

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C07D 201/08

(45) 공고일자 2003년05월17일  
(11) 등록번호 10-0369885  
(24) 등록일자 2003년01월15일

(21) 출원번호	10-1997-0705106	(65) 공개번호	특 1998-0701710
(22) 출원일자	1997년07월26일	(43) 공개일자	1998년06월25일
번역문제출일자	1997년07월26일		
(86) 국제출원번호	PCT/FR1996/00102	(87) 국제공개번호	WO 1996/22974
(86) 국제출원일자	1996년01월22일	(87) 국제공개일자	1996년08월01일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 브라질 캐나다 중국 일본 대한민국 싱가포르 미국 EA 유라시아특허 : 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼		

(30) 우선권주장 95/01183 1995년01월27일 프랑스(FR)

(73) 특허권자	로디아 폴리아미드 인터미디에이츠 프랑스 에프-69190 생-퐁 아브뉘 랑보즈
(72) 발명자	코랭 마리-크리스핀느 프랑스 에프-69500 브롱 아브뉘 프랑클렝-루스벨트204 길베르뜨 로랑 프랑스 에프-69007 리옹 르 앙드레-필립 354 로렌 나탈리 프랑스 에프-69003 리옹 르 뒤 도뻬네 68 네데 크리스토프 프랑스 에프-92600 아스니에르-쉬르 신느 르 드 프로니 48
(74) 대리인	특허법인코리아나

**심사관 : 조희원**

**(54) 락탐의제조방법**

**영세서**

- <1> 본 발명은 상용하는 아미노니트릴의 고리화 가수분해에 의한 락탐의 제조 방법에 관한 것이다.
- <2> 지방족 락탐, 예를 들면, 특히  $\epsilon$ -카프로락탐은 폴리아미드(카프로락탐으로부터의 폴리아미드 6)의 제조용 베이스 화합물이다.
- <3> 이들 락탐의 공지의 제조 수단중 하나는 상용하는 아미노니트릴, 더욱 구체적으로는 비분지형 지방족 아미노니트릴을 물과 함께 고체 촉매상에 증기상으로 통과시킴에 의한 고리화 가수분해를 수행하는 것으로 구성된다.
- <4> 또한, 미국 특허 제 2,357,484 호에는 물과 아미노니트릴의 혼합물을, 활성화 알루미나, 실리카겔 또는 인산봉소와 같은 탈수 촉매상에 통과시키는 것으로 구성되는 증기상 락탐의 제조 방법이 개시되어 있다.
- <5> 미국 특허 제 4,628,085 호에는 지방족 또는 방향족 아미노니트릴 및 물을 BET 표면이  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  이상인 구형 입자 형태로 실리카계 촉매와 통상적으로는 수소 및 암모니아 존재하에서 접촉시켜 가교화시키는 것으로 구성되는 증기상 락탐의 제조 방법이 개시되어 있다.
- <6> 이들 종래 기술의 방법에 사용된 촉매는 경우에 따라서, 락탐을 양호하게 선택적으로 수득할 수 있도록 한다. 반면, 이들 촉매의 탈활성화는 또한 빠를 수 있으며, 이것은 상기 방법의 공업적 수행에 커다란 단점이 된다.
- <7> 또한, 미국 특허 제 4,628,085 호에 의한 방법은 매우 복잡한 반응 혼합물을 사용함으로써, 반응 말기에, 상기 공정을 매우 복잡하게 하는 분리 및 재순환 작업을 필요로 한다.
- <8> 본 발명은 아미노니트릴의 락탐으로의 전환 반응에 양호한 선택성을 부여하고, 오랜 수명을 가지며, 따라서 보다 덜 빈번한 재생을 필요로 하는 신규의 알루미나 촉매를 제공한다.
- <9> 더욱 구체적으로, 본 발명은, 하기 화학식 I의 지방족 아미노니트릴을 고체 촉매 존재하에서 물과 증기상 반응시키는 락탐의 제조 방법에 있어서, 상기 촉매가 BET 법으로 측정한 비표면이  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  이상인 알루미나인 것을 특징으로 하는 방법이다:

