

## Амідування δ-валеролактону на мідьвмісних каталізаторах

В.В. Брей, А.М. Варварін, С.В. Прудіус

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-01-27; E-mail: brei@ukr.net

Досліджено реакції амідування ε-капролактону та δ-валеролактону в потоці аміаку, водню і водяної пари на мідьвмісних каталізаторах за 250–280 °С. Показано, що співвідношення реагентів і тривалість контакту істотно впливають на вихід лактамів. Виявлено, що Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-каталізатор забезпечує 90 % конверсію δ-валеролактону з селективністю 80 % за δ-валеролактамом.

Лактами – циклічні аміди аліфатичних амінокислот – використовують здебільшого як мономер для виробництва поліамідів [1]. ε-Капролактан є найпоширенішим мономером для отримання полікапролактаму (поліамід-6), який завдяки хімічній і термічній стабільності та високій міцності широко застосовують у текстильній та автомобільній промисловості [2]. Водночас утворені з δ-валеролактаму поліамідні волокна здатні поглинати більше вологи і генерувати менше статичної електрики порівняно з капроновим волокном [3]. Незважаючи на ці переваги, поліамід-5 використовують в текстильній промисловості значно менше, ніж поліамід-6 [3]. Це пов'язано з дорожчим способом виробництва δ-валеролактаму. У зв'язку з цим розробка нових способів отримання останнього є досить актуальною.

δ-Валеролактан виробляють за схемою, аналогічною синтезу ε-капролактаму з бензолу. Спочатку циклопентадієн відновлюють воднем до циклопентану, який далі окиснюють до циклопентанону. Останній обробкою сіллю гідроксиламіну перетворюється на циклопентаноноксим, який у кислому середовищі в результаті бекманівського перегрупування конвертує в δ-валеролактан [4].

У працях [3, 5] описано спосіб отримання δ-валеролактаму каталітичним окисненням піперидину киснем у рідкому середовищі за наявності золота, нанесеного на діоксид силіцію. У праці [6] показано, що комплекс діаміну рутенію(II) може каталізувати перетворення 5-аміно-1-пентанолу на суміш δ-валеролактаму і піперидину в киплячому толуолі. У патенті [7] δ-валеролактан було отримано взаємодією глутаріміду з воднем на каталізаторі гідрування за високого тиску. У публікації [8] наведено дані щодо синтезу δ-валеролактаму з 5-аміновалеріанової кислоти в присутності біокаталізатора.

Синтез лактамів амідуванням відповідних лактонів аміаком цікавий з погляду можливості одержання цих сполук із відновлюваної сировини. Наприклад, із 5-гідроксиметилфурфуралю, який отримують з біомаси деревини, целюлози та крохмалю [9], через 1,6-

гександіол можна одержати ε-капролактан [10]. В останні роки запропоновано спосіб отримання δ-валеролактону дегідуванням 1,5-пентадіолу на мідьвмісних каталізаторах [11]. У свою чергу, 1,5-пентадіол можна одержати каталітичним гідруванням тетрагідрофурфурилового спирту [12]. Нещодавно ми описали пряме дегідування тетрагідрофурфурилового спирту у δ-валеролактан на Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-каталізаторі [13]. Цей біоспирт утворюється в результаті гідрування фурфуролу, який належить до відновлюваних речовин-блоків [14].

У працях [15, 16] описано процес одержання ε-капролактаму через взаємодію ε-капролактону з аміаком як у рідкій, так і в газовій фазі на різних каталізаторах. Відомості щодо амідування δ-валеролактону в літературі вельми нечисленні [17, 18].

У даній праці наведено результати парофазного амідування δ-валеролактону та ε-капролактону на низці мідьвмісних каталізаторів.

Каталізатори Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Cu/TiO<sub>2</sub> отримували методом співосадження. У першому випадку відповідні кількості нітратів міді, цинку та алюмінію розчиняли у воді, при перемішуванні доливали 3Н розчин карбонату амонію до повного випадіння осаду і витримували при 45 °С протягом 4 год. У другому випадку розраховану кількість нітрату міді розчиняли у воді, при перемішуванні доливали розчин хлориду титану, а потім надлишок карбаміду і витримували при 110 °С упродовж 24 год. Отримані осади промивали водою, фільтрували, екструдували і сушили при 120 °С, потім прожарювали на повітрі при 350 °С протягом 4 год.

Зразок Cu/ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> з нанесеною фазою оксиду міді 10 % (за масою) добуто просочуванням змішаного оксиду цирконію та кремнію водним розчином нітрату міді. Для просочування використовували фракцію 0,5–2 мм зразка ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> (Zr : Si = 1 : 2), синтезованого золь-гель-методом за процедурою, описаною в праці [19], який потім сушили при 120 °С і прожарювали на повітрі при 700 °С упродовж 2 год.

