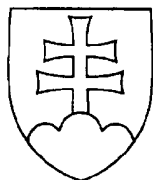


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA**

- (22) Dátum podania prihlášky: **24. 5. 2002**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **09/871 102**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **31. 5. 2001**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **4. 3. 2005**
Vestník ÚPV SR č.: **3/2005**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/US02/16374**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO02/096862**

(11), (21) Číslo dokumentu:

1449-2003

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

**C07C253/30,
C07C209/48,
C07C211/12**

(71) Prihlasovateľ: **E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, Wilmington, DE, US;**

(72) Pôvodca: **Allgeier Alan M., Wilmington, DE, US;
Koch Theodore A., Wilmington, DE, US;
Sengupta Sourav K., Wilmington, DE, US;**

(74) Zástupca: **Bušová Eva, JUDr., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Ekologicky priaznivý spôsob hydrogenácie dinitrilov**

(57) Anotácia:
Spôsob premeny dinitrilu na diamín a prípadne aminonitril zahŕňajúci vznik reakčnej zmesi, ktorá obsahuje (1) dintril; (2) vodík; (3) katalyzátor obsahujúci prvok VIII. skupiny alebo modifikovaný katalyzátor pripravený uvedením hydrogenačného katalyzátora obsahujúceho prvok VIII. skupiny do styku s modifikátorom vybraným zo skupiny obsahujúcej kvartérne amóniové hydroxidy, kvartérne amóniové kyanidy, kvartérne amóniové fluoridy, kvartérne fosfóniové hydroxidy a kvartérne amóniové tiokyanidy; a (4) jeden alebo viac modifikátorov vybraných zo skupiny obsahujúcej kvartérne amóniové hydroxidy, kvartérne amóniové kyanidy, kvartérne amóniové fluoridy, kvartérne fosfóniové hydroxidy a kvartérne amóniové tiokyanidy. Spôsob sa vykonáva pri mólovom pomere rozpúšťadla k dinitrilu nižšom ako 1 : 1.

Ekologicky priaznivý spôsob hydrogenácie dinitrilov

Oblasť techniky

Vynález sa týka hydrogenácie alifatických alebo alicyklických dinitrilov na výrobu diamínov a/lebo aminonitrilov, napr. adiponitrilu na výrobu hexametyléndiamínu a/lebo 6-aminokapronitrilu.

Doterajší stav techniky

Dinitrily sú známe ako suroviny pre chemický, farmaceutický a agrochemický priemysel. Hydrogenáciou môžu byť premenené na diamíny alebo aminonitrily, ktoré sa používajú ako medziprodukty pre polyméry, povrchovo aktívne činidlá, chelatizačné činidlá a ako medziprodukty pre chemické syntézy. Napríklad adiponitril môže byť hydrogenáciou premenený na 6-aminokapronitril a/lebo hexametyléndiamín. Hexametyléndiamín je medziproduktom na výrobu nylonu-6,6. 6-aminokapronitril môže byť použitý ako medziprodukt na výrobu nylonu-6.

Všeobecné spôsoby výroby zahŕňajú hydrogenáciu adiponitrilu na katalyzátore z redukovaného oxidu železa alebo oxidu kobaltu za veľmi vysokého tlaku a teploty. Nevýhodou, spojenou s týmito vysokotlakovými spôsobmi sú vysoké náklady na zariadenie, potrebné na realizáciu týchto spôsobov v komerčnom meradle. Alternatívny nízkotlakový spôsob výroby hexametyléndiamínu využíva katalyzátor s aktívnym niklom, napríklad Raneyov Ni

katalyzátor, podporovaný vodným roztokom alkálie (hydroxid alkalického kovu, ako napríklad hydroxid sodný) a realizuje sa pri tlaku asi 3,1 MPa (450 psig) a pri teplote asi 75 °C. Hoci sú tieto podmienky relatívne miernejšie ako pri tlakovom spôsobe a poskytujú úspory investičných nákladov spojených so zariadením v priemyselnom meradle, nevýhodou je nevyhnutnosť použiť alkálie na udržiavanie katalytickej aktivity, čo komplikuje čistenie a spôsobuje problémy so spracovaním odpadov a prípadne ekologické problémy. Napríklad hydroxid sodný nemôže byť likvidovaný spaľovaním. Alternatívnym spôsobom jeho likvidácie je ukladanie na hlbinné skládky, ktoré je však ekologicky nežiadúce.

Niektoré komerčné spôsoby výroby hexametyléndiamínu z adiponitrilu sa uskutočňujú pomocou Raneyovho Ni katalyzátora s rozpúšťadlom. Na rozdiel od vody sú rozpúšťadlá nežiadúce z ekologického hľadiska, lebo môžu spôsobovať prchavé emisie organických zlúčenín (VOC, volatile organic compounds) do atmosféry. Rozpúšťadlá sú tiež nežiadúce, lebo nevyhnutnosť ich recyklácie vyžaduje použitie prídavného rafinačného zariadenia, ktoré zvyšuje investičné náklady.

Patent US 5 900 511 sa týka spôsobu, pri ktorom sa adiponitril hydrogenuje na hexametyléndiamín a prípadne 6-aminokapronitril v prítomnosti katalyzátora z kobaltovej huby v reakčnom médiu, ktoré je v podstate bez alkálie. Hoci sa tento spôsob uskutočňuje pri relatívne nízkom tlaku a nepoužíva alkálie, je potrebné vyvinúť spôsob ešte s dlhšou životnosťou katalyzátora a príslušne zvýšenou produktivitou katalyzátora.

