



NEYLON-6 MONOMERİNİN ALINMASINDA SON NƏİLİYYƏTLƏR VƏ YAŞIL İSTEHSAL TEXNOLOGİYASI

Könül Şirvan qızı Musazadə¹, Elmir Məqsəd oğlu Babayev^{1,2*}, Arif Cavanşir oğlu Əfəndi¹

¹Akad M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu

²Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Univeristeti

*E-mail: e.babayev@science.az

Neylon polimerləri xalça, mebel, yapışqan və geyim kimi sadə istehlak əşyaları ilə yanaşı tibbi və aerokosmik sənayedə istifadə olunan materiallar da daxil olmaqla qabaqcıl mühəndislikdə geniş tətbiq olunur. Buna görə də, polimerlər və nəticədə onların monomer və intermediatları gündəlik həyatımızda mühüm rol oynayır. Məlumdur ki, hazırda monomerlərin əksəriyyəti tədarükü getdikcə azalan fosil ehtiyatlarından istehsal olunur. Bu icmalda biz neylon sənayesinin keçmişi, hazırda istifadə olunan və potensial olaraq yeni intermediat və monomerləri əldə etmək üçün strategiyaları və katalitik prosesləri araşdırmış və perspektiv istiqamətlərdə mümkün təkliflər irəli sürmüşük. Bərpa olunan bio-əsaslı xammaldan və platforma kimyəvi maddələrindən uyğun istiqamətdə çevrilmə mümkünlüyü nəzərdən keçirilmişdir. Levulin turşusundan kaprolaktamin, dolayısı ilə neylonun alınma marşrutu geniş şərh edilmişdir. Metil 4 pentenoat neylon alınması üçün əsas intermediat kimi dəyərləndirilmişdir.

Açar sözlər. Yaşıl kimya, neylon-6, metil pentenoat, qamma-valerolakton, katalizator, biokütlə, kaprolaktam

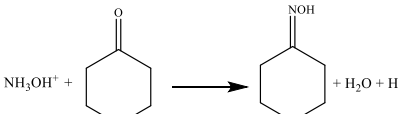
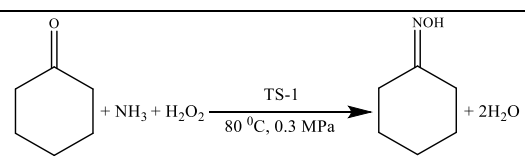
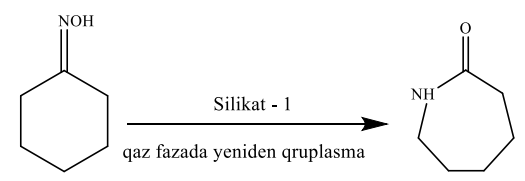
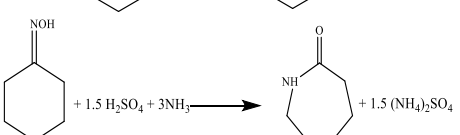
GİRİŞ

Geyimdən tibbi tətbiqə qədər geniş arealda istifadə olunan neylon istehsalı sənayedə intensiv və davamlı şəkildə həyata keçirilən prosesdir. Neylon insan tərəfindən yaradılan poliamid ailəsinə mənsub bir qrup polimer və plastiklərə verilən ümumi addır. Sənayedə daha çox istifadə olunan Neylon-6-nın istehsalı 1938-ci ildə alman kimya və əczaçılıq şirkəti olan IG-Farben-də Paul Şlak tərəfindən kəşf edildikdən sonra daha da artmışdır [1, 2]. Neylon-6 polimerinin əsas "tikinti materialı" ε-kaprolaktam sayılır. Hər il Neylon-6 istehsalı üçün milyon tonlarla kaprolaktam sərf olunur. Adi şəraitdə katalizator iştirakı olmadan bir kiloqram kaprolaktam alınan zaman prosesdən tullantı şəklində dörd kiloqram ammonium sulfat alınır. Bu isə davamlı və dayanıqlı proses sayılmaz. Həmin proses 1980-ci illərdən başlayaraq sənayedə ε-kaprolaktamı ardıcıl olaraq benzolun tsikloheksana hidrogenləşməsi, tsikloheksanın tsikloheksanona oksidləşməsi, daha sonra isə hidroksilaminlə tsikloheksanonun oksidləşməsi və Bekmann qruplaşması ilə baş verir. Kaprolaktamin katalizator iştirakında müasir alınma üsullarından biri də tsikloheksanonun ammoniyak, hidrogen peroksid və ya su və hava qarışığı birgə reaksiyasıdır [3]. Hər iki proses cədvəl 1-də əks olunmuşdur.

