



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 62002

(13) C2

(51) 7 C07D201/08

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ГІДРОЛІТИЧНОЇ ЦИКЛІЗАЦІЇ АМІНОНІТРИЛЬНОЇ СПЛУКИ ДО ЛАКТАМУ

1

2

(21) 2001021193

(22) 15 07 1999

(24) 15 12 2003

(86) PCT/FR99/01730, 15 07 1999

(31) 98/09529

(32) 22 07 1998

(33) FR

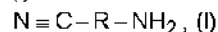
(46) 15 12 2003, Бюл. №12, 2003р

(72) Брюнель Жан-П'єр, FR, Сеньорін Ален, FR,
Север Ліонел, FR(73) РОДІА ФАЙБЕР ЕНД РЕЗІН ІНТЕРМЕДІЄТС,
FR

(56) DE 196 32 006 A, 12 02 1998

WO 96 22974 A, 01 08 1996

EP 0 748 797 A, 18 12 1996

(57) 1 Спосіб гідролітичної циклізації
амінонітрильної сполуки до лактаму шляхом про-
ведення реакції амінонітрилу загальної формули
(I)

в якій R означає заміщений чи незаміщений аліфатичний, циклоаліфатичний чи ари-
лаліфатичний радикал, який включає від 3 до 12
атомів карбону, з водою у присутності твердого
катализатора, який відрізняється тим, що ка-
тализатором є дисперсний катализатор, одержаний
шляхом осаджування та/або адсорбції принаймні
однієї оксигенованої сполуки принаймні одного
елемента, вибраного з групи, що складається з
елементів, які належать до груп з 1 по 16
універсальної класифікації елементів (нової класифікації), причому цей перелік включає також
рідкісноземельні метали, на дисперсну основу, яка
складається з простого чи змішаного неорганічного оксиду чи суміші оксидів принаймні одно-
го елемента, вибраного з групи, що складається з
силіцію, алюмінію, титану, цирконію, ванадію,
ніобію, танталу, вольфраму, молібдену, феруму та
рідкісноземельних металів, і тим, що він включає
принаймні одну систему макропор, яка характери-
зується об'ємом пор, що відповідає порам з
діаметром більш ніж 500Å, не менш ніж 5мл/100г

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що дис-
персний катализатор має питому поверхню більш
ніж 10м²/г і загальний об'єм пор не менш ніж
10мл/100г, причому об'єм пор, який відповідає по-

рам з діаметром більш ніж 500Å, становить не
менш ніж 10мл/100г

3 Спосіб за одним з пп 1 та 2, який відрізняється
тим, що катализатор має питому поверхню більш
ніж 50м²/г

4 Спосіб за одним з пп 1-3, який відрізняється
тим, що катализатор має загальний об'єм пор не
менш ніж 20мл/100г, причому об'єм пор, який від-
повідає порам з діаметром більш ніж 70Å, стано-
вить не менш ніж 20мл/100г

5 Спосіб за одним з пп 1-3, який відрізняється
тим, що катализатор має загальний об'єм пор не
менш ніж 15мл/100г, причому об'єм пор, який від-
повідає порам з діаметром більш ніж 200Å, стано-
вить не менш ніж 15мл/100г

6 Спосіб за одним з попередніх пунктів, який від-
різняється тим, що оксигеновані сполуки, нанесе-
ні на пористу основу, є оксигенованими сполуками
елементів, вибраних з групи, що складається з
силіцію, титану, цирконію, ванадію, ніобію, танта-
лу, вольфраму, молібдену, гафнію, скандію, фос-
фору, бору, феруму, лужноземельних металів та
рідкісноземельних металів або їх сумішей чи змі-
шаних оксидів

7 Спосіб за одним з попередніх пунктів, який від-
різняється тим, що катализатор включає аніони,
вибрані з групи, що включає фтор, аніони загаль-
ної формули (M_xO_y), у якій M означає елемент,
вибраний з групи, яка включає силіцій, арсен, сти-
бій, нітроген, сульфур, карбон та фосфор, x озна-
чає ціле число від 1 до 4, а y означає ціле число
від 1 до 8, або гетеропоп'яніони (ГПА) загальної
формули X⁽ⁿ⁺⁾T₁₂O₄₀⁽⁸ⁿ⁾, у якій T означає вольф-
рам чи молібден, а X означає силіцій, германій,
фосфор, арсен чи ванадій