Podstata vynálezu

Jedným predmetom vynálezu je spôsob premeny alifatických alebo alicyklických dinitrilov na diamíny a poprípadne aminonitrily, napríklad adiponitrilu na hexametyléndiamín a prípadne 6-aminokapronitril, zahŕňajúci vzniknutie reakčnej zmesi obsahujúcej:

- (1) alifatický alebo alicyklický dinitril, napr. adiponitril;
- (2) vodík;
- (3) katalyzátor obsahujúci prvok zo skupiny VIII; a
- (4) jeden alebo viac modifikátorov, zvolených zo skupiny zahŕňajúcej kvartérne amóniové hydroxidy, kvartérne amóniové kyanidy, kvartérne amóniové fluoridy, kvartérne fosfoniové hydroxidy a kvartérne amóniové tiokyanidy;

uvedená reakčná zmes obsahuje menej ako 1:1 rozpúšťadla v mólovom pomere k dinitrilu; pričom proces sa realizuje pri tlaku a teplote postačujúcej na premenu aspoň časti dinitrilu na diamín a prípadne aminonitril.

Druhým predmetom vynálezu je spôsob premeny alifatických alebo alicyklických dinitrilov na diamíny a prípadne aminonitrily, napríklad adiponitrilu na hexametyléndiamín a prípadne 6-aminokapronitril, zahŕňajúci uvedenie hydrogenačného katalyzátora obsahujúceho prvok zo skupiny VIII do styku s jedným alebo viacerými modifikátormi, zvolenými zo skupiny zahŕňajúcej kvartérne amóniové hydroxidy, kvartérne amóniové kyanidy, kvartérne amóniové fluoridy, kvartérne fosfoniové hydroxidy a kvartérne amóniové tiokyanidy na

vytvorenie modifikovaného katalyzátora; a vytvorenie reakčnej zmesi obsahujúcej:

- (1) alifatický alebo alicyklický dinitril, napr. adiponitril
- (2) vodík;
- (3) modifikovaný katalyzátor; a voliteľne
- (4) jeden alebo viac modifikátorov, zvolených zo skupiny, ktorá zahŕňa kvartérne amóniové hydroxidy, kvartérne amóniové kyanidy, kvartérne amóniové fluoridy, kvartérne fosfoniové hydroxidy a kvartérne amóniové tiokyanidy;

uvedená reakčná zmes obsahuje menej ako 1:1 rozpúšťadla v mólovom pomere k dinitrilu; pričom proces sa realizuje pri tlaku a teplote, ktoré sú dostatočné na premenu aspoň časti dinitrilu na diamín a prípadne aminonitril.

Použitie modifikátorov na udržanie a/lebo zvýšenie aktivity, selektivity a životnosti katalyzátora v prítomnosti veľkých koncentrácií rozpúšťadla je z ekologického hľadiska a z hľadiska likvidácie odpadov výhodnejšie ako použitie alkálie.

Podrobný opis vynálezu

Podľa vynálezu môže byť alifatický alebo alicyklický dinitril hydrogenovaný na diamín alebo zmes diamínu a aminonitrilu (napríklad adiponitril môže byť hydrogenovaný pomocou katalyzátora na hexametyléndiamín alebo zmes hexametyléndiamínu a 6-aminokapronitrilu) v neprítomnosti alkálie. Tento spôsob používa jeden alebo

viacero modifikátorov katalyzátora na udržanie alebo zlepšenie aktivity, selektivity a/lebo životnosti katalyzátora a na zníženie celkovej koncentrácie nežiadúcich vedľajších produktov. V prípade hydrogenácie adiponitrilu sú nežiadúcimi vedľajšími produktami hexametylén a bis(hexametylén)triamín. Použitie modifikátorov ako napríklad kvartérnych amóniových hydroxidov, kyanidov, fluoridov alebo tiokyanidov, alebo kvartérnych fosfóniových hydroxidov, je proti použitiu alkálií výhodné z hľadiska ekológie a likvidácie odpadov. Modifikátory podľa vynálezu môžu byť použité namiesto hydroxidu sodného taktiež v existujúcich komerčných zariadeniach. Pretože modifikátory sa rozkladajú na jednoduché organické materiály, nespôsobujú pri separácii problémy z hľadiska ekológie a manipulácie s odpadmi, ktoré sú spojené s použitím alkálií. Konkrétne, tieto soli alebo produkty ich rozkladu môžu byť spaľované podobne ako iné organické odpadové produkty. Na rozdiel od hydroxidu sodného obyčajne používané alkálie, modifikátory podľa vynálezu sa v incinerátore ani neusádzajú na žiaruvzdornej výplni, ani nevyžadujú ukladanie v hlbinných skládkach. Hoci vynález nevylučuje použitie alkálií, ekologický prínos sa dosiahne pri ich vynechaní.

Vhodné alifatické alebo alicyklické dinitrily na použitie v tejto súvislosti majú všeobecný vzorec $R(CN)_2$, kde R je nasýtená hydrokarbylénová skupina. Nasýtená hydrokarbylénová skupina obsahuje atómy uhlíka a vodíka v rozvetvených alebo v priamych reťazcoch alebo kruhoch a neobsahuje dvojité väzby medzi žiadnou dvojicou atómov uhlíka. Výhodné hydrokarbylénové skupiny obsahujú 2 až 25, výhodne 2 až 15 a najvýhodnejšie 2 až 10 atómov

uhlíka. Inými slovami, výhodné dinitrily obsahujú 4 až 27, výhodne 4 až 17 a najvýhodnejšie 4 až 12 atómov uhlíka v molekule dinitrilu. Výhodným typom hydrokarbylénovej skupiny je lineárna alkylénová skupina.

Príklady vhodných dinitrilov zahŕňajú, no nie sú od nich závislé, adiponitril, metylglutaronitril, sukcinnonitril, glutaronitril, alfa-, omega-heptándinitril, alfa-, omega-oktándinitril, alfa, omega-dekándinitril, alfa- omega-dodekándinitril a kombinácia dvoch alebo viacerých týchto látok. Výhodný dinitril je adiponitril.

