



УКРАЇНА

(19) UA (11) 90900 (13) C2  
(51) МПК  
C07C 209/48 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

### (54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА АМІНУ

1

(21) а200713402  
(22) 27.04.2006  
(24) 10.06.2010  
(86) PCT/US2006/015912, 27.04.2006  
(31) 11/119,790  
(32) 03.05.2005  
(33) US  
(46) 10.06.2010, Бюл.№ 11, 2010 р.  
(72) ФЛАУЕРС ТОМ Л., US, УРІАРТЕ ЕНТОНІ К., US, ДЕВІС ШЕННОН, US, УОРД ГРЕГОРІ ДЖ., US  
(73) СОЛЮТІА, ІНК., US  
(56) US 5886227 А, 23.03.1999  
(57) 1. Спосіб виробництва аміну з нітрилу шляхом гідрогенізації, що включає:  
а) подачу водню і суміші, що містить нітрil, у реактор, який містить губчатий металевий каталізатор, причому вказана суміш, що містить нітрil, включає нітрil, розчинений у вищому спиртовому розчиннику, вибраному з групи, що складається з С-5 - С-12 спиртів, діолів, тріолів і ароматичних спиртів; і  
б) гідрогенізацію вказаного нітрилу з утворенням аміну.  
2. Спосіб за п. 1, де вказаний реактор додатково містить лужний розчин, що включає лужну речовину.  
3. Спосіб за п. 2, де вказана лужна речовина є гідроксидом лужного металу.  
4. Спосіб за п. 2, де вказаний лужний розчин включає 25 мас. % лужної речовини у воді.  
5. Спосіб за п. 4, де лужна речовина є сумішшю, що містить 50 мас. % гідроксиду натрію та 50 мас. % гідроксиду калію.  
6. Спосіб за п. 1, де вказаний вищий спиртовий розчинник є n-гексанолам.

2

7. Спосіб за п. 6, де вказаний нітрil є октадекандинітрилом.  
8. Спосіб за п. 1, де вказаний нітрil вибирають із групи, що складається з аліфатичних нітрilів, ароматичних нітрilів та їхніх похідних.  
9. Спосіб за п. 8, де вказаний нітрil вибирають із групи, що складається з пропріонітрилу, жирних нітрilів і бензилнітрilів.  
10. Спосіб за п. 8, де вказаний нітрil є октадекандинітрилом.  
11. Спосіб за п. 8, де вказаний вищий спиртовий розчинник є n-гексанолам.  
12. Спосіб за п. 1, де вказаний амін вибирають із групи, що складається з аліфатичних амінів, ароматичних амінів та їхніх похідних.  
13. Спосіб за п. 12, де вказаний амін вибирають із групи, що складається з гексаметилендіаміну, бензиламіну і жирних амінів.  
14. Спосіб за п. 12, де вказаний амін є октадекандіаміном.  
15. Спосіб за п. 1, де вказаний каталізатор є нікелевим каталізатором губчатого типу.  
16. Спосіб за п. 1, де вказаний реактор працює при температурі 75-150 °С.  
17. Спосіб за п. 16, де вказаний реактор працює при температурі 90-110 °С.  
18. Спосіб за п. 1, де вказаний реактор працює при тиску 50-500 фунтів/дюйм<sup>2</sup> (345-3450 кПа).  
19. Спосіб за п. 18, де вказаний реактор працює при тиску 100-500 фунтів/дюйм<sup>2</sup> (690-3450 кПа).  
20. Спосіб за п. 1, де вказана суміш, що містить нітрil, включає 50 мас. % зазначеного нітрилу і 50 мас. % вказаного вищого спиртового розчинника.

Даний винахід стосується процесу гідрогенізації нітрilів до первинних амінів над губчатим металевим каталізатором. Перед гідрогенізацією нітрil розчиняють у вищому спиртовому розчиннику.

Добре відомо, що аміни можуть бути синтезовані шляхом каталітичної гідрогенізації нітрilів у присутності каталізаторів та інших речовин, таких

як лужний розчин і/або розчинник.

