



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **75406** (13) **C2**
(51) **МПК**
C07C 253/30 (2006.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ**ОПИС**
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(54) СПОСІБ ГЕМІГІДРОГЕНІЗАЦІЇ АДІПОНІТРИЛУ ДО АМІНОКАПРОНІТРИЛУ ТА ГЕКСАМЕТИЛЕНДІАМІНУ**

1

(21) 20031211970
(22) 13.06.2002
(24) 17.04.2006
(86) PCT/FR02/02023, 13.06.2002
(31) 01/08245
(32) 22.06.2001
(33) FR
(46) 17.04.2006, Бюл. № 4, 2006 р.
(72) Леконт Філіпп, FR, Лопес Жозеф, FR
(73) РОДІА ПОЛІАМІД ІНТЕРМІДІЕЙТС, FR
(56) WO 00/64862, 02.11.2000
US 5 981 790, 09.11.1999
US 5 296 628, 22.03.1994
FR 2 785 608, 12.05.2000
US 5 986 127, 16.11.1999

(57) 1. Спосіб гемігідрогенізації адипонітрилу до амінокапронітрилу та гексаметилендіаміну з використанням водню у присутності каталізатора на основі нікелю, кобальту, нікелю Ренея або кобальту Ренея і сильної неорганічної основи, похідної лужного металу або лужноземельного металу, або аміаку, причому початкове середовище гідрогенізації містить воду при масовій концентрації принаймні 0,5% мас. відносно всієї кількості рідких сполук вказаного середовища, гексаметилендіамін і/або амінокапронітрил, що здатні утворюватись із адипонітрилу, який гідрогенізують, і неперетворений адипонітрил, причому масова концентрація комбінації цих трьох сполук становить від 80% до 99,5%, який **відрізняється** тим, що реакцію гемігідрогенізації проводять у присутності принаймні одного селективного агента, вибраного із групи, яка включає гідроксид або фтористу сполуку тетраалкіламонію.

2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що каталізатор додатково містить легуючий елемент, вибраний із елементів 3-12 груп Періодичної таблиці елементів відповідно до номенклатури IUPAC, опублікованої у довіднику з хімії та фізики (Handbook of Chemistry and Physics), 80-е видання, 1999-2000.

3. Спосіб за будь-яким з пп.1-2, який **відрізняється** тим, що неорганічну основу вибирають із гідроксидів, карбонатів та алкоксидів лужного металу, лужноземельного металу або амонію.

4. Спосіб за будь-яким з пп.1-3, який **відрізняється** тим, що сильну неорганічну основу вибирають

2

із таких сполук: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH та їх сумішей.

5. Спосіб за будь-яким з пп.1-4, який **відрізняється** тим, що кількість неорганічної основи, присутньої у реакційному середовищі, більша або дорівнює 0,05 моль на кілограм каталізатора.

6. Спосіб за будь-яким з пп.1-5, який **відрізняється** тим, що вода присутня у реакційному середовищі у кількості, меншій або рівній 20% мас., переважно від 2% до 15% мас., відносно поєднаних рідких компонентів вказаного середовища.

7. Спосіб за будь-яким з пп.1-6, який **відрізняється** тим, що концентрація цільового амінокапронітрилу і/або відповідного гексаметилендіаміну і неперетвореного адипонітрилу у реакційному середовищі становить від 85% до 99% мас. відносно поєднаних рідин, що складають вказане реакційне середовище.

8. Спосіб за будь-яким з пп.1-7, який **відрізняється** тим, що каталізатор вибирають з нікелю Ренея, кобальту Ренея, нікелю Ренея та кобальту Ренея, що містять один або більше легуючих елементів, таких як хром, титан, молібден, вольфрам, залізо, цинк, мідь, родій, іридій, кобальт або нікель.

9. Спосіб за будь-яким з пп.1-8, який **відрізняється** тим, що каталізатор вибирають з нікелю Ренея, що містить принаймні один легуючий елемент, вибраний із хрому і/або заліза, і/або титану.

10. Спосіб за одним з пп.1-9, який **відрізняється** тим, що використаний каталізатор вибраний із нікелю Ренея, що містить принаймні один легуючий елемент у кількості від 0% до 10%.

