

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202191390 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.01.18(51) Int. Cl. C07D 223/10 (2006.01)
C07D 201/08 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2019.12.23

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПСИЛОН-КАПРОЛАКТАМА ИЗ 6-АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

(31) 102018000021409

(72) Изобретатель:

(32) 2018.12.28

Чеккетто Микеле, Дал Моро

(33) IT

Анаклето (IT), Суоминен Лаури

(86) PCT/IB2019/061270

Ханнунпойка, Джеспс Майкл (US)

(87) WO 2020/136547 2020.07.02

(74) Представитель:

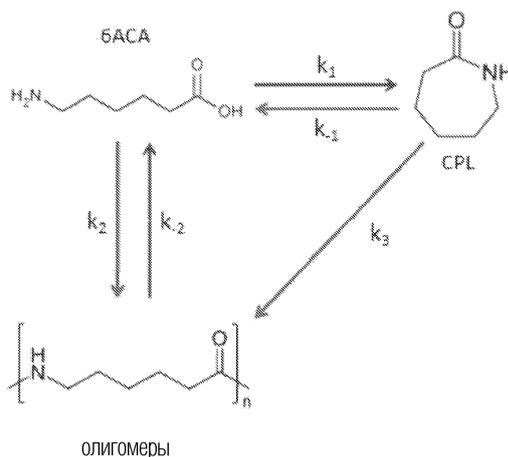
(71) Заявитель:

Медведев В.Н. (RU)

АКВАФИЛ С.П.А. (IT);

ДЖЕНОМАТИКА ИНК. (US)

(57) Изобретение относится к новому способу получения эpsilon-капролактама (CPL) из 6-аминокапроновой кислоты (6-ACA), которая может быть получена либо традиционными нефтехимическими процессами, либо с помощью биохимических процессов. Предлагаемый способ позволяет сократить время реакции превращения 6-аминокапроновой кислоты в мономер нейлона-6 и значительно сэкономить энергию, что является преимуществом для производства в промышленных масштабах. Превращение 6-аминокапроновой кислоты в мономер нейлона-6 протекает при атмосферном давлении, и в качестве конечного продукта получают эpsilon-капролактама без значительного образования олигомеров.



A1

202191390

202191390

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-569117EA/042

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПСИЛОН-КАПРОЛАКТАМА ИЗ 6-АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Проект, результатом которой стала настоящая заявка, получил финансирование от совместного предприятия биоиндустрии (JU) в рамках программы исследований и инноваций Horizon 2020 Европейского Союза в соответствии с соглашением о гранте № 792195. JU получает поддержку от программы исследований и инноваций Horizon 2020 Европейского Союза и консорциума предприятий биоиндустрии.

Настоящее изобретение относится к новому способу получения эpsilon-капролактама (CPL) из 6-аминокапроновой кислоты (6-ACA), в котором 6-аминокапроновая кислота превращается в эpsilon-капролактама, который представляет собой мономер для синтеза нейлона 6. Способ подходит для исходного материала, который содержит 6-аминокапроновую кислоту, полученную из нефтяного источника сырья или из возобновляемого источника, такого как сахара, включая сахара первой и/или второй генерации, т.е. 6-ACA из биологического источника. Полученный конечный продукт представляет собой водный раствор эpsilon-капролактама, который не содержит олигомеров и обладает свойствами, соответствующими свойствам эpsilon-капролактама, полученного традиционным способом (т.е. реакцией, известной как «перегруппировка Бекмана»). Кроме того, предлагаемый способ сокращает время реакции конверсии 6-аминокапроновой кислоты в мономер нейлона 6 и обеспечивает значительную экономию энергии, что является преимуществом при производстве в промышленных масштабах. Полученный таким образом раствор эpsilon-капролактама далее может быть подвергнут известным этапам очистки с получением мономера, подходящего для полимеризации в нейлон 6.

Капролактама представляет собой лактама 6-аминокапроновой кислоты (или 6-ACA, или 6-аминогексановой кислоты). Его производство и очистка имеют важное значение, поскольку капролактама является мономером, используемым при производстве полиамида 6, широко известного как нейлон 6.

Капролактама обычно получают реакцией, известной как «перегруппировка Бекмана», в ходе которой оксим циклогексанона в жидком состоянии превращается в капролактама под действием смеси серная кислота/SO₃ (т.е. олеум). После нейтрализации аммиаком и отделения соли сульфата аммония полученный таким образом раствор капролактама далее подвергают известным этапам очистки с получением мономера, подходящего для полимеризации в нейлон 6.

В литературе описаны различные способы, в которых капролактама получают из 6-аминокапроновой кислоты или 6-аминокапроамида, или сложного эфира 6-аминокапроата или их смесей.

В патенте США № 6194572 описан способ получения эpsilon-капролактама путем обработки 6-аминокапроновой кислоты, сложного эфира 6-аминокапроата или 6-

аминокапроамида или их смесей в присутствии перегретого пара, в результате которого, как сообщается, получают газовую смесь, содержащую эpsilon-капролактамы. Способ выполняют в отсутствие катализатора при температуре от 250 до 400°C и при давлении от 0,5 до 2 МПа, т.е. выше атмосферного давления.

В патенте США № 3485821 сообщается, что капролактамы получают путем нагревания б-аминокапроновой кислоты или б-аминокапроамида с водой или водным раствором, причем концентрация исходного материала находится в диапазоне от 5 до 25 мас.%, и температура находится в диапазоне от 150 до 350°C. В этом патенте обеспечивается количественный выход капролактама с высокой степенью конверсии и практически не загрязненного полимерами; однако предлагаемый способ подходит для низких концентраций исходного материала и, таким образом, не является промышленно эффективным, и, кроме того, б-аминокапроновая кислота не полностью превращается в мономер нейлона 6.

В патенте США № 4599199 сообщается, что капролактамы получают обработкой epsilon-аминокапроновой кислоты паром при повышенных температурах в присутствии катализатора способом, в котором epsilon-аминокапроновую кислоту вводят в псевдооживленный слой оксида алюминия и обрабатывают в присутствии пара при температуре от 290° до 400°C, причем, также сообщается, что особенно полезным катализатором является гамма-оксид алюминия с размером частиц от 0,2 до 1 мкм.

В патенте США № 4767856 капролактамы получают нагреванием б-аминокапроновой кислоты, ее сложного эфира или амида или их смеси в присутствии инертной реакционной среды, которая является жидкой в условиях реакции и имеет температуру кипения выше, чем у капролактама, причем предполагаемое улучшение включает использование в качестве реакционной среды углеводорода, поддержание температуры в диапазоне от 150 до 350°C, загрузку б-аминокапроновой кислоты, ее сложного эфира, амида или их смеси со скоростью, соизмеримой со скоростью их конверсии, и отделение капролактама от реакционной смеси со скоростью, соизмеримой со скоростью ее образования. В этом способе используется пониженное давление. Предложено использовать кислотный катализатор дополнительно к инертной реакционной среде, которая представляет собой жидкие углеводороды, например фракции минерального масла.

В патенте США № 3658810 техническая проблема заключалась в разработке нового способа получения epsilon-капролактама без образования сульфата аммония, что являлось основной проблемой в то время. В указанном патенте капролактамы получают путем контактирования б-аминокапроновой кислоты или капроамида с водяным паром при температуре 150-400°C, предпочтительно в присутствии нелетучей кислоты в качестве катализатора. Все представленные эксперименты выполняли в масштабе лаборатории с использованием нескольких граммов материалов. Как видно из приведенных в нем примеров, при использовании исходных материалов, содержащих раствор б-аминокапроновой кислоты в воде, концентрация никогда не превышала 30

мас.%, и при использовании исходных материалов, содержащих выделенную 6-аминокапроновую кислоту, выход всегда был ниже 90% в условиях атмосферного давления или слегка пониженного давления. Как указано в этом патенте, выход немного увеличивался только при повышенном давлении, но конверсия 6-аминокапроновой кислоты в мономер нейлона 6 не была настолько же эффективной, как в способе по настоящему изобретению, описанном в настоящем документе. Учитывая вышеуказанные факты, включая работу в ограниченном объеме в масштабе лаборатории, способ, описанный в патенте США № 3658810, следует рассматривать скорее, как относящийся к научной публикации, поскольку его применение в реальных промышленных масштабах не продемонстрировано.

Ввиду недостатков вышеупомянутых способов циклизации все еще остается потребность в эффективных способах промышленного получения эpsilon-капролактама. Вышеупомянутые способы работают с низкими концентрациями 6-АСА (водные растворы, содержащие в целом не более 30 процентов по массе 6-АСА в расчете на общую массу исходного материала, чаще примерно 10%), причем способы требуют использования высокой температуры и/или высокого или пониженного давления (выше или ниже атмосферного давления) и/или использования катализаторов, которые обычно представляют собой металлы или оксиды металлов, или гетерогенных катализаторов, и/или использование органических растворителей. Даже при использовании катализатора, как описано в патенте США № 3658810, заявленный выход значительно ниже 100%, и, как правило, находится на уровне 70-80%, а конечный регенерированный продукт содержит высокий уровень непревращенной 6-аминокапроновой кислоты и ее олигомеров вместе со многими другими неизвестными побочными продуктами. 6-Аминокапроновая кислота не полностью превращается в мономер нейлона 6, как это происходит в способе по настоящему изобретению, описанном в настоящем документе.

Совсем недавно 6-АСА стали получать в промышленных масштабах с помощью традиционных нефтехимических процессов, а также из возобновляемых источников, то есть 6-АСА из биологического источника. Например, в WO2005/068643 и WO 2010/129936 описан способ получения 6-аминокапроновой кислоты в присутствии фермента.

WO 2011/078668 описывает получение капролактама из исходного материала, содержащего 6-аминокапроновую кислоту, полученную в процессе ферментации в присутствии перегретого пара. В этой заявке показано значительное улучшение способа получения, описанного в US 6194572 или US 3658810. Однако описанный способ дает удовлетворительные выходы, когда весовое отношение углеводов к 6-аминокапроновой кислоте в исходном материале составляет 0,03 или менее. В присутствии более высокого количества углеводов выход составляет менее 70%. При этом указано, что в заявленном способе используется давление, превышающее атмосферное давление.

В настоящее время становится важной и интересной задачей предложение способа превращения 6-аминокапроновой кислоты, который можно использовать в

промышленных масштабах.

Таким образом, целью настоящего изобретения является предложение способа получения эpsilon-капролактама из б-аминокапроновой кислоты, которая может быть получена в промышленном масштабе либо с помощью традиционных нефтехимических процессов, либо с помощью биохимических процессов, который преодолевает недостатки известных способов. Когда в качестве исходного материала используется б-аминокапроновая кислота, полученная в результате биохимических процессов, образуется эpsilon-капролактама, полученный из углеводов. Таким образом, другой целью настоящего изобретения также является способ получения эpsilon-капролактама, полученного из углеводов, в котором смесь, содержащую б-аминокапроновую кислоту, извлекают из культуральной среды, содержащей биомассу, причем культуральная среда включает один или нескольких углеводов и загрязняющих веществ, поступающих из процесса ферментации во время производства б-АСА из биологического источника. Еще одна цель настоящего изобретения состоит в предложении способа получения эpsilon-капролактама из б-аминокапроновой кислоты, в котором атмосферное давление используется в процессе превращения, предпочтительно полного, б-аминокапроновой кислоты в эpsilon-капролактама без образования олигомеров как из исходного линейного б-АСА, так и из полученного циклического эpsilon-капролактама, что является важным с точки зрения конечного продукта, т.е. водного раствора эpsilon-капролактама. Кроме того, предлагаемый способ сокращает время реакции конверсии б-аминокапроновой кислоты в мономер нейлона б и обеспечивает значительную экономию энергии, и в нем не используются органические растворители, что является преимуществом при производстве в промышленных масштабах.

Ниже представлено более подробное описание изобретения, а также представлена фиг. 2, на которой показана блок-схема способа получения эpsilon-капролактама из б-аминокапроновой кислоты в соответствии с изобретением.

Способ получения эpsilon-капролактама из б-аминокапроновой кислоты включает следующие этапы:

- этап (i) предварительной обработки исходного материала, содержащего б-аминокапроновую кислоту, для его подготовки к этапу (ii) циклизации, на котором исходный материал предварительно нагревают до температуры, равной или близкой к температуре реактора циклизации на этапе (ii) для ускорения реакции циклизации на этапе (ii), что может обеспечить преимущество, заключающееся в предотвращении образования побочных продуктов и потери выхода;

- этап (ii) подачи предварительно обработанного исходного материала, полученного на этапе (i), с регулируемой скоростью потока в реактор циклизации и непрерывное контактирование указанного исходного материала с постоянным потоком перегретого пара в присутствии катализатора, при этом происходит циклизация б-аминокапроновой кислоты до эpsilon-капролактама, причем реактор циклизации находится под давлением и при температуре, которые являются благоприятными для

циклизации и отгонки паром, и причем отгонка паром паровой смеси, содержащей эpsilon-капролактam и воду, происходит непрерывно с помощью перегретого пара, и превращение таким образом 6-аминокапроновой кислоты в эpsilon-капролактam составляет или превышает 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 99,5%, 99,9% или равно 100%, при этом смесь паров, содержащая эpsilon-капролактam и воду, не содержит олигомеров;

- этап (iii) конденсации полученной на этапе (ii) паровой смеси, содержащей эpsilon-капролактam и воду, с получением водного раствора эpsilon-капролактама, который необязательно дополнительно концентрируют и необязательно дополнительно очищают в соответствии с известными способами, например, путем перегонки. Не содержащий олигомеров означает, в зависимости от процента превращения 6-АСА в эpsilon-капролактam, процентное содержания олигомеров по массе, которое меньше или равно 5%, 4%, 3%, 2%, 1%, 0,5%, 0,1% или 0% или не обнаруживается описанным в настоящем документе аналитическим методом.

