



(19) **RU**<sup>(11)</sup> **2 180 900**<sup>(13)</sup> **C2**  
(51) МПК<sup>7</sup> **C 07 D 201/08, 201/16**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 99111952/04, 23.10.1997  
(24) Дата начала действия патента: 23.10.1997  
(30) Приоритет: 24.10.1996 FR 96/13203  
(46) Дата публикации: 27.03.2002  
(56) Ссылки: EP 0659741 A1, 28.06.1995.  
Производство капролактама/Под ред.  
Овчинникова В.И., Ручинского В.Р.-М.: Химия,  
1977, с.218-244. WO 96/22974 A1, 01.08.1996.  
EP 0 097 539 A, 04.01.1984.  
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную  
фазу: 24.05.1999  
(86) Заявка РСТ:  
FR 97/01903 (23.10.1997)  
(87) Публикация РСТ:  
WO 98/17641 (30.04.1998)  
(98) Адрес для переписки:  
129010, Москва, ул. Большая Спасская 25,  
стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский  
и Партнеры", Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:  
РОДЬЯ ФИБЕР Э РЕЗЭН ЭНТЕРМЕДИАТ (FR)  
(72) Изобретатель: ШИАРЕЛЛИ Энри (FR),  
ЛЕКОНТ Филипп (FR)  
(73) Патентообладатель:  
РОДЬЯ ФИБЕР Э РЕЗЭН ЭНТЕРМЕДИАТ (FR)  
(74) Патентный поверенный:  
Лебедева Наталья Георгиевна

(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ РЕАКЦИОННОГО ПОТОКА ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ЛАКТАМОВ

(57)  
Изобретение относится к обработке  
лактамов непосредственно после их синтеза в  
реакционном потоке, образующемся в  
результате гидролиза и циклизации  
аминонитрилов, например, содержащем  
капролактама. Выходящий из реактора  
реакционный поток перед фракционированием  
охлаждают в течение не более 1 ч до  
температуры, не превышающей 150°C, в  
случае его перегонки при отсутствии стадии

хранения. Охлаждение ведут до температуры  
не выше 50°C при наличии до перегонки  
стадии хранения продуктов реакции по  
меньшей мере в течение 1 ч.  
Предпочтительно, чтобы среднее время  
пребывания лактама в перегонном аппарате  
не превышало 1 ч. Технический результат -  
обработка продуктов реакции в условиях,  
предотвращающих образование олигомеров. 9  
з.п. ф-лы.

RU  
2 180 900  
C2

RU  
2 180 900  
C2



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 180 900** <sup>(13)</sup> **C2**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 07 D 201/08, 201/16**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 99111952/04, 23.10.1997  
(24) Effective date for property rights: 23.10.1997  
(30) Priority: 24.10.1996 FR 96/13203  
(46) Date of publication: 27.03.2002  
(85) Commencement of national phase: 24.05.1999  
(86) PCT application:  
FR 97/01903 (23.10.1997)  
(87) PCT publication:  
WO 98/17641 (30.04.1998)  
(98) Mail address:  
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,  
str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij  
i Partnery", Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:  
ROD'Ja FIBER Eh REZEhN EhNTERMEDIAT  
(FR)  
(72) Inventor: ShiARELLI Ehnri (FR),  
LEKONT Filipp (FR)  
(73) Proprietor:  
ROD'Ja FIBER Eh REZEhN EhNTERMEDIAT  
(FR)  
(74) Representative:  
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) **METHOD OF TREATMENT OF REACTION FLOW AT SEPARATION OF LACTAMS**

(57) Abstract:  
FIELD: treatment of lactams immediately  
after their synthesis in reaction flow  
formed due to hydrolysis and cyclization of  
aminonitriles, containing caprolactam, for  
example. SUBSTANCE: reaction flow escaping  
from reactor is cooled before fractionation  
for at least one hour to temperature not  
exceeding 150 C in case of its distillation  
at absence of storage phase. Cooling is

continued to temperature not above 50 C at  
availability of storage phase of reaction  
products before distillation, for at least  
one hour. It is good practice to have  
average stay period of lactam in  
distillation apparatus not exceeding one  
hour. EFFECT: possibility of treatment of  
reaction products under conditions excluding  
formation of oligomers. 10 cl

RU 2 180 900 C2

RU 2 180 900 C2

Настоящее изобретение относится к обработке лактамов непосредственно после их синтеза с принятием мер против образования олигомеров.