Zong və digərləri [4] tərəfindən yaşıl texnologiyaya əsaslanan kaprolaktamin (KPL) təkmilləşdirilmiş yeni istehsal üsulunda titan silikat seolitinin (TS-1) şlamı olan stasionar laylı reaktordan maqnitlə sabitləşdirilmiş tərpənməz laylı reaktora integrasiyası ilə amorf nikel (Ni) katalizatorunun iştirakında tsikloheksanondan ammonoliz və yenidən qruplaşma prosesini həyata keçirilmiş və sonrakı mərhələdə KPL saflaşdırılmışdır. Beləliklə, dünyada ilk dəfə yaşıl texnologiya təklif edilmiş və KPL-in illik yaşıl istehsalı gücü 200000 tona çatdırılmışdır.

1990-cı illərdə DuPont, BASF və DSM şirkətləri birgə əməkdaşlıq edərək kaprolaktam alınması üçün palladium katalizatoru iştirakında butadienin metoksikarbonilləşməsi ilə metil-3-pentenoatın (M3P) sintetik istehsalı istiqamətində strategiya üzərində işləməyə başladılar [5, 6].

Kaproilaktamın mövcud və yaşıllıq istehsal texnologiyaları

Reaksiya prosesi	Mövcud texnologiya	Yaşıl texnologiya
Oksidləşmə reaksiyası	Ammoniakın oksidləşməsi: $4\text{NH}_3 + 7\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ Azot 4 oksidin hidroksilaminə reduksiyası $\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3\text{OH}^+ + 6\text{H}_2\text{O}$ Hidroksilamin oksidləşməsi: 	 
Bekman qruplaşması		
Kaproilaktamın reforminqi	Sünger Ni katalizatoru, maye fazalı reaktor	Amorf Ni katalizatoru, maqnitlə sabitləşdirilmiş tərpənməz tipli reaktoru

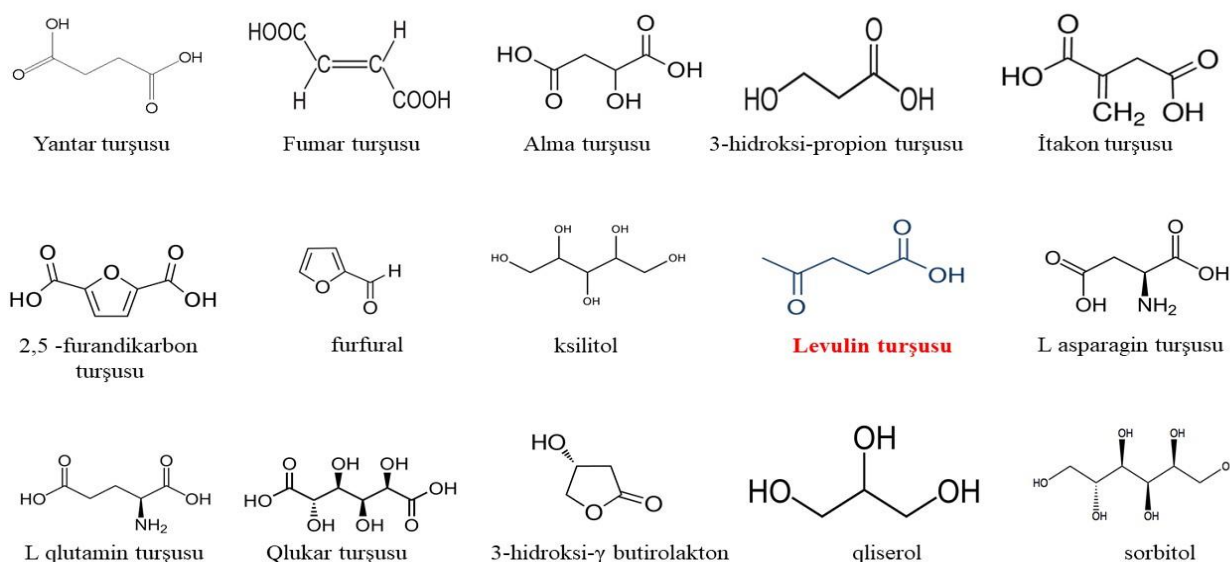
M3P-nin zəncirində cəmi 5 karbon atomu olduğu üçün hidroformilasiya yolu ilə altıncı atom əlavə edilməli idi. Bu, əvvəllər Union Carbide tərəfindən butenlərin 1-pentanala çevrilməsi üçün kəşf edilmiş iri bidentatlı fosfit liqandları olan rodium kompleks katalizatorunun iştirakında izomerləşdirici hidroformilasiya etməklə mümkün oldu [6]. Bu reaksiya üçün oxşar katalizatorlara iddia edən bir neçə patent ortaya çıxdı [7-9]. Metil 5-formil-valerat (M5FV) üçün 82% seçicilik əldə edildi və bu nəticə ən yaxşı göstərici idi. Məlumdur ki, terminal alkenlər daha reaktivdir və bu səbəbdən metil 4-pentenoatın (M4P) selektiv hidroformilasiyası daha asan baş verə bilər və çox yüksək n/izo seçiciliklə hidroformilə edilə bilər. Lakin M3P-nin izomerləşməsi zamanı ən yaxşı halda 4% M4P olan izomerlər qarışığı almaq mümkün olmuşdur [10]. Alınan qarışıqdakı maddələrin qaynama temperaturlarının çox yaxın olması və dövrü olaraq təkrar emala yaranan zərurət qarışığın distillə prosesini çətinləşdirdiyinə görə bu yol əlverişli hesab edilmədi. Buna baxmayaraq, DSM daha az distillə boşqabları istifadə edərək izomerləşmə reaksiyasından M3P və M4P qarışığını daha asan əldə edə bildi və rodium katalizatoru iştirakında M4P-nin yüksək seçiciliklə M5FV-yə hidroformilasiyasına imkan verən bir proses hazırladı [11]. Hansı ki, bu hidroformilləşmə prosesində M3P dəyişilmir və beləliklə, M5FV distillə yolu ilə reaksiyaya girməyən M3P-dən asanlıqla ayrılabilir. Təəssüf ki, bu reaksiyada M2P varlığının təsiri heç vaxt araşdırılmamışdır. Metil 5-formil-valeratın reduksiyaedici aminləşməsi və halqanın qapanması ilə proses davam etdirilmiş və yüksək çıxımla kaprolaktam əldə edilmişdir [12]. Butadienin qiyməti tədricən artdığı üçün köhnə üsullar üstünlük təşkil etdiyindən sözügedən sintez üsulu heç vaxt kommersiyalaşdırılmamışdır. Bunlarla yanaşı, təkcə yanacaq ehtiyatlarının azalması baxımından deyil, həm də neylonların hazırkı istehsal prosesləri kifayət qədər yüksək karbon izi ilə əlaqəli olduğu üçün bərpa olunan mənbələrdən neylon sələflərinin istehsalına böyük maraq var [13-17]. Bununla belə, bərpa olunan enerjiyə əsaslanan bir proseslə karbon izini çox aşağı salmaq mümkündür [18].