Предварительная обработка исходного материала, содержащего 6-аминокапроновую кислоту, на этапе (i) является выгодной, поскольку на указанном этапе исходный материал предварительно нагревают до желаемой температуры перед его подачей на этап циклизации (ii). Таким образом, реакция циклизации на этапе (ii) ускоряется и начинается практически сразу после поступления предварительно обработанного исходного материала в реактор циклизации. Благодаря предварительному нагреванию исходного материала отсутствует временная задержка перед фактическим началом реакции циклизации, что имеет место, если исходный материал, содержащий 6-аминокапроновую кислоту, подается непосредственно на этап циклизации (ii) без этапа предварительной обработки (i). Другое преимущество заключается в том, что в случае предварительной обработки скорость потока предварительно обработанного материала, подаваемого с этапа (i) на этап (ii), легко контролировать для поддержания количества линейной 6-аминокапроновой кислоты внутри реактора циклизации на требуемом уровне, позволяющем избежать возможной побочной реакции и потери выхода, чем более подробно описано ниже.

Поскольку используемый в предлагаемом способе исходный материал, содержащий 6-аминокапроновую кислоту, может быть в виде раствора 6-аминокапроновой кислоты в воде с концентрацией 6-аминокапроновой кислоты не менее 50 мас.% от общей массы исходного материала, или исходный материал может содержать 6-аминокапроновую кислоту, выделенную в виде порошка, существует два разных способа предварительной обработки исходного материала, содержащего 6-аминокапроновую кислоту.

Что касается фиг. 2, предварительная обработка исходного материала, содержащего 6-аминокапроновую кислоту в виде раствора в воде с концентрацией 6-аминокапроновой кислоты не менее 50 мас.% от общей массы исходного материала, осуществляется в форреакторе R1a. Раствор 6-аминокапроновой кислоты в воде с концентрацией не менее 50 мас.% загружают в форреактор R1a из резервуара для

хранения V2, где его поддерживают предпочтительно при температуре в диапазоне от 50 до 80°C. В другом варианте осуществления 6-аминокапроновую кислоту, находящуюся в твердом состоянии, и воду в количествах, обеспечивающих указанную выше концентрацию раствора 6-аминокапроновой кислоты в воде, подают непосредственно в форреактор R1a. Подходящим форреактором является любой реактор, позволяющий повышать температуру исходного раствора до желаемой температуры, предпочтительно закрытый адиабатический реактор, который обеспечивает адиабатически изолированную систему в реакторе. Затем указанный исходный материал предварительно нагревают до температуры, равной или близкой температуре реактора циклизации этапа (ii), предпочтительно до температуры в диапазоне от 170 до 260°C, более предпочтительно до температуры в диапазоне от 190°C-200°C. Поскольку обмен веществ с внешней средой отсутствует, образование паров вызывает повышение давления до 8-10 бар. При достижении вышеуказанных условий раствор выдерживают в этих условиях не менее 30 минут. Когда указанный раствор подают в реактор циклизации на этапе (ii), то в таком приготовленном растворе вода может немедленно вскипать и превращаться в пар. Поскольку исходный материал уже предварительно нагрет, реакция циклизации на этапе (ii) начинается практически мгновенно, иными словами, время пребывания 6-аминокапроновой кислоты до ее вступления в реакцию циклизации на этапе (ii) сводится к минимуму, и предотвращается образование возможных побочных продуктов (в основном олигомеров) и потеря выхода.

Эти условия обеспечивают растворение всей линейной 6-аминокапроновой кислоты в воде, включая некоторые потенциальные олигомеры, которые могут быть образованы из линейной 6-аминокапроновой кислоты, и таким образом и сама линейная 6-аминокапроновая кислота, и потенциальные олигомеры легко превращаются в циклический капролактam на следующем этапе (ii) при атмосферном давлении.

Предварительная обработка может осуществляться в периодическом или непрерывном режиме. Для обеспечения непрерывного потока раствора в воде «на входе» и «выходе» из форреактора его следует регулировать таким образом, чтобы время пребывания раствора 6-аминокапроновой кислоты в воде при определенных выше условиях, составляло не менее 30 минут.

Полученный таким образом материал переносят на следующий этап (ii) в реактор циклизации, где происходит циклизация.

Форреактор может быть изготовлен из любого подходящего материала, способного выдерживать температуру, давление и кислотные условия, создаваемые внутри реактора. Предпочтительно форреактор изготовлен из нержавеющей стали. Система дозирования для подачи исходного материала в реактор предусмотрена предпочтительно в верхней части реактора, а выходное отверстие для переноса предварительно нагретого раствора по трубопроводу в реактор циклизации этапа (ii) с регулируемой скоростью потока желательно предусмотреть в боковой части на дне. Верхняя часть реактора, в которой поддерживается паровая фаза, соединена с предохранительным клапаном давления, чтобы

избежать повышения давления сверх установленного предела. Для подачи тепла, необходимого для предварительного нагрева, реактор нагревают снаружи с помощью подходящих средств, например, посредством нагревательной рубашки или нагревательного змеевика с подходящей нагревательной средой. В предпочтительном варианте осуществления внешние стенки реактора покрыты внешней рубашкой с термомаслом.

Необязательно, либо внутри реактора, либо внутри выходного отверстия предусмотрен съемный фильтр для фильтрации и удаления время от времени, по необходимости, некоторого нерастворенного исходного материала. Это происходит преимущественно в случае использования в исходном материале 6-аминокапроновой кислоты из биологического источника, который может содержать некоторые остаточные материалы процесса ферментации, то есть остаточное возобновляемое сырье или другие загрязнители 6-аминокапроновой кислоты, поступающие из биопроцесса.

В качестве альтернативного процесса предварительной обработки, когда исходный материал содержит 6-аминокапроновую кислоту, выделенную в виде порошка, предварительную обработку выполняют в предварительном расплавителе R1b. 6-Аминокапроновую кислоту, выделенную в виде порошка, подают непосредственно в виде порошка (например, с помощью шнековой системы) в предварительный расплавитель, а затем предварительно нагревают до температуры, превышающей температуру плавления 6-аминокапроновой кислоты, т.е. до 205°C, предпочтительно до 210-260°C, таким образом получая расплавленную 6-аминокапроновую кислоту без воды. Нет необходимости поддерживать предварительный расплавитель под давлением, но небольшое давление азота является предпочтительным, что позволяет избежать нежелательных эффектов, вызываемых присутствием воздуха, т.е. окисления примесей, например валерамида, адипимида, которые могут влиять на качество капролактама при его конечном применении. Предпочтительно, исходный материал может подаваться в предварительный расплавитель непрерывно, и также непрерывно направляться в реактор циклизации этапа (ii).

Полученный таким образом материал направляют на следующий этап (ii) в реактор циклизации, где происходит циклизация.

В предпочтительном варианте осуществления исходный материал включает 6-аминокапроновую кислоту в форме раствора в воде с концентрацией 6-аминокапроновой кислоты по меньшей мере 50 мас.% от общей массы исходного материала. Как уже упоминалось, указанная 6-аминокапроновая кислота может быть получена либо с помощью традиционных нефтехимических процессов, либо с помощью биохимических процессов, в результате которых в 6-аминокапроновой кислоте содержится повышенное количество углеводов и других загрязняющих веществ, образующихся в результате ферментации во время производства 6-АСА из биологического источника. В предлагаемом способе исходный материал 6-аминокапроновой кислоты необязательно может содержать по меньшей мере 12,5 мас.%, 10 мас.%, 5 мас.%, 4 мас.%, 3,5 мас.%, 3,4

мас.%, 3 мас.%, 2 мас.% или 1 мас.% и вплоть до 15 мас.%, 12,5 мас.%, 10 мас.%, 5 мас.% или 4 мас.% углеводов в пересчете на массу 6-аминокапроновой кислоты.

На этапе (ii) в реакторе циклизации R2 происходит непрерывная циклизация 6-аминокапроновой кислоты, содержащейся в исходном материале. При контакте 6-аминокапроновой кислоты с потоком перегретого пара и в присутствии катализатора образуются пары смеси эpsilon-капролактама и воды, которые непрерывно удаляются потоком перегретого пара, поэтому реактор циклизации не является закрытой системой. Реактор циклизации работает при атмосферном давлении или слегка повышенном давлении, т.е. в диапазоне от 1,0 до 1,5 бар, и при температуре в диапазоне от 220 до 350°C. Предпочтительно реактор циклизации работает при атмосферном давлении или слегка повышенном давлении, то есть в диапазоне от 1,0 до 1,5 бар. Температуру перегретого пара желательно поддерживать в диапазоне от 300 до 450°C.

Именно внутри реактора циклизации в смеси может присутствовать множество химических веществ, три из которых являются наиболее важными: 6-аминокапроновая кислота (6АСА), капролактама (CPL) и олигомеры.

Эти вещества связаны друг с другом реакциями, показанными на фиг. 1, где стрелки представляют возможные реакции:

k_1 : циклизация 6АСА в CPL;

k_{-1} : открытие кольца CPL (для получения 6АСА);

k_2 : полимеризация 6АСА до олигомеров;

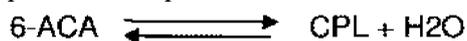
k_{-2} : деполимеризация олигомеров до 6АСА;

k_3 : полимеризация CPL до олигомеров.

Деполимеризация олигомеров обратно в капролактама должна проходить через 6-аминокапроновую кислоту.

Конечно, скорости реакции разные, но все реакции могут происходить одновременно. Таким образом, в замкнутой системе в реакторе присутствуют вместе все три химических вещества.

Также удобно и необходимо поддерживать указанные условия внутри реактора циклизации, чтобы свести к минимуму или предпочтительно избежать образования в реакционной массе жидкой воды (H₂O), поскольку реакция капролактама обратно в 6-АСА определяется равновесием:



В предлагаемом способе система в реакторе циклизации не является закрытой системой из-за непрерывного потока перегретого пара в реактор циклизации и постоянного удаления паров капролактама и воды из реактора циклизации, таким образом, путем постоянного удаления капролактама равновесие между капролактамом и линейной 6-аминокапроновой кислотой постоянно и полностью смещено вправо, поэтому происходит быстрое образование капролактама, и линейная 6-аминокапроновая кислота предпочтительно полностью превращается в капролактама.

Реактор циклизации может быть изготовлен из любого подходящего материала, устойчивого к сильным кислотам при высокой температуре. Предпочтительно реактор циклизации изготовлен из нержавеющей стали, такой как нержавеющая сталь с Ti, или из какого-нибудь сплава, такого как Хастеллой или Инконель.

Реактор циклизации снабжен системой дозирования, предпочтительно форсунками, для подачи в реактор катализатора, предпочтительно жидкого и более предпочтительно концентрированного водного раствора кислотного соединения. Предпочтительно сопла расположены в верхней части реактора циклизации или вблизи от нее. Выход паровой смеси капролактама и воды, которая направляется по трубопроводу на этап (iii), расположен в верхней части реактора циклизации или недалеко от верхней части. Необязательно, на дне реактора циклизации или вблизи дна предусмотрены средства для продувки, позволяющие, при необходимости, удалять шлам/смолы, образующиеся из тяжелых продуктов, и загрязняющие вещества, возникающие в результате возможного разложения органических материалов, преимущественно в случае используемой в способе 6-аминокапроновой кислоты из биологического источника.

Для обеспечения необходимого тепла для процесса циклизации, реактор нагревают подходящими средствами, например, через нагревательную рубашку или нагревательные змеевики с подходящей нагревательной средой, предпочтительно снаружи, в предпочтительном варианте осуществления внешние стенки реактора покрыты внешней рубашкой с термомаслом.

Реактор циклизации дополнительно снабжен предохранительными клапанами для управления и поддержания давления на уровне атмосферного или слегка повышенного, то есть в диапазоне от 1,0 до 1,5 бар.

Конечно, реактор циклизации может быть снабжен всем необходимым инструментарием для непрерывного измерения температуры, нагрева, потоков, контроля уровня и так далее.

Реактор циклизации дополнительно оборудован системой дозирования и распределения перегретого пара. В предпочтительном варианте осуществления перегретый пар подают в реактор циклизации через сопла на верхней части реактора циклизации и гонят по трубам внутри реактора в распределительную систему, выполненную в нижней части реактора циклизации, что обеспечивает и позволяет поддерживать однородное и непрерывное перемешивание смеси, состоящей из жидкой/расплавленной фазы и паровой фазы. Таким образом, непрерывное перемешивание смеси, которое обеспечивает и позволяет поддерживать полностью гомогенную систему, необходимую для бесперебойного и контролируемого процесса циклизации, обеспечивается перегретым паром, поэтому механическая система перемешивания не требуется.

В предпочтительном варианте осуществления перегретый пар непрерывно подается через кольцевые ряды паровых сопел, расположенных в нижней части реактора циклизации. Такое расположение обеспечивает эффективное перемешивание внутри

реактора циклизации.