## 화학식 /



- <11> [상기 식에서, R 은 C<sub>3-12</sub> 의 알킬렌 라디칼이다].
- <12> 본 발명의 방법에 사용되는 알루미나는 바람직하게는 비표면이 500 m<sup>2</sup>/g 이하이다.
- <13> 상기 화학식 I 의 아미노니트릴중에서 가장 중요한 것은 폴리아미드 4, 5, 6 및 10을 제조하는데 출발 물질로서 제공되는 락탐을 산출하는 것, 다시 말하면, 상기 화학식의 기호 R 이 C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> 또는 C<sub>9</sub>의 선형 알킬렌 라디칼인 아미노니트릴이다.
- <14> 상기 화학식 I 의 바람직한 화합물은 카프로락탐을 산출하는 6-아미노카프로니트릴(또는 ε-아미노카프로니트릴)이며, 이것은 종합시 폴리아미드 6을 산출한다.
- <15> 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 알루미나는 우선 무엇보다도 비표면이 10 내지 280 m<sup>2</sup>/g 이고, 직경 500 Å 이상의 공극의 용적이 10 mL/100 g 이상인 알루미나이다.
- <16> BET 비표면은 정기 간행물인 문헌 ["The Journal of the American Society", 60, 309 (1938)]에 개시된 브루나우어-엠메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller)방법에 기초하여 ASTM 표준 D 3663-78 에 따른 질소 흡착법으로 측정한 비표면이다.
- <17> 직경이 500 Å 이상인 공극의 용적은 직경 크기가 500 Å 이상인 모든 공극에 의해 생성되는 누적 용적을 의미한다. 이 용적은 켈빈의 법칙이 적용되는 수은 통과 기법으로 측정한다.
- <18> 상기 제 1 군의 알루미나는 바람직하게는 직경 500 Å 이상의 공극의 용적이 20 mL/100 g 이상, 및 더욱 바람직하게는 30 mL/100 g 이상이다.
- <19> 상기 제 1 군의 알루미나는 또한 바람직하게는 비표면이 50 m<sup>2</sup>/g 이상이다.
- <20> 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 알루미나는 또한 비표면이 50 내지 280 m<sup>2</sup>/g 이고, 직경 70 Å 이상의 공극의 용적이 30 mL/100 g 이상인 알루미나이다.
- <21> 상기 제 2 군의 알루미나는 바람직하게는 직경 70 Å 이상의 공극의 용적이 45 mL/100 g 이상이다.
- <22> 상기 제 2 군의 알루미나는 또한 비표면이 80 m<sup>2</sup>/g 이상이다.
- <23> 본 발명의 방법에 사용될 수 있는 알루미나는 또한 비표면이 280 m<sup>2</sup>/g 이상이고 전체 공극 용적이 15 mL/100 g 이상이다.
- <24> 상기 제 3 군의 알루미나는 바람직하게는 전체 공극 용적이 22 mL/100 g 이상이고, 더욱 바람직하게는 30 mL/100 g 이상이다.
- <25> 상기 알루미나는 또한 산도를 지님을 특징으로 한다.
- <26> 상기 산도는 1-부텐의 2-부텐으로의 이성질화 시험으로 측정할 수 있다.
- <27> 상기 시험은 1-부텐을 온도 T(본 발명의 경우, T = 400 °C 임)에서 시스-2-부텐과 트랜스-2-부텐의 혼합물로의 이성질화 반응을 기초로 하고 있다.
- <28> 상기 이성질화 반응은 열역학적으로 평형이다. 2 개의 상수는 다음과 같이 정의될 수 있다:
- <29> - 하기 수학식에 의한 계산으로부터 결정되는 이론적인 평형 상수 K<sub>th</sub>(T):
- <30> [수학식]
- $$K_{th}(T) = \frac{[\text{시스-2-부텐}]_{eq} + [\text{트랜스-2-부텐}]_{eq}}{[1-\text{부텐}]_{eq} + [\text{시스-2-부텐}]_{eq} + [\text{트랜스-2-부텐}]_{eq}}$$
- <32> 상기 식에서, [부텐]eq 는 온도 T에서 평형 상태에 있는 각각의 이성질체의 농도를 나타낸다.
- <33> - 하기 수학식에 의한 측정 결과로부터 결정되는 실제 평형 상수 K(T):
- <34> [수학식]
- $$K(T) = \frac{[\text{시스-2-부텐}] + [\text{트랜스-2-부텐}]}{[1-\text{부텐}] + [\text{시스-2-부텐}] + [\text{트랜스-2-부텐}]}$$
- <36> 상기 식에서, [부텐]은 온도 T에서 반응기의 배출구에서의 각각의 이성질체의 농도를 나타낸다.
- <37> 상기 알루미나의 이성질화력 A 는 평형에 대한 활성으로서 정의되며, 다음과 같은 수학식으로 나타낼 수 있다:

