

Даний винахід стосується способу гідрогенізації аліфатичних динітрилів, принаймні частково, у відповідні амініонітрили.

Гідрогенізація динітрилів у відповідні діаміни є методом, який відомий впродовж довгого часу, зокрема, гідрогенізація адипонітрилу у гексаметилендіамін. Один із вихідних матеріалів при виготовленні поліамідів 66.

Останніми роками зростає зацікавленість у гідрогенізації (яку іноді називають також хемогідрогенізацією) аліфатичних динітрилів у амініонітрили, зокрема, гідрогенізації адипонітрилу в 6-амінокапронітрил, яка призводить, прямо або через капролактамі, до одержання поліамідів 6.

Так, патент US-A-5, 151, 543 описує спосіб вибіркової гідрогенізації аліфатичних динітрилів у відповідні амініонітрили при температурі 25-150°C і під тиском більшим, ніж атмосферний тиск, в присутності розчинника з молярним надлишком принаймні 2/1 відносно динітрилу, причому розчинник містить рідкий гідроксид амонію або алкоголь, що має від 1 до 4 атомів вуглецю, неорганічну основу, розчинну у згаданому алкоголі, і в присутності каталізатора Ренея, при цьому одержаний амініонітрил є головним продуктом реакції.

Патент WO-A-93/16034 описує спосіб приготування 6-амінокапронітрилу гідрогенізацією адипонітрилу в присутності неорганічної основи, комплексу низьковалентного перехідного металу, вибраного із хрому, вольфраму, кобальту, заліза і нікелю Рене і як каталізатора, під тиском водню і при температурі від 50°C до 90°C.

Патент WO-A-96/18603 описує хемогідрогенізацію аліфатичних динітрилів у амініонітрили за допомогою водню і в присутності каталізатора, базованого на кобальті або нікелі Ренея, які не обов'язково мають легирувальні добавки, і на сильній неорганічній основі, причому початковий засіб, що забезпечує гідрогенізацію, містить воду, амініонітрил і/або діамін, який може утворитися, і динітрил, який не перетворився.

Всі ці способи гідрогенізації призводять до одержання бажаного динітрилу і представлені як такі, що можуть проводитись безперервно на промислових підприємствах.

Однак, певні проблеми при промисловому застосуванні не були виявлені. Так, при дослідженні, проведеному в цій галузі заявником, встановлено, що каталізатор гідрогенізації, і зокрема нікель Ренея, кобальт Ренея, метали підкладки, зокрема метали VIII групи періодичної таблиці елементів, такі як нікель, кобальт, рутеній і родій, осажені на підкладці, якою звичайно є оксид, має виражену тенденцію до дезактивації швидше, коли вони знаходяться в присутності нітрильних функціональних груп і при відсутності водню.

Ця проблема гостро виникає в сучасних промислових способах одержання діаміну, оскільки гідрогенізація до амініонітрилу призводить до виникнення великої кількості нітрильних функціональних груп, які постійно утримуються у реакційному середовищі. В такому способі продукти реакції, амініонітрил і діамін, а також неперетворений динітрил, потрібно регенерувати, в той же час утримуючи або рециклізуючи більшу частину каталізатора, поки він достатньо активний. Таким чином, виходячи із згаданих спостережень, необхідно, з одного боку, сепарувати утворений амініонітрил і діамін та динітрил, що не прореагував, щоб регенерувати їх, а з другого боку утримати або рециклізувати каталізатор, не даючи можливості зростанню додаткової дезактивації. Тому це вимагає наявності умов і апаратури, які дають можливість здійснити відносно швидко сепарацію, яка сумісна з промисловою експлуатацією, каталізатора і рідинної частини реакційної суміші, а також вимагає, щоб згадана сепарація не призводила до збільшення дезактивації згаданого каталізатора.

Можна розглядати сепарацію шляхом фільтрування або центрифугування частини реакційної суміші, що містить каталізатор, але у відповідності зі спостереженнями заявника, у каталізатора, з яким маніпулюють таким чином при відсутності водню і в присутності нітрильних функціональних груп, частково губиться його активність; зменшення тривалості життя каталізатора таким чином впливає несприятливо на співвідношення вартість-ефективність процесу. З другого боку, фільтрування під тиском водню і, таким чином, в присутності розчиненого водню, дає можливість запобігти дезактивації каталізатора.

