

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

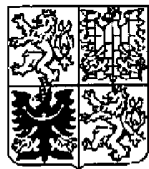
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3578-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **07. 05. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **18.05.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19517821**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 04. 98**
(Věstník č. 4/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/01891**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/36600**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 D 201/08

(71) Přihlášovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Fuchs Eberhard Dr., Frankenthal, DE;
Witzel Tom Dr., Ludwigshafen, DE;
Flick Klemens Dr., Herxheim, DE;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9,
Praha 6, 16000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob přípravy cyklických laktamů

(57) Anotace:

Způsob přípravy cyklických laktamů reakcí nitrilů aminokarboxylové kyseliny s vodou, v přítomnosti katalyzátorů, prováděné v kapalně fázi v přítomnosti heterogenních katalyzátorů na bázi oxidu titaničitého, s obsahem rutilu hmotnostně 0,1 až 95 % a s obsahem anatasu hmotnostně 99,9 až 5 %, vždy vztaženo k celkovému obsahu oxidu titaničitého.

CZ 3578-97 A3

Způsob přípravy cyklických laktamů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy cyklických laktamů reakcí nitrilů aminokarboxylové kyseliny s vodou v přítomnosti katalyzátorů.

Dosavadní stav techniky

Z amerického patentového spisu číslo US-A 4 628 085 je známa reakce nitrilu 6-aminokapronové kyseliny s vodou v plynném stavu na kyselém silikagelu při teplotě 300 °C. Jako produkt kvantitativně probíhající reakce se s počáteční selektivitou získá 95 % kaprolaktamu, konstatuje se však rychlé klesání produktivity a selektivity. Podobný způsob je popsán v americkém patentovém spise číslo US-A 4 625 023, podle kterého se vede silně zředěný průtok plynů sestávajících z nitrilu 6-aminokapronové kyseliny, dinitrilu kyseliny adipové, amoniaku a vodní páry a nosného plynu přes katalyzátorové lože sestávající ze silikagelu a systému měď(chrom)barium-oxid titaničitý. Při 85% výtěžku se získá kaprolaktam se selektivitou 91%. Také v tomto případě se pozoruje rychlá deaktivace katalyzátoru.

Předmětem vynálezu podle amerického patentového spisu číslo US-A 2 301 964 je nekatalyzovaná reakce nitrilu 6-aminokapronové kyseliny ve vodném roztoku na kaprolaktam při teplotě 285 °C. Výtěžky jsou pod 80 %.

Francouzský patentový spis číslo FR-A 2 029 540 popisuje způsob cyklizace nitrilu 6-aminokapronové kyseliny na kaprolaktam pomocí homogenních kovových katalyzátorů sestávajících ze skupiny zinku a mědi ve vodném roztoku, přičemž se kaprolaktam získá s výtěžkem až 83%. Úplné oddělení katalyzátorů od

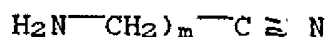
hodnotného kaprolaktamového produktu přináší však potíže, neboť kaprolaktam vytváří s použitými kovy komplexy.

Úkolem vynálezu tedy je vyvinout způsob výroby cyklických laktamů reakcí nitrilů aminokarboxylové kyseliny s vodou, který nemá shora uvedené nedostatky.

Podstata vynálezu

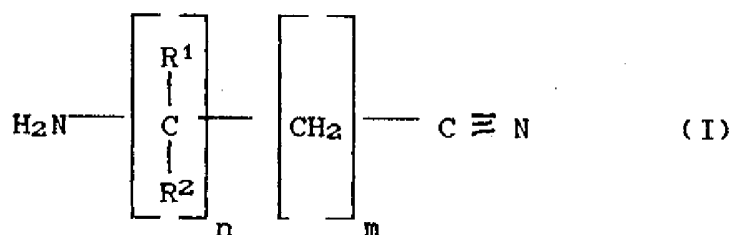
Způsob přípravy cyklických laktamů reakcí nitrilů aminokarboxylové kyseliny s vodou, v přítomnosti katalyzátorů, spočívá podle vynálezu v tom, že se reakce provádí v kapalně fázi v přítomnosti heterogenních katalyzátorů na bázi oxidu titaničitého, s obsahem rutilu hmotnostně 0,1 až 95 % a s obsahem anatasu hmotnostně 99,9 až 5%, vždy vztaženo k celkovému obsahu oxidu titaničitého.

