

Даний винахід стосується способу регенерації каталізатору для циклізуючого гідролізу амінітрилу для одержання лактамів.

Ще більш детально цей винахід стосується регенерації твердих каталізаторів, що використовуються у процесах одержання лактамів за допомогою циклізуючого гідролізу амінітрилів.

Тепер, лактами, такі як ϵ -капролактam, є основними сполуками у виробництві багатьох продуктів і більш особливо у виробництві поліамідів, таких як PA 6 та його кополімерів.

Серед різних відомих процесів синтезу лактамів, один із процесів - циклізуючий гідроліз відповідного амінітрилу, що більш детально - відповідного нерозгалуженого амінітрилу, у присутності води та каталізатора.

Каталізатори, що використовуються в цих процесах можуть класифікуватися в декількох категоріях-об'ємні тверді каталізатори, такі як металеві оксиди, які описані у заявці на патент WO 98/0669, каталізатори, що мають деяку пористість, такі як діоксид кремнію, який описано в патенті США 4,628,085, або, більш особливо, активований оксид алюмінію, описаний у патенті США 2,357,484 та пористий оксид алюмінію, який описано в міжнародній заявці на патент WO 96/22974, наприклад.

У процесах циклізуючого гідролізу амінітрилів у лактами та більш точно амінокапронітрилів у ϵ -капролактамі, патент США 5,646,277, детально розкриває, що реакцію важко проводити в газовій фазі, особливо в промисловому масштабі, тому що їх активність є нестабільною.

Щоб уникати цих проблем, ця заявка розкриває проведення реакції циклізуючого гідролізу в рідкій фазі, можливо в присутності розчинника.

Вищезгадані документи описують використання гетерогенного каталізу за допомогою твердих каталізаторів, таких як оксид алюмінію, кремнію або оксиди металів, для реакції циклізуючого гідролізу в газовій фазі амінітрилу. Час циклу та нестійкість цих каталізаторів не згадані в цих документах тому, що описані приклади відповідають тільки тривалостям реакційного часу протягом декількох годин.

Заявник помітив у довгострокових випробуваннях, тобто для тривалості випробувань більше ніж 200 годин, що ті вищезгадані тверді каталізатори, та особливо деякі оксиди алюмінію, показують трохи швидке зниження у каталітичній діяльності.

Одне можливе рішення для підвищення економічності процесу одержання лактаму, і більш загально - економічності процесів, де використовують каталізатор, полягає в тому, щоб регенерувати витрачені каталізатори.

Однак, є багато процесів регенерації і, для того ж самого типу каталізатора, ці процеси регенерації часто відрізняються в залежності від реакції, яку вони каталізують. Крім того, у залежності від характеру реакції, яку вони каталізують, регенерація каталізатора може бути можливою чи не може бути можливою.

Таке відбувається, тому що причини дезактивації каталізатора численні та непередбачені. Однак, також непередбачено, що обробка каталізатора для поліпшення деяких з цих властивостей також відновлює каталітичну діяльність каталізатора, принаймні до прийнятного рівня.

У випадку реакції циклізуючого гідролізу амінітрилу, ніякий документ не описує можливість регенерації каталізаторів наприкінці циклу.

Один з об'єктів даного винаходу повинний виправити ці недоліки, шляхом пропонування процесу регенерації каталізатору циклізуючого гідролізу амінітрилу у лактам.

Для цієї мети, у винаході пропонується процес регенерації каталізатору циклізуючого гідролізу амінітрилу у лактам, згаданий каталізатор є твердою речовиною, і більш загально представляє собою простий чи змішаний оксид, який може бути пористим, чи не може бути пористим. Цей каталізатор може також складатися з пористої підложки, на яку адсорбуються чи осаджуються каталітичне активні елементи.

Цей процес регенерації складається з обробки витраченого каталізатору чи каталізатору одержаного наприкінці циклу при температурі між 300°C і 600°C в окислювальному середовищі.

Загальна характеристика реакції циклізуючого гідролізу амінітрилу описана нижче.