Розчинники, звичайно використовувані у гідрогенізації нітрilів до амінів, є низькомолекулярними спиртами, амідами або простими ефірами, такими як метанол, етанол, диметилацетамід або діоксан. Однак ці переважні розчинники всі є легкозаймистими, що є особливо небезпечним, коли їх змішують із пірофорним каталізатором, таким як

(13) C2

(11) 90900

(19) UA

губчатий нікелевий каталізатор. Крім того, використання речовин із високою леткістю, таких як етанол, є особливо небезпечним, оскільки швидке випаровування розчинника сприяє займанню каталізатора. Щоб попередити займання, суміш розчинник-каталізатор слід обробляти у середовищі, вільному від кисню.

Стислий опис винаходу

Даний винахід спрямований на процес гідрогенізації нітрилу до аміну шляхом, перш за все, приготування суміші, що містить нітрil, включаючи нітрil, розчинений у вищому спиртовому розчиннику, переважно, н-гексанолі. "Вищі спиртові розчинники" визначають тут як такі, що включають спирти, які мають вищу молекулярну масу, ніж етанол і метанол. Переважно, вищі спиртові розчинники включають, але не обмежуються ними, спирти від C-5 до C-12, діоли, тріоли та ароматичні спирти. Ці вищі спиртові розчинники є звичайно нелеткими і незаймистими. Наприклад, н-гексанол має температуру спалаху, вищу ніж 140°F (60°C), і не демонструє ніяких незвичайних проблем із безпекою або здоров'ям.

Деякі аміні та нітрильні сполуки є твердими при нормальній кімнатній температурі, наприклад, октадекандіамін (ОДДА) та октадекандінітрil (ОДДН). ОДДН має температуру плавлення 65-70°C. Отже, необхідний розчинник для оброблення цих матеріалів у стандартній технології гідрогенізації нітрилу при низькому тиску. Оскільки C-18 динітрil (ОДДН) і C-18 діамін (ОДДА) є воскоподібними аморфними твердими речовинами, для цього матеріалу цілком добрими розчинниками є неполярні розчинники парафінового типу. Крім того, вода є принаймні важкорозчинною у деяких вищих спиртових розчинниках, таких як н-гексанол, і це важливо для того, щоб спостерігати і контролювати концентрацію води у цьому процесі. При використанні вищого спиртового розчинника, що є нелетким і незаймистим, ризик при обробленні суміші розчинник-каталізатор значно зменшується.

Безперервний процес гідрогенізації, що перетворює нітрили на аміни у рідкій фазі над суспендованим губчатим металевим каталізатором, проводять шляхом, перш за все, приготування суміші, що містить нітрil, розчиняючи нітрil у вищому спиртовому розчиннику. "Вищі спиртові розчинники" визначають тут як такі, що включають спирти, які мають вищу молекулярну масу, ніж етанол і метанол. Переважно, вищі спиртові розчинники включають, але не обмежуються ними, спирти від C-5 до C-12, діоли, тріоли та ароматичні спирти. В одному переважному втіленні вищим спиртовим розчинником є н-гексанол. Переважний каталізатор є металевим каталізатором губчатого типу, більш переважно, губчатим нікелевим каталізатором, що включає залізо і хром, які додають, щоб прискорювати реакцію гідрогенізації. Більш переважно, губчатий нікелевий каталізатор містить приблизно 85% нікелю, 10% алюмінію, 2% хрому і 2% заліза. Крім того, можуть бути використані губчаті кобальтові каталізатори. Гідрогенізацію переважно проводять у присутності лужного розчину. Переважний лужний розчин включає 25%, за ма-

сою, лужної речовини у воді. Лужна речовина переважно включає гідроксид лужного металу. Більш переважно, лужна речовина є сумішшю гідроксидів двох або більше лужних металів. Наприклад, лужна речовина є переважно сумішшю, що містить 50%, за масою, гідроксиду натрію та 50%, за масою, гідроксиду калію.