Даний винахід пропонує вирішення цих різноманітних проблем. Більш конкретно він полягає у безперервному способі гідрогенізації динітрилу, принаймні частково, у відповідний амініонітрил в присутності каталізатора гідрогенізації, не розчинного в реакційному середовищі, який відрізняється тим, що він проводиться в апаратурі, що має у своєму складі засоби для безперервної сепарації продукту гідрогенізації (гідрогената) і каталізатора в зоні, в якій перенесення газ-рідина обмежений або становить нуль; згадану сепарацію і рециклізацію каталізатора проводять в період часу менший або такий, що дорівнює 30 хвилинам.

Апаратура, придатна для здійснення способу винаходу, забезпечує відмінний контакт газ/рідина, швидко і ефективно сепарацію цих двох фаз після контакту, безперервну сепарацію гідрогената і каталізатора і рециклізацію останнього на протязі часу, сумісного з найменш можливою дезактивацією згаданого каталізатора.

Згадана апаратура має у своєму складі три головні секції: реакційну секцію, секцію сепарації газ-рідина і секцію сепарації каталізатор-рідина з рециклізацією згаданого каталізатора і видаленням рідини (гідрогената).

Реакційна секція звичайно має у своєму складі одну або більше U-подібну трубу, гілки якої є вертикальними або трохи нахиленими відносно вертикалі; одна із гілок кожної U дає можливість підніматись суміші газ/рідина/дисперсія твердого каталізатора, а друга дає можливість повертати принаймні частково дегазовану рідину. Вона також має у своєму складі чотири входи в основі гілки, що піднімається: вхід для водню, вхід для динітрилу, вхід для свіжого або регенованого каталізатора з або без співкаталізатора, і вхід для рециклізованого каталізатора.

Секція сепарації газ-рідина складається з вертикального циліндра, який має один або більше тангенційних входи (які виходять із гілки реактора, що піднімається), один або більше тангенційних виходи (спрямовані до гілки реактора, що спускається), вихід для газу і вихід для реакційної суміші в напрямі до секції сепарації рідина-тверда речовина. Суміш газ/рідина/дисперсія твердого каталізатора входить в точці нижче точки виходу дегазованої рідини.

Секція сепарації рідина-тверда речовина складається з декантатора (відстійника) і/або фільтра, який відділяє гідрогенат від каталізатора і рециклізує згаданий каталізатор. Гідрогенат безперервно видаляють, в той час як суспензія каталізатора, відділена в декантаторі і/або на фільтрі, повертається в реакційну секцію.

Коли виникає необхідність замінити частину каталізатора свіжим каталізатором, проводять змивання.

Апаратуру, яка є зручною для способу винаходу, можна ілюструвати, наприклад, фігурою 1. Вона має у своєму складі циліндричну вертикальну трубу (1), приєднану через нахилену трубу (2) до горизонтальної труби (3), яка виходить тангенційно в сепаратор газ/рідина (4), який складається із вертикального циліндра з діаметром, більшим, ніж діаметр труби (1).

Сепаратор (4) має трубопровід (5) для видалення газу або пари. Горизонтальна труба (6), яка починається тангенційно на сепараторі і в точці нижче точки входу труби (3), приєднана через нахилену трубу (7) до другої вертикальної труби (8), яка приєднана до труби (1) через коліно (9). Труби (1) і (8) та коліно (9) разом утворюють U. Труба (1) має в своїй основі трубопровід (10) для введення водню і трубопровід (13) для введення динітрилу. Труби (1) і (8) можуть мати, як представлено на фігурі 1, кожух (11) і (12) для забезпечення циркуляції охолоджувальної або обігрівальної рідини. Коліно (9) має вхід (30) для свіжого або регенованого каталізатора і вхід (21) для рецикльованого каталізатора.

Труби (1) і (8) можуть бути вертикальними або злегка нахиленими (в останньому випадку переважно так, що їх осі сходяться в напрямі днища).

Радіус кривизни колін 2, 7 і 9 розраховані у відповідності із звичайними правилами хімічної техніки, так що втрати завантаження маси, яка циркулює в усьому контурі, є якомога нижчими. Їх кут кривизни може коливатись від 45 до 135°, переважно від 60° до 120°.

На фігурі 1 водень вводять через трубопровід (10). Цей трубопровід може бути забезпечений будь-яким звичайним диспергуючим пристроєм, але простий трубчатий зливний пристрій з стінкою, вмонтованою у вісь труби (1), є достатнім. Цей трубопровід (10) приєднаний до джерела водню, який може бути введений при атмосферному тиску або при більш високому тиску.

