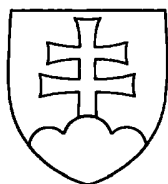


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania prihlášky: 15. 7. 1999
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 98/09529
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: 22. 7. 1998
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: FR
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: 11. 9. 2001
Vestník ÚPV SR č.: 09/2001
(62) Číslo pôvodnej prihlášky
v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: PCT/FR99/01730
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: WO00/05203

(11), (21) Číslo dokumentu:

109-2001

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. 7:

C07D201/08

(71) Prihlasovateľ: RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES, Courbevoie Cedex, FR;

(72) Pôvodca. Brunelle Jean-Pierre, Croissy sur Seine, FR;
Seigneurin Aline, Le Chesnay, FR;
Sever Lionel, Lyon, FR;

(74) Zástupca: Čechvalová Dagmar, Bratislava, SK;

(54) Názov: Spôsob cyklizačnej hydrolýzy aminonitrilovej zlúčeniny na laktám

(57) Anotácia:
Spôsob cyklizačnej hydrolýzy aminonitrilovej zlúčeniny na laktám v prítomnosti katalyzátora, výhodne v prítomnosti makroporézneho zrnitého katalyzátora získaného depozíciou/impregnáciou kyslíkatej zlúčeniny na makroporézny nosič, akým je oxid hlinitý. Spôsob je vhodný najmä na prípravu ε-kaprolaktámu cyklizačnou hydrolýzou aminokapronitrilu.

Spôsob cyklizačnej hydrolýzy aminonitrilovej zlúčeniny na laktám

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu uskutočnenia cyklizačnej hydrolýzy aminonitrilovej zlúčeniny na laktám v prítomnosti katalyzátora.

Vynález sa týka najmä spôsobu cyklizačnej hydrolýzy aminonitrilovej zlúčeniny v prítomnosti makroporézneho zrnitého katalyzátora získaného depozíciou/impregnáciou alebo adsorpciou kyslíkatej zlúčeniny na makroporézny nosič.

Doterajší stav techniky

Laktámy, ako napríklad ϵ -kaprolaktám, predstavujú základné zlúčeniny na výrobu polyamidov a najmä polyamidu PA 6.

Jedným zo známych spôsobov syntézy uvedených laktámov je cyklizačná hydrolýza zodpovedajúceho aminonitrilu, a najmä zodpovedajúceho alifatického aminonitrilu, v prítomnosti vody a katalyzátora.

V patentovom dokumente 2 357 484 sa opisuje spôsob prípravy laktámu v plynnej fáze s použitím aktivovanej aluminy, siliky vo forme gélu alebo kyseliny borofosforečnej ako katalyzátora.

V patentovom dokumente 4 628 085 sa taktiež opisuje spôsob prípravy laktámov cyklizačnou hydrolýzou v plynnej fáze v prítomnosti katalyzátora na báze siliky so špecifickým povrchom vyšším ako $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Táto reakcia sa uskutočňuje v prítomnosti vodíka a amoniaku.

V medzinárodnej patentovej prihláške WO 98/0669 sa navrhujú katalyzátory na báze hydratovaných alebo nehydratovaných oxidov kovov, pričom kovy sú zvolené z množiny zahŕňajúcej cín, zirkónium, hafnium, bizmut, vanád, niób a tantal alebo ich zmesi. Tieto katalyzátory sú sypké a nemajú žiadnu makroporéznosť. Ich

čas cyklu je veľmi krátky a takto nezlúčiteľný s priemyselným využitím v rámci spôsobu výroby laktámu.

Okrem toho prihlasovateľ navrhol v medzinárodnej patentovej prihláške WO 96/22974 spôsob cyklizačnej hydrolýzy v plynnej fáze aminonitrilu s použitím aluminy vo funkcii katalyzátora, ktorá má oblasti so stanoveným špecifickým povrchom a objemom pórov.

Pripravené laktámy sa všeobecne používajú na výrobu polyméru, akým je napríklad ϵ -kaprolaktám na výrobu polyamidu PA 6. Použitie týchto polymérov je početné a rôzne.

Jednou z najdôležitejších aplikácií uvedených polymérov je však výroba priadze, filamentov alebo vlákien, určených najmä pre textilný priemysel.

Tieto početné aplikácie a najmä posledná uvedená aplikácia vyžadujú použitie polyamidu, ktorý má veľmi špecifické fyzikálnochemické vlastnosti. Na dosiahnutie takých vlastností je nevyhnutné syntetizovať tieto polyméry z monomérov alebo laktámov, ktoré tiež spĺňajú veľmi prísne požiadavky kladené na čistotu.

Kaprolaktám musí všeobecne spĺňať nasledujúce charakteristiky:

- manganistanový index (podľa štandardu ISO 8660):
menší ako 5;
- obsah voľných zásad: nižší ako 0,1 miliekvivalentu (mekv.)/kg kaprolaktámu;
- obsah prchavých zásad (podľa štandardu ISO 8661):
nižší ako 0,5 mekv./kg kaprolaktámu;
- UV-absorbancie pri 290 nm (podľa štandardu ISO 7059):
nižšie ako 0,05.