У переважному процесі виробництва аміну, такого як октадекандіамін, із високим виходом і селективністю, процес може бути проведений при тиску 45-150 фунтів/дюйм<sup>2</sup> (310-1034 kPa) і температурі 70-100°C шляхом подачі водню і суміші, що містить нітрil, у рідке реакційне середовище, яке містить, поряд з утворюваним аміном, воду, лужний розчин і тонко подрібнений нікелевий каталізатор, диспергований у рідких компонентах реакційного середовища. Цей каталізатор, який є переважно нікелевим каталізатором губчатого типу, з металами-промоторами, такими як хром і/або залізо, або без них, втрачає частину своєї активності протягом гідрогенізації.

Щоб підтримувати встановлений рівень каталітичної активності всередині каталітичної маси, необхідно, щоб каталізатор у реакційному середовищі поступово регенерувався, переважно, як описано Cutchens et al. у патенті США №4 429 159, який включений сюди за допомогою посилання. Цю регенерацію здійснюють шляхом виливання певної кількості реакційного середовища, яке містить каталізатор, у регенераційний резервуар, даючи змогу каталізатору осісти, декантуючи верхній органічний шар назад до реакційного резервуара і промиваючи каталізатор водою, щоб видалити забруднюючі речовини з каталізатора перед тим, як повторно використати його у реакторі. Повторно використовуваний каталізатор може складатися з суміші свіжого каталізатора і регенованого каталізатора, якщо додавання невеликої кількості свіжого каталізатора необхідне для підвищення каталітичної активності у реакторі.

Для того щоб підвищити ефективність процесу гідрогенізації нітрилу при низькому тиску за даним винаходом, у губчатий нікелевий каталізатор переважно вводять ефективну кількість недорогого лужного гідроксиду, щоб підвищити селективність реакції. Цей гідроксид є переважно гідроксидом елемента підгрупи IA ("лужні метали") періодичної системи хімічних елементів, вибраним із групи, що складається з літію, натрію, калію, рубідію, цезію, та їхніми сумішами. Більш переважно, гідроксид лужного металу є гідроксидом натрію, гідроксидом калію, гідроксидом цезію та їхніми сумішами.

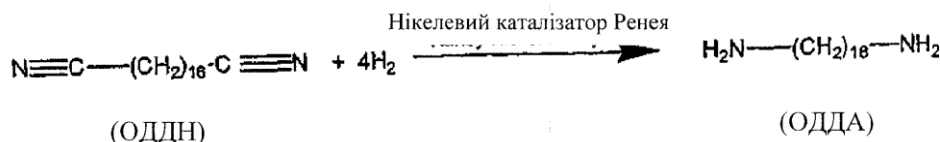
Каталізатор, придатний для використання у даному винаході, є каталізатором губчатого типу, також відомим як "скелетний" металевий каталізатор або металевий каталізатор типу каталізатора Ренея. Переважним нікелевим каталізатором, використовуваним у процесі гідрогенізації при низькому тиску за даним винаходом, є губчатий нікель. Цей каталізатор є доступним для придбання з ряду джерел (W.R. Grace and Co.; Degussa; Johnson Matthey) або він може бути виготовлений, використовуючи будь-яку кількість методів, описаних у літературі, наприклад, Mozingo в Organic Syntheses Collected Volume 3, p. 181; та Fieser and

Fieser, Reagents for Organic Synthesis, Vol. 1, pp. 723-731, і наведених у них посиланнях.

Каталізатор переважно готують шляхом, перш за все, одержання правильної маси каталізатора у воді, і потім промивають його, позбавленого води, діоксаном, супроводжуючи промиванням вищим спиртовим розчинником, наприклад, н-гексанолом.

Відповідно до даного винаходу, для одержан-

ня відповідних амінів може бути гідрогенізоване широке різноманіття нітрilів. Технологічний процес гідрогенізації ґрунтується на стандартному способі гідрогенізації адипонітрилу (АДН) до гексаметилендіаміну (ГМД). Наприклад, хімічна реакція перетворення октадекандінітрилу (ОДДН) на октадекандіамін (ОДДА) з використанням губчатого нікелевого каталізатора зображена нижче:



Основною модифікацією цього технологічного процесу гідрогенізації є використання з нітрilом вищого спиртового розчинника, переважно, н-гексанолу.