Таблиця 1. Склад і текстурні параметри мідьвмісних катализаторів

Катализатор	Склад, моль	$S_{\text{шт.}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_S$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{\text{пор.}}$ , нм
Cu/ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	CuO:ZnO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 10:5:1	56	0,30	21,4
Cu/ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2	CuO:ZnO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5:5:1	75	0,29	15,4
Cu/TiO <sub>2</sub>	CuO:TiO <sub>2</sub> = 1:3	150	0,53	14,3
Cu/ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	CuO:ZrO <sub>2</sub> :SiO <sub>2</sub> = 1:3:6	300	0,18	2,3
H-Y фожазит	Si/Al = 2,6	600	0,31	0,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	280	0,82	10,7

Текстурні параметри використаних катализаторів визначали методом низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту на приладі Quantachrome NovaWin-2.

Склад синтезованих мідьвмісних катализаторів та їх текстурні параметри наведено в табл. 1.

Каталітичні експерименти з амідування δ-валеролактону (Acros Organics, 99 %) та ε-капролактону (Alfa Aesar, 99 %) виконували в сталевому реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром катализатора (5 см<sup>3</sup>) з розміром часточок 1–2 мм за атмосферного тиску. Реакцію проводили за 250–280 °С як за наявності, так і відсутності водяної пари і водню. Швидкість подачі δ-валеролактону становила 0,5 ммоль/(г<sub>кат</sub>·год). Мольне співвідношення аміаку, води і водню до лактону наведено далі для кожного конкретного випадку. Валеролактон і воду подавали в реактор роздільно за допомогою шприцевих дозаторів Orion Model 361. Швидкість потоку суміші аміаку і водню регулювали реометром. Перед реакцією мідьвмісні катализатори відновлювали воднем (25–30 см<sup>3</sup>/хв) за 180–200 °С протягом 2 год. Продукти реакції, зібрані в охолоджуваному льодом уловлювачі, аналізували на хроматографі Chrom-5 з 50-метровою капілярною колонкою й ідентифікували за спектрами <sup>1</sup>H і <sup>13</sup>C ЯМР, зареєстрованими на спектрометрі Bruker Avance-400.

Парофазне амідування лактонів, зокрема ε-капролактону, є досить складним процесом, який проводять в присутності водню і водяної пари [15, 16]. Тому спершу було досліджено взаємодію доступнішого ε-капролактону з аміаком, спираючись на результати патенту [16]. У табл. 2 наведено дані щодо амідування ε-капролактону на досліджуваних катализаторах.

Таблиця 2. Конверсія ε-капролактону (CL) та селективність утворення ε-капролактаму на мідьвмісних оксидах (260 °С; 0,5 ммоль C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>/(г<sub>кат</sub>·год))

Катализатор	GHSV, год <sup>-1</sup>	Мольне відношення			Конверсія, X, %	Селективність, S, мас. частка, %
		NH <sub>3</sub> /CL	H <sub>2</sub> O/CL	H <sub>2</sub> /CL		
Cu/ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	325	6	10	15	98	65
Cu/ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	360	6	5	22	93	57
Cu/ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	180	2,5	5	10	97	34
Cu/ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	120	1	5	5	97	10
Cu/ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2	325	5	10	18	96	64
Cu/TiO <sub>2</sub>	325	5	10	15	98	66
H-Y фожазит	160	5	10	0	66	18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	5	0	0	13	37

У результаті реакції на Cu/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 катализаторі за об'ємної швидкості подачі парогазової реакційної суміші GHSV = 325–360 год<sup>-1</sup> утворювався ε-капролактаму із селективністю до 65 % за 96–98 % конверсії лактону (табл. 2). Це відповідає ~ 10-секундному контакту реагентів з катализатором. При цьому важливо підтримувати оптимальне мольне співвідношення аміаку, води і водню до лактону 5, 10 і 15 відповідно (табл. 2). Зі зменшенням мольних співвідношень H<sub>2</sub>O та NH<sub>3</sub> до лактону селективність щодо капролактаму в цілому знижується, наприклад до 10 % за NH<sub>3</sub>/CL = 1 (табл. 2). Цей факт спостерігали також автори праці [16] за зменшення вмісту аміаку в реакційній суміші. Проведення процесу за відсутності водню знижує конверсію капролактону, як це показано на Cu/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 катализаторі (табл. 2).