&lt;38&gt; [수학식]

$$A(T) = \frac{K(T)}{K_{th}(T)} \times 100$$

&lt;40&gt;

실제로, 상기 시험은 분쇄된 알루미나(400 내지 500  $\mu\text{m}$  의 입자) 500 mg 이 주입된, 폴스 방식으로 작동하는 증기상 반응기내에서 수행된다. 상기 알루미나는 유속 2.5 l / 시의 헬륨 스트림하에 250 °C에서 2 시간 동안 조건화시킨다. 이어서, 상기 알루미나를 400 °C 의 온도로 가온시키고, 1-부텐 1 mL를 상기 알루미나의 상향 흐름으로 유동하는 헬륨에 주입한다. 상기 산출된 기체를 기체상 크로마토그래피로 분석함으로써, 회수된 1-부텐과 시스- 및 트란스-2-부텐의 양을 측정할 수 있다.

&lt;41&gt;

상기 이성질화력 A 는 비어있는 반응기와 동일한 조건하에서 수득한 이성질화력에 대해서 보정한다. 보정된 이성질화력  $A_c$  는 상기 알루미나의 산도를 나타낸다.

&lt;42&gt;

알루미나내에 존재하는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 함량이 알루미나 100 g 당 60 mmol 이 하인 경우,  $A_c$  값이 커질수록 알루미나의 산도는 증가한다.

&lt;43&gt;

통상적으로, 상기 알루미나는 갑사이트(gibbsite), 베이어라이트(bayerite), 노르드스트란다이트(nordstrandite) 또는 이들의 각종 혼합물을 탈수시킴으로써 수득된다(예: 문헌 [Kirk-Othmer encyclopedia, vol. 2, p. 291 - 297] 참조).

&lt;44&gt;

본 발명의 방법에 사용되는 알루미나는 미세하게 분할된 형태의 수화 알루미나를 400 내지 1,000 °C 의 온도에서 고온 기체 스트림과 접촉시킨후, 상기 수화물과 기체를 분획으로부터 10 초 이하의 시간 동안 접촉을 유지시키고, 마지막으로 상기 부분적으로 탈수된 알루미나와 고온 기체를 분리함으로써 제조 할 수 있다(예: 미국 특허 제 2,915,365 호 참조).

&lt;45&gt;

또한, 상기 수득된 알루미나의 응집체를 수성 매질중에서, 선택적으로는 산 존재하에, 100 °C 이상 및 바람직하게는 150 내지 250 °C 의 온도에서, 바람직하게는 1 내지 20 시간 동안 오토클레이브 처리 한후, 건조 및 소결시킬 수도 있다.

&lt;46&gt;

상기 소결 온도는 비표면과 공극 용적이 상기에 제시한 범위내에 포함되는 값이 수득되도록 조정 된다.

&lt;47&gt;

본 발명의 방법에 사용되는 알루미나는 이들의 주 제조 공정 때문에, 매우 종종 나트륨을 함유하는데, 그 함량은 통상적으로 알루미나의 중량에 대한 Na<sub>2</sub>O 의 중량으로서 표시된다.

&lt;48&gt;

총매는 분말, 볼, 분쇄 물질, 압출물 또는 펠렛과 같이, 각종 형태로 사용될 수 있으며, 결합제를 이용하여 형상화시킬 수도 있다.

&lt;49&gt;

이것은 우선 무엇보다도 오일 방울 형상(또는 방울 응집체)을 산출하는 알루미나 볼일 수 있다. 상기 유형의 볼은 예를 들면 EP-A-0,015,801 또는 EP-A-0,097,539 기재의 방법으로 제조할 수 있다. 다른 공성은 특히 EP-A-0,097,539 에 개시된 방법에 따라서, 유기상, 수상 및 계면활성제 또는 유화제로 구성된 에멀젼의 형태로 제공되는 염기성 알루미늄 염의 용액, 또는 수성 알루미나 혼탁액 또는 분산액을 방울로서 응고시킴으로써 조절할 수 있다. 상기 유기상은 특히 탄화수소일 수 있다.

