

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

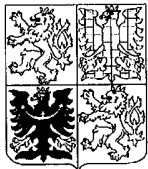
2001 -256

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 D 201/08

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.07.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **22.07.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/9809529**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.06.2001**

(Věstník č. 6/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/FR99/01730**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/05203**

(71) Přihlašovatel:

RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES,
Courbevoie Cedex, FR;

(72) Původce:

Brunelle Jean-Pierre, Croissy-sur-Seine, FR;
Seigneurin Aline, Le Chesnay, FR;
Sever Lionel, Lyon, FR;

(74) Zástupce:

Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob cyklizační hydrolýzy aminonitrilové
sloučeniny na laktam**

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu cyklizační hydrolýzy aminonitrilové sloučeniny na laktam v přítomnosti katalyzátoru. Zejména se týká způsobu cyklizační hydrolýzy aminonitrilové sloučeniny v přítomnosti makroporézního zrněného katalyzátoru získaného depozicí/impregnací oxidované sloučeniny na makroporézní nosič, jakým je alumina. Řešení je vhodné zejména pro přípravu ε-kaprolaktamu cyklizační hydrolýzou aminokapronitrilu.

27.02.01

1

2001-256

178772/HK

Způsob cyklizační hydrolýzy aminonitrilové sloučeniny na laktam

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu provedení cyklizační hydrolýzy aminonitrilové sloučeniny na laktam v přítomnosti katalyzátoru.

Vynález se zejména týká způsobu cyklizační hydrolýzy aminonitrilové sloučeniny v přítomnosti makroporézního zrněného katalyzátoru získaného depozicí/impregnací nebo adsorpcí oxidované sloučeniny na makroporézní nosič.

Dosavadní stav techniky

Laktamy, jako například ϵ -kaprolaktam, představují základní sloučeniny pro výrobu polyamidů a zejména polyamidu PA 6.

Jedním ze známých způsobů syntézy uvedených laktamů je cyklizační hydrolýza odpovídajícího aminonitrilu, a zejména odpovídajícího alifatického aminonitrilu, v přítomnosti vody a katalyzátoru.

Takto se v patentovém dokumentu 2,357,484 popisuje způsob přípravy laktamu v plynné fázi za použití aktivované aluminy, siliky ve formě gelu nebo kyseliny borofosforečné jako katalyzátoru.

V patentovém dokumentu 4,628,085 se rovněž popisuje

způsob přípravy laktamů cyklizační hydrolýzou v plynné fázi v přítomnosti katalyzátoru na bázi siliky se specifickým povrchem vyšším než $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Tato reakce se provádí v přítomnosti vodíku a amoniaku.

V mezinárodní patentové přihlášce WO 98/0669 se navrhuje katalyzátory na bázi hydratovaných nebo nehydratovaných oxidů kovů, přičemž kovy jsou zvoleny z množiny zahrnující cín, zirkonium, hafnium, bismut, vanad, niob a tantal nebo jejich směsi. Tyto katalyzátory jsou sypké a nemají žádnou makroporéznost. Jejich doba cyklu je velmi krátká a takto neslučitelná s průmyslovým využitím v rámci způsobu výroby laktamu.

Kromě toho přihlašovatel navrhl v mezinárodní patentové přihlášce WO 96/22974 způsob cyklizační hydrolýzy v plynné fázi aminonitrilu za použití aluminy ve funkci katalyzátoru, která má oblasti se stanoveným specifickým povrchem a objemem pórů.

Připravené laktamy se obecně používají pro výrobu polymeru, jakým je například ϵ -kaprolaktam pro výrobu polyamidu PA 6. Použití těchto polymerů je četné a různé.

Nicméně jednou z nejdůležitějších aplikací uvedených polymerů je výroba příze, filamentů nebo vláken, určených zejména pro textilní průmysl.

Tyto četné aplikace a zejména posledně uvedená aplikace vyžadují použití polyamidu, který má velmi specifické fyzikálně-chemické vlastnosti. K dosažení takových vlastností je nezbytné syntetizovat tyto polymery z monomerů nebo laktamů, které rovněž splňují velmi přísné požadavky kladené na čistotu.

Kaprolaktam takto musí obecně splňovat následující

charakteristiky:

- manganistanový index (podle standardu ISO 8660):
menší než 5,
- obsah volných bází: nižší než 0,1 miliekvivalentu
(mekv.)/kg kaprolaktamu;
- obsah těkavých bází (podle standardu ISO 8661):
nižší než 0,5 mekv./kg kaprolaktamu;
- UV-absorbance při 290 nm (podle standardu ISO
7059): nižší než 0,05.

