



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월04일

(11) 등록번호 10-1925168

(24) 등록일자 2018년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07D 201/08 (2006.01) C07D 201/04 (2006.01)

C07D 223/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7010521

(22) 출원일자(국제) 2012년10월04일

심사청구일자 2017년08월09일

(85) 번역문제출일자 2014년04월21일

(65) 공개번호 10-2014-0090605

(43) 공개일자 2014년07월17일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/075812

(87) 국제공개번호 WO 2013/058121

국제공개일자 2013년04월25일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-228142 2011년10월17일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현

KR100224333 B1\*

KR1019940005011 B1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문현

(73) 특허권자

스미또모 가가꾸 가부시키가이샤

일본국 도쿄도 죠오구 신카와 2조메 27반 1고

(72) 발명자

스기따, 게이스끼

일본 7928521 에히메肯 니이하마시 소비라끼초 5  
반 1고 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 내

요꼬따, 데쓰야

일본 7928521 에히메肯 니이하마시 소비라끼초 5  
반 1고 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 내

다께다, 나오끼

일본 7928521 에히메肯 니이하마시 소비라끼초 5  
반 1고 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 내

(74) 대리인

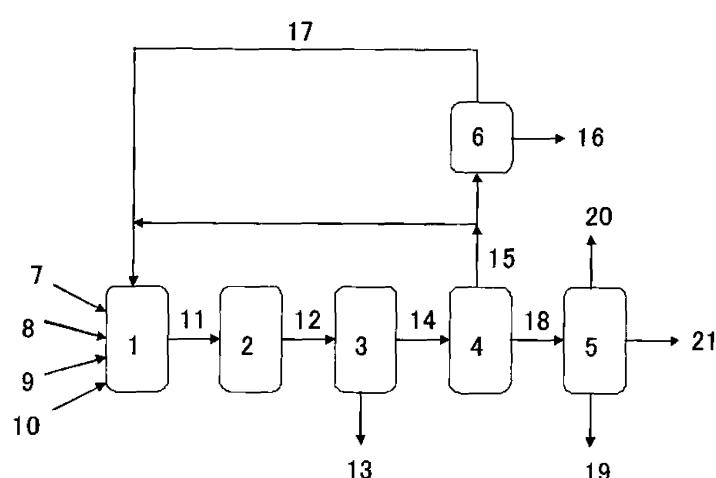
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법**(57) 요 약**

본 발명은 저급 알코올의 공존하에 시클로헥사논옥심을 고체 촉매에 접촉시키는 기상 반응을 행하여 시클로헥사논옥심을  $\epsilon$ -카프로락탐으로 변환하는 것, 및 기상 반응계 내에 공존하는 물, 암모니아 및 아민류의 양을 하기 (1) 내지 (3)의 값으로 조절하는 것을 포함하는  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법이며, 상기 저급 알코올은 기상 반응에서 얻어지는 반응 혼합물로부터 회수한 회수 저급 알코올을 포함하는  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법을 제공한다.

(1)  $0 \leq \{[\text{암모니아(몰수)}/\text{저급 알코올(몰수)}] \times 100\} < 14$ (2)  $0 < \{[\text{물(몰수)}/\text{저급 알코올(몰수)}] \times 100\} < 11$ (3)  $0 \leq \{[\text{아민류(몰수)}/\text{저급 알코올(몰수)}] \times 100\} < 7.5$ **대 표 도** - 도1

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

탄소수 1 내지 6의 알코올의 공존하에 시클로헥사논옥심을 고체 촉매에 접촉시키는 기상 반응을 행하여 시클로헥사논옥심을  $\epsilon$ -카프로락탐으로 변환하는 것, 및

기상 반응계 내에 공존하는 물, 암모니아 및 아민류의 양을 하기 (1) 내지 (3)의 값으로 조절하는 것을 포함하는  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법이며,

상기 탄소수 1 내지 6의 알코올은 기상 반응에서 얻어지는 반응 혼합물로부터 회수한 회수 탄소수 1 내지 6의 알코올을 포함하고,

물, 암모니아 및 아민류의 양을 조절하는 방법이, 기상 반응에 있어서 물, 암모니아 및 아민류의 양을 검출하면서 비회수 탄소수 1 내지 6의 알코올의 가스를 반응계 내에 공급하는 것인,  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법.

(1)  $0 \leq \{[\text{암모니아(몰수)}/\text{탄소수 1 내지 6의 알코올(몰수)}] \times 100\} < 14$

(2)  $0 < \{[\text{물(몰수)}/\text{탄소수 1 내지 6의 알코올(몰수)}] \times 100\} < 11$

(3)  $0 \leq \{[\text{아민류(몰수)}/\text{탄소수 1 내지 6의 알코올(몰수)}] \times 100\} < 7.5$

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 회수 탄소수 1 내지 6의 알코올이 증류 탄소수 1 내지 6의 알코올을 포함하고,

상기 증류 탄소수 1 내지 6의 알코올은, 상기 기상 반응에서 얻어지는 반응 혼합물을 증류하고, 탄소수 1 내지 6의 알코올을 포함하는 가스를 분리하는 것, 그 가스의 일부를 냉각하여 응축시켜 탄소수 1 내지 6의 알코올을 포함하는 액체 혼합물을 얻은 후, 추가로 상기 액체 혼합물을 증류하여 증류 탄소수 1 내지 6의 알코올을 얻는 것을 포함하는 방법으로 얻어지는,  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 고체 촉매가 제올라이트인,  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법.

#### 청구항 4

시클로헥사논옥심을 불활성 가스 및 탄소수 1 내지 6의 알코올의 공존하에서 증발시켜, 시클로헥사논옥심, 불활성 가스 및 탄소수 1 내지 6의 알코올을 포함하는 원료 가스를 얻는 증발 공정,

상기 원료 가스를 고체 촉매에 접촉시키는 기상 반응을 행하여, 상기 시클로헥사논옥심을  $\epsilon$ -카프로락탐으로 변환시켜,  $\epsilon$ -카프로락탐, 탄소수 1 내지 6의 알코올 및 불활성 가스를 포함하는 반응 가스를 얻는 반응 공정,

상기 반응 가스를 냉각하고, 냉각하여 얻어진 반응액으로부터 불순물로서의 고비점 성분을 분리하고,  $\epsilon$ -카프로락탐, 탄소수 1 내지 6의 알코올 및 불활성 가스를 포함하는 혼합 가스를 얻는 제1 증류 공정,

상기 혼합 가스로부터 탄소수 1 내지 6의 알코올 및 불활성 가스를 포함하는 조제 탄소수 1 내지 6의 알코올과,  $\epsilon$ -카프로락탐을 포함하는 조제  $\epsilon$ -카프로락탐 혼합물을 분리하는 탄소수 1 내지 6의 알코올 분리 공정,

상기 조제  $\epsilon$ -카프로락탐 혼합물로부터 불순물로서의 저비점 성분 및 고비점 성분을 분리하여,  $\epsilon$ -카프로락탐을 얻는 제2 증류 공정, 및

상기 조제 탄소수 1 내지 6의 알코올의 일부 또는 전량을 정제하여 회수 탄소수 1 내지 6의 알코올을 얻는 탄소수 1 내지 6의 알코올 회수 공정을 포함하는  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법이며,

상기  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법은 기상 반응계 내에 공존하는 물, 암모니아 및 아민류의 양을 하기 (1) 내지 (3)의 값으로 조절하는 것을 추가로 포함하고,

물, 암모니아 및 아민류의 양을 조절하는 방법이, 기상 반응에 있어서 물, 암모니아 및 아민류의 양을 검출하면서

서 비회수 탄소수 1 내지 6의 알코올의 가스를 반응계 내에 공급하는 것인,  $\varepsilon$ -카프로락탐의 제조 방법.

