші та 2PN, 3PN та 4PN відповідно.

ε-Капролактam є сполукою, використовуваною переважно для виробництва різних поліамідів, найбільш важливим з яких є поліамід 6 (PA 6) або полікапроамід.

(19) UA (11) 87555 (13) C2

Існує декілька способів синтезу ϵ -капролактаму, деякі з яких застосовуються у промисловості багато років. Найбільш широко використовуваний спосіб передбачає застосування бензену як вихідної речовини для виробництва циклогексанон оксиму як проміжної сполуки, ϵ -капролактаму одержують реакцією перегрупування Бекману.

Спосіб виробництва ϵ -капролактаму, який передбачає використання бутадієну як вихідної речовини та адипонітрилу як проміжної сполуки, також використовується декілька років.

У цьому способі адипонітрил, одержуваний подвійним гідроціануванням бутадієну, є частково гідрогенізованим для одержання амінокапронітрилу з одночасним виробництвом гексаметилендіаміну.

Амінокапронітрил, після відокремлення, гідролізують та циклізують для одержання капролактаму, або в газовій фазі або в рідинній фазі, у присутності або за відсутності розчинника. Цей спосіб потребує подвійного гідроціанування бутадієну та виробляє гексаметилендіамін у спряженні, який необхідно відділяти, що має значення для економічних показників процесу.

Також є можливим, виходячи з бутадієну, проводити алкоксикарбонілювання, для того, щоб одержати алкіл пентеноат, та потім гідроформілювання, з наступним відновним амінуванням для одержання алкіл амінокапроату. Останню сполуку потім циклізують для одержання капролактаму.

Спосіб синтезу капролактаму, який передбачає застосування бутадієну як вихідної сполуки та пентеннітрилів (PNs), одержуваних шляхом простого гідроціанування одного подвійного зв'язку бутадієну, як проміжної сполуки, також є використовуваним. У цьому способі, PNs перетворюють у формілвалеронітрил у реакції гідроформілювання в присутності водно та монооксиду вуглецю.

Цей формілвалеронітрил потім перетворюють, на другому етапі, в алкіл ціановалерат окисненням та взаємодією зі спиртом.

Після виділення, наприклад шляхом перегонки, алкіл ціановалерат гідрують для виробництва алкіл амінокапроату. Капролактаму одержують на кінцевій стадії циклізацією алкіл амінокапроату.

Такий спосіб, розкритий зокрема в Патенті US 6 365 770, включає велику кількість послідовних етапів, що вимагають, між кожним етапом, відокремлення проміжних сполук, що утворилися.

Ці різні стадії відокремлення мають результатом втрату загальної продуктивності процесу та таким чином значно впливають на економічні показники способу.

Цей ряд послідовних реакцій та етапів описаний у багатьох патентах та статтях, таких як, наприклад, Патент WO 01/96294.

Однією з цілей даного винаходу є подолання цих втрат шляхом забезпечення способу, який робить це можливим, для підвищення загальної продуктивності та зниження капітальних витрат, що є необхідним для промислової експлуатації способу.

Для цього винахід забезпечує спосіб синтезу капролактаму, виходячи з алкіл ціановалерату,

який характеризується тим, що полягає в приведенні алкіл ціановалерату, у стані газу, в контакт із воднем у присутності каталізаторів гідрування та циклізації, в уловлюванні газового потоку, який містить капролактаму, що утворився, та в обробці зазначеного потоку, після конденсації, для того, щоб виділити капролактаму.

Спосіб за винаходом робить можливим одержання капролактаму безпосередньо з алкіл ціановалерату без етапу відділення та виділення алкіл амінокапроату, утвореного *in situ*.

З цієї причини, капітальні витрати, необхідні для експлуатації цього способу, будуть суттєво знижені, як втрати в продукції, які виникають на стадії відокремлення алкіл амінокапроату або за рахунок реакцій полімеризації.

Відповідно до переважного втілення винаходу, спосіб стосується більш особливого синтезу ϵ -капролактаму з алкіл ціановалерату, такого як метил ціановалерат.

Відповідно до іншого аспекту винаходу, обробка газового потоку на виході з реактору полягає у конденсуванні газового потоку та його обробці для того, щоб розділити різні компоненти та виділити капролактаму. Для прикладу, конденсований потік може бути оброблений іонообмінними смолами. Одержане середовище, що містить капролактаму, після обробки смолою, переганяють у присутності сильної основи для того, щоб відокремити спирт та/або розчинник та виділити капролактаму.