Na dosiahnutie týchto charakteristík je nevyhnutné uskutočňovať zložité čistiace spracovanie pripraveného kaprolaktámu.

Také čistiacie spracovanie má veľa ekonomických nevýhod, medzi ktoré patrí najmä vysoká spotreba energie a veľké materiálové náklady.

Jedným z dôvodov prečo je potrebné čistiť surový laktám vyrobený doteraz známymi spôsobmi je existencia vedľajších reakcií, ktoré prebiehajú najmä v priebehu stupňa cyklizačnej hydrolyzy aminonitrilu.

Aby sa zabránilo priebehu týchto vedľajších reakcií, je nevyhnutné, aby použitý katalyzátor podporoval hlavnú reakciu tvorby laktámu. Táto vlastnosť katalyzátora môže byť preukázaná selektivitou procesu vedúcou k tvorbe surového laktámu. Kvalita surového laktámu môže byť tiež určená titráciou surového laktámu 0,2N vodným roztokom manganistanu draselného (manganistanový index).

Okrem toho je na dosiahnutie vysokej a kontinuálnej čistoty surového laktámu nevyhnutné, aby sa úroveň selektivity katalyzátora zachovala v priebehu celého trvania katalyzátorového cyklu.

Aluminy, ktoré prihlasovateľ navrhol v uvedenej medzinárodnej prihláške WO 96/22974 predstavujú začiatok riešenia tohto problému navrhnutím vysoko účinného a selektívneho katalyzátora, ktorý má dlhé trvanie cyklu.

Ukazuje sa však nevyhnutné ešte ďalej zvyšovať úroveň účinnosti katalyzátorov na cyklizačnú hydrolyzu laktámov s cieľom zlepšiť východiskovú selektivitu katalyzátora a čistotu pripraveného surového laktámu pri súčasnom zachovaní vysokej úrovne selektivity katalyzátora v priebehu celého trvania katalyzátorového cyklu.

Jedným z cieľov vynálezu je navrhnúť riešenie zlepšenia katalýzy pri cyklizačnej hydrolyze aminonitrilov a najmä zlepšenie selektivity tejto katalýzy s cieľom získať surový laktám

s vysokým stupňom čistoty. Takto by sa mohol pripravený surový laktám použiť na výrobu polyméru s požadovanými fyzikálnochemickými vlastnosťami na uskutočnenie čistiaceho postupu, ktorý je jednoduchší a hospodárnejší ako doteraz uskutočňované čistiace postupy.

Výraz "surový laktám" sa tu vzťahuje na produkt cyklizačnej hydrolýznej reakcie po odstránení amoniaku a akýchkoľvek rozpúšťadiel, akým je napríklad voda.

Výraz "prečistený laktám" označuje laktám získaný čistením surového laktámu.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu je spôsob cyklizačnej hydrolýzy aminonitrilovej zlúčeniny na laktám, reakciou aminonitrilu všeobecného vzorca I



v ktorom

R znamená substituovanú alebo nesubstituovanú, alifatickú, cykloalifatickú alebo arylalifatickú skupinu obsahujúcu 3 až 12 uhlíkových atómov,

s vodou, v prítomnosti pevného katalyzátora, ktorého podstata spočíva v tom, že katalyzátorom je zrnitý katalyzátor získaný depozíciou alebo/a adsorpciou aspoň jednej kyslíkatej zlúčeniny aspoň jedného prvku zvoleného z množiny, zahŕňajúcej prvky patriace do skupín 1 až 16 univerzálnej klasifikácie prvkov (nová klasifikácia), pričom tento výpočet zahŕňa tiež kovy vzácnych zemín, na zrnitý nosič tvorený jednoduchým alebo zmesovým anorganickým oxidom aspoň jedného prvku zvoleného z množiny, zahŕňajúcej kremík, hliník, titán, zirkónium, vanád, nióbium, tantal, wolfrám, molybdén, železo a kovy vzácnych zemín, alebo spoločným zmiešaním aspoň jednej z uvedených kyslíkatých zlúčenín alebo prekursora uvedených kyslíkatých zlúčenín s anorgani-

kým oxidom alebo anorganickými oxidmi tvoriacimi nosič, pred ich tvarovaním.

Podľa vynálezu obsahuje zrnitý katalyzátor aspoň jednu makroporéznosť, charakterizovanú objemom pórov, zodpovedajúcim pórom, ktorých priemer je väčší ako 50 nm, väčším alebo rovným 5 ml/100 g.

Táto makroporéznosť sa výhodne vytvorí v priebehu tvarovania častíc ďalej opísanými postupmi alebo napríklad pridaním porogénneho činidla.

Uvedený katalyzátor sa môže použiť v rôznych formách, akými sú napríklad guľôčky, prach získaný mletím, alebo výtlačky (extrudáty) vo forme dutých alebo plných granúl, voštín alebo peliet, pričom tieto tvary sa môžu prípadne vytvoriť s použitím spojiva.