S výhodou se reakce provádí při teplotě 140 až 320 °C za použití nitrilů aminokarboxylové kyseliny obecného vzorce



přičemž index m má hodnotu 3, 4, 5 nebo 6, především nitrilu 6-aminokapronové kyseliny. S výhodou se používá hmotnostně 1 až 50% roztoku nitrilu aminokarboxylové kyseliny ve vodě nebo ve směsi vody s organickým rozpouštědlem.

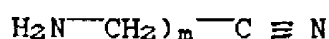
Jako výchozích látek se při způsobu podle vynálezu používá nitrilů aminokarboxylové kyseliny, s výhodou obecného vzorce I.



přičemž znamená n a m vždy 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 a 9 a součet $n + m$ je alespoň 3, s výhodou alespoň 4.

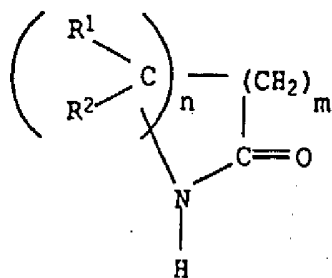
Symbole R^1 a R^2 mohou být substituenty jakéhokoli druhu, přičemž má být zajištěno, že žádaná cyklická reakce není substituenty ovlivňována. S výhodou znamenají symboly R^1 a R^2 nezávisle na sobě skupiny alkylové s 1 až 6 atomy uhlíku, cykloalkylové s 5 až 7 atomy uhlíku, nebo arylové se 6 až 12 atomy uhlíku.

Obzvláště výhodnými výchozími sloučeninami jsou nitrily aminokarboxylové kyseliny obecného vzorce



kde znamená m má hodnotu 3, 4, 5 nebo 6, obzvláště 5. Pro $m=5$ je výchozí sloučeninou nitril 6-aminokapronové kyseliny.

Způsobem podle vynálezu se nechávají reagovat shora popsané nitrily aminokarboxylové kyseliny s vodou v kapalně fázi, za použití heterogenních katalyzátorů za získání cyklických laktamů. Při použití nitrilů aminokarboxylové kyseliny obecného vzorce I se získají odpovídající cyklické laktamy obecného vzorce II



(II)

kde n , m , R^1 a R^2 mají shora uvedený význam. Obzvláště výhodnými jsou laktamy obecného vzorce II, kde znamená n nulu a m 4, 5 nebo 6, obzvláště 5 (v tomto posledním případě se získá kaprolaktam).

Reakce se provádí v kapalně fázi při teplotách obecně 140 až 320 °C, s výhodou 160 až 280 °C; tlak je všeobecně 0,1 až 25 MPa s výhodou 0,5 až 15 MPa, přičemž je nutno respektovat

vat, aby reakční směs byla za použitých podmínek, tedy bez katalyzátoru v pevné fázi, kapalná. Prodlevy jsou zpravidla 1 až 120, s výhodou 1 až 90 a nejvýhodněji 1 až 60 minut. V některých případech se ukázalo, že prodleva 1 až 10 minut je zcela postačující.

Na mol nitrilu aminokarboxylové kyseliny se používá obecně nejméně 0,01 mol, s výhodou 0,1 až 20 mol a obzvláště 1 až 5 mol vody.