Katalyzátorom v tomto procese je hydrogenačný katalyzátor, vhodný na hydrogenáciu dinitrilu na diamín alebo zmes diamínu a aminonitrilu. Výhodné katalyzátory sú na báze prvkov skupiny VIII, zahŕňajúcich železo, kobalt, nikel, ródium, paládium, ruténium a ich kombinácie. Katalyzátor môže tiež obsahovať popri vyššie uvedených prvkoch skupiny VIII, jeden alebo viac promotorov, napríklad jeden alebo viacero kovov zo skupiny VIB, ako napríklad chróm, molybdén a volfrám a/lebo jeden alebo viac prvkov skupiny VIII, ako napríklad železo, kobalt, nikel, ruténium, ródium, paládium a iné. Promotory môžu byť prítomné v koncentráciách 0,01 až 15 % hmotn., vzťahujúce sa na hmotnosť katalyzátora, výhodne 0,2 až 5 % hmotn. Katalyzátor môže byť tiež vo forme zliatiny, pevného roztoku dvoch alebo viacerých kovov, alebo jednotlivého kovu alebo pevnej huby. „Kovová huba“ je kov, ktorý má expandovanú štruktúru tvoriacu pórovitú „kostru“, alebo „hubovitú“ štruktúru, výhodne štruktúru základného kovu (napr. železa, kobaltu alebo niklu) s rozpusteným

hliníkom, voliteľne s obsahom promotora (promotorov). Množstvo železa, kobaltu a niklu, ktoré sú prítomné v katalyzátore, môže byť rôzne. Katalyzátor so štruktúrou kostry, použiteľný v spôsobe podľa vynálezu obsahuje železo, kobalt alebo nikel v množstve asi 30 až 97 % hmotn. železa, kobaltu a/lebo niklu, výhodne asi 85 až asi 97 % hmotn. železa, kobaltu a/lebo niklu, najvýhodnejšie 85 až 95 % hmotn. niklu. Zvlášť vhodné sú hubovité katalyzátory modifikované aspoň jedným kovovým promotorom, zvoleným zo skupiny zahŕňajúcej nikel, chróm, železo a molybdén. Katalyzátory z kovovej huby taktiež obsahujú povrchové hydratované oxidy, adsorbované vodíkové radikály a vodíkové bublinky v póroch. Katalyzátor tiež výhodne obsahuje asi 2 až 15 % hmotn. hliníka, výhodnejšie asi 4 až 10 % hmotn. hliníka. Komerčne dostupné katalyzátory hubovitého typu sú Raneyov Ni alebo Raneyov Co katalyzátor, s promotormi alebo bez promotorov, ktorý možno získať od Grace Chemical Co. (Columbia, Maryland), alebo alternatívne katalyzátory z kovovej huby, dostupné napríklad od Activated Metals Corporation (Sevierville, Tenn.) alebo od Degussa (Parsippany, N.J.). Katalyzátory z kovovej huby môžu byť vyrobené spôsobom opísaným v patente US 1 628 190. Hubovité katalyzátory s promotormi môžu byť vyrobené spôsobom, opísaným v PCT prihláške WO200067903 alebo v patentovej prihláške EP 212 986.

Hoci miera priaznivého účinku tohto vynálezu môže byť rôzna podľa štruktúry dinitrilu a podľa druhu kovu alebo kovov skupiny VIII zabudovaných v katalyzátore, je potrebné si uvedomiť, že aj malé zlepšenie selektivity môže mať veľký ekonomický dosah v procesoch v priemyselnom meradle.

Katalytický kov môže byť tiež nanesený na anorganickom nosiči, ako je napríklad oxid hlinitý, oxid horečnatý a ich kombinácie. Kov môže byť nanesený na anorganickom nosiči akýmkoľvek spôsobom, ktorý je odborníkovi známy, napríklad impregnáciou, spoločným zrážaním, iónovou výmenou a kombináciou dvoch alebo viacerých takýchto postupov.

Katalyzátor môže byť prítomný v akejkoľvek vhodnej fyzikálnej forme alebo tvare. Môže byť prítomný vo fluidizovateľnej forme, ako extrudát, tablety, guľičky alebo ako kombinácia dvoch alebo viacerých týchto foriem. Za použitia spôsobu s katalyzátorom v pevnom lôžku, katalyzátor je vo forme granúl, ktoré majú veľkosť častíc v rozhraní asi 0,03 až 0,40 palca (0,76 až 10,2 mm). Za použitia spôsobu s katalyzátorom v suspenznej fáze je katalyzátor v jemne mletej forme, výhodne vo forme častíc menšej veľkosti ako 100 μm , najvýhodnejšie 20 až 75 μm .

Mólový pomer katalyzátora k dinitrilu môže byť akýkoľvek, pri akom katalyzuje selektívnou hydrogenáciou dinitrilu. Pomer hmotností katalyzátora k dinitrilu je všeobecne v rozhraní asi 0,0001:1 až asi 1:1, výhodne asi 0,001:1 až asi 0,5:1. Ak je katalytický prvok nanesený na anorganickom nosiči alebo je časťou zliatiny alebo pevného roztoku, je katalytický prvok všeobecne prítomný v rozhraní asi 0,1 až asi 60 % hmotn., výhodne asi 1 až asi 50 % hmotn., vzťahujúce sa na celkovú hmotnosť katalyzátora.