Predovšetkým ide o guľôčkovité telieska anorganických oxidov odvodené z tvarovania kvapiek v oleji, označované tiež ako kvapková koagulácia (drop coagulation). Telieska tonto typu sa môžu pripraviť napríklad postupom, ktorý je podobný s postupom na tvorbu aluminových teliesok opísaným v patentových dokumentoch EP-A-0 015 801 a EP-A-0 097 539. Regulácia porézności sa môže dosiahnuť najmä s použitím postupu opísaného v patentovom dokumente EP-A-0 097 539 kvapkovou koaguláciou vodnej suspenzie alebo disperzie anorganického oxidu.

Uvedené telieska sa môžu taktiež vytvoriť agregáčným procesom v rotačnom bubne alebo granulátore.

Tieto telieska sa môžu taktiež tvoriť extrudátmi anorganických oxidov. Tieto extrudáty (výtlačky) sa môžu získať miešaním a následným vytláčaním materiálu na báze anorganického oxidu. Regulácia porézności týchto extrudátov sa môže dosiahnuť voľbou použitého oxidu a podmienok prípravy tohto oxidu alebo podmienok miešania tohto oxidu pred vytláčaním. Anorganický oxid sa môže

takto zmiešať v priebehu miešania porogénnymi činidlami. Extrudáty sa môžu napríklad pripraviť postupom opísaným v patentovom dokumente US 3 856 708.

Podobne sa môžu telieska s regulovanou poréznošťou získať pridaním porogénneho činidla a agregáciou v rotačnej mise alebo granulátore alebo procesom typu olejovej kvapky (proces "oil drop").

Tieto tvarovacie postupy sa môžu uskutočňovať s použitím zmesi anorganického oxidu a kyslíkatej zlúčeniny podľa vynálezu alebo prekursora tejto kyslíkatej zlúčeniny, pričom prekursor kyslíkatej zlúčeniny sa prevedie na kyslíkatú zlúčeninu tepelným spracovaním katalyzátora, napríklad a výhodne po tvarovaní.

Podľa ďalšieho znaku vynálezu, majú katalyzátorové častice špecifický povrch väčší ako $10 \text{ m}^2/\text{g}$ a objem pórov väčší alebo rovný $10 \text{ ml}/100 \text{ g}$, pričom objem pórov zodpovedajúci pórom, ktorých priemer je väčší ako 50 nm , je väčší alebo sa rovná $10 \text{ ml}/100 \text{ g}$.

Podľa ďalšieho znaku vynálezu majú častice katalyzátora špecifický povrch väčší ako $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

Výhodne majú tieto častice katalyzátora celkový objem pórov väčší alebo rovný $15 \text{ ml}/100 \text{ g}$ pri objeme pórov zodpovedajúceho pórom, ktorých priemer je väčší ako 20 nm , väčšom alebo rovnom $15 \text{ ml}/100 \text{ g}$, výhodne väčšom alebo rovnom $20 \text{ ml}/100 \text{ g}$.

Podľa ďalšieho znaku vynálezu má katalyzátor celkový objem pórov väčší alebo rovný $20 \text{ ml}/100 \text{ g}$ pri objeme pórov zodpovedajúceho pórom, ktorých priemer je väčší ako 7 nm , väčšom alebo rovnom $20 \text{ ml}/100 \text{ g}$.

Pri pracovnom postupe zahŕňajúcom porézny nosič nesúci kyslíkaté zlúčeniny prvkov sú tieto prvky výhodne zvolené z množiny zahŕňajúcej kremík, titán, zirkónium, vanád, niób, tantal, wolfrám, molybdén, fosfor, bór, železo, kovy alkalických

zemín a kovy vzácnych zemín. Kyslíkatou zlúčeninou je výhodne jedoduchý alebo zmesový oxid jedného alebo viacerých skôr uvedených prvkov alebo zmes týchto oxidov.

V tomto uskutočnení je poréznym nosičom výhodne porézna alumina. Výhodne má táto alumina špecifický povrch, objem pórov a distribúciu pórov, ktoré sú definované skôr.

Toto uskutočnenie je zvlášť výhodné vzhľadom na to, že špecifická poréznosť tohto katalyzátora má za následok dlhé trvanie cyklu katalyzátora pri katalýze cyklizačnej hydrolyznej reakcie aminonitrilov, ako je to opísané v medzinárodnej patentovej prihláške WO 96/22974. Prítomnosť uvedených kyslíkatých zlúčenín na povrchu pórov umožňuje dosiahnuť lepšiu katalytickú účinnosť v porovnaní s katalytickou účinnosťou dosiahnutou s použitím katalyzátora pripraveného z rovnakých kyslíkatých zlúčenín, ktoré sú však v katalyzátore prítomné v nenesenej sypkej forme. Keď má anorganický oxid tvoriaci nosič katalytický účinok na cyklizačnú hydrolyzačnú reakciu, potom prítomnosť uvedených kyslíkatých zlúčenín modifikuje katalytickú účinnosť katalyzátora, najmä zlepšením selektivity oproti hlavnej požadovanej reakcii a teda obmedzením vedľajších reakcií na najmenšiu možnú mieru.