В предпочтительном варианте осуществления, когда в реактор циклизации подается раствор, полученный в форреакторе R1a, указанный раствор подается в реактор циклизации через сопло, предпочтительно расположенное сбоку на дне реактора циклизации. В частности, указанный раствор содержит воду, и в смеси внутри реактора циклизации всегда должно происходить вскипание воды, предпочтительно в нижней части реактора циклизации.

В другом варианте осуществления, когда в реактор циклизации подается расплавленный материал из предварительного расплвителя R1b, такая подача может быть происходить через сопло, предусмотренное на крышке реактора циклизации, поскольку расплавленный материал не содержит воду, и вскипание воды не происходит.

Для обеспечения бесперебойной и управляемой реакции циклизации предпочтительно доводить реактор циклизации на фазе запуска до рабочих условий, то есть доводить до выбранной температуры, выбранного потока перегретого пара и выбранной концентрации катализатора до момента подачи предварительно обработанного на этапе (i) исходного материала, содержащего 6-аминокапроновую кислоту, в реактор циклизации этапа (ii).

На фазе запуска в реактор циклизации подают начальную загрузку раствора капролактама и катализатора. Раствор капролактама получают, например, деполимеризацией нейлона 6, и такой раствор обычно содержит капролактамы, воду и олигомеры. Количество катализатора в начальной загрузке составляет от 1 до 10 мас.%, от 1 до 8 мас.%, предпочтительно от 3 до 4 мас.% в расчете на массу начальной загрузки, при этом катализатор предпочтительно подают непосредственно в реактор циклизации на этапе (ii) по предусмотренному для него трубопроводу с помощью системы дозирования перед подачей в реактор циклизации предварительно обработанного на этапе (i) исходного материала, содержащего 6-аминокапроновую кислоту.

В непрерывном способе такая начальная загрузка требуется только при запуске, например, не чаще одного-двух раз в год.

Реактор циклизации с начальной загрузкой нагревают при атмосферном давлении или слегка повышенном давлении, то есть в диапазоне от 1,0 до 1,5 бар, предпочтительно за счет воздействия масла во внешней рубашке и перегретого пара. Когда реактор циклизации достигает рабочих условий, предпочтительно T от примерно 220 до 350°C, предварительно обработанный исходный материал, содержащий 6-аминокапроновую кислоту с этапа (i), подают в реактор циклизации с контролируемой скоростью потока, чтобы поддерживать количество линейной 6-аминокапроновой кислоты в реакторе циклизации на низком уровне, что позволяет избежать каких-либо побочных реакций. Скорость потока регулируют таким образом, чтобы температура в реакторе циклизации поддерживалась в выбранном диапазоне температур реакции, в идеале на постоянном уровне для поддержания постоянной кинетики реакции. Скорость непрерывного потока каждый раз определяют с учетом объема реактора циклизации, используемого в

установке, и определяют таким образом, чтобы возможное падение температуры внутри реактора циклизации было минимальным.

Например, в пилотных испытаниях с использованием периодического процесса, которые описаны ниже в примерах, предварительно обработанный раствор 6-аминокапроновой кислоты в воде подавали в реактор циклизации в течение приблизительно 15-30 мин (приблизительная скорость потока составляла от 1 до 2 кг раствора в минуту), в результате чего температура снижалась, но спустя следующие 15-30 мин температура в реакторе циклизации восстанавливалась и держалась на выбранном постоянном значении.

Тем не менее, скорость потока предварительно обработанного раствора 6-аминокапроновой кислоты в воде не так важна по указанным ниже причинам.

Если способ выполняют периодически, концентрация линейной 6-аминокапроновой кислоты в массе внутри реактора циклизации всегда снижается до тех пор, пока не будет достигнуто полное превращение 6-аминокапроновой кислоты в капролактамы и воду, предпочтительно в интервале времени от 3,5 до 5,5 часов в зависимости от выбранных условий внутри реактора циклизации, т.е. температуры, скорости потока перегретого пара и концентрации катализатора.

Если процесс осуществляется непрерывно, скорость потока подаваемого исходного материала, содержащего 6-аминокапроновую кислоту, с этапа (i) в реактор циклизации этапа (ii), предпочтительно регулируют таким образом, чтобы выбранные условия поддерживались внутри реактора циклизации этапа (ii) на постоянном уровне, т.е. на постоянном уровне должны поддерживаться выбранная температура, выбранная скорость потока перегретого пара и выбранная концентрация катализатора, что означает устойчивый режим и постоянное время пребывания в соответствии с кинетикой процесса.

Кроме того, если концентрация 6-аминокапроновой кислоты в реакторе слишком высока (т.е. скорость потока предварительно обработанного материала с этапа (i) в реактор циклизации слишком высока), происходит образование олигомеров (через k_2 реакцию). Это всего лишь временная проблема, поскольку постоянное удаление капролактама из реактора вызывает снижение концентрации 6-аминокапроновой кислоты, что в конечном итоге сдвигает равновесие между олигомерами и 6-аминокапроновой кислотой к последней.

Как правило, если скорость потока предварительно обработанного материала этапа (i) слишком высока (концентрация 6-аминокапроновой кислоты слишком высока), материал не будет превращен полностью непосредственно в капролактамы, поэтому будет образовываться некоторое количество олигомеров. В принципе, внутри реактора в течение некоторого времени концентрация 6-аминокапроновой кислоты может быть более высокой, и может происходить реакция с образованием олигомеров. Затем будет происходить деполимеризация олигомеров, и в конце концов вся 6-аминокапроновая кислота превратится в капролактамы, даже если потребуется более длительное время.

Наблюдаемый макроэффект просто приводит к более низкой производительности,

и одним из решений для предотвращения подобного отклонения является временное повышение температуры.

Предпочтительно температура перегретого пара находится в диапазоне от 300 до 450°C. Перегретый пар, который получают отдельно в подогревателе E3, непрерывно поступает в реактор циклизации и выполняет двойную функцию:

- обеспечивает отгонку паров капролактама и воды, которые образуются в реакторе циклизации; и

- вместе с теплом, подаваемым в реактор циклизации посредством внешнего термомасла, он обеспечивает достаточное количество тепла на этапе (iii), т.е. для концентрирования водного раствора капролактама, поэтому на этапе (iii) не требуются дополнительные средства нагрева, о чем более подробно описано ниже. Удивительным оказался тот факт, что использование перегретого пара, как раскрыто в настоящем описании, не оказывает на способ негативного влияния, связанного с его способностью увеличивать содержание воды в реакторе.

Поток перегретого пара является непрерывным, и скорость потока поддерживают на постоянном уровне в пределах диапазона, который обеспечивает поддержание отношения воды к капролактаму в парах, выходящих из реактора циклизации и поступающих на этап (iii), в диапазоне от 65 до 35 мас./мас., предпочтительно в диапазоне от 55 до 45 мас./мас. Таким образом, расход перегретого пара предпочтительно находится в диапазоне от 1,3 до 1,8 кг на кг линейной 6-аминокапроновой кислоты, которая поступает в реактор циклизации.

Постоянная скорость непрерывного потока перегретого пара в реактор является важным фактором, потому что из-за постоянного потока перегретого пара реактор циклизации не является закрытой системой, и пары капролактама и воды, образующиеся в реакторе циклизации, постоянно удаляют, таким образом предотвращая установления равновесия в реакторе циклизации.

Реакция превращения 6-аминокапроновой кислоты в капролактамы также приводит к образованию одной молекулы воды на молекулу 6-аминокапроновой кислоты. В условиях предлагаемого способа, т.е. при более высоких T и атмосферном давлении, вода испаряется, поэтому это является еще одним фактором, который предотвращает установление равновесия в реакторе циклизации.

Как уже упоминалось, для подавления образования олигомеров из 6-аминокапроновой кислоты и для превращения всех олигомеров, которые могут образоваться или которые присутствовали в реакторе циклизации в исходном сырье, обратно в капролактамы, превращая таким образом в капролактамы 6-аминокапроновую кислоту, содержащуюся в материале с этапа (i), и предотвращая образования в конечном продукте олигомеров, требуется катализатор.

Катализатор присутствует в реакторе циклизации в количестве от 1 до 10 мас.%, от 1 до 8 мас.%, предпочтительно в количестве от 3 до 4 мас.%, в расчете на общую массу в реакторе циклизации.

Желательно, чтобы концентрация катализатора внутри реактора поддерживалась на предпочтительном уровне, поскольку во время процесса циклизации катализатор частично расходуется, например, некоторыми щелочными соединениями, уже присутствующими в загружаемом материале или также образующимися во время процесса, или в результате потери некоторого количества катализатора при продувке тяжелого шлама из нижней части реактора циклизации.

Предпочтительное количество катализатора внутри реактора циклизации поддерживают путем периодического добавления свежего катализатора, исходя из результатов периодического анализа проб, взятых из реактора. В идеале в установившемся непрерывном процессе катализатор подают в реактор циклизации время от времени, только при необходимости, т.е. когда химический анализ показывает, что концентрация катализатора внутри в реакторе снизилась, например, упала ниже 2 мас.% в расчете на общую массу в реакторе циклизации. По этой причине берут пробы реакционной массы для периодического анализа. Таким образом гарантируется, что для реакции циклизации всегда имеется достаточное количество катализатора, и что предпочтительно вся б-аминокапроновая кислота превращается в капролактамы.

Подходящими катализаторами являются:

- фосфорная кислота, полифосфорная кислота с короткой цепью, аммонийная соль фосфорной кислоты и вообще любая соль фосфорной кислоты, включая соли металлов, способная в условиях способа доставлять сильную кислотную группу - P-OH;

- борная кислота и ее соли;

- пара-толуолсульфоновая кислота и ее соли;

- фосфорновольфрамовая кислота.

Предпочтительными катализаторами являются:

- фосфорная кислота и полифосфорные кислоты с короткой цепью;

- моно-, ди- и трифосфаты аммония;

- монофосфат натрия и монофосфат калия;

- борная кислота и ее моноаммониевая соль;

- п-толуолсульфоновая кислота и ее моноаммониевая соль;

- фосфорновольфрамовая кислота.

Фосфорная кислота является предпочтительной, поскольку она наиболее эффективна, проста в обращении, дозируется в жидком состоянии в виде 30-85% водного раствора и является более дешевой.

Из верхней части реактора циклизации паровая фаза капролактама и воды направляется на этап (iii), где происходит конденсация паровой фазы капролактама и воды. Необязательно на этапе (iii) также осуществляется концентрирование водного раствора капролактама.

Необязательно, расплавленная фаза на дне реактора циклизации R2, которая содержит возможные остаточные тяжелые побочные продукты (например, соли, олигомеры, отработанный катализатор), время от времени выгружают по мере

необходимости или в конце процесса через нижний клапан. Удаление тяжелых фракций из нижней части реактора циклизации желательнее, особенно когда исходный материал содержит 6-аминокапроновую кислоту, полученную из возобновляемых источников, таких как биомасса или экологичные сахара (растительного происхождения). Таким образом, предлагаемый способ позволяет также использовать био-6АСА, полученный в биопроцессе, без необходимости в предварительных длительных и сложных этапах очистки линейного био-6АСА и не зависит от количества углеводов, содержащихся в смеси.

В предпочтительном варианте осуществления конденсация и концентрация осуществляются одновременно в конденсационно-ректификационной колонне С1, причем водный раствор эпсилон-капролактама собирается в нижней части конденсационно-ректификационной колонны, а пар низкого давления находится в верхней части конденсационно-ректификационной колонны. Пары капролактама и воды, поступающие с этапа (ii), охлаждаются и конденсируются, и получается жидкий раствор, более богатый капролактамом, чем исходная паровая фаза, который хранят в резервуаре для хранения V1.

Конденсационно-ректификационная колонна может быть изготовлена из любого подходящего материала, устойчивого к коррозии из-за возможного подкисления при повышенных температурах; желательнее из нержавеющей стали. Количество необходимых внутренних ступеней конденсационно-ректификационной колонны определяют таким образом, чтобы отделение воды в виде пара низкого давления со следами капролактама происходило в верхней части конденсационно-ректификационной колонны происходило только, а жидкий раствор капролактама с более высокой концентрацией капролактама, чем в паровой фазе, собирался в нижней части конденсационно-ректификационной колонны. Предпочтительно концентрация раствора капролактама находится в диапазоне от 25 до 85 мас.%, более предпочтительно в диапазоне от 65 до 80 мас.%. Внутренние ступени предпочтительно представляют собой комбинацию стандартных тарелок и структурированной упаковки. Паровая фаза поднимается внутри колонны противотоком опускающемуся вниз конденсированному жидкому раствору капролактама.

Конденсационно-ректификационная колонна работает при атмосферном давлении. В предпочтительном варианте осуществления температурный профиль в нижней части колонны поддерживается в диапазоне от 115 до 125°C, а в верхней части колонны - на уровне приблизительно 100-102°C.

В верхней части колонны имеется конденсатор пара E1 для охлаждения и конденсации паров капролактама и воды, поступающих из реактора циклизации этапа (ii), таким образом обеспечивая возможность рекуперации большого количества тепла, отводимого при конденсации воды для повторного использования в установке, например, для нагревания воды для обработки капролактама в виде перекачиваемой жидкости или, например, для концентрирования исходного материала в виде раствора, содержащего по меньшей мере 50 мас.% 6-аминокапроновой кислоты от общей массы исходного

материала.

В нижней части конденсационно-ректификационной колонны не требуются никакие нагревательные средства; тепло, необходимое для концентрирования, поступает от пара, образуемого на этапе (ii), что позволяет значительно экономить энергию.