(1)  $0 \leq \{[\text{암모니아(물수)}/\text{탄소수 1 내지 6의 알코올(물수)}] \times 100\} < 14$

(2)  $0 < \{[\text{물(물수)}/\text{탄소수 1 내지 6의 알코올(물수)}] \times 100\} < 11$

(3)  $0 \leq \{[\text{아민류(물수)}/\text{탄소수 1 내지 6의 알코올(물수)}] \times 100\} < 7.5$

## 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 고체 촉매가 제올라이트인 것을 특징으로 하는,  $\varepsilon$ -카프로락탐의 제조 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 고체 촉매를 사용한 기상 반응에 의해 시클로헥사논옥сим으로부터  $\varepsilon$ -카프로락탐을 생성시키는  $\varepsilon$ -카프로락탐의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002]

본원은 2011년 10월 17일에 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2011-228142호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그의 내용을 여기에 원용한다.

#### 배경 기술

[0003]

$\varepsilon$ -카프로락탐은 나일론 등의 원료가 되는 중요한 기간 화학 원료로서, 그의 제조 방법으로서는 고체 촉매를 사용한 기상 반응에서 시클로헥사논옥сим을 전위 반응(베크만 전위)시키는 공정을 갖는 방법이 알려져 있다. 그리고, 전위 반응을 저급 알코올 공존하에서 행함으로써, 시클로헥사논옥сим의 반응률,  $\varepsilon$ -카프로락탐의 선택률 및 촉매 수명을 향상시키는 방법이 개시되어 있다(특허문헌 1 참조). 이 방법에 의하면, 시클로헥사논옥сим의 반응률이 실질적으로 100% 부근인 조건에서도 극히 높은 선택률로  $\varepsilon$ -카프로락탐이 얻어지며, 촉매의 수명도 현저하게 향상된다.

#### 선행기술문헌

##### 특허문헌

[0004]

(특허문헌 0001) 일본 특허 제2616088호 공보

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005]

특허문헌 1에 기재된 제조 방법에 있어서는, 전위 반응에서 사용하는 저급 알코올을 반응 후에 회수하여 재이용하는 것이 가능하고, 이것은  $\varepsilon$ -카프로락탐을 저비용으로 제조하는데 있어서 중요한 공정이 된다.

[0006]

한편,  $\varepsilon$ -카프로락탐의 수율을 향상시키기 위해서는, 전위 반응에 있어서 혼입되는 불순물의 양을 저감시켜 반응률 및 선택률을 향상시키는 것이 중요해진다. 예를 들면, 회수하여 재이용하는 저급 알코올은 반응계로의 불순물 혼입의 주된 하나의 요인이 될 수 있다. 그 때문에, 이러한 불순물을 저감시킬 필요가 있다. 이와 같이, 불순물량을 저감시킴으로써  $\varepsilon$ -카프로락탐은 새로운 수율의 향상이 가능하다.

[0007]

본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 시클로헥사논옥сим의 전위 반응에 있어서의 반응률 및 선택률이 우수한  $\varepsilon$ -카프로락탐의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0008]

상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 저급 알코올의 공존 하에 고체 촉매를 사용한 기상 반응에 의해 시클로헥사논옥сим으로부터  $\varepsilon$ -카프로락탐을 생성시키는  $\varepsilon$ -카프로락탐의 제조 방법이며, 공존시키는 상기 저급 알코올로서 상기 기상 반응의 반응 혼합물로부터 회수한 저급 알코올을 포함하고, 상기 기상 반응시에 물, 암모니아 및 아민류의 양을 하기의 값으로 조절하는 것을 특징으로 하는  $\varepsilon$ -카프로락탐의 제조 방법을 제공한다.

[0009] (1)  $0 \leq \{[\text{암모니아(몰수)}/\text{저급 알코올(몰수)}] \times 100\} < 14$

[0010] (2)  $0 < \{[\text{물(몰수)}/\text{저급 알코올(몰수)}] \times 100\} < 11$

[0011] (3)  $0 \leq \{[\text{아민류(몰수)}/\text{저급 알코올(몰수)}] \times 100\} < 7.5$

[0012] 본 발명의  $\varepsilon$ -카프로락탐의 제조 방법에 있어서는, 상기 반응 혼합물로부터 저급 알코올을 주성분으로 하는 가스를 증류 분리하고, 그 일부를 냉각하여 응축시킨 후 추가로 증류하여 얻어진 것을, 회수한 상기 저급 알코올의 적어도 일부로 하는 것이 바람직하다.

[0013] 본 발명의  $\varepsilon$ -카프로락탐의 제조 방법에 있어서는, 상기 고체 촉매가 제올라이트인 것이 바람직하다.

### 발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 시클로헥사논옥심의 전위 반응에 있어서의 반응률 및 선택률이 우수한  $\varepsilon$ -카프로락탐의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0015] 또한, 회수한 저급 알코올을 재이용함으로써 산업 폐기물의 양을 삭감할 수 있고, 환경에의 부하를 저감시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른  $\varepsilon$ -카프로락탐의 제조 방법에 있어서의 제조 공정을 나타내는 흐름도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명에 따른  $\varepsilon$ -카프로락탐의 제조 방법은, 저급 알코올의 공존하에 고체 촉매를 사용한 기상 반응에 의해, 시클로헥사논옥심으로부터  $\varepsilon$ -카프로락탐을 생성시키는  $\varepsilon$ -카프로락탐의 제조 방법이다. 공존시키는 상기 저급 알코올로서 상기 기상 반응의 반응 혼합물에서 회수한 저급 알코올(이하, 「회수 저급 알코올」이라고 하는 경우가 있음)을 포함하고, 상기 기상 반응시에 물, 암모니아 및 아민류의 양을 하기의 값으로 조절하는 것을 특징으로 한다.

[0018] (1)  $0 \leq \{[\text{암모니아(몰수)}/\text{저급 알코올(몰수)}] \times 100\} (\text{이하, 「물 백분율(a)」이라고 하는 경우가 있음}) < 14$

[0019] (2)  $0 < \{[\text{물(몰수)}/\text{저급 알코올(몰수)}] \times 100\} (\text{이하, 「물 백분율(b)」이라고 하는 경우가 있음}) < 11$

[0020] (3)  $0 \leq \{[\text{아민류(몰수)}/\text{저급 알코올(몰수)}] \times 100\} (\text{이하, 「물 백분율(c)」이라고 하는 경우가 있음}) < 7.5$

[0021] 상기 기상 반응에서는 시클로헥사논옥심의 전위(베크만 전위) 반응이 진행된다.

