



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 06.11.70 (P. 144293)

Pierwszeństwo: 07.11.69 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.73

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1977

MKP C07c 85/10
C07c 87/14

Int. Cl.² C07C 85/11
C07C 87/14

CZYTELNICIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Societ  Rhodiatocce S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania sześciometylenodwuaminy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania sześciometylenodwuaminy przez katalityczne uwodornianie dwunitrylu kwasu adypinowego w fazie ciekłej za pomocą m lko rozdrobnionego katalizatora Raney'a.

Wiadomo, że sześciometylenodwuaminę wytwarza się przez katalityczne uwodornienie dwunitrylu kwasu adypinowego w obecności określonych ilości katalizatorów Raney'a. Przez określenie „katalizator Raney'a” rozumie się katalizator, w postaci niklu Raney'a, a dok ladniej katalizator zawierający obok niklu Raney'a również małe ilości innych metali, takich jak chrom (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 502 348).

Wiadomo również, że sześciometylenodwuaminę wytwarza się przez katalityczne uwodornienie dwunitrylu kwasu adypinowego w obecności katalizatorów Raney'a oraz innych substancji, które dzia laj  jako rozpuszczalniki, jak np. metanol lub etanol (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 449 036) i prowadz  reakcję w kierunku bezpośredniego uwodornienia nitrylu do amin pierwszorzędowych z pominięciem tworzenia znaczących ilości amin drugo- i trzeciorzędowych. Substancjami stosowanymi do tych celów są amoniak (opis patentowy RFN nr 1 027 202) lub inne zasady, jak np. wodorotlenki metali alkalicznych lub ziem alkalicznych w obecności małych ilości wody i rozpuszczalników, zazwyczaj etanolu (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 449 036).

2

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania sześciometylenodwuaminy bez stosowania rozpuszczalnika, a tym samym wyeliminowanie wprowadzania do uk ladu substancji, które po ekstrakowaniu, muszą być zwracane do obiegu po odpowiedniej obróbce.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania sześciometylenodwuaminy o dużej wydajności i małej zawartości zanieczyszczeń, oraz zmniejszenie zużycia katalizatora.

Obecnie stwierdzono, że jeżeli uwodornianie prowadzi się w środowisku reakcyjnym, zawierającym obok otrzymanej sześciometylenodwuaminy, również katalizator, wodę i wodorotlenek metali alkalicznych w określonych proporcjach wówczas uzyskuje się z wysoką wydajnością i jakością sześciometylenodwuaminę.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do ciekłej mieszaniny reakcyjnej sk ladaj cej się z sześciometylenodwuaminy, wody, wodorotlenku metalu alkalicznego i katalizatora wprowadza się wodór i dwunitryl kwasu adypinowego, tak, że w mieszaninie reakcyjnej utrzymuje się 0,2—12, korzystnie 1—3 mole wodorotlenku na 1 kilogram katalizatora, 2—130, korzystnie 7—70 mole wody na 1 mol wodorotlenku i 2—30 części katalizatora na 100 części ciekłej mieszaniny reakcyjnej.

Stosunek katalizatora, wody i wodorotlenku metali alkalicznych w środowisku reakcji utrzymuje się na stałym poziomie przez dostarczenie tych

substancji w ilości odpowiadającej substancjom usuwanym z reaktora.

Sposób według wynalazku prowadzi się pod ciśnieniem 20—50 atmosfer i w temperaturze 60—100°C, przez dostarczenie molekularnego wodoru i dwunitrylu kwasu adypinowego do ciekłej mieszaniny reakcyjnej zawierającej prócz wytworzonej sześciometylenodwuaminy, również wodę, wodorotlenek metali alkalicznych i mialkorozdrobniony katalizator Raney'a.

