



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월03일
 (11) 등록번호 10-1141912
 (24) 등록일자 2012년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 201/08 (2006.01) *C07D 223/10* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7021278
 (22) 출원일자(국제) 2006년03월15일
 심사청구일자 2011년02월16일
 (85) 번역문제출일자 2007년09월17일
 (65) 공개번호 10-2008-0016530
 (43) 공개일자 2008년02월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2006/009232
 (87) 국제공개번호 WO 2006/101871
 국제공개일자 2006년09월28일
 (30) 우선권주장
 11/083,728 2005년03월18일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US04625023 A

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 카프로락탐의 제조 방법

(73) 특허권자
 인비스타 테크놀러지스 에스.에이.알.엘.
 스위스 세인트 갈렌 (우편번호 씨에이취-9000)
 페스탈로찌스트라세 2
 (72) 발명자
 셀굽타, 소우라브, 케이.
 미국 19808 멜라웨어주 월밍تون 웨스트게이트 드라
 이브 122
 오스터마이어, 존, 제이.
 미국 88630 텍사스주 오렌지 컨트리 클럽 드라이
 브 2807
 커비, 그레고리, 에스.
 미국 19311 펜실베이니아주 에본데일 케이틀린 코
 트 4
 (74) 대리인
 김영, 양영준

심사관 : 임혜준

(57) 요 약

발열 반응의 열 중 적어도 일부가 각 연속 반응 구역 사이에서 제거되는, 연속 배치된 다수의 단열성 고정층 반응 구역에서 아미노니트릴, 특히 6-아미노카프로니트릴의 증기상 가수분해적 고리화에 의해 락탐, 특히 ε -카프로락탐이 제조된다. 이러한 방식으로 반응을 수행하면, 반응기 자체에 대한 자본이 보다 적게 요구된다. 또한, 이러한 반응 시스템으로부터 배출되는 생성물은 추가적인 냉각 또는 저장이 필요 없이 종류 장치로 바로 공급될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 제1 반응 구역에서 출발하여 최종 반응 구역에서 종결되며 촉매를 함유하는 연속 배치된 다수의 단열성 반응 구역에서 6-아미노카프로니트릴 (ACN) 증기와 스텀의 과열 혼합물을 촉매와 접촉시키되, 과열 증기 혼합물이 제1 반응 구역에 공급되고, ϵ -카프로락탐 (CPL)을 포함하는 최종 반응 생성물이 최종 반응 구역으로부터 분리되며, 최종 반응 구역 이전의 각 반응 구역으로부터 중간 반응 생성물이 분리되어 냉각된 후에 다음 반응 구역에 공급되는 것인 단계; 및

(b) 최종 반응 생성물로부터 증류에 의해 CPL을 분리하는 단계

를 포함하는, 6-아미노카프로니트릴의 증기상 가수분해적 고리화에 의해 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 공급 혼합물 중의 6-아미노카프로니트릴이 약 0 내지 약 1000 ppm의 테트라하이드로아제핀 및 약 0 내지 약 1 중량%의 6-아미노카프로니트릴 이량체를 함유하는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 공급 혼합물 중 물 대 6-아미노카프로니트릴의 몰비가 약 1:1 내지 10:1의 범위인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 중간 반응 생성물들 중 하나 이상의 냉각이 열 교환을 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 중간 반응 생성물들 중 하나 이상의 냉각이, 물, 메탄올, 에탄올, 암모니아, 6-아미노카프로니트릴, CPL, 헥사메틸렌 디아민, 및 이들 화합물 중 2종 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 콜드 샷 (cold shot) 액체를 중간 반응 생성물들 중 하나 이상에 첨가하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 제1 단열성 반응 구역 및 최종 단열성 반응 구역을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 제1 단열성 반응 구역, 최종 단열성 반응 구역, 및 3개 이상의 연속 단열성 반응 구역을 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 8개 이상의 연속 단열성 반응 구역을 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 6-아미노카프로니트릴 증기와 스텀의 공급 혼합물이

(a) 6-아미노카프로니트릴과 물을 혼합하는 단계;

(b) 6-아미노카프로니트릴과 물의 혼합물을 증발시키는 단계; 및

(c) 증기화된 6-아미노카프로니트릴 및 물을 약 220 내지 약 300 °C 범위의 온도로 가열하는 단계

를 포함하는 공정에 의해 제조되는 것인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

(a) 공급 혼합물 중 약 95% 미만의 6-아미노카프로니트릴이 최종 반응 생성물 중의 CPL로 전환되었을 때, 제1

단열성 반응 구역, 연속 단열성 반응 구역 및 최종 단열성 반응 구역을 통과하는 6-아미노카프로니트릴과 수증기의 공급 혼합물의 유동을 중단시키는 단계;

(b) 제1 단열성 반응 구역, 연속 단열성 반응 구역 및 최종 단열성 반응 구역 중의 촉매를 스텀과 접촉시키는 단계; 및 이후,

(c) 제1 단열성 반응 구역, 연속 단열성 반응 구역 및 최종 단열성 반응 구역 중의 촉매를 공기와 스텀의 혼합물과 접촉시키는 단계

를 더 포함하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 단계 (b)에서 촉매를 약 1 내지 약 10 시간 동안 스텀과 접촉시키는 것인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 단계 (b)에서 촉매를 약 2 내지 약 5 시간 동안 스텀과 접촉시키는 것인 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 단계 (b)에서 스텀의 온도가 약 270 °C인 방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 단계 (c)에서 제1 단열성 반응 구역, 연속 단열성 반응 구역 및 최종 단열성 반응 구역 중 어느 한 구역에서의 최대 온도가 약 750 °C를 넘지 않는 것인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 단계 (c)에서 제1 단열성 반응 구역, 연속 단열성 반응 구역 및 최종 단열성 반응 구역 중 어느 한 구역에서의 최대 온도가 약 550 내지 약 700 °C의 범위인 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 촉매가 고체 산 촉매를 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 고체 산 촉매가 브뢴스테드산 및 루이스산으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 고체 산 촉매가 실리카, 알루미나, 티타니아, 실리카-알루미나, 제올라이트, 몬모릴로나이트, 황산-실리카, 황산화 지르코니아, 불소화 알루미나, 수화 술페이트, 이트륨 트리플레이트 및 실리카상 염화알루미늄으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 고체 산 촉매가 γ-알루미나를 포함하는 것인 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 공급 혼합물 중의 6-아미노카프로니트릴이 CPL로 전환되는 비율이 약 90% 초과인 방법.