S výhodou se používá nitril aminokarboxylové kyseliny ve formě hmotnostně 1 až 50%, výhodně 5 až 50% a nejvýhodněji 5 až 30% vodého roztoku (příčemž je pak voda současně reakčním partnerem) nebo ve směsích roztoku voda/rozpouštědlo. Jako rozpouštědla je uvádějí například alkanoly, jako methanol, ethanol, n-propanol a iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, terc.-butanol a polyoly jako diethylenglykol a tetraethylenglykol, uhlovodíky, jako petrolether, benzen, toluen, xylen, laktamy jako pyrrolidon nebo kaprolaktam nebo alkylovou skupinou substituované laktamy, jako N-methylpyrrolidon, N-methylkaprolaktam nebo N-ethylkaprolaktam i estery kyseliny karboxylové, s výhodou karboxylové kyseliny s 1 až 8 atomy uhlíku. V reakční směsi může být též obsažen amoniak. Samozřejmě se také mohou používat také směsi organických rozpouštědel. Jako obzvláště výhodné se v jednotlivých případech osvědčily směsi vody a alkanolů ve hmotnostním poměru voda/alkanol 1 až 75, 25 až 99, s výhodou 1 až 50 až 50 až 99.

Způsob podle vynálezu se provádí v přítomnosti katalyzátorů na bázi oxidu titaničitého, které mají obsah rutilu hmotnostně 0,1 až 95, s výhodou 1 až 90 % a s obsahem anatasu hmotnostně 99,9 až 5, s výhodou 99 až 10 %, vždy ztaženo k celkovému obsahu oxidu titaničitého.

Podle výhodného provedení se reakce provádí na pevném

loži, přičemž katalyzátory jsou ve tvaru tyčinek nebo tablet, s výhodou při tom mají tablety a tyčinky průměr 1 až 10 mm.

K přípravě tyčinek a tablet, které lze vyrábět obvyklými způsoby, se používá prášku oxidu titaničitého, který už má požadovaný obsah anatasu a rutilu, nebo se vyrobí pyrolysou vycházející z čisté modifikace anatasu nebo ze směsi obsahující anatasovou a rutilovou fázi nebo ze směsi fází čistého anatasu a rutilu nebo ze směsi anatasových a rutilových modifikací tím, že se při odpovídající teplotě a prodlevě (jak je pracovníkům v oboru známe, například z *Catalysis Today* 14, str. 225 až 242, 1992) pyrolyzuje tak dlouho, až se dosáhne požadovaného poměru anatasu k rutilu.

Odpovídající prášky jsou obchodně dostupné, například prášek oxidu titaničitého P25^R (hmotnostně 20 až 30 % rutilu a 80 až 70 % anatasu) od firmy Degusa nebo S150^R a S140^R (vždy s obsahem 100% anatasu) od Finti-Kemira.

Oxid titaničitý je možno použít jako takového, nebo jako katalyzátoru na nosiči, přičemž může být nanesen na mechanicky a chemicky stálý nosič většinou s velkým povrchem.

Oxid titaničitý může být vyroben vysrážením z vodného roztoku například po sulfatačním procesu nebo jiným postupem jako je pyrogenní výroba jemných prášků oxidu titaničitého, které jsou obchodně dostupné.

Popřípadě je možno oxid titaničitý obsahující anatas a rutil smíchat s jinými oxidy, jako je oxid hlinitý, oxid zirkoničitý a oxid céru. K výrobě směsí lze volit různé způsoby. Oxidy nebo jejich předprodukty, které jsou převeditelné na oxidy kalcinací, se mohou připravovat například společným vysrážením z roztoků. Při tom se všeobecně dosahuje velmi dobrého rozdělení obou použitých oxidů. Oxidy nebo jejich předpro-

dukty se mohou vysrážet vysrážením jednoho oxidu nebo předproduktu v přítomnosti suspence jemně rozptýlených částic druhého oxidu nebo předproduktu. Další způsob spočívá v mechanickém mísení prášku oxidu nebo předproduktu, přičemž tato směs se může použít jako výchozí materiál k výrobě tyčinek nebo tablet.

Katalyzátory na nosičích se mohou vyrábět různými způsoby. Například je možno oxid titaničitý nanést v podobě solu jednoduchým napuštěním na nosič. Vysušením a kalcinací se obvyklým způsobem těkavé součásti solu odstraní. Takové soly jsou pro oxid titaničitý obchodně dostupné.