Jako katalizator stosuje się nikiel Raney'a, zawierający ewentualnie małą ilość innych metali, takich jak chrom. Katalizator traci swą aktywność podczas uwodorniania. W celu utrzymania aktywności katalizatora w masie katalitycznej, na jednakowym poziomie, konieczne jest więc stopniowe zastępowanie katalizatora w środowisku reakcyjnym. Uzyskuje się to przez wprowadzanie świeżego katalizatora, do reaktora, który zawiera katalizator w ilości odpowiadającej dostarczaniu.

Katalizator może być mieszaniną świeżego katalizatora i katalizatora już użytego w poprzednim cyklu uwodornienia, poddanego odpowiedniemu przemycaniu przed ponownym użyciem.

Dla osiągnięcia wyżej wymienionego celu, stosuje się katalizator w nadmiarze wynoszącym 1 część wagową na 100 części ciekłej mieszaniny reakcyjnej (sześciometylenodwuamina, woda i wodorotlenek metalu alkalicznego), przy czym górna granica zależy od środowiska reakcyjnego.

Zastosowanie różnych wodorotlenków metali alkalicznych, daje jednakowe wyniki. Jednak korzystnie stosuje się sodę kaustyczną. Ciekła mieszanina reakcyjna, w opisanych powyżej warunkach i korzystnym zakresie stosunku wody do sody kaustycznej, składa się z dwóch faz. Jedna faza stanowiąca 0,5—5 części na 100 części drugiej fazy, składa się z wodnego roztworu sody kaustycznej o stężeniu 25—55% wagowych. Druga faza składa się z sześciometylenodwuaminy, zawierającej wodę i bardzo małą ilość sody kaustycznej. Katalizator znajduje się w roztworze wodnym sody kaustycznej, będącej fazą cięższą.

Sposób uwodorniania według wynalazku można prowadzić okresowo, lecz nadaje się on szczególnie do produkcji ciągłej.

Sposób według wynalazku w procesie ciągłym prowadzi się w znanych urządzeniach. Na rysunku przedstawiono przykład takiego urządzenia. Przykład ten nie ogranicza przedmiotu wynalazku.

Urządzenie przedstawione na rysunku zbudowane jest z pionowego rurowatego reaktora 1, zaopatrzonych wewnątrz w przyrząd wtryskowy 2, powodujący zwiększenie mieszania mieszaniny reakcyjnej wywołanego przez strumień wodoru. U góry urządzenia znajdują się przyrządy 3 i 4 do oddzielenia gazu od cieczy i do usuwania uwodornionego produktu z reaktora. Produkt zawiera małą ilość katalizatora i dzięki temu stężenie katalizatora w reaktorze jest stosunkowo duże, na przykład 10—20 części katalizatora na 100 części wagowych ciekłej mieszaniny reakcyjnej. Urządzenie wyposażone jest również w pompę 5 do zwracania gazu do obiegu, przewód 6 do wprowadzania dwunitrylem kwasu adypinowego do reaktora,

przewód 7 do wprowadzania wodnej zawiesiny katalizatora, przewód 8 do wprowadzania wodnego roztworu sody i przewód 9 do wprowadzania wodoru. Przewodem 10 wprowadza się świeży wodór zastępujący wodór zużyty. Dla utrzymania ilości wodoru w gazie zwracającym do obiegu, na określonym poziomie, część gazu odprowadza się przewodem 11. Przewodem 12 odprowadza się oczyszczoną sześciometylenodwuaminę. Przewód 13 służy do odprowadzania pewnej ilości środowiska reakcyjnego, w którym ilość katalizatora jest równa ilości katalizatora, dostarczonego przewodem 7. W ten sposób utrzymuje się jednakowe stężenie katalizatora w środowisku reakcyjnym.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się sześciometylenodwuaminę o małej zawartości zanieczyszczeń, z wydajnością praktycznie ilościową. Jednak nawet w warunkach mniej korzystnych, co do stosunku wody i sody kaustycznej do katalizatora w środowisku reakcyjnym, wydajność sześciometylenodwuaminy jest prawie taka sama, jednak jej jakość jest znacznie gorsza. Jeżeli środowisko reakcyjne zawiera katalizator, sodę kaustyczną i wodę w stosunku nie objętym zakresami stosowanymi w sposobie według wynalazku, wydajność sześciometylenodwuaminy jest znacznie mniejsza.