Modifikátory podľa vynálezu sú zvolené zo skupiny zahŕňajúcej kvartérne amóniové hydroxidy, kvartérne amóniové kyanidy, kvartérne amóniové fluoridy, kvartérne

amóniové tiokyanidy alebo kvartérne fosfoniové hydroxidy. Pri reakcii môže byť použitý viac ako jeden modifikátor. Konkrétne príklady vhodných modifikátorov sú hydroxid tetrametylamónny, kyanid tetrabutylamónny, fluorid tetraetylamónny, tiokyanid tetrabutylamónny a hydroxid tetrabutyl fosfónia. Výhodné modifikátory sú kvartérne amóniové hydroxidy. Výhodné kvartérne amóniové hydroxidy sú hydroxidy tetraalkylamónne. Príklady vhodných tetraalkylamónnych hydroxidov sú hydroxid tetrametylamónny, hydroxid tetraetylamónny, hydroxid tetrapropylamónny a hydroxid tetrabutylamónny. Je potrebné poznamenať, že pod tetraalkylamónnymi hydroxidmi a hydroxidmi tetraalkylfosfónia sa chápu taktiež rôzne hydratované formy, ako napríklad hydroxid tetrametylamónny pentahydrát.

Hydrogenačná reakcia môže byť realizovaná pri 50 až 150 °C, výhodne pri 70 až 90 °C, a s celkovým tlakom 2,1 až 10,3 MPa (300 až 1500 psig), výhodne 2,4 až 3,8 MPa (350 až 550 psig). Vo výhodnej realizácii sa spôsob uskutočňuje kontinuálne v kontinuálnom miešacom reaktore (CSTR, continuous stirred tank reactor) alebo v suspenznom prebublávacom reaktore (SBCR, slurry bubble column reactor) alebo v reaktore s piestovým tokom (PFR, plug flow reactor), alebo v reaktore s fluidným lôžkom. Príklad prebublávacieho reaktora, ktorý nie je obmedzený na túto reakciu, je opísaný v patente US 4 429 159. Opis reaktora s piestovým tokom a kontinuálneho zmiešaného reaktora je uvedený v knihe Octave Levenspiel: Chemical Reaction Engineering. Výhodné reaktory neobmedzujú uskutočnenie vynálezu, ktorý sa môže realizovať taktiež vsádzkovým spôsobom.

Spôsob sa môže uskutočňovať v podstate v neprítomnosti rozpúšťadla. Vyjadrenie „v podstate v neprítomnosti rozpúšťadla“ znamená množstvo rozpúšťadla nižšie ako zodpovedá mólovému pomeru rozpúšťadla k dinitrilu 1:1. Spôsob sa výhodne realizuje bez rozpúšťadla. Na účely tohto vynálezu je rozpúšťadlo definované ako látka iná ako voda, ktorá sa pridáva do reakčnej zmesi a slúži na solvatáciu jednej alebo viacerých reakčných zložiek, zvyšuje objem reakčnej zmesi, tvorí médium na transport (alebo odvádzanie) reakčného tepla, nie je produktom reakcie a nie je zabudované do finálneho produktu, ani nemeňte vlastnosti finálneho produktu. Zoznam rozpúšťadiel, ktorý nie je vyčerpávajúci, zahŕňa amoniak, amíny, ako napríklad tiretylamín, alkoholy, ako metanol, etanol, propanol a butanol, étery, ako napríklad tetrahydrofurán a dioxán, amidy, ako napríklad dietylacetamid a N-metylpyrolidinon a estery, ako napríklad etylacetát a dimetyladipát.

Modifikátor a dinitril môžu byť zavedené do reaktora, ktorý obsahuje katalyzátor, zvlášť alebo ako dopredu pripravený roztok, prípadne s diamínom, aminonitrilom, vodu rozpúšťadlo, alebo akúkoľvek kombináciu týchto látok. Modifikátor sa môže pridať v hmotnostnom pomere k dinitrilu 1:5000 až 1:50, výhodne 1:2000 až 1:500.

Výťažky diamínu a/lebo aminonitrilu, napr. hexametyléndiamínu a/lebo 6-aminokapronitrilu závisí od pracovných podmienok zahŕňajúcich teplotu, tlak, prietok vodíka, množstvo a druh katalyzátora, množstvo modifikátora relatívnu rýchlosť a podobne. Pre účely tohto vynálezu je „relatívna rýchlosť“ definovaná ako hmotnosť dinitrilu nastrekovaného do reaktora za hodinu

na jednotku hmotnosti katalyzátora. Dinitril sa pridáva do reaktora tak, aby bola relatívna rýchlosť dinitrilu v rozhraní 0,5 až 50 h⁻¹. Najvýhodnejšiu relatívnu rýchlosť môže odborník bezprostredne stanoviť pomocou konvenčných techník. Ak je rýchlosť pridávania dinitrilu pod alebo nad uvedenými relatívnymi rýchlosťami, výrazne klesá selektivita a výťažok požadovanej zlúčeniny, čo má za následok nižšiu katalytickú aktivitu a kratšiu životnosť katalyzátora.

Hoci nie je vynález obmedzený akoukoľvek teóriou, je možné, že modifikátor reaguje s kovovým prvkom (prvkami) katalyzátora za vzniku komplexu kovu modifikátora. Výsledný komplex môže obsahovať prvok skupiny VIII v kovovom alebo pravdepodobne v oxidovanom stave. Reakcia modifikátora s katalytickým prvkom môže byť ireverzibilná, no pravdepodobnejšia je reverzibilná rovnovážna reakcia. Interakcia modifikátora s katalyzátorom modifikuje reaktivitu katalyzátora, potláča vznik oligoméru sekundárneho amínu, a tým zvyšuje životnosť katalyzátora.

Katalyzátory a modifikátory sa môžu uvádzať do styku s dinitrilom zvlášť, no katalyzátor môže byť kontaktovaný tiež dopredu s modifikátorom. To je možno uskutočňovať vo vode a/lebo v rozpúšťadle, napríklad v alkohole, éteri, esteri, amoniaku alebo v kombinácii dvoch alebo viacerých týchto rozpúšťadiel. Toto kontaktovanie sa výhodne realizuje tiež v prítomnosti vodíka. Kontaktovaním katalyzátora a modifikátora vzniká dopredu upravený katalyzátor. Dopredu upravený katalyzátor sa môže premyť vyššie uvedeným rozpúšťadlom,

výhodne pri anaeróbných podmienkach, na vytvorenie katalyzátora upraveného modifikátorom.