청구항 21

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 아미노니트릴로부터 락탐을 제조하는 분야, 특히 6-아미노카프로니트릴의 증기상 가수분해적 고리화에 의해 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] ϵ -카프로락탐은 나일론-6의 제조를 위한 전구체이다. 나일론-6은 6-아미노헥산산의 가열에 의해 1899년에 최초로 제조되었다. ϵ -카프로락탐으로부터 나일론-6을 제조하기 위한 상업적으로 가능한 합성법은 1938년 이. 게. 파르벤인두스트리 (I. G. Farbenindustrie)의 파울 쉴락 (Paul Schlack)에 의해 발견되었다. 현재, 전세계의 ϵ -카프로락탐 중 약 95%가 시클로헥사논 옥심으로부터 베크만 재배열 (Beckmann rearrangement)을 통해 제조된다. 시클로헥사논을 위한 출발 물질은 시클로헥산, 폐놀 또는 벤젠일 수 있다. 시클로헥사논은 일련의 환원 및/또는 산화를 통해 형성된다. 이후, 시클로헥사논은 히드록실아민 염, 일반적으로는 술페이트와 반응하여 옥심 및 암모늄 술페이트를 형성한다. 옥심은 진한 황산 중에서 재배열되고, 생성된 락탐 술페이트 염은 암모니아에 의해 중화되어 ϵ -카프로락탐 및 또다른 암모늄 술페이트를 형성한다. 이후, 다수의 분리 및 정제 단계에 의해 순수한 ϵ -카프로락탐이 얻어진다. 현재의 공정은 극도로 자본 집약적이며, 대량의 폐기물을 생산하고 있다.

[0003] 카프로락탐을 제조하기 위한 경제적으로 매력적인 방법에서는 6-아미노카프로니트릴이 전구체로서 사용된다. US 2,301,964 (이. 아이. 듀 풍 드 네모아 앤드 컴퍼니 (E. I. Du Pont de Nemours & Company))에는 아미노니트릴 및 물로부터 락탐을 제조하는 액상 방법이 개시되어 있다. 아미노니트릴이 약한 수성의 용액 중에서 반응할 때 가수분해 및 그와 동시에 락탐 형성이 빠르게 진행된다. 약 200 내지 375 °C의 온도를 이용한다. 아미노니트릴 및 물을 상기 반응 온도에서 1 시간 이하 동안 유지시킨다. 황화수소가 반응의 촉매 작용을 하는 것이 바람직하다.

[0004] US 2,357,484 (이. 아이. 듀 풍 드 네모아 앤드 컴퍼니)에는, 물과 지방족 아미노니트릴 (1개 이상의 아미노니트릴 잔기 함유)의 증기화 혼합물을 1 분 이하 동안, 통상적으로 약 150 내지 약 500 °C의 온도에서 탈수형 촉매 위로 통과시키는 것을 포함하는, N-치환 아미드를 제조하기 위한 증기상 촉매적 방법이 개시되어 있다. 인접 관계에 있는 2개 이상의 탄소 원자에 의해 아미노 및 니트릴 기가 분리되어 있는 개방쇄 지방족 아미노니트릴이 사용되는 경우, 얻어지는 생성물은 락탐이다.

[0005] US 6,353,101 (巴斯夫 (BASF))에는 금속 옥시드 촉매를 사용하여 아미노니트릴, 특히 6-아미노카프로니트릴을 락탐, 특히 ϵ -카프로락탐으로 증기상 가수분해적 고리화시키는 것이 개시되어 있다. 단일 층, 또는 여러개의 트레이이로 분할된 단일 층 (반응물 또는 불활성 기체가 첨가됨)의 사용이 개시되어 있다. 또한, 1개 이상의 반응 챔버, 예를 들어 다관형 (multitubular) 반응기의 사용이 제안되었다.

[0006] US 6,069,246 (로디아 (Rhodia))에는 증기상 가수분해적 고리화 (이후, 얻어진 카프로락탐을 중류에 의해 정제함)에 의해 6-아미노카프로니트릴 및 물로부터 카프로락탐을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에서는, 중류 단계 동안 올리고머의 형성을 방지하기 위해, 6-아미노카프로니트릴과 물의 반응으로부터의 생성물을 약 150 °C 미만의 온도로 냉각시키고, 필요한 경우 저장시킨 후에 증류시킨다. 냉각 및 저장은 공정의 자본 및 작업 비용을 증가시킨다.

[0007] 따라서, 증류시키기 전에 냉각 또는 저장이 필요하지 않은, 6-아미노카프로니트릴로부터 카프로락탐을 제조하는 방법이 바람직할 것이다. 본 발명은 그러한 방법을 제공한다.