Przykład I. W reaktorze opisanym powyżej miesza się strumieniem wodoru w temperaturze 75°C i pod ciśnieniem 30 atmosfer, mieszaninę zawierającą sześciometylenodwuaminę, katalizator z niklu Raney'a z chromem. Mieszanina reakcyjna zawiera katalizator w ilości 12 części wagowych na 100 części ciekłej mieszaniny reakcyjnej, składającej się z sześciometylenodwuaminy, sody kaustycznej i wody, sodę kaustyczną w ilości 1,25 mola na kilogram katalizatora, stanowiącego 0,6% wagowych ciekłej mieszaniny oraz wodę w ilości 14,9 moli na 1 mol sody kaustycznej. Do mieszaniny tej wprowadza się 30 kg/godz dwunitrylu kwasu adypinowego, 0,87 kg/godz wodnej zawiesiny katalizatora (26 części katalizatora na 100 części wody) 0,66 kg/godz wodnego roztworu sody kaustycznej, w którym stężenie sody wynosi około 2%. Przewodem 12 odprowadza się 31,9 kg/godz cieczy zawierającej 30,6 kg sześciometylenodwuaminy i małą ilość katalizatora oddzielonego przez filtrowanie. Przewodem 13 odprowadza się z szybkością 1,6 kg/godz mieszaninę zawierającą 0,17 kg katalizatora. Katalizator oddziela się i przemycza wodą. Odzyskaną przez przemycie sześciometylenodwuaminę odprowadza się przewodem 12. Przemity katalizator można stosować ponownie do przygotowania świeżego katalizatora, który wprowadza się przewodem 7. Otrzymuje się 32 kg/godz sześciometylenodwuaminy, przy czym wydajność dwunitrylu kwasu adypinowego wynosi 99,2%. Opisane wyniki dotyczą 800-godzinnego cyklu produkcyjnego. Sześciometylenodwuamina zawiera bardzo małą ilość produktów ubocznych. Ilość amoniaku, sześciometylenoiminy i ε-aminokapronitrylu (wrażonego jako amoniak) wynosi około 400 p.p.m., zaś ilość nie dającego się oddestylować osadu, oraz substancji o wysokiej temperaturze wrzenia wynosi 0,3%. Przy prowadzeniu sposobu opisanego powyżej, zużycie katalizatora wynosiło 0,6 części wagowych na 100

części uwodornionego dwunitrylu kwasu adypinowego. W tych samych warunkach z zastosowaniem tego samego urządzenia, jednak przy zastosowaniu zamiast świeżego katalizatora, katalizator już zastosowany w poprzednim cyklu uwodorniania i przemyty przed ponownym użyciem, otrzymano sześciometylenodwuaminę o takiej samej wydajności i jakości. Zużyto jednak mniejszą ilość katalizatora, mianowicie 0,3 części na 100 części uwodornionego dwunitrylu kwasu adypinowego.

Przykład II. Uwodornienie prowadzono w takim samym urządzeniu i w taki sam sposób, jak w przykładzie I, zastosowano jednak 0,73 mola sody kaustycznej na kilogram katalizatora, czyli mniej niż wynosi dolna granica korzystnego zakresu stosowanego w sposobie według wynalazku. Obniżenie tego stosunku, uzyskano przez zmniejszenie ilości sody kaustycznej w mieszaninie reakcyjnej do 0,35% w stosunku do cieklej mieszaniny reakcyjnej. Stosunek wody do sody kaustycznej wynosi 25,4 mola wody na 1 mol sody kaustycznej, czyli w korzystnych granicach. Wydajność sześciometylenodwuaminy wynosiła 97,2%. Jednak jakość jej była znacznie gorsza niż w przykładzie I, zwłaszcza pod względem zawartości amoniaku, sześciometylenoiminy i ϵ -aminokapronitrylu. Całkowita ilość tych zanieczyszczeń (wyrażonych jako amoniak) przekraczała 2000 p.p.m.