Трубопровід (5) для видалення газів може бути приєднаний до будь-якого пристрою для переробки газів, виділених із гідрогенату. Фігура 1 ілюструє пристрій, в якому газ, одержаний від (5), проходить в конденсатор (14), в якому пара, що транспортується в сепаратор (4), відділяється від водню. Одержаний конденсат рециклізується в апаратуру через трубопровід (31). Надлишок водню потім проходить в компресор (16) через трубку, яка має зливну систему (15), і потім рециклізується в (10) після введення в (17) кількості водню, призначеного для компенсації водню, спожитого під час гідрогенізації, і того, який був злитий.

Необхідно видалити утворений дегазований гідрогенат, який видалився із каталізатора. Для того, щоб можна було видалити чистий гідрогенат, тобто такий, що фактично не має каталізатора, декантатор (18) розміщують прямо під сепаратором (4). Суміш рідини/суспензії каталізатора, газова фаза якої має бути відділена в сепараторі (4), поступає в декантатор (18).

Декантатор (18) складається із циліндра (19), який закінчується конусом (20).

Трубка (21) призначена для безперервного повернення концентрованої пульпи каталізатора в коліно (9). Гідрогенат, вільний від каталізатора, виливається через трубку (22), приєднану до бака (23), забезпеченого відводом для зливання (24), щоб дати можливість чистому гідрогенату безперервно видалятись, причому рівень в повній апаратурі підтримується постійним за допомогою безперервного введення еквівалентного об'єму суміші динітрил-розчинник-каталізатор. Швидкість потоку в трубі (21) регулюють за допомогою клапану (25) так, що пульпа рідини/каталізатор зберігає адекватну концентрацію. Трубопровід (21) має трубопровід (32) для зливання використаного каталізатора, який не обов'язково може бути регенований.

Фігура 2 ілюструє один специфічний метод декантації, який використовується в контексті винаходу. Щоб попередити, з одного боку, перебільшено швидкий рух маси каталізатора і гідрогената в реакторі (18) і, з другого боку, проникнення водню в цей декантатор, необхідно розділити дві зони (секцію сепарації газ-рідина і секцію сепарації рідина-тверда речовина). Однак ні в якому разі не можна допустити осадження каталізатора. Такий результат одержують при встановленні перегородки (26) між сепаратором (4) і декантатором (18), причому циркуляцію між сепаратором газ-рідина і декантатором забезпечують за допомогою трубки (27), діаметр якої розрахований так, щоб можна було значно зменшити швидкість рідини (наприклад, до значення, меншого, ніж 0,5 м/сек.). Ця трубка (27) протягується всередині декантатора через трубу (28), діаметр якої більший або дорівнює діаметру труби (27). Всередині декантатора (18) можна розмістити металеву сітку (29) з великим числом меш (отворів) у формі конуса з фаскою зверху, щоб послабити турбуленцію, яка виникає при прибутті пульпи рідини/каталізатор.

Апаратуру, описану вище, можна модифікувати шляхом додавання фільтру до декантатора або шляхом заміни згаданого декантатора на фільтр.

Використання апаратури, описаної вище, в способі хемогідрогенізації адипонітрила в 6-амінокапронітрил дає можливість одержати хорошу дисперсію водню в рідинній реакційній суміші. Ця дисперсія є стабільною і гомогенною в усій U-подібній трубі (трубах). Як встановлено вище, ця апаратура дає можливість безперервно проводити сепарацію і без будь-якої значущої дезактивації каталізатора гідрогенат можна видаляти зі згаданого каталізатора, який повинен бути рециклізований. Це можливо тому, що тривалість перебування каталізатора в декантаторі (18) і тривалість рециклізації згаданого каталізатора може бути обмежена до значення в середньому меншого, або такого, що дорівнює 30 хвилинам, краще меншого або такого, що дорівнює 15 хвилинам і навіть ще краще меншого або такого, що дорівнює 5 хвилинам. Ці тривалості перебування беруться до уваги також і тоді, коли декантатор замінюється на фільтр або завершується додаванням фільтру.