[0022] 즉, 본 발명은 이하에 관한 것이다.

[0023] [1] 저급 알코올의 공존하에 시클로헥사논옥심을 고체 촉매에 접촉시키는 기상 반응을 행하여 시클로헥사논옥심을  $\varepsilon$ -카프로락탐으로 변환하는 것, 및 기상 반응계 내에 공존하는 물, 암모니아 및 아민류의 양을 하기 (1) 내지 (3)의 값으로 조절하는 것을 포함하는  $\varepsilon$ -카프로락탐의 제조 방법이며, 상기 저급 알코올은 기상 반응에서 얻어지는 반응 혼합물로부터 회수한 회수 저급 알코올을 포함하는,  $\varepsilon$ -카프로락탐의 제조 방법.

[0024] (1)  $0 \leq \{[\text{암모니아(몰수)}/\text{저급 알코올(몰수)}] \times 100\} < 14$

[0025] (2)  $0 < \{[\text{물(몰수)}/\text{저급 알코올(몰수)}] \times 100\} < 11$

[0026] (3)  $0 \leq \{[\text{아민류(몰수)}/\text{저급 알코올(몰수)}] \times 100\} < 7.5$

[0027] [2] 상기 회수 저급 알코올이 증류 저급 알코올을 포함하고, 상기 증류 저급 알코올은 이하의 방법으로 얻어지는, [1]에 기재된  $\varepsilon$ -카프로락탐의 제조 방법이며, 상기 방법은 상기 기상 반응으로 얻어지는 반응 혼합물을 증류하고, 저급 알코올을 주성분으로 하는 가스를 분리하는 것, 그 가스의 일부를 냉각하여 응축시켜 저급 알코올을 주성분으로 하는 액체 혼합물을 얻은 후, 추가로 상기 액체 혼합물을 증류하여 증류 저급 알코올을 얻는 것을 포함한다.

[0028] [3] 상기 고체 촉매가 제올라이트인, [1] 또는 [2]에 기재된  $\varepsilon$ -카프로락탐의 제조 방법.

[0029] [4] 시클로헥사논옥심을 불활성 가스 및 저급 알코올의 공존하에서 증발시켜, 시클로헥사논옥심, 불활성 가스

및 저급 알코올을 포함하는 원료 가스를 얻는 증발 공정, 상기 원료 가스를 고체 촉매에 접촉시키는 기상 반응을 행하여, 상기 시클로헥사논옥심을  $\epsilon$ -카프로락탐으로 변환시켜,  $\epsilon$ -카프로락탐, 저급 알코올 및 불활성 가스를 포함하는 반응 가스를 얻는 반응 공정, 상기 반응 가스를 냉각하고, 냉각하여 얻어진 반응액으로부터 불순물로서의 고비점 성분을 분리하고,  $\epsilon$ -카프로락탐, 저급 알코올 및 불활성 가스를 포함하는 혼합 가스를 얻는 제1 중류 공정, 상기 혼합 가스로부터 저급 알코올 및 불활성 가스를 포함하는 조제 저급 알코올과,  $\epsilon$ -카프로락탐을 포함하는 조제  $\epsilon$ -카프로락탐 혼합물을 분리하는 저급 알코올 분리 공정, 상기 조제  $\epsilon$ -카프로락탐 혼합물로부터 불순물로서의 저비점 성분 및 고비점 성분을 분리하여,  $\epsilon$ -카프로락탐을 얻는 제2 중류 공정, 및 상기 조제 저급 알코올의 일부 또는 전량을 정제하여 회수 저급 알코올을 얻는 저급 알코올 회수 공정을 포함하는  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법이며, 상기  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법은 기상 반응계 내에 공존하는 물, 암모니아 및 아민류의 양을 하기 (1) 내지 (3)의 값으로 조절하는 것을 추가로 포함하는,  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법.

[0030] (1)  $0 \leq \{[\text{암모니아(몰수)}/\text{저급 알코올(몰수)}] \times 100\} < 14$

[0031] (2)  $0 < \{[\text{물(몰수)}/\text{저급 알코올(몰수)}] \times 100\} < 11$

[0032] (3)  $0 \leq \{[\text{아민류(몰수)}/\text{저급 알코올(몰수)}] \times 100\} < 7.5$

[0033] [5] 상기 고체 촉매가 제올라이트인 것을 특징으로 하는, [4]에 기재된  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법.

[0034] 이하, 도면을 참조하면서 본 발명에 따른  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법에 대하여 설명한다. 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 따른  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법에 있어서의 제조 공정을 나타내는 흐름도이다.

[0035] 본 실시 형태는, 시클로헥사논옥심(7)을 불활성 가스(8), 저급 알코올(9) 및 물(10)의 공존하에서 증발시키는 증발 공정 (1), 고체 촉매의 존재하에서 시클로헥사논옥심(7)을 베크만 전위 반응시키는 반응 공정 (2), 반응 가스(12)를 냉각하고, 반응액으로부터 고비점 성분(13)을 분리하여, 유출 가스로서  $\epsilon$ -카프로락탐, 저급 알코올 및 불활성 가스의 혼합 가스(14)를 얻는 제1 중류 공정 (3), 상기 혼합 가스(14)로부터 저급 알코올 및 불활성 가스를 분리하고, 불활성 가스를 포함하는 조제 저급 알코올(15) 및 조제  $\epsilon$ -카프로락탐을 주성분으로 하는 조제  $\epsilon$ -카프로락탐 혼합물(18)을 얻는 저급 알코올 분리 공정 (4), 조제  $\epsilon$ -카프로락탐 혼합물(18)로부터 저비점 성분(20) 및 고비점 성분(19)을 분리하는 제2 중류 공정 (5), 조제 저급 알코올(15)의 일부 또는 전량을 정제하는 저급 알코올 회수 공정 (6)을 갖는다.

[0036] 즉, 본 실시 형태는, 시클로헥사논옥심을 불활성 가스(8), 저급 알코올(9) 및 물(10)의 공존하에서 증발시켜 시클로헥사논옥심(7), 불활성 가스(8), 저급 알코올(9) 및 물(10)을 포함하는 원료 가스를 얻는 증발 공정 (1); 상기 원료 가스를 고체 촉매에 접촉시키는 기상 반응을 행하여, 상기 시클로헥사논옥심(7)을  $\epsilon$ -카프로락탐으로 변환시켜,  $\epsilon$ -카프로락탐, 저급 알코올 및 불활성 가스를 포함하는 반응 가스(12)를 얻는 반응 공정 (2); 상기 반응 가스(12)를 냉각하고, 냉각하여 얻어진 반응액으로부터 불순물로서의 고비점 성분(13)을 분리하고,  $\epsilon$ -카프로락탐, 저급 알코올 및 불활성 가스를 포함하는 혼합 가스(14)를 얻는 제1 중류 공정 (3); 상기 혼합 가스(14)로부터 저급 알코올 및 불활성 가스를 포함하는 조제 저급 알코올(15)과,  $\epsilon$ -카프로락탐을 포함하는 조제  $\epsilon$ -카프로락탐 혼합물(18)을 분리하는 저급 알코올 분리 공정 (4); 상기 조제  $\epsilon$ -카프로락탐 혼합물(18)로부터 불순물로서의 저비점 성분(20) 및 고비점 성분(19)을 분리하는 제2 중류 공정 (5); 및 상기 조제 저급 알코올(15)의 일부 또는 전량을 정제하여 회수 저급 알코올을 얻는 저급 알코올 회수 공정 (6)을 포함한다.