8 Спосіб за одним з попередніх пунктів, який
відрізняється тим, що концентрація оксигенова-
них сполук, у перерахунку на вагу елемента по
відношенню до ваги катализатора, становить від
1000 млн⁻¹ до 30%

9 Спосіб за одним з попередніх пунктів, який
відрізняється тим, що концентрація оксигенова-
них сполук становить від 0,5 до 15%мас по
відношенню до ваги катализатора

10 Спосіб за п. 7, який відрізняється тим, що кон-
центрація аніонів становить від 0,5 до 15%мас по
відношенню до ваги катализатора

(13) C2

(11) 62002

(19) UA

11 Спосіб за одним з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що дисперсний катализатор має форму бусин, кришви, екструдатів у формі циліндричних гранул або у формі порожнистих чи суцільних багаточасточкових частинок або у формі стільника чи кульок

12 Спосіб за одним з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що пористою основою є оксид алюмінію

13 Спосіб за одним з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що реакцію гідролітичної циклізації проводять у паровій фазі

Винахід стосується способу гідролітичної циклізації амоніонітрильної сполуки до лактаму у присутності катализатора

Винахід стосується, більш конкретно, способу гідролітичної циклізації амоніонітрильної сполуки у присутності макропористого дисперсного катализатора, одержаного шляхом відкладання/імпрегнування чи адсорбції окисленої сполуки на макропористу основу

Лактами, такі як ϵ -капролактамі, є основними сполуками, що використовуються у виробництві поліамідів, зокрема, ПА-6

Серед різних відомих способів синтезу цих лактамів, один зі способів полягає у гідролітичній циклізації відповідного амоніонітрилу, зокрема, відповідного аліфатичного амоніонітрилу, у присутності води та катализатора

Так, патент США №2357484 описує спосіб паровофазового одержання лактаму з використанням як катализатора активованого оксиду алюмінію, оксиду кремнію у гелієвій формі чи борофосфорної кислоти

Патент США №4628085 також описує спосіб одержання лактамів шляхом паровофазової гідролітичної циклізації у присутності катализатора на основі оксиду силіцію з питомою поверхнею більш ніж $250\text{ м}^2/\text{г}$. Ця реакція проводиться у присутності водню та аміаку

Патентна заявка WO 98/0669 пропонує катализатори на основі гідратованих чи негідратованих оксидів металів, причому метали обирають з групи, що складається зі стануму, цирконію, гафнію, бісмуту, ванадію, ніобію та танталу або їх сумішей. Ці катализатори насипного типу і не мають макропористості. Їх життєвий цикл є дуже коротким і не сумісним з промисловим використанням у способі виробництва лактаму

Крім того, заявник пропонує патентну заявку WO 96/22974, де є спосіб паровофазової гідролітичної циклізації амоніонітрилу з використанням як катализатора оксиду алюмінію, який має домени з визначеною питомою поверхнею та об'ємом пор

Одержані лактами звичайно використовують для виробництва полімеру, як, наприклад, ϵ -капролактамі використовується для виробництва ПА-6. Ці полімери мають багато різноманітних галузей використання

Однак, однією з найважливіших галузей застосування є виробництво пряжі, нитей чи волокон, зокрема, для текстильної промисловості

Ці різні галузі застосування, зокрема та, що описана вище, вимагає використання поліаміду, який має дуже специфічні фізико-хімічні та хімічні властивості. Для забезпечення таких властивостей необхідно проводити синтез цих полімерів з моно-

мерів чи лактамів, які також мають дуже високі показники чистоти

Так, капролактамі має загалом задовольняти таким вимогам

перманганатний індекс(за стандартом ISO 8660) < 5

вільні основи < 0,1 міліеквівалентів(мек)/кг капролактаму

петки основи(за стандартом ISO 8661) < 0,5мек/кг

УФ поглинання при 290nm(за стандартом ISO 7059) < 0,05

Для забезпечення таких характеристик необхідно використовувати складні технології очищення. Такі технології мають багато економічних недоліків, зокрема, велике споживання енергії та великі витрати на матеріали