Конечный продукт, полученный на этапе (iii), представляет собой водный раствор сырого капролактама со свойствами, которые соответствуют свойствам и качеству сырого эpsilon-капролактама, полученного традиционным способом (т.е. реакцией, известной как «перегруппировка Бекмана»), перед его окончательной очисткой.

В предпочтительном варианте осуществления исходный материал содержит б-аминокапроновую кислоту в виде раствора в воде с концентрацией б-аминокапроновой кислоты по меньшей мере 50 мас.% от общей массы исходного материала.

Как уже упоминалось, указанная б-аминокапроновая кислота может быть получена либо с помощью традиционных нефтехимических процессов, либо может быть получена с помощью биохимических процессов, в результате которых полученная б-аминокапроновая кислота содержит более высокие количества углеводов и других загрязняющих веществ, образующихся в процессе ферментации во время производства б-АСА из биологического источника. В предлагаемом способе исходный материал б-аминокапроновой кислоты необязательно может содержать по меньшей мере 12,5 мас.%, 10 мас.%, 5 мас.%, 4 мас.%, 3,5 мас.%, 3,4 мас.%, 3 мас.%, 2 мас.% или 1 мас.% и вплоть до 15 мас.%, 12,5 мас.%, 10 мас.%, 5 мас.% или 4 мас.% углеводов в расчете на массу б-аминокапроновой кислоты, таким образом, способ получения эpsilon-капролактама, получаемого из углеводов, также является одним из объектов настоящего изобретения. В случае био-бАСА в исходном материале присутствуют некоторые возможные остаточные углеводы, т.е. сахара, такие как моносахарид глюкозы, фруктозы, и дисахариды, такие как мальтоза, изомальтоза и/или сахароза.

Указанный способ включает циклизацию смеси, содержащей б-аминокапроновую кислоту и углеводов, в присутствии перегретого пара и кислотного катализатора в реакторе циклизации в условиях, обеспечивающих непрерывное и полное превращение в эpsilon-капролактамы, при этом превращение б-аминокапроновой кислоты в эpsilon-капролактамы необязательно составляет или превышает 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 99,5%, 99,9% или равно 100%, с образованием паров эpsilon-капролактама и воды. Кислотный катализатор находится в количестве по меньшей мере 2 мас.% в расчете на общую массу в реакторе циклизации, предпочтительно в количестве от 3 до 4 мас.%. Подходящими катализаторами являются: фосфористая кислота, полифосфорная кислота с короткой цепью, аммонийная соль фосфорной кислоты и вообще любая соль фосфорной кислоты, включая соли металлов, способные в условиях способа доставлять группу сильной кислоты - Р-ОН; борная кислота и ее соли; пара-толуолсульфоновая кислота и ее соли; и фосфорновольфрамовая кислота. Предпочтительными катализаторами являются: фосфорная кислота и полифосфорные кислоты с короткой цепью; моно-, ди- и трифосфаты аммония; монофосфат натрия и монофосфат калия; борная кислота и ее

моноаммониевая соль; п-толуолсульфоновая кислота и ее моноаммониевая соль; и фосфорновольфрамовая кислота. Фосфорная кислота является наиболее предпочтительной, поскольку она наиболее эффективна, проста в обращении и дозируется в жидком состоянии в виде 30-85% водного раствора, а также является менее дорогой. Реактор циклизации работает при атмосферном давлении или слегка повышенном давлении, т.е. в диапазоне от 1,0 до 1,5 бар, и при температуре в диапазоне от 220 до 350°C. Перегретый пар имеет температуру в диапазоне от 300 до 450°C, и скорость потока перегретого пара находится в диапазоне, который обеспечивает поддержание отношения воды к капролактаму в парах, выходящих из реактора циклизации, в диапазоне от 65 до 35 мас./мас., предпочтительно от 55 до 45 мас./мас. Условия для вышеуказанных этапов также описаны в настоящей заявке.

Указанный способ может дополнительно включать предварительную обработку смеси, содержащей 6-аминокапроновую кислоту и углеводов, как описано на этапе (i) выше. На этапе (i) указанную смесь предварительно нагревают до температуры, равной или близкой к температуре реактора циклизации, для ускорения реакция циклизации. Условия для вышеуказанных этапов также описаны в настоящей заявке.

Необязательно, реактор циклизации на фаза запуска доводят до давления и температуры, которые благоприятны для циклизации и отгонки паром, путем подачи в реактор циклизации начальной загрузки раствора капролактама и катализатора перед подачей в реактор циклизации предварительно нагретой смеси с этапа (i). Условия для вышеуказанных этапов также описаны в настоящей заявке.

Указанный процесс дополнительно включает конденсацию полученной в реакторе циклизации паровой смеси, содержащей эpsilon-капролактамы и воду, и дальнейшее концентрирование водного раствора эpsilon-капролактама, при этом конденсация и концентрирование осуществляются одновременно в конденсационно-ректификационной колонне, как описано на этапе (iii) выше, при этом водный раствор эpsilon-капролактама с более высокой концентрацией капролактама, чем в паровой фазе, собирается в нижней части конденсационно-ректификационной колонны, а пар низкого давления поднимается в верхнюю часть конденсационно-ректификационной колонны. Условия для вышеуказанных этапов также описаны в настоящей заявке.

Признаки способа по изобретению и его преимущества дополнительно продемонстрированы ниже на примерах, что позволяет лучше понять сам способ. Эти примеры не следует рассматривать как ограничивающие с точки зрения типа и количества используемых соединений, диапазонов рабочих параметров и т.д.

Примеры

Пример 1 (одностадийный процесс в закрытой системе при повышенной температуре и повышенном давлении без катализатора: стандартный способ, ссылка на инновационный способ)

В пилотный реактор из нержавеющей стали объемом 170 литров, снабженный внешней рубашкой, (блок R1a) вводили следующие материалы:

- 6-АСА, порошок: 12,5 кг (80 мас.% от общей массы);
- вода: 3,125 кг (20 мас.% от общей массы).

Затем реактор адиабатически нагревали, начиная с комнатной температуры и атмосферного давления, до достижения следующих условий, т.е. поддерживаемых условий:

- давление: 8,5 бар;
- температура жидкости: 193°C;
- температура пара: 204°C.

Через 30 минут в поддерживаемых условиях нагреватель выключали, в результате чего снижались температура и давление.

После падения температуры ниже 100°C реактор открывали. Полученный твердый «белый» материал анализировали (т.е. количественная газовая хроматография, сухое вещество, титрование концевых групп).

Согласно результатам анализа пробы получали следующий состав:

капролактам:	0,0 кг	0,0 мас.%
6-АСА:	4,1 кг	26,2 мас.%
олигомеры:	7,25 кг	46,6 мас.%
вода:	4,25 кг	приблизительно 27,2 мас.%

Превращение 6-АСА не завершилось, и капролактама не образовался:

- конверсия 6-АСА: 67,4%;
- выход CPL из 6-АСА: 0%.

В этом эксперименте показано, что применение только высокой температуры и относительно высокого давления не приводит к образованию капролактама, при этом 6-АСА частично превращается в олигомеры. Превращение в олигомеры сопровождается образованием 1 моля H₂O на моль 6-АСА, поэтому в закрытой системе, использованной в испытаниях, описанных в этом примере, исходное количество воды увеличилось на количество воды, образованное в результате реакции.

Пример 2а (трехстадийный процесс, без катализатора)

Стадия (i).

В пилотный реактор из нержавеющей стали объемом 170 литров, снабженный внешней рубашкой (блок R1a), вводили следующие материалы:

- 6-АСА, порошок: 25 кг (80 мас.% от общей массы);
- вода: 6,25 кг (20 мас.% от общей массы).

Затем реактор адиабатически нагревали, начиная с комнатной температуры и атмосферного давления, до достижения следующих условий, т.е. поддерживаемых условий:

- давление: 8,2 бар;
- температура жидкости: 190°C;
- температура пара: 203°C.

Смесь выдерживали в этих условиях в течение 30 минут, и затем весь материал переносили в реактор циклизации на этап (ii). Во время нахождения в поддерживаемых условиях 6-АСА полностью растворился в воде, и в это время из паров, образованных из жидкой воды, загруженной вначале процесса, формировалась инертная атмосфера, предотвращающая термическое разложение 6-АСА, и даже если некоторая часть линейного вещества, т.е. 6-АСА, превратилась в олигомеры, как показано в примере 1, вся смесь находилась в жидком состоянии при температуре, близкой к температуре, необходимой для реализации реакции циклизации на этапе (ii), при этом вода находилась в состоянии закипания сразу, как только попадала в реактор циклизации на этапе (ii).

Этап (ii).

Реактор циклизации R2 из нержавеющей стали объемом 190 литров, снабженный внешней рубашкой для циркуляции термомасла, подготавливали и доводили до рабочих условий. Перемешивание внутри реактора обеспечивали путем непрерывной подачи перегретого пара через распределитель, расположенный в нижней части реактора R2. В реактор R2 загружали исходный раствор капролактама, состоящий из капролактама, олигомеров и воды (см. таблицу 1, в которой представлен схематический расчет баланса массы, в конце примера 2а).

Реактор R2 нагревали до $T=238^{\circ}\text{C}$ при атмосферном давлении под действием масла во внешней рубашке и перегретого пара (в этом примере основным источником тепла является термомасло).

Смесь, полученную на этапе (i), подавали в реактор циклизации R2.

Вскипание воды вызывало кратковременное снижение начальной температуры до 184°C с последующим повышением до 254°C за счет нагревания, при этом в реактор циклизации непрерывно подавали перегретый пар с постоянной скоростью 40 л/ч.

Затем 6-АСА подвергали реакции циклизации с образованием CPL; в качестве побочной реакции может происходить полимеризация до олигомеров. Сразу после образования CPL, его отгоняли перегретым паром на этап (iii).

Этап (iii).

Пары в виде смеси водяного пара и капролактама, поступающие из реакции циклизации 6-АСА, непрерывно направляли в ректификационную колонну C1. В пилотной установке ректификационная колонна представляла собой ректификационную колонну с насадочным слоем из нержавеющей стали с конденсатором (без какой-либо рекуперации тепла в пилотной установке) и без бойлера, поскольку в данном случае рекуперировали энергию, подаваемую на предыдущем этапе (ii). В качестве охлаждающей и конденсирующей среды в верхнюю часть ректификационной колонны подавали жидкую воду.

Пары воды при $T=100-102^{\circ}\text{C}$, практически не содержащие капролактама, направляли из верхней части ректификационной колонны C1 на конденсацию в отдельный конденсатор E1, а из нижней части ректификационной колонны собирали водный раствор концентрата капролактама при $T=110-115^{\circ}\text{C}$, который хранили в

H ₃ PO ₄					0								
Конечный шлак из R2													
Олигомеры										24,3			
H ₃ PO ₄										0		0	
Тяжелые побочные продукты / соли									След ы =>	0		0	
Общее количество	31,2 5	100	80	100	0	0,015	200		230	24,3	85,6	85,6	21,6

Выход GPL: 17,2%

Выход олигомеров: 83,0%

Конверсия 6АСА: 100%

Пример 2b (трехстадийный процесс, без катализатора, но с сахарами, имитирующими 6-АСА из биологического источника с остаточным исходным сырьем)

Вещество 6-АСА для превращения в циклический мономерный капролактама может быть получено из нефтяного источника сырья или из возобновляемого источника, упоминаемое в настоящей заявке как био-6АСА, т.е. из культуральной среды, содержащей биомассу, где культуральная среда включает один или более углеводов, таких как сахара первой и/или второй генерации. В случае био-6АСА в исходном материале присутствуют некоторые возможные остаточные углеводы, т.е. сахара, такие как моносахариды глюкоза и фруктоза и дисахариды мальтоза, изомальтоза и/или сахароза. Трехстадийный способ без использования катализатора был протестирован для моделирования влияния остаточных загрязняющих веществ, таких как сахара, присутствующих в 6-АСА, на выход и качество полученного капролактама.

Этап (i).

В пилотный реактор из нержавеющей стали объемом 170 литров, снабженный внешней рубашкой (R1a), вводили следующие материалы:

- 6-АСА, порошок: 25 кг (80 мас.% от общей массы);
- Смесь сахаров: 0,85 кг (эквивалентна 3,4 мас.% от массы сухого 6-АСА)
- вода: 6,25 кг (20 мас.% от общей массы, не считая смеси сахаров).

Примечание относительно смеси сахаров: выбранная смесь состояла из:

Глюкозы, 0,05 кг;

Фруктозы, 0,175 кг;

Мальтозы, 0,625 кг.

Смесь выбирали для имитации обычного способа ферментации с учетом того, что глюкоза и фруктоза являются исходным возобновляемым моносахаридным сырьем, а мальтоза может быть дисахаридом, полученным в качестве побочного продукта в процессе производства био-6АСА. Остаточные сахара после процесса ферментации и очистки обычно должны находиться на уровне 0,3 мас.% (относительно всего ферментационного бульона), в то время как для проверки пригодности способа была использована в 3 раза более высокая концентрация смеси.

Затем реактор R1a адиабатически нагревали, начиная с комнатной температуры и атмосферного давления, до достижения следующих условий, т.е. поддерживаемых условий:

- давление: 8,2 бар;
- температура жидкости: 188°C;
- температура пара: 206°C.