Podľa ďalšieho znaku vynálezu môže byť účinnosť katalyzátora a najmä jeho selektivita zlepšené spoločnou prítomnosťou kyslíkatej zlúčeniny a aniónov zvolených zo skupiny zahŕňajúcej fluór, anióny všeobecného vzorca $MxOy$, v ktorom M znamená prvok zvolený z množiny zahŕňajúcej kremík, arzén, antimón, dusík, síru, uhlík a fosfor, x znamená celé číslo 1 až 4 a y znamená celé číslo 1 až 8, a heteropolyanióny (HPA) všeobecného vzorca $X^{(n+)}T_{12}O_{40}^{(8-n)-}$, v ktorom T znamená wolfrám alebo molybdén a X znamená kremík, germánium, fosfor, arzén alebo vanád.

Ako príklad aniónov, ktoré sú vhodné najmä v rámci vynálezu, je možné uviesť fosforečnanové anióny, síranové anióny, kremičitanové anióny a dodekamolybdenanové a dodekawolframnanové heteropolyanióny.

Dôsledkom toho má získaný surový laktám lepšiu kvalitu. Produkcia čisteného laktámu spĺňajúceho skôr uvedené charakteristiky je ľahšie realizovateľná.

Hmotnostná koncentrácia kyslíkatej zlúčeniny prítomnej v katalyzátore sa výhodne pohybuje v rozsahu 1000 ppm a 30%, vyjadrené ako hmotnosť prvku v kyslíkatej zlúčenine, vzťahnutá na celkovú hmotnosť katalyzátora. Táto koncentrácia sa výhodne pohybuje v rozsahu 0,5 a 15% hmotnosti.

Koncentrácia aniónov prítomných v katalyzátore sa výhodne pohybuje v rozsahu 0,5 a 15% hmotnosti.

V prípade, že porézne nosiče zodpovedajú v rámci vynálezu aluminám, potom sa tieto aluminy všeobecne získajú dehydratáciou gipsitu, bayeritu alebo nordstranditu alebo ich rôznych zmesí. Jednotlivé postupy na prípravu alumin sú opísané v Kirk-Othmer Encyclopaedia, zv. 2, strany 291 až 297.

Aluminy použité v rámci vynálezu sa môžu pripraviť uvedením do styku hydratovanej aluminy v jemne mletej forme s horúcim prúdom plynu, ktorý má teplotu 400 až 1000°C, udržiavaním styku hydrátu s horúcim plynom po čas od zlomku sekundy až do 10 sekúnd a nakoniec oddelením čiastočne dehydratovanej aluminy od horúceho plynu. V tomto ohľade je možné odkázať najmä na postup opísaný v patentovom dokumente US 2 915 365.

Taktiež je možné prechovávať skôr uvedeným spôsobom získané aluminové agregáty v autokláve vo vodnom prostredí, prípadne v prítomnosti kyseliny, pri teplote vyššej ako 100°C a výhodne pri teplote v rozsahu 150 a 250°C, výhodne po čas v rozsahu 1 a 20 hodinami a následne tieto aglomeráty vysušiť a kalcinovať.

Kalcinačná teplota sa nastaví tak, aby sa dosiahol špecifický povrch a objem pórov, ktoré sa uviedli v skôr uvedených rozsahoch.

Katalyzátory podľa vynálezu majú výhodne špecifický povrch

väčší ako 50 m²/g.

Okrem toho majú tieto katalyzátory výhodne póry, ktorých priemer je väčší ako 0,1 mikrometra, pričom objem pórov poskytnutý týmito pórmí je väčší alebo sa rovná 5 ml/100 g, výhodne väčší alebo rovný 10 ml/100 g.

V rámci výhodnej formy uskutočnenia vynálezu obsahujú tieto katalyzátory tiež póry, ktorých priemer je väčší alebo sa rovná 0,5 mikrometra, pričom zodpovedajúci objem pórov je väčší alebo sa rovná 5 ml/100 g, výhodne väčší alebo rovný 10 ml/100 g.

Tento objem pórov tvorený pórmí, ktorých priemer je väčší ako 50 nm, výhodne väčší ako 0,1 mikrometra a výhodnejšie väčší ako 0,5 mikrometra umožňuje získať katalyzátory s dlhým trvaním cyklu vo funkcii katalyzátorov na katalýzu cyklizačnej hydrolyznej reakcie aminonitrilov na laktámy. Také katalyzátory sa môžu takto použiť na výrobu laktámov v priemyselnom meradle.

Podľa vynálezu sa uvedené katalyzátory obsahujúce kyslíkaté zlúčeniny nesené poréznym nosičom získajú všeobecne impregnáciou nosiča, najmä alumíny, roztokom soli alebo zlúčeniny skôr uvedených prvkov a následným vysušením a kalcináciou impregnovaného nosiča pri teplote vyššej alebo rovnnej 400°C s cieľom prípadne a výhodne previesť uvedenú zlúčeninu alebo soľ na kyslíkatú zlúčeninu, výhodne na oxid.