Biokütlə bərpa olunan xammal mənbəyi kimi. Fossil mənbələrdən nəqliyyatda və kimya sənayesində külli miqdarda istifadə olunması qlobal istiləşmə, ətraf mühitin çirklənməsi, ciddi siyasi problemlər və hərbi böhranla yanaşı, resurs çatışmazlığı problemlərinə də səbəb olmuşdur [19-21]. Fossil ehtiyatlarının tədarükü məhduddur və gələcəkdə hansı anda kəskin qıtlığın yaranacağı bəlli olmasa da, ümumiyyətlə bunun növbəti 50 il ərzində baş verə biləcəyi düşünülür; buna görə də özümüzü gələcəyə hazırlamalıyıq [22]. Gündəlik həyatımızın asılı olduğu kimyəvi maddələrin davamlı istehsalını qorumaq üçün biz onların bərpa olunan mənbələrdən əldə olunmasını nəzərdən keçirməli olacağıq ki, bunlardan da ən əsas ağac və ya kənd təsərrüfatı tullantılarıdır və həmçinin, meşə və kağız sənayesi tullantıları da xammal kimi nəzərdən keçirilə bilər.

Biokütləni kimyəvi maddələrə çevirməyin bir sıra müxtəlif yolları var, lakin xeyli diqqəti cəlb edən metodlardan biri platforma kimyəvi maddələrinin (PKM) istifadəsi ilə çevrilmədir [23-26].