Смесь выдерживали в поддерживаемых условиях в течение 30 минут, и затем весь материал переносили в реактор циклизации на этап (ii). Во время нахождения в поддерживаемых условиях 6-АСА полностью растворился в воде, и в это время из паров, образованных из жидкой воды, загруженной вначале процесса, формировалась инертная атмосфера, предотвращающая термическое разложение, и даже если некоторая часть линейного вещества превратилась в олигомеры, как показано в примере 1, вся смесь находилась в жидком состоянии при температуре, близкой к температуре, необходимой для реализации реакции циклизации на этапе (ii), при этом вода находилась в состоянии немедленного закипания.

Этап (ii).

Реактор циклизации (R2) из нержавеющей стали объемом 190 литров, снабженный внешней рубашкой для циркуляции термомасла, подготавливали и доводили до рабочих условий. Перемешивание внутри реактора осуществлялось так, описано в примере 2a. В реактор вводили начальную загрузку раствора капролактама, состоящего из капролактама, олигомеров и воды (см. таблицу 2, в которой представлен схематический расчет баланса массы в конце примера 2b).

Реактор нагревали до $T=257^{\circ}\text{C}$ при атмосферном давлении под действием масла во внешней рубашке и перегретого пара (в этом примере основным источником тепла является термомасло).

Смесь, полученную на этапе (i), подавали в реактор циклизации.

Вскипание воды вызывало кратковременное снижение начальной температуры до 205°C с последующим повышением до 262°C за счет нагревания, при этом в реактор циклизации непрерывно подавали перегретый пар с постоянной скоростью 40 л/ч.

Затем 6-АСА подвергали реакции циклизации с образованием CPL; в качестве побочной реакции может происходить полимеризация до олигомеров. Сразу после

образования CPL, его отгоняли перегретым паром на этап (iii).

Этап (iii).

Пары в виде смеси водяного пара и капролактама, поступающие из реакции циклизации 6-АСА, непрерывно направляли в колонну из нержавеющей стали с насадочным слоем (С1) с конденсатором (без какой-либо рекуперации тепла в пилотной установке) и без бойлера, поскольку в данном случае рекуперировали энергию, подаваемую на предыдущем этапе (ii). В качестве охлаждающей и конденсирующей среды в верхнюю часть колонны подавали жидкую воду.

Пары воды при $T=100-102^{\circ}\text{C}$, практически не содержащие капролактама, направляли из верхней части колонны на конденсацию в отдельный конденсатор, а из нижней части колонны собирали водный раствор капролактама, более богатый капролактамом, чем в паровой фазе, поступающий из реактора циклизации при температуре $110-115^{\circ}\text{C}$, который хранили в емкости для хранения.

В пилотной установке использовали такую же ректификационно-конденсационную колонну, как описано в примере 2а.

Оставшиеся олигомеры выгружали из нижней части реактора циклизации в конце испытания.

Общий баланс, учитывая разницу между загрузкой и выгрузкой, был следующим:

- капролактама: +4,4 кг;
- олигомеры: +17,2 кг;
- 6-АСА: -25 кг (эквивалентно 21,6 кг капролактама).

Из баланса масс были рассчитаны следующие параметры:

- Конверсия 6-АСА: 100%;
- Выход CPL из 6-АСА: 20,4%;
- Олигомеры: 79,7%.

Качество конечного сырого CPL было аналогичным качеству сырого капролактама, полученного традиционным способом.

В частности:

- Чистота по ГХ (% площади): 98,7%;
- Пики ГХ: 11 (CPL+7 легких продуктов и 3 тяжелых продукта).
- Визуальный аспект: темно-желтый раствор CPL

Эксперимент показал, что при трехстадийном процессе без использования катализатора исходное сырье, такое как сахара, не оказывает никакого влияния на конверсию 6-АСА, выход капролактама и качество мономера, и полученные результаты оказались практически такими же, как при использовании только линейного 6-АСА из нефтяного источника сырья (см. пример 2а). См. таблицу 2.

Таблица 2

Пример	R1,	R2	Ката	Макс.	Раствор	R2	Об	Общ	Дель
2b	исходная	получен	л.	С1 CPL	CPL в V1	на	щи	ий	та

	загрузка		ие		75%						дн е	й сух ой “IN ”	сухо й “OU T”	OUT -IN
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	кг				
капролак там	0	0,0	57, 6	72, 0		1,5	3, 0	25, 7	59,0 0			57,6	62	4,4
6-АСА	25	77, 9	0	0,0								21,6	0	
Олигоме ры	0	0,0	6,4	8,0								6,4	23,6 00	17,2
Вода	6,25	19, 5	16	20, 0	0									
Глюкоза	0,05 0	0,2												
Фруктоза	0,17 5	0,5												
Мальтоз а	0,62 5	1,9												
H ₃ PO ₄					0									
Конечны й шлак из R2														
<i>Олигоме ры</i>											23, 6			
<i>H₃PO₄</i>											0		0	
<i>Тяжелые побочны е продукт ы/ соли</i>											0		0,00 0	

Общее количество во	32,1	10 0	80	10 0	0	0,01 5	20 0		230	23, 6	85,6	85,6	21,6
---------------------	------	---------	----	---------	---	-----------	---------	--	-----	----------	------	------	------

Выход GPL: 20,4%

Выход олигомеров: 79,8%

Конверсия 6-АСА: 100%

Общее количество сахаров эквивалентно $0,85/25 \Rightarrow 3,4$ мас.% в расчете на массу 6-аминокапроновой кислоты.

Пример 3 (трехстадийный процесс с катализатором 1,33 мас.% в расчете на общую массу в реакторе циклизации)

Этап (i).

В пилотный реактор из нержавеющей стали объемом 170 литров, снабженный внешней рубашкой (блок R1), вводили следующие материалы:

- 6АСА, порошок: 25 кг (80 мас.% от общей массы);
- вода: 6,25 кг (20 мас.% от общей массы).

Затем реактор адиабатически нагревали, начиная с комнатной температуры и атмосферного давления, до достижения следующих условий, т.е. условий технического обслуживания:

- давление: 8,2 бар;
- температура жидкости: 191°C;
- температура пара: 198°C.

Смесь выдерживали в поддерживаемых условиях в течение 30 минут, и затем весь материал переносили в реактор циклизации на этап (ii) таким же образом и с такими же эффектами, как описано в предыдущем примере 2а.

Этап (ii).

Реактор циклизации R2 из нержавеющей стали объемом 190 литров, снабженный внешней рубашкой для циркуляции термомасла, подготавливали и доводили до рабочих условий. Перемешивание внутри реактора обеспечивали путем непрерывной подачи перегретого пара через специальный распределитель, расположенный в нижней части. В реактор вводили начальную загрузку раствора капролактама, состоящего из капролактама, олигомеров и воды, и фосфорной кислоты в количестве 1,33 мас.% в расчете на общую массу в реакторе циклизации (см. таблицу 3, которая представляет схематический расчет баланса массы, в конце примера 3).

Время от времени (когда химический анализ показывал, что концентрация катализатора внутри реактора упала ниже 2 мас.%) в реактор циклизации подавали жидкий катализатор H_3PO_4 с концентрацией 75% в воде, обеспечивая его присутствие в реакционной смеси в течение всего времени испытания.

Реактор нагревали до $T=263^\circ C$ при атмосферном давлении под действием масла во внешней рубашке и перегретого пара (в этом примере основным источником тепла

является термомасло).

Смесь, полученную на этапе (i), подавали в реактор циклизации.

Вскипание воды вызывало кратковременное снижение начальной температуры до 190°C с последующим повышением до 266°C за счет нагревания, при этом в реактор непрерывно подавали перегретый пар с постоянной скоростью 40 л/ч.

Затем 6АСА подвергали реакции циклизации с образованием CPL; в качестве побочной реакции может происходить полимеризация до олигомеров. Сразу после образования CPL, его отгоняли перегретым паром на этап (iii).

Этап (iii).

Пары в виде смеси водяного пара и капролактама, поступающие из реакции циклизации 6АСА, непрерывно направляли в колонну из нержавеющей стали с насадочным слоем (блок С1) с конденсатором (без какой-либо рекуперации тепла в пилотной установке) и без бойлера, поскольку в данном случае рекуперировали энергию, подаваемую на предыдущем этапе (ii). В качестве охлаждающей и конденсирующей среды в верхнюю часть колонны подавали жидкую воду.

Пары воды при $T=100-102^{\circ}\text{C}$, практически не содержащие капролактама, направляли из верхней части колонны на конденсацию в отдельный конденсатор, а из нижней части колонны собирали водный раствор капролактама с температурой 110-115°C, который хранили в емкости для хранения.

В пилотной установке использовали такую же ректификационно-конденсационную колонну, как описано в примере 2а.

Оставшиеся олигомеры выгружали из нижней части реактора циклизации в конце испытания.

Общий баланс, учитывая разницу между загрузкой и выгрузкой, был следующим:

- капролактама: +15,0 кг;
- олигомеры: +6,6 кг
- 6АСА: -25 кг (эквивалентно 21,6 кг капролактама).

Из баланса масс были рассчитаны следующие параметры:

- Конверсия 6АСА: 100%;
- Выход CPL из 6АСА: 69,4%.
- Олигомеры: 30,6%

Качество конечного сырого CPL было аналогичным качеству сырого капролактама, полученного традиционным способом.

В частности:

- Чистота по ГХ (% площади): 99,3%;
- Пики ГХ: 10 (CPL+5 легких продуктов и 4 тяжелых продуктов);
- Визуальный аспект: прозрачный раствор CPL

Таблица 3

Пример	R1,	R2	Ката	Макс. С1	Раствор	R2	Об	Об	Дель
3	исходная	получен	л.	CPL	CPL в V1	на	щи	щи	та

	загрузка		ие		75%					дне	й сух ой “IN ”	й сух ой “O UT”	OUT -IN	
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	кг				
капролак там	0	0,0	57, 6	72, 0			1,5 0	3,0 3	30, 0	69,6		57,6	72,6	15
6-АСА	25	80, 0	0	0,0								21,5	0	
Олигоме ры	0	0,0	6,4	8,0								6,4	11,7 7	6,55
Вода	6,25	20, 0	16	20, 0	0,4									
H ₃ PO ₄					1,18									
Конечны й шлак из R2					1,33									
<i>Олигоме ры</i>										12,9 5				
<i>H₃PO₄</i>										1,18		1,18		
<i>Тяжелые побочны е продукт ы/ соли</i>									Сле ды =>	0		0		
Общее количест во	31,2 5	10 0	80	10 0	1,59	0,01 5	20 0		230	14,1 3	85,6	85,5 5	21,5 5	

Выход CPL: 69,6%

Выход олигомеров: 30,4%

Конверсия 6-АСА: 100%

Пример 4 (трехстадийный процесс, с катализатором 4,0 мас.% от общей массы в

реакторе циклизации)

Этап (i).

В пилотный реактор из нержавеющей стали объемом 170 литров, снабженный внешней рубашкой (блок R1), вводили следующие материалы:

- бАСА, порошок: 25 кг (80 мас.% от общей массы);
- вода: 6,25 кг (20 мас.% от общей массы).

Затем реактор адиабатически нагревали, начиная с комнатной температуры и атмосферного давления, до достижения следующих условий, т.е. условий технического обслуживания:

- давление: 8,3 бар;
- температура жидкости: 185°C;
- температура пара: 189°C.

Смесь выдерживали в поддерживаемых условиях в течение 30 минут, и затем весь материал переносили в реактор циклизации на этап (ii) таким же образом и с такими же эффектами, как описано в предыдущем примере 2а.

Этап (ii).

Реактор циклизации R2 из нержавеющей стали объемом 190 литров, снабженный внешней рубашкой для циркуляции термомасла, подготавливали и доводили до рабочих условий. Перемешивание внутри реактора обеспечивали путем непрерывной подачи перегретого пара через специальный распределитель, расположенный в нижней части. В реактор вводили начальную загрузку раствора капролактама, состоящего из капролактама, олигомеров и воды, и фосфорной кислоты в количестве 4,0 мас.% от общей массы в реакторе циклизации (см. таблицу 4, которая представляет схематический расчет баланса массы, в конце примера 4). Время от времени (когда химический анализ показывал, что концентрация катализатора внутри реактора упала ниже 2 мас.%) в реактор циклизации подавали жидкий катализатор H_3PO_4 с концентрацией 75% в воде, обеспечивая его присутствие в реакционной смеси в течение всего времени испытания.

Реактор нагревали до $T=266^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении под действием масла во внешней рубашке и перегретого пара (в этом примере основным источником тепла является термомасло).

Смесь, полученную на этапе (i), подавали в реактор циклизации.

Вскипание воды вызывало кратковременное снижение начальной температуры до 208°C с последующим повышением до 268°C за счет нагревания, при этом в реактор непрерывно подавали перегретый пар с постоянной скоростью 40 л/ч.

Затем бАСА подвергали реакции циклизации с образованием CPL; в качестве побочной реакции может происходить полимеризация до олигомеров. Сразу после образования CPL, его отгоняли перегретым паром на этап (iii).

Этап (iii).

Пары в виде смеси водяного пара и капролактама, поступающие в результате реакции циклизации бАСА, непрерывно направляли в ректификационную колонну C1 из

нержавеющей стали с насадочным слоем с конденсатором (без какой-либо рекуперации тепла в пилотной установке) и без бойлера, поскольку в данном случае рекуперировали энергию, подаваемую на предыдущем этапе. В качестве охлаждающей и конденсирующей среды в верхнюю часть колонны подавали жидкую воду.