11. Спосіб за будь-яким з пп.1-10, який **відрізняється** тим, що вміст каталізатора становить від 0,5% до 50% мас. відносно загальної маси реакційного середовища.

12. Спосіб за будь-яким з пп.1-11, який **відрізняється** тим, що його здійснюють при температурі реакції, меншій або рівній 150°C.

13. Спосіб за будь-яким з пп.1-12, який **відрізняється** тим, що його здійснюють при тиску водню від 1 бар (0,10МПа) до 100 бар (10МПа).

14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що масове співвідношення селективного агента до каталізатора, вираженого як маса каталітичного елемента металу, становить від 0,001:1 до 2:1.

(13) **C2**(11) **75406**(19) **UA**

15. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що селективуючим агентом є гідроксид або фториста сполука тетраалкіламонію,

вибраного з групи, що включає тетраметиламоній, тетраетиламоній, тетрапропіламоній та тетрабутиламоній.

Даний винахід стосується гемігідрогенізації динітрилів до відповідних амінітрилів.

Гідрогенізацію динітрилів звичайно здійснюють для того, щоб приготувати відповідні діаміни; так, зокрема, гідрогенізація адипонітрилу призводить до одержання гексаметилендіаміну, який сам є однією із двох основних сполук для приготування поліаміду-6,6.

Однак, іноді виникає потреба приготувати не діамін, а проміжний амінітрил. Це буває у випадку, наприклад, але це не є обмежуючим, гемігідрогенізації адипонітрилу до амінокапронітрилу, який здатний потім до перетворення у капролактам, основну сполуку для поліаміду-6, або прямо до поліаміду-6.

Так, [патент США 4 389 348] розкриває спосіб гідрогенізації динітрилу до ω -амінонітрилу воднем у середовищі аміаку і апротонного розчинника в присутності родію, осажденного на основній підложці.

[Патент США 5 151 543] розкриває спосіб часткової гідрогенізації динітрилів до амінітрилів у розчиннику при молярному надлишку принаймні 2/1 відносно динітрилу, який містить рідкий аміак або алканол, що містить неорганічну основу, розчинну у згаданому алканолі, у присутності каталізатора типу кобальту Ренея або нікелю.

[Патент США 5 981 790] стосується способу часткової гідрогенізації динітрилів до амінітрилів у присутності каталізатора на основі нікелю Ренея або кобальту Ренея, у присутності принаймні 0,5% за вагою води у реакційному середовищі, що містить продукти, які мають бути гідрогенізовані, і гідрогенізовані сполуки. Каталізатор використаний у поєднанні з основою.

Ці різноманітні способи дають можливість спільно виробляти амінітрил і діамін у відносно високих співвідношеннях і з відносно високим виходом супутніх продуктів, які важко відокремити. Дослідження безперервно спрямовані на модифікування цього співвідношення, щоб, зокрема, підвищити вихід амінітрилу при тих же затратах, що і при виробництві діаміну, а також зменшити утворення супутніх продуктів.

Так, [патентна заявка WO 00/6486] розкриває спосіб часткової гідрогенізації динітрилу для виробництва амінітрилів у присутності каталізатора гідрогенізації, алканолу або рідкого аміаку як розчинника та сполуки, яка дає можливість покращити селективність реакції для амінітрилів. Однак, утворення небажаних супутніх продуктів залишається високим.

Одним із об'єктів даного винаходу є забезпечення нового способу селективної (вибіркової) гідрогенізації однієї нитрильної функціональної групи динітрилу (на яку у даному тексті посилаються як на гемігідрогенізацію), так, щоб приготу-

вати переважно відповідний амінітрил, і лише у дуже малій мірі діамін, з мінімальним утворенням супутніх продуктів.