Однією з причин існування необхідності очищати сировий лактамі, одержаний відомими способами, є присутність побічних реакцій, які виникають, зокрема, на стадії гідролітичної циклізації амоніонітрилу

Таким чином, для уникнення цих побічних реакцій треба, щоб катализатор промотував головну реакцію утворення лактаму. Ця властивість катализатора може бути проілюстрована селективністю способу щодо сирового лактаму. Якість сирового лактаму можна також оцінити шляхом титрування 0,2N водним розчином перманганату калію(перманганатний індекс)

Крім того, для забезпечення високого та постійного ступеню чистоти сирового лактаму, що виробляється, необхідно підтримувати рівень селективності катализатора на протязі життєвого циклу катализатора

Оксиди алюмінію, запропоновані у патентній заявці заявника WO 96/22974, є початковою стадією вирішення цієї проблеми за рахунок використання високоактивного та селективного катализатора з великим життєвим циклом

Однак, здається потрібним подальше поліпшення технологічних показників каталізу гідролітичної циклізації лактамів, з метою підвищення початкової селективності катализатора, а також чистоти сирового лактаму, водночас з підтримкою цього високого рівня протягом життєвого циклу катализатора

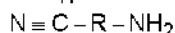
Однією з цілей даного винаходу є технічне рішення, спрямоване на поліпшення каталізу гідролітичної циклізації амоніонітрилів, зокрема, селективності цього каталізу, з метою одержання сирового лактаму з високим ступенем чистоти. Таким чином, сировий лактамі, що виробляється, може бути використаний для виробництва полімеру з високими хімічними та фізико-хімічними влас-

тивостями після проведення процесу очистки, який є простішим та більш економічним, ніж ті, що використовуються зараз

Вираз «сировий лактам» стосується продукту реакції гідролітичної циклізації після видалення аміаку та будь-яких розчинників, наприклад, таких як вода

Вираз «очищений лактам» позначає лактам, одержаний шляхом очистки сирового лактаму

З цією метою, винахід пропонує спосіб гідролітичної циклізації амінонітрильної сполуки до лактаму шляхом проведення реакції амінонітрилу вказаної далі загальної формули (I)



у якій

R позначає заміщений чи незаміщений аліфатичний, циклоаліфатичний чи ариаліфатичний радикал, який включає від 3 до 12 атомів карбону, з водою у присутності твердого каталізатора, який відрізняється тим, що каталізатор є дисперсним каталізатором, одержаним шляхом осаджування та/або адсорбції принаймні однієї оксигенованої сполуки принаймні одного елемента, обраного з групи, що складається з елементів, які належать до груп з 1 по 16 універсальної класифікації елементів (нової класифікації), причому цей перелік включає також рідкісноземельні метали, на дисперсну основу, яка складається з простого чи змішаного неорганічного оксиду принаймні одного елемента, обраного з групи, що складається з силіцію, алюмінію, титану, цирконію, ванадію, ніобію, танталу, вольфраму, молібдену, феруму та рідкісноземельних металів, або шляхом змішування принаймні однієї з вказаних оксигенованих сполук з неорганічним оксидом(оксидами), що утворюють основу, перед їх формуванням

Згідно з винаходом, дисперсний каталізатор включає принаймні одну систему макропор, яка характеризується об'ємом пор, що відповідає порам з діаметром більш ніж 500Å, не менш ніж 5мл/100г

Ця макропористість краще утворюється під час процесу формування частинок описаними далі, або подібними до них, методами, наприклад, шляхом додання пороутворювача

Каталізатор може бути використаний у різних формах, таких як бусини, порошки, екструдати у формі порожнистих чи суцільних циліндричних гранул, стільника чи кульок, причому формування необов'язково проводять з використанням зв'язуючого

