



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 57138

(13) C2

(51) 7 C07C253/30,209/48

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

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ АМІНОНІТРИЛІВ ТА ДІАМІНІВ

1

(21) 2000116385

(22) 11 05 1999

(24) 16 06 2003

(86) PCT/FR99/01127, 11 05 1999

(31) 98/06426

(32) 15 05 1998

(33) FR

(46) 16 06 2003, Бюл. № 6, 2003 р

(72) Леконт Філіпп, FR

(73) РОДІА ФАЙБЕР ЕНД РЕЗІН ІНТЕРМЕДІЕЙТС,  
FR

(56) WO 98 11060 A1, 19 03 1998

WO 96 18603 A1, 20 06 1996

WO 95 18090 A1, 06 07 1995

(57) 1 Спосіб одержання амінонітрилу і діаміну за допомогою каталітичного підгігеноування аліфатичного динітрилу, який містить в собі від трьох до дванадцяти атомів вуглецю, необов'язково в присутності розчинника, який відрізняється тим, що з реакційної суміші реакції підгігеноування видаляють каталізатор, підкислюють неорганічною або органічною кислотою та видаляють дистиляцією продукти реакції та динітрил, який не прореагував повністю

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що його здійснюють для сумішей, які утворюються в результаті підгігеноування динітрилів, під час якого використовуються як каталізатори принаймні один метал з восьмої групи Періодичної Класифікаційної Системи Елементів

3 Спосіб за будь-яким із пп. 1, 2, який відрізняється тим, що його здійснюють для сумішей, які утворюються в результаті одержання 6-амінокапроїнилілу і гексаметилендіаміну за допомогою каталітичного підгігеноування динітрилу адипінової кислоти

4 Спосіб за будь-яким із пп. 1-3, який відрізняється тим, що його здійснюють в присутності каталізаторів, які містять принаймні один метал, який вибирають з нікелю, кобальту, заліза, родію або рутенію, які необов'язково можна використувати в комбінації з одним або більше елементами-промоторами

5 Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що як елементи-промотори використовують метали, які вибирають з молібдену, вольфраму, титану, хрому, заліза, нікелю, кобальту, міді, срібла, золота, цинку, кадмію, свинцю, олова, паладію, платини,

2

осмію, ренію, іридію, сурми, вісмуту або рідкісно-земельних металів

6 Спосіб за будь-яким із пп. 1-5, який відрізняється тим, що використовують каталізатор, який нанесений на носій, який вибирають з алюмінію, кремнію, діоксиду титану, діоксиду цирконію, оксиду магнію або активованого деревного вугілля

7 Спосіб за будь-яким із пп. 1-5, який відрізняється тим, що використовують каталізатор, який вибирають серед каталізаторів, які мають за основою Ренея, який може необов'язково містити один або більше елементів-промоторів, таких як титан, молібден, хром, залізо, вольфрам, цинк, мідь, срібло або золото

8 Спосіб за будь-яким із пп. 1-5, який відрізняється тим, що використовують каталізатор, який вибирають серед каталізаторів, які мають за основою нікель або кобальт принаймні частково у відновленому стані, причому вказаний метал застосовують у вигляді фази, яка містить один або більше металів-промоторів у формі оксидів

9 Спосіб за будь-яким із пп. 1-8, який відрізняється тим, що як кислоту, яку додають до реакційної суміші після відокремлення каталізатора, використовують неорганічну кислоту, таку як сірчана кислота, ортофосфорна кислота, фосфорна кислота, хлороводнева кислота або азотиста кислота, або органічну кислоту, таку як аліфатичні карбонові кислоти, циклоаліфатичні карбонові кислоти або ароматичні карбонові кислоти, які можуть бути монофункціональними або поліфункціональними, або аліфатичні сульфонові кислоти, циклоаліфатичні сульфонові кислоти або ароматичні сульфонові кислоти, або полімери з кислотними залишками, переважно ті, які містять сульфогрупи

10 Спосіб за будь-яким із пп. 1-9, який відрізняється тим, що кислоту використовують у таких кількостях, щоб вона знаходилась принаймні у стехіометричному співвідношенні відносно основних неорганічних сполук, які присутні в реакційній суміші, яка утворилась в результаті підгігеноування динітрилу