Більш конкретно, винахід стосується способу гемігідрогенізації аліфатичних динітрилів до відповідних амінітрилів, використовуючи водень у присутності каталізатора гідрогенізації, наприклад, на основі нікелю, кобальту, нікелю Ренея або кобальту Ренея, який не обов'язково містить легуючий елемент, вибраний з елементів груп від 3 до 12 періодичної таблиці елементів відповідно до номенклатури IUPAC, опублікованої у Довіднику з хімії та фізики (Handbook of Chemistry and Physics), 80-те видання, 1999-2000, та сильну неорганічну основу, похідну від лужного металу або лужного рідкоземельного металу, або від аміаку. Початкове середовище гідрогенізації містить воду при вмісті принаймні 0,5% за вагою відносно всієї кількості рідких сполук згаданого середовища, діамін і/або амінітрил, який може утворитись із динітрилу, який має гідрогенізуватись, і неперетворений динітрил, причому вміст за вагою поєднання цих трьох сполук у середовищі становить від 80% до 99,5%.

Згідно з винаходом, реакцію гемігідрогенізації здійснюють у присутності принаймні однієї добавки, яка підвищує селективність для амінітрилу відносно селективності, одержаної з системою без добавки, описаною вище, хоча підтримується загальна селективність для амінітрилу і діаміну на рівні, принаймні по суті еквівалентному селективності, одержаної без добавки.

Термін "селективність для продукту" означає вихід цього одержаного продукту, розрахований відносно кількості динітрилу, конвертованого в кінці реакції.

Цією добавкою є сполука, вибрана із групи, що складається з:

- сполуки, що містить принаймні один ціанідний радикал, не прикріплений до атома вуглецю,
- органічної ізонітрильної сполуки,
- тетраалкіламонію або тетраалкілфосфонію гідроксиду або фтористої сполуки,
- комплексної сполуки із координації між принаймні одним атомом металу і принаймні карбонільними радикалами,
- фтористої сполуки лужного металу або лужного рідкоземельного металу. Слід зазначити як сполуки, що містять принаймні один ціанідний радикал, не прикріплений до атома вуглецю, неорганічні ціаніди, органічні/неорганічні ціаніди, ціанідні комплекси або солі, такі як ціаністий водень, ціанід літію, натрію, калію або міді, ціанідні комплекси $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_4]$, $K_3[Co(CN)_6]$, $K_2[Pt(CN)_6]$ або $K_4[Ru(CN)_6]$, або тіоціаніди амонію чи лужного металу. Слід зазначити, як органічний/неорганічний ціанід, ціаніди тетраалкіламонію,

такі як ціанід тетрабутиламонію, тіоціанід тетраметиламонію або тіоціанід тетрапропіламонію.

Слід зазначити, як органічні ізонітрильні сполуки, зручні для винаходу, терт-октилізонітрил, терт-бутилізонітрил, н-бутилізонітрил, ізопропілізонітрил, бензилізонітрил, етилізонітрил, метилізонітрил та амілізонітрил.

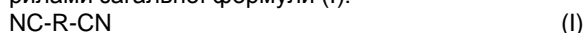
Слід зазначити, як координаційні комплексні сполуки, комплекси, що містять, як комплексуючі сполуки, органічні сполуки, що містять функціональні групи карбоніл, фосфін, арсин або меркапто, приєднані до металу. Слід зазначити, як зручні метали, зокрема, метали із груп 7, 8, 9 та 10 періодичної таблиці елементів, згаданої вище, такі як, наприклад, залізо, рутеній, кобальт, осмій, реній, іридій або родій.

Слід зазначити, як органічний тетраалкілонію гідроксид або сполуки фтору, тетраалкіламонії або тетраалкілфосфонії, що містять гідроксильні групи або атоми фтору, приєднані до амонієвих або фосфонієвих груп. Алкільними радикалами є переважно гідрокарбоніві групи, що містять від 1 до 8 атомів вуглецю. Ці радикали можуть бути лінійними або розгалуженими. Для прикладу, зручними для винаходу є тетраметиламоній, тетраетиламоній, тетрапропіламоній, тетрабутиламоній та тетрабутилфосфоній.

Згідно з кращою характеристикою винаходу, співвідношення за вагою агента, що здійснює селективність, відносно ваги каталітичного елемента, виражене як вага металу, такого, як нікель, становить від 0,001:1 до 2:1, переважно від 0,005:1 до 1:1. Це співвідношення змінюється відповідно до природи агента, що здійснює селективність.