K dosažení těchto charakteristik je nezbytné provádět složité čistící zpracování připraveného kaprolaktamu. Takové čistící zpracování má mnoho ekonomických nevýhod, mezi které patří zejména vysoká spotřeba energie a velké materiálové náklady.

Jedním z důvodů proč je třeba čistit surový laktam vyrobený dosud známými způsoby je existence vedlejších reakcí, které probíhají zejména v průběhu stupně cyklizační hydrolýzy aminonitrilu.

Aby se zabránilo průběhu těchto vedlejších reakcí, je nezbytné, aby použitý katalyzátor podporoval hlavní reakci tvorby laktamu. Tato vlastnost katalyzátoru může být prokázána selektivitou procesu vedoucí k tvorbě surového laktamu. Kvalita surového laktamu může být také určena titrací surového laktamu 0,2N vodným roztokem manganistanu draselného (manganistanový index).

Kromě toho je k dosažení vysoké a kontinuální čistoty surového laktamu nezbytné, aby úroveň selektivity katalyzátoru byla zachována v průběhu celé doby katalyzátorového cyklu.

Aluminy, které byly přihlašovatel navrženy v uvedené mezinárodní přihlášce WO 96/22974 představují počátek řešení tohoto problému navržením vysoce účinného a selektivního katalyzátoru, který má dlouhou dobu cyklu.

Nicméně ukazuje se nezbytným ještě dále zvyšovat úroveň účinnosti katalyzátorů pro cyklizační hydrolýzu laktamů s cílem zlepšit výchozí selektivitu katalyzátoru a čistotu připraveného surového laktamu při současném zachování vysoké úrovně selektivity katalyzátoru v průběhu celé doby katalyzátorového cyklu.

Jedním z cílů vynálezu je takto navrhnout řešení zlepšení katalýzy při cyklizační hydrolýze aminonitrilů a zejména zlepšení selektivity této katalýzy s cílem získat surový laktam s vysokým stupněm čistoty. Takto by mohl být připravený surový laktam použit pro výrobu polymeru s požadovanými fyzikálně-chemickými vlastnostmi po provedení čistícího postupu, který je jednodušší a hospodárnější než dosud prováděné čistící postupy.

Výraz "surový laktam" se zde vztahuje k produktu cyklizační hydrolýzní reakce po odstranění amoniaku a jakýchkoliv rozpouštědel, jakým je například voda.

Výraz "přečistěný laktam" označuje laktam získaný čistěním surového laktamu.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je takto způsob cyklizační hydrolýzy aminonitrilové sloučeniny na laktam reakcí aminonitrilu obecného vzorce I



ve kterém

R znamená substituovanou nebo nesubstituovanou, alifatickou, cykloalifatickou nebo arylalifatickou skupinu obsahující 3 až 12 uhlíkových atomů, -

s vodou v přítomnosti pevného katalyzátoru, jehož podstata spočívá v tom, že katalyzátorem je zrněný katalyzátor získaný depozicí nebo/a adsorpcí alespoň jedné oxidované sloučeniny alespoň jednoho prvku zvoleného z množiny, zahrnující prvky patřící do skupin 1 až 16 univerzální klasifikace prvků (nová klasifikace), přičemž tento výčet rovněž zahrnuje kovy vzácných zemin, na zrněný nosič tvořený jednoduchým nebo směsným anorganickým oxidem alespoň jednoho prvku zvoleného z množiny, zahrnující křemík, hliník, titan, zirkonium, vanad, niobium, tantal, wolfram, molybden, železo a kovy vzácných zemin, nebo společným smísením alespoň jedné z uvedených oxidovaných sloučenin nebo prekurzoru uvedených oxidovaných sloučenin s anorganickým oxidem nebo anorganickými oxidy tvořícími nosič před jejich tvarováním.

Podle vynálezu obsahuje zrněný katalyzátor alespoň jednu makroporéznost charakterizovanou objemem pórů, odpovídajícím porům, jejichž průměr je větší než 50 nm, větším nebo rovným 5 ml/100 g.

Tato makroporéznost se výhodně vytvoří v průběhu tvarování částic níže popsányými postupy anebo například přidáním porogenního činidla.

Uvedený katalyzátor může být použit v různých formách, jakými jsou například kuličky, prach získaný mletím, nebo výtlačky (extrudáty) ve formě dutých nebo plných granulí, voštin nebo pelet, přičemž tyto tvary mohou být případně vytvořeny za použití pojiva.