У патенті 1959 р. [17] для амідування валеролактону застосовували оксид алюмінію, а в праці [18] – H-Y-фожазит. Однак одержані нами результати показали, що ці кислотні оксиди є низькоселективними катализаторами амідування ε-капролактону в умовах, описаних у працях [17, 18] (табл. 2). Селективнішими виявилися три досліджених мідьвмісних катализатори (табл. 2).

В результаті дослідження стабільності роботи катализаторів встановлено, що найстабільнішим є Cu/TiO<sub>2</sub>, активність якого практично не змінюється після 10 год проведення процесу. Інші катализатори починають втрачати активність після 9 год роботи. Згідно з патентом [16], найкращі результати з амідування капролактону також спостерігали на мідьвмісному діоксиді титану. Цікаво, що виходу катализатора на робочий режим, коли селективність по лактаму поступово підвищувалась до сталого значення, передував 2–3-годинний період.

Результати амідування δ-валеролактону на досліджуваних катализаторах наведено в табл. 3. В експериментах підтримували такі самі співвідношення реагентів і тривалість контакту, як і при амідуванні капролактону. Проте слід зазначити одну істотну відмінність ε-капролактону від δ-валеролактону. Останній легко гідролізується з утворенням 5-гідроксивалеріанової кислоти, амід якої постійно наявний в продуктах реакції (табл. 3). Тому в експериментах ми подавали валерола-

Таблиця 3. Конверсія δ-валеролактону та селективність утворення δ-валеролактаму на мідьвмісних оксидах (260 °C; 0,5 ммоль C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>/(г<sub>кат</sub>·год))

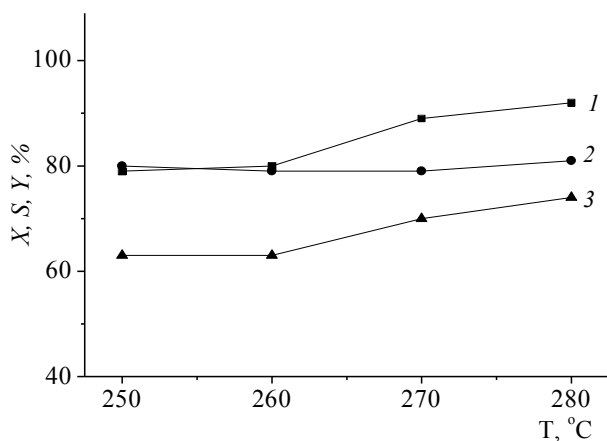
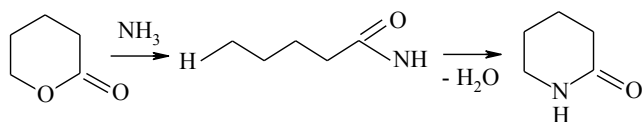
Каталізатор	GHSV, год <sup>-1</sup>	Мольне відношення			X, %	Селективність, мас. %		
		NH <sub>3</sub> /VL	H <sub>2</sub> O/VL	H <sub>2</sub> /VL		δ-L	5-НА	NP
Cu/ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	325	5	10	18	79	80	12	8
Cu/ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	350	5	5	22	95	65	0	35
Cu/ZnO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	170	1	10	5	100	18	66	16
Cu/TiO <sub>2</sub>	326	5	10	15	91	52	16	32
Cu/ZrO <sub>2</sub> –SiO <sub>2</sub>	320	5	6	18	100	9	89	2

Примітка. VL – δ-валеролактон; δ-L – δ-валеролактан; 5-НА – 5-гідроксипентанамід; NP – неідентифіковані сполуки.

ктон і воду в реактор окремими потоками, як це рекомендовано в праці [18].

Найселективнішим в амідуванні валеролактону виявився каталізатор Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 (табл. 3), який забезпечував також високоселективне дегідрування тетрагідрофурфурілового спирту до δ-валеролактону [11]. На каталізаторі Cu/TiO<sub>2</sub> селективність δ-валеролактаму становила 52 %, що в 1,5 раза нижче, ніж на Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Зменшення мольного відношення води й аміаку до лактону (табл. 3) призводить до зниження селективності δ-валеролактону, причому у випадку аміаку в набагато більшому ступені – до 18 %. За нестачі аміаку головним чином утворюються 5-гідроксипентанамід із селективністю 66 % (табл. 3). Цей амід переважно утворювався також на кислотному змішаному оксиді ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> з нанесеною міддю (табл. 3).

Наявність 5-гідроксипентанаміду в продуктах реакції свідчить про те, що амідування δ-валеролактону відбувається в дві стадії з розкриттям лактонового циклу й утворенням гідроксиаміду, який далі конденсується до δ-валеролактаму:



Конверсія (1) δ-валеролактону, селективність (2) і вихід (3) δ-валеролактаму на каталізаторі Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 за різних температур (L = 0,5 ммоль/(г<sub>кат</sub>·год))

При перетворенні δ-валеролактону, як і у випадку ε-капролактону, спостерігався 2–3-годинний період виходу каталізаторів Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Cu/TiO<sub>2</sub> на робочий режим, коли селективність за δ-валеролактамом поступово зростала до сталої величини.