11 Спосіб за будь-яким із пп. 1-10, який відрізняється тим, що кислоту використовують у кількості, яка становить від 0,0005% до 2% за масою кислотно відносно маси реакційної суміші, і переважно ця кількість становить від 0,001% до 1% за масою кислоти відносно маси реакційної суміші

(13) C2

(11) 57138

(19) UA

12 Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, який відрізняється тим, що розчинник можуть відділя-

ти від реакційної суміші перед тим або після того, як додають кислоту

Представлений винахід стосується способу для одержання аміонітрилів і діамінів за допомогою каталітичного гідрогенування динітрилів

Більш конкретно, даний винахід стосується способу одержання 6-амінокапронітрилу і гексаметилендіаміну за допомогою каталітичного гідрогенування нітрилу адипінової кислоти

Каталітичне гідрогенування аліфатичного динітрилу, в окремому випадку нітрилу адипінової кислоти, в результаті чого утворюється аміонітрил і діамін, в окремому випадку 6-амінокапронітрил і гексаметилендіамін, може бути здійснене, наприклад, відповідно до патенту, який слугував основою для даного винаходу, Patent WO-A-96/18603, в присутності каталізатора, який нанесено на нікель Ренея або на кобальт Ренея, який може необов'язково містити один чи більше елементів-промоторів, і в присутності сильної неорганічної основи, гідрогенування здійснюється в середовищі, яке містить, додатково до динітрилу, воду, діамін та/або аміонітрил

Можна також скористатись способом, який описано в патенті Patent EP-A-0,737,100, у якому розкривається спосіб гідрогенування аліфатичного динітрилу, в окремому випадку нітрилу адипінової кислоти, в присутності нікелю Ренея або кобальту Ренея, який використовують у вигляді хімічного реагенту з одним або більше елементами-промоторами і в присутності сильної основи, гідрогенування здійснюється в середовищі, яке містить принаймні воду і, якщо це прийнятне в даному випадку, органічний розчинник, такий як спирт або амід

У патенті Patent WO-A-97/10052 розкривається спосіб гідрогенування нітрилів, в окремому випадку нітрилу адипінової кислоти, в присутності каталізатора, який нанесено на нікель або на кобальт принаймні частково у відновленому стані, який використовують у вигляді фази, яка містить один або більше додаткових металів у формі оксидів, і в присутності сильної основи, гідрогенування здійснюється в середовищі, яке містить принаймні воду, і, якщо це прийнятне в даному випадку, органічний розчинник, такий як спирт або амід

У цих способах, які описані в попередньому рівні техніки, реакційна суміш, яка утворилась у фіналі, піддавали кількісному аналізу і визначали вміст можливих компонентів-домішок. Вказаний вміст компонентів, які являються домішками, в основному був низьким, а іноді навіть і нуль

Однак, дуже очевидним є той факт, що необхідно здійснювати розділення компонентів описаної реакційної суміші, а найважливіше - відокремлення води, і необов'язково - розчинника, інших легких сполук, які можливо присутні в реакційній суміші, діаміну і аміонітрилу, які утворилися в результаті реакції, а також динітрил, який не прореагував повністю

Компанія, яка виступає в якості Заявника, спо-

стерігала, що протягом дистиляції реакційної суміші, після відокремлення каталізатору за допомогою фільтрування, осаджування, центрифугування або будь-яких інших способів, утворились побічні продукти в досить значних і недозволених кількостях, ці побічні продукти утворились зокрема при розкладі динітрилу, в окремому випадку - нітрилу адипінової кислоти. Без цього вказаного обмеження, коли в якості динітрилу виступає нітрил адипінової кислоти, одним з головних вказаних побічних продуктів являється іміноціаноциклопентан (ІЦЦП), з іншими важкими побічними продуктами

Утворення побічних продуктів виявляє багато недоліків, і від них, відповідно, необхідно позбавитись якомога скоріше. По-перше, вказані побічні продукти утворюються головним чином через перетворення динітрилу, в окремому випадку - нітрилу адипінової кислоти, результатом цього являються значні втрати, і цей факт не може бути проігнорований для промислових процесів. Більше того, - в результаті утворення побічних продуктів відбувається забарвлення реакційної суміші і/або ці побічні продукти мають дуже великий негативний вплив на рівень специфічності, який повинен бути, наприклад, обидва реагенти і гексаметилендіамін, для приготування поліаміду-6,6, і 6-амінокапронітрил, який являється вихідним матеріалом для одержання капролактаму, є вихідними сполуками для одержання поліаміду-6