Především se jedná o kulovitá tělíska anorganických oxidů odvozená z tvarování kapek v oleji, označované také jako kapková koagulace (drop coagulation). Tělíska tohoto typu mohou být připravena například postupem, který je obdobný s postupem popsaným pro tvorbu aluminových tělísek v patentových dokumentech EP-A-0,015,801 a EP-A-0,097,539. Regulace poréznosti může být zejména dosaženo za použití postupu popsaného v patentovém dokumentu EP-A-0,097,539 kapkovou koagulací vodné suspenze nebo disperze anorganického oxidu.

Uvedená tělíska mohou být rovněž vytvořena agregačním procesem v rotačním bubnu nebo granulátoru.

Tato tělíska mohou být rovněž tvořena extrudáty anorganických oxidů. Tyto extrudáty (výtlačky) mohou být získány míšením a následným vytlačováním materiálu na bázi anorganického oxidu. Regulace poréznosti těchto extrudátů může být dosaženo volbou použitého oxidu a podmínek přípravy tohoto oxidu nebo podmínek míšení tohoto oxidu před vytlačováním. Anorganický oxid může být takto smíšen v průběhu míšení porogenními činidly. Extrudáty mohou být například připraveny postupem popsaným v patentovém dokumentu US 3,856,708.

Obdobně mohou být tělíska s regulovanou porézností získána přidáním porogenního činidla a agregací v rotační míse nebo granulátoru nebo procesem typu olejové kapky (procès "oil drop").

Tyto tvarovací postupy mohou být prováděny za použití směsi anorganického oxidu a oxidované sloučeniny podle vynálezu nebo prekurzoru této oxidované sloučeniny, přičemž prekurzor oxidované sloučeniny se převede na oxidovanou sloučeninu tepelným zpracováním katalyzátoru, například a výhodně po tvarování.

Podle dalšího znaku vynálezu mají katalyzátorové částice specifický povrch větší než $10 \text{ m}^2/\text{g}$ a objem pórů větší nebo rovný $10 \text{ ml}/100 \text{ g}$, přičemž objem pórů odpovídající pórům, jejichž průměr je větší než 50 nm , je větší nebo rovný $10 \text{ ml}/100 \text{ g}$.

Podle dalšího znaku vynálezu mají částice katalyzátoru specifický povrch větší než $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

Výhodně mají tyto částice katalyzátoru celkový objem pórů větší nebo rovný $15 \text{ ml}/100 \text{ g}$ při objemu pórů odpovídajícímu pórům, jejichž průměr je větší než 20 nm , větším nebo rovném $15 \text{ ml}/100 \text{ g}$, výhodně větším nebo rovném $20 \text{ ml}/100 \text{ g}$.

Podle dalšího znaku vynálezu má katalyzátor celkový objem pórů větší nebo rovný $20 \text{ ml}/100 \text{ g}$ při objemu pórů odpovídajícímu pórům, jejich průměr je větší 7 nm , větším nebo rovném $20 \text{ ml}/100 \text{ g}$.

Při pracovním postupu zahrnujícím porézní nosič nesoucí oxidované sloučeniny prvků jsou tyto prvky výhodně zvoleny z množiny zahrnující křemík, titan, zirkonium, vanad, niob, tantal, wolfram, molybden, fosfor, bor, železo, kovy alkalických zemin a kovy vzácných zemin. Oxidovanou sloučeninou je výhodně jednoduchý nebo směsný oxid jednoho nebo více výše uvedených prvků nebo směs těchto oxidů.

V tomto provedení je porézním nosičem výhodně porézní alumina. Výhodně má tato alumina specifický povrch, objem pórů a distribuci pórů, které byly definovány výše.

Toto provedení je obzvláště výhodné vzhledem k tomu, že specifická poréznost tohoto katalyzátoru má za následek dlouhou dobu cyklu katalyzátoru při katalýze cyklizační hydrolyzní reakce aminonitrilů, jak je to popsáno v

mezinárodní patentové přihlášce WO 96/22974. Přítomnost výše uvedených oxidovaných sloučenin na povrchu pórů umožňuje dosáhnout lepší katalytickou účinnosti ve srovnání s katalytickou účinností dosaženou za použití katalyzátoru připraveného ze stejných oxidovaných sloučenin, které jsou však v katalyzátoru přítomné v nenesené sypké formě. Když má anorganický oxid tvořící nosič katalytický účinek na cyklizační hydrolyzační reakci, potom přítomnost uvedených oxidovaných sloučenin modifikuje katalytickou účinnost katalyzátoru zejména zlepšením selektivity vůči hlavní požadované reakci a tudíž omezením vedlejších reakcí na nejmenší možnou míru.