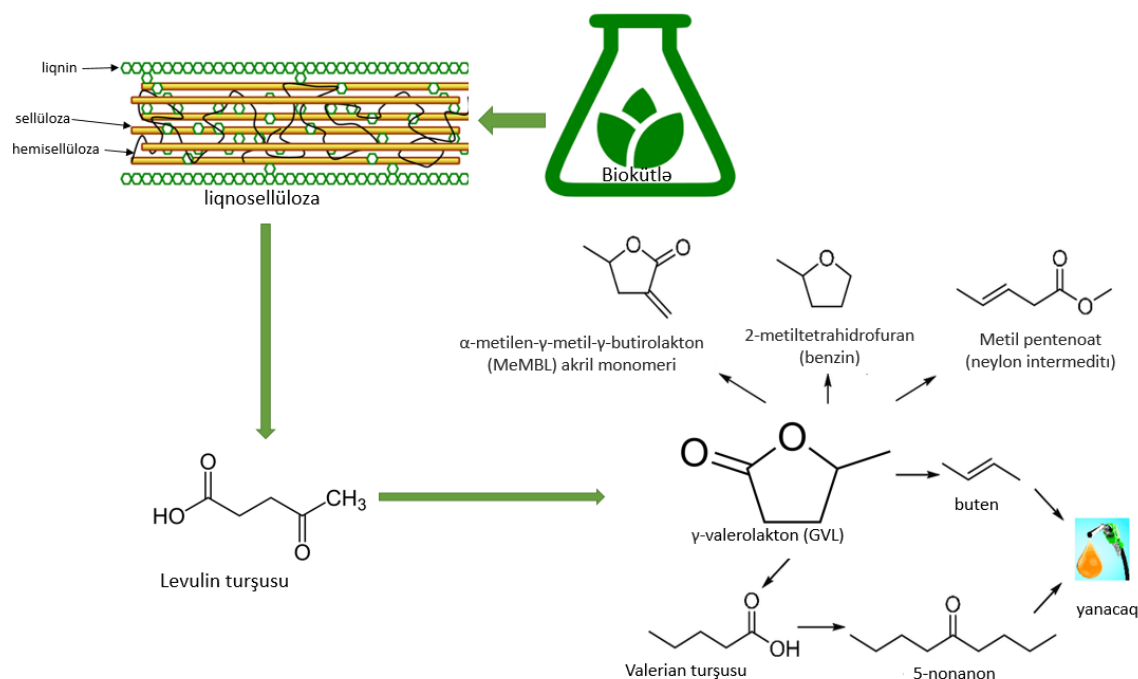
Cədvəl 2

ABŞ-ın Enerji Departamenti üçün hazırlanmış hesabatda yer alan platforma kimyəvi maddələr



PKM-lər bərpa olunan mənbələrdən fermentasiya və termokimyəvi çevrilmə yolu ilə bir mərhələdə və yüksək çıxımla hazırlana bilən olduqca sadə “tikinti bloklarıdır”. Bundan başqa, həmin maddələr sonrakı çevrilmə üçün özlərində kifayət qədər funksionallıq ehtiva edir. Bərpa olunan mənbələrin çevrilməsinə əsaslanan ən yaxşı strategiya ABŞ-ın Enerji Departamenti üçün hazırlanmış hesabatda müəyyən edilmişdir və xammal mənbəyi kimi biokütlə əsasında alınan maddələrdən birinin istifadəsinə əsaslanır [19]. Həmin hesabatda yer almış biokütlədən hazırlana bilən maddələr qrupu cədvəl 2-də əks olunmuşdur. Stadler tərəfindən həmin siyahıya L-lizin, etanol, olein turşusu, sintez qaz və s. kimi PKM-lər də əlavə edilmişdir [22].

Hazırda neft, qaz və daş kömürə alternativ olaraq liqnoselüloza biokütləsindən (LSB) yanacaq və kimyəvi maddələrin istehsal imkanları geniş tədqiq olunur. Son dövrlər geniş istifadə və tədqiq olunan PKM-lərdən sırasında levulin turşusu da yer almaqdadır. Levulin turşusu (LA) davamlı və bərpa oluna bilən karbon mənbəyi sayılan liqnoselüloza biokütləsindən turşu hidrolizi ilə (LSB) alınır [27-29].