Крім того, вказані побічні продукти дуже важко потім видалити, для чого необхідно використати складні комплексні і дорогі процеси очищення

Об'єкт, представлений у даному винаході, має на меті позбавитись цих важливих недоліків якомога швидше за допомогою зменшення утворення таких побічних продуктів під час процесу дистиляції складових компонентів реакційної суміші, яка утворюється в результаті каталітичного гідрогенування динітрилів, в окремому випадку - аліфатичних динітрилів

Представлений винахід включає спосіб одержання аміонітрилу і діаміну за допомогою каталітичного гідрогенування аліфатичного динітрилу, який містить в собі від трьох до дванадцяти атомів вуглецю, необов'язково в присутності розчинника, і цей спосіб характеризується тим, що реакційну суміш, яка утворилась у фіналі і каталізатор з якої було видалено перед подальшим використанням, підкислюють за допомогою додавання вагомий кількості неорганічної або органічної кислоти перед тим, як продукти реакції і динітрил, який не прореагував до кінця, поміщають до пристрою для дистилювання

В окремому випадку можна окремо згадати серед динітрилів такі сполуки, як нітрил адипінової кислоти, нітрил метилпіттарової кислоти, нітрил етилсукцинової кислоти, нітрил диметилсукцинової кислоти, нітрил малінової кислоти, нітрил сукцинової кислоти, нітрил глітарової кислоти або дині-

трил додеканової кислоти. Можна також використовувати цей спосіб для сумішей декількох динтрилів, в окремому випадку для сумішей, які містять нтрил адипинової кислоти, нтрил метилглутарової кислоти і нтрил етилглутарової кислоти, які утворюються в результаті синтезу нтрилу адипинової кислоти з бутадієну.

Для зручності, спосіб, який представлено у даному винаході, далі буде посилатись в основному на нтрил адипинової кислоти і на продукти гідрогенування, які з нього утворюються, нтрил б-амінокапронової кислоти і гексаметилендіамін, але це також відноситься до інших динтрилів.

Спосіб, представлений у даному винаході, у окремому випадку стосується сумішей, які утворюються в результаті гідрогенування динтрилів, під час якого використовуються в якості каталізаторів принаймні один метал з восьмої групи Періодичної Класифікаційної Системи Елементів, опублікованої у "Handbook of Chemistry and Physics, 51<sup>st</sup> edition (1970 - 1971)" у видавництві Chemical Rubber Company.

Зокрема, в окремому випадку гідрогенування нтрилу адипинової кислоти здійснюють відомими методами. Каталізатори, які використовуються при цьому, містять принаймні один метал, який вибирають з нікелю, кобальту, заліза, родію або рутенію. Ці метали можна використовувати в комбінації з одним або більше елементами-промоторами. Окремо можна відзначити, що в якості елементів-промоторів можна використовувати такі метали як, наприклад, молібден, вольфрам, титан, хром, залізо, нікель, кобальт, мідь, срібло, золото, цинк, кадмій, свинець, олово, паладій, платина, осмій, реній, іридій, сурма, вісмут або рідко-земельні метали.

Каталізатор може бути або може не бути нанесений на носій. У якості носіїв можна використовувати такі речовини, як алюміній, кремній, діоксид титану, діоксид цирконію, оксид магнію або активоване деревне вугілля.

Для використання перевага надається, серед ненанесених каталізаторів, для нікелю Ренея і кобальту Ренея, який може необов'язково містити один або більше елементів-промоторів. Окремо можна відзначити, що серед промоторів, які застосовуються разом з нікелем Ренея або кобальтом Ренея, найбільш переважними являються титан, молібден, вольфрам, хром, залізо, цинк, мідь, срібло і золото.

Для здійснення представленого винаходу можна також використовувати каталізатори, які мають за основу нікель або кобальт принаймні частково у відновленому стані, при чому вказаний метал застосовується у вигляді фази, яка містить один або більше легуючий метал (промотори) у формі оксидів, таким чином, як це описано в патенті Patent WO-A-97/10052.

Потрібно звернути окрему увагу на спосіб гідрогенування нтрилу адипинової кислоти в присутності нікелю Ренея або кобальту Ренея, який, наприклад, розкрито в патентах Patent WO-A-96/18603, Patent EPA-0, 737,100, EP-A-0, 737, 101 або EP-A-0, 737,181.