Podle dalšího znaku vynálezu mohou být účinnost katalyzátoru a zejména jeho selektivita zlepšeny společnou přítomností oxidované sloučeniny a aniontů zvolených ze skupiny zahrnující fluor, anionty obecného vzorce $MxOy$, ve kterém M znamená prvek zvolený z množiny zahrnující křemík, arsen, antimon, dusík, síru, uhlík a fosfor, x znamená celé číslo 1 až 4 a y znamená celé číslo 1 až 8, a heteropolyanionty (HPA) obecného vzorce $X^{(n+)}T_{12}O_{40}^{(6-n)-}$, ve kterém T znamená wolfram nebo molybden a X znamená křemík, germínium, fosfor, arsen nebo vanad.

Jakožto příklad aniontů, které jsou zejména vhodné v rámci vynálezu, lze uvést fosforečnanové anionty, síranové anionty, křemičitanové anionty a dodekamolybdenanové a dodekawolframnanové heteropolyanionty.

Následkem toho má získaný surový laktam lepší kvalitu. Produkce čistěného laktamu splňujícího výše uvedené charakteristiky je snadněji realizovatelná.

Hmotnostní koncentrace oxygenované sloučeniny přítomné v katalyzátoru se výhodně pohybuje mezi 1000 ppm a 30 %, vyjádřeno jako hmotnost prvku v oxidované sloučenině, vztažená na celkovou hmotnost katalyzátoru. Tato

koncentrace se výhodně pohybuje mezi 0,5 a 15 % hmotnosti.

Koncentrace aniontů přítomných v katalyzátoru se výhodně pohybuje mezi 0,5 a 15 % hmotnosti.

V případě, že porézní nosiče odpovídají v rámci vynálezu aluminám, potom se tyto aluminy obecně získají dehydratací gibbsitu, bayeritu nebo nordstranditu anebo jejich různých směsí. Jednotlivé postupy pro přípravu alumin jsou popsány v Kirk-Othmer Encyclopaedia, sv.2, strany 291 až 297.

Aluminy použité v rámci vynálezu mohou být připraveny uvedením do styku hydratované aluminy v jemně mleté formě s horkým proudem plynu majícím teplotu 400 až 1000 °C, udržováním styku hydrátu s horkým plynem po dobu od zlomku sekundy až do 10 sekund a nakonec oddělením částečně dehydratované aluminy od horkého plynu. V tomto ohledu lze zejména odkázat na postup popsáný v patentovém dokumentu US 2,915,365.

Rovněž je možné přechovávat výše uvedeným způsobem získané aluminové agregáty v autoklávu ve vodném prostředí, případně v přítomnosti kyseliny, při teplotě vyšší než 100 °C a výhodně při teplotě mezi 150 a 250 °C, výhodně po dobu mezi 1 a 20 hodinami a následně tyto aglomeráty vysušit a kalcinovat.

Kalcinační teplota se nastaví tak, aby se dosáhlo specifického povrchu a objemu pórů, které by byly ve výše uvedených rozmezích.

Katalyzátory podle vynálezu mají výhodně specifický povrch větší než 50 m²/g.

Kromě toho mají tyto katalyzátory výhodně póry, jejichž průměr je větší než 0,1 mikrometru, přičemž objem pórů

poskytnutý těmito póry je větší nebo rovný 5 ml/100 g, výhodně větší nebo rovný 10 ml/100 g.

V rámci výhodné formy provedení vynálezu obsahují tyto katalyzátory rovněž póry, jejichž průměr je větší nebo rovný 0,5 mikrometru, přičemž odpovídající objem pórů je větší nebo rovný 5 ml/100 g, výhodně větší nebo rovný 10 ml/100 g.

Tento objem pórů tvořený póry, jejichž průměr je větší než 50 nm, výhodně větší než 0,1 mikrometru a výhodněji větší než 0,5 mikrometru umožňuje získat katalyzátory s dlouhou dobou cyklu ve funkci katalyzátorů pro katalýzu cyklizační hydrolyzní reakce aminonitrilů na laktamy. Takové katalyzátory mohou být takto použity pro výrobu laktamů v průmyslovém měřítku.

Podle vynálezu se uvedené katalyzátory obsahující oxidované sloučeniny nesené porézním nosičem získají obecně impregnací nosiče, zejména aluminy, roztokem soli nebo sloučeniny výše uvedených prvků a následným vysušením a kalcinací impregnovaného nosiče při teplotě vyšší nebo rovné 400 °C s cílem případně a výhodně převést uvedenou sloučeninu nebo sůl na oxidovanou sloučeninu, výhodně na oxid.