По-перше, це можуть бути бусини з неорганічних оксидів, одержані методом формування у масляних краплинах(або коагуляцією краплин) Бусини цього типу можуть бути одержані, наприклад, способом, аналогічним до описаного для утворення бусин оксиду алюмінію у патентах EP-A-0015801 чи EP-A-0097539 Контроль пористості можна здійснювати, зокрема, згідно зі способом, описаним у патенті EP-A-0097539, шляхом коагуляції краплин у водних суспензіях чи дисперсіях неорганічного оксиду

Бусини можуть бути також одержані методом агрегування у обертовому барабані чи грануляторі

Вони можуть бути також екструдатами неорганічних оксидів

Вони можуть бути одержані шляхом перемішування та подальшої екструзії матеріалу на основі неорганічного оксиду Контроль пористості цих екструдатів може здійснюватись шляхом добору оксиду, що використовується, та шляхом регулювання умов одержання цього оксиду та умов перемішування цього оксиду перед екструзією Так, неорганічний оксид може бути змішаним з пороутворювачами під час перемішування Наприклад, екструдати можуть бути одержані способом, описаним у патенті США №3856708

Аналогічно, бусини з контрольованою пористістю можуть бути одержані шляхом додання пороутворювача та агрегування у обертовій чаші чи грануляторі, або методом «масляної краплини»

Ці способи формування можуть бути здійснені шляхом використання суміші неорганічного оксиду та оксигенованої сполуки за винаходом, або прекурсору вказаної оксигенованої сполуки, причому прекурсор перетворюється на оксигеновану сполуку, наприклад, шляхом термічної обробки каталізатора, краще після формування

Згідно з іншою ознакою винаходу, частинки каталізатора мають питому поверхню більш ніж 10м²/г і об'єм пор не менш ніж 10мл/100г, причому об'єм пор, які відповідають порам з діаметром більш ніж 500Å, становить не менш ніж 10мл/100г

Згідно з іншою ознакою винаходу, частинки каталізатора мають питому поверхню більш ніж 50м²/г

Краще, вони мають загальний об'єм пор не менш ніж 15мл/100г, причому об'єм пор, що відповідає порам з діаметром не менш ніж 200Å, становить не менш ніж 15мл/100г, краще не менш ніж 20мл/100г

Згідно з іншою ознакою винаходу, каталізатор має загальний об'єм пор не менш ніж 20мл/100г, причому об'єм пор, які відповідають порам з діаметром більш ніж 70Å, становить не менш ніж 20мл/100г

У методиці, пов'язаній з використанням пористої основи, на яку нанесено оксигеновані сполуки елементів, ці елементи краще обирають з переліку, який включає силіцій, титан, цирконій, ванадій, ніобій, тантал, вольфрам, молібден, фосфор, бор, ферум, лужноземельні метали та рідкісноземельні метали Оксигенована сполука є краще простим чи змішаним оксидом одного чи кількох елементів, вказаних вище, або сумішшю цих оксидів

У цьому варіанті втілення, пориста основа є краще пористим оксидом алюмінію Краще, цей оксид алюмінію має такі показники питомої поверхні, об'єму пор та розподілу пор за розміром, як було визначено вище

Цей варіант втілення є особливо кращим, оскільки каталізатор з такою питомою пористістю виявляє високий час життя у каталізі реакції гідролітичної циклізації амінонітрилів, як описано у патентній заявці WO 96/22974 Присутність на поверхні пор оксигенованих сполук, вказаних вище, дає змогу досягти кращого каталітичного ефекту, ніж у випадку каталізатора, виготовленого з цієї самої оксигенованої сполуки, але без нанесення на основу, у насипній формі Якщо неорганічний оксид, що утворює основу, має каталітичну активність у

реакції гідролітичної циклізації, то присутність цих оксигенованих сполук модифікує каталітичну активність каталізатора, зокрема, підвищуючи селективність реакції, зводячи до мінімуму побічні реакції

Згідно з іншою ознакою винаходу, ефективність каталізатора, зокрема, його селективність, може бути поліпшена шляхом введення, з оксигенованою сполукою, аніонів, обраних з групи, що складається зі фтору, аніонів загальної формули (M_xO_y) , у якій M позначає елемент, обраний з групи, що включає силіцій, арсен, стибій, нітроген, сульфур, карбон та фосфор, x позначає ціле число від 1 до 4, а y позначає ціле число від 1 до 8, або гетерополіаніонів (ГПА) загальної формули $X^{(n+)}T_{12}O_{41}^{(6n)}$, у якій T позначає вольфрам чи молибден, а X позначає силіцій, германій, фосфор, арсен чи ванадій