Kontaktovanie katalyzátora a modifikátora môže byť uskutočňované za akýchkoľvek podmienok vhodných na vytvorenie katalyzátora upraveného modifikátorom, ktorý môže zlepšiť selektívnu hydrogenáciu dinitrilu na diamín a/lebo aminonitril, napr. adiponitrilu na hexametylén-diamín a/lebo 6-aminokapronitril. Všeobecne celý proces výroby katalyzátora upraveného modifikátorom sa môže realizovať kontaktovaním katalyzátora s modifikátorom, ako sa uvádza vyššie, pri teplote v rozmedzí asi 20 až asi 150 °C, výhodne asi 30 až asi 100 °C, za rovnakého celkového tlaku, ako bolo opísané vyššie, asi počas 5 sekúnd až asi 25 hodín. Hmotnostný pomer modifikátora ku katalyzátoru pri ich kontaktovaní je všeobecne v rozhraní asi 0,01:1 až asi 5:1, výhodne asi 0,05:1 až asi 3:1, výhodnejšie asi 0,1:1 až asi 2:1, hlavne asi 0,25:1 až asi 1:1.

Vodík a môže privádzať do reakčnej zmesi ako plyn, výhodne čistý vodík. Vodík by mal byť privádzaný rýchlosťou, pri ktorej je vodík udržiavaný vzhľadom k dinitrilu v mólovom prebytku.

Voda sa môže pridávať do reaktora v hmotnostnom pomere k dinitrilu 1:10 000 až 1:3, kontinuálne alebo v prerušovaných periódach, na udržanie selektivity, životnosti a aktivity katalyzátora. Alkálie môžu byť pridávané do reaktora v hmotnostnom pomere k dinitrilu 1:400 000 až 1:100, kontinuálne alebo v prerušovaných periódach, na udržanie selektivity, životnosti a aktivity katalyzátora. Výhodne sa do reakčnej zmesi pridáva na

začiatku reakcie malé množstvo alkálie, na predĺženie životnosti a zlepšenie aktivity katalyzátora. Použitie alkálií trocha znehodnocuje ekologické výhody, ktoré sa môžu vynálezom dosiahnuť.

Diamín a/lebo aminonitril, napr. hexametyléndiamín a/lebo 6-aminokapronitril, môže byť zo zmesi reakčných produktov získaný známymi separačnými procesmi, napríklad rakryštalizáciou alebo výhodne destiláciou. Nezreagovaný dinitril môže byť vrátený späť do hydrogenačného reaktora na ďalšie získanie diamínu a/lebo aminonitrilu.

Pri uskutočňovaní spôsobu podľa vynálezu sa získajú výhody, ako predĺžená životnosť katalyzátora, zlepšená selektivita diamínu a/lebo aminonitrilu a znížený vznik vedľajších produktov, vznikajúcich reakciou amínu, v porovnaní so spôsobom bez modifikátorov katalyzátora. Okrem toho sa získa ekologická výhoda, ak sa jedná o likvidáciu odpadov, v porovnaní so spôsobom pracujúcim s hydroxidom sodným.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Vsádzková hydrogenácia s Raneyovým katalyzátorom Raney® Ni 2400 v prítomnosti hydroxidu tetrametylamóného penta-hydrátu

Do reaktora s objemom 300 cm³ sa pridalo 6,01 g suspenzie Raneyovho Ni 2400 (suchá hmotnosť asi 3,0 g),

3,0 g vody, 90,0 g hexametyléndiamínu (HMD), 60,0 g adiponitrilu (ADN) a 0,204 g hydroxidu tetrametylamónneho pentahydrátu (TMAHP) s 97 %čistotou. Reaktor bol prepláchnutý dusíkom a tlakom preskúšaný na tesnosť. Potom bol reaktor prepláchnutý vodíkom. Po prepláchnutí vodíkom bol reaktor natlakovaný asi na 0,28 MPa (40 psig) vodíkom a zahriaty na 75 °C, pričom bol mechanicky miešaný pri 250 ot/min. Po dosiahnutí reakčnej teploty bol reaktor natlakovaný na 3,45 MPa (500 psig) vodíkom a miešaný pri 1500 ot/min do začiatku reakcie. Počiatočná rýchlosť spotreby vodíka (do 20% konverzie) z 1-litrového zásobníka vodíka bola 0,069 MPa/min (9,96 psi/min). Po 420 minútach bola pomocou ponornej rúrky z reaktora odsatá kvapalná vzorka. Vzorka bola doplnená dietylacetamidom (DEAC) ako vnútorným štandardom a bola analyzovaná plynovou chromatografiou. Vzorka obsahovala 90,6 % hmotn. HMD, 0,2 % hmotn. 6-aminokapronitrilu (ACN), 0,01 % hmotn. hexametylénimínu (HMI), 0,11 % hmotn. bis(hexametylén)triamínu (BHMT). Konverzia ADN bola 100%.

Porovnávací príklad A

Vsádzková hydrogenácia s Raneyovým katalyzátorom Raney ® Ni 2400 v neprítomnosti hydroxidu tetrametylamónneho pentahydrátu

Príklad 1 bol opakovaný s tou výnimkou, že do reaktora sa nepridal TMAHP.