Obdobně může být přidavek uvedených aniontů proveden uvedením porézního nosiče před impregnací oxidovanou sloučeninou nebo v průběhu impregnace s oxidovanou sloučeninou do styku s roztokem solí, které jsou tvořeny uvedenými anionty a které jsou výhodně rozložitelné teplem, přičemž těmito solemi jsou například amonné soli. Uvedený přidavek aniontů může být rovněž proveden uvedením do styku porézního katalyzátoru obsahujícího oxidovanou sloučeninu do styku s roztokem obsahujícím aniont, který má být přidán.

V rámci těchto provedení jsou oxidy a anionty obecně přítomné na povrchu pórů nosiče.

Při jiném již uvedeném provedení mohou být uvedené sloučeniny prvků přidány k materiálu tvořícím nosič ještě před jeho tvarováním nebo v průběhu tohoto tvarovacího procesu.

Kalcinace impregnovaných nosičů se výhodně provádí pod oxidační atmosférou, jakou je například vzduch.

Takto může být cyklizační hydrolyzní reakce provedena při minimálním průběhu vedlejších reakcí, což bude prokázáno dále, a to v důsledku výrazného zlepšení selektivity procesu směrem k produkci laktamu, přičemž se taktolepší i čistota získaného surového produktu.

Uvedená cyklizační hydrolyzní reakce vyžaduje přítomnost vody. Obvykle se používá molární poměr vody k aminonitrilu mezi 0,5 a 50 a výhodně mezi 1 a 20. Horní hranice tohoto poměru není pro vynález kritická, avšak vyšší molární poměry vody k aminonitrilu nejsou zajímavé z ekonomických důvodů.

Aminonitril a voda mohou být použity ve formě jejich směsi v plynné formě.

V rámci jiného provedení se vodná a aminonitrilová reakční složka použijí v kapalně formě pod tlakem, případně v přítomnosti rozpouštědla.

V rámci výhodné formy provedení vynálezu se uvedené reakční složky udržují v plynné formě v reaktoru, do kterého bylo předloženo předem stanovené množství katalyzátoru.

Volný objem reaktoru může být vyplněn inertním pevným produktem, jakým je například, křemen, s cílem podpořit odpaření a dispergování uvedených reakčních složek.

Bez problémů je možné použít jako nosné prostředí libovolný inertní plyn, jako například dusík, helium nebo argon.

Teplota, při které se provádí způsob podle vynálezu, musí být dostatečná k tomu, aby reakční složky byly v plynné formě. Tato teplota se obecně pohybuje mezi 200 a 450 °C, výhodně mezi 250 a 400 °C.

Doba styku mezi aminonitrilem a katalyzátorem není kritická. Tato doba styku se výhodně pohybuje mezi 0,5 a 200 sekundami, výhodněji mezi 1 a 100 sekundami.

Rovněž tlak není kritickým parametrem uvedeného způsobu. Takto může být tento způsob prováděn za tlaku 10^{-4} až 20 MPa. Výhodně se tento způsob bude provádět při tlaku 0,01 až 2 MPa. V případě provádění hydrolýzy v plynné formě se bude tlak, při kterém se tato hydrolýza provádí, pohybovat mezi 10^{-4} a 0,3 MPa.

Za uvedených reakčních podmínek není vyloučeno použít inertní rozpouštědlo, jakým je například alkan, cykloalkan, aromatický uhlovodík nebo halogenovaná forma některého z výše uvedených uhlovodíků, a mít takto v reakčním proudu kapalnou fázi.

Aminonitrily, které mohou být cyklizovány způsobem podle vynálezu, jsou výhodně alifatické ϵ -aminonitrily, jakými jsou například ϵ -aminovaleronitril, ϵ -aminokapronitril, ϵ -aminooktanitril, ϵ -aminononanitril, ϵ -aminodekanitril, ϵ -aminodekanonitril, ϵ -aminododekanonitril nebo methylaminovaleronitril.

Výhodnou a nejdůležitější sloučeninou je aminokapronitril, který poskytuje ϵ -kaprolaktam. Posledně uvedená sloučenina je monomermem polyamidu 6, používaného pro výrobu různých výrobků, jakými jsou například formované komponenty, příze, vlákna filamenty, kabely nebo fólie.

ϵ -Kaprolaktam produkovaný uvedenou cyklizační hydrolyzní reakcí se výhodně čistí různými známými čistícími postupy, jakými jsou například destilace, krystalizace z prostředí rozpouštědla nebo z taveniny, zpracování pryskyřicí, zpracování oxidačním činidlem nebo/a hydrogenace. Tyto jednotlivé stupně mohou být částečně nebo zcela kombinovány v různém pořadí a to v závislosti na stupni čistoty produkovaného ϵ -kaprolaktamu.

Jedna z výhod vynálezu spočívá ve zjednodušení čistícího procesu, který zahrnuje pouze jeden nebo dva z uvedených čistících stupňů.