Для того, щоб одержати хорошу декантацію каталізатора за проміжок часу, визначений вище, необхідно використати середню концентрацію каталізатора, яка становить переважно більше, ніж 5%, відповідно до масового співвідношення реакційної суміші каталізатор/рідина. При меншій концентрації частина каталізатора залишається в гідрогенаті, який видалється, якщо вибирають максимальну тривалість перебування в декантаторі (18). В такому випадку методика фільтрування може бути такою, якій слід надати перевагу.

Середня концентрація каталізатора, яка становить більше, або дорівнює 10%, також є такою, якій слід надати перевагу, оскільки вона забезпечує навіть швидшу декантацію каталізатора і таким чином підтримує згаданий каталізатор при несприятливих умовах впродовж меншого проміжку часу, наприклад, який становить

менше або дорівнює 15 хвилинам.

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



в якій R представляє лінійний або розгалужений алкілен або алкеніленову групу, яка має у своєму складі від 1 до 12 атомів вуглецю.

В способі винаходу краще використовувати динітрили формули (I), в якій R представляє лінійний або розгалужений алкіленовий радикал, що має у своєму складі від 1 до 6 атомів вуглецю.

Як приклади таких динітрilів слід зазначити, зокрема, адипонітрил, метилглутаронітрил, етилсукцинонітрил, малонітрил, сукцинонітрил і глутаронітрил і їх суміші, зокрема, суміші адипонітрила і/або метилглутаронітрила і/або етилсукцинонітрила, які можна одержати тим же самим способом, що і при синтезі адипонітрилу.

На практиці випадок, коли  $\text{R}=(\text{CH}_2)_4$  може бути найбільш звичайним, оскільки це узгоджується з використанням адипонітрилу (AdN) в даному способі.

Каталізатор звичайно складається з каталізатора, базованого на нікелі Ренея або кобальті Ренея, який не обов'язково, але бажано, має один або більше легірувальних елементів, вибраних серед елементів груп Ib, IVb, Vlb, VIIb і VIII періодичної таблиці елементів, опублікованої в довіднику з хімії та фізики, 51-е видання (1970-1971).

Таким чином, каталізатор, базований на нікелі Ренея і/або кобальті Ренея, який використовується в способі, має у своєму складі, крім нікелю або кобальту і не обов'язково залишкової кількості металу, видаленого із початкового сплаву, копи каталізатор одержують дією на сплав, тобто звичайно алюміній, ще один або більше інших легірувальних елементів, таких як, наприклад, хром, титан, молібден, вольфрам, залізо, цинк або мідь.

Серед цих легірувальних елементів хром і/або залізо і/або титан розглядають як такі, яким слід надати перевагу. Ці легірувальні елементи звичайно представляють у вагових процентах відносно ваги нікелю або кобальту, і ця величина становить від 0% до 15%, переважно від 0% до 10%.

Каталізатор може також складатись з металу, яким звичайно є метал VIII групи періодичної таблиці елементів, такий як рутеній, родій, нікель або кобальт, осаджений на підкладці, якою звичайно є оксид, такий як оксид алюмінію, оксид кремнію, алюмосилікати, діоксид титану, оксид цирконію або оксид магнію.

В каталізаторах на металевій підкладці метал звичайно становить від 0,1 до 80% від маси підкладки, а переважно від 0,5 до 50%.

Нікель Ренея, зокрема, легірований нікель Ренея, є таким, якому слід надати перевагу в контексті даного винаходу.

Щодо складу реакційного середовища, зокрема, природи і кількості розчинника і основи, можна послатися більш детально на опис в патенті WO-A-96/18603; щодо вмісту, який введено, шляхом посилання в даному описі, або альтернативно в патенті EP-A-0, 641, 315.

Наступні приклади ілюструють винахід.

Випробування А і В

Ці випробування проведені, щоб продемонструвати дезактивацію Ni Ренея в присутності нітрильних функціональних груп і відсутності водню.

Щоб не заважати "нормальному" споживанню Ni завдяки його каталітичній дії, брали до уваги тільки початкову швидкість споживання водню під час гідрогенізації адипонітрилу (AdN)

В реактор завантажили 66,5г AdN, 22,3г HMD, 10г води, гідроксид натрію у співвідношенні 0,4моль/кг Ni і 1,2г Ni Ренея, який містить 1,8% за масою Cr.

У випробуванні А, яке слугує як контрольне, гідрогенізацію проводили негайно при 50°C і під тиском водню, який становить 20бар.

У випробуванні В гідрогенізацію проводили при температурі 50°C і під тиском водню 20бар, але перед введенням водню реакційну суміш збовтували впродовж 30 хвилин в азоті при температурі 50°C.