Do reaktora s objemom 300 cm³ sa pridalo 6,04 g suspenzie Raneyovho Ni 2400 (suchá hmotnosť asi 3,0 g), 3,01 g vody, 90,03 g hexametyléndiamínu (HMD) a 60,00 g adiponi-

trilu (ADN). Reaktor bol prepláchnutý dusíkom a tlakom preskúšaný na tesnosť. Potom bol reaktor prepláchnutý vodíkom. Po prepláchnutí vodíkom bol reaktor natlakovaný asi na 0,28 MPa (40 psig) vodíkom a zahriaty na 75 °C, pričom bol mechanicky miešaný pri 250 ot/min. Potom bol reaktor natlakovaný na 3,45 MPa (500 psig) vodíkom a miešaný pri 1500 ot/min do začiatku reakcie. Začiatočná rýchlosť spotreby vodíka z 1-litrového zásobníka bola 0,053 MPa/min (7,75 psi/min). Po 527 minútach bola pomocou ponornej rúrky z reaktora odsatá kvapalná vzorka. Vzorka bola doplnená dietylacetamidom (DEAC) ako vnútorným štandardom a bol analyzovaný plynovou chromatografiou. Vzorka obsahovala 64,1 % hmotn. HMD, 0,7 % hmotn. ADN, 11,1 % hmotn. 6-aminokapronitrilu (ACN), 3,6 % hmotn. HMI a 3,1 % hmotn. BHMT. Konverzia ADN bola 99,3 %.

Príklad 2

Vsádzková hydrogenácia s Raneyovým katalyzátorom Raney® Ni 2400 v prítomnosti kyanidu tetrabutylamónneho

Do reaktora s objemom 300 cm³ bolo pridané 6,04 g suspenzie Raneyovho Ni 2400 (suchá hmotnosť asi 3,0 g), 3,25 g vody, 90,0 g hexametyléndiamínu (HMD), 60,04 g adiponitrilu (ADN) a 0,298 g kyanidu tetrabutylamónneho s 95% čistotou. Reaktor bol prepláchnutý dusíkom a preskúšaný tlakom na tesnosť. Potom bol reaktor prepláchnutý vodíkom. Po prepláchnutí vodíkom bol reaktor natlakovaný asi na 0,28 MPa (40 psig) vodíkom a zahriaty na 75 °C, pričom bol mechanicky miešaný pri 250 ot/min. Potom bol reaktor natlakovaný na 3,45 MPa (500 psig) vodíkom a miešaný pri 1500 ot/min do začiatku reakcie.

Počiatočná rýchlosť spotreby vodíka z 1-litrového zásobníka vodíka bola 0,020 MPa/min (2,94 psi/min). Po 1245 minútach bola pomocou ponornej rúrky z reaktora odobratá kvapalná vzorka. Vzorka bola doplnená dietylacetamidom (DEAC) ako vnútorným štandardom a bola analyzovaná plynovou chromatografiou. Vzorka obsahovala 81,31 % hmotn. HMD, 0,13 % hmotn. ADN, 4,24 % hmotn. 6-aminokapronitrilu (ACN), 0,2 % hmotn. HMI a 0,7 % hmotn. BHMT. Konverzia ADN bola 99,67 %.

Príklad 3

Vsádzková hydrogenácia s Raneyovým katalyzátorom Raney® Ni 2400 v prítomnosti fluoridu tetraetylamónneho.

Do reaktora o objeme 300 cm³ sa pridalo 6,02 g suspenzie Raneyovho Ni 2400 (suchá hmotnosť asi 3,0 g), 3,01 g vody, 90,0 g hexametyléndiamínu (HMD), 60,0 g adiponitrilu (ADN) a 0,205 g fluoridu tetraetylamónneho (TEAF) s 98% čistotou. Reaktor bol prepláchnutý dusíkom a tlakom preskúšaný na tesnosť. Potom bol reaktor prepláchnutý vodíkom. Po prepláchnutí vodíkom bol reaktor natlakovaný asi na 0,28 MPa (40 psig) vodíkom a zahriaty na 75 °C, pričom bol mechanicky miešaný pri 250 ot/min. Potom bol reaktor natlakovaný na 3,45 MPa (500 psig) vodíkom a miešaný pri 1000 ot/min do začiatku reakcie. Počiatočná rýchlosť spotreby vodíka z 1-litrového zásobníka vodíka bola 0,034 MPa/min (4,91 psi/min). Po 1253 minútach bola pomocou ponornej rúrky z reaktora odobratá kvapalná vzorka. Po ukončení reakcie bola pomocou ponornej rúrky odobratá z reaktora kvapalná vzorka. Vzorka bola doplnená dietylacetamidom (DEAC) ako

vnútorným štandardom a bola analyzovaná plynovou chromatografiou. Vzorka obsahovala 90,74 % hmotn. HMD, 0,00 % hmotn. ADN, 0,00 % hmotn. 6-aminokapronitrilu (ACN), 0,3 % hmotn. HMI a 1,1 % hmotn. BHMT. Konverzia ADN bola 100 %.

Príklad 4

Vsádzková hydrogenácia s katalyzátorom Co/oxid hlinitý v prítomnosti hydroxidu tetrametylamónneho pentahydrátu

Do reaktora s objemom 300 cm³ bolo pridané 6,0 g katalyzátora Co/Al₂O₃ s 0,6 % hmotn. Ru ako promotorom, 13,0 g vody, 90,0 g hexametyléndiamínu (HMD), 0,20 g 97 % hydroxidu tetrametylamónneho pentahydrátu (TMAH) a 60,0 g adiponitrilu (ADN). Reaktor bol prepláchnutý dusíkom a tlakom preskúšaný na tesnosť. Potom bol reaktor prepláchnutý vodíkom. Po prepláchnutí vodíkom bol reaktor natlakovaný asi na 0,28 MPa (40 psig) vodíkom a zahriaty na 75 °C, pričom bol mechanicky miešaný pri 250 ot/min. Po dosiahnutí reakčnej teploty bol reaktor natlakovaný na 3,45 MPa (500 psig) vodíkom a miešaný pri 1500 ot/min do začiatku reakcie. Počiatočná rýchlosť spotreby vodíka z 1-litrového zásobníka vodíka bola 2,76 psi/min. Po 405 minútach bola pomocou ponornej rúrky z reaktora odsatá kvapalná vzorka. Vzorka bola doplnená dietylacetamidom (DEAC) ako vnútorným štandardom a bola analyzovaná plynovou chromatografiou. Vzorka obsahovala 78,75 % hmot. HMD, 0,0 % hmotn. ADN, 3,94 % hmotn. HMI a 6,91 % hmotn. BHMT. Konverzia ADN bola 100 %.