Термін "похідне амінітрилу" повинен розумітися, як позначення сполук наступної загальної формули (I):



у якій:

R представляє заміщений чи незаміщений аліфатичний, циклоаліфатичний чи арилаліфатичний радикал, що містить від 3 до 12 вуглецевих атомів.

За допомогою прикладу, можуть бути згадані аліфатичні амінітрили, переважно аліфатичні ω -нітрили, такі як ω -аміновалеронітрил, ω -амінокапронітрил; ω -амінооктанітрил, ω -амінононанітрил, ω -амінодеканітрил, ω -амінодеканітрил, ω -амінододеканітрил та метиламіновалеронітрил.

Переважною сполукою, і найбільш важливою, є амінокапронітрил, що перетворюється на ϵ -капролактam. Остання сполука є мономером для найлону-6, який використовується для виробництва різних виробів, таких як литі частини, пряжі, волокна, нитки чи плівки.

Переважно, винахід стосується твердих каталізаторів, які використовуються, особливо, в реакціях циклізуючого гідролізу в газовій фазі.

Таким чином, реакція циклізуючого гідролізу потребує присутності води. Молярне відношення води до амінітрилу, які використовуються в цій реакції, звичайно знаходяться між 0,5 та 50 й, переважно між 1 та 20. Верхнє значення цього відношення не є критичним у винаході, але більш високі відношення наврядчи мають будь-яке значення з економічних причин.

Циклізуюча реакція гідролізу може бути проведена в рідкій або газовій фазі.

Таким чином, в одному втіленні, реагенти амінітрил та вода реагують у рідкому стані під тиском, можливо в присутності розчинника, як описано в патентах США 5,646,277, WO 95/14665 та WO 96/00722.

Амінітрил та вода можуть реагувати у вигляді їх суміші у газовій фазі.

У цьому випадку, реагенти взаємодіють у газовій фазі в реакторі, що містить визначену кількість каталізатору.

Вільний об'єм реактора може бути заповнений інертною твердою речовиною такою як, наприклад,

кварцом, щоб покращити здатність до випаровування і дисперсію реагентів.

Можна використовувати, без будь-яких турбувань, як носій, будь-який інертний газ такий як азот, гелій або аргон.

Температура, при якій проходить процес винаходу, повинна бути досить висока для того, щоб реагенти однозначно та в повній мірі знаходилися в газовій фазі. Ця температура, взагалі, знаходиться між 200°C і 450°C і переважно між 250°C та 400°C.

Час, протягом якого амінітрил знаходиться в контакт з каталізатором не є критичним параметром. Зокрема він може змінюватися в залежності від апарата, який використовується в цьому процесі. Цей час контакту переважно знаходиться між 0,5 та 200 секундами і навіть більше, переважно, між 1 та 100 секундами.

Тиск не є критичним параметром процесу. Таким чином, можна працювати при значеннях тиску від 10^{-3} бар до 200 бар. Переважно, процес проводять при значеннях тиску від 0,1 до 20 бар.

Процес не виключає використання розчинника, що є інертним в умовах реакції, такого як, наприклад, спирт, алкан, циклоалкан, ароматичний вуглеводень або один із цих вищезазначених вуглеводнів у галогенованій формі, і таким чином, процес не виключає присутність рідкої фази в реакційному потоці.

Ці умови для проведення реакції циклізуючого гідролізу даються винятково за допомогою ознаки.

Конкретно, процес регенерації за винаходом також застосовується до каталізаторів, які використовуються у реакціях циклізуючого гідролізу, при різних умовах, особливо у випадку таких каталізаторів, які використовуються, коли реакцію проводять у рідкій фазі, можливо, в присутності розчинника або таких каталізаторів які використовуються в процесах, коли реакцію проводять у газовій фазі.

Каталізatori, що можуть бути регенеровані за допомогою процесу за винаходом це, у більшості, мінеральні оксиди, що мають високу пористість та більш переважно оксиди, що мають макропористість, тобто ті в яких, принаймні частина об'єму пор відповідають порам із діаметром більше ніж 500Å. Об'єм пор, що відповідає макропористості переважно більший ніж 5мл/100г. Ця величина пор та характеристики пористості стосуються свіжих каталізаторів та каталізаторів, регенерованих за допомогою процесу винаходу. Це так, тому що один з важливих результатів процесу за винаходом - регенерація специфічної поверхневої області та розподілення об'єму пор належним чином, щоб істотно відновити характеристики свіжого каталізатора.