Гідрогенування нтрилу адипинової кислоти, особливо у тому випадку, коли воно проводиться в

присутності нікелю Ренея, кобальту Ренея, родію або рутенію, переважно здійснюється в присутності основної сполуки, такої як гідроксид лужного металу або гідроксид лужноземельного металу.

Реакція гідрогенування переважно проводиться в присутності розчинника, такого як вода. Крім того, реакцію можна проводити в присутності органічного розчинника, такого як спирт або амід, або неорганічного розчинника, такого як рідкий аміак. Реакційна суміш може також містити, ще з самого початку реакції, різноманітні кількості продуктів, представлених реакції, які можуть діяти в якості розчинників.

Розчинник відділяють від реакційної суміші, переважно після нейтралізації основи, яка присутня в реакційній суміші, в окремому випадку - коли ця основа являє собою неорганічну основу.

В якості кислоти, яку додають до реакційної суміші після відокремлення каталізатора, можна використовуватись будь-яка неорганічна кислота, така як, наприклад, сірчана кислота, ортофосфорна кислота, фосфорна кислота, хлороводнева кислота або азотиста кислота, або будь-яка органічна кислота, така як, наприклад, аліфатичні карбонові кислоти, циклоаліфатичні карбонові кислоти або ароматичні карбонові кислоти, які можуть бути монофункціональними або поліфункціональними, або аліфатичні сульфонові кислоти, циклоаліфатичні сульфонові кислоти або ароматичні сульфонові кислоти. Окремо можна звернути увагу на такі приклади органічних кислот, які не обмежують сфери представленого винаходу, як оцтова кислота, пропіонова кислота, валеріанова кислота, гексанова кислота, адипінова кислота, терефталева кислота, глутарова кислота, сукцинова кислота, метилглутарова кислота, етилсукцинова кислота, пара-толуолсульфонова кислота, метансульфонова кислота або фторметансульфонова кислота. Для здійснення представленого винаходу можна також використовувати полімерні сполуки з кислотним залишком, в окремому випадку - полімерні сполуки, які містять сульфогрупи.

Кислота в основному повинна використовуватись у таких кількостях, щоб вона знаходилась принаймні у стехіометричному співвідношенні по відношенню до основних неорганічних сполук, які присутні в реакційній суміші, яка утворилась в результаті гідрогенування динтрилу, в окремому випадку - нтрилу адипинової кислоти. В основному кількість кислоти, яку додають до реакційної суміші, становить від 0,0005% до 2% за масою кислоти по відношенню до маси реакційної суміші, і переважно ця кількість становить від 0,001% до 1% маси за масою.

Коли в якості кислоти використовуються полімерні сполуки з кислотними залишками, співвідношення за масою буде мати інше значення. Реакційна суміш, яку піддають реакції, можна або пропускати через згадані полімерні речовини, або, якщо це є прийнятним, полімерні речовини можна вводити до реакційної суміші перед тим, як її піддають дистиляції.

Після того, як додали кислоту, реакційну суміш піддають дистиляції для того, щоб відділити розчинник та інші легкі сполуки, які можуть міститись в реакційній суміші, гексаметилендіамін та б-

амінокапронітрил, які утворились в результаті реакції, а також нітрил адипінової кислоти, який не прореагував до кінця і міститься в цій реакційній суміші, при чому цей нітрил адипінової кислоти можна повторно використовувати для свіжого гідрогенування Гексаметилендіамін і 6-амінокапронітрил можна піддавати дистилюванню паралельно в двох колонах, або на першому етапі їх можна піддати дистилюванню разом для того, щоб нітрил адипінової кислоти, який не прореагував повністю, піддавався нагріванню на протязі коротшого проміжку часу. Згідно до другої альтернативної форми, гексаметилендіамін і 6-амінокапронітрил поспідовно відділяють один від одного за допомогою дистилювання. Нітрил адипінової кислоти можна повторно ввести у реакцію гідрогенування або його можна видалити дистилюванням перед подальшими діями для того, щоб видалити важкі продукти, які він може містити, в окремому випадку - солі, які утворюються при додаванні кислоти, 6-амінокапронітрил може піддіватись гідролізу в рідкій фазі або в газовій фазі для того, щоб утворився капролактам. Цей гідроліз проводять у відповідності з відомими технологіями в присутності або у відсутності катализатору і необов'язково після додаткового очищення 6-амінокапронітрилу. Капролактами в результаті полімеризації перетворюються в поліамід-6. У окремому випадку можна використовувати гексаметилендіамін для одержання поліаміду-6,6 за допомогою реакції з адипіновою кислотою.