[0037] 또한, 제2 중류 공정 (5)는 복수의 중류 공정으로 구성되어 있을 수도 있다. 보다 구체적으로는, 이하와 같다.

[0038] 증발 공정 (1)에서는, 증발기(1)에 시클로헥사논옥심(7), 불활성 가스(8), 저급 알코올(9) 및 물(10)을 공급하고, 시클로헥사논옥심(7)을 저급 알코올(9) 및 물(10)의 공존하에서 가열하여 증발시켜, 시클로헥사논옥심(7), 저급 알코올(9) 및 물(10)을 포함하는 원료 가스(11)를 얻는다. 이때, 물은 미리 시클로헥사논옥심에 혼합할 수도 있다.

[0039] 계속해서, 반응 공정 (2)에서는, 증발 공정 (1)에서 얻어진 원료 가스(11)를 반응기(2)에 공급하고, 원료 가스(11)를 고체 촉매에 접촉시켜, 시클로헥사논옥심을 베크만 전위 반응시켜 기상 반응을 행하고,  $\epsilon$ -카프로락탐으로 변환하여 반응 가스(12)(이하, 반응 혼합물이라고도 함)를 얻는다. 반응 가스(12)에는  $\epsilon$ -카프로락탐, 저급 알코올 및 불활성 가스가 포함된다.

[0040] 본 명세서에 있어서, 기상 반응이란, 시클로헥사논옥심(7), 저급 알코올(9) 및 물(10)을 포함하는 원료 가스를 고체 촉매에 접촉시켜 반응시키는 것을 의미하고, 액상 반응과는 다른 개념이다.

[0041] 계속해서, 제1 중류 공정 (3)에서는, 반응 공정 (2)에서 얻어진 반응 가스(12)를 제1 중류 탑(3)에 공급하여 냉

각하고, 냉각하여 얻어진 반응액으로부터 불순물로서의 고비점 성분(13)을 분리하여,  $\epsilon$ -카프로락탐, 저급 알코올 및 불활성 가스를 포함하는 혼합 가스(14)를 얻는다.

[0042] 여기서, 불활성 가스란, 질소, 아르곤 및 이산화탄소 등을 들 수 있다.

[0043] 계속해서, 저급 알코올 분리 공정(4)에서는, 제1 중류 공정(3)에서 얻어진 혼합 가스(14)를 저급 알코올 회수 탑(4)에 공급하고, 혼합 가스(14)로부터 저급 알코올 및 불활성 가스를 포함하는 조제 저급 알코올(15)과,  $\epsilon$ -카프로락탐을 포함하는 조제  $\epsilon$ -카프로락탐 혼합물(18)을 분리한다. 여기서, 불활성 가스를 포함하는 조제 저급 알코올(15)에 포함되는 수분의 양을 중류 조건에 의해 조정할 수 있다.

[0044] 그리고, 제2 중류 공정(5)에서는, 저급 알코올 분리 공정(4)에서 얻어진 조제  $\epsilon$ -카프로락탐 혼합물(18)을 제2 중류 탑(5)에 공급하고, 조제  $\epsilon$ -카프로락탐 혼합물(18)로부터 불순물로서의 저비점 성분(20) 및 고비점 성분(19)을 분리하여, 조제  $\epsilon$ -카프로락탐(21)을 얻는다.

[0045] 여기서, 저비점 성분이란, 비점이  $\epsilon$ -카프로락탐보다도 낮은 성분을 의미한다.

[0046] 또한, 고비점 성분이란, 비점이  $\epsilon$ -카프로락탐보다도 높은 성분을 의미한다.

[0047] 또한, 저급 알코올 회수 공정(6)에서는, 저급 알코올 분리 공정(4)에서 얻어진 조제 저급 알코올(15)의 일부 또는 전량을 저급 알코올 정제 장치(6)에 공급하고, 암모니아 및 아민류 등의 불순물(16)을 제거하여 정제함으로써, 불활성 가스를 포함하는 회수 저급 알코올(정제 저급 알코올)(17)을 얻는다. 회수 저급 알코올(17)은 증발기(1)에 공급되어 증발 공정(1) 이후에서 재이용된다.

[0048] 또한, 도 1에 나타내는 것은 일례이며, 본 발명은 도 1에 나타내는 것으로 어떠한 한정이 되는 것은 아니다. 이하, 본 발명에 대해서, 회수 저급 알코올과, 저급 알코올 공존하에서의 고체 촉매를 사용한 기상 반응을 중심으로 설명한다.

[0049] 상기 고체 촉매는, 시클로헥사논옥сим을 기상에서 베크만 전위 반응시켜  $\epsilon$ -카프로락탐으로 변환할 때에 사용하는  $\epsilon$ -카프로락탐 제조용의 고체 촉매이다. 이러한 고체 촉매로서는, 종래 다양한 것이 제안되어 있지만, 그 중에서도 제올라이트가 바람직하고, 보다 바람직하게는 펜타실형 제올라이트, 특히 바람직하게는 MFI 제올라이트이다.

[0050] 상기 제올라이트로서는, 그의 골격이 실질적으로 규소 및 산소로 구성되는 결정성 실리카일 수도 있고, 골격을 구성하는 원소로서 추가로 금속 원소 등, 규소 및 산소 이외의 원소를 포함하는 결정성 메탈로실리케이트 등일 수도 있다. 이 규소 및 산소 이외의 원소로서는, 예를 들면 Be, B, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Sb, La, Hf 및 Bi 등을 들 수 있고, 필요에 따라서 이들 2종 이상이 포함되어 있을 수도 있다. 또한, 이들 원소에 대한 규소의 원자비는, 바람직하게는 50 이상이고, 보다 바람직하게는 500 이상이다.

[0051] 상기 제올라이트는, 예를 들면 규소 화합물, 4급 암모늄 화합물, 물 및 필요에 따라 금속 화합물 등을 원료로서 수열 합성으로 처리하여 얻어진 결정을 건조, 소성한 후, 암모니아나 암모늄염으로 접촉 처리하고, 계속하여 건조함으로써 적절하게 제조할 수 있다.

[0052] 상기 고체 촉매의 입경은 0.0001 내지 5mm인 것이 바람직하고, 0.001 내지 3mm인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 고체 촉매는, 예를 들면 실질적으로 촉매 성분만을 포함하는 성형체일 수도 있고, 촉매 성분을 담체에 담지한 것일 수도 있다.

[0053] 상기 저급 알코올은 탄소수가 6 이하인 것이 바람직하고, 구체적으로는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올(n-프로필알코올), 2-프로판올(이소프로필알코올), 1-부탄올(n-부틸알코올), 2-부탄올(sec-부틸알코올), 2-메틸-1-프로판올(이소부틸알코올), 1-펜탄올(n-펜틸알코올), 1-헥산올(n-헥실알코올) 및 2,2,2-트리플루오로에탄올을 예시할 수 있다. 이들 중에서도,  $\epsilon$ -카프로락탐의 선택률 및 촉매 수명의 향상이 특히 우수한 점에서, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 및 1-부탄올이 바람직하고, 메탄올 및 에탄올이 보다 바람직하다. 메탄올 및 에탄올은 공업적 관점에서 가장 바람직한 것이다.