Як приклади аніонів, що є особливо придатними для винаходу, можна згадати, зокрема, фосфати, сульфати, силікати та гетерополіаніони додекамолібдату та додекатунгстату

Внаслідок цього одержаний сировий лактам має кращу якість. Це полегшує одержання очищеного лактаму, який задовольняє вимогам згаданих вище технічних умов

Вагова концентрація оксигенованої сполуки, яка входить до каталізатора, становить краще від 1000 млн^{-1} до 30% у перерахунку на масу елементу у оксигенованій сполуці по відношенню до загальної маси каталізатора. Краще ця концентрація становить від 0,5% до 15% мас

Концентрація аніонів у каталізаторі краще становить від 0,5 до 15% мас

Якщо пористі основи є оксидами алюмінію за даним винаходом, ці оксиди алюмінію звичайно одержують дегідратацією гібситу, байериту, нордстрандиту або їх різних сумішей. Різні способи одержання оксидів алюмінію описані у енциклопедії Kirk-Othmer, Volume 2, pages 291 - 297

Оксиди алюмінію, що використовуються у способі даного винаходу, можуть бути одержані шляхом введення гідратованого оксиду алюмінію, у тонкодисперсній формі, до контакту з гарячим потоком газу з температурою від 400°C до 1000°C , з подальшим підтриманням контакту між гідратом та газами протягом періоду, який становить від долі секунди до 10 секунд, і, зрештою, розділення частково дегідратованого оксиду алюмінію та гарячих газів. Можна зробити посилання, зокрема, на спосіб, описаний у патенті США №2915365

Можливо також здійснити автоклавування агломератів оксиду алюмінію, одержаних, як описано вище, у водному середовищі, необов'язково у присутності кислоти, при температурі вище 100°C , краще від 150°C до 250°C , протягом періоду від 1 до 20 годин, з подальшим їх висушуванням та кальцинуванням

Температуру кальцинування регулюють таким чином, щоб забезпечити одержання вказаних вище показників питомої поверхні та об'єму пор

Каталізатори за винаходом краще мають питому поверхню більш ніж $50 \text{ м}^2/\text{г}$

Крім того, вони краще мають пори з діаметром більш ніж $0,1 \text{ мкм}$, причому об'єм пор, утворений цими порами, становить не менш ніж $5 \text{ мл}/100 \text{ г}$,

краще не менш ніж $10 \text{ мл}/100 \text{ г}$

За одним кращим варіантом втілення винаходу ці каталізатори також включають пори з діаметром не менш ніж $0,5 \text{ мкм}$, причому відповідний об'єм пор становить не менш ніж $5 \text{ мл}/100 \text{ г}$, краще не менш ніж $10 \text{ мл}/100 \text{ г}$

Цей об'єм пор, утворений порами з діаметром більш ніж 500 \AA , краще більш ніж $0,1 \text{ мкм}$, і ще краще більш ніж $0,5 \text{ мкм}$, дає змогу одержати каталізатори з великим життєвим циклом, такі як каталізатор для реакції гідролітичної циклізації амінонтрилів до лактамів. Зрештою, такі каталізатори можуть бути використані у промислових технологіях виробництва лактамів

Згідно з винаходом, каталізатори, які включають оксигеновані сполуки, нанесені на пористу основу, звичайно одержують шляхом імпрегування основи, зокрема, оксиду алюмінію, розчином солі чи сполук вказаних вище елементів, а потім висушують та кальцинують при температурі не нижче 400°C для того, щоб, необов'язково та переважно, перетворити вказані сполуки чи солі на оксигеновані сполуки, краще на оксиди

Аналогічно, додання аніонів може бути здійснене шляхом введення пористої основи до контакту, перед імпрегуванням оксигенованими сполуками чи разом з цим імпрегуванням, з розчином, що містить солі на основі цих аніонів, які краще є терморозкладаваними, такі як солі амонію. Це додання можна також здійснити шляхом введення пористого каталізатора, який включає оксигеновану сполуку, до контакту з розчином, що містить аніон, який має бути введений