Podobne sa môže prídavok uvedených aniónov previesť uvedením porézneho nosiča pred impregnáciou kyslíkatou zlúčeninou alebo v priebehu impregnácie s kyslíkatou zlúčeninou do styku s roztokom soli, ktoré sú tvorené uvedenými aniónmi a ktoré sa môžu výhodne rozložiť teplom, pričom týmito soľami sú napríklad amónne soli. Uvedený prídavok aniónov sa môže tiež previesť uvedením do styku porézneho katalyzátora obsahujúceho kyslíkatú zlúčeninu s roztokom obsahujúcim anión, ktorý sa má pridať.

V rámci týchto uskutočnení sú oxidy a anióny všeobecne prí-

tomné na povrchu pórov nosiča.

Pri inom už uvedenom uskutočnení sa môžu uvedené zlúčeniny prvkov pridať k materiálu tvoriacemu nosič ešte pred jeho tvarovaním alebo v priebehu tohto tvarovacieho procesu.

Kalcinácia impregnovaných nosičov sa výhodne uskutočňuje pod oxidačnou atmosférou, akou je napríklad vzduch.

Takto sa môže cyklizačná hydrolýzna reakcia uskutočniť pri minimálnom priebehu vedľajších reakcií, čo bude preukázané ďalej, a to v dôsledku výrazného zlepšenia selektivity procesu smerom k produkcii laktámu, pričom sa takto zlepši aj čistota získaného surového produktu.

Uvedená cyklizačná hydrolýzna reakcia vyžaduje prítomnosť vody. Obvykle sa používa molárny pomer vody k aminonitrilu v rozsahu 0,5 a 50 a výhodne v rozsahu 1 a 20. Horná hranica tohto pomeru nie je pre vynález kritická, avšak vyššie molárne pomery vody k aminonitrilu nie sú zaujímavé z ekonomických dôvodov.

Aminonitril a voda sa môžu použiť vo forme ich zmesi v plynnej forme.

V rámci iného uskutočnenia sa vodná a aminonitrilová reakčná zložka použijú v kvapalnej forme pod tlakom, prípadne v prítomnosti rozpúšťadla.

V rámci výhodnej formy uskutočnenia vynálezu sa uvedené reakčné zložky udržiavajú v plynnej forme v reaktore, do ktorého sa predložilo vopred stanovené množstvo katalyzátora.

Voľný objem reaktora sa môže vyplniť inertným pevným produktom, akým je napríklad kremeň, s cieľom podporiť odparenie a dispergovanie uvedených reakčných zložiek.

Bez problémov je možné použiť ako nosné prostredie ľubovoľný inertný plyn, ako napríklad dusík, hélium alebo argón.

Teplota, pri ktorej sa uskutočňuje spôsob podľa vynálezu, musí byť dostatočná na to, aby reakčné zložky boli v plynnej forme. Táto teplota sa všeobecne pohybuje v rozsahu 200 a 450°C, výhodne v rozsahu 250 a 400°C.

Čas styku medzi aminonitrilom a katalyzátorom nie je kritický. Tento čas sa výhodne pohybuje v rozsahu 0,5 a 200 sekundami, výhodnejšie v rozsahu 1 a 100 sekundami.

Taktiež tlak nie je kritickým parametrom uvedeného spôsobu. Tento spôsob sa môže uskutočňovať pri tlaku 10^{-4} až 20 MPa. Výhodne sa tento spôsob bude uskutočňovať pri tlaku 0,01 až 2 MPa. V prípade uskutočňovania hydrolýzy v plynnej forme sa bude tlak, pri ktorom sa táto hydrolýza uskutočňuje, pohybovať v rozsahu 10^{-4} a 0,3 MPa.

Pri uvedených reakčných podmienkach nie je vylúčené použitie inertného rozpúšťadla, akým je napríklad alkán, cykloalkán, aromatický uhľovodík alebo halogenovaná forma niektorého z už uvedených uhľovodíkov, a mať takto v reakčnom prúde kvapalnú fázu.

Aminonitrily, ktoré sa môžu cyklizovať spôsobom podľa vynálezu, sú výhodne alifatické ϵ -aminonitrily, akými sú napríklad ϵ -aminovaleronitril, ϵ -aminokapronitril, ϵ -aminooktanitril, ϵ -aminononanitril, ϵ -aminodekanitril, ϵ -aminodekanonitril, ϵ -aminodekanonitril alebo metylaminovaleronitril.

Výhodnou a najdôležitejšou zlúčeninou je aminokapronitril, ktorý poskytuje ϵ -kaprolaktám. Posledná uvedená zlúčenina je monomérom polyamidu 6, používaného na výrobu rôznych výrobkov, akými sú napríklad formované komponenty, priadze, vlákna filamenty, káble alebo fólie.

ϵ -Kaprolaktám produkovaný uvedenou cyklizačnou hydrolýznou reakciou sa výhodne čistí rôznymi známymi čistiacimi postupmi, akými sú napríklad destilácia, kryštalizácia z prostredia rozpúšťadla alebo z taveniny, spracovanie živicom, spracovanie oxi-

dačným činidlom alebo/a hydrogenácia. Tieto jednotlivé stupne môžu byť čiastočne alebo celkom kombinované v rôznom poradí a to v závislosti na stupni čistoty produkovaného ϵ -kaprolaktámu.