Przykład III. Uwodornianie prowadzono w takim samym urządzeniu i w takich samych warunkach jak w przykładzie I. Zastosowano jednak 3,55 mola sody kaustycznej na kilogram katalizatora, czyli w powyżej górnej granicy korzystnego zakresu stosowanego w sposobie według wynalazku. Ilość sody kaustycznej w roztworze reakcyjnym wzrosła i wynosiła 1,7% w stosunku do mie-

szaniny reakcyjnej. Stosunek wody do sody kaustycznej wynosił 18,3 mola na mol sody kaustycznej. Wydajność sześciometylenodwuaminy wyniosła 96,3%. Ogólna ilość zanieczyszczeń wynosi powyżej 3000 p.p.m.

Przykład IV. Uwodornianie prowadzono w takim samym urządzeniu i w takich samych warunkach jak w przykładzie I, stosując jednak niższy stosunek wody do sody kaustycznej, niż korzystny w sposobie według wynalazku to jest 5,55 moli wody na 1 mol sody kaustycznej. Obniżenie tego stosunku uzyskano przez zmniejszenie ilości wody w środowisku reakcyjnym, to jest do 5,55% w stosunku do cieklej mieszaniny reakcyjnej. Otrzymano sześciometylenodwuaminę znacznie gorszej jakości od otrzymanej w przykładzie I. Całkowita zawartość amoniaku, sześciometylenoiminy i ϵ -aminokapronitrylu (wyrażonego jako amoniak) wynosiła około 3000 p.p.m.

Przykład V. Uwodornianie prowadzono w takim samym urządzeniu i w takich samych warunkach jak w przykładzie I, stosując jednak wyższy stosunek wody do sody kaustycznej, od korzystnego zakresu stosowanego w sposobie według wynalazku, to jest 89 moli wody na 1 mol sody kaustycznej. Podwyższenie tego stosunku uzyskano przez zwiększenie ilości wody w środowisku reakcyjnym, to jest 24% wody w stosunku do cieklej mieszaniny reakcyjnej. Wydajność sześciometylenodwuaminy wynosiła 95,3%. Jakość jej była jednak znacznie gorsza niż w przykładzie I. Całkowita zawartość amoniaku, sześciometylenoiminy i ϵ -aminokapronitrylu (wyrażonego jako amoniak) przekraczała 4000 p.p.m.

Stosowane w przykładach I—V reagenty i otrzymane wyniki zestawiono poniżej w tablicy.

Tablica

Przykład	Mole sody kaustycznej na kilogram katalizatora	Mole wody na 1 mol sody kaustycznej	Części katalizatora na 100 części cieklej mieszaniny reakcyjnej	Zanieczyszczona wyraźnie w p.p.m. amoniaku	Wydajność sześciometylenodwuaminy w %
I	1,25	14,9	12	400	99,2
II	0,73	25,4	12	2000	97,2
III	3,55	18,3	12	3000	96,3
IV	1,25	5,55	12	3000	96,9
V	1,25	89	12	4000	95,3

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania sześciometylenodwuaminy przez katalityczne uwodornianie dwunitrylu kwasu adypinowego w fazie cieklej pod ciśnieniem 20—50 atmosfer i w temperaturze 60—100°C w obecności mialko rozdrobnionego katalizatora Raney'a i wodorotlenku metalu alkalicznego **znamienny** tym, że wodór i dwunitryl kwasu adypinowego

wprowadza się do cieklej mieszaniny reakcyjnej, składającej się z sześciometylenodwuaminy, wody, wodorotlenku metalu alkalicznego i katalizatora, tak, że w mieszaninie reakcyjnej utrzymuje się 0,2—12, korzystnie 1—3 mole wodorotlenku na 1 kilogram katalizatora, 2—130, korzystnie 7—70 mole wody na 1 mol wodorotlenku i 3—20 części katalizatora na 100 części wagowych cieklej mieszaniny reakcyjnej.