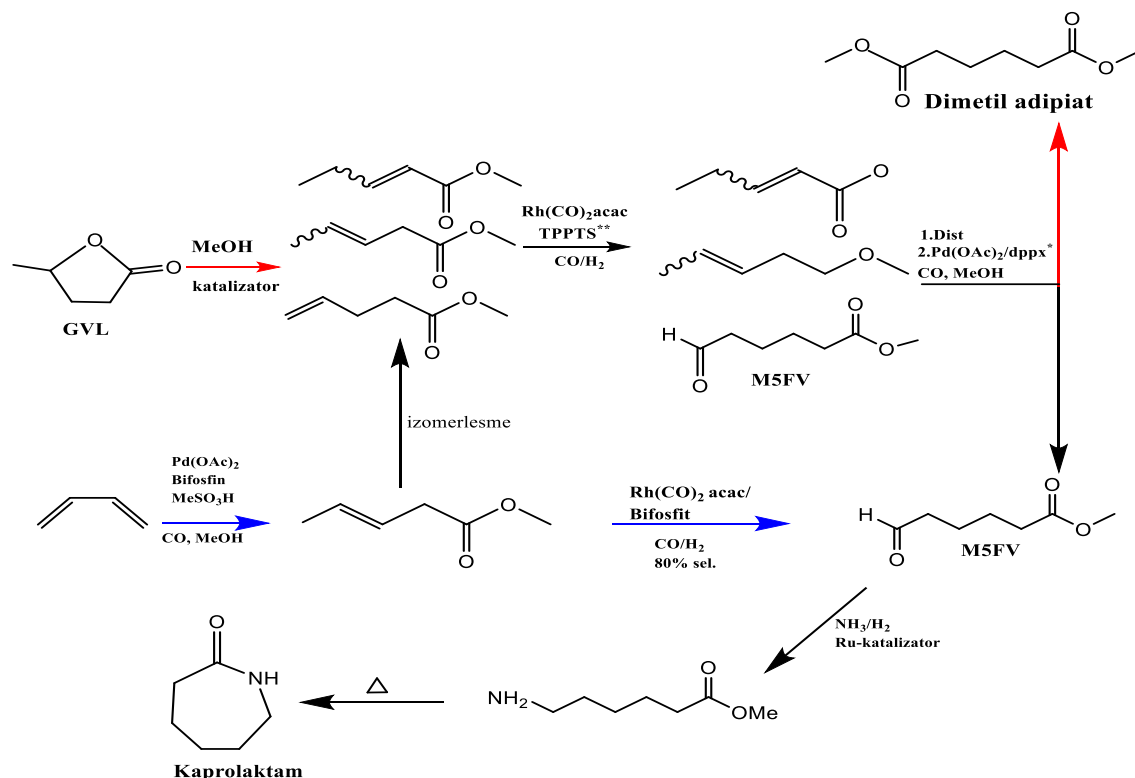
Şəkil 1. Biokütlədən qiymətli PKM alınma sxemi [29]

LSB-dən KPL-ə transformasiya. LSB-dən alınan karbohidratların levulin turşusu (şəkil 1) ilə yanaşı furfural, 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF) və levulinat efirləri kimi müxtəlif xammal molekullarına çevrilməsi mümkündür. Linqosellülozu durulaşdırılmış sulfat turşusu ilə 200°C işləmək-lə C₅ “tikinti bloklarının” bir mərhələdə alınması mümkündür [30, 32]. Linqosellüloz biokütləsinin tərkibindəki C₆-şəkərlər 50%-dən çox çıxımla 1:1 nisbətində levulin turşusu və qarışıq turşusu qarışığına çevrilir. Biofine [31] tərəfindən bu istiqamətdə proses hazırlansa da, bəzi çatışmazlıqlar müşahidə olunurdu. Bununla yanaşı GFBiochemicals tərəfindən təkmilləşdirilmiş bir proses hazırlanmışdır [33-34].

LA 100000 ton və ya daha çox miqyasda istehsal edildikdən sonra onun qiyməti hazırda istehsal olunan toplu kimyəvi maddələrin əksəriyyətindən aşağı olacaq. 95%-dən daha yüksək seçiciliklə LA-nın valerolaktona (GVL) hidrogenləşməsi üçün bir neçə katalitik proseslər vardır. Bir neçə müxtəlif daşıyıcı üzərində hazırlana bilən rutenium əsaslı olan katalizatorlar ən aktiv olanlardır. Bu çevrilmə üçün homogen katalizatorlar daha yüksək seçiciliyə malikdirlər [35].

GVL karbohidratlarla müqayisədə əhəmiyyətli dərəcədə azaldılmış oksigen tərkibinə və pol-yarlığa malik olmaqla yanaşı, həm də hazırki kimya sənayesi üçün xammal kimi tətbiq olunmaq iqtidarındadır. Bu məqsədlə, mühüm Neylon monomerləri olan ikiəsaslı karbon turşuları, xüsusən də adipiatın alınması istiqamətində GVL-nin tətbiqini genişləndirmək hədəflənmişdir [36, 37].

GVL/metanolun (MeOH) qarışığının bütün 5 mümkün metil pentenoat qarışığına çevrilməsini ehtiva edən bəzi proseslər məlumdur. Bu prosesdə lakton halqası doymamış turşuya açılır, həmçinin, ikiqat rabitənin izomerləşməsi və efirləşmə də baş verir. Bu proses üçün bərk turşu katalizatorlarının tətbiqi ilə bağlı bir sıra patentlər mövcuddur [38, 39]. Lakin sözügedən proseslər hər zaman metil 4-pentenoatın (M4P) nisbi miqdarının adətən 40%-dən aşağı olduğu qarışıqların əmələ gəlməsi ilə nəticələnir. Maye [40-41] və qaz fazasında əsas katalizatorların iştirakı ilə istifadə edilən bir neçə üsullar məlumdur [20]. Qaz fazada M4P-in çıxım faizi mayefazalı çevilməyə nisbətən adətən daha yüksək olur. Bununla belə, reaksiyada əmələ gələn suyun olması səbəbindən efirlərin müəyyən qədər hidrolizi baş verir ki, bu da əsas katalizatorun əmələ gələn turşu tərəfindən sürətlə deaktivləşməsinə səbəb olur.