Такий спосіб обробки середовища циклізації для того, щоб одержати чистий капролактаму, розкритий зокрема у Патенті EP 922 027.

Також є можливим, не виходячи за обсяг винаходу, використовувати будь-який відомий спосіб, який робить можливим екстрагувати та очищати капролактаму, присутній у середовищі.

Таким чином, ця екстракція та/або очищення можуть включати, наприклад, стадії кристалізації, гідрування або окиснення.

Алкіл ціановалерат, використовуваний як вихідний матеріал у способі за винаходом, може бути отриманий, наприклад, з пентеннітрилів за допомогою реакції гідроформілювання та наступними окисненням та реакцією зі спиртом, як описано, у вигляді зазначення, у патентах US 6 365 770, US 5 986 126 та WO 00/56451.

Алкіл ціановалерат може також бути одержаний алкоксикарбонілюванням пентеннітрилів реакцією з монооксидом вуглецю та спиртом, таким як метанол. Такі способи розкриті у Патентах WO 01/72697, WO 03/040159 та WO 00/14055.

Інші способи виробництва описані, наприклад, у статті Reppe, опублікованій в Lieb. Ann. Chem., 596 (1995), 127, та у патентах BE 850113 та EP 576976.

В цілому, будь-який відомий спосіб синтезу алкіл ціановалерату є придатним для винаходу, такий як спосіб, що передбачає застосування ферментного гідролізу адипонітрилу, описаний, зокрема, у Патенті WO 97/44318.

Відповідно до винаходу, перетворення алкіл ціановалерату у капролактаму проводять в одному реакторі, що містить каталітичну систему, яка демонструє, з одного боку, каталітичну активність

щодо гідрування, а з іншого, каталітичну активність щодо реакції циклізації.

Відповідно до одного із втілень винаходу, каталізатори гідрування та циклізації є окремими компонентами, які представлені у реакторі у вигляді суміші твердих гранул або порошків або у вигляді шарів каталізаторів, зокрема коли реактор є трубчастим або має форму колони. В останньому втіленні, два шари каталізаторів переважно розташовують в реакторі послідовно та прилеглим чином, шар каталізатора гідрування розташовують вище за каталізатор циклізації у напрямку руху газів або пари, що утворює реакційний потік. Реактор може також містити один шар каталізатора, який містить суміш двох каталізаторів.

В іншому втіленні винаходу, єдина каталітична система складається з каталізатора на носії, носій переважно являє собою каталізатор циклізації, а метали, що каталізують гідрування, розташовані або абсорбовані на зазначеному носії.

Можна зазначити, як приклади каталізаторів гідрування, які можуть бути застосовані у вигляді суміші або у вигляді шару каталізатора, каталізатори, що містять, як активний металевий елемент, залізо, рутеній, родій, іридій, паладій, кобальт, нікель, хром, осмій та платину, або їх суміш. Ці метали можуть бути використані у вигляді каталізаторів на носії або навалом. Такі каталізатори описані зокрема у Патентах US 2003/0153749 та US 6 365 770.

В цілому, всі носії для каталізаторів придатні для виробництва цих каталізаторів гідрування. Один або більше металів розташовують на поверхні цих носіїв, зокрема у вигляді оксиду. Кількість металу на носії не є критичною, але зазвичай знаходиться між 0,1% та 50% за вагою, по відношенню до ваги каталізатора на носії.

Що до реакції циклізації, придатними каталізаторами є тверді гетерогенні каталізатори, такі як розкриті, наприклад, у Європейській патентній заявці 1 456 177.

Серед каталізаторів, розкритих у цьому документі, оксиди металів, такі як глиноземи або кремнезем, цеоліти або фосфати металів, такі як, наприклад, фосфати алюмінію, фосфати титану або фосфати цирконію, є особливо придатними для винаходу.

Можна зазначити, як переважні каталізатори циклізації за винаходом, пористі глиноземи, зокрема ті, що розкриті в Європейських Патентах №0 805 801 та №1 098 875.