Після того, як відділили легкі сполуки, дистилювання в основному проводять під тиском, який є меншим, ніж атмосферний тиск.

Кількості побічних продуктів, які утворюються під час реакції, значно зменшуються в порівнянні з тим, коли дистилювання проводять без попереднього додавання кислоти, або коли кислоту додають після розділення 6-амінокапронітрилу і гексаметилендіаміну.

Далі наводяться приклади, які мають на меті проілюструвати представлений винахід.

#### Приклад 1

Нітрил адипінової кислоти піддають довготривалому гідрогенуванню при температурі 50°C під тиском водню 20 бар в присутності 15% за масою по відношенню до реакційної суміші нікелю Ренея (який містить 1,8% за масою хрому по відношенню до нікелю) і в присутності гідроксиду калію у співвідношенні приблизно 0,42% за масою по відношенню до реакційної суміші.

Реакційна суміш складається з наступних компонентів за масою: 27% гексаметилендіаміну (ГМД), 38% 6-амінокапронітрилу (АКН), 25% нітрилу адипінової кислоти (АДН) і 9% води, і крім того додатково містить 0,0080% гідроксиду калію.

Присутність іміноціаноциклопентану (ІЦЦП) в реакційній суміші не було виявлено за допомогою кількісного аналізу шляхом газової хроматографії.

63мг ортофосфорної кислоти додають до 450г цієї реакційної суміші (у кількості приблизно 1 моль на моль гідроксиду калію).

Надалі з реакційної суміші відганяли воду при атмосферному тиску на протязі 1 години.

Комбіновану фазу ГМД/АКН надалі відганяли при пониженому тиску на протязі 2 годин до тих пір, поки температура в бойлері не піднялась до 185°C.

Потім визначали кількісний вміст ІЦЦП за допомогою кількісного аналізу, взявши зразок із залишку, який залишився після дистилювання на дні апарату, (АДН) було знайдено 0,003% ІЦЦП.

Для того, щоб змодельовати наступну операцію, на протязі якої зразок із залишку, який залишився після дистилювання на дні апарату, піддавали більш тривалій обробці на очисній споруді, вказаний залишок на дні апарату після дистилювання надалі витримували на протязі 2 годин при температурі 185°C.

У результаті кількісного аналізу на наявність ІЦЦП, якому піддавали зразок із залишку, який залишився після дистилювання на дні апарату, було виявлено наступне: було знайдено 0,010% ІЦЦП.

#### Порівняльний тест 1

Цей порівняльний тест проводили для 450г суміші, яка була отримана в результаті реакції гідрогенування АДН, яка описується в першій частині Прикладу 1.

Надалі з реакційної суміші відганяли воду при атмосферному тиску на протязі 1 години.

Комбіновану фазу ГМД/АКН надалі відганяли при пониженому тиску на протязі 2 годин до тих пір, поки температура в бойлері не піднялась до 185°C.

Потім визначали кількісний вміст ІЦЦП за допомогою кількісного аналізу, взявши зразок із залишку, який залишився після дистилювання на дні апарату, (АДН) було знайдено 12% ІЦЦП і також було знайдено, що не стало 23% АДН, яка була присутня у вихідній суміші, тобто відбулася конверсія в ІЦЦП з одного боку, а з другого боку відбулась конверсія у важкі продукти (точка кипіння вища, ніж та, яку має АДН).

Таким чином, якщо відсутній процес витримання реакційної суміші з кислотою перед дистилюванням складових частин реакційної суміші, спостерігається утворення набагато більших кількостей ІЦЦП, ніж при способі, який описано в представленому винаході, крім того спостерігається наявність надто великих кількостей важких продуктів, які не мають ніякої економічної цінності, при надмірних витратах на одержання АДН, які потрібні на вихідну суміш.

63мг ортофосфорної кислоти (така ж кількість, як і у Прикладі 1) додають до залишку, перед тим, як піддати його дистилюванню.

Надалі з реакційної суміші відганяли АДН при пониженому тиску на протязі 1 години.

Кількості ІЦЦП і важких сполук, які залишились в бойлері переважно такі ж самі, як і кількості, які виявили за допомогою кількісного аналізу перед тим, як додавали ортофосфорну кислоту.