Лактамы и, конкретно, капролактамы, являющийся базовым материалом для полиамида 6, обычно перегоняют, чтобы отделить от веществ, из которых они были получены, и побочных продуктов их синтеза.

Капролактамы получают в промышленности обычным способом с помощью реакции бекмановской перегруппировки оксима циклогексанона в присутствии серной кислоты или олеума с последующими нейтрализацией среды аммиаком, отделением и очисткой капролактама.

Лактамы могут быть также получены циклизационным гидролизом аминонитрилов. В этом случае лактамы необходимо освобождать от образующегося аммиака, непрореагировавшей воды, растворителя (в случае его использования), низкомолекулярных органических соединений (т.е. органических соединений, у которых температура кипения ниже температуры кипения лактама), непрореагировавшего (в отдельных случаях) аминонитрила, а также более высокомолекулярных органических соединений (с температурой кипения более высокой, чем у лактама).

Осуществляемая обычно перегонкой очистка лактама и, в частности, его отделение от воды не всегда производится непосредственно после выхода продукта из реактора циклизационного гидролиза.

В тех случаях, когда выходящий из гидролизного реактора реакционный поток сохранял в течение сравнительно продолжительного времени температуру выше приблизительно 50°C, наблюдали образование олигомеров лактама. Действительно, нахождение реакционной смеси в жидкой конденсированной фазе приводит к образованию олигомеров.

Отмечалось также, что образование олигомеров также имеет место в том случае, когда средняя продолжительность нахождения лактама в перегонном аппарате при температуре выше 100°C превышает приблизительно один час.

С другой стороны, в тех случаях, когда перегонку лактама производят не сразу же после его синтеза, лактам иногда хранят в течение сравнительно долгого времени, например в течение нескольких часов.

Отмечалось, что хранение необработанного лактама в течение нескольких часов, в частности, в растворе при температуре, равной или превышающей 50°C, приводит к образованию олигомеров этого лактама.

С учетом используемой аппаратуры, присутствие олигомеров, образующихся на различных стадиях обработки потока, выходящего из реакции циклизационного гидролиза, может привести к образованию пробок, в частности, в трубопроводах между реактором и перегонной колонной или хранилищем. К тому же образование олигомеров снижает общий выход лактама и создает дополнительные проблемы с очисткой и рециркуляцией.

Настоящее изобретение устраняет эти трудности, по возможности ограничивая образование олигомеров лактама.

В частности, изобретение заключается в способе обработки лактама в реакционном потоке, образующемся при парофазном циклизационном гидролизе аминонитрила, отличающемся тем, что выходящий из гидролизного реактора реакционный поток перед фракционированием охлаждают в течение промежутка времени, меньшего или равного 1 час, до температуры, не превышающей 150°C.

Охлаждение промышленным способом может производиться с помощью теплообменника с циркулирующей водой, воздухом или, в отдельных случаях, с паром или жидким теплоносителем.

На практике один из вариантов охлаждения состоит в утилизации тепла реакционной смеси, выходящего из реактора гидролиза.

Это тепло может быть непосредственно использовано для предварительного подогрева жидкого теплоносителя, который затем можно использовать для предподогрева реагентов циклизационного гидролиза, т.е. в основном аминонитрила и воды.

Это тепло может быть также использовано для предподогрева водяного пара, используемого для нагревания гидролизного реактора.

Также его можно использовать для получения водяного пара, используемого на той или иной стадии способа получения лактамов.

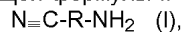
Такого рода утилизация тепла выходящей из реакции гидролиза смеси может быть дополнена охлаждением водой или воздухом, когда температура этой смеси достигает величины ниже 150°C, предпочтительно 100 °C.