З підвищенням температури реакції амідування від 250 до 280 °C на Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторі зафіксовано збільшення конверсії δ-валеролактону і виходу δ-валеролактаму з 80 до 92 % та з 64 до 74 % відповідно (рисунок). При цьому селективність за δ-валеролактамом в зазначеному температурному інтервалі практично не змінювалась і залишалась на рівні 80 %.

Таким чином, показано, що в реакції амідування δ-валеролактону аміаком Cu/ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізатор забезпечує конверсію лактону на 80–90 % з селективністю 80 % за δ-валеролактамом при 260–280 °C. Додавання до реакційної суміші водню і водяної пари збільшує вихід δ-валеролактаму і пролонгує час роботи каталізатора.

- Russo S., Casazza E., *Polymer Sci.: A Comprehensive Reference*, 2012, **4**, 331–396.
- Dahlhoff G., Niederer J.P.M., Hoelderich W.F., *Catal. Revs*, 2001, **43** (4), 381–441.
- Klobukowski E.R., Mueller M.L., Angelici R.J., Woo L.K., *ASC Catal.*, 2011, **1**, 703–708.
- Платэ Н.А., Сливинский Е.В., *Основы химии и технологии мономеров*, Москва, Наука, МАИК "Наука/Интерпериодика", 2002.
- Woo L.K., Angelici R.J., *Pat.* 8212027B1 USA, Publ. 03.07.12.
- Nova A., Balcells D., Schley N.D. et al., *Organometallics*, 2010, **29** (23), 6548–6558.
- Adamek E.G., *Pat.* 3745164 USA, Publ. 10.07.73.
- Stavila E., Loos K., *Tetrahedron Lett.*, 2013, **54** (5), 370–372.
- Кухар В.П., *Катализ и нефтехимия*, 2007, **15**, 1–15.
- Buntara T., Noel S., Phua P.H. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 7083–7087.

11. Pinkos R., Bauduin C., Paul A. et al., Process for preparing delta-valerolactone in the gas phase, *Pat. US 8466299 B2*, 2013.
12. Koso S., Furikado I., Shima A. et al., *Chem. Commun.*, 2009, (15), 2035–2037.
13. Брей В.В., Варварин А.М., Прудюс С.В., *Катализ и нефтехимия*, 2013, (22), 10–13.
14. Bozell J.J., Petersen G.R., *Green Chem.*, 2010, **12** (4), 539–554.
15. Kanegafuchi-Boseki K.K., *Pat. 1506874 FR*, Publ. 22.12.67.
16. Fujita Y., Naruchi T., Yoshisato E., *Pat. 3888845 USA*, Publ. 10.06.75.
17. Duxbury F.K., William R.R.J. *Pat. 821982A UK*, 14.10.59.
18. Ono Y., Takeyama Y., Hatada K., Keii T., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 1976, **15** (3), 180–182.
19. Прудюс С.В., *Катализ и нефтехимия*, 2010, (18), 1–5.

Надійшла до редакції 22.09.2014 р.

## Амидирование $\delta$ -валеролактона на медьсодержащих катализаторах

*В.В. Брей, А.М. Варварин, С.В. Прудюс*

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,  
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-01-27; E-mail: brei@ukr.net*

Исследованы реакции амидирования  $\epsilon$ -капролактона и  $\delta$ -валеролактона в потоке аммиака, водорода и водяного пара на медьсодержащих катализаторах при 250–280 °С. Показано, что соотношение реагентов и длительность контакта значительно влияют на выход лактамов. Обнаружено, что  $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$  катализатор обеспечивает 90 % конверсию  $\delta$ -валеролактона с селективностью 80 % по  $\delta$ -валеролактаму.

## Amidation of $\delta$ -valerolactone on copper-containing catalysts

*V.V. Brei, A.M. Varvarin, S.V. Prudius*

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,  
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine; Tel.: (044) 452-01-27; E-mail: brei@ukr.net*

The reactions of amidation of  $\epsilon$ -caprolactone and  $\delta$ -valerolactone are investigated in the stream of ammonia, hydrogen and water steam on Cu-containing catalysts at 250–280 °C. It is shown that the correlation of reagents and time of contact considerably influence on the lactam yield. It is found that  $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$  catalyst provides 90 % conversion of  $\delta$ -valerolactone with 80 % selectivity on  $\delta$ -valerolactam.