Даний винахід є застосовним до процесу виробництва будь-якого аміну, включаючи аліфатичні та ароматичні аміни та їхні похідні, такі як октадекандіамін, гексаметилендіамін, бензиламін, жирні аміни, тощо, синтезованого з нітрilу, включаючи аліфатичні та ароматичні нітрili та їхні похідні, такі як октадекандінітрил, жирні нітрili, бензилнітрili, тощо, в якому каталізатор суспендований у рідкому реакційному середовищі.

Гідрогенізацію проводять, використовуючи суспендований каталізатор. Придатними реакторами для гідрогенізації у режимі суспензії є резервуари з мішалками, петльові реактори зі струминним змішуванням або барботажні колони. У переважному втіленні гідрогенізацію проводять при тиску 50-500 фунтів/дюйм<sup>2</sup> (345-3450 кПа), більш переважно, 100-500 фунтів/дюйм<sup>2</sup> (690-3450 кПа), і температурі 75-150°C, більш переважно, 90-110°C, шляхом подачі водню і суміші, що містить нітрil, у рідке реакційне середовище.

#### Приклад

Нижченаведений приклад ілюструє використання н-гексанолу як вищого спиртового розчинника для гідрогенізації ОДДН до ОДДА. Для фахівця у даній галузі має бути очевидним, що подібні переваги виникають і в результаті використання інших нітрilів, амінів та вищих спиртових розчинників. Даний винахід не обмежується нижченаведеним зразком.

Автоклавний реактор місткістю один літр, оснащений подвійними лопатями турбіни, мішалкою типу Dispersimax™, змійовиком, що простягається до нижньої частини для циркуляції рідини, що переносить тепло, з терморегульованої бані для регулювання температури, і лінією подачі водню, оснащеною фритом з нержавіючої сталі, розташованою нижче рівня рідини, використовують для реакції водню з октадекандінітрилом. Водень подають із балона, оснащеного манометром і регулятором для додавання водню до реактора, коли тиск падає. Водень тече крізь масовий витратомір. Суміш, що містить нітрil (50%, за масою, октадекандінітрилу в н-гексанолі), нагнітають в автоклав за допомогою шприцевої помпи Isco Model 500D. До автоклава завантажують 37,5 г губчатого нікелевого каталізатора з залізом та

хромом, які додають для прискорення реакції гідрогенізації. Губчатий нікелевий каталізатор найбільш переважно містить приблизно 85% нікелю, 10% алюмінію, 2% хрому та 2% заліза. Цей каталізатор промивають три рази водою, три рази діоксаном і три рази н-гексанолом. Суспензію промитого каталізатора і н-гексанолу загальним об'ємом 50 мл завантажують в автоклав. Також завантажують 265 мл н-гексанолу і 3 мл 25%, за масою, лужного розчину у воді. У цьому прикладі 25%, за масою, луг є сумішшю, що містить 50%, за масою, гідроксиду натрію і 50%, за масою, гідроксиду калію. Включають мішалку, автоклав нагрівають до 60°C, тричі продувають азотом, тричі продувають воднем, і потім піднімають тиск до 500 фунтів/дюйм (3450 кПа) за допомогою водню. Далі автоклав нагрівають до 90°C, контролюють тиск протягом 5 хвилин. Потім, використовуючи шприцеву помпу, зі швидкістю 5 мл/хвилину починають подавати в автоклав суміш, що містить нітрil, яка містить 0,04%, за масою, води. Протягом циклу підтримують тиск на рівні 500 фунтів/дюйм<sup>2</sup> (3450 кПа) і температуру на рівні 90°C. Через 27 хвилин подачу зупиняють, з автоклава відбирають зразок масою 150 г, і потім відновлюють подачу за тих самих умов. Цю процедуру далі повторюють протягом сумарно шести циклів. Аналізований зразок продукту (включаючи розчинник) із шостого циклу становив 90% октадекандіаміну, синтезованого з октадекандінітрилу, який був оцінений як 91% за допомогою нормалізації підрахунку площі.