&lt;50&gt;

이것은 또한 분쇄된 알루미나 물질일 수 있다. 상기 분쇄된 물질은 예를 들면 모든 유형의 공정(오일 방울, 사발 제립기 또는 회전 드럼)에 의해서 수득되는 볼 또는 압출물과 같은, 임의의 유형의 알루미나계 물질을 분쇄한 결과이다. 이들 분쇄 물질의 다공성은 상기 물질을 산출하고자 분쇄되는 알루미나계 물질을 선택함으로써 조절한다.

&lt;51&gt;

이것은 또한 알루미나 압출물일 수 있다. 이것은 알루미나계 물질을 혼련시킨후, 압출시킴으로써 수득할 수 있으며, 상기 물질은 수은의 빠른 탈수나 알루미나 겔의 침전으로부터 산출할 수도 있다. 상기 압출물의 다공성은 사용되는 알루미나의 선택에 의해서, 그리고 상기 알루미나의 제조 조건에 의해서, 또는 압출전에 상기 알루미나의 혼련 조건에 의해서 조절될 수 있다. 또한, 상기 알루미나는 혼련 중에 가공 형성제와 혼합될 수 있다. 상기 압출물은 예를 들면 미국 특허 제 3,856,708 호에 개시된 방법으로 제조할 수 있다.

&lt;52&gt;

특정한 경우에 있어서, 반응기내의 유리 용적의 적어도 일부는 석영과 같은 불활성 고체로 채워짐으로써, 반응물의 증발과 분산을 촉진시키는 것이 바람직하다.

&lt;53&gt;

상기 순환 가수분해 반응은 물의 존재를 필요로 한다. 투입되는 아미노니트릴에 대한 물의 물비는 통상적으로 0.5 내지 50 및 바람직하게는 1 내지 20 이다. 상기 물비의 상한값은 본 발명에 있어 중요한 것은 아니나, 상기 값이 보다 커질수록 경제적인 면에서 불리하다.

&lt;54&gt;

아미노니트릴과 물은 증기 상태로 이들의 혼합물 형태로 반응기에 투입되거나, 개별적으로 주입 될 수 있다. 반응물은 미리 증발시킬 수 있으며, 이어서 상기 반응물을 혼합 챔버로 이동시킨다.

&lt;55&gt;

질소, 헬륨 또는 아르곤과 같은 임의 불활성 기체를 담체로서 별다른 단점없이 사용할 수도 있다.

&lt;56&gt;

본 발명의 방법의 실행 온도는 반응물이 확실히 증기 상태로 존재하도록 하기 위해 충분해야 한다. 상기 온도는 통상적으로 200 내지 450 °C 이며, 바람직하게는 250 내지 400 °C 이다.

&lt;57&gt;

아미노니트릴과 촉매의 접촉 시간은 중요하지 않다. 특히, 시간은 사용되는 장치에 따라 달라 질 수 있다. 상기 시간은 바람직하게는 0.5 내지 200 초이며, 더욱 바람직하게는 1 내지 100 초이다.

&lt;58&gt;

압력은 본 발명의 방법의 중요한 변수가 아니다. 따라서, 본 발명의 방법은 10<sup>-3</sup> 내지 200 바(bar)의 압력하에서 수행할 수 있다. 본 발명의 방법은 바람직하게는 0.1 내지 20 바의 압력하에서 수

행된다.

<59> 반응 조건하에서 불활성인 용매, 예를 들면 알칸, 시클로알칸, 방향족 탄화수소, 또는 할로겐화 형태의 이들 탄화수소중 하나를 사용할 수 있으며, 따라서 반응 유동중에 액상의 존재는 배제되지 않는다.

<60> 다음에, 하기의 실시예에 의거하여 본 발명을 상세하게 설명하고자 한다.

### 실시예

#### 실시예 1 내지 4

<62> 석영 10 mL, 0.8 내지 1.25 μm 분말 형태(하기 표 1에 제시한 측매의 특성)의 측매 1 mL, 및 주 가로 석영 10 mL를, 수직으로 배열되어 있으며, 가열 수단이 장착되어 있고, 기체 유동의 주입 및 배출용 개구와 반응물의 주입용 시스템이 구비되어 있는, 피렉스(Pyrex) 유리로 제조된 20 mL 원형 반응기에 연속적으로 투입하였다.