Спосіб винаходу дає можливість одержати, для ступеню конверсії динітрилу більшого, ніж 70%, селективність для амінітрилу більшу, ніж 65%, і загальну селективність для амінітрилу та діаміну більшу, ніж 90%.

Аліфатичні динітрили, які можна використовувати у способі винаходу, більш конкретно є динітрилами загальної формули (I):



в якій R представляє лінійну або розгалужену алкіленову або алкеніленову групу, яка має від 1 до 12 атомів вуглецю.

У способі винаходу переважно використовують динітрили формули (I), в якій R представляє лінійний або розгалужений алкіленовий радикал, що має від 2 до 6 атомів вуглецю.

Зокрема, слід зазначити, як приклади таких динітрилів, адипонітрил (АдН), метилглутаронітрил, етилсукцинонітрил, малононітрил, суццинонітрил, глутаронітрил та їх суміші, зокрема, суміші адипонітрилу і/або метилглутаронітрилу і/або етилсукцинонітрилу, які можна одержати тим же самим способом, що і для синтезу адипонітрилу.

На практиці випадок, коли $R=(\text{CH}_2)_4$, може бути найуживанішим, оскільки це відповідає використанню адипонітрилу (АдН) у даному способі.

Сильна неорганічна основа звичайно складається із гідроксидів лужного металу або лужного рідкоземельного металу або гідроксиду амонію, карбонатів та алкоксидів. Їх переважно вибирають із гідроксидів лужних металів, карбонатів та алкоксидів.

Сильну неорганічну основу, яку використовують, вибирають переважно із таких сполук: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, NH_4OH та їх сумішей.

На практиці звичайно використовують NaOH та KOH, хоча RbOH та CsOH можуть давати дуже хороші результати.

Вода звичайно присутня у реакційному середовищі у кількості меншій, або такій, що дорівнює 20% за вагою. Переважно вміст води у реакційному середовищі становить від 2% до 15% за вагою відносно поєднаних рідинних складових згаданого середовища.

Загальна концентрація цільового амінітрилу і/або відповідного діаміну і неперетвореного динітрилу у реакційному середовищі становить звичайно від 85% до 99% за вагою відносно поєднаних рідин, з яких складається згадане реакційне середовище.

Кількість сильної неорганічної основи переважно більша, ніж або дорівнює 0,05моль/кг каталізатора. Переважно вона становить від 0,1моль до 3моль на кг каталізатора, а краще все ж від 0,15 до 2моль/кг каталізатора.

Каталізатором, використаним у способі, може бути нікель, кобальт, нікель Ренея або кобальт Ренея. Останні метали Ренея містять, крім нікелю або кобальту, і залишкові кількості металу, видаленого із початкового сплаву під час приготування каталізатора, тобто, звичайно алюміній, один або більше інших елементів, яких часто називають легуючими елементами, таких як, наприклад, хром, титан, молібден, вольфрам, залізо, цинк, мідь, родій, іридій, кобальт та нікель. Серед цих легуючих елементів хром і/або залізо і/або титан розглядають як найкращі. Ці легуючі елементи представляють, як вага на вагу нікелю, від 0% до 10%, а краще від 0% до 5%. Ці легуючі елементи також використовують з каталізаторами на основі нікелю і/або кобальту.

Кількість використаного каталізатора може коливатись дуже широко, зокрема, відповідно до способу дії або вибраних умов реакції. Як рекомендація, можна використовувати від 0,5% до 50% за вагою каталізатора відносно загальної ваги реакційного середовища, а звичайно від 1% до 35%.

Згідно з кращим втіленням винаходу, каталізатор попередньо кондиціонують перед його введенням у середовище гемігідрогенізації. Це попереднє кондиціювання переважно здійснюють відповідно до способу, розкритого у не опублікованій [французькій патентній заявці №00 02997]. Коротко цей спосіб полягає у змішуванні каталізатора гідрогенізації з попередньо визначеною кількістю сильної неорганічної основи і розчинника, в якому сильна неорганічна основа не дуже розчинна. Згідно з винаходом, середовище, що містить каталізатор, кондиціонований таким чином, завантажують у реактор гідрогенізації, причому реакцію гідрогенізації здійснюють за звичайних умов і процедур, вже розкритих в літературі.