<발명의 요약>

[0009] 본 발명에 따르면, 다수의 연속 단열성 고정층 반응 구역 (발열 반응의 열 중 적어도 일부가 각 연속 반응 구역 사이에서 제거됨)에서 아미노니트릴, 특히 6-아미노카프로니트릴의 증기상 가수분해적 고리화에 의해 락탐, 특히 ϵ -카프로락탐이 제조된다. 이러한 방식으로 반응을 수행하면, 반응기에 대한 자본이 보다 적게 요구된다. 또한, 이러한 반응 시스템으로부터 배출되는 생성물은 추가적인 냉각 또는 저장이 필요 없이 증류 장치로 바로 공급될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 본 발명은, 다수의 연속 단열성 반응 구역에서 6-아미노카프로니트릴 증기와 스팀 (steam)의 과열 (superheated) 혼합물을 촉매와 접촉시키되, 과열 증기 혼합물이 제1 반응 구역에 공급되고, 카프로락탐을 포함하는 최종 반응 생성물이 최종 반응 구역으로부터 분리되며, 추가로 최종 반응 구역 이전의 각 반응 구역으로부터 중간 반응 생성물이 분리되어 냉각된 후에 다음 반응 구역에 공급되는 것인 단계; 및 최종 반응 생성물로부터 증류에 의해 카프로락탐을 분리하는 단계를 포함하는, 6-아미노카프로니트릴의 증기상 가수분해적 고리화에 의해 ϵ -카프로락탐을 제조하는 방법이다.

발명의 상세한 설명

- [0010] 본 발명은 고체 산 촉매의 존재 하에서 하기 화학식 I의 지방족 아미노니트릴과 물의 반응에 의해 락탐을 제조 및 분리하는 것을 포함한다.
- 화학식 I**
- [0011] $\text{N}\equiv\text{C}-\text{R}-\text{NH}_2$
- [0012] 식 중, R은 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기이다. 화학식 I의 바람직한 화합물은 6-아미노카프로니트릴 (ACN)이고, 이로부터 ε-카프로락탐 (CPL)이 생성되고, ε-카프로락탐을 중합시키면 나일론-6이 합성된다.
- [0013] 본 발명의 한 실시양태인 시스템에서, 6-아미노카프로니트릴 (ACN) 스트림 및 물 스트림이 혼합기에 도입된다. 물에 대한 ACN의 몰비는 약 1 내지 10의 범위로 유지되는 것이 바람직하다. ACN 스트림은 약 0 내지 1000 ppm의 테트라히드로아제핀 (THA) 및 약 0 내지 1 중량%의 ACN 이량체를 함유할 수 있다. ACN 스트림 및 물 스트림은 약 0.1 중량% 미만의 용해 산소를 함유해야 하며, 이는 혼합기에 공급되기 전에 ACN 및 물을 질소로 블랭킷 (blanketing)함으로써 달성될 수 있다. 혼합기는 ACN 스트림 및 물 스트림을 잘 혼합한다. 정적 (static) 혼합기 (예를 들어, 케닉스 (Kenix, 등록상표) 혼합기)가 사용될 수 있다. 혼합기에 의해 ACN과 물의 혼합물이 생성된 후, 혼합물이 증발기에 도입된다. ACN/물 혼합물을 증발시켜 ACN과 스텁의 증기 혼합물을 생성하기 위해 열이 공급된다. 전기적 가열, 공정 대 공정 (process to process) 열 전달, 스텁 또는 고온 오일계, 적합한 열 전달 유체 (예를 들어, 다우 케미컬 컴퍼니 (Dow Chemical Company)가 상품명 "다우썸-A (Dowtherm-A)"로 판매하는 물질)의 사용이 열 공급에 이용될 수 있다. ACN/스템 증기 혼합물은 과열기로 도입되고, 여기서 ACN/스템 증기 혼합물은 약 220 내지 약 300 °C 범위의 온도로 더 가열되어 ACN/스템 증기의 과열 혼합물을 생성한다. 전기적 가열, 공정 대 공정 열 전달, 고압 스텁 또는 고온 오일계, 적합한 열 전달 유체 (예를 들어, 다우 케미컬 컴퍼니가 상품명 "다우썸-A"로 판매하는 물질)의 사용이 과열기에 열을 공급하는 데 이용될 수 있다.
- [0014] 이후, 과열 ACN/스템 증기는 다수의 연속 단열성 반응 구역 중 제1 반응 구역에 도입된다. 각 반응 구역은 촉매를 함유한다. 시스템은 5개의 연속 단열성 반응 구역, 구체적으로는 제1 반응 구역, 제2 반응 구역, 제3 반응 구역, 제4 반응 구역 및 최종 반응 구역을 포함할 수 있으나, 이는 예시만을 목적으로 하며 제한하려는 것은 아니다. 적게는 2개, 또는 많게는 10개 이상의 반응 구역이 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 반응 구역은 동일하거나 상이한 크기일 수 있다 (즉, 상이한 반응 구역들에서의 촉매의 양은 동일하거나 상이할 수 있음). 바람직한 양태에서, 각 반응 구역 중의 촉매의 양은 연속 반응 구역들의 배치 순서에 따라 증가한다 (제1 반응 구역에서는 촉매의 양이 가장 적은 것으로 나타나고, 최종 반응 구역에서는 촉매의 양이 가장 많은 것으로 나타남). 반응 구역은 임의의 직경을 가질 수 있다. 반응 구역은 열 손실을 최소화하도록 잘 단열되어야 한다. 반응 구역에는 온도 센서, 예를 들어 반응 구역 내의 상이한 위치들에서 온도를 측정하는 열전쌍이 장착될 수 있다. 촉매로는 고체 산 촉매가 바람직하다.
- [0015] 고체 산은 그의 표면 상에 양성자 또는 배위 불포화 양이온 중심을 갖는 물질로 정의된다 (문헌 [Catalysis of Organic Reactions by Supported Inorganic Reagents by James H. Clark, VCH Publishers, Inc., N.Y., 1994]). 상기 정의를 기초로 하여, 고체 산 촉매는 크게 2가지 범주, 즉 브뢴스테드산 및 루이스산으로 분류된다. 브뢴스테드산은 양성자를 제공하는 경향이 있고, 루이스산은 전자쌍을 받아들이는 경향을 나타낸다 (문헌 [New Solid Acids and Bases -- Their Catalytic Properties, by Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., and Hattori, H., Elsevier, 1989]). 적합한 고체 브뢴스테드산의 예로는
- [0016] 1. 단일 옥시드 (예를 들어, 실리카, 알루미나, 티타니아 등);
- [0017] 2. 혼합 옥시드 (예를 들어, 실리카-알루미나, 제올라이트 등);
- [0018] 3. 천연 및 합성 점토 광물 (예를 들어, 몬모릴로나이트 등);
- [0019] 4. 지지된 산 (예를 들어, 황산-실리카, 황산화 지르코니아, 불소화 알루미나 등); 및
- [0020] 5. 활성화 물 분자를 함유하는 고체 (예를 들어, 수화 술레이트 등)
- [0021] 가 있다. 이트륨 트리플레이트 및 실리카상 염화알루미늄은 적합한 고체 루이스산 촉매의 예이다.
- [0022] 고체 산 촉매를 사용하는 본 발명의 실시양태에서, 가수분해적 고리화 반응은 촉매의 표면 상에서 일어날 수 있다. 표면 상에서의 촉매 작용이 우세한 반응은 원하는 가수분해적 고리화 반응 이외에도 비-선택적인 분자간