Оксиди та аніони загалом знаходяться на поверхні пор основи за цими варіантами втілення

За іншим варіантом втілення, вже згаданим вище, сполуки елементів можуть бути додані до матеріалу, який складає основу, перед його формуванням чи під час його формування

Кальцинування імпрегнованих основ краще здійснюється у окисній атмосфері, такий як повітря

Отже, як буде продемонстровано далі, реакція гідролітичної циклізації може бути здійснена з мінімумом побічних реакцій, тим самим істотно поліпшуючи селективність процесу щодо лактаму і, зрештою, чистоту одержаного сирового продукту

Реакція гідролітичної циклізації потребує присутності води. Молярне співвідношення між водою та амінонтрилом, що використовується, становить звичайно від 0,5 до 50, краще від 1 до 20. Верхнє значення цього співвідношення не є критичним для винаходу, але вищі величини співвідношення становлять незначний інтерес з економічних причин

Амінонтрил та вода можуть бути використані у формі їх сумішей у паровій формі

За іншим варіантом втілення, амінонтрильний та водний реагенти використовуються у рідкій формі під тиском, необов'язково у присутності розчинника

За кращим варіантом втілення винаходу реагенти підтримуються у паровій формі у реакторі, завантаженому попередньо визначеною кількістю каталізатора

Вільний об'єм реактора може бути зайнятий інертною твердою речовиною, такою як, напри-

клад, кварц, з метою сприяння випаровуванню та диспергуванню реагентів

Можливо, без виникнення незручностей, використання як носія будь-якого інертного газу, такого як нітроген, гелій чи аргон

Температура, при якій проводиться процес за винаходом, повинна бути достатньою для цілкового переведення реагентів до парової фази. Звичайно вона знаходиться у межах від 200°C до 450°C, краще - від 250°C до 400°C

Час контакту між амініонітрилом та каталізатором є некритичним. Цей час контакту звичайно становить від 0,5 до 200 секунд, краще - від 1 до 100 секунд

Тиск є некритичним параметром процесу. Так, процес може бути проведеним при тиску від 0,1 до 20000кПа (10^{-3} - 200бар). Краще, процес проводиться при тиску від 10 до 2000кПа (0,1 - 20бар). У випадку проведення гідролізу у паровій фазі, цей тиск краще становить від 0,1 до 300кПа (10^{-3} - 3бар)

Не виключене використання розчинника, який є інертним за умов проведення реакції, такого як, наприклад, алкан, циклоалкан, ароматичний вуглеводень чи галогенована форма одного з вищезгаданих вуглеводнів, і, таким чином, створення рідинної фази для проведення реакції

Амініонітрилами, які можуть бути циклізовані за допомогою способу за винаходом, є краще аліфатичні ω -амінонітрили, такі як ω -аміновалеронітрил, ω -амінокапронітрил, ω -амінооктанітрил, ω -амінононанітрил, ω -амінодеканітрил, ω -амінодеканонітрил, ω -амінододеканонітрил чи метиламіновалеронітрил

Кращою та найважливішою сполукою є амінокапронітрил, з якого утворюється ϵ -капролактам. Остання сполука є мономером поліаміду 6, який використовується для виробництва різних виробів, таких як формовані деталі, пряжа, волокна, нити, кордові нити чи плівки

ϵ -Капролактам, який одержують за реакцією гідролітичної циклізації, краще очищують різними відомими способами очищення, такими як дистиляція, кристалізація у середовищі розчинника чи у фазі розплаву, обробка на смоли, обробка окисником та/або підрування. Ці різні стадії можуть бути частково чи повністю скомбіновані у різному порядку та у залежності від ступеню чистоти одержаного ϵ -капролактаму

Одна з переваг винаходу полягає у спрощенні процесу очистки за рахунок використання лише однієї чи двох з цих стадій

Інші цілі, переваги та деталі стануть зрозумілишими у світлі наведених далі прикладів, які мають лише ілюстративне призначення