Пары воды при $T=100-102^{\circ}\text{C}$, практически не содержащие капролактама, направляли из верхней части колонны на конденсацию в отдельный конденсатор, а из нижней части колонны собирали концентрированный водный раствор капролактама с температурой $110-115^{\circ}\text{C}$, который хранили в емкости для хранения.

В пилотной установке использовали такую же ректификационно-конденсационную колонну, как описано в примере 2а.

Оставшиеся олигомеры выгружали из нижней части реактора циклизации в конце испытания.

Общий баланс, учитывая разницу между загрузкой и выгрузкой, был следующим:

- капролактама: +24,8 кг;
- олигомеры: -3,2 кг
- 6АСА: -25 кг (эквивалентно 21,6 кг капролактама).

Из баланса масс были рассчитаны следующие параметры:

- Конверсия 6АСА: 100%;
- Выход CPL из 6АСА: 100%.
- Олигомеры: 0%

Качество конечного сырого CPL было аналогичным качеству сырого капролактама, полученного традиционным способом.

В частности:

- Чистота по ГХ (% площади): 99,8%;
- Пики ГХ: 8 (CPL+6 легких продуктов и 1 тяжелый продукт);
- Визуальный аспект: прозрачный раствор CPL

Таблица 4

Пример 4	R1, исходная загрузка		R2 получен ие		Ката л. 75%	Макс. С1 CPL		Раствор CPL в V1		R2 на дн е	Об щи й сух ой “IN ”	Об щи й сух ой “O UT”	Дель та OUT -IN
	кг	%	кг	%		кг	%	кг	%				
капролак там	0	0,0	57, 6	72, 0		1,5	3,0 0	34, 5	79,4 0		57,6	82,4	24,8

6-АСА	25	80, 0	0	0,0							21,6	0	
Олигоме ры	0	0,0	6,4	8,0							6,4	- 0,35	-3,2
Вода	6,25	20, 0	16	20, 0	1,16								
H ₃ PO ₄					3,55								
Конечны й шлак из R2					3,99								
<i>Олигоме ры</i>										3,2			
<i>H₃PO₄</i>										3,5 5		3,55	
<i>Тяжелые побочны е продукт ы/ соли</i>									Сле ды =>	0		0	
Общее количес тво	31,2 5	10 0	80	10 0	4,75	0,01 5	20 0		230	6,7 5	85,6	85,6	21,6

Выход CPL: 114,8%

Выход олигомеров: -14,8%

Конверсия 6-АСА: 100%

Чистый выход по 6-АСА: 100%

Примеры 5-9

Следуя той же процедуре, что и в примере 4, используя такое же количество материалов и количество катализатора, составляющее 4 мас.% от общей массы исходной загрузки, некоторые испытания повторяли и выполняли при другой температуре, чтобы оценить влияние на общее время, необходимое для полной конверсии 6АСА получением эквивалентного количества капролактама. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5

Пример	Выход 6АСА в CPL [%]	Средняя температура	Время реакции	Чистота ГХ [%]	Легкие пики ГХ -
--------	-------------------------	------------------------	------------------	-------------------	---------------------

		[°C]	[ч:мин]		тяжелые пики ГХ
Пример 5	100	248	06:15	99,3	6-2
Пример 6	100	252	05:40	99,7	2-1
Пример 7	100	253	04:40	99,9	7-4
Пример 8	100	256	04:10	99,5	5-2
Пример 9	100	261	03:45	99,8	6-1

В каждом испытании общее распределение массы на входе и выходе было таким же или аналогичным тому, как указано в балансе массы в примере 4.

Примеры 10-11

Как уже описано в примере 2b, вещество 6-АСА может быть получено из нефтяного источника сырья или из возобновляемого источника, т.е. из культуральной среды, содержащей биомассу, где культуральная среда включает один или более углеводов, таких как сахара первой и/или второй генерации, упоминаемое в настоящей заявке как био-6АСА. В случае био-6АСА в исходном материале присутствуют некоторые возможные остаточные углеводы, т.е. сахара, такие как моносахариды глюкоза и фруктоза и дисахариды мальтоза, изомальтоза и/или сахароза.

Способ по изобретению (с использованием катализатора) тестировали в режиме моделирования влияния загрязняющих веществ в виде остаточных сахаров, присутствующих в био-6АСА, на выход и качество производимого капролактама.

Для этого на этапе (i) способа к 6-АСА добавляли следующую смесь сахаров:

- глюкоза: 0,02 мас.%, пример 10; 0,2 мас.%, пример 11a; и 0,6 мас.% пример 11b, в расчете на 6-АСА;

- фруктоза: 0,07 мас.%, пример 10; 0,7 мас.%, пример 11a; и 2,1 мас.%, пример 11b, в расчете на 6-АСА;

- мальтоза: 0,25 мас.%, пример 10; 2,5 мас.%, пример 11a; и 7,5 мас.%, пример 11b, в расчете на 6-АСА;

что эквивалентно:

- общему количеству сахаров 0,34 мас.% в примере 10;

- общему количеству сахаров 3,4 мас.% в примере 11a;

- общему количеству сахаров 10,2 мас.% в примере 11b.

Тестирование для оценки превращения и выхода эквивалентного количества капролактама из 6-АСА в способе по изобретению с указанными выше сахарами в качестве примесей выполняли по той же процедуре, что и в примере 4. При этом также оценивали качество сырого капролактама. Результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6

Пример	Пример 8	Пример 10	Пример 11a	Пример 11b

Загрузка на стадии (i)	6АСА	[кг]	25	25	25	25
	H ₂ O	[кг]	6,25	6,25	6,25	6,25
	Всего сахаров	[% на 6АСА]	0	0,34	3,4	10,2
Загрузка на стадии (ii)	Капролакта м	[кг]	57,6	57,6	57,6	57,6
	Олигомеры	[кг]	6,4	6,4	6,4	6,4
	Катализатор H ₃ PO ₄	%	4	4	4	4
Выход массы	Капролакта м	[кг]	+22,8	+23,5	+23,9	+22,3
	Олигомеры	[кг]	-1,2	-2,5	-2,3	-0,7
	6АСА	[кг]	-25	-25	-25	-25
Результаты	Выход 6АСА в CPL	[%]	100	100	100	100
	Средняя Т на стадии 2	[°С]	256	257	251	255
	Время реакции	[ч:мин]	04:10	04:15	04:30	04:35

В каждом испытании общее распределение массы на входе и выходе было таким же или аналогичным, как указано в балансе массы в примере 4, со смесью общих сахаров, загруженной в реактор R1 на этапе 1.

Капролакта, полученный в каждом испытании, собирали в сосуд и анализировали с помощью газовой хроматографии.

Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7

Пример	Пример 8, сравнение	Пример 10	Пример 11a	Пример 11b
Количество сахаров	-	0,34%	3,4%	10,2%
Цвет CPL	Прозрачный	Светло-желтый	Темно-желтый	Темно-коричневый

Чистота ГХ	99,5%	99,1%	99,4%	98,7%
Пики легких фракций	5	7	9	12
Пики тяжелых фракций	2	4	2	3
Общее количество пиков	7	11	11	15

Как можно заключить из представленных результатов, при получении способом по изобретению конверсия и выход капролактама из бАСА не подверглись отрицательному воздействию, и качество капролактама оставалось на обычном уровне: желтоватый цвет при более высокой концентрации загрязняющих веществ может указывать на присутствие нескольких частей на миллион побочных продуктов, образованных из сахаров.

Примеры 12-15

Для получения вещества б-АСА, используемого для превращения в циклический мономер капролактама, в процессе ферментации из возобновляемых источников, таких как сахара первой и/или второй генерации, требуются некоторые соли в качестве питательных веществ, причем неорганические и органические соли, относящиеся к указанным солям, также образуются непосредственно во время биопроцесса.

Способ по изобретению также был протестирован с комбинацией этих дополнительных веществ, которые являются потенциальными загрязнителями био-бАСА. Для этой цели на этапе (i) способа к б-АСА добавляли смесь солей, указанную ниже в таблице 8.

Таблица 8

% солей на сухой вес б-АСА для каждого испытания				
Соли	Пример 12	Пример 13	Пример 14	Пример 15
Сульфат аммония	0,38%	1,14%		
Фосфат аммония	0,44%	1,32%		
Фосфат калия	0,66%	1,98%		
Сульфат натрия Сульфат магния	0,12%	0,36%		
Ацетат аммония	0,07%	0,21%		
Формиат аммония			1,48%	4,44%
Лактат натрия, раств. 60%			0,20%	0,60%
Лимонная кислота. 1Н ₂ О			0,34%	1,02%
Сукцинат натрия 6Н ₂ О			0,58%	1,74%

			0,64%	1,92%
Общий % на сухой 6АСА	1,67%	5,01%	3,24%	9,72%
общий коэффициент дозирования	1	3	1	3

Тестирование для оценки превращения и выхода эквивалентного количества капролактама из 6-АСА в способе по изобретению с неорганическими и органическими солями в качестве примесей выполняли с использованием той же процедуры, что и в примере 4. При этом также оценивали качество сырого капролактама.

Результаты представлены в таблице 9.

Таблица 9

Испытания с солями

Пример			Пример 8 сравнит.	Пример 12	Пример 13	Пример 14	Пример 15
Загрузка на стадии (i)	6АСА	[кг]	25	25	25	25	25
	H ₂ O	[кг]	6,25	6,25	6,25	6,25	
	Общее количество неорганически х солей	[% на 6АСА]	0	1,67%	5,01%	0	0
	Общее количество органических солей	[% на 6АСА]	0	0	0	3,24%	9,72%
Загрузка на стадии (ii)	Капролактама	[кг]	57,6	57,6	57,6	57,6	57,6
	Олигомеры	[кг]	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
	Катализатор H ₃ PO ₄ на общий вес	%	4	4	4	4	4
Выход массы	Капролактама	[кг]	+22,8	+26,4	+26,9	+25,3	+19,7
	Олигомеры	[кг]	-1,2	-4,8	-5,3	-3,7	+1,9
	6АСА	[кг]	-25	-25	-25	-25	-25
Результаты	Выход 6АСА в	[%]	100	100	100	100	91,2

	CPL						
	Средняя T на стадии 2	[°C]	256	256	260	261	251
	Время реакции	[ч:мин]	04:10	04:40	04:40	04:50	4:15

В каждом испытании общее распределение массы на входе и выходе было таким же или аналогичным, как указано в балансе массы в примере 4, со смесью общих солей, загруженной в реактор R1 на этапе (i).

Капролактамы, полученные в каждом испытании, собирали в сосуд и анализировали с помощью газовой хроматографии.

Результаты представлены в таблице 10.

Таблица 10

Пример	Пример 8, сравнение	Пример 12	Пример 13	Пример 14	Пример 15
Количество солей	0	1,67%	5,01%	3,24%	9,72%
Цвет CPL	Прозрачн ый	Светло- желтый	Светло- желтый	Светло- желтый	Светло- желтый
Чистота ГХ	99,5%	99,2%	99,4%	99,1%	98,6%
Пики легких фракций	5	9	7	8	6
Пики тяжелых фракций	2	3	5	4	3
Общее количество пиков	7	12	12	12	9

Как можно заключить из представленных результатов, при получении способом по изобретению конверсия и выход капролактама из бАСА не подверглись отрицательному воздействию, даже когда возможные загрязняющие вещества присутствовали в исходном материале на уровнях, существенно превышающих обычное содержание неорганических и органических солей. При этом качество капролактама оставалось на обычном уровне: желтоватый цвет, присутствующий при более высокой концентрации загрязняющих веществ, может указывать на присутствие нескольких частей на миллион побочных продуктов, образующихся из загрязняющих веществ.

Более низкий выход, наблюдаемый в примере 15, по-видимому, больше зависит от более низкой температуры, чем от более высокого количества солей.

Пример 16

Еще одно испытание выполняли с комбинацией всех возможных типов

загрязняющих веществ, возникающих в результате ферментации при получении 6-АСА из биологического источника. Комбинация сахаров, неорганических солей и органических солей содержала каждое семейство загрязняющих веществ в максимальном количестве. В таблице 11 суммирован состав всех загрязняющих веществ.

Таблица 11

Сахар	Пример 16
Сахара (смесь примера 11)	3,40%
Неорганические соли (смесь примера 12)	1,67%
Органические соли (смесь примера 14)	3,24%
Общий % на сухой 6АСА	8,31%
Общая доза смеси	1,00

Тестирование для оценки превращения и выхода эквивалентного количества капролактама из 6-АСА в способе по изобретению со смесью, содержащей все загрязняющие вещества, такие как сахара, неорганические и органические соли, выполняли по той же процедуре, что и в примере 4. При этом также проверяли качество сырого капролактама. Результаты представлены в таблице 12.

Таблица 12

Испытания со всеми загрязняющими веществами

Пример			Пример 8	Пример 16
			сравнит.	
Загрузка на стадии (i)	6АСА	[кг]	25	25
	H ₂ O	[кг]	6,25	6,25
	Общее количество сахаров	[%]	0	3,40%
	Общее количество неорганических солей, смесь	[%]	0	1,67%
	Общее количество органических солей	[%]	0	3,24%
<hr/>				
Загрузка на стадии (ii)	Капролактама	[кг]	57,6	57,6
	Олигомеры	[кг]	6,4	6,4
	Катализатор H ₃ PO ₄ на общий вес	%	4	4
Выход массы	Капролактама	[кг]	+22,8	+25,3
	Олигомеры	[кг]	-1,2	-3,7

	6АСА	[кг]	-25	-25
Результаты	Выход 6АСА в CPL	[%]	100	100
	Средняя Т на стадии 2	[°С]	256	256
	Время реакции	[ч:мин]	04:10	04:45

В каждом испытании общее распределение массы на входе и выходе было таким же или аналогичным, как указано в балансе массы в примере 4, со смесью общих солей, загруженной в реактор приготовления R1 на этапе (i).