Три цикли виконували з н-гексанолом як розчинником, щоб порівняти вплив лужного розчину і зміни тиску, використовуючи методику, подібну до вказаної вище, з винятками, як передбачено. У першому циклі як вихідну реакційну суміш використовували 50% ОДДН в н-гексанолі зі швидкістю подачі 5 мл/хвилину і в автоклав не додавали лужний розчин. Температура становила 90°C і тиск становив 500 фунтів/дюйм<sup>2</sup> (3450 кПа). Цей цикл без лужного розчину припиняли після двох циклів внаслідок дуже тривалого періоду напівперетворення водню. Отже, у той час як лужний розчин, очевидно, не відіграє критичної ролі у відношенні селективності для цього процесу, він відіграє важливу роль у попередженні дезактивації каталізатора. Другий цикл був ідентичним до початкового прикладу з додаванням 3 мл лужного розчину. Цей цикл здійснювали вдало без жодних ознак дезактивації каталізатора і з хорошою селективністю.

Заклучний цикл був ідентичним до другого циклу, за винятком того, що його проводили при тиску 100 фунтів/дюйм (690 кПа). Цикл із низьким тиском виглядав виконаним вдало. Не зустрічалося жодних ознак дезактивації каталізатора. Однак дослідження хроматограми показує, що рівні певних домішок були вищими у цьому циклі з низьким тиском, і можливо, що деяка кількість нітрилу не перетворилася повністю. Отже, краще проводити перетворення при вищому тиску, щоб забезпечити хорошу загальну конверсію нітрилу.

#### Порівняльні приклади

Відомо, що діоксан є сумісним з технологіями гідрогенізації нітрилу при низькому тиску, але він дійсно являє собою деякі значні проблеми для екологічної безпеки та здоров'я у розширеному масштабі. Діоксан є легкозаймистим і є підозрюваним канцерогеном. Тому вибирали різні розчинники і випробовували їх, щоб визначити міру, до якої цей розчинник міг розчиняти ОДДА.

Процес вибору розчинника включав ідентифікацію ряду різних типів розчинників і дослідження міри, до якої ця речовина могла розчиняти ОДДА. Основою для порівняння був діоксан, так що 0,25 г сухого, вільного від розчинника ОДДА зважували у флаконі для зразка і додавали 0,75 г розчинника. Далі флакон поміщали у термостат при температурі 60°C, і ступінь розчинення діаміну спостерігали візуально. Досліджуваними розчинниками були сульфолан, 1-метил-2-піролідінон, пропіл енкарбонат, 2-метоксіетиловий ефір і н-гексанол. Це

випробування було якісним за своєю природою, і межі розчинності не вимірювали. Незважаючи на це, спостерігали, що н-гексанол був найкращим розчинником, 2-метоксіетиловий ефір був хорошим розчинником (подібним до 1,4-діоксану), а інші були поганими розчинниками. Отже, здається, що ОДДА є більш подібним до парафінів, ніж до амінів, оскільки найменш полярні розчинники, очевидно, працюють найкраще. Фактично, н-гексанол є таким хорошим розчинником, що концентрація аміну в розчиннику може бути підвищена до 50%, за масою, у той час як продукт реакції все ще обробляють як рідину при 50°C. Крім того, н-гексанол має температуру спалаху 145°F (63°C) і такі оцінки безпеки:

- оцінка небезпеки для здоров'я: 1 - незначна;
- оцінка небезпеки займання: 2 - помірна;
- оцінка реакційної здатності: 1 - незначна;
- оцінка контакту: 2 - помірний.

Отже, цю сировину обробляти набагато легше з точки зору екології, безпеки та гігієни, і той факт, що концентрація розчину може бути подвоєна, означає, що ця речовина може бути оброблена швидше при нижчій вартості.

Хоча даний винахід був розкритий на основі переважного втілення, буде зрозумілим, що до нього можуть бути внесені численні додаткові модифікації і зміни без відхилення від обсягу винаходу, як визначено нижченаведеною формулою винаходу.