[0054] 여기서 선택률이란, 반응 생성물 중의  $\epsilon$ -카프로락탐의 생성률을 의미한다.

[0055] 공존시키는 상기 저급 알코올은 1종일 수도 있고, 2종 이상일 수도 있고, 2종 이상의 경우 그의 조합 및 비율은 임의로 선택할 수 있다. 단, 취급성 등을 고려하면, 상기 저급 알코올은 1종인 것이 바람직하다.

[0056] 본 발명에 있어서는, 상기 기상 반응을 행하여, 이에 의해 얻어진 반응 혼합물(예를 들면, 도 1에 있어서의 반

응 가스(12)로부터 저급 알코올을 회수하고, 이 회수 저급 알코올(예를 들면, 도 1에 있어서의 회수 저급 알코올(17))을 새롭게 기상 반응에서 사용하여 재이용한다.

[0057] 즉, 기상 반응에서 공존시키는 저급 알코올은 회수 저급 알코올을 포함한다.

[0058] 회수 저급 알코올로서는, 그의 회수 방법에 따라서 다양한 것을 사용할 수 있고, 1종을 단독으로 사용할 수도 있으며, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 2종 이상 병용하는 경우, 그의 조합 및 비율은 임의로 선택할 수 있다.

[0059] 공존시키는 저급 알코올로서는, 회수 저급 알코올만을 사용할 수도 있고, 회수 저급 알코올과, 회수한 것이 아닌 저급 알코올(예를 들면, 도 1에 있어서의 저급 알코올(9), 이하 「비회수 저급 알코올」이라고 하는 경우가 있음)을 병용할 수도 있다. 회수 저급 알코올의 순도에도 의존하는데, 통상은 적어도 일부의 회수 저급 알코올을 정제하여 사용함으로써 회수 저급 알코올만으로도 불순물량을 목적으로 하는 양으로 용이하게 저감시킬 수 있다. 한편, 회수 저급 알코올은, 통상 비회수 저급 알코올보다도 불순물 함유량이 많기 때문에, 그의 순도에 따라서는 이를 불순물의 저감을 위해 보다 많은 정제 조작이 필요하게 되는 경우가 있지만, 비회수 저급 알코올을 병용함으로써 정제 조작을 생략 또는 경감해도 기상 반응시의 불순물량을 용이하게 저감할 수 있는 경우가 있다.

[0060] 회수 저급 알코올은, 예를 들면 기상 반응의 반응 혼합물로부터 저급 알코올을 주성분으로 하는 가스(예를 들면, 도 1에 있어서의 조제 저급 알코올(15))를 분리함으로써 얻어진다. 저급 알코올을 주성분으로 하는 가스는, 예를 들면 중류에 의해 반응 혼합물로부터 분리할 수 있다. 중류에 의해 얻어진 저급 알코올을 이하, 중류 저급 알코올(15)이라고도 한다.

[0061] 기상 반응이란, 원료 가스(11)를 연속적으로 공급하면서 반응액(12)을 연속적으로 밀출(拔出)하는 운전 형식에 있어서는, 동일한 반응기를 사용하여, 먼저 회수 저급 알코올 또는 회수 저급 알코올을 포함하는 저급 알코올의 공존하에 시클로헥사논옥심을 고체 촉매에 접촉시켜, 시클로헥사논옥심을  $\epsilon$ -카프로락탐으로 변환하는 기상 반응, 또는  $\epsilon$ -카프로락탐의 다른 제조 공정에 있어서, 다른 반응 용기를 사용하여, 저급 알코올 공존하에 시클로헥사논옥심을 고체 촉매에 접촉시켜, 시클로헥사논옥심을  $\epsilon$ -카프로락탐으로 변환하는 기상 반응을 의미한다. 분리한 가스(저급 알코올을 주성분으로 하는 가스)는 그대로 사용할 수도 있고, 일부 또는 전량을 공지된 방법으로 정제하고 나서 사용할 수도 있다. 통상은, 일부를 정제하고 나서 사용하는 것이 바람직하다.

[0062] 저급 알코올을 주성분으로 하는 가스(15)는, 예를 들면 가스 흡수탑 등에 도입하여 냉각함으로써 응축시킨 후, 중류에 의해 불순물을 저감시킴으로써 정제할 수 있다. 응축시킨다란, 저급 알코올을 주성분으로 하는 가스를, 저급 알코올을 주성분으로 하는 액체 혼합물로 하는 것을 의미한다.

[0063] 회수 저급 알코올로서는, 조제 저급 알코올(15)을 상기와 같이 응축하고, 중류하여 얻어진 정제 저급 알코올(17)을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0064] 정제 저급 알코올은, 구체적으로는 기상 반응에서 얻어지는 반응 혼합물을 중류하고, 저급 알코올을 주성분으로 하는 가스를 분리하는 것, 그 가스의 일부를 냉각하여 응축시켜 저급 알코올을 주성분으로 하는 액체 혼합물을 얻은 후, 추가로 상기 액체 혼합물을 중류하여 중류 저급 알코올을 얻는 것을 포함하는 방법으로 제조하는 것이 바람직하다.

[0065] 본 발명에 있어서는, 저급 알코올을 주성분으로 하는 가스를, 상기 기상 반응의 반응 혼합물로부터 중류 분리하고, 그 일부를 냉각하여 응축시킨 후, 추가로 중류함으로써 얻어진 것을 회수 저급 알코올의 적어도 일부로 하는 것이 바람직하다.

[0066] 상기 저급 알코올은 기상 반응시에, 시클로헥사논옥심에 대한 질량비(저급 알코올의 양(질량)/시클로헥사논옥심의 양(질량))가 바람직하게는 0.1 내지 20, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10, 특히 바람직하게는 0.3 내지 8이 되도록 반응계 내에 공존시킬 수 있다.

[0067] 기상 반응시의 반응계 내에 있어서의, 암모니아의 상기 물 백분율(a)([암모니아(몰수)/저급 알코올(몰수)]  $\times$  100)은 0 이상 14 미만이고, 13 이하인 것이 바람직하다.

[0068] 기상 반응시의 반응계 내에 있어서의, 물의 상기 물 백분율(b)([물(몰수)/저급 알코올(몰수)]  $\times$  100)은 0보다 크고 11 미만이고, 10 이하인 것이 바람직하다.

[0069] 또한, 물은 전위 반응을 원활하게 진행시키기 위해서 필요한 성분이다. 이러한 관점에서, 기상 반응시의 반응계 내에 있어서의 물의 양은, 시클로헥사논옥심 1몰에 대하여 0.06몰 이상인 것이 바람직하다.