Приклади 1 - 3

200г каталізатора завантажують до циліндричного реактора діаметром 40мм та висотою 1м і розподіляють таким чином

у першій секції реактора 43,7 г каталізатора змішують з 889г скляних бусин,

у другій секції реактора 156,3 г каталізатора змішують з 169г скляних бусин

Воду та амініонітрил подають з масовими витратами, що дорівнюють 129г/год та 200г/год, відповідно

Реактор підтримують при температурі 300°C

Випробування припиняють після робочого часу у 500годин

Реакційну суміш аналізують методом газової хроматографії, зокрема, для визначення концентрації капролактаму

Визначають ступінь конверсії (СК) амінокапронітрилу та селективність (С) щодо капролактаму (КПЛ) по відношенню до перетвореного амінокапронітрилу

Якість одержаного сирового капролактаму вимірювали титруванням сірчанокислотного розчину капролактаму 0,2N водним розчином перманганату калію, її виражали у мл розчину KMnO_4 на кг капролактаму

Цей аналіз проводили за такою методикою

3г розчину, що містить капролактam, у якому концентрацію капролактаму було визначено рідинною хроматографією, додавали до 60мл води. До розчину капролактаму додавали 3мл концентрованого (98%) розчину сірчаної шепоти. Перманганатний індекс, який визначають після нейтралізації середовища до pH 7, вимірюють шляхом додавання 0,2N розчину перманганату калію

Оксид алюмінію, який використовують як каталізатор, має такі властивості

Оксид алюмінію

питома поверхня (ПП) $139\text{м}^2/\text{г}$

загальний об'єм пор $117\text{мл}/100\text{г}$

об'єм пор, який відповідає порам з діаметром більш ніж 500Å $50\text{мл}/100\text{г}$

об'єм пор, який відповідає порам з діаметром більш ніж 200Å $70\text{мл}/100\text{г}$

об'єм пор, який відповідає порам з діаметром більш ніж 70Å $116\text{мл}/100\text{г}$

У наведеній нижче таблиці зведені результати, одержані для

Прикладу 1, який є представницьким для відомого рівня техніки (патентна заявка WO 96/22974), і був здійснений з використанням описаного вище оксиду алюмінію,

Прикладів 2 та 3 за винаходом, вони були здійснені з каталізаторами, одержаними, відповідно, шляхом імпрегнування, висушування та кальцинування 3% TiO_2 та 3% La_2O_3 , нанесених на описаний вище оксид алюмінію

Таблиця I

Приклади		1	2	3
Каталізатор		Оксид алюмінію	Оксид алюмінію + 3% TiO_2	Оксид алюмінію + 3% La_2O_3
Після 500 годин роботи	СК акрилонітрилу	96,3%	97,1%	96,5%
	С щодо КПЛ	> 99%	> 99%	> 99%
	Якість сирового КПЛ (мл KMnO_4 /кг КПЛ)	123	62	91

Приклади 4 - 11

166,5г каталізатора завантажують до циліндричного реактора діаметром 40мм та висотою 1м і розподіляють таким чином

у першій секції реактора 36,5г каталізатора змішують з 845г скляних бусин,

у другій секції реактора 130г каталізатора без скляних бусин

Воду та амоніонтрип подають з масовими витратами, що дорівнюють 128г/год та 200г/год, відповідно

Реактор підтримують при температурі 300°C

Випробування припиняють після робочого часу у 200 годин

Реакційну суміш аналізують методом газової хроматографії, зокрема, для визначення концентрації капролактаму

Визначають ступінь конверсії(СК) амінокапронтрилу та селективності(С) щодо капролактаму(КПЛ) по відношенню до перетвореного амінокапронтрилу

Якість сирового капролактаму, який входить до реакційного середовища, оцінюють шляхом вимірювання перманганатного індексу, який визначають шляхом нейтралізації середовища до рН 7 доданням хлористоводневої кислоти та вимірювання УФ-поглинання при довжині хвилі 290nm. Цю якість оцінюють також шляхом вимірювання полярографічного індексу, відомого як IPOL, який відображає концентрацію електровідновних імінів у середовищі, що аналізується