Porovnávací príklad B

Vsádzková hydrogenácia s katalyzátorom Co/oxid hlinitý v prítomnosti hydroxidu tetrametylamónneho pentahydrátu

Do reaktora s objemom 300 cm³ bolo pridané 5,9 g suspenzie s katalyzátorom Co/oxid hlinitý s 0,6 % Ru ako promotorom 13,0 g vody, 90,0 g hexametyléndiamínu (HMD) a 60,00 g adiponitrilu (ADN). Reaktor bol prepláchnutý dusíkom a tlakom preskúšaný na tesnosť. Reaktor bol prepláchnutý vodíkom. Po prepláchnutí vodíkom bol reaktor natlakovaný asi na 0,28 MPa (40 psig) vodíkom a zahriaty na 75 °C, pričom bol mechanicky miešaný pri 250 ot/min. Po dosiahnutí reakčnej teploty bol reaktor natlakovaný na 3,45 MPa (500 psig) vodíkom a miešaný pri 1500 ot/min do začiatku reakcie. Počiatočná rýchlosť spotreby vodíka z 1-litrového zásobníka bola 2,78 psi/min (0,019 MPa/min). Po 424 minútach bola pomocou ponornej rúrky z reaktora odobratá kvapalná vzorka. Vzorka bola doplnená dietylacetamidom (DEAC) ako vnútorným štandardom a bola analyzovaná plynovou chromatografiou. Vzorka obsahovala 75,02 % hmotn. HMD, 0,0 % hmotn. ADN, 0,0 % hmotn. ACN, 5,1 % hmotn. HMI a 7,7 % hmotn. BHMT. Konverzia ADN bola 100 %.

Príklad 5

Vsádzková hydrogenácia adiponitrilu s Raneyovým katalyzátorom Raney® Ni 2400 v prítomnosti hydroxidu tetrametylamónneho pentahydrátu za vzniku 6-aminokapronitrilu a hexametyléndiamínu.

Do reaktora s objemom 300 cm³ bolo pridané 8,01 g suspenzie Raneyovho Ni 2400 (suchá hmotnosť asi 4,0 g), 4,0 g vody, 150,0 g adiponitrilu (ADN) a 0,31 g hydroxidu tetrametylamónneho pentahydrátu (TMAHP) s 97% čistotou. Reaktor bol prepláchnutý dusíkom a tlakom preskúšaný na tesnosť. Potom bol reaktor prepláchnutý vodíkom. Po prepláchnutí vodíkom bol reaktor natlakovaný asi na 0,28 MPa (40 psig) vodíkom a zahriaty na 75 °C, pričom bol mechanicky miešaný pri 250 ot/min. Po dosiahnutí reakčnej teploty bol reaktor natlakovaný na 3,45 MPa (500 psig) vodíkom a miešaný pri 1500 ot/min do začiatku reakcie. Počiatočná rýchlosť spotreby vodíka (do 20% konverzie) z 1-litrového zásobníka vodíka bola 0,291 MPa/min (42,2 psi/min). Po 35 minútach bola pomocou ponornej rúrky odobratá kvapalná vzorka. Vzorka bola doplnená N-metylpyrolidinónom ako vnútorným štandardom a bola analyzovaná plynovou chromatografiou. Vzorka obsahovala 17,2 % hmotn. HMD, 57,2 % hmotn. 6-aminokapronitrilu (ACN), 0 % hmotn. hexametylénimínu (HMI), 0 % hmotn. bis.(hexametylén)tri-amínu (BHMT). Konverzia ADN bola 92 %.

Príklad 6

Vsádzková hydrogenácia oktándinitrilu s Raneyovým katalyzátorom Raney® Ni 2400 v prítomnosti hydroxidu tetrametylamónneho pentahydrátu za vzniku oktametyléndiamínu

Do reaktora s objemom 100 cm³ bolo pridané 2,01 g suspenzie Raneyovho Ni 2400 (suchá hmotnosť asi 1,0 g), 2,50 g vody a 30,02 g 1,8-oktándinitrilu (ODN) a 0,10 g hydroxidu tetrametylamónneho pentahydrátu (TMAHP) s 97%

čistotou. Reaktor bol prepláchnutý dusíkom a tlakom preskúšaný na tesnosť. Potom bol reaktor prepláchnutý vodíkom. Po prepláchnutí vodíkom bol reaktor natlakovaný na 2,76 MPa (400 psig) vodíkom a zahriaty na 75 °C, pričom bol mechanicky miešaný pri 700 ot/min. Počiatočná rýchlosť spotreby vodíka (do 20% konverzie) z 1-litrového zásobníka vodíka bola 0,014 MPa/min (2,0 psi/min). Po 120 minútach reakcie bolo spotrebované 1,72 MPa (249 psig) vodíka zo zásobníka. Po 330 minútach bola pomocou ponornej rúrky z reaktora vytiahnutá kvapalná vzorka. Vzorka na analýzu bola pripravená rozpustením v etanole a analyzovaná plynovou chromatografiou. Vzorka obsahovala 96,6 % hmotn. oktametyléndiamínu. Konverzia ODN bola 100 %.