Початкова швидкість гідрогенізації, виміряна для цих двох випробувань, становить:

Випробування А: 24 літри водню спожито за годину,

Випробування В: 21 літр водню спожито за годину.

Таким чином, утримання каталізатора впродовж 30 хвилин в присутності нітрильних функціональних груп і у відсутності водню відобразилось у 12,5% зменшенні початкової активності згаданого каталізатора.

Випробування С

Щоб відрізнити у прикладах 1-3, наведених нижче, частину "нормально" спожитого Ni Ренея, від того, що був спожитий, вірогідно, із-за дезактивації згаданого Ni Ренея у відсутності водню, було проведено випробування безперервної гідрогенізації AdN.

Випробування полягало в завантаженні 143,6г AdN, 201,1г амінокапронітрилу (ACN), 134,1г гексаметилендіаміну (HMD), гідроксиду калію в пропорції 0,46моль/кг Ni і 6,4г Ni Ренея, що містить 1,8% за масою Cr, в реактор, який збовтувався турбоміксером.

Після того, як апаратура була заповнена воднем, температуру відрегулювали на 50°C, а тиск водню - на 25бар. Коли реакційна суміш досягла температури реакції, вприснули AdN при швидкості потоку 172,5г/год., і водний розчин гідроксиду калію вприснули при 0,02моль/л при швидкості потоку 16,4г/год.

Реакційну суміш видаляли безперервно при проходженні її через фільтр, розміщений в реакторі. Нікель не замінювали, але сепарацію проводили у цьому випробуванні в умовах перенесення газ/рідини, які забезпечують каталізатор постійною концентрацією водню.

Після гідрогенізації 1216г AdN випробування зупинили, і активність Ni Ренея, який міститься в реакторі, виміряли, використовуючи таке випробування гідрогенізації.

1-2г пульпи Ni Ренея видалили, каталізатор промили шість разів по 50мл дистильованої води і 0,40г каталізатора обережно відважили в пікнометр. Згаданий каталізатор ввели в автоклав із нержавіючої сталі

об'ємом 150мл, забезпечений збовтувальною системою, обігрівальною системою, засобами для введення водню і реагентів і засобами для вимірювання температури і тиску. Приблизно 0,4г води (ця кількість врахована в масі композиції 42г реакційного розчинника, який складається із 90% HMD і 10% води) також завантажили каталізатором. HMD, воду і гідроксид калію (в пропорції 0,05% за масою реакційної суміші) завантажили в автоклав в атмосфері аргону. Автоклав заповнили азотом і воднем. Потім його нагріли і витримали при 25бар водню (за допомогою водневого танка). Систему для реєстрації тиску азоту в згаданому танку ввімкнули і швидко вприснули 6г AdN. Гідрогенізація продовжувалась до тих пір, поки закінчилось споживання водню.

Згадане вище випробування проводили, з одного боку, з свіжим Ni Ренея, як у випробуванні С, а з другого боку, з Ni Ренея, який був використаний для проведення випробування С (використаний Ni). Початкова швидкість гідрогенізації, виміряна в цьому випробуванні, представляє активність Ni Ренея. Активність використаного Ni становить 40% активності свіжого Ni.

Хімічне споживання Ni відповідно до втрати його "нормальної" активності завдяки його використанню як каталізатора гідрогенізації розраховане за допомогою продукту кількості завантаженого Ni (6,4г), помноженого на різницю активності перед і після випробування С (1-0,4), результат розділили на кількість AdN, гідрогенізованого у згаданому випробуванні С (1216г) і виразили в кг Ni/t конвертованого AdN,

Це "нормальне" хімічне споживання становить 3,15кг Ni/t AdN (адипонітрилу).

Приклади 1-3

Випробування проводили в апаратурі, описаній в фігурах 1 і 2.

Гідрогенізацію проводили на адипонітрилі, розчинник складався з води (8% за масою відносно використаного адипонітрилу). Каталізатором є нікель Ренея, який містить 1,8% за масою хромового легірувального елемента відносно маси Ni. Використали 15% каталізатора відносно реакційної суміші.

Швидкість постачання адипонітрилу, свіжого нікелю Ренея, спрямованого на компенсацію "нормальної" дезактивації (зношення) каталізатора, і розчину гідроксиду калію (водний розчин при 50% за масою) наведені в таблиці 1 нижче.