- [0070] 상기 아민류는, 암모니아( $\text{NH}_3$ )의 수소 원자가 탄화수소기로 치환된 것이고, 제1급 아민, 제2급 아민 및 제3급 아민 중 어느 것일 수도 있고, 모노아민 및 폴리아민 중 어느 것일 수도 있다. 대표적인 상기 아민류로서는, 제1급 아민이면 모노메틸아민을, 제2급 아민이면 디메틸아민을, 제3급 아민이면 트리메틸아민을 각각 예시할 수 있다.
- [0071] 여기서, 암모니아는 시클로헥사논옥심의 가수분해시에 생성된 것이고, 아민류는 암모니아와 저급 알코올이 반응한 것이라고 예상된다.
- [0072] 기상 반응시의 반응계 내에 있어서의, 아민류의 상기 물 백분율( $c$ )([아민류(몰수)/저급 알코올(몰수)] $\times 100$ )는 0 이상 7.5 미만이고, 7 이하인 것이 바람직하다.
- [0073] 물, 암모니아 및 아민류의 주된 혼입원으로서는, 회수 저급 알코올을 예시할 수 있다. 따라서, 회수 저급 알코올의 사용량 또는 순도를 조절함으로써, 용이하게 반응계 내의 물, 암모니아 및 아민류의 양을 조절할 수 있다.
- [0074] 예를 들면 회수 저급 알코올과 비회수 저급 알코올의 혼합비(회수 저급 알코올(질량%):비회수 저급 알코올(질량%))를 10:0 내지 10:10으로 하는 것이 바람직하고, 10:0 내지 10:2로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0075] 그 외, 물, 암모니아 및 아민류의 양을 조절하는 방법으로서는, 기상 반응에 있어서, 물, 암모니아 및 아민류의 양을 검출하면서, 적절히 비회수 저급 알코올의 가스를 반응계 내에 공급함으로써, 물, 암모니아 및 아민류의 양을 조절하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0076] 또한, 물의 양은 칼 피셔법, 암모니아 및 아민류의 양은 이온 크로마토그래피법 등, 공지된 수법으로 측정할 수 있다.
- [0077] 본 발명에 있어서는, 반응계 내에 분자 형상 산소 함유 가스를 공존시킬 수도 있다. 분자 형상 산소 함유 가스로서는, 공기를 사용하는 것이 경제적이어서 바람직하다. 분자 형상 산소의 농도는, 폭발 조성 범위 밖으로 하는 것이 바람직하다.
- [0078] 기상 반응시의 반응계 내에 있어서의 분자 형상 산소의 양은, 시클로헥사논옥심 1몰에 대하여 0.1 내지 10몰인 것이 바람직하고, 0.3 내지 5몰인 것이 보다 바람직하다.
- [0079] 기상 반응은 통상의 고정상 방식, 유동상 방식 또는 이동층 방식의 기상 접촉 반응으로 행할 수 있다. 원료의 시클로헥사논옥심은 기체 상태에서 촉매층과 접촉시킴으로써 반응하는데, 저급 알코올은 기체 상태에서 시클로헥사논옥심과 미리 혼합해 둘 수도 있고, 시클로헥사논옥심과는 따로따로 반응기에 공급할 수도 있다. 고정상 방식의 경우에는, 시클로헥사논옥심 및 저급 알코올이 충분히 혼합된 상태에서 촉매층을 통과시키는 것이 바람직하다. 이에 대하여, 유동상 방식의 경우에는, 반드시 시클로헥사논옥심 및 저급 알코올이 미리 혼합되어 있을 필요성은 없고, 이들을 따로따로 반응기에 공급할 수도 있고, 또한 저급 알코올을 분할하여 공급할 수도 있다. 또한, 유동상 방식의 경우에는, 저급 알코올을 시클로헥사논옥심보다도 상류측에 공급할 수도 있다.
- [0080] 분자 형상 산소 함유 가스를 사용하는 경우에는, 분자 형상 산소 함유 가스를 저급 알코올 및 시클로헥사논옥심과 혼합하거나, 또는 저급 알코올과 혼합하여 공급할 수 있고, 또한 시클로헥사논옥심보다도 반응계의 상류측에 공급할 수도 있다.
- [0081] 기상 반응은 벤젠, 시클로헥산, 틀루엔 등의, 반응에 대하여 불활성인 화합물의 증기를 희석 가스로서 공존시켜서 행할 수도 있고, 질소, 이산화탄소 등의 불활성 가스를 공존시켜서 행할 수도 있다.
- [0082] 기상 반응은, 대기압하 또는 대기압 이하의 감압하에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0083] 기상 반응시의 반응 온도는 250 내지 500°C인 것이 바람직하고, 300 내지 450°C인 것이 보다 바람직하고, 300 내지 400°C인 것이 특히 바람직하다. 하한값 이상으로 함으로써 반응 속도가 향상되고, 또한  $\epsilon$ -카프로락탐의 선택률이 보다 향상된다.
- [0084] 또한, 상한값 이하로 함으로써, 시클로헥사논옥심의 열 분해가 억제되어,  $\epsilon$ -카프로락탐의 선택률이 보다 향상된다.
- [0085] 기상 반응시의 시클로헥사논옥심의 공간 속도(WHSV)는 0.1 내지  $40\text{h}^{-1}$ (즉, 촉매 1kg당의 시클로헥사논옥심의 공급 속도가 0.1 내지 40kg/h인 것이 바람직하고, 0.2 내지  $20\text{h}^{-1}$ 인 것이 보다 바람직하고, 0.5 내지  $10\text{h}^{-1}$ 인 것이 특히 바람직하다.