반응을 초래할 수 있다. 통상적으로, 문자간 반응은 올리고며 부산물을 생성한다. 그러나, 미세다공성 고체 산 촉매 (예를 들어, 제올라이트)의 경우, 상기 고체 산 촉매의 공극의 형태와 크기, 및 공극 내에서의 반응물 또는 중간 잔기의 흡수성으로 인해, 고리화 반응이 문자간 반응보다 우세하다. 고체 산 촉매의 공극은, 이들이 반응물 및 생성물 잔기의 확산을 가능하게 하면서, 문자간 반응으로 인한 거대 문자의 형성을 제한하는 크기가 바람직하다. 미세다공성 고체 산 촉매에서는 고체 산 촉매의 외부 표면을 부동태화 (passivation)시킴으로써 문자간 반응을 더 억제할 수 있다.

[0023] 본 발명에서 사용하기에 적합한 고체 산 촉매는 US 6,262,259; 4,625,023; 및 6,353,101에 개시된 바와 같은 γ-알루미나, 실리카 및 티타니아로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. γ-알루미나가 바람직한 고체 산 촉매이다. 촉매는 비드, 펠렛 또는 압출물의 형태일 수 있다. 통상적으로, 각 시스템은 시스템 전체에 걸쳐 단 하나의 촉매만을 사용하나, 이것이 어떤 방식으로든 제한하려는 의도는 아니다.

[0024] 과열 ACN/스팀 증기는 제1 반응 구역에 도입된다. 제1 반응 구역에서 촉매와 접촉시, 적어도 일부의 ACN이 가수분해적 고리화 반응을 수행하여 ε-카프로락탐을 생성한다. 제1 반응 구역에서는 미반응 ACN, 미반응 물 및 CPL을 포함하는 제1 반응 생성물이 생성된다. 가수분해적 고리화 반응은 발열 반응이므로, 이와 같은 반응으로 인해 제1 반응 구역의 내용물 온도가 상승한다. 따라서, 제1 반응 구역에 도입된 과열 ACN/스팀 증기의 온도보다 제1 반응 생성물의 온도가 더 높다. 온도의 상승 정도는 반응 열, 제1 반응 구역 중의 촉매의 양, 온도, 유속, 및 제1 반응 구역에 도입된 과열 ACN/스팀 증기 중 ACN 대 물의 몰비에 따라 결정된다.

[0025] 이후, 제1 반응 생성물은 제1 냉각 장치에 도입되고, 여기서 제1 반응 생성물로부터 열이 제거되어, 냉각된 제1 반응 생성물이 생성된다. 제1 냉각 장치는 열 교환기일 수 있다.

[0026] 이후, 냉각된 제1 반응 생성물은 제2 반응 구역에 도입된다. 제2 반응 구역에서 촉매와 접촉시, 냉각된 제1 반응 생성물 중 적어도 일부의 ACN이 가수분해적 고리화를 수행하여 CPL 및 반응 열을 생성한다. 미반응 ACN, 미반응 물, CPL 및 암모니아를 포함하는 제2 반응 생성물이 생성된다. 제2 반응 구역에 도입된 냉각된 제1 반응 생성물의 온도보다 제2 반응 생성물의 온도가 더 높다. 이후, 제2 반응 생성물은 제2 냉각 장치에 도입되고, 여기서 제2 반응 생성물로부터 열이 제거되어, 냉각된 제2 반응 생성물이 생성된다.

[0027] 이후, 냉각된 제2 반응 생성물은 제3 반응 구역에 도입된다. 제3 반응 구역에서 촉매와 접촉시, 냉각된 제2 반응 생성물 중 적어도 일부의 ACN이 가수분해적 고리화를 수행하여 CPL 및 반응 열을 생성한다. 미반응 ACN, 미반응 물, 암모니아 및 CPL을 포함하는 제3 반응 생성물이 생성되고, 제3 반응 구역으로부터 배출된다. 제3 반응 구역에 도입된 냉각된 제2 반응 생성물의 온도보다 제3 반응 생성물의 온도가 더 높다. 제3 반응 생성물은 제3 냉각 장치에 도입되고, 여기서 제3 반응 생성물로부터 열이 제거되어, 냉각된 제3 반응 생성물이 생성된다.

[0028] 냉각된 제3 반응 생성물은 제4 반응 구역에 도입된다. 제4 반응 구역에서 촉매와 접촉시, 냉각된 제3 반응 생성물 중 적어도 일부의 ACN이 가수분해적 고리화를 수행하여 CPL 및 반응 열을 생성한다. 미반응 ACN, 미반응 물, 암모니아 및 CPL을 포함하는 제4 반응 생성물이 생성되고, 제4 반응 구역으로부터 배출된다. 제4 반응 구역에 도입된 냉각된 제3 반응 생성물의 온도보다 제4 반응 생성물의 온도가 더 높다. 제4 반응 생성물은 제4 냉각 장치에 도입되고, 여기서 제4 반응 생성물로부터 열이 제거되어, 냉각된 제4 반응 생성물이 생성된다.