Vynález bude blíže objasněn v následující části popisu za použití příkladů jeho konkrétního provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen definicí patentových nároků a obsahem popisné části.

Příklady provedení vynálezu

Do válcového reaktoru, majícího průměr 40 mm a výšku 1 m, se předloží a distribuuje 200 g katalyzátoru následujícím způsobem:

- v první sekci reaktoru se smísí 43,7 g katalyzátoru s 889 g skleněných kuliček, a
- ve druhé sekci reaktoru se smísí 156,3 g katalyzátoru a 169 g skleněných kuliček.

Voda a aminokapronitril se vstřikují v množství 129 g/h respektive 200 g/h.

V reaktoru se udržuje teplota 300 °C.

Test se přeruší po provozní době 500 hodin.

Reakční směs se potom podrobí stanovení plynovou chromatografií a to s cílem zejména stanovit koncentraci kaprolaktamu.

Stanoví se míra konverze (DC) aminokapronitrilu a selektivita S na kaprolaktam (CPL), vztažená na konvertovaný aminokapronitril.

Množství získaného surového kaprolaktamu se stanoví titrací roztoku kaprolaktamu v kyselině sírové 0,2N vodným roztokem manganistanu draselného. Toto množství se vyjádří v mililitrech roztoku manganistanu draselného na jeden kilogram kaprolaktamu.

Toto stanovení se provádí následujícím způsobem

3 g roztoku obsahujícího kaprolaktam, jehož koncentrace kaprolaktamu byla stanovena kapalinovou chromatografií, se přidají k 60 ml vody. K získanému roztoku kaprolaktamu se přidají 3 ml koncentrované (98%) kyseliny sírové. Manganistanový index, stanovený po nerutralizaci prostředí na hodnotu $\text{pH} = 7$, se změří přidáním 0,2N roztoku manganistanu draselného.

Alumina použitá jako katalyzátor má následující vlastnosti:

- Alumina:
- specifický povrch (SS): 139 m²/g,
- celkový objem pórů: 117 ml/100 g,

- objem pórů odpovídající pórům, jejichž průměr je větší než 50 nm: 50 ml/100 g,
- objem pórů odpovídající pórům, jejichž průměr je větší než 20 nm: 70 ml/100 g,
- objem pórů odpovídající pórům, jejichž průměr je větší než 7 nm: 116 ml/100 g.

V dále uvedené tabulce I jsou uvedeny výsledky získané při:

- příkladu 1, který zastupuje dosavadní stav techniky (mezinárodní přihláška WO 96/22974) a který byl realizován za použití výše popsané aluminy, a

- příkladech 2 a 3, které zastupují vynález a které byly realizovány za použití katalyzátoru získaného impregnací, vysušením a kalcinací 3 % TiO_2 respektive 3 % La_2O_3 uložených na výše popsané alumině.

Tabulka I

Příklad	Alumina	Alumina + 3% TiO_2	Alumina +3% La_2O_3
DC aminokapro- nitrilu	96 %	97,1	96,5
S kaprolaktamu	>99 %	>99%	>99 %
Kvalita surového kaprolaktamu (ml KMnO_4 /kg CPL)	123	62	91

Příklady 4 až 11

Do válcového reaktoru, majícího průměr 40 mm a výšku 1 m, se předloží a distribuuje 166,6 g katalyzátoru následujícím způsobem:

- v první sekci reaktoru se smísí 36,5 g katalyzátoru s 845 g skleněných kulčiček,
- do druhé sekci reaktoru se předloží 130 g katalyzátoru bez skleněných kulčiček.

Voda a aminokapronitril se vstříkují v množství 128 g/h respektive 200 g/h.

V reaktoru se udržuje teplota 300 °C.

Test se přeruší po provozní době 200 hodin.

Reakční směs se podrobí stanovení plynovou chromatografií s cílem zejména stanovit koncentraci kaprolaktamu.

Stanoví se míra konverze (DC) aminokapronitrilu a selektivita S na kaprolaktam (CPL), vztažená na konvertovaný aminokapronitril.

Kvalita získaného surového kaprolaktamu se stanoví změřením manganistanového indexu, určeného neutralizací prostředí na hodnotu pH = 7 přidáním roztoku kyseliny chlorovodíkové a změřením absorbance UV při vlnové délce 290 nm. Tato kvalita se rovněž charakterizuje stanovením polarografického indexu, známého jako IPOL, který je ukazatelem koncentrace elektroredukovatelných iminů v analyzovaném prostředí.