Відповідно до одного з втілень винаходу, каталітична система переважно являє собою один каталізатор, який виявляє каталітичну активність щодо реакції гідрування та каталітичну активність щодо реакції циклізації. Переважними каталізаторами за винаходом, які демонструють такі активності, є каталізатори, одержані шляхом розташування одного або більше металевих елементів, які виявляють каталітичну активність в гідруванні та які описані вище, на твердій сполуці, що відповідає каталізатору циклізації, описаному нижче. Таким чином, переважні каталізатори за винаходом є каталізатори, що містять оксид металу, такий як пористі глиноземи, описані вище, на який нанесе-

ний принаймні один каталітично активний металевий елемент. Ці каталізатори можуть бути отримані будь-яким загальноприйнятим способом виробництва каталізаторів на носії.

Відповідно до винаходу, є можливим проведення гідрування та реакції циклізації у присутності аміаку та/або води. Переважно, концентрація за вагою аміаку та/або води в реакційному середовищі заходиться між 5 та 40%. Ці реакції проводять при температурі між 200°C та 450°C та переважно під парціальним тиском водню між 0,1 та 20 бар.

Лактам відповідно до способу за винаходом може бути вироблений у будь-якому реакторі, який робить можливим реакцію між газами при попусканні у присутності каталізатора, переважно у твердому стані.

Таким чином, переважні реактори є трубчасті реактори або колонні реактори, які можуть містити нерухомі або псевдозріжені шари каталізаторів.

Газовий потік на виході з реактора переважно швидко охолоджують для того, щоб попередити утворення олігомерів шляхом полімеризації лактаму.

Уловлений лактам потім очищують та виділяють відповідно до відомих способів очищення. Таким чином, в одному із втілень винаходу, газовий потік, що виходить з реактора швидко конденсують та охолоджують до температури нижче ніж 150°C. Цю конденсацію та етап охолодження проводять протягом часу між декількома секундами та декількома хвилинами. Аміак, який може бути присутнім, потім видаляють перегонкою. Одержане середовище, що містить капролактан у розчині у спиртовмісному (метанол у метил ціановалераті) або у водно/метанольному середовищі, потім очищують обробкою на смолах, гідруванням, окисненням, кристалізацією та/або перегонкою. Добутий капролактан демонструє порівняний ступінь чистоти по відношенню до таких, що одержані різними відовими штучними способами.

Інші переваги та деталі винаходу стануть яснішими у світлі прикладів, наданих нижче виключно з метою ілюстрації.

Приклади від 1 по 5

Тести було проведено у циліндричному реакторі, що складається із скляної трубки, оснащеної електричними нагрівальними засобами, датчиком вимірювання температури, вхідним та вихідним отворами для газів засобами для введення реагенту.

Скляну трубку, у вертикальному положенні, наповнюють послідовно знизу доверху, 5мл кварцових кульок, 4мл каталізатора А, 4мл каталізатора В та 5мл кварцових кульок.

В залежності від прикладів, каталізатор А складений з каталізатора гідролізу та каталізатор В являє собою каталізатор гідрування, або каталізатори А та В однакові та утворюють змішаний каталізатор, що складається з металевого елемента, нанесеного на носій, зазвичай та переважно глинозем.

Реактор нагрівають при 300°C за допомогою потоку водню, що подається через верх реактора із швидкістю 2,5л/год. Через одну годину, метано-

льний розчин метил ціановалерату (реагент) подають у потік водню із швидкістю 2мл/год. Цей розчин включає 60% за вагою метил ціановалерату.

Зібрану на виході з реактору пару конденсують та аналізують за допомогою газової хромато-

рафії, застосовуючи бутилбензен як внутрішній стандарт.

Ступінь перетворення (DC) метил ціановалерату та вихід (RY) капролактаму вираховують за результатами аналізу.

Одержані результати зібрані у наведену нижче таблицю:

Таблиця

Приклад	Каталізатор		DC (%)	RY (%)	
	A	B			
1	Al ₂ O ₃ *	Ni/Al ₂ O ₃	98	37	(1)
2	Al ₂ O ₃ *	Rh/Al ₂ O ₃	100	45	(2)
3	Pt/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	93	33	(2)
4	Al ₂ O ₃ *	Pd/Al ₂ O ₃	100	37	(2)
5	Al ₂ O ₃ *	Rh/Al ₂ O ₃	86	57	(2), (3)

* Al₂O₃ є глинозем із об'ємом пор 117мл/100г та питомою поверхнею 139м²/г, що продає Axens.

(1) Каталізатор, що продає Johnson Matthey.

(2) Каталізатори, що продає Engelhard, які містять 0,5% за вагою металевго елемента.

(3) Метил ціановалерат подають у чистому вигляді (без розчинника).