[0029] 냉각된 제4 반응 생성물은 최종 반응 구역에 도입된다. 최종 반응 구역에서 촉매와 접촉시, 냉각된 제4 반응 생성물 중 적어도 일부의 ACN이 가수분해적 고리화를 수행하여 CPL 및 반응 열을 생성한다. 미반응 ACN, 미반응 물, 암모니아 및 CPL을 포함하는 최종 반응 생성물이 생성되고, 최종 반응 구역으로부터 배출된다.

[0030] 5개의 반응 구역 및 4개의 단간 (inter-stage) 냉각 장치는 최종 반응 생성물의 온도가 약 225 내지 약 350 °C, 바람직하게는 약 250 내지 약 325 °C의 범위에 있는 방식으로 작동된다. 당업자는 이러한 온도 범위를 충족시키기 위해 각 단간 냉각 장치에 의해 수행되어야 하는 냉각의 수준을 결정할 수 있다. 일반적으로, 반응은 약 0.01 내지 약 10 bar (절대압) (약 1 내지 약 1000 kPa), 바람직하게는 약 1 내지 약 3 bar (절대압) (약 100 내지 약 300 kPa)의 압력에서 수행된다. 반응은 불활성 기체, 예를 들어 아르곤 또는 질소의 존재 하에 수행될 수 있고, 이때 불활성 기체는 아미노니트릴을 기준으로 100배까지의 과량으로 존재할 수 있다.

[0031] 5개의 반응 구역 및 4개의 단간 냉각 장치는 각각 개별 용기 (vessel)일 수 있거나, 또는 임의의 2개 이상의 연속 반응 구역이 단간 냉각과 함께 하나의 대형 용기로 일체화될 수 있다.

[0032] 이후, 최종 반응 생성물은 증류 컬럼에 도입된다. 암모니아, 물 및 저비등물을 포함하는 증류물과, CPL, ACN, 물 및 고비등물을 포함하는 컬럼 잔류물이 분리된다. 통상적으로, 증류 컬럼은 구조화된 패킹을 함유한다. 증류 컬럼은, 증류물이 바람직하게는 약 97 °C의 온도에서 분리되고, 컬럼 잔류물이 바람직하게는 약 100 °C 초과

의 온도에서 유지되는 방식으로 작동된다. 증류 컬럼은 대략 대기압에서 약 0.1 내지 1.0, 바람직하게는 약 0.45 내지 0.75의 환류비로 작동되는 것이 바람직하다. 일반적으로, 최종 반응 구역으로부터 배출된 증기 공급물은 실질적으로 증류 컬럼의 중앙에 도입된다.

[0033] ACN의 시간 당 중량 공간 속도 (WHSV)는 통상적으로 ACN 약 0.1 내지 약 5 g/촉매 g/시간의 범위, 바람직하게는 ACN 약 0.5 내지 약 2.0 g/촉매 g/시간의 범위 내에 있다. ACN을 기준으로 한 전환율은 약 70 내지 99.9%의 범위 내에 있고, 바람직하게는 90% 초과이다. CPL 형성의 선택률은 일반적으로 85% 초과, 바람직하게는 90% 초과, 특히 바람직하게는 95% 초과이다. 이러한 전환율 및 선택률 값은 촉매 1 g 당 750 g 초과의 CPL이 생성되는 촉매 수명의 경우에 달성될 수 있다.

[0034] 본 발명의 제2 실시양태인 시스템에서, ACN 스트림 및 물 스트림이 혼합기에 도입된다. 물 대 ACN의 몰비는 약 1:1 내지 10:1의 범위로 유지되는 것이 바람직하다. ACN 스트림은 약 0 내지 1000 ppm의 테트라하يد로아제핀 (THA) 및 약 0 내지 약 1 중량%의 ACN 이랑체를 함유할 수 있다. ACN 스트림 및 물 스트림은 약 0.1 중량% 미만의 용해 산소를 함유해야 하며, 이는 혼합기에 공급되기 전에 ACN 및 물을 질소로 블랭킷함으로써 달성될 수 있다. 혼합기는 ACN 스트림 및 물 스트림을 잘 혼합한다. 정적 혼합기 (예를 들어, 케닉스 (등록상표) 혼합기)가 사용될 수 있다. 혼합기에 의해 ACN과 물의 혼합물이 생성된 후, 혼합물이 증발기에 도입된다. ACN/물 혼합물을 증발시켜 ACN과 스텁의 증기 혼합물을 생성하기 위해 열이 공급된다. 전기적 가열, 공정 대 공정 열 전달, 스텁 또는 고온 오일계, 적합한 열 전달 유체 (예를 들어, 다우 케미컬 컴퍼니가 상품명 "다우썸-A"로 판매하는 물질)의 사용이 열 공급에 이용될 수 있다. ACN/스팅 증기 혼합물은 과열기로 도입되고, 여기서 ACN/스팅 증기 혼합물은 약 220 내지 약 300 °C 범위의 온도로 더 가열되어 ACN/스팅 증기의 과열 혼합물을 생성한다. 전기적 가열, 공정 대 공정 열 전달, 고압 스텁 또는 고온 오일계, 적합한 열 전달 유체 (예를 들어, 다우 케미컬 컴퍼니가 상품명 "다우썸-A"로 판매하는 물질)의 사용이 과열기에 열을 공급하는 데 이용될 수 있다.