<63> 상기 반응기를 공기 스트림(유속 1.5 L/시)하에 400 °C에서 2 시간 동안 가열시켰다. 이어서, 상기 반응물을 320 °C(선택된 반응 온도)로 냉각시켜, 질소 스트림(유속 1 L/시)하에 두었다.

<64> 이어서, 펌프를 이용하여, 6-아미노카프로니트릴(ACN)과 물의 혼합물(중량비 50/50, 즉 물/ACN 몰비 6.2)을 주입하였다. 상기 혼합물의 주입 속도는 1.2 mL/시였다.

<65> 반응기의 배출구에서, 증기를 실온에서 2 시간 동안 유리 트랩내에서 응축시켰다.

<66> 최종 반응 혼합물을 증기상 기체 크로마토그래피로 정량분석하였다.

<67> 아미노카프로니트릴의 전환도(DC), 상기 전환된 아미노카프로니트릴에 대한 카프로락탐(CPL)의 수율(Y), 및 측매총 1 mL 당 및 시간당 형성된 카프로락탐의 g으로서 측정한, 2 시간 반응 동안의 측매의 활성을 결정하였다.

<68> 측매로서 사용된 알루미나는 다음과 같은 특성을 지닌다:

<69> - 알루미나 7 :- 산도 A<sub>c</sub> (400 °C) = 62 %

<70> - 비표면(SS) = 81 m<sup>2</sup>/g

<71> - Na<sub>2</sub>O 함량 = 0.0714 %

<72> - 직경 500 Å 이상의 공극의 용적 = 27 mL/100 g.

<73> - 알루미나 6 :- 산도 A<sub>c</sub> (400 °C) = 65 %

<74> - SS = 244 m<sup>2</sup>/g

<75> - Na<sub>2</sub>O 함량 = 0.0730 %

<76> - 직경 500 Å 이상의 공극의 용적 = 12 mL/100 g.

<77> - 알루미나 16 :- 산도 A<sub>c</sub> (400 °C) = 65 %

<78> - SS = 314 m<sup>2</sup>/g

<79> - Na<sub>2</sub>O 함량 = 0.3640 %

<80> - 전체 공극의 용적 = 40 mL/100 g.

<81> - 알루미나 10 :- 산도 A<sub>c</sub> (400 °C) = 99 %

<82> - SS = 217 m<sup>2</sup>/g

<83> - Na<sub>2</sub>O 함량 = 0.0030 %

<84> - 직경 70 Å 이상의 공극의 용적 = 45 mL/100 g.

<85> 상기 수득 결과를 하기 표 1에 제시하였다.

[표 1]

실시예	측매	ACN 의 DC(%)	CPL 의 Y(%)	활성
실시예 1	알루미나 7	84.2	88.3	0.49
실시예 2	알루미나 6	96.0	90.0	0.53
실시예 3	알루미나 16	96.0	88.0	0.66
실시예 4	알루미나 10	92.6	95.8	0.68

#### 실시예 5 내지 7

<88> 상기 실시예 1 내지 3을 반복하였으며, 각종 촉매의 활성 변화를 32 시간 이하의 기간 동안 검사하였다.

<89> 반응 시간의 증가에 따른 각각의 촉매의 활성값을 하기 표 2에 제시하였다.

<90> 사용된 알루미나는 32 시간 이상의 기간 동안 촉매 활성의 손실이 없다는 것을 관측할 수 있다.

### [표 2]

<91> 실시예	알루미나 촉매	시간 동안 촉매의 활성						
		4 시간	6 시간	8 시간	10 시간	25 시간	30 시간	32 시간
실시예 5	알루미나 7	0.45	0.49	0.47	0.45	0.52	0.48	0.47
실시예 6	알루미나 6	0.47	0.54	0.58	0.59	0.73	0.73	0.72
실시예 7	알루미나 16	0.75	0.77	0.77	0.78	0.75	0.75	0.75

### 실시예 8 내지 21 및 비교시험 1

<93> 석영 2 mL, 입자 크기가 1 내지 5 mm인 촉매 5 mL, 및 추가로 석영 5 mL를, 수직으로 배열되어 있으며, 가열 수단이 장착되어 있고, 기체 유동의 주입 및 배출용 개구와 반응물의 주입용 시스템이 구비되어 있는, 피렉스 유리로 제조된 20 mL 원형 반응기에 연속적으로 투입하였다.