Şəkil 2. Butadien (fossil mənbə) və gamma valerolaktondan (bioəsaslı) kaprolaktamın alınmasının ümumiləşdirilmiş sxemi

Pentenoat efirləri qarışığının izomerləşdirici hidroformilləşmədə istifadəsi daha az cəlbedicidir, çünki qarışıqda böyük miqdarda M2P əmələ gəlir. Alkenin rodium hidrid kompleksinə daxil edilməsi ilə bu birləşmədən əmələ gələn rodium-alkil kompleksi efir qrupunun stabilləşdirici təsiri nəticəsində nisbətən stabilləşir və beləliklə, qeyri-məhsuldar vəziyyəti əmələ gətirir [21]. Bundan əlavə, bu birləşmə hidroformilləşmə zamanı nisbətən böyük miqdarda metil valeratın əmələ gəlməsinə səbəb olur, əlavə hidroformilləşmə prosesini tətbiqini zəruri edir.

YEKUN NƏTİCƏ

Biz neylon istehsalının müxtəlif marşrutlar üzrə alınma istiqamətlərini araşdırdıq. Məlum olmuşdur ki, hal-hazırda neylon istehsalının əsas və yeganə xammalı fossil mənbələrdir. Bio əsaslı neylon alınması perspektiv istiqamət kimi cazibədar görünür. Bu istiqamətdə monomerlərin səmərəli istehsalı üçün yeni fossil mənbə ilə birləşən və ayrılıqda tətbiq oluna bilən yeni marşrut təklif olundu. Müəyyən edilmişdir ki, neylon istehsalında vacib aralıq məhsul olan M4P-ün selektiv alınması prosesinin təkmilləşdirilməyə ehtiyacı vardır. Bioəsaslı qamma-valerolaktondan (GVL) yüksək çıxımla M4P istehsalı üçün yüksək silikat modullu ZSM-5 seolitindən və ya silikageldən daşıyıcı kimi istifadə edilməklə d elementləri əsasında katalizatorlar sintezi və tədqiqi təklif olunur. Hansı ki, ZSM-5 əsaslı katalizatorların turşu və əsasi davamlılıqları, aktivliklərinə görə bir çox kimyəvi reaksiyalarda geniş tətbiqi məlumdur. Beləliklə, bu yanaşma yalnız o zaman iqtisadi səmərəli olar ki, tərkibində ən azı 80% metil 4-pentenoat olan metilpentenoatların qarışığının əmələ gəlməsi prosesində turş katalizatorun istifadəsi əsasında, qalan pentenoatlardan istifadə oluna bilsin. Beləliklə, təqdim edilən araşdırmaya əsasən GVL-nin gələcək emalı biokütlə və neft əsaslı proseslər arasında potensial körpü rolunu artırma bilər və Neylon istehsalının alternativ davamlı yolunu təmin edə bilər.