Як придатні оксиди, можна згадати прості чи змішані оксиди наступних елементів: кремній, титан, цирконій, ванадій, ніобій, тантал, вольфрам, молібден, залізо, рідкоземельні елементи та алюміній.

Таким чином, процес винаходу застосовується, особливо, до каталізаторів, на основі оксиду алюмінію, описаних в заявці на патент WO 96/22974 та до таких оксидів алюмінію, що містять принаймні один інший простий чи змішаний оксид елементів, що адсорбуються або є підложкою для оксиду алюмінію.

Серед оксидів алюмінію, придатних для каталізу реакції циклізуючого гідролізу амінітрилів, процес регенерації за винаходом застосовується більш особливо і переважно до оксидів алюмінію, що мають або специфічну поверхневу область більше ніж 10м²/г, та загальний об'єм пор більше ніж чи дорівнює 10мл/100 г, об'єм пор відповідає порам, що мають діаметр більше чим 500Å, що є більшим ніж чи рівним 10мл/100г, або специфічну поверхневу область більше чим 50м²/г, загальний об'єм пор більше ніж чи дорівнює 20мл/100г, та об'єм пор відповідає порам, що мають діаметр більше чим 70Å, що є більшим ніж чи рівним 20мл/100г, або специфічну поверхневу область більше чим 50м²/г, загальний об'єм пор більше ніж чи дорівнює 15мл/100г та об'єм пор відповідає порам, що мають діаметр більше чим 200Å, що є більшим ніж чи рівним 15мл/100г, переважно більше ніж чи дорівнює 20мл/100г.

Такі оксиду алюмінію описані у заявці на патент WO 96/22974. Як згадано вище, ці оксиди алюмінію можуть також включати оксиди елементів, осаджених на поверхні чи адсорбованих на поверхні пор для того, щоб збільшити каталітичну активність. Оксиди металів переважно можуть бути елементами, які вибрані з наступного переліку: кремній, титан, цирконій, ванадій, ніобій, тантал, вольфрам, молібден, фосфор, бор, залізо, лужні метали, лужноземельні метали та рідко-земельні метали.

Процес регенерації, який запропонований, може також бути застосований до каталізаторів, основаних на простих або змішаних оксидах металів, об'ємно-каталітичного типу, подібно до тих, які наведені та описані в заявці до патенту WO 98/0669.

Процес регенерації каталізаторів для циклізуючого гідролізу амінітрильних сполук міститься, в переважній характеристиці винаходу, в використанні як окиснювального середовища газової суміші, яка містить 0,2% кисню в об'ємі. Переважно, ця суміш є будь-якою з двох повітря/ інертний газ або кисень/інертно-газова суміш.

Під терміном "інертний газ" слід розуміти, що на увазі маютьься гази, які не мають окиснювальної або відновлювальної активності, такі як азот, інертні гази, діоксид вуглецю та водяна пара.

Вміст кисню в обробляючих газах є переважно низьким на початку процесу регенерації каталізатору. Ця концентрація кисню може поступово зростати.

Таким чином, об'ємна концентрація кисню в обробляючому газі є переважно в межах між 1% та 10% (межа включається) та змінюється протягом процесу, поміж цих двох меж.

Температура обробки каталізатору є важливим критерієм процесу, так як обробка при високій температурі призводить до каталізатору, який є регенерованим, проте має низьку активність. Таким чином, температура обробки є відповідно однією з переважних характеристик винаходу та знаходиться між 370°C та 500°C, і навіть переважніше між 370°C та 450°C.

Відповідно до іншого впровадження винаходу, обробка каталізаторів окисненням переважно проводиться після попередньої обробки з водяною парою при температурі між 200°C та 500°C, переважно між 300°C та 400°C. Водяна пара може використовуватись як суміш з газом-носієм, таким як інертний газ, подібно азоту або повітря, розведеному в інертному газі.