<94> 상기 반응기를 질소 스트림(유속 5.2 L/시)하에 350 °C에서 2 시간 동안 가열하였다. 이어서, 상기 반응기를 250 °C(선택된 반응 온도)로 냉각시켜, 질소 스트림(유속 5.2 L/시)하에 두었다.

<95> 이어서, 펌프를 이용하여, 6-아미노카프로니트릴(ACN)과 물의 혼합물(물/ACN 몰비 2.9)을 주입하였다. 상기 액체 혼합물의 주입 속도는 14 g/시였다.

<96> 반응기의 배출구에서, 증기를 실온에서 2 시간 동안 유리 트랩내에서 응축시켰다.

<97> 최종 반응 혼합물을 증기상 기체 크로마토그래피로 정량분석하였다.

<98> 아미노카프로니트릴의 전환도(DC), 상기 전환된 아미노카프로니트릴에 대한 카프로락탐(CPL)의 수율(Y), 및 촉매 1 g 당 및 시간당 형성된 카프로락탐의 g(활성 a)과, 촉매 1 mL 당 및 시간당 형성된 카프로락탐의 g(활성 b)으로서 측정한, 2 시간 반응 동안의 촉매의 활성을 결정하였다.

<99> ACN의 전환도는 다수의 시험에서 25 내지 40 %였으며, CPL의 수율(Y)은 실시예 8 내지 20의 경우에는 90 % 이상이었고, 비교시험 1의 경우에는 15 %였다.

<100> 촉매로서 사용된 알루미나의 특성(비표면 = SS, 전체 공극 용적 = TPV, 직경 500 Å 이상의 공극의 용적 = V500 Å, 직경 70 Å 이상의 공극의 용적 = V70 Å)과, 상기 각종 알루미나의 활성 a 및 b 값을 하기 표 3에 제시하였다.

### [표 3]

<101> 실시예	알루미나	SS (m <sup>2</sup> /g)	TPV (mL/ 100 g)	V70 Å (mL/ 100 g)	V500 Å (mL/ 100 g)	A <sub>c</sub> (%)	활성 a	활성 b
실시예 8	알루미나 1	139	117	116	50	93	2.06	0.79
실시예 9	알루미나 2	192	95	81	52	92	1.68	0.73
실시예 10	알루미나 3	190	72	65	31	92	1.32	0.66
실시예 11	알루미나 4	171	86	80	40	92	1.47	0.73
실시예 12	알루미나 5	333	55	31	20	56	0.97	0.59
실시예 13	알루미나 6	244	56	23	12	65	0.89	0.63
실시예 14	알루미나 7	81	68	66	27	62	0.86	0.44
실시예 15	알루미나 8	170	108	105	45	93	1.12	0.50
실시예 16	알루미나 9	115	72	69	29	70	1.09	0.45
실시예 17	알루미나 10	217	55	45	2	99	1.10	0.65
실시예 18	알루미나 11	191	60	58	1.5	98	0.98	0.59
실시예 19	알루미나 12	352	43	17	8	84	0.91	0.59
실시예 20	알루미나 13	408	37	14	7	100	0.84	0.68
실시예 21	알루미나 14	350	43	15	6	28	0.87	0.65
비교시험	알루미나 15	7.5	52	52	52	8	0.19	0.13

### 실시예 22 내지 28

- <103> 석영 3 mL, 입자 크기가 1 내지 5 mm 인 촉매 2 mL, 및 추가로 석영 5 mL를, 상기 실시예들에서의 반응기에 연속적으로 투입하였다.
- <104> 상기 반응기를 질소 스트림(유속 5.2 L/시)하에 350 °C에서 2 시간 동안 가열하였다. 이어서, 상기 반응기를 350 °C(선택된 반응 온도)에서 유지시켜, 질소 스트림(유속 5.2 L/시)하에 두었다.
- <105> 이어서, 펌프를 이용하여, 6-아미노카프로니트릴(ACN)과 물의 혼합물(물/ACN 몰비 1.1)을 주입하였다. 상기 액체 혼합물의 주입 속도는 11 g/시였다.
- <106> 반응기의 배출구에서, 증기를 실온에서, 하기 표 4에 재시한 기간 동안 유리 트랩내에서 응축시켰다.
- <107> 최종 반응 혼합물을 증기상 기체 크로마토그래피로 정량 분석하였다.
- <108> 아미노카프로니트릴의 전환도(DC), 상기 전환된 아미노카프로니트릴에 대한 카프로락탐(CPL)의 수율(Y), 및 촉매 1 g 당 및 시간당 형성된 카프로락탐의 g(활성 a)과, 촉매 1 mL 당 및 시간당 형성된 카프로락탐의 g(활성 b)으로서 측정한, 상기 반응 동안의 촉매의 활성을 결정하였다.
- <109> 상기 ACN 의 전환도를 하기 표 4에 제시하였으며, CPL 의 수율(Y)은 실시예 22 내지 28 의 경우 90 % 이상이었다.
- <110> 상기 각종 알루미나의 활성 a 및 b 값을 하기 표 4에 제시하였다.