Цей індекс визначають за такою методикою

Електроліт(10%мас розчин HMD у воді) заливають до полярографічної комірки об'ємом 10 чи 20мл. Після деаерації перемішуванням електроліт поміщають під потік аргону чи азоту на 5 хвилин

«Холосту» полярограму одержують у атмосфері азоту чи аргону

Додають до цього електроліту 0,1г зразку, який треба проаналізувати. Після деаерації та витримання під інертною атмосферою азоту чи аргону одержують полярограму «холостий + зразок»

До середовища електроліт + зразок додають стандартний зразок ізобутаналю, який містить 500мг ізобутаналю у метанолі, при об'ємі розчину, що дорівнює 50мл. Одержують полярограму за таких саме умов, як описано вище

Полярограми реєструють за таких умов

вихідний потенціал = -1,1 В/Ag-AgCl

кінцевий потенціал = -1,9 В/Ag-AgCl

швидкість накладання потенціалу = 4мВ/с

Розрахунок індексу IPOL здійснюється за формулою

$$IPOL = \frac{10^8}{7211} \times \frac{V \times U}{M^1} \times \frac{I_2 - I_1}{I_3 - I_2}$$

у якій

M¹ позначає масу узятого для аналізу зразку

середовища, у грамах,

I₁ позначає струм відновлення, який відповідає «холостому» електроліту, у нА, фіг визначений при -1,7 В/Ag-AgCl,

I₂ позначає струм відновлення, який відповідає системі «холостий + зразок», фіг визначений при -1,7 В/Ag-AgCl,

I₃ позначає струм відновлення, який відповідає системі «холостий + зразок + стандарт», визначений при -1,7 В/Ag-AgCl,

V позначає об'єм доданого стандарту, у мл,

U позначає титр ізобутаналю у стандартному розчині, у г/л,

IPOL позначає полярографічний індекс імінів, виражений у ммоль ізобутаналю/тонну зразку

Оксид алюмінію, використаний як каталізатор, має такі властивості

питома поверхня(ПП) 140м²/г

загальний об'єм пор 112,9мл/100г

об'єм пор, який відповідає порам з діаметром більш ніж 10000Å 12мл/100г

об'єм пор, який відповідає порам з діаметром більш ніж 1000Å 34,8мл/100г

об'єм пор, який відповідає порам з діаметром більш ніж 200Å 92мл/100г

об'єм пор, який відповідає порам з діаметром більш ніж 70Å 111мл/100г

Одержані результати зведені у Таблиці II нижче

Порівняльний Приклад 4 був здійснений з використанням як каталізатора фіг вказаного вище оксиду алюмінію без окислених сполук та/або аніонів,

Приклади 5 - 11 за винаходом. Вони були здійснені з каталізаторами, одержаними шляхом імпрегнування вказаного вище оксиду алюмінію прекурсором оксигенованих елементів, висушування та кальцинування. Склад досліджених фіг каталізаторів наведений у Таблиці II нижче

У цій Таблиці II також зведені результати, одержані з активності каталізатора за показником ступеню конверсії акрилонтрилу та селективності щодо капролактаму

Результати, що стосуються якості одержаного капролактаму, зведені у Таблицю III. Ці результати чітко показують вплив присутності цих оксигенованих елементів на поверхні пористої основи як на вміст іміну(індекс IPOL), так і на перманганатний індекс та УФ-поглинання

Таким чином, винахід дає змогу виробляти чистіший капролактаму, який може бути очищений легше та з меншою кількістю елементарний стадій очистки для задоволення вимог, що висуваються щодо його використання, зокрема, у виробництві поліаміду, призначеного для текстильної промисловості

Таблиця II

Приклад №	Каталізатор (% мол. елементу по відношенню до ваги каталізатора)	СК (акрилонтрил), у %	С (щодо КПЛ), у %
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

Продолжение таблицы II

Приклад №	Катализатор (% мол. елементу по відношенню до ваги катализатора)	СК (акрилонитрил), у %	С (щодо КПЛ), у %
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

Таблиця III

Приклад №	IPOL	KMnO ₄ , індекс	Поглинання при 290нм
4	4200	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