Jedna z výhod vynálezu spočíva v zjednodušení čistiaceho procesu, ktorý zahŕňa len jeden alebo dva z uvedených čistiacich stupňov.

Vynález je bližšie objasnený v nasledujúcej časti opisu s použitím príkladov jeho konkrétneho uskutočnenia, pričom tieto príklady majú len ilustračný charakter a nijako neobmedzujú rozsah vynálezu, ktorý je jednoznačne vymedzený definíciou patentových nárokov a obsahom opisnej časti.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Do valcového reaktora, ktorý má priemer 40 mm a výšku 1 m, sa predloží a distribuuje 200 g katalyzátora nasledujúcim spôsobom:

- v prvej sekcii reaktora sa zmieša 43,7 g katalyzátora s 889 g sklenených guľôčok, a
- v druhej sekcii reaktora sa zmieša 156,3 g katalyzátora a 169 g sklenených guľôčok.

Voda a aminokapronitril sa vstrekujú v množstve 129 g/hod. prípadne 200 g/hod..

V reaktore sa udržiava teplota 300°C. Test sa preruší po prevádzkovom čase 500 hodín.

Reakčná zmes sa potom podrobí stanoveniu plynovou chromatografiou a to s cieľom stanoviť najmä koncentráciu kaprolaktámu.

Stanoví sa miera konverzie (DC) aminokapronitrilu a selektivity S na kaprolaktám (CPL), vzťahnutá na konvertovaný aminokapronitril.

Množstvo získaného surového kaprolaktámu sa stanoví titráciou roztoku kaprolaktámu v kyseline sírovej 0,2N vodným roztokom manganistanu draselného. Toto množstvo sa vyjadrí v mililitroch roztoku manganistanu draselného na jeden kilogram kaprolaktámu.

Toto stanovenie sa uskutočňuje nasledujúcim spôsobom:

3 g roztoku obsahujúceho kaprolaktám, ktorého koncentrácia kaprolaktámu sa stanovila kvapalinovou chromatografiou, sa pridajú k 60 ml vody. K získanému roztoku kaprolaktámu sa pridajú 3 ml koncentrovanej (98%) kyseliny sírovej. Manganistanový index, stanovený po neutralizácii prostredia na hodnotu pH = 7, sa odmeria pridaním 0,2N roztoku manganistanu draselného.

Alumina použitá ako katalyzátor má nasledujúce vlastnosti:

- Alumina
- špecifický povrch (SS): 139 m²/g,
- celkový objem pórov: 117 ml/100 g,
- objem pórov zodpovedajúci pórom, ktorých priemer je väčší ako 50 nm: 50 ml/100 g,
- objem pórov zodpovedajúci pórom, ktorých priemer je väčší ako 20 nm: 70 ml/100 g,
- objem pórov zodpovedajúci pórom, ktorých priemer je väčší ako 7 nm: 116 ml/100 g.

V ďalej uvedenej tabuľke I sú uvedené výsledky získané pri:

- príklade 1, ktorý zastupuje doterajší stav techniky (medzinárodná prihláška WO 96/22974) a ktorý sa realizoval s použitím skôr opísanej aluminy, a
- príkladoch 2 a 3, ktoré zastupujú vynález a ktoré sa realizovali s použitím katalyzátora získaného impregnáciou, vysušením a kalcináciou 3% TiO₂ prípadne 3% La₂O₃ uložených na skôr uvedenej alumine.

Tabuľka I

Príklad		Alumina	Alumina + 3% TiO ₂	Alumina + 3% La ₂ O ₃
1.	DC aminokapronitrilu	96%	97,1	96,5
2.	S kaprolaktámu	> 99%	> 99%	> 99%
3.	Kvalita surového kaprolaktámu (ml KMnO ₄ /kg CPL)	123	62	91

Príklady 4 až 11

Do valcového reaktora, ktorý má priemer 40 mm a výšku 1 m, sa predloží a distribuuje 166,9 g katalyzátora nasledujúcim spôsobom:

- v prvej sekcii reaktora sa zmieša 36,5 g katalyzátora s 845 g sklenených guľôčok,
- do druhej sekcie reaktora sa predloží 130 g katalyzátora bez sklenených guľôčok.

Voda a aminokapronitril sa vstrekujú v množstve 128 g/hod. prípadne 200 g/hod..

V reaktore sa udržiava teplota 300°C.

Test sa preruší po prevádzkovom čase 200 hodín.

Reakčná zmes sa podrobí stanoveniu plynovou chromatografiou s cieľom stanoviť najmä koncentráciu kaprolaktámu.

Stanoví sa miera konverzie (DC) aminokapronitrilu a selektivity S na kaprolaktám (CPL), vzťahnutá na konvertovaný aminokapronitril.

Kvalita získaného surového kaprolaktámu sa stanoví odmeraním manganistanového indexu, určeného neutralizáciou prostredia na hodnotu pH = 7 pridaním roztoku kyseliny chlorovodíkovej a odme-

raním absorbancie UV pri vlnovej dĺžke 290 nm. Táto kvalita sa tiež charakterizuje stanovením polarografického indexu, známeho ako IPOL, ktorý je ukazovateľom koncentrácie elektroredukovateľných imínov v analyzovanom prostredí.