[표 4]

<111>	실시예	알루미나	활성 a	활성 b	ACN 의 DC(%)	시험기간
	실시예 22	알루미나 1	8.1	3.0	66	52시간
	실시예 23	알루미나 2	7.0	2.9	65	52시간
	실시예 24	알루미나 4	5.4	2.7	59	49시간
	실시예 25	알루미나 6	4.5	2.6	56	48시간
	실시예 26	알루미나 7	3.3	2.0	44	69시간
	실시예 27	알루미나 10	4.7	2.7	59	48시간
	실시예 28	알루미나 12	3.6	2.6	54	48시간

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

(정정) 하기 화학식 I의 지방족 아미노니트릴을 고체 촉매 존재하에서 물과 증기상 반응시키는 락탐의 제조 방법에 있어서, 상기 촉매가 BET 법으로 측정한 비표면이  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  이상인 알루미나이며, (a) 비표면이  $280 \text{ m}^2/\text{g}$  이하이고, 직경 500 Å 이상의 공극의 용적이 10 mL/100 g 이상인 알루미나; (b) 비표면이 50 내지  $280 \text{ m}^2/\text{g}$  이고, 직경 70 Å 이상의 공극의 용적이 30 mL/100 g 이상인 알루미나에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법:

[화학식 I]



[상기 식에서, R은  $\text{C}_{3-12}$ 의 알킬렌 라디칼이다].

#### 청구항 2

(정정) 제 1 항에 있어서, 사용되는 알루미나가 직경 500 Å 이상의 공극의 용적 20 mL/100 g 이상인 알루미나들에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

#### 청구항 3

(정정) 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 사용되는 알루미나가 비표면  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  이상인 알루미나들에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

#### 청구항 4

(정정) 제 1 항에 있어서, 사용되는 알루미나가 직경 70 Å 이상의 공극의 용적 45 mL/100 g 이상인 알루미나들에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

#### 청구항 5

(정정) 제 1 항 또는 제 4 항에 있어서, 사용되는 알루미나가 비표면  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  이상인 알루미나들에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

#### 청구항 6

(정정) 제 1 항, 제 2 항 또는 제 4 항중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I 의 아미노니트릴이 6-아미노카프로니트릴인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

#### 청구항 7

(정정) 제 1 항, 제 2 항 또는 제 4 항중 어느 한 항에 있어서, 투입되는 아미노니트릴에 대한 물의 몰비가 0.5 내지 50 인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

#### 청구항 8

(정정) 제 1 항, 제 2 항 또는 제 4 항중 어느 한 항에 있어서, 실행 온도가 200 내지 450 °C 인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

#### 청구항 9

(신설) 제 2 항에 있어서, 사용되는 알루미나가 직경 500 Å 이상의 공극의 용적 30 mL/100 g 이상인 알루미나들에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

#### 청구항 10

(신설) 제 7 항에 있어서, 투입되는 아미노니트릴에 대한 물의 몰비가 1 내지 20 인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

#### 청구항 11

(신설) 제 8 항에 있어서, 실행 온도가 250 내지 400 °C 인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

#### 요약

본 발명은 지방족 아미노니트릴을 고체 촉매 존재하에서 물과 증기상 반응시키는 락탐의 제조 방법에 있어서, 상기 촉매가 BET 법으로 측정한 비표면이  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  이상인 알루미나인 것을 특징으로 하는 방법에 관한 것이며, 지방족 락탐, 예를 들면, 특히  $\epsilon$ -카프로락탐은 폴리아미드(카프로락탐으로부터의 폴리아미드 6)의 제조용 베이스 화합물이다.