В настоящем тексте термин охлаждение относится к различным указанным выше или подобным им вариантам.

В тех случаях, когда реакционную смесь перегоняют без задержки, то есть минуя стадию ее хранения, с экономической точки зрения целесообразно охладить ее за как можно более короткий период времени, предпочтительно не более 10 мин, до температуры от 50 до 150°C, предпочтительно от 70 до 120°C. Рекомендуется также сократить время подачи смеси в перегонную колонну, то есть время между выходом реакционной смеси из гидролизного реактора и собственно перегонкой, максимум до одного часа и предпочтительно до 30 мин. Сама перегонка осуществляется таким образом, что среднее время пребывания лактама в перегонном аппарате не превышает 1 часа.

В тех случаях, когда реакционная смесь не обрабатывается сразу, а хранится в течение времени, превышающего 1 час, охлаждение осуществляют в течение времени не более 10 мин и предпочтительно до температуры не выше 50°C.

Лактам, подвергаемый обработке в соответствии с настоящим способом, относится к числу соединений, которые получают парофазным циклизационным гидролизом алифатических аминонитрилов общей формулы I:



в которой R обозначает линейный или разветвленный алкиленовый радикал с 3-12 атомами углерода.

Из числа лактамов можно, в частности,

назвать те, которые служат в качестве исходного материала для получения полиамидов 4, 5, 6 и 11 и которые получают из аминитрилов формулы I, в которой R обозначает линейный алкиленовый радикал с 3, 4, 5 или 10 атомами углерода.

Как было отмечено выше, капролактамы, при полимеризации которого образуется полиамид 6 и который получают из 6-аминокапронитрила (или эпсилонкапронитрила), является лактамом, преимущественно используемым в способе по изобретению.

Для наглядности, чтобы лучше понять способ получения лактамов парофазным циклизационным гидролизом аминитрилов формулы I, можно обратиться, например, к патентам EP-A-0 659 741 или WO-A-96/22974.

Очищаемый лактам, как правило, находится в виде водного или спиртового раствора. При парофазном циклизационном гидролизе лактам обычно получают в виде водного раствора. Концентрация лактама в таком растворе обычно варьирует от 20 до 80% по массе. Содержание аминитрила обычно составляет до 15% от массы лактама, чаще всего от 0 до 10% от этой массы.

Способ по настоящему изобретению позволяет в целом снизить образование олигомеров до такой величины, которая практически не влечет вредных последствий. Эта величина обычно не превышает 2% олигомеров от массы лактама и предпочтительно не превышает 1%.

В соответствии со способом по изобретению, лактам перед перегонкой держат преимущественно при температуре, не превышающей 40°C, если время хранения лактама не менее 1 часа и/или перегонка проводится таким образом, что среднее время пребывания лактама в перегонном аппарате не превышает 30 мин.

Изобретение иллюстрируют следующие примеры.

#### Пример 1

6-Аминокапронитрил подвергают циклизационному гидролизу, пропуская 91 г/ч этого соединения вместе с 85 г/ч воды при 300 °C через 53 мл (22,7 г) окиси алюминия.

По выходе из реактора газы быстро (менее чем за 5 мин) охлаждают до комнатной температуры (приблизительно 20°C).

Получают прозрачный водноаммиачный раствор, содержащий (по результатам хроматографического анализа) 47,5 мас.% капролактама и 2,9 мас.% аминитрила. Это соответствует 94% конверсии аминитрила и выходу капролактама в расчете на загруженный капронитрил 93% (т.е. селективность образования капролактама по отношению к конвертированному аминитрилу составляет 99%).

Полученный раствор хранят в течение 3 месяцев при температуре приблизительно 20 °C и вновь анализируют с помощью хроматографии. Отмечают отсутствие осадка. Обнаруживают 48 мас.% капролактама и 2,7 мас.% аминитрила, что с учетом точности определения означает, что необработанные растворы капролактама в указанных условиях сохраняют устойчивость.