REFERENCES

1. Matthies, P. History and development of nylon 6. *High Performance Polymers: Their Origin and Development* / F.S. Wolfgang // Springer, Dordrecht, –1986, –p. 39-53.
2. Kudva, R.A. Properties of compatibilized nylon 6/ABS blends: Part II. Effects of compatibilizer type and processing history / H.Keskkula, D.R.Paul // *Polymer*, – 2000, 41(1), –p.239-258.
3. Ichihashi, H. The development of new heterogeneous catalytic processes for the production of ϵ -caprolactam / H. Sato // *Applied Catalysis A: General*, –2001, 221, (1–2), –p. 359-366.
4. Zong B. Green Production Technology of the Monomer of Nylon-6: Caprolactam / B. Sun, Sh. Cheng, X. Mu [et al] // *Engineering*, –2017 p.379–384.
5. Drent, E. Process for the carbonylation of a conjugated diene. / W.W. Jager, O.E. Sielcken, I. Toth // U.S. Patent No. 6,835,850. 28 Dec. 2004.
6. Beller, M. Palladium-Catalyzed Methoxycarbonylation of 1,3-Butadiene: / A. Krotz, W.Baumann // *Catalysis and Mechanistic Studies*. –2002, 344 (5), –p.517-524
7. Lorz, P.M. Rhodium hydroformylation catalysts containing bisphosphite ligands / M. Peter, W. Bertleff, M. Roeper [et al] // U.S. Patent N. 5,202,297, –1993.
8. Hansen, CB, Process for the preparation of 5-formylvaleric acid and 5-formylvalerate ester /B. Carolina, J.G. De Vries // U.S. Patent 5,719,312.17. –1998.
9. Gelling, OJ. Process for the preparation of an aldehyde / J.Onko, P.C. Borman // U.S. Patent No. 6,153,800. 28 Nov. 2000.
10. Schneider, H.W. Isolation of methyl 4-pentenoate from mixtures containing this and methyl 3-pentenoate / R. Kummer, D.Zimmerling // U.S. Patent No. 4,561,942. 31 Dec. 1985.
11. Teunissen, A.J.J.M. Process for the preparation of a linear aldehyde organic compound / J. G. de Vries, O. J. Gelling, C. Lensink // U.S. Patent No. 5,811,589. 22 Sep. 1998.
12. Guit, R.P.M. Process for the preparation of ϵ -caprolactam / W. Buijs // U.S. Patent No. 6,353,100. 5 Mar. 2002.
13. Draths, K.M. Environmentally compatible synthesis of adipic acid from D-glucose / W.F. John // *Journal of the American Chemical Society*, –1994, 116(1), –p. 399-400.
14. Boussie, T.R. Production of adipic acid and derivatives from carbohydrate-containing materials / E. L. Dias; Z.M. Fresco, V.J. Murphy // U.S. Patent No. 8,501,989. 6 Aug. 2013.
15. Buntara, T. Caprolactam from renewable resources: catalytic conversion of 5-hydroxymethyl-furfural into caprolactone / S. Noel, P. H. Phua, I. Melián-Cabrera [et al] // *Angewandte Chemie*, – 2011, 123(31), –p. 7221-7225.
16. Wu, D.D. Synthesis of dimethyl adipate from cyclopentanone and dimethyl carbonate over solid base catalysts / Z. Chen, Z. B. Jia, L. Shuai // *Science China Chemistry*, –2012, 55(3), 380-385.
17. Sokolovskii, V. Processes for the preparation of 2, 5-furandicarboxylic acid and intermediates and derivatives thereof / V.J. Murphy, T.R. Boussie, G.M U.S. Diamond, [et al] // Patent No. 10,208,006. 19 Feb. 2019.
18. Van der Velden, N.M. LCA benchmarking study on textiles made of cotton, polyester, nylon, acryl, or elastane / M.K. Patel, J.G. Vogtländer // *The International Journal of Life Cycle Assessment*, –2014, 19(2), –p.331-356.
19. Werpy, T. Top value added chemicals from biomass: volume I--results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas /Gene Petersen// No. DOE/GO-102004-1992. National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US), –2004, 1, –p. 12.
20. Huber, George W. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering / Sara Iborra, Avelino Corma // *Chemical reviews*, –2006, 106(9), –p.4044-4098.
21. Corma, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals / Sara Iborra, Alexandra Velty // *Chemical reviews*, –2007, 107(6), –p.2411-2502.