Агент, що здійснює селективність, можна додати до реакційного середовища окремо від каталізатора. У кращому втіленні селективуючий агент додають до каталізатора перед введенням останнього у реакційне середовище, наприклад, на стадії кондиціювання останнього.

Оптимальна селективність для амінітрилу при постійному ступені конверсії динітрилу залежить від природи і вмісту легуючої добавки, кількості води у реакційному середовищі, температури і природи та вмісту основи і/або селективуючого агента.

Спосіб винаходу звичайно здійснюють при температурі реакції меншій, ніж або такій, що дорівнює 150°C, краще меншій, ніж або такій, що дорівнює 120°C, а ще краще меншій, ніж або такій, що дорівнює 100°C.

Практично ця температура становить від кімнатної температури (приблизно 20°C) до 100°C.

Перед цим, одночасно з або слідом за нагріванням реакційну камеру піддають підходящому тиску водню, тобто, на практиці, від 1бар (0,10МПа) до 100бар (10МПа), а краще від 5бар (0,5МПа) до 50бар (5МПа).

Тривалість реакції може коливатись як функція умов реакції і каталізатора.

При використанні методу роботи у ванні вона може коливатись від декількох хвилин до декількох годин.

Слід зазначити, що спеціалісти даної галузі можуть змінювати порядок здійснення стадій способу за винаходом відповідно до умов роботи.

Інші умови, які керують гідрогенізацією (безперервно або у ванні) відповідно до винаходу відносяться до технічних заходів, по суті відомих.

Наступні приклади ілюструють винахід.

У цих прикладах використані такі аббревіатури:

- AdN= адипонітрил
- ACN= амінокапронітрил
- HMD= гексаметилендіамін
- DC= ступінь конверсії
- CY= селективність відносно конвертованого початкового субстрату (у цьому випадку відносно AdN).

ПОРІВНЯЛЬНИЙ ПРИКЛАД 1

До реактора із нержавіючої сталі об'ємом 100 мл, оснащеного мішалкою самоприсмоктувального типу, засобами для введення реагентів і водню і системою регулювання температури, введені такі реагенти:

гексаметилендіамін	24г
вода	5,3г

КОН 0,33ммоль
 Ni Ренея (що містить 1,7% Cr) 0,65г Ni
 У цьому прикладі є 0,5ммоль КОН/кг Ni.

Після продування реактора азотом, а потім воднем, тиск відрегулювали до 2МПа водню. Реакційну суміш нагріли до температури 50°C.

Потім 24г адипонітрилу негайно ввели через крапельну лійку під тиском 2,5МПа за допомогою понижувача тиску (редуктора), розміщеного на подачі водню при 5МПа. У цій точці час прийняли за 0. За протіканням реакції спостерігали по споживанню водню у подачі водню, при цьому тиск у реакторі підтримували постійним при 2,5МПа, і за допомогою аналізу методом газової хроматографії (ГХ) відібраного зразка реакційної суміші. Коли був досягнутий оптимальний вихід амінокапронітрилу, реакцію припинили шляхом припинення змішування, охолодженням реакційної суміші, а потім зниженням тиску у системі.

Одержали такі результати:

тривалість реакції	33 хвилини
DC AdN:	79,6%
CY для ACN:	70,1%
CY для HMD	29,5%
CY для інших продуктів:	0,4%

ПРИКЛАД 2

Приклад 1 повторили, однак завантажили такі реагенти:

гексаметилендіамін	24г
вода	5,3г
КОН	0,18ммоль
Ni Ренея (що містить 1,7% Cr)	0,65г Ni
Селективуючий агент (C ₂ H ₅) ₄ N ⁺ F ⁻	1,09ммоль
H ₂ O	(0,162г)

У цьому прикладі є 0,3ммоль КОН/кг Ni, а співвідношення: селективуючий агент/нікель дорівнює 0,25:1.

Одержали такі результати:

тривалість реакції	63 хвилини
DC AdN:	83,8%
CY для ACN:	81,6%
CY для HMD	17,8%
CY для всіх інших продуктів:	0,6%

Цей тест показує покращення селективності для ACN і стабільність у селективності для супутніх продуктів.