#### Сравнительный пример 1

Водный раствор, содержащий 50 мас.% эквимолекулярной смеси капролактама и

аммиака, выдерживают 6 ч при 150°C. Аналитически определяют, что 10% капролактама подверглось превращению и одновременно образовался осадок буровато-красного цвета.

#### Пример 2

Проводят циклизационный гидролиз 6-аминокапронитрила, пропуская 100 г/ч этого соединения вместе с 64 г/ч воды при 300 °C через 200 мл (135 г) окиси алюминия.

По выходе из реактора газы быстро (менее чем за 5 мин) охлаждают до комнатной температуры (приблизительно 20°C).

Получают прозрачный водноаммиачный раствор, содержащий (по результатам хроматографического анализа) капролактама и аминитрила в количествах, соответствующих степени конверсии аминитрила 95,5% и выходу капролактама в расчете на загруженный капронитрил 95,5% (т.е. селективность образования капролактама по отношению к конвертированному аминитрилу составляет 100%).

#### Сравнительный пример 2

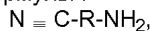
Проводят циклизационный гидролиз 6-аминокапронитрила, пропуская 100 г/ч этого соединения вместе с 64 г/ч воды при 300 °C через 200 мл (135 г) окиси алюминия, использованной в примере 2.

По выходе из реактора газы охлаждают и выдерживают при приблизительно 150°C в течение 2 ч (включая время охлаждения), после чего в течение 10 с охлаждают до комнатной температуры (приблизительно 20 °C). В течение периода выдерживания при 150°C смесь состоит из газовой и конденсированной жидкой фаз.

Получают водноаммиачный раствор, содержащий (по результатам хроматографического анализа) капролактама и аминитрила в количествах, соответствующих степени конверсии аминитрила 98,5% и выходу капролактама в расчете на загруженный капронитрил 94% (т.е. селективность образования капролактама по отношению к конвертированному аминитрилу составляет только 95%). Этот раствор содержит осадок олигомеров капролактама.

#### Формула изобретения:

1. Способ обработки реакционного потока при выделении лактамов, образующегося при гидролизе и циклизации в паровой фазе алифатических аминитрилов общей формулы I



где R обозначает линейный или разветвленный алкиленовый радикал с 3 - 12 атомами углерода,

с последующим охлаждением выходящего из реактора потока, отличающийся тем, что продукты реакции охлаждают в течение не более 1 ч до температуры от 50 до 150°C перед перегонкой при отсутствии стадии хранения или до температуры не выше 50°C при наличии до перегонки стадии хранения в течение, по меньшей мере, 1 ч.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что реакционный поток при отсутствии стадии хранения перед перегонкой охлаждают до температуры от 70 до 120°C.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что

реакционный поток охлаждают в течение не более 10 мин.

4. Способ по п. 2 или 3, отличающийся тем, что ограничивают время подачи смеси в перегонную колонну, т. е. время между выходом реакционной смеси из гидролизного реактора и собственно перегонкой, до максимум 1 ч и предпочтительно до 30 мин.

5. Способ по одному из пп. 2-4, отличающийся тем, что перегонку осуществляют таким образом, что среднее время пребывания лактама в перегонном аппарате не превышает 1 ч.

6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что охлаждение реакционного потока осуществляют в течение не более 10 мин до температуры, не превышающей 50°C, после чего реакционную смесь хранят более 1 ч.

7. Способ по одному из пп. 1-6,

отличающийся тем, что обрабатываемый лактам выбирают из лактамов, полученных парофазным циклизационным гидролизом алифатических аминитрилов общей формулы I, в которой R обозначает линейный алкиленовый радикал с 3, 4, 5 или 10 атомами углерода.

8. Способ по одному из пп. 1-7, отличающийся тем, что обрабатываемый лактам является капролактамом.

9. Способ по п. 5, отличающийся тем, что перегонку осуществляют таким образом, что среднее время пребывания лактама в перегонном аппарате не превышает 30 мин.

10. Способ по п. 6, отличающийся тем, что лактам перед хранением в течение не менее 1 ч выдерживают при температуре, не превышающей 40°C.

20

25

30

35

40

45

50

55

60