Регенераційний процес виконано, наприклад, в реакторі, який містить каталізатор, пропускаючи через нього окиснювальний газ, такий як повітря, розведене в інертному газі типу азоту. Цей реактор може бути будь-якого типу реакторів та може переважно складатись з заповнених каталізатором труб для реакцій гідролізу. Процес, переважно, виконують при атмосферному тиску.

Відповідно до переважного методу процесу концентрація кисню поступово зростає, це зростання керується та корегується відносно тепла, яке виділюється та видаляється при окисленні сполук.

Інший шлях виконання процесу, що використовує газову обробку, яка містить більш високу концентрацію кисню, полягає в видаленні тепла шляхом охолодження сполук для запобігання утворення окалин в пористому каталізаторі.

Винахід також відноситься до процесу одержання лактамів циклізуючим гідролізом аміонітрилу в присутності каталізатору. Каталізатор є або сумішшю нового каталізатору та каталізатору, регенованого згідно процесу винаходу, або каталізатором, регенованим згідно процесу винаходу.

Далі деталі та переваги винаходу стануть більш зрозумілими в ході висвітлення прикладів, які безпосередньо наведені нижче.

Приклад 1

Оксид алюмінію, який має питому поверхню $139\text{ м}^2/\text{г}$ має повний об'єм порового простору $117\text{ мл}/100\text{ г}$ з об'ємами порового простору, які представлені порами, що мають діаметр більший, ніж 70 \AA та 500 \AA , $116\text{ мл}/100\text{ г}$ та $50\text{ мл}/100\text{ г}$ відповідно.

Цей оксид алюмінію використовується в реакції циклізуючого гідролізу амінокапронітрилу при експлуатаційних умовах, що описані нижче:

В циліндричний реактор з діаметром 40 мм та висотою 1 м завантажено $166,5\text{ г}$ каталізатору, цей каталізатор розподілений в реакторі наступним чином;

- $66,7\text{ г}$ каталізатору змішані з 845 г скляної дробі в першій частині реактору;

- 100 г чистого каталізатору в другій частині реактору.

Вода та амінокапронітрил введені в масових частинах витрат $129\text{ г}/\text{год}$ та $200\text{ г}/\text{год}$ відповідно.

Реактор підтримують при температурі 300°C .

Початковий ступінь перетворення амінокапролактама є $99,5\%$, початкова селективність капролактаму є більшою, ніж 99% .

Випробування було зупинено після здійснення протягом 800 годин.

Ступінь перетворення амінокапронітрилу потім складав $96,5\%$, селективність капролактаму була більшою, ніж 99% .

Відновлений оксид алюмінію має приведену питому поверхню ($80\text{ м}^2/\text{г}$) та приведений об'єм порового простору ($88,5\text{ мл}/100\text{ г}$).

Цей оксид алюмінію піддали регенераційній обробці відповідно до винаходу. Щоб зробити це, через оксид алюмінію пропустили азотно-газовий потік, що містить 2% кисню від об'єму при витраті $1,5\text{ л}/\text{хв}$, та встановили час 20 с . Температура збільшувалась на 100°C на годину до 300°C , а потім на 10°C на годину до кінцевої температури обробки.

Кількість кисню, що містилась в азоті, поступово збільшувалась від 2 до 7% . Каталізатор під газовим потоком підтримувався протягом 16 годин до кінцевої температури 460°C .

Відновлений оксид алюмінію має питому поверхню $134\text{ м}^2/\text{г}$ та повний об'єм порового простору $109\text{ мл}/100\text{ г}$.

Приклад 2

Цей відновлений оксид алюмінію використовується в реакції циклізуючого гідролізу амінокапронітрилу при умовах ідентичних до тих, що були наведені в прикладі 1.

Початкова ступінь конверсії амінокапронітрилу протягом другого циклу складає $99,4\%$, селективність капролактану є більшою, ніж 99% .

Після 500 годин проведення дослідів ступінь перетворення амінокапронітрилу складає $96,3\%$, селективність капролактану все ще є більшою, ніж 99% ,

Ці результати, співставлені з тими, що були одержані при використанні нового каталізатору протягом першого циклу, демонструють ефективність регенераційного процесу винаходу.