[0035] 이후, 과열 ACN/스팅 증기는 다수의 연속 단열성 반응 구역 중 제1 반응 구역에 도입된다. 각 반응 구역은 촉매를 함유한다. 시스템은 5개의 연속 단열성 반응 구역, 구체적으로는 제1 반응 구역, 제2 반응 구역, 제3 반응 구역, 제4 반응 구역 및 최종 반응 구역을 포함할 수 있으나, 이는 예시만을 목적으로 하며 제한하려는 것은 아니다. 적게는 2개, 또는 많게는 10개 이상의 반응 구역이 본 발명에 따라 사용될 수 있다. 반응 구역은 동일하거나 상이한 크기일 수 있다 (즉, 상이한 반응 구역들에서의 촉매의 양은 동일하거나 상이할 수 있음). 바람직한 양태에서, 각 반응 구역 중의 촉매의 양은 연속 반응 구역의 배치 순서에 따라 증가한다 (제1 반응 구역에서는 촉매의 양이 가장 적은 것으로 나타나고, 최종 반응 구역에서는 촉매의 양이 가장 많은 것으로 나타남). 반응 구역의 직경은 중요하지 않다. 반응 구역은 열 손실을 최소화하도록 잘 단열되어야 한다. 반응 구역에는 온도 센서, 예를 들어 반응 구역 내의 상이한 위치들에서 온도를 측정하는 열전쌍이 장착될 수 있다. 촉매로는 앞서 기재된 바와 같은 고체 산 촉매가 바람직하다.

[0036] 과열 ACN/스팅 증기는 제1 반응 구역에 도입된다. 제1 반응 구역에서 촉매와 접촉시, 적어도 일부의 ACN이 가수분해적 고리화 반응을 수행하여 ε -카프로락탐을 생성한다. 제1 반응 구역에서는 미반응 ACN, 미반응 물 및 CPL을 포함하는 제1 반응 생성물이 생성된다. 가수분해적 고리화 반응은 발열 반응이므로, 이와 같은 반응으로 인해 제1 반응 구역의 내용물 온도가 상승한다. 따라서, 제1 반응 구역에 도입된 과열 ACN/스팅 증기의 온도보다 제1 반응 생성물의 온도가 더 높다. 온도의 상승 정도는 반응 열, 제1 반응 구역 중의 촉매의 양, 온도, 유속, 및 제1 반응 구역에 도입된 과열 ACN/스팅 증기 중 ACN 대 물의 몰비에 따라 결정된다.

[0037] 제1 반응 생성물은 제1 냉각 장치에 도입되고, 여기서 제1 반응 생성물에 콜드 샷 (cold shot) 액체가 첨가되어, 냉각된 제1 반응 생성물이 생성된다. 제1 냉각 장치는 개별 혼합 용기, 또는 제1 반응 구역의 일체적 부분일 수 있다. 콜드 샷 액체는 물, 메탄올, 에탄올, 6-아미노카프로니트릴, ε -카프로락탐, 암모니아, 헥사메틸렌 디아민, 및 이들 화합물 중 2종 이상의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직한 콜드 샷 액체는 물이다. 제1 반응 생성물로부터의 현열 (sensible-heat) 제거에 의한 냉각은 콜드 샷 액체의 증발에 필요한 잠열 (latent heat)에 의해 달성된다. 반응 생성물의 냉각에 필요한 비엔탈피 (specific enthalpy) 변화량은 콜드 샷 액체의 증발에 필요한 비엔탈피 변화량 중 일부이기 때문에, 콜드 샷 액체의 필요량은 제1 반응 생성물의 양에 비해 적다.

[0038] 이후, 냉각된 제1 반응 생성물은 제2 반응 구역에 도입된다. 제2 반응 구역에서 촉매와 접촉시, 냉각된 제1 반응 생성물 중 적어도 일부의 ACN이 가수분해적 고리화를 수행하여 CPL 및 반응 열을 생성한다. 미반응 ACN, 미반응 물, 암모니아 및 CPL을 포함하는 제2 반응 생성물이 생성된다. 제2 반응 구역에 도입된 냉각된 제1 반응 생성물의 온도보다 제2 반응 생성물의 온도가 더 높다. 제2 반응 생성물은 제2 냉각 장치에 도입되고, 여기서

제2 반응 생성물에 상기 기재된 바와 같은 콜드 샷 액체가 첨가되어, 냉각된 제2 반응 생성물이 생성된다.

[0039] 냉각된 제2 반응 생성물은 제3 반응 구역에 도입된다. 제3 반응 구역에서 촉매와 접촉시, 냉각된 제2 반응 생성물 중 적어도 일부의 ACN이 가수분해적 고리화를 수행하여 CPL 및 반응 열을 생성한다. 미반응 ACN, 미반응 물, 암모니아 및 CPL을 포함하는 제3 반응 생성물이 생성된다. 제3 반응 구역에 도입된 냉각된 제2 반응 생성물의 온도보다 제3 반응 생성물의 온도가 더 높다. 제3 반응 생성물은 제3 냉각 장치에 도입되고, 여기서 제3 반응 생성물에 상기 기재된 바와 같은 콜드 샷 액체가 첨가되어, 냉각된 제3 반응 생성물이 생성된다.

[0040] 냉각된 제3 반응 생성물은 제4 반응 구역에 도입된다. 제4 반응 구역에서 촉매와 접촉시, 냉각된 제3 반응 생성물 중 적어도 일부의 ACN이 가수분해적 고리화를 수행하여 CPL 및 반응 열을 생성한다. 미반응 ACN, 미반응 물, 암모니아 및 CPL을 포함하는 제4 반응 생성물이 생성된다. 제4 반응 구역에 도입된 냉각된 제3 반응 생성물의 온도보다 제4 반응 생성물의 온도가 더 높다. 제4 반응 생성물은 제4 냉각 장치에 도입되고, 여기서 제4 반응 생성물에 상기 기재된 바와 같은 콜드 샷 액체가 첨가되어, 냉각된 제4 반응 생성물이 생성된다.