Tento index sa stanoví nasledujúcim spôsobom:

do polarografickej nádoby ktorá má objem 10 alebo 20 ml sa zavedie elektrolyt (hmotnostne 10% roztok HMD vo vode). Po odvzdušnení počas miešania sa elektrolyt vystaví počas 5 minút prúdu argónu alebo dusíka.

Pod atmosférou dusíka alebo argónu sa získa polarogram "blank".

0,1 g vzorky, ktorá sa má analyzovať, sa pridá k uvedenému elektrolytu. Po odvzdušnení a zavedení pod inertnou atmosférou dusíka alebo argónu sa stanoví polarogram "blank + vzorka".

Potom sa k prostrediu obsahujúcemu elektrolyt a vzorku, pridá štandardná izobutanolová vzorka obsahujúca 500 mg izobutanolu v metanole, pričom objem tohto roztoku je 50 ml. Pri podmienkach, ktoré sú rovnaké ako skôr uvedené podmienky, sa stanoví polarogram zmesi.

Polarogramy sa získajú za nasledujúcich podmienok:

- začiatočný potenciál: -1,1 V/Ag-AgCl,
- koncový potenciál: -1,9 V/Ag-AgCl,
- rýchlosť prebehu: 4 mV/s.

Výpočet indexu IPOL sa vykoná podľa nasledujúceho vzorca:

$$IPOL = \frac{10^8}{72,11} \times \frac{V \times U}{M^1} \times \frac{I_2 - I_1}{I_3 - I_2}$$

v ktorom

- M^1 znamená hmotnosť v gramoch vzorky odobratej z prostredia s cieľom analýzy,

- I_1 znamená redukčný prúd zodpovedajúci elektrolytu "blank" v nA, meraný pri -1,7 V/Ag-AgCl,

- I_2 znamená redukčný prúd zodpovedajúci "blank + vzorka", meraný pri -1,7 V/Ag-AgCl,

- I_3 znamená redukčný prúd zodpovedajúci "blank + vzorka + štandard", meraný pri -1,7 V/Ag-AgCl,

- V znamená objem v mililitroch pridaného štandardu,

- U znamená titer v g/l izobutanalu v štandardnom roztoku a

- IPOL znamená polarografický index imínov, vyjadrený v mmóloch izobutanalu na jednu tonu vzorky.

Alumina, ktorá sa použila ako katalyzátor, má nasledujúce vlastnosti:

- špecifický povrch (SS): $140 \text{ m}^2/\text{g}$,

- celkový objem pórov: $112,9 \text{ ml}/100 \text{ g}$,

- objem pórov zodpovedajúci pórom, ktorých priemer je väčší ako 1000 nm : $12 \text{ ml}/100 \text{ g}$,

- objem pórov zodpovedajúci pórom, ktorých priemer je väčší ako 100 nm : $34,8 \text{ ml}/100 \text{ g}$,

- objem pórov zodpovedajúci pórom, ktorých priemer je väčší ako 20 nm : $92 \text{ ml}/100 \text{ g}$,

- objem pórov zodpovedajúci pórom, ktorých priemer je väčší ako 7 nm : $111 \text{ ml}/100 \text{ g}$.

Získané výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabulke II pre:

- porovnávací príklad 4, ktorý je vykonaný s použitím aluminu ako katalyzátora, pričom táto alumina je bez kyslíkatých zlúčenín alebo/a aniónov, a

- príklady 5 až 11, ktoré zastupujú vynález. Tieto príklady sa realizovali s použitím katalyzátorov získaných impregnáciou uvedenej aluminy s prekursorom oxidovaných prvkov, vysušením a kalcináciou. Zloženia testovaných katalyzátorov sú uvedené v tabuľke II.

V tabuľke II sú tiež uvedené výsledky týkajúce sa účinnosti katalyzátora, vyjadrené ako miera konverzie aminokapronitrilu a selektivita na kaprolaktám.

Výsledky týkajúce sa kvality získaného kaprolaktámu sú uvedené v ďalej zaradenej tabuľke III. Tieto výsledky jednoznačne ukazujú účinok prítomnosti uvedených oxidovaných prvkov na povrchu porézneho nosiča ako na obsah imínov (index IPOL), tak aj na manganistanový index a absorbančiu UV.

V dôsledku toho vynález umožňuje produkovať čistejší kaprolaktám, ktorý sa môže ľahko vyčistiť pomocou niekoľkých elementárnych čistiacich stupňov s cieľom uspokojiť požiadavky kladené na kaprolaktám v rámci jeho použitia, najmä v rámci jeho použitia na výrobu polyamidu nachádzajúceho uplatnenie v textilnom priemysle.