Tento index se stanoví následujícím způsobem:

do polarografické nádoby mající objem 10 nebo 20 ml se zavede elektrolyt (hmotnostně 10% roztok HMD ve vodě). Po odvzdušnění za míchání se elektrolyt vystaví po dobu 5 minut proudu argonu nebo dusíku.

Pod atmosférou dusíku nebo argonu se získá polarogram "blank".

0,1 g vzorku, který má být analyzován, se přidá k uvedenému elektrolytu. Po odvzdušnění a zavedení pod inertní atmosféru dusíku nebo argonu se stanoví polarogram "blank + vzorek".

Potom se k prostředí obsahujícímu elektrolyt a vzorek přidá standardní isobutanalový vzorek obsahující 500 mg isobutanalu v methanolu, přičemž objem tohoto roztoku je 50 ml. Za podmínek, které jsou stejné jako výše uvedené podmínky, se stanoví polarogram uvedené směsi.

Uvedené polarogramy se získají za následujících podmínek

- počáteční potenciál: -1,1 V/Ag-AgCl,
- koncový potenciál: -1,9 V /Ag-AgCl,
- rychlost přeběhu: 4 mV/s.

Výpočet indexu IPOL se provede podle následujícího vzorce:

$$IPOL = \frac{10^3}{72,11} \times \frac{V \times U}{M^1} \times \frac{I_2 - I_1}{I_3 - I_2}$$

ve kterém

- M^1 znamená hmotnost v gramech vzorku odebraného z prostředí za účele analýzy,

- I_1 znamená redukční proud odpovídající elektrolytu "blank" v nA, měřený při -1,7 V/Ag-AgCl,

- I_2 znamená redukční proud odpovídající "blank + vzorek", měřený při -1,7 V/Ag-AgCl,

- I_3 znamená redukční proud odpovídající "blank + vzorek + standard", měřený při -1,7 V/Ag-AgCl,

- V znamená objem v mililitrech přidaného standardu,

- U znamená titr v g/l isobutanalu ve standardním roztoku a

- IPOL znamená polarografický index iminů, vyjádřený v mmolech isobutanalu na jednu tunu vzorku.

Alumina, která byla použita jako katalyzátor, má následující vlastnosti:

- specifický povrch (SS): 140 m²/g,
- celkový objem pórů: 112,9 ml/100 g,
- objem pórů odpovídající pórům, jejich průměr je větší než 1000 nm: 12 ml/100 g,
- objem pórů odpovídající pórům, jejich průměr je větší než 100 nm: 34,8 ml/100 g,
- objem pórů odpovídající pórům, jejichž průměr je větší než 20 nm: 92 ml/100 g,
- objem pórů odpovídající pórům, jejichž průměr je větší než 7 nm: 111 ml/100 g.

Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce II pro

-srovnávací příklad 4, který je proveden za použití aluminy jako katalyzátoru, přičemž tato alumina je prosta oxidovaných sloučenin nebo/a aniontů, a

- příklady 5 až 11, které zastupují vynález. Tyto příklady byly realizovány za použití katalyzátorů získaných impregnací výše uvedené aluminy s prekurzorem oxidovaných prvků, vysušením a kalcinací. Složení testovaných katalyzátorů jsou uvedena v tabulce II.

V tabulce II jsou rovněž uvedeny výsledky týkající účinnosti katalyzátoru, vyjádřené jako míra konverze aminokapronitrilu a selektivita na kaprolaktam.

Výsledky týkající se kvality získaného kaprolaktamu jsou uvedeny v dále zařazené tabulce III. Tyto výsledky jednoznačně ukazují účinek přítomnosti uvedených oxidovaných prvků na povrchu porézního nosiče jak na obsah iminů (index IPOL), tak i na manganistanový index a absorbanční UV.

V důsledku toho vynález umožňuje produkovat čistší kaprolaktam, který může být snadno vyčištěn pomocí několika elementárních čistících stupňů za účelem uspokojení požadavků kladených na kaprolaktam v rámci jeho použití, zejména v rámci jeho použití pro výrobu polyamidu nacházejícího použití v textilním průmyslu.

Tabulka II

Příklad č.	Katalyzátor (mol.% prvku, vztaženo na hmotnost katalyzá- toru)	DC (ACN) v %	S (CPL) v %
4	Al_2O_3	99,1	99,8
5	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe} (3\%)$	99,4	99,9
6	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{P} (3\%)$	99,4	99,9
7	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ti} (3\%)$	99,6	99,9
8	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ti} (8\%)$	99,7	99,5
9	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Sn} (3\%)$	99,7	99,7
10	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{V} (3\%)$	99,5	99,9
11	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{W} (3\%)$	99,4	100
12	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ti} (1,5\%), \text{Fe} (1,5\%)$	99,7	100