Porovnávací príklad C

Vsádzková hydrogenácia oktándinitrilu s Raneyovým katalyzátorom Raney® Ni 2400 v neprítomnosti hydroxidu tetrametylamónneho pentahydrátu za vzniku oktametyléndiamínu

Do reaktora s objemom 100 cm³ bolo pridané 2,00 g suspenzie Raneyovho Ni 2400 (suchá hmotnosť asi 1,0 g), 2,50 g vody a 30,02 g 1,8-oktándinitrilu (ODN). Reaktor bol prepláchnutý dusíkom a tlakom preskúšaný na tesnosť. Potom bol reaktor prepláchnutý vodíkom. Po prepláchnutí vodíkom bol reaktor natlakovaný na 2,76 MPa (400 psig) vodíkom a zahriaty na 75 °C, pričom bol mechanicky miešaný pri 700 ot/min. Pri reakcii sa z 1-litrového zásobníka počas 15 minút rýchlo spotrebovalo 0,152 MPa (22 psig) vodíka, a hneď sa reakcia veľmi spomalila. Po 120 minú-

tach bolo spotrebované len 0,228 MPa (33 psig) vodíka, reakcia sa v podstate zastavila. V tomto okamžiku bola pomocou ponornej rúrky z reaktora odobratá kvapalná vzorka. Vzorka na analýzu bola pripravená rozpustením v etanole a analyzovaná plynovou chromatografiou. Vzorka obsahovala 2,2 % hmotn. oktametyléndiamínu, 6,0 % hmotn. 8-aminooktánnitrilu a 91,4 % hmotn. 1,8-oktándinitrilu.

Patentové nároky

1. Spôsob premeny dinitrilov na diamíny a/lebo aminonitrily, zahŕňajúci vytvorenie reakčnej zmesi obsahujúcej (1) dinitril; (2) vodík; (3) katalyzátor obsahujúci prvok zo skupiny VIII; a (4) jeden alebo viacero modifikátorov, zvolených zo skupiny zahŕňajúcej kvartérne amóniové hydroxidy, kvartérne amóniové kyanidy, kvartérne amóniové fluoridy, kvartérne fosfóniové hydroxidy a kvartérne amóniové tiokyanidy; pričom reakcia sa uskutočňuje v neprítomnosti rozpúšťadla pri tlaku a teplote, ktorá je postačujúca na premenu aspoň časti dinitrilu na diamín a prípadne na aminonitril.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že reakcia sa uskutočňuje pri teplote 50 až 150 °C, a s celkovým tlakom 2,07 až 10,34 MPa (300 až 1500 psig).

3. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katalyzátorom je niklová huba.

4. Spôsob podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že modifikátorom je kvartérny amóniový hydroxid.

5. Spôsob podľa nároku 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že modifikátorom je hydroxid tetrametyl - amónny.

6. Spôsob podľa nároku 5, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa uskutočňuje pri teplote 70 až 90 °C a s celkovým tlakom 1,38 až 6,89 MPa (200 až 1000 psig).

7. Spôsob podľa nároku 6, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že modifikátor je zvolený zo skupiny zahŕňajúcej hydroxid tetrametylamónny, hydroxid tetraetylamónny, hydroxid tetrapropylamónny, hydroxid tetrabutylamónny a hydroxid tetrabutylfosfónia.

8. Spôsob podľa nároku 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že hmotnostný pomer modifikátora k dinitrilu je v rozhraní 1:5000 až 1:50.

9. Spôsob premeny dinitrilov na diamíny a/lebo prípadne aminonitrily, zahŕňajúci uvedenie hydrogenačného katalyzátora obsahujúceho prvok zo skupiny VIII do styku s modifikátorom zvoleným zo skupiny, ktorá zahŕňa kvartérne amóniové hydroxidy, kvartérne amóniové kyanidy, kvartérne amóniové fluoridy, kvartérne fosfóniové hydroxidy a kvartérne amóniové tiokyanidy na vytvorenie modifikovaného katalyzátora; a vytvorenie reakčnej zmesi, ktorá obsahuje (1) dinitril; (2) vodík; (3) modifikovaný katalyzátor; a prípadne (4) jeden alebo viacero modifikátorov zvolených zo skupiny zahŕňajúcej kvartérne amóniové hydroxidy, kvartérne amóniové kyanidy, kvartérne amóniové fluoridy, kvartérne fosfoniové hydroxidy a kvartérne amóniové tiokyanidy; pričom uvedená reakčná zmes obsahuje menej ako 1:1 rozpúšťadla v mólovom pomere; pričom sa reakcia uskutočňuje pri tlaku a teplote, ktorá je dostatočná na premenu aspoň časti dinitrilu na diamín a prípadne aminonitril.

10. Spôsob podľa nároku 9, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa reakcia uskutočňuje pri teplote 50 až 150 °C a s celkovým tlakom 2,07 až 10,34 MPa (300 až 1500 psig).

11. Spôsob podľa nároku 10, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katalyzátorom je niklová huba.

12. Spôsob podľa nároku 11, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že modifikátorom je kvartérny amóniový hydroxid.

13. Spôsob podľa nároku 12, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že modifikátorom je hydroxid tetrametylamónny.

14. Spôsob podľa nároku 13, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa uskutočňuje pri teplote 70 až 90 °C a celkovom tlaku 1,38 až 6,89 MPa (200 až 1000 psig).

15. Spôsob podľa nároku 14, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že modifikátor je zvolený zo skupiny, ktorá zahŕňa hydroxid tetrametylamónny, hydroxid tetraetyl - amónny, hydroxid tetrapropylamónny, hydroxid tetrabutyl - amónny a hydroxid tetrabutylfosfónia.

16. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že hmotnostný pomer modifikátora k dinitrilu je rozhraní 1:50 až 1:5000.