[0041] 제1 냉각 장치에서와 같이, 제2, 제3 및 제4 냉각 장치는 각각 개별 혼합 용기, 또는 제2, 제3 및 제4 반응 구역 각각의 일체적 부분일 수 있다.

[0042] 냉각된 제4 반응 생성물은 최종 반응 구역에 도입된다. 최종 반응 구역에서 촉매와 접촉시, 냉각된 제4 반응 생성물 중 적어도 일부의 ACN이 가수분해적 고리화를 수행하여 CPL 및 반응 열을 생성한다. 미반응 ACN, 미반응 물, 암모니아 및 CPL을 포함하는 최종 반응 생성물이 생성된다.

[0043] 최종 반응 구역 및 제1, 제2, 제3 및 제4 단간 냉각 장치는 최종 반응 생성물의 온도가 약 225 내지 약 350 °C, 바람직하게는 약 250 내지 약 325 °C의 범위에 있는 방식으로 작동된다. 당업자는 이러한 온도 범위를 충족시키기 위해 각 단간 냉각 장치에 의해 수행되어야 하는 냉각의 수준을 결정할 수 있다. 일반적으로, 반응은 0.01 내지 10 bar (절대압) (1 내지 1000 kPa), 바람직하게는 1 내지 3 bar (절대압) (100 내지 300 kPa)의 압력에서 수행된다. 반응은 불활성 기체, 예를 들어 아르곤 또는 질소의 존재 하에 수행될 수 있고, 이때 불활성 기체는 아미노니트릴을 기준으로 100배까지의 과량으로 존재할 수 있다.

[0044] 이후, 최종 반응 생성물은 증류 컬럼에 도입된다. 암모니아 및 물을 포함하는 증류물과, CPL, ACN 및 물을 포함하는 컬럼 잔류물이 분리된다. 통상적으로, 증류 컬럼은 구조화된 패킹을 함유한다. 증류 컬럼은, 증류물이 바람직하게는 약 97 °C의 온도에서 분리되고, 컬럼 잔류물이 바람직하게는 약 100 °C 초과의 온도에서 유지되는 방식으로 작동된다. 증류 컬럼은 대략 대기압에서 약 0.1 내지 1.0, 바람직하게는 약 0.45 내지 0.75의 환류비로 작동되는 것이 바람직하다. 일반적으로, 최종 반응 구역으로부터 배출된 증기 공급물은 실질적으로 증류 컬럼의 중앙에 도입된다.

[0045] ACN의 시간 당 중량 공간 속도 (WHSV)는 통상적으로 ACN 0.1 내지 5 g/촉매 g/시간의 범위, 바람직하게는 ACN 0.5 내지 2.0 g/촉매 g/시간의 범위 내에 있다. ACN을 기준으로 한 전환율은 약 70 내지 99.9%의 범위 내에 있고, 바람직하게는 90% 초과이다. CPL 형성의 선택률은 일반적으로 85% 초과, 바람직하게는 90% 초과, 특히 바람직하게는 95% 초과이다. 이러한 전환율 및 선택률 값은 촉매 1 g 당 750 g 초과의 CPL이 생성되는 촉매 수명의 경우에 달성될 수 있다.

[0046] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 연속 반응 구역들간 중간 반응 생성물의 냉각을 위해 열 교환기와 콜드 샷 액체의 조합이 이용될 수 있다.

[0047] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 새로운 냉 ACN 중 적어도 소량은 제1 반응 구역 이후의 임의의 반응 단계에 바로 도입될 수 있다. 또한, (열 교환 또는 콜드 샷에 의한 냉각 이전 또는 이후의) 임의의 중간 반응 생성물 중 적어도 일부는, 이를 생성하는 반응 구역 이후의 임의의 반응 구역에 바로 도입될 수 있다.

[0048] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, (열 교환 또는 콜드 샷에 의한 냉각 이전 또는 이후의) 임의의 중간 반응 생성물 중 적어도 일부, 또는 냉각 이후의 최종 반응 생성물 중 적어도 일부는, 이를 생성하는 동일한 반응 구역의 주입구, 또는 이를 생성하는 반응 구역 이전의 임의의 여타 반응 구역의 주입구로 다시 재순환시킬 수 있다.

[0049] 촉매의 실활화는 촉매 수명의 필수적 부분이다. 따라서, 촉매의 재생은 전체 공정의 경제적 측면에서 중요한 역할을 한다. 본 발명에서, 촉매가 특정 수준으로 실활화된 후 (즉, ACN 전환율 및/또는 CPL 선택률이 예정된 값 미만으로 하락한 후), 촉매는 재생될 수 있고, 그의 활성 및 선택률은 실질적으로 초기값으로 회복될 수 있다.

[0050] 촉매의 활성 및/또는 선택률이 예정된 값 미만으로 하락했을 때, 우선 과열 스텀의 유동은 유지되지만 ACN 유동

이 중단될 수 있다. 약 1 내지 10 시간, 바람직하게는 약 2 내지 5 시간 동안 스템이 반응기 시스템을 통과한 후, 과열기 온도를 약 270 °C로 조정할 수 있고, 이어서 "열점 (hot spot)"의 위치를 제어할 수 있는 속도로 공기를 시스템 (바람직하게는 제1 반응기 이전)에 첨가할 수 있다. "열점"이란, 고정층 반응기 내에서 발열 반응으로 인해 빠른 온도 변화 (excursion)가 발생하는 위치이다. 따라서, "열점"은 제1 반응기부터 출발하여 반응기 길이 아래쪽으로 점진적으로 이동하도록 제어되는 것이 바람직하다. "열점"의 최대 온도는, 실질적으로 전체 촉매 층을 재생하면서, 동시에 고온 소결이 촉매의 활성에 미치는 영향을 최소화하기 위해, 약 500 내지 약 750 °C, 바람직하게는 약 550 내지 약 700 °C 사이에서 제어되어야 한다. 통상적으로, 각 반응기에서의 온도 발열이 사라졌을 때 재생 공정이 완료된 것으로 간주된다. 이후, 공기 유동이 중단되고, 시스템으로부터 산소가 충분히 퍼징될 때까지 대기하고, 과열기 온도를 원하는 값으로 조정하고, ACN 공급을 가동한다.