Полученный капролактама собирали в сосуд и анализировали с помощью газовой хроматографии. Результаты представлены в таблице 13.

Таблица 13

Пример	Пример 8, сравнение	Пример 16
Сахара	0	3,40%
Неорганические соли	0	1,67%
Органические соли		3,24%
Общее количество загрязняющих веществ	0	8,31%
Цвет CPL	Прозрачный	Светло-желтый
Чистота ГХ	99,5%	99,4%
Пики легких фракций	5	11
Пики тяжелых фракций	2	4
Общее количество пиков	7	15

Как можно заключить из представленных результатов, при получении способом по изобретению конверсия и выход капролактама из 6АСА не подверглись отрицательному воздействию при смешивании всех возможных типов загрязняющих веществ. При этом качество капролактама оставалось на обычном уровне: коричневатый цвет при более высокой концентрации загрязняющих веществ может указывать на присутствие нескольких частей на миллион побочных продуктов, образующихся из загрязняющих веществ.

Примеры 17-20

Следуя той же процедуре, которая использовалась в примере 4, выполняли дополнительные испытания с другими катализаторами вместо фосфорной кислоты, чтобы оценить их каталитический эффект в способе по изобретению.

Оценку выполняли путем измерения:

- Конверсии 6АСА;
- Выхода капролактама из 6-АСА;
- Качества полученного сырого капролактама.

Каждый катализатор добавляли в количестве, эквивалентном количеству, в молях,

фосфорной кислоты, использованной в процедуре, описанной в примере 4. Результаты представлены в таблице 14.

Пример			Пример 8	Пример 17	Пример 18	Пример 19	Пример 20
Загрузка на стадии (i)	6АСА	[кг]	25	25	25	25	25
	H ₂ O	[кг]	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25
Загрузка на стадии (ii)	Капролактam	[кг]	57,6	57,6	57,6	57,6	57,6
	Олигомеры	[кг]	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
	H ₃ PO ₄	[% на общую массу]	4	-	-	-	-
	Диаммония фосфат	[% на общую массу]	-	5,4	5,4	-	-
	Борная кислота	[% на общую массу]	-	-	-	2,5	-
	П-толуолсульфоновая кислота	[% на общую массу]	-	-	-	-	7
Выход массы	Капролактam	[кг]	+22,8	+25,6	+23,9	+7,0	+23,2
	Олигомеры	[кг]	-1,2	-4,0	-2,3	+14,6	-1,6
	6АСА	[кг]	-25	-25	-25	-25	-25
Результаты	Выход 6АСА в CPL	[%]	100	100	100	32,5	100
	Средняя T на стадии 2	[°C]	256	250	260	257	252
	Время реакции	[ч:мин]	04:10	05:15	04:05	04:30	04:45

Капролактam, полученный в каждом испытании, собирали в сосуд и анализировали с помощью газовой хроматографии, и определяли pH. Результаты представлены в таблице

15.

Таблица 15

Пример	Пример 8, сравнение	Пример 17	Пример 18	Пример 19	Пример 20
Катализатор	H ₃ PO ₄	Диаммоний фосфат	Диаммоний фосфат	Борная кислота	П- толуолсульфоновая кислота
Цвет CPL	Прозрачны й	Прозрачны й	Прозрачны й	Прозрачны й	Прозрачный
Чистота ГХ	99,5%	99,4%	99,2%	99,1%	99,1%
Пики легких фракций	5	8	7	4	7
Пики тяжелых фракций	2	2	2	2	2
Общее количество пиков	7	10	9	6	9
pH	5,6	8,9	8,6	5,1	5,1

Как можно заключить из представленных результатов, способ по изобретению также может работать с разными катализаторами.

С диаммоний фосфатом реакция протекает так же, как с фосфорной кислотой; при этом также было подтверждено влияние температуры на кинетику и, следовательно, на время реакции.

С борной кислотой выход оказался ниже, поскольку реакция протекает с более медленной кинетикой.

Что касается качества, то основное различие заключается в pH сырого капролактама, полученного с диаммоний фосфатом, который является основным, а не кислотным.

Пример 21

(трехступенчатый непрерывный процесс в промышленном масштабе для оценки масштабирования процесса, описанного в примерах 2а-20, с сохранением количества катализатора на уровне 4 мас.%, как в примерах 4-20)

Этап (i).

В промышленный реактор из нержавеющей стали объемом 9 м³, упоминаемый как форреактор, с контролем температуры (т.е. блок R1), подавали более высокое количество 6-АСА, чем в пилотных испытаниях. В реактор загружали следующие материалы:

- 6-АСА, порошок: 975 кг

- Раствор капролактама/вода с 75% капролактама: 496 кг.

Общий состав, введенный в промышленный реактор, был следующим:

Таблица 16

	[кг]	[мас.%]	Отношение 6-АСА/CPL
6-АСА, порошок	975	66,3	72,4:27,6
CPL	372	25,3	
H ₂ O	124	8,4	
Общий все загрузки	1471	100,0	

Твердый материал содержал 72 мас.% 6-АСА и 28 мас.% капролактама; вода составляла примерно 8 мас.% от общей массы.

Затем реактор подвергали адиабатическому нагреванию до достижения следующих условий, т.е. условий технического обслуживания:

- давление: 9,4 бар;

- температура: 202°C.

Смесь выдерживали в поддерживаемых условиях в течение 30 минут, и весь материал переносили в реактор циклизации этапа (ii) таким же образом и с такими же эффектами, которые описаны в предыдущем примере 2а.

После завершения переноса в реактор циклизации описанные выше операции повторяли таким же образом путем многократного повторения процесса для увеличения количества 6-АСА с целью обеспечения непрерывного процесса на этапе (ii). Однако в этом примере на этапе (i) выполняли только два цикла.

Этап (ii).

Реактор циклизации (т.е. блок R2) из нержавеющей стали объемом 22 м³ и средства терморегуляции подготавливали и доводили до рабочих условий.

Перемешивание внутри реактора обеспечивали непрерывной подачей перегретого пара через кольцевые ряды паровых сопел, расположенных в нижней части реактора.

В реактор вводили начальную загрузку олигомеров CPL для поддержания уровня на известном измеренном и контролируемом оптимальном значении и фосфорную кислоту в количестве 4,0 мас.% от общей массы в реакторе циклизации (см. таблицу 17, в которой схематично представлен расчет баланса массы, в конце примера 21).

В реактор циклизации непрерывно подавали жидкий катализатор H₃PO₄ с концентрацией 85 мас.% в воде, непрерывно изменяя скорость потока в соответствии с результатами химического анализа для поддержания количества катализатора внутри реактора на уровне примерно 4 мас.%, обеспечивая его присутствие в реакционной смеси в течение всего времени испытания.

Реактор нагревали до T=258°C за счет циркуляции диатермического масла во внешней рубашке, поддерживаемой при атмосферном давлении.

Вскипание воды при перемещении материала вызывало кратковременное начальное временное понижение температуры (до 237°C) с последующим повышением за счет нагревания (до 252°C), при этом перегретый пар непрерывно подавали в реактор в виде регулируемого потока с постоянной скоростью примерно 1300 кг/ч.

6-АСА внутри реактора подвергался реакции циклизации с образованием CPL: сразу после образования CPL, его отгоняли перегретым паром на этап (iii).

После постепенного переноса материалов из R1 в реактор циклизации уровень в R2 повышался. Реакция циклизации считалась завершённой, когда уровень снова становился таким же, каким был до переноса материала из R1.

Этап (iii).

Пары в виде смеси водяного пара и капролактама, поступающие из реакции циклизации 6АСА, непрерывно направляли в ректификационную колонну с насадочным слоем (т.е. в блок С1) с конденсатором и без бойлера, поскольку тепло для ректификации рекуперировали из энергии, подаваемой на предыдущей стадии. В качестве охлаждающей и конденсирующей среды в верхнюю часть колонны подавали жидкую воду.

Во время реакции пары воды, практически не содержащие капролактама, с температурой 100-105°C направляли из верхней части колонны непосредственно на конденсацию через конденсатор воды в башне, а из нижней части колонны концентрированный водный раствор капролактама с температурой 110°C-120°C собирали и хранили в емкости для хранения до завершения реакции циклизации, как описано на этапе (ii).

Баланс масс и аналитические результаты суммированы в приведенной ниже таблице:

Баланс массы

Таблица 17

	Загрузка		Эквивалентны й CPL	Сырой CPL, собранный со дна С1		Общий сырой CPL
	кг	мас. %		кг	мас. %	
Загруженный 6-АСА	975	72,4	841	-	-	
Загруженный CPL	372	27,6	372	-	-	
Раствор сырого CPL	-	-	-	-	-	
Общая масса	1347	100,0	1213	1620	79,4	1286

Данные подтверждают, что:

а) в промышленном масштабе конверсия 6-АСА в сырой CPL в процессе циклизации также составляет 100% со 100% выходом;

б) в конкретном случае, даже если кинетика была ниже, чем у 6-АСА в выбранных условиях, некоторое количество олигомеров CPL, изначально загруженных для запуска реактора, также превращалось в сырой CPL.

В результате анализа остаточного материала в R2 был определен исходный состав олигомеров CPL с 3-4% катализатора H_3PO_4 .

Анализ

Таблица 18

Выход 6-АСА в CPL	[%]	100
Средняя температура	[°C]	242
Время реакции	[ч:мин]	02:33
Чистота ГХ	[%]	99,6
ГХ пики легких продуктов - ГХ пики тяжелых продуктов		10-2

Из результатов следует, что описанный процесс циклизации 6-АСА с получением капролактама даже в промышленном масштабе также может работать с количеством воды в сырье менее 20 мас.%, в данном случае 8 мас.%.

Пример 22

(трехступенчатый непрерывный процесс в промышленном масштабе, аналогичный описанному в примере 21, но с использованием 100% 6АСА)

Следуя процедуре, аналогичной той, которая использовалась в примере 21, выполняли еще один эксперимент с загрузкой в форреактор 6АСА и воды без капролактама. Вводили следующие материалы:

- 6АСА, порошок: 1150 кг;
- Вода: 200 кг (примерно 15 мас.% от общей массы в форреакторе).

Общий состав, загруженный в промышленный реактор, был следующим:

Таблица 19

	кг	%	Отношение 6- АСА/CPL
6-АСА, порошок	1150	85,2	100:0
CPL	0	0	
H ₂ O	200	14,8	
Общая загрузка	1350	100,0	

Баланс массы и результаты анализа приведены в таблицах ниже:

Баланс массы

Таблица 20

	Загрузка	Эквивалентны й CPL	Сырой CPL, собранный со дна C1	Общий сырой CPL

	кг	мас. %	кг	кг	мас. %	
Загруженный 6-АСА	1150	100	992	-	-	
Загруженный CPL	0	0	0	-	-	
Раствор сырого CPL	-	-	-	-	-	
Общая масса	1150	100	992	1340	73,1	979,6

И в этом случае, при использовании только 6-АГА в сырье полученные данные снова подтвердили, что в промышленном масштабе конверсия 6-АСА в сырой CPL в процессе циклизации составляет 100% со 100% выходом. В результате анализа остаточного материала в R2 был определен исходный состав олигомеров CPL с 3-4% катализатора H_3PO_4 .

Анализ

Таблица 21

Пример 22		
Выход 6-АСА в CPL	[%]	100
Средняя температура	[°C]	240
Время реакции	[ч:мин]	3:00
Чистота ГХ	[%]	99,6
ГХ пики легких продуктов - ГХ пики тяжелых продуктов		11-1

Результаты этого эксперимента подтвердили результаты, полученные в примере 21: описанный способ циклизации 6-АСА с получением капролактама даже в промышленном масштабе также может работать с количеством воды в сырье менее 20%, в данном случае 15%, а также при использовании при подаче 100% 6АСА в качестве твердого материала.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения эpsilon-капролактама из 6-аминокапроновой кислоты, включающий следующие этапы:

- этап (i) предварительной обработки исходного материала, содержащего 6-аминокапроновую кислоту, для его подготовки к этапу (ii) циклизации, при котором исходный материал предварительно нагревают до температуры, равной или близкой к температуре реактора циклизации этапа (ii) для ускорения реакции циклизации на этапе (ii);

- этап (ii) подачи предварительно обработанного исходного материала, полученного на этапе (i), с контролируемой скоростью потока в реактор циклизации и непрерывного контактирования указанного исходного материала с непрерывным потоком перегретого пара в присутствии катализатора, при этом циклизация 6-аминокапроновой кислоты происходит до epsilon-капролактама, и при этом отгонка паром паровой смеси, содержащей epsilon-капролактамы и воду, происходит непрерывно с помощью перегретого пара, причем реактор циклизации находится в условиях давления и температуры, которые благоприятны для циклизации и отгонки паром;

- этап (iii) конденсации полученной на этапе (ii) паровой смеси, содержащей epsilon-капролактамы и воду, с получением водного раствора epsilon-капролактама.