- [0086] 기상 반응(전위 반응)에 의해 생성된  $\epsilon$ -카프로락탐은 반응 혼합물로부터 공지된 방법으로 분리할 수 있다. 예를 들면, 반응 생성 가스를 냉각하여 응축시키고, 계속하여 추출, 증류 또는 정석(晶析) 등에 의해 분리함으로써, 정제된  $\epsilon$ -카프로락탐이 얻어진다.
- [0087] 상기 고체 촉매는, 기상 반응에서 부착된 탄소질 물질을 산소 함유 가스에 의해 200 내지 600°C의 온도에서 연소 제거(소성)할 수 있고, 용이하게 원래의 성능으로 부활할 수 있고, 반복 재이용할 수 있다. 상기 탄소질 물질의 제거는 산소 함유 가스에 알코올을 공존시켜서 행할 수도 있다.
- [0088] 산소 함유 가스에 의한 연소 처리는, 200 내지 600°C에서 일정 온도 조건하 및 다단계로 승온시키는 조건하의 어느 것으로 행할 수도 있다.
- [0089] 상기 산소 함유 가스로서는 통상 공기가 적합하지만, 공기 또는 산소를 질소, 아르곤 또는 이산화탄소 등의 불활성 가스로 희석한 것일 수도 있다.
- [0090] 산소 함유 가스 중의 산소 농도는, 바람직하게는 1 내지 30용량%, 보다 바람직하게는 5 내지 25용량%이다.
- [0091] 본 발명은 시클로헥사논옥심의 전위 반응의 원료로서, 이 전위 반응의 반응 생성물로부터의 회수물을 재이용하는 것을 전제로 하고 있다. 그리고, 시클로헥사논옥심의 전위 반응에 있어서 발생할 수 있는 불순물에 착안하여, 과도하게 존재한 경우에 이 전위 반응을 저해할 수 있는 불순물로서, 암모니아, 물 및 아민류를 특정하고, 이들의 반응계 내에서의 혼입량을 모두 한정된 범위로 한정하는 것이다. 시클로헥사논옥심의 전위 반응을 행하는, 종래의  $\epsilon$ -카프로락탐의 제조 방법은 수율이 높은 점에서 공업적으로 극히 우수한 방법이지만, 본 발명에 따르면, 시클로헥사논옥심의 전위 반응에 있어서의 반응률 및 선택률을 극히 고수준으로 유지할 수 있음과 함께, 촉매의 재이용도 가능하므로,  $\epsilon$ -카프로락탐의 추가적인 수율 향상과 저비용화가 가능하다.
- [0092] <실시예>
- [0093] 이하, 구체적 실시예에 의해 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이하에 나타내는 실시예로 어떠한 한정이 되는 것은 아니다.
- [0094] 또한, 이하에 있어서, 공간 속도  $WHSV(h^{-1})$ 는 시클로헥사논옥심의 공급 속도(g/h)를 촉매 중량(g)으로 나눔으로써 산출하였다. 또한, 시클로헥사논옥심 및  $\epsilon$ -카프로락탐의 분석은 가스 크로마토그래피에 의해 행하고, 시클로헥사논옥심의 반응률 및  $\epsilon$ -카프로락탐의 선택률은, 공급한 시클로헥사논옥심의 몰수를 X, 미반응된 시클로헥사논옥심의 몰수를 Y, 생성된  $\epsilon$ -카프로락탐의 몰수를 Z로서, 각각 이하의 식에 의해 산출하였다.
- [0095] 시클로헥사논옥심의 반응률(%)=[(X-Y)/X]×100
- [0096]  $\epsilon$ -카프로락탐의 선택률(%)=[Z/(X-Y)]×100
- [0097] [실시예 1]
- [0098] 결정성 실리카를 포함하는 MFI 제올라이트(Si/Al 원자비가 147000)를 주성분으로 하는 입경 0.3mm 이하의 입자를 고체 촉매로서, 내경 1cm의 석영 유리제 반응관 중에 0.75g 충전하여 촉매층을 형성시켜, 0.72L/h에서의 질소 가스 유통하에 340°C에서 1시간 예열 처리하였다. 계속해서, 0.72L/h에서의 질소 가스 유통하에 메탄올/시클로헥사논옥심=1.3/1(질량비)의 혼합물을, 6.9g/h(시클로헥사논옥심의  $WHSV$ 가  $4h^{-1}$ )의 공급 속도에서 상기 반응관에 공급하고, 촉매층의 온도를 380°C로 유지하면서 10시간 반응을 행하였다. 그리고, 이때의 반응계 내의 불순물량을 이하의 관계를 만족하도록 하였다.
- [0099] (a) [암모니아(몰수)/메탄올(몰수)]×100=0
- [0100] (b) [물(몰수)/메탄올(몰수)]×100=6.4
- [0101] (c) [아민류(몰수)/메탄올(몰수)]×100=0
- [0102] 반응 개시부터 10시간까지의 반응액을 포집하고, 그 반응액에 있어서의 시클로헥사논옥심의 반응률과  $\epsilon$ -카프로락탐의 선택률을 산출하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0103] 본 실시예의  $\epsilon$ -카프로락탐의 수율은 94.9%였다.
- [0104] [실시예 2]
- [0105] 표 1에 나타내는 바와 같이, 암모니아의 상기 몰 백분율(a)의 값을 0 대신에 5.9로 한 것 이외에는, 실시예 1과

동일하게  $\varepsilon$ -카프로락탐을 제조하였다.

[0106]  $\varepsilon$ -카프로락탐의 수율은 95.0%였다.

[0107] [실시예 3]

표 1에 나타내는 바와 같이, 암모니아의 상기 물 백분율(a)의 값을 0 대신에 8.7로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게  $\varepsilon$ -카프로락탐을 제조하였다.

[0109]  $\varepsilon$ -카프로락탐의 수율은 95.1%였다.

[0110] [비교예 1]

표 1에 나타내는 바와 같이, 암모니아의 상기 물 백분율(a)의 값을 0 대신에 18로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게  $\varepsilon$ -카프로락탐을 제조하였다.

[0112]  $\varepsilon$ -카프로락탐의 수율은 93.2%였다.

[0113] [실시예 4]

실시예 1과 동일하게, 내경 1cm의 석영 유리제 반응관 중에 고체 촉매 0.75g을 충전하여 촉매층을 형성시키고, 0.72L/h에서의 질소 가스 유통하에 340°C에서 1시간 예열 처리하였다. 계속해서, 0.72L/h에서의 질소 가스 유통하에 메탄올/시클로헥사논옥심=1.3/1(질량비)의 혼합물을, 6.9g/h(시클로헥사논옥심의 WHSV가 4h<sup>-1</sup>)의 공급 속도로 상기 반응관에 공급하고, 촉매층의 온도를 380°C로 유지하면서 2시간 반응을 행하였다. 그리고, 이때의 반응계 내의 불순물량을 이하의 관계를 만족하도록 하였다.

[0115] (a) [암모니아(몰수)/메탄올(몰수)] × 100 = 0

[0116] (b) [물(몰수)/메탄올(몰수)] × 100 = 6.4

[0117] (c) [아민류(몰수)/메탄올(몰수)] × 100 = 0

[0118] 반응 개시부터 2시간 경과시에 있어서, 실시예 1의 경우와 동일하게 시클로헥사논옥심의 반응률 및  $\varepsilon$ -카프로락탐의 선택률을 산출하였다.

[0119]  $\varepsilon$ -카프로락탐의 수율은 95.6%였다.

[0120] [실시예 5]

표 1에 나타내는 바와 같이, 물의 상기 물 백분율(b)의 값을 6.4 대신에 8.3으로 한 것 이외에는, 실시예 4와 동일하게  $\varepsilon$ -카프로락탐을 제조하였다.

[0122]  $\varepsilon$ -카프로락탐의 수율은 95.3%였다.

[0123] [비교예 2]

표 1에 나타낸 바와 같이, 물의 상기 물 백분율(b)의 값을 6.4 대신에 14로 한 것 이외에는, 실시예 4와 동일하게  $\varepsilon$ -카프로락탐을 제조하였다.

[0125]  $\varepsilon$ -카프로락탐의 수율은 94.6%였다.

[0126] [실시예 6]

실시예 1과 동일하게, 내경 1cm의 석영 유리제 반응관 중에 고체 촉매 0.75g을 충전하여 촉매층을 형성시키고, 0.72L/h에서의 질소 가스 유통하에 340°C에서 1시간 예열 처리하였다. 계속해서, 0.72L/h에서의 질소 가스 유통하에 메탄올/시클로헥사논옥심=1.3/1(질량비)의 혼합물을, 6.9g/h(시클로헥사논옥심의 WHSV가 4h<sup>-1</sup>)의 공급 속도로 상기 반응관에 공급하고, 촉매층의 온도를 380°C로 유지하면서 2시간 반응을 행하였다. 그리고, 이때의 반응계 내의 불순물량을 이하의 관계를 만족하도록 하였다.