22. Stadler, B.M Catalytic approaches to monomers for polymers based on renewables / Wulf Ch, Werner T, Tin S, de Vries J.G // ACS Catal. –2019, 9, –p. 8012–8067.
23. Sheldon, R.A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. Green Chemistry, –2014, 16(3), –p. 950-963.
24. Gallezot, P. Conversion of biomass to selected chemical products. Chemical Society Reviews, –2012, 41(4), –p. 538-1558.
25. Bozell, J.J. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited / Gene R. Petersen / Green chemistry, –2010, 12(4), –p. 539-554.
26. Ruppert, A.M. Hydrogenolysis goes bio: from carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals / Kamil Weinberg, Regina Palkovits // Angewandte Chemie International Edition, –2012, 51(11), –p. 2564-2601.
27. Marckwordt A, Nylon intermediates from bio-based levulinic acid/ F.Ouahabi, H.Amani, Narayana V. Kalevaru, [et al] // Angewandte Chemie, –2019, –p.3524-3528.
28. Bahú, J.O. Levulinic Acid as a Chemical Platform to Polymers / N.G. Khouri, V.O.C. Concha, A.J. Bonon [et al] // Materials International, –2021, 3(4), –p.7-28.
29. Babayev, E. Katalitik üsulla biokütlə əsaslı neylon alınması / A. Əfəndi, İ. Məlikova, M. Xıdırova və b. / Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 98-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistrant və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın Aktual Problemləri» XIV Beynəlxalq Elmi Konfransının materialları, BDU, 25-26 may, 2021 s.222-223.
30. Pileidis, F.D. Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass / Titirici M-M. // ChemSusChem, –2016, 9 (6), –p. 562-582.
31. Kamm, B. Biorefineries-industrial processes and products / P.R. Gruber, M. Kamm // Weinheim: Wiley-VCH, Vol. 2. –2006.
32. Galletti, A. M. R. Levulinic acid production from waste biomass / C.Antonetti, V. De Luise, D. Licursi [et al] // BioResources, –2012, 7(2), –p.1824-1835.
33. www.gfbiochemicals.com
34. Omoruyi, U. Homogeneous catalyzed reactions of levulinic acid: to γ -valerolactone and beyond / S. Page, J.Hallett, P.W. Miller// ChemSusChem (2016), 9(16), –p.2037-2047.
35. Wright, W. R. Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to γ -valerolactone / R. Palkovits // ChemSusChem, –2012, 5(9), –p.1657-1667.
36. Raoufmoghaddam, S. Catalytic conversion of γ -valerolactone to ϵ -caprolactam: towards nylon from renewable feedstock / M.T.M. Rood, F.K.W. Buijze, E. Drent // ChemSusChem, –2014, 7(7), –p. 1984-1990.
37. Zeng, F.X. Ionic-Liquid-Catalyzed Efficient Transformation of γ -Valerolactone to Methyl 3-Pentenoate under Mild Conditions / H.F. Liu, L.Deng, B. Liao [et al] // ChemSusChem, –2013, 6(4), –p. 600-603.
38. Fischer, R. Preparation of 4-pentenoates / Uwe Vagi // U.S. Patent No. 4,740,613. 26 Apr. 1988.
39. Castelijns, A.M.C.F. Process to produce valerolactone from levulinic acid / M.C.C. Janssen, H.W.L.M.Vaessen // U.S. Patent No. 8,598,303. 3 Dec. 2013.
40. Lange, J.P. Towards ‘bio-based’Nylon: conversion of γ -valerolactone to methyl pentenoate under catalytic distillation conditions / J.Z. Vestering, R.J. Haan // Chemical communications, –2007, 33, –p. 3488-3490.
41. Walczuk E. B. Dormant states of rhodium hydroformylation catalysts: Carboalkoxyrhodium complex formed from enones in the alkene feed. / Kamer P. C., van Leeuwen P. W. // Angewandte Chemie –2003, 115(38), p. 4813-4817.



RECENT ADVANCES AND GREEN PRODUCTION TECHNOLOGY OF THE MONOMER OF NYLON-6 (REVIEW)

K.Sh. Musazade, E.M. Babayev, A.J. Efendi

Nylon polymers are widely used in both advanced engineering, including materials used in the medical and aerospace industries, and in simple consumer products such as carpets, furniture, adhesives and clothing. Polymers and therefore their monomers and intermediates therefore play an important role in our everyday lives. It is known that most monomers are currently produced from fossil resources. In this review, we have examined the history of the nylon industry, examined strategies and catalytic processes for producing potentially new and currently used intermediates and monomers, and suggested possible future developments. The probability of conversion in the appropriate pathway from renewable bio-raw materials and platform chemicals was considered. The pathway for the production of nylon from levulinic acid is comprehensively described. Methyl-4-pentenoate has been evaluated as a key intermediate for nylon production.

Keywords: *Green chemistry, nylon-6, methyl pentenoate, gamma-valerolactone, catalyst, biomass, caprolactam*

ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МОНОМЕРА НЕЙЛОНА-6 (ОБЗОР)

К.Ш. Мусазадэ, Э.М. Бабаев, А.Дж. Эфенди

Нейлоновые полимеры широко используются как в передовой технике, включая материалы, используемые в медицинской и аэрокосмической промышленности, так и в простых потребительских товарах, таких как ковры, мебель, клеи и одежда. Поэтому полимеры и, следовательно, их мономеров и промежуточные соединения играют важную роль в нашей повседневной жизни. Известно, что большая часть мономеров в настоящее время производится из сокращающегося запаса ископаемых ресурсов. В этом обзоре мы изучили историю нейлоновой промышленности, исследовали стратегии и каталитические процессы получения потенциально новых и используемых в настоящее время промежуточных продуктов, и мономеров, а также предложили возможные будущие направления. Рассмотрена вероятностная возможность конверсии в соответствующем направлении из возобновляемого биосырья и химикатов платформы. Широко описан путь производства капролактама и, следовательно, нейлона из левоулиновой кислоты. Метил-4-пентеноат был оценен как ключевой промежуточный продукт для производства нейлона.

Ключевые слова. *Зеленая химия, нейлон-6, метилпентеноат, гамма-валеролактон, катализатор, биомасса, капролактамы*