Tabulka III

Příklad č.	IPOL	Index KMnO_4	Absorbance při 290 nm
4	420	409	1,9
5	990	235	1,0
6	1105	299	1,4
7	2425	271	1,5
8	2235	172	2,0*
9	3133	238	1,65
10	1545	251	1,5
11	715	293	1,2
12	1860	111	0,9

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob cyklizační hydrolýzy aminonitrilové sloučeniny na laktam reakcí aminonitrilu obecného vzorce I



ve kterém R znamená substituovanou nebo nesubstituovanou alifatickou, cykloalifatickou nebo arylalifatickou skupinu obsahující 3 až 12 uhlíkových atomů, s vodou v přítomnosti pevného katalyzátoru, v y z n a č e n ý t í m, že katalyzátorem je zrněný katalyzátor získaný depozicí nebo/a adsorpcí alespoň jedné oxidované sloučeniny alespoň jednoho prvku zvoleného z množiny, zahrnující prvky náležející do skupin 1 až 16 univerzální klasifikace prvků (nová klasifikace), přičemž jsou v uvedené množině zahrnuty také kovy vzácných zemin, na nosiči tvořeném jednoduchým nebo směsným anorganickým oxidem nebo směsí oxidů alespoň jednoho prvku zvoleného z množiny, zahrnující křemík, hliník, titan, zirkonium, vanad, niob, tantal, wolfram, molybden, železo a kovy vzácných zemin, a tím, že katalyzátor obsahuje alespoň jednu makroporéznost charakterizovanou objemem pórů odpovídajícím pórům, jejichž průměr je větší než 50 nm, větším nebo rovným 5 ml/100 g.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že zrněný katalyzátor má specifický povrch větší než 10 m²/g a celkový objem pórů větší nebo rovný 10 ml/100 g, přičemž objem pórů odpovídající pórům, jejichž průměr je větší než 50 nm, je větší nebo rovný 10 ml/100 g.

3. Způsob podle nároků 1 a 2, v y z n a č e n ý t í m, že katalyzátor má specifický povrchu větší než $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č e n ý t í m, že katalyzátor má celkový objem pórů větší nebo rovný $20 \text{ ml}/100 \text{ g}$, přičemž objem pórů odpovídající pórům, jejichž průměr je větší než 7 nm , je větší nebo rovný $20 \text{ ml}/100 \text{ g}$.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č e n ý t í m, že katalyzátor má celkový objem pórů větší nebo rovný $15 \text{ ml}/100 \text{ g}$, přičemž objem pórů odpovídající pórům, jejichž průměr je větší než 20 nm , je větší nebo rovný $15 \text{ ml}/100 \text{ g}$.

6. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m, že oxidovanými sloučeninami nesenými na porézním nosiči jsou oxidované sloučeniny prvků zvolených z množiny zahrnující křemík, titan, zirkonium, vanad, niob, tantal, wolfram, molybden, hafnium, skandium, fosfor, bor, železo, kovy alkalických zemin a kovy vzácných zemin nebo jejich směsi nebo směsné oxidy.

7. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m, že katalyzátor obsahuje anionty zvolené z množiny zahrnující fluor, anionty obecného vzorce MxO_y , ve kterém M znamená prvek zvolený z množiny zahrnující křemík, arsen, antimon, dusík, síru, uhlík a fosfor, x znamená celé číslo od 1 do 4 a y znamená celé číslo od 1 do 8, nebo heteropolyanionty (HPA) obecného vzorce $\text{X}^{(n+)}\text{T}_{12}\text{O}_{40}^{(6-n)-}$, ve kterém T znamená wolfram nebo

molybden a X znamená křemík, germanium, fosfor, arsen nebo vanad.

8. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y - z n a č e n ý t í m, že koncentrace oxidovaných sloučenin, vyjádřená jako hmotnost prvku, vztažená na hmotnost katalyzátoru, je rovna 1000 ppm až 30 %.

9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č e n ý t í m, že koncentrace oxidované sloučeniny je rovna 0,5 % až 15 %, vztaženo na hmotnost katalyzátoru.

10. Způsob podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m, že koncentrace aniontů je rovna 0,5 až 15 % hmotn., vztaženo na hmotnost katalyzátoru.

11. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y - z n a č e n ý t í m, že zrněný katalyzátor je ve formě kulovitých tělísek, mletého prachu, výtlačků majících tvar válcovitých granulí nebo dutých nebo plných vícelalokových granulí, voštin nebo pelet.

12. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y - z n a č e n ý t í m, že porézním nosičem je alumina.

13. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y - z n a č e n ý t í m, že cyklizační hydrolyzní reakce se provádí v plynné fázi.

Zastupuje: