

Даний винахід в основному відноситься до виробництва диметиламінопропіламіну (ДМАПА) з диметиламінопропіонітрилу (ДМАПН) з використанням процесу гідрування. Більш конкретно, даний винахід відноситься до використання способу гідрування діаміну при низькому тиску для отримання диметиламінопропіламіну з диметиламінопропіонітрилу з виключно високою селективністю при застосуванні каталізатора губчастого типу (Реней®; Reney®) з розчином гідроксиду лужного металу. Зокрема, описане гідрування ДМАПН до ДМАПА при низькому тиску з використанням губчастого нікелевого каталізатора і суміші 50%/50% по вазі гідроксиду натрію і гідроксиду калію при низькій температурі.

N,N-диметиламінопропіламін (ДМАПА, N,N-диметил-1,3-діамінопропан, 3-диметиламінопропіламін) є важливою проміжною сполукою при великомасштабному виробництві в ряді промислових процесів. Наприклад, ДМАПА є важливим проміжним похідним як поверхнево-активна речовина для виробництва м'якого мила і інших продуктів, як проміжне похідне для виробництва бетаїнів і жирних аміноксидів. N,N-диметиламінопропіламін використовують також як вихідний продукт у виробництві флокулюючих засобів (шляхом перетворення в метакриламід), фарби для маркування дорожнього покриття і поліуретанів. ДМАПА, як було показано, придушує корозію при обробці бойлерної води, і є проміжною сполукою для газоліну і домішок моторного мастила. Завдяки широкому використанню ДМАПА і тому факту, що продукти, з отриманням яких він пов'язаний, виробляють на рівні багато мільйонів фунтів на рік, існує постійний запит отримання N-N-диметиламінопропіламіну з високим виходом і селективністю через високу вартість, пов'язану із забрудненням побічними продуктами.

Одним з більш звичайних способів, що використовуються для промислового виробництва аліфатичних амінів, таких як диметиламінопропіламін, було каталітичне гідрування аліфатичних нітрилів з використанням або методів гідрування, або з періодичним завантаженням, або зі струминним протіканням крізь шар з використанням аміаку для придушення утворення вторинного аміну. Однак для здійснення даної реакції необхідні значні кількості аміаку, і промислове оперування з аміаком є дорогим і пов'язане з проблемами відносно навколишнього середовища. Протягом ряду років робилися спроби встановити оптимальну технологію виробництва ДМАПА.

[У патенті США №3821305] описаний спосіб гідрування в рідкій фазі при тиску 20-50 атмосфер і температурі між 60°C і 100°C в присутності тонко подрібненого каталізатора Реней® і їдкої лужної основи. Як, зокрема, описано там, водень і нітрил подають в рідке середовище, що складається з ГМДА (HMDA), води, їдкої лужної основи і каталізатора, причому вміст основи знаходиться в інтервалі 2-130моль на моль їдкого лугу.

[У патенті США № 4739120 Zuckerman] описаний спосіб каталітичного гідрування органічної нітрильної групи до первинного аміну, з використанням родієвого каталізатора і неорганічної або органічної основи, що має рН8 або більше. Реакція описана як така, що протікає в двофазній системі розчинників, яка складається з органічного розчинника, що не змішується, і води.

[У патенті США №4885391] описаний спосіб гідрування C₄-C₁₂ нітрилів з використанням кобальтового каталізатора Реней®, промотованого хромом, при якому активність каталізатора підтримується додаванням води. Даний спосіб здійснюється при температурі приблизно від 80°C до 150°C і при тиску від приблизно 400 до 2500фунт/дюйм² без використання яких-небудь їдких основ.

[У патенті США №4967006] описане використання аміаку в спирті замість їдкої основи, щоб був більш низький тиск при реакції. Однак використання спирту може бути проблематичним, оскільки іноді його може бути важко видалити і повторно використати в залежності від спирту, що використовується, і це може приводити до утворення небажаних побічних продуктів при реакції.

Botinkhof et al. описують спосіб отримання первинних амінів шляхом гідрування моно і/або динітрилів [в патенті США №5571943]. Як обговорюється там, нітрили гідрують в присутності системи нікелевого і/або кобальтового каталізатора на твердому носії необов'язково в поєднанні з твердим нерозчинним в реакційному середовищі співкаталізатором, причому каталізатор (і співкаталізатор) не є кислотами.

[У патенті США №5789621, Schnurr et al.], описаний спосіб отримання аміновмісних сполук шляхом гідрування нітрилів з використанням каталізатора, що містить кобальт і/або залізо, при підвищеній температурі (150-400°C) і при тиску гідрування в інтервалі від 0,1 до 30Мпа. Додатково вказано, що процес здійснюється в присутності або за відсутності розчинника і або з періодичним завантаженням, або безперервно в реакторі з фіксованим шаром з використанням при процесі з низхідним або висхідним потоком.

[У патенті США №5840989, Cordier et al.], описане використання каталізатора з спеціального легованого нікеля Реней® і спосіб гідрування нітрилів до амінів з використанням цього легованого каталізатора. Ще одне здійснення способу, яке там описане, полягає у використанні частково рідкого водного реакційного середовища, причому інша частина реакційного середовища є таким розчинником, як спирт або амід.

[У патенті США №5869653, Johnson et al.], описаний безперервний спосіб гідрування нітрилів над кобальтовими каталізаторами Реней® за відсутності аміаку і в присутності каталітичних кількостей гідроксиду літію і води. Відновлення нітрилів до амінів здійснюється в атмосфері водню при тиску від 1 до 300бар і при температурі від 60 до 160°C. Відповідно до опису каталізатор або попередньо обробляють гідроксидом літію, щоб досягнути бажаного каталітичного ефекту, або реакцію здійснюють з гідроксидом літію, який сам присутній в реакційному середовищі.

[У патенті США №5874625, Elsasser] описує промисловий спосіб з періодичним завантаженням гідрування органічних нітритів до первинних амінів з використанням водного розчину гідроксиду лужного металу, щонайменше, одного каталізатора Реней®, води і водню при температурі між 150° і 220°C і при тиску водню між 250 і 2500фунт/дюйм². Відповідно до опису поліпшення способу полягає в усуненні стадій сушіння матеріалу, що завантажуються, і додання води, і зниження бажаної кількості води в системі до, приблизно, 0,2%.

[У Європейському патенті №EP 0316761, Kiel and Bauer], вказано, що ДМАПА може бути отриманий по суті таким, що не містить побічного продукту 1,3-пропандіаміну (ПДА) за допомогою використання губчастого кобальтового або нікелевого каталізатора і невеликої кількості оксиду або кальцію або магнію і аміаку, щоб

підтримувати селективність реакції у відношенні бажаного первинного аміну. У цьому патенті також зроблене припущення, що процес можна здійснювати при температурі між 160°C і 180°C при 2200фунт/дюйм² при процесі з періодичним завантаженням.

[У патенті США №6281388, Goodwin et al.], описаний спосіб отримання амінів з нітрилів з використанням гідрування. Даний спосіб включає стадії подачі, як водню, так і нітрилу в реактор, що містить каталізатор, воду і неорганічну основу і перемішування реакційного середовища з отриманням однорідної об'ємної концентрації нітрилу в, щонайменше, одному напрямі через реактор, щоб мінімізувати об'єм реактора. Описаний спосіб може здійснюватися при тиску 20-50 атмосфер і 60-120°C із застосуванням нікелевого каталізатора Реней® і неорганічної основи.

[У патенті США №6469211, Ansmann et al.], описаний спосіб безперервного гідрування нітритів і нітрилів до первинних амінів над активованим каталізатором Реней® на основі сплаву алюмінію і, щонайменше, одного перехідного металу. Цей спосіб гідрування, як повідомляється, здійснюється за відсутності аміаку і основних сполук лужного металу або сполук лужноземельного металу.

[У Публікації патентної заявки США №2002/0058841, Ansmann, et al.], описана активація і використання спеціального, макропористого, формованого каталізатора Реней® на основі альфа-Al₂O₃ сплаву алюмінію і, щонайменше, одного перехідного металу для використання при гідруванні нітрилів до первинних амінів. Як деталізовано там, гідрування нітрилу здійснюється в органічному розчиннику, такому як ДМФ і НМП при тиску від 10 до 300бар.

У журнальній літературі також описані підходи до синтезу ДМАПА з використанням методів гідрування. [Наприклад, Krupka et al., in Coll. Czech. Chem. Commun. 2000, Vol.65 (11), 1805-1819], описують дослідження гідрування 3-(диметиламіно)пропіонітрилу над паладієвими каталізаторами. Повідомляють про вплив умов реакції, типів каталізатора і додання аміаку або аміну в завантаженні на селективність гідрування. Відповідно до результатів ці дослідження показали, що переважним каталізатором є каталізатор Pd/SiO₂-Al₂O₃, і утворення вторинного і третинного амінів є переважним при гідруванні 3-(диметиламіно)пропіонітрилу над паладієм.

[Johnson, et al. in Catalysis of Organic Reactions, Vol.82 (2000)] описують використання модифікованих гідроксидом літію губчастих каталізаторів для регулювання селективності у відношенні первинного аміну при гідруванні нітрилу з періодичним завантаженням. Використовуваний модифікований LiOH губчастий кобальтовий каталізатор забезпечував високу селективність у відношенні первинного аміну при перетворенні нітрилів в первинні аміни, але був необхідний високий тиск (750фунт/дюйм²) для здійснення цієї реакції.

Однак навіть при наявності множини методів, доступних для синтезу ДМАПА більшість з них незручні для використання в промислового виробництві даної сполуки. У багатьох випадках використання ДМАПА необхідно, щоб дана сполука мала високу чистоту, і щоб в ній не було ряду побічних продуктів. Методи, описані вище, хоч і дають дану сполуку з прийнятним виходом, не відповідають суворим вимогам промисловості, наприклад, виробництва продукту з високим виходом, тобто >99%, без домішок.

При заданій підвищеній вимозі відносно чистоти ДМАПА з мінімальним (<300ч./млн.) забрудненням побічним продуктом існує потреба в способі виробництва N,N-диметиламінопропіламіну ефективно і при високій селективності (звичайно, без домішок) з високою швидкістю виробництва, високим виходом і з чистотою більше 99%.

Даний винахід відноситься до поліпшеного способу виробництва диметиламінопропіламіну з 3-(диметиламіно)пропіонітрилу шляхом гідрування при низькому тиску з селективністю більше 99,50%. При переважному втіленні основний процес включає контактування нітрилу з воднем в присутності губчастого нікелевого каталізатора в умовах, відповідних для здійснення перетворення нітрильної групи в первинний амін. Поліпшення процесу гідрування відбувається завдяки здійсненню гідрування в присутності губчастого нікелевого каталізатора, що включає недорогий лужний гідроксид, при низьких тиску (45-500фунт/дюйм²) і температурі (70-100°C). Щоб отримати каталітичну кількість лужного гідроксиду в губчастому нікелі реакцію здійснюють з лужним гідроксидом, розчиненим у воді і диспергованим в реакційному середовищі.

Використання лужних речовин в присутності каталізаторів для того, щоб підвищити селективність відносно утворення первинного аміну під час гідрування нітрилів, давно відомо. В залежності від каталізатора і умов нітрили можуть бути перетворені в первинні, вторинні або третинні аміни, і найчастіше утворюється суміш продуктів амінів. З комерційних міркувань тільки один з цих продуктів є бажаним продуктом, і звичайно тільки первинний амін є аміном, що представляє інтерес.

Попередні дослідження в даній галузі показали, що додання аміаку до суміші гідрування нітрилу повинно сильно придушувати утворення вторинних амінів і інших побічних продуктів. У ході таких досліджень були запропоновані напрями, що вказують спосіб гідрування нітрилів в аміни, з показом як продуктів, так і побічних продуктів. Наприклад, відомо, що вид, який зв'язується на поверхні первинного іміну (1° імін) утворюється під час гідрування нітрилу ДМАПН. На цей вид може впливати первинний амін (1° амін), такий як ДМАПА, і потім виділяється аміак на зворотній стадії під час утворення вторинного іміну (2° імін). Гідрування 2° іміну дає 2° амін, 3,3'-імінобіс(N,N-диметилпропіламін(ді(3-диметиламінопропіл)амін). Утворення 2° аміну для всіх практичних цілей ідентично відновному амінуванню альдегіду. Також потрібно зазначити, що присутність слідів домішок від початкового нітрилу ДМАПН, таких як диметиламін (ДМА) і акрилонітрил (АН), що виходять від зворотного приєднання по Міхаелю (Michael) ДМАПН до ДМА і АН, може створювати проблеми і труднощі при видаленні побічних продуктів, таких як N,N,N',N'-тетраметил 1,3-пропандіаміну (ТМГДА). Також можливий ряд інших побічних продуктів, таких як n-пропіламін, що виходять від надлишку води в реакційному середовищі.

З всіх побічних продуктів, які можуть потенційно утворюватися при каталітичному гідруванні ДМАПН до ДМАПА жоден не є більш шкідливим для утворення промислового продукту, ніж утворення ТМГДА або 2° аміну. Обидва з цих продуктів важко видалити, і ТМГДА не відділяється від ДМАПА методами дистिलाції. Ці побічні продукти можуть утворювати додаткові побічні продукти, коли забруднений ДМАПА використовують як проміжну сполуку, і додають небажані властивості цільовим продуктам. Нещодавно розвинувся великий новий

ринок ДМАПА, який вимагає ДМАПА як проміжної сполуки, що містить менше 300ч./млн. ТМГДА.

Оскільки продукт аміну, що представляє інтерес, наприклад, N,N-диметиламінопропіламін, звичайно виробляють на рівні багатьох мільярдів фунтів на рік, запити промисловості полягають в отриманні продукту з високими виходом і селективністю, тому що при цих високих об'ємах навіть декілька десятих процента являють собою значну проблему по видаленню і скиданню побічного продукту. З економічної точки зору ці побічні продукти важко і дорого видаляти, якщо не існує комерційного використання цих побічних продуктів. Отже, вигідно розробити поліпшену і оптимізовану технологію для управління селективністю і виходу продукту первинного аміну під час гідрування N,N-диметиламінопропіонілітрилу.

Було виявлено, як описано тут, що включення групи ІА гідроксиду лужного металу або їх суміші в доповнення до губчастого нікелевого каталізатора дає можливість спрямування до підвищеної селективності при гідруванні ДМАПН до ДМАПА. Даний процес може здійснюватися при низькому тиску гідрування і температурі, причому тим самим підвищується як вихід, так і селективність в бік бажаного первинного аміну, 3-диметиламінопропіламіну, до такого високого рівня, як, щонайменше 99,0% і 99,98%, відповідно. Спосіб також володіє перевагою отримання менше приблизно 300ч./млн. важких для видалення побічних продуктів, таку як ТМГДА і 2° аміну. Додаткові поліпшення, пов'язані з даним винаходом, включають більш низьку величину виробничих витрат, знижені втрати виробництва, знижену вартість по скиданню і переробці, пов'язану з такими процесами гідрування.

Хоча винахід відноситься до способу отримання 3-диметиламінопропіламіну, він застосовний до будь-якого аміну, включаючи аліфатичні і ароматичні аміни і їх похідні, такі як гексаметилендіамін, пропіламіни, бутиламіни, бензиламіни, жирні аміни, етиламіни і т.д., що отримуються з нітрилів, включаючи аліфатичні і ароматичні нітрили і їх похідні, такі як пропіонітрил, бутиронітрили, жирні нітроти, ацетонітрили, бензилнітроти і т.д., причому тонко подрібнений каталізатор суспендується в рідкому реакційному середовищі.

Зокрема, спосіб виробництва 3-диметиламінопропіламіну з високим виходом і селективністю може бути здійснений при тиску 45-500фунт/дюйм², переважно 45-150фунт/дюйм², і при температурі від 70°C до 100°C шляхом подачі водню і нітрилу в рідке реакційне середовище, що містить, разом з аміном, що виробляється, воду, неорганічну основу і тонко подрібнений нікелевий або кобальтовий каталізатор, диспергований в рідких компонентах реакційного середовища. Каталізатор, який, переважно, є губчастим (наприклад, Реней®) нікелем, з активаторними металами, такими як хром і/або залізо, або без них, втрачає деяку частину своєї активності під час гідрування.

Щоб зберегти заданий рівень каталітичної активності в каталітичній масі, необхідно, щоб каталізатор в реакційному середовищі поступово регенерувався, [як описано Cutchens, et al. в патенті №4429159], який включений сюди у вигляді посилання. Ця регенерація здійснюється вивантаженням деякої кількості реакційного середовища, яке містить каталізатор в посудині для регенерації, дозволяючи каталізатору осісти, декантуючи верхній органічний шар назад в реакційну посудину і промиваючи каталізатор водою для видалення забруднювачів з каталізатора перед тим, як його повертають в реактор. Повернений каталізатор може складатися з суміші свіжого каталізатора і поверненого каталізатора, якщо додання невеликої кількості свіжого каталізатора необхідне для підвищення активності в реакторі.

Ключем до ефективності способу гідрування діаміну при низькому тиску за даним винаходом є включення ефективної кількості недорогого лужного гідроксиду в губчастий нікелевий каталізатор для підвищення селективності реакції. Гідроксид, переважно, є гідроксидом елемента групи ІА («лужний метал») періодичної таблиці, вибраного з групи, що складається з літію, натрію, калію, рубідію, цезію і їх суміші. Більш переважно, коли їдкий гідроксид лужного металу є гідроксидом натрію, гідроксидом калію, гідроксидом цезію і їх сумішами.

Каталізатор, придатний для використання в даному винаході, є каталізатором типу Реней®, відомим також як «скелетні» або «губчастого типу» металеві каталізатори. Хоч як нікелеві, так і кобальтові губчасті каталізатори прийнятні для використання, за даним винаходом переважно використовувати нікелевий каталізатор Реней® через високу вартість, пов'язану з використанням кобальтових губчастих каталізаторів.

Нікелевий каталізатор, що використовується при способі гідрування при низькому тиску за даним винаходом, є губчастим нікелем, або як його часто називають, нікелем Реней®. Даний каталізатор доступний для придбання з ряду джерел [W.R. Grace and Co.; Degussa; Activated Metals], або він може бути вироблений з використанням деякого числа методів, описаних в літературі, [наприклад, Mozingo in Organic Syntheses Collected Volume 3, p.181; і Fieser and Fieser, Reagents for Organic Synthesis, Vol.1, pp.723-731], і в джерелах, процитованих в них.

Альтернативним каталізатором, який можна використовувати в даному винаході, є кобальтовий каталізатор. Такий кобальтовий каталізатор, що використовується при способі гідрування при низькому тиску за даним винаходом, є губчастим кобальтом, відомим також як кобальт Реней®. Даний каталізатор також доступний для придбання з ряду джерел, і може бути отриманий синтетично з використанням шляхів, описаних в літературі.

Загальноприйнятні промотори можуть міститися або бути включені в губчастий каталізатор в звичайних кількостях, відомих фахівцям в даній галузі. Приклади таких промоторів, придатних для включення в каталізатор, включають метали групи VIa і групи VIII, такі як хром, залізо, молібден і тому подібне.

N,N-диметиламінопропіонітрил (ДМАПН), який використовується як вихідну речовину (сировину) в даному винаході, може бути отриманий комерційно з ряду джерел (Acros; Aldrich Chemical Co.). Альтернативно, ДМАПН може бути отриманий синтетично будь-яким з відомих фахівцям способів, таким як по реакції акрилонітрилу і диметиламіну. Процес цього типу, а саме, реакція диметиламіну з акрилонітрилом в колонковому реакторі, що нагнітається, описаний в специфікації [німецького патенту №2709966]. Переважно, для використання в даному винаході ДМАПН отримують від комерційного постачальника, і він значною мірою вільний від n-пропіламіну і діамінопропану.

Гідрування ДМАПН до ДМАПА відповідно до даного винаходу здійснюється в таких умовах, що тільки мінімальна кількість води необхідна для використання в реакторі. Рідка частина реакційного середовища складається з двох фаз: водного розчину неорганічної основи і водного розчину каталізатора. Кількість води,

відповідна для використання при процесі відновлення, знаходиться в інтервалі між приблизно 0,1мас.% і приблизно 10мас.% від маси реакційного середовища, переважно, становить приблизно 2мас.% від реакційного середовища. Що стосується відношення води до неорганічної основи, то переважний інтервал відношення складає від 0,5 до 10моль води на 1моль їдкого лугу.

Відновлення нітрилу до аміну може бути здійснене при тиску водню від такого низького, як 45 фунт/дюйм², до такого високого, як приблизно 500фунт/дюйм². Однак гідрування ДМАПН до ДМАПА переважно здійснюється при тиску водню від 45 до 300фунт/дюйм², більш переважно, при тиску від 45 до 150фунт/дюйм², або при тиску від 45 до 110фунт/дюйм². Відновлення нітрилу до аміну переважно здійснюється при температурі в інтервалі між приблизно 70°C і приблизно 100°C, більш переважно при температурі між приблизно 80°C і приблизно 100°C, і ще більш переважно при температурі між 85°C і 95°C. Найбільш переважно, відновлення ДМАПН до ДМАПА здійснюється при приблизно 100фунт/дюйм² і приблизно 90°C.

Як описано тут, тиск вимірюється в фунт/дюйм² (фунти на квадратний дюйм, міра), де 1фунт/дюйм²=0,068атм (або 0,069 бар). Отже, відновлення нітрилу до аміну за даним винаходом переважно здійснюється при тиску водню від приблизно 3,0атм до приблизно 10,2атм.

Спосіб, описаний тут для гідрування N,N-диметиламінопропіонітрилу до N,N-диметиламінопропіламіну, дає можливість здійснити перетворення нітрильної групи в первинний амін при несподівано високих селективності і виході, мінімізуючи або виключаючи утворення побічного продукту, вторинного аміну, по ходу реакції. Отже, продукт, амін ДМАПА, виробляється з селективністю більше 99,90% і виробляється з виходом, щонайменше, 99% (за початковим ДМАПН). Як описано тут, селективність відноситься до кількості ДМАПА, утвореного з ДМАПН, включаючи утворення побічних продуктів, які можуть генеруватися по ходу реакції. Зокрема, при способі за даним винаходом переважно виявляється селективність, щонайменше, 99,60% ДМАПН до ДМАПА, більш переважно, виявляється селективність, щонайменше, 99,70% ДМАПН до ДМАПА, і ще більш переважно, виявляється селективність, щонайменше, 99,90% ДМАПН до ДМАПА. Вихід ДМАПА, що виробляється за даним винаходом, складає, переважно, щонайменше, 99% по вихідному ДМАПН, і може бути приблизно 99,1%, приблизно 99,2%, приблизно 99,3%, приблизно 99,4%, приблизно 99,5%, приблизно 99,6%, приблизно 99,7%, приблизно 99,8% і приблизно 99,9% по вихідному нітрилу. Найбільш переважно, коли при способі за даним винаходом виявляється селективність, щонайменше, 99,98% і вихід, щонайменше, 99% від N,N-диметиламінопропіонітрилу.

Гідрування можна проводити на будь-якому звичайному обладнанні для гідрування, придатному для здійснення даного перетворення. Наприклад, відповідне обладнання включає, але не обмежується цим, резервуар з перемішуванням або кільцевий реактор, корпусний реактор з безперервним перемішуванням, реактор з газом, що безперервно підіймається, реактор з нерухомим шаром, реактор з фонтануючим шаром, реактор з барботажною колоною, або реактор з сітчастими тарілками. Переважні способи процесу включають ті, які [описані в патенті США №6281388], який включений сюди у вигляді посилання у всій повноті.

Даний винахід, як представляється, застосовний також до інших процесів гідрування, при яких звичайно використовуються високі тиск і температура і губчасті, або типу Реней® каталізатори. Конкретні приклади таких процесів, для яких, як представляється, він застосовний, являють собою ті процеси, при яких використовують суміш, що містить нікелевий каталізатор Реней® і сильну їдку основу. При таких процесах можна передбачити поліпшення виходу, подібно до описаного тут для гідрування ДМАПН до ДМАПА при низькому тиску. Наприклад, гідрування при низькому тиску адипонітрилу до гексаметилендіаміну, можна чекати, дасть схожі поліпшені результати.

Наступні приклади включені для демонстрації переважних втілень даного винаходу. Фахівцям в даній галузі повинно бути зрозуміло, що методики, описані в прикладах, які йдуть далі, представляють методи, відкриті авторами винаходу, які добре діяли при практичному здійсненні даного винаходу, і, таким чином, вважається, що вони складають переважні способи для його практичного здійснення. Однак, фахівці в даній галузі, в світлі даного опису повинні зрозуміти, що можливо здійснити багато змін при конкретних здійсненнях, які описані, і все ж отримати однаковий і схожий результат без відходу від суті і об'єму даного винаходу.

Приклади

Приклад 1: Приготування їдкого лугу

Приготування їдкого лугу починають з отримання дистильованої води, яку кип'ятять для видалення розчиненого діоксиду вуглецю. Розчини їдкого лугу готують в концентрації приблизно 25мас.% в 100-грамових порціях по вазі. Луг (KOH, NaOH і т.д.) додають в дегазовану воду (~60мл) при перемішуванні. Після повного розчинення лугу додають додаткову воду, щоб довести вагу розчину до загальної ваги, що дорівнює 100 грамам. Розчин фільтрують і зберігають в закритій місткості до використання, щоб мінімізувати адсорбцію CO₂ з повітря.

Приклад 2: Метод гідрування

Для реакції водню з 3-(диметиламіно)пропіонітрилом використовують однолітровий автоклавний реактор, обладнаний подвійними турбінними лопатями, мішалкою типу "dispersimax", спіраллю, що продовжується до дна, для циркуляції рідини, що перекачується з бані з регульованою температурою для контролю температури, і металевий канал для відбору зразка з фритованої нержавіючої сталі нижче за рівень рідини. Водень подають з циліндра, обладнаного приладом для вимірювання тиску і регулювальником для подання водню в реактор, коли тиск падає нижче встановленого тиску. Водень протікає через масовий витратомір. 3-(диметиламіно)пропіонітрил (Acros) закачують в автоклав за допомогою поршневого насосу Isco Model 500D. В автоклав завантажують 37,5 грамів губчастого нікелевого каталізатора (Dtgussa MS502) із залізом або хромом, доданим, щоб прискорювати реакцію гідрування (каталізатор містить приблизно 85% нікелю, 10% алюмінію, 2% хрому і 2% заліза). Каталізатор промивають 3 рази водою і 3 рази 3-диметиламінопропіламіном (Acros; забруднений 72ч./млн. ТМГДА за аналізом GX), причому кожне промивання включає змішування каталізатора і матеріалу в 100-мл градуйованому циліндрі, осадження каталізатора і декантування верхніх 50мл прозорої рідини. Потім в автоклав завантажують каталізатор, воду і густу суспензію 3-диметиламінопропіламіну, що становить 50мл. Додатково завантажують 265мл 100% 3-

диметиламінопропіламіну і 6мл 25% (мас.) розчину лугу у воді. Розчин лугу є сумішшю, що містить 50мас.% гідроксиду натрію і 50мас.% гідроксиду калію. Мішалку приводять в обертання, і автоклав нагрівають до 60°C. Автоклав потім продувають три рази азотом, а потім три рази воднем перед тим як створюють тиск до 7,805атм за допомогою водню. Потім автоклав нагрівають до 90°C, і тиск перевіряють і зберігають протягом 5 хвилин.

Потім починають подачу в автоклав 3-(диметиламіно)пропіонітрилу, що містить 0,04мас.% води, з швидкістю 5мл/хвилина, використовуючи поршневий насос. Тиск і температуру підтримують на рівні 7,805атм і 90°C, відповідно, під час всього циклу. Через 27 хвилин подачу припиняють і з автоклава відбирають 150г зразку для аналізу. Потім подачу поновлюють при тих же самих умовах, що і раніше. Цю процедуру потім повторюють протягом всього 7 циклів.

З реакційної суміші відбирали зразок після кожного циклу і аналізували на чистоту, розвиток реакції і наявність кількості утворених побічних продуктів (якщо вони присутні). Аналіз проводили з допомогою газової хроматографії (НР 5890 серія II; капілярна колонка Phenomenex Zebron ZB-1, Phenomenex cat. No 7HK-G001-36) з детекцією полум'яної іонізації для кількісного визначення домішок побічних продуктів. Аналіз циклів і продукту представлений в таблиці 1.

Таблиця 1

Аналіз продукту, на цикл

Кількість побічних продуктів при використанні зовнішнього стандартного визначення, ч./млн.						
Цикл	н-ПА ч./млн.	ДАП ч./млн.	ДМАПН ч./млн.	ТМГДА ч./млн.	2° амін ч./млн.	Вода ч./млн.
1	89	0	0	43	200	7,26
2	123	0	0	29	267	4,72
3	143	0	0	17	284	3,47
4	174	0	0	14	308	2,65
5	190	0	0	7	265	2,11
6	209	0	0	5	236	1,71
7	223	0	0	0	214	1,37

н-ПА= н-пропіламін

ДАП= 1,3-діамінопропан

ДМАПН= диметиламінопропіонітрил

ТМГДА= N,N,N',N'-тетраметил-1,3-пропандіамін

2° амін= 3,3'-імінобіс(N,N-диметилпропіламін)

Таблиця 1 показує, що кількість вторинного аміну залишається в основному на рівні або нижче за 300ч./млн. протягом ходу всієї реакції, коли ДМАПН гідрували з використанням губчастого нікелевого каталізатора і гідроксиду лужного металу групи ІА у відповідності до способу за даним винаходом. Кількість ТМГДА, що утворився, при опорі домішкам, виявленому у ДМАПА, що подається, який використовується для отримання густої суспензії каталізатора, знижувалася по ходу реакції, що давало в результаті кінцевий продукт, який не містить цього звичайного і важкого для видалення побічного продукту.

Як видно з даних, представлених в таблиці 1, продукт 3-(диметиламіно)пропіламін отримують в результаті з молярним виходом 99,98%, з чистотою >99% і без ТМГДА або домішки іншого вторинного аміну, і менше за 300ч./млн. вторинного аміну, присутнього в кінцевому продукті.

Приклад 3: Гідрування ДМАПН над губчастим нікелем з різними доданими гідроксидами лужних металів

Проводили серію циклів для визначення ефекту додання різних гідроксидів лужних металів до губчастого нікелевого каталізатора для гідрування з використанням тих же процедур, детально описаних в прикладах 1 і 2. 50мас.% розчин гідроксиду натрію і 50мас.% розчину гідроксиду калію, описані в прикладі 2, замінювали водним розчином гідроксиду лужного металу на рівні, показаному в таблиці 2. Після числа циклів реакції, показаного в таблиці 2, відбирали зразок для аналізу ГХ. Кількість ДМАПН, що залишається, і кількість побічних продуктів, що утворилися з різних вторинних амінів реєстрували. Умови і результати ясно показані в таблиці 2.

Таблиця 2

Ефект гідроксиду лужного металу на активність і селективність

Цикл	Каталізатор	К-ть каталізатору	Гідроксид лужного металу	К-ть гідроксиду лужного металу	Темп/Тиск С°/фунт/дюйм ²	Число циклів	ДМАПН, що залишається (ч./млн.)	2° амін (ч./млн.)
1	Ni-MC502	37,5г	NaOH	8мл 25% (вага) водного NaOH	90/110	6	163	1440
2	Ni-MC502	37,5г	KOH	6мл 25% (вага) водного KOH	90/100	6	0	9
3	Ni-MC502	37,5г	RbOH	7мл 25% (вага) водного RbOH	90/100	6	0	1463
4	Ni-MC502	37,5г	CsOH	8мл 25% (вага) водного CsOH	90/500	6	0	15
5	Ni-MC502	37,5г	LiOH	80мл 10% (вага) водного LiOH	90/500	6	0	2567
6	Ni-MC502	37,5г	KOH/NaOH	6мл 25% (вага)	90/100	6	0	9

				водного 50/50 NaOH/KOH				
--	--	--	--	---------------------------	--	--	--	--

Див. таблицю 1 відносно визначення акронімів

Таблиці 1 і 2 ясно показують, що використання таких гідроксидів металів, як KOH, CsOH і суміші KOH/NaOH давало реакції розвиватися в напрямі високого перетворення ДМАПН, наприклад, низька концентрація ДМАПН залишалася в продукті ДМАПА в межах прийнятного терміну і із збереженням також високої селективності у відношенні первинного аміну. Використання LiOH (цикл 5) показав погане поліпшення кількості утворення побічного продукту з використанням того ж каталізатора, що і при інших випробуваннях. За цими результатами, із збереженням високої міри селективності у відношенні гідрування диметиламінопропіонітрилу до диметиламінопропіламіну, KOH, CsOH і суміші KOH/NaOH найбільш ефективні як гідроксиди лужних металів.

Всі методи і процеси, описані і заявлені тут, можуть бути створені і здійснені без надмірного експериментування в світлі даного опису. Хоча способи даного винаходу були описані на основі переважних втілень, для фахівців в даній галузі повинно бути очевидно, що різні зміни можуть бути застосовані відносно методів і процесів і в стадіях або послідовності стадій методів, описаних тут, без виходу за рамки концепції, суті і об'єму даного винаходу. Більш конкретно, буде очевидно, що деякі засоби, які є хімічно родинними, можуть замінити засоби, описані тут, тоді як отримували б такі ж або подібні результати. Всі такі подібні заміни і модифікації, очевидні для фахівця в даній галузі, як мається на увазі, знаходяться в рамках суті, об'єму і концепції даного винаходу.