[0128] (a) [암모니아(몰수)/메탄올(몰수)] × 100 = 0

[0129] (b) [물(몰수)/메탄올(몰수)] × 100 = 6.4

[0130] (c) [아민류(몰수)/메탄올(몰수)] × 100 = 0

- [0131] 반응 개시부터 6시간 경과시에 있어서, 실시예 1의 경우와 동일하게 시클로헥사논옥сим의 반응률 및  $\epsilon$ -카프로락탐의 선택률을 산출하였다.
- [0132]  $\epsilon$ -카프로락탐의 수율은 95.8%였다.
- [0133] [실시예 7]
- [0134] 표 1에 나타낸 바와 같이, 아민류로서 트리메틸아민을 사용하고, 그의 상기 몰 백분율(c)의 값을 0 대신에 3.6으로 한 것 이외에는, 실시예 6과 동일하게  $\epsilon$ -카프로락탐을 제조하였다.
- [0135]  $\epsilon$ -카프로락탐의 수율은 95.6%였다.
- [0136] [비교예 3]
- [0137] 표 1에 나타낸 바와 같이, 아민류로서 트리메틸아민을 사용하고, 그의 상기 몰 백분율(c)의 값을 0 대신에 7.5로 한 것 이외에는, 실시예 6과 동일하게  $\epsilon$ -카프로락탐을 제조하였다.
- [0138]  $\epsilon$ -카프로락탐의 수율은 95.5%였다.
- [0139] [참고예 1]
- [0140] 저급 알코올 분리 공정 (4)에서 얻어진 중류 저급 알코올의 일부 또는 전량을 7 내지 30°C로 냉각하여 액화하였다. 액화한 저급 알코올은 80°C, 175kPaA의 조건에서 중류를 행하여 회수 저급 알코올(17)을 얻었다.
- [0141] 이와 같이 하여 얻어진 메탄올 중에는, 물이 0.49%, 암모니아가 0.01%, 트리메틸아민이 1.4% 포함되어 있고, 이것에 물을 첨가하여 함수율을 4.0%로 하였다. 이것을 시클로헥사논옥сим과 1.3/1(질량비)로 혼합하여 반응에 사용하였다.
- [0142] [실시예 8]
- [0143] 실시예 1과 동일하게, 내경 1cm의 석영 유리제 반응관 중에 고체 촉매 0.75g을 충전하여 촉매층을 형성시키고, 0.72L/h에서의 질소 가스 유통하에 340°C에서 1시간 예열 처리하였다. 계속해서, 0.72L/h에서의 질소 가스 유통하에 참고예 1에서 제조한 메탄올/시클로헥사논옥сим=1.3/1(질량비)의 혼합물을 6.9g/h(시클로헥사논옥сим의 WHSV가 4h<sup>-1</sup>)의 공급 속도로 상기 반응관에 공급하고, 촉매층의 온도를 380°C로 유지하면서, 10시간 반응을 행하였다. 그리고, 이때의 반응계 내의 불순물량은 이하의 관계를 만족하였다.
- [0144] (a) [암모니아(몰수)/메탄올(몰수)] × 100 = 0.02
- [0145] (b) [물(몰수)/메탄올(몰수)] × 100 = 7.2
- [0146] (c) [아민류(몰수)/메탄올(몰수)] × 100 = 0.77
- [0147] 반응 개시부터 10시간까지의 반응액을 포집하고, 실시예 1의 경우와 동일하게 시클로헥사논옥сим의 반응률 및  $\epsilon$ -카프로락탐의 선택률을 산출하였다.
- [0148]  $\epsilon$ -카프로락탐의 수율은 95.3%였다.

표 1

	(A) MeOH/Ox (w/w)	(a) NH <sub>3</sub> /MeOH (mol/mol) × 100	(b) H <sub>2</sub> O/MeOH (mol/mol) × 100	(c) 아민류 /MeOH (mol/mol) × 100	반응률 (%)	선택률 (%)
실시예 1	1.3	0	6.4	0	99.9	95.0
실시예 2	1.3	5.9	6.4	0	99.9	95.1
실시예 3	1.3	8.7	6.4	0	99.9	95.2
비교예 1	1.3	18	6.4	0	99.9	93.3
실시예 4	1.3	0	6.4	0	100	95.6
실시예 5	1.3	0	8.3	0	99.9	95.4
비교예 2	1.3	0	14	0	99.9	94.7
실시예 6	1.3	0	6.4	0	99.9	95.9
실시예 7	1.3	0	6.4	3.6	99.9	95.7
비교예 3	1.3	0	6.4	7.5	99.9	95.6
실시예 8	1.3	0.02	7.2	0.77	99.9	95.3

[0149]

[0150] 상기 결과로부터 이하의 점을 확인할 수 있었다.

[0151] 실시예 1 내지 7에서는, 선택률 및 반응률이 모두 높은 수준이고, 촉매 활성도 양호하였다.

[0152] 한편, 암모니아의 상기 몰 백분율(a)의 값이 상승함으로써, 비교예 1에서는 반응률은 양호하지만, 선택률이 실시예 1 내지 3보다도 낮고, 수율이 저하되었다.

[0153] 또한, 물의 상기 몰 백분율(b)의 값이 상승함으로써, 비교예 2에서는 반응률은 양호하지만, 선택률이 실시예 4 내지 5보다도 저하되었다.

[0154] 또한, 아민류의 상기 몰 백분율(c)의 값이 상승함으로써, 비교예 3에서는 반응률은 양호하지만, 선택률이 실시예 6 내지 7보다도 저하되었다.

[0155] 이상과 같이, 반응계 내에서의 혼입량을 규정하는 불순물로서, 암모니아, 물 및 아민류를 선택하고, 이들의 양을 모두 한정된 범위로 한정함으로써, 시클로헥사논옥심의 전위 반응에 있어서의 반응률 및 선택률을 극히 높은 수준으로 유지할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

### 산업상 이용가능성

[0156] 본 발명은 고체 촉매를 사용한 기상 반응에 의한 ε-카프로락탐의 제조에 이용 가능하다.

[0157] 본 발명에 따르면, 시클로헥사논옥심의 전위 반응에 있어서의 선택률이 우수한 ε-카프로락탐의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0158] 또한, 회수한 저급 알코올을 재이용함으로써 산업 폐기물의 양을 줄감할 수 있고, 환경에의 부하를 저감할 수 있다.

### 부호의 설명

[0159] 1…증발기, 2…반응기, 3…제1 증류탑, 4…저급 알코올 회수탑, 5…제2 증류탑, 6…저급 알코올 정제 장치, 7…시클로헥사논옥심, 8…불활성 가스, 9…저급 알코올, 10…물, 11…원료 가스, 12…반응 가스, 13…고비점 성분, 14…ε-카프로락탐, 저급 알코올 및 불활성 가스의 혼합 가스, 15…조제 저급 알코올(불활성 가스를 포함함), 16…암모니아 및 아민류 등의 불순물, 17…정제 저급 알코올(회수 저급 알코올, 불활성 가스를 포함함), 18…조제 ε-카프로락탐 혼합물, 19…고비점 성분, 20…저비점 성분, 21…조제 ε-카프로락탐

도면

도면1