Tabuľka II

Príklad č.	Katalyzátor (mol.% prvku, vztiahnuté na hmotnosť katalyzátora)	DC (ACN) v %	S (CPL) v %
4	Al ₂ O ₃	99,1	99,8
5	Al ₂ O ₃ , Fe(3%)	99,4	99,9
6	Al ₂ O ₃ , P(3%)	99,4	99,9
7	Al ₂ O ₃ , Ti(3%)	99,6	99,9
8	Al ₂ O ₃ , Ti(8%)	99,7	99,5
9	Al ₂ O ₃ , Sn(3%)	99,7	99,7
10	Al ₂ O ₃ , V(3%)	99,5	99,9
11	Al ₂ O ₃ , W(3%)	99,4	100
12	Al ₂ O ₃ , Ti(1,5%), Fe(1,5%)	99,7	100

Tabulka III

Príklad č.	IPOL	Index KMnO_4	Absorbancia pri 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. Spôsob cyklizačnej hydrolýzy aminonitrilovej zlúčeniny na laktám reakciou aminonitrilu všeobecného vzorca I



v ktorom R znamená substituovanú alebo nesubstituovanú alifatickú, cykloalifatickú alebo arylalifatickú skupinu obsahujúcu 3 až 12 uhlíkových atómov, s vodou v prítomnosti pevného katalyzátora, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katalyzátorom je zrnitý katalyzátor získaný depozíciou alebo/a adsorpciou aspoň jednej kyslíkatej zlúčeniny aspoň jedného prvku zvoleného z množiny, zahŕňajúcej prvky patriace do skupín 1 až 16 univerzálnej klasifikácie prvkov (nová klasifikácia), pričom sú v uvedenej množine zahrnuté tiež kovy vzácnych zemín, na nosiči tvorenom jednoduchým alebo zmesovým anorganickým oxidom alebo zmesou oxidov aspoň jedného prvku zvoleného z množiny, zahŕňajúcej kremík, hliník, titán, zirkónium, vanád, niób, tantal, wolfrám, molybdén, železo a kovy vzácnych zemín, a tým, že katalyzátor obsahuje aspoň jednu makroporéznosť charakterizovanú objemom pórov zodpovedajúcim pórom, ktorých priemer je väčší ako 50 nm, väčším alebo rovným 5 ml/100 g.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zrnitý katalyzátor má špecifický povrch väčší ako 10 m²/g a celkový objem pórov väčší alebo rovný 10 ml/100 g, pričom objem pórov zodpovedajúci pórom, ktorých priemer je väčší ako 50 nm, je väčší alebo sa rovná 10 ml/100 g.

3. Spôsob podľa nárokov 1 a 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katalyzátor má špecifický povrch väčší ako 50 m²/g.

4. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 3, v y z n a č u j ú -

c i s a t ý m, že katalyzátor má celkový objem pórov väčší alebo rovný 20 ml/100 g, pričom objem pórov zodpovedajúci pórom, ktorých priemer je väčší ako 7 nm, je väčší alebo sa rovná 20 ml/100 g.

5. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 3, v y z n a č u j ú - c i s a t ý m, že katalyzátor má celkový objem pórov väčší alebo rovný 15 ml/100 g, pričom objem pórov zodpovedajúci pórom, ktorých priemer je väčší ako 20 nm, je väčší alebo sa rovná 15 ml/100 g.

6. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, v y - z n a č u j ú c i s a t ý m, že kyslíkatými zlúčeninami nesenými na poréznom nosiči sú kyslíkaté zlúčeniny prvkov zvolených z množiny zahŕňajúcej kremík, titán, zirkónium, vanád, niób, tantal, wolfrám, molybdén, hafnium, skandium, fosfor, bór, železo, kovy alkalických zemín a kovy vzácnych zemín alebo ich zmesi alebo zmesové oxidy.

7. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, v y - z n a č u j ú c i s a t ý m, že katalyzátor obsahuje anióny zvolené z množiny zahŕňajúcej fluór, anióny všeobecného vzorca M_xO_y , v ktorom M znamená prvok zvolený z množiny zahŕňajúcej kremík, arzén, antimón, dusík, síru, uhlík a fosfor, x znamená celé číslo od 1 do 4 a y znamená celé číslo od 1 do 8, alebo heteropolyanióny (HPA) všeobecného vzorca $X^{(n+)}T_{12}O_{40}^{(8-n)-}$, v ktorom T znamená wolfrám alebo molybdén a X znamená kremík, germánium, fosfor, arzén alebo vanád.

8. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, v y - z n a č u j ú c i s a t ý m, že koncentrácia kyslíkatých zlúčenín, vyjadrená ako hmotnosť prvku, vzťahnutá na hmotnosť katalyzátora, sa rovná 1000 ppm až 30%.

9. Spôsob podľa nároku 8, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že koncentrácia kyslíkatej zlúčeniny sa rovná 0,5% až 15%, vzťahnuté na hmotnosť katalyzátora.

10. Spôsob podľa nároku 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že koncentrácia aniónov sa rovná 0,5 až 15% hmotn., vzťahnuté na hmotnosť katalyzátora.

11. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zrnitý katalyzátor je vo forme guľôčkovitých teliesok, mletého prachu, výtlačkov v tvare valcovitých granúl alebo dutých alebo plných viaclaločkových granúl, voštín alebo peliet.

12. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že poréznym nosičom je alumina.

13. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že cyklizačná hydrolýzna reakcia sa uskutočňuje v plynnej fáze.