Další možností nanášení vrstev aktivního oxidu titaničitého je hydrolysa nebo pyrolysa organických nebo anorganických sloučenin. Může se oxidem titaničitým povléct v tenké vrstvě například keramický nosič hydrolysou titanisopropylátu nebo jinými alkoxidy titanu. Další výhodnou sloučeninou je chlorid titaničitý. Vhodnými nosiči jsou prášky, tyčinky nebo tablety oxidu titaničitého samotného nebo jiných stabilních oxidů, jako je oxid křemičitý. Použité nosiče mohou být k usnadnění transportu makroporézní. Důležité je, aby se při pyrolyse oxidu titaničitého dbalo toho, aby jak rutilová, tak anatasová fáze vznikly v uvedených podílech.

Způsobem podle vynálezu se získají cyklické laktamy, zejména kaprolaktam ve vysokém výtěžku s dobrou selektivitou a s dobrou stálostí katalytického působení.

Vynález objasňují, nijak však neomezují následující příklady praktického provedení. Procenta jsou míněna hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1 až 7

Do zahříváného trubkového reaktoru o obsahu 25 ml (průměr 6 mm, délka 800 mm), naplněného oxidem titaničitým ve tvaru tablet nebo tyčinek, se zavede za tlaku 10 MPa roztok nitrilu 6-aminokapronové kyseliny (ACN) ve vodě a v ethanolu v hmotnostních poměrech uvedených v tabulce. Proud produktu vycházejícího z reaktoru se analyzuje plynovou chromatografií. Výsledky obsahuje tabulka.

Tabulka

Příklad	Katalyzátor	Tvar	Obsah sulfátu [%]	Rutil [%]	Anatas [%]	BET [m ² /g]	A	U	S
1	P25	3 mm tyčinky	0,01	93	7	15	92	95	97
2	P25/DT51 ¹	3 mm tyčinky	0,5	18	82	41	90	98	93
3	P25/S150 ²	3 mm tyčinky	0,06	16	84	50	89	97	92
4	P25	1,5 mm tyčinky	n.b.	20	80	48	91	99	93
Pro porovnání									
5	VXR611 ^{R3}	1,5 mm tyčinky	n.b.	100	0	5	5	10	53
6	DT51	4 mm tyčinky	n.b.	0	100	36	78	90	85
7	S150	3 mm tyčinky	1,17	0	100	108	90	99	91

1 Směs hmotnostně 2/3 dílů prášku P25^R, zbytek DR51^R (Rhône-Poulenc)

2 Směs hmotnostně 2/3 dílů prášku P25^R, zbytek S150^R (Finti-Kemira)

3 Rutil od fy. Sachtleben zpracovaný 2 h při teplotě 975 °C

n.b. = nestanoveno

A = Výtěžek; S = selektivita; U = rozklad

BET = Povrch po BET podle DIN 66 131

Průmyslová využitelnost

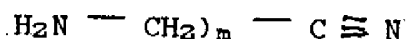
Příprava cyklických laktamů, zejména kaprolaktam ve vysokém výtěžku s dobrou selektivitou a s dobrou stálostí katalyzátoru.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy cyklických laktamů reakcí nitrilů aminokarboxylové kyseliny s vodou, v přítomnosti katalyzátorů, v a z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí v kapalně fázi v přítomnosti heterogenních katalyzátorů na bázi oxidu titaničitého, s obsahem rutilu hmotnostně 0,1 až 95 % a s obsahem anatasu hmotnostně 99,9 až 5%, vždy vztaženo k celkovému obsahu oxidu titaničitého.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí při teplotě 140 až 320 °C.

3. Způsob podle nároku 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se používá nitrilů aminokarboxylové kyseliny obecného vzorce



kde znamená m 3, 4, 5 nebo 6.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako nitrilu aminokarboxylové kyseliny používá nitrilu 6-aminokapronové kyseliny.

5. Způsob podle nároku 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se používá hmotnostně 1 až 50% roztoku nitrilu aminokarboxylové kyseliny ve vodě nebo ve směsi vody s organickým rozpouštědlem.