[0051] 하기 실시예는 본 발명의 다양한 개별적인 측면 및 특징부를 보다 완전하게 설명하고, 나아가 예시하려는 목적으로 제공되며, 이로써 실시예는 비제한적이면서 본 발명을 예시하려는 것일 뿐, 어떠한 방식으로든 과도하게 제한하려는 것은 아님을 이해해야 한다.

실시예

- [0052] 실시예 1
- [0053] 단간 냉각을 포함하는 일체형 5단 단열성 반응기 시스템에서 ACN의 가수분해적 고리화를 수행한 후, 생성물 분리를 위한 종류 컬럼을 사용하였다. 실험 장치는 다음과 같이 구성된다:
- 2개의 공급 드럼 (하나는 종류수를 함유하고, 다른 하나는 ACN을 함유함). 2개의 공급 드럼 모두를 질소 블랭킷 하에 유지시켰고, 질소를 살포하여 용해 산소를 제거하였다.
- [0054]
- 채킷이 설치된 1½ 인치 스테인레스강 파이프로 이루어진 증발기 (채킷 중의 140 psig (965 kPa) 스템에 의해 가열됨). 공급 드럼으로부터 2개의 계량 (FMI) 펌프에 의해 증발기로 공급하였다. 반응물의 완전한 혼합을 보장하기 위해 케닉스 (등록상표) 혼합기를 증발기와 FMI 펌프 사이에 부착시켰다. 필요한 경우, 증발기로부터 배출 (blow-down) 퍼지를 취하기 위한 라인을 증발기 바닥에 부착시켰다.
- [0055]
- 전기 가열식 과열기 (증발기로부터 증기를 취하고, 이를 원하는 제1 반응기 주입구 온도로 과열하였음).
- [0056]
- 단간 냉각, 또는 반응기에 냉각수를 주입하기 위한 장치를 포함하는 5개의 잘 단열된 반응기. 반응기는 직경 1½ 인치의 스테인레스강 파이프로 제조되었다. 제1단 내지 제5단의 촉매 층 길이는 각각 9, 12, 18, 26 및 84 인치였다. 5개의 반응기에 실린더 압출물 형태의 γ-알루미나 촉매 165.4, 272.8, 364.4, 505.6 및 1429.4 g 을 각각 도입하였다. 반응기 주위로 감긴 가열 테이프는 반응기의 단열을 통해 손실된 열을 보충하도록 설계된 파워스탯 (powerstat)에 의해 수동으로 제어하였다 (표면적 대 부피의 비율이 상업적 제조 규모에서보다 유의하게 큰, 매우 적은 실험 규모에서 효과적일 수 있음). 반응기 길이의 아래쪽에서 20개의 온도를 측정하는 2개의 다중 지점 열전쌍을 함유하는 써모웰 (thermowell)을 앞쪽 4개 반응기 길이의 아래쪽으로 장착하였다. 제5 반응기는 주입구 및 배출구의 온도를 모니터링하기 위해 반응기의 각 단부에 1쌍의 내부 열전쌍을 함유하였다. 냉각기로서 작용하는 열 전달 라인은 제4 반응기와 제5 반응기를 연결하였다.

[0057]

[0058] 반응기에 1/8" 실린더 압출물 형태의 γ-알루미나 촉매 (데구싸 (Degussa)로부터 입수함) (겉보기 (apparent) 벌크 밀도 0.7551 g/cm³; 및 BET 표면적 350 m²/g)를 도입하였다. 공급물 (WHSV 1.0 hr⁻¹)은 30 g/분의 ACN 및 30 g/분의 물을 포함하였다. 시스템은 각각, 8 시간의 스트림 상에서의 전체 시간 동안 5개의 반응기의 주입구 /배출구 온도 약 295 °C/307 °C, 302 °C/307 °C, 288 °C/312 °C, 296 °C/300 °C 및 260 °C/290 °C로 작동하였다. 시스템은 1 atm보다 약간 높은 압력에서 작동하였다.

[0059]

[0060]

[0061]

였다. 재비기로부터 계량 (FMI) 펌프에 의해, CPL 및 약 25 중량%의 물을 함유하는 액체 생성물을 연속적으로 분리하고, 55 갤런 드럼에서 수집하였다. 액체 생성물의 분석 결과, 99.6%의 CPL 선택률 및 95%의 전체 ACN 전환율이 나타났다. 생성된 CPL의 94.6% 수율은 총 8 시간의 작업 시간 동안 거의 일정하게 유지되었다. 액체 생성물의 분석 결과, 불순물 수준은 제5 반응기의 배출구와 비교시 유의한 변화를 전혀 나타내지 않았다.

[0062] 실시예 2

[0063] 실시예 1과 유사한 방식으로, 본질적으로 동일한 조건 하에 2차 작업을 수행하였다 (단, 공급물 조성은 20 g/분의 ACN 및 20 g/분의 물로 낮추었음). 올더쇼 컬럼의 재비기/반응용기에서 수집된 생성물의 분석 결과, 99.6%의 CPL 선택률 및 98.7%의 전체 ACN 전환율이 나타났다. 생성된 CPL의 98.3% 수율은 총 7 시간의 작업 시간 동안 거의 일정하게 유지되었다. 생성물의 분석 결과, 불순물 수준은 제5 반응기의 배출구와 비교시 유의한 변화를 전혀 나타내지 않았다.