Температура (Т°С), при якій проведено кожне випробування, ступінь конверсії адипонітрилу (%DC AdN), вибірковість, направлена на 6-амінокапронітрил відносно до AdN конвертованого (% RY HMD), хімічне споживання Ni (кількість Ni, повністю дезактивована, яка була замінена: Cs нікелю кг/т від конвертованого AdN), залишкова активність промитого нікелю (Акт Ni: як % від початкової активності) зібрані в таблиці 1 нижче.

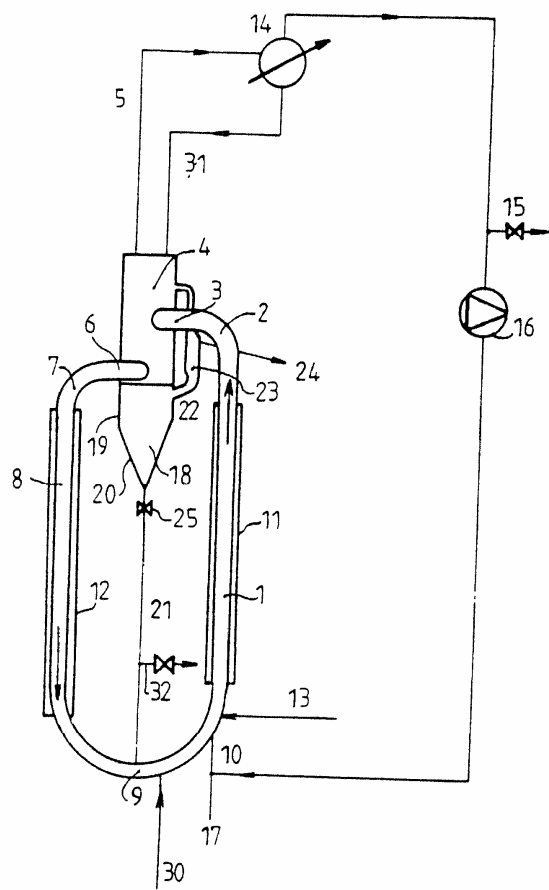
Для кожного прикладу середня тривалість перебування каталізатора в декантаторі (18) становила 5 хвилин.

Швидкість циркуляції водню становить 9000 Нм<sup>3</sup>/год, а тиск водню становить 25бар.

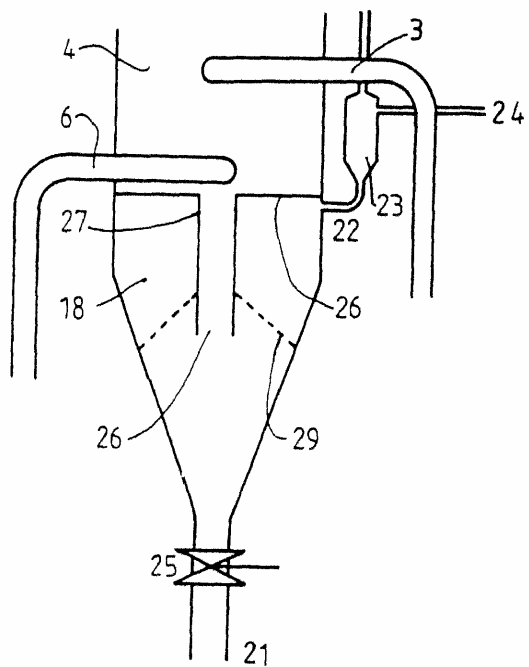
Таблиця 1

Постачання			Реактор					
AdN t/год	Свіжий Ni кг/год	КОН при 50% кг/год	Т°С	%DC AdN	%RY ACN	%RY HMD	Cs Ni кг/т перетвореного AdN	Активність Ni %
3,66	11	2,2	59	88,9	25,8	73	3,1	9
5,0	14	2,8	50	70,8	42,7	55,3	3,4	14
6,2	15	2,1	48	69,0	58,2	39,9	3,2	9

Результати, одержані способом винаходу, показали, що хімічне споживання Ni Ренея не вище, ніж в випробуванні С, проведеному при витримуванні Ni постійно в присутності водню. Таким чином, спосіб винаходу забезпечує безперервну гідрогенізацію динітрилу в амінінітрил без дезактивації каталізатора, іншої, ніж нормальне зношення згаданого каталізатора.



ФИГ. 1



ФИГ. 2