2. Способ по п.1, в котором на этапе (i) исходный материал содержит 6-аминокапроновую кислоту в форме раствора в воде с концентрацией 6-аминокапроновой кислоты по меньшей мере 50 мас.% от общей массы исходного материала.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором температура предварительной обработки на этапе (i) находится в диапазоне от 170 до 260°C.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором температура предварительной обработки на этапе (i) находится в диапазоне от 190 до 200°C.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором образование паров вызывает повышение давления на этапе (i) до 8-10 бар.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный водный раствор выдерживают в этих условиях до тех пор, пока вода в предварительно обработанном водном растворе не достигнет состояния немедленного закипания и превращения в пар при подаче указанного раствора в реактор циклизации на этапе (ii).

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный водный раствор выдерживают в указанных условиях в течение по меньшей мере 30 минут.

8. Способ по п.1, в котором на этапе (i) исходный материал включает 6-аминокапроновую кислоту, выделенную в виде порошка, причем указанный исходный материал нагревают в предварительном расплавителе до температуры 210-260°C, в результате чего получают расплавленную 6-аминокапроновую кислоту без воды, которую затем подают в реактор циклизации этапа (ii).

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором реактор циклизации на фазе запуска доводят до давления и температуры, благоприятных для циклизации и

отгонки паром, путем подачи в реактор циклизации начальной загрузки раствора капролактама и катализатора перед подачей в реактор циклизации предварительно обработанного исходного материала с этапа (i).

10. Способ по п.9, в котором концентрация катализатора в исходной загрузке составляет от 3 до 4 мас.% в расчете на массу начальной загрузки.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором реактор циклизации находится при атмосферном давлении или при слегка повышенном давлении, то есть в диапазоне от 1,0 до 1,5 бар, предпочтительно при атмосферном давлении и при температуре в диапазоне от 220 до 350°C.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором перегретый пар имеет температуру в диапазоне от 300 до 450°C.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором перегретый пар непрерывно подают через кольцевые ряды паровых сопел, расположенных в нижней части реактора циклизации.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор присутствует в реакторе циклизации в количестве от 1 до 10 мас.% в расчете на общую массу в реакторе циклизации.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор присутствует в реакторе циклизации в количестве от 1 до 8 мас.% в расчете на общую массу в реакторе циклизации.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор присутствует в реакторе циклизации в количестве от 3 до 4 мас.% в расчете на общую массу в реакторе циклизации.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором необходимое количество катализатора в реакторе циклизации поддерживают путем периодического добавления свежего катализатора, исходя из результатов периодического химического анализа образцов реакционной массы, взятых из реактора, при этом свежий катализатор добавляют, когда концентрация катализатора внутри реактора падает ниже 2 мас.% в расчете на общую массу в реакторе циклизации.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор выбирают из:

- фосфорной кислоты, фосфористой кислоты, полифосфорной кислоты с короткой цепью, соли аммония фосфорной кислоты и любой соли фосфорной кислоты, включая соли металлов, способных в условиях способа доставлять сильную кислотную группу - P-OH;

- борной кислоты и ее солей;

- пара-толуолсульфоновой кислоты и ее солей;

- фосфорновольфрамовой кислоты.

19. Способ по п.18, в котором катализатор выбирают из:

фосфорной кислоты и полифосфорных кислот с короткими цепями;

моно-, ди- и трифосфатов аммония;
монофосфата натрия и монофосфата калия;
борной кислоты и ее моноаммониевой соли;
п-толуолсульфоновой кислоты и ее моноаммониевой соли;
фосфорновольфрамовой кислоты.

20. Способ по п.18, в котором катализатор представляет собой фосфорную кислоту.

21. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором скорость потока перегретого пара на этапе (ii) находится в диапазоне, при котором обеспечивается поддержание отношения воды к капролактаму в парах, выходящих из реактора циклизации, в диапазоне от 65 до 35 масс./масс., предпочтительно 55-45 масс./масс.

22. Способ по п.21, в котором расход перегретого пара находится в диапазоне от 1,3 до 1,8 кг на кг 6-аминокапроновой кислоты, поступающей в реактор циклизации.

23. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором на этапе (iii) дополнительно концентрируют водный раствор эpsilon-капролактама.

24. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором конденсацию и концентрирование осуществляют одновременно в конденсационно-ректификационной колонне, в которой водный раствор эpsilon-капролактама, более богатый капролактамом, чем в паровой фазе, собирают в нижней части конденсационно-ректификационной колонны, а пар низкого давления находится в верхней части конденсационно-ректификационной колонны.

25. Способ по п.24, в котором концентрация раствора капролактама находится в диапазоне от 25 до 85 масс.%.

26. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором конденсационно-ректификационная колонна работает при атмосферном давлении, и температурный профиль поддерживают в нижней части колонны в диапазоне от 115 до 125°C, а в верхней части колонны - на уровне приблизительно 100-102°C.

27. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором тепло конденсации воды, рекуперированное путем конденсации паров капролактама и воды, поступающих из реактора циклизации на этапе (ii), повторно используют в промышленной установке.

28. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором тепло, необходимое для концентрирования, подводят от паров на этапе (ii).

29. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором 6-аминокапроновую кислоту получают либо в результате традиционной обработки нефтехимических продуктов, либо в результате биохимических процессов, где 6-аминокапроновая кислота содержит более высокое количество углеводов.

30. Способ по п.29, в котором концентрация углеводов в 6-аминокапроновой кислоте составляет до 15 мас.% в расчете на массу 6-аминокапроновой кислоты.

31. Способ по п.29, в котором концентрация углеводов в 6-аминокапроновой кислоте составляет по меньшей мере 12,5 мас.%, 10 мас.%, 5 мас.%, 4 мас.%, 3,5 мас.%, 3,4 мас.%, 3 мас.%, 2 мас.% или 1 мас.% и вплоть до 15 мас.%, 12,5 мас.%, 10 мас.%, 5

мас.% или 4 мас.% углеводов в расчете на массу 6-аминокапроновой кислоты.

32. Способ по любому из предшествующих пунктов, где способ выполняют периодически или непрерывно.

33. Способ получения эpsilon-капролактама, полученного из углеводов, включающий циклизацию смеси, содержащей 6-аминокапроновую кислоту и углеводы, в присутствии перегретого пара и кислотного катализатора, в условиях, обеспечивающих непрерывное превращение 6-аминокапроновой кислоты в эpsilon-капролактамы, посредством чего происходит превращение 6-аминокапроновой кислоты в эpsilon-капролактамы до уровня, составляющего или превышающего 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 99,5%, 99,9% или 100%, с образованием паров эpsilon-капролактама и воды, причем смесь, содержащая 6-аминокапроновую кислоту и углеводы, получают из ферментационной культуральной среды, полученной из углеводсодержащего сырья, где концентрация углеводов в смеси 6-аминокапроновой кислоты составляет по меньшей мере 12,5 мас.%, 10 мас.%, 5 мас.%, 4 мас.%, 3,5 мас.%, 3,4 мас.%, 3 мас.%, 2 мас.% или 1 мас.% и вплоть до 15 мас.%, 12,5 мас.%, 10 мас.%, 5 мас.% или 4 мас.% углеводов в расчете на массу 6-аминокапроновой кислоты, причем кислотный катализатор присутствует в количестве по меньшей мере 2 мас.% в расчете на общую массу в реакторе циклизации.

34. Способ по п.33, в котором кислотный катализатор присутствует в реакторе циклизации в количестве от 3 до 4 мас.% в расчете на общую массу в реакторе циклизации.

35. Способ по п.34, в котором кислотный катализатор представляет собой фосфорную кислоту.

36. Способ по пп.33-35, в котором реактор циклизации находится под давлением в диапазоне от 0,7 до 1,3 бар, предпочтительно при атмосферном давлении и при температуре в диапазоне от 220 до 350°C.

37. Способ по пп.33-36, в котором перегретый пар имеет температуру в диапазоне от 300 до 450°C.

38. Способ по пп.33-37, в котором скорость потока перегретого пара находится в диапазоне, при котором обеспечивается поддержание отношения воды к капролактаму в парах, выходящих из реактора циклизации, в диапазоне от 65 до 35 мас./мас., предпочтительно 55-45 мас./мас.

39. Способ по пп.33-38, где указанный способ дополнительно включает предварительную обработку смеси, содержащей 6-аминокапроновую кислоту и углеводов, на этапе (i), при которой указанную смесь предварительно нагревают до температуры, равной или близкой к температуре реактора циклизации, для ускорения реакции циклизации.

40. Способ по п.39, в котором температура на этапе (i) находится в диапазоне от 170 до 260°C.

41. Способ по п.39, в котором температура на этапе (i) находится в диапазоне от

190 до 200°C.

42. Способ по пп.39-41, в котором образование паров приводит к повышению давления на этапе (i) до 8-10 бар.

43. Способ по пп.39-42, в котором указанную смесь выдерживают в указанных условиях в течение по меньшей мере 30 минут до тех пор, пока вода в указанной смеси не будет в состоянии немедленного закипания и превращения в пар при подаче указанной смеси в реактор циклизации.

44. Способ по пп.33-43, в котором реактор циклизации на фазе запуска доводят до давления и температуры, которые благоприятны для циклизации и отгонки паром, путем подачи в реактор циклизации начальной загрузки раствора капролактама и катализатора перед подачей в реактор циклизации смеси с этапа (i).

45. Способ по пп.33-44, где указанный способ дополнительно включает конденсацию паровой смеси, содержащей эpsilon-капролактамы и воду, полученную в реакторе циклизации, и, кроме того, концентрирование водного раствора эpsilon-капролактама, при этом конденсация и концентрирование происходят одновременно в конденсационно-ректификационной колонне, в которой водный раствор эpsilon-капролактама, более богатый капролактамом, чем в паровой фазе, собирают в нижней части конденсационно-ректификационной колонны, а пар низкого давления находится в верхней части конденсационно-ректификационной колонны.

46. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор выбирают из:

- фосфорной кислоты, фосфористой кислоты, полифосфорной кислоты с короткой цепью, соли аммония фосфорной кислоты и любых солей фосфорной кислоты, включая соли металлов, способных в условиях способа доставлять сильную кислотную группу - P-OH;

- борной кислоты и ее солей;

- пара-толуолсульфоновой кислоты и ее солей;

- фосфорновольфрамовой кислоты.

47. Способ по п.46, в котором катализатор выбирают из:

фосфорной кислоты и полифосфорных кислот с короткими цепями;

моно-, ди- и трифосфатов аммония;

монофосфата натрия и монофосфата калия;

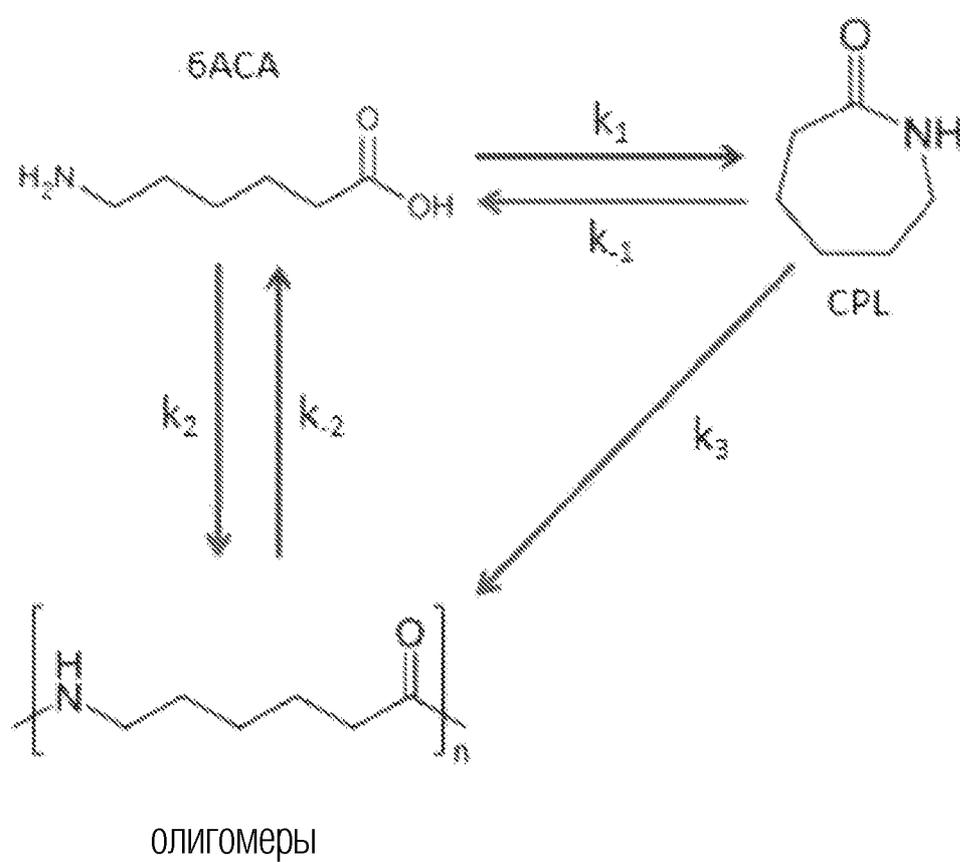
борной кислоты и ее моноаммониевой соли;

п-толуолсульфоновой кислоты и ее моноаммониевой соли;

фосфорновольфрамовой кислоты.

48. Способ по п.46, в котором катализатор представляет собой фосфорную кислоту.

ФИГ. 1



ФИГ. 2

