

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 972762 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **972762**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C 253/30 (2006.01)
C07C 255/24 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **16.12.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **26.06.1997**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **26.06.1997**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **16.12.1995 PCT/EP1995/004985**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

27.12.1994 DE 4446893

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Melder, Johann-Peter, Germany, SAKSA, (DE)

2 • Schnurr, Werner, Germany, SAKSA, (DE)

3 • Flick, Klemens, Germany, SAKSA, (DE)

4 • Ebel, Klaus, Lampertheim, SAKSA, (DE)

5 • Witzel, Tom, Ludwigshafen, SAKSA, (DE)

6 • Fischer, Rolf, Heidelberg, SAKSA, (DE)

7 • Harder, Wolfgang, Germany, SAKSA, (DE)

8 • Rehfinger, Alwin, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Menetelmä alifaattisten alfa,omega-aminonitriilien valmistamiseksi
Förfarande för framställning av alifatiska alfa,omega-aminonitriler

Menetelmä alifaattisten alfa,omega-aminonitriilien valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee parannettua menetelmää alifaattisten alfa,omega-aminonitriilien valmistamiseksi hydraamalla alifaattiset alfa,omega-dinitriilit osaksi korotetussa lämpötilassa ja korotetussa paineessa liuotteen ja katalyytin ollessa läsnä.

Julkaisu WO 92/21 650 kuvaa adiponitriilin osittaista hydrausta 6-aminokapronitriiliksi raney-nikkelikatalyytin ja ammoniakkin liuotteena ollessa läsnä saannolla 60 % konversion ollessa 70 %. Sivutuotteena syntyy 9 % heksametyleenidiamiinia. Kyseisen menetelmän puutteena on katalyytin lyhyt käyttöikä.

US-patenttijulkaisussa 2 257 814 ja 2 208 598 on myös kuvattu menetelmää 6-aminokapronitriilin valmistamiseksi adiponitriilistä, jossa menetelmässä käytetään katalyytteinä raney-kobolttia ja erilaisilla kantajilla olevia rauta-, nikkeli- ja kobolttikatalyyttejä. Kyseisen menetelmän puutteena ovat teknisiin sovelluksiin liian alhaiset selektiivisyydet (50 - 60 %).

Julkaisussa WO 93/16 034 esitetyn menetelmän mukaan aminokapronitriilin saantoa voidaan nostaa sillä, että adiponitriili hydrataan raney-nikkelin, emäksen, kuten natrium-, kalium-, litium- tai ammoniumhydroksidin, ja siirtymämetallikompleksiyhdisteen, jossa siirtymämetallina on esimerkiksi rauta, koboltti, kromi tai volframi, sekä liuotteen ollessa läsnä. Kyseisellä menetelmällä ilmoitetaan saavutettavan kvantitatiivisia aminokapronitriili-saantoja konversioiden ollessa alueella 45 - 60 %. Kyseisen menetelmän puutteena on tarve erottaa siirtymämetallien kompleksiyhdisteet, jotka ovat useimmiten myrkyllisiä, saatavista reaktioseoksista.

EP-hakemusjulkaisussa 161 419 on kuvattu adiponitriilin osittaista hydrausta käyttämällä magnesiumoksidi-

kantajalla olevaa, rodiumia sisältävää katalyyttiä. Konversion ollessa 70 % saavutetaan selektiivisyys 94 %. Haittapuolena on Rh-MgO-katalyyttien kallis valmistusmenetelmä [ks. J. of Cat. 112 (1988) 145 - 156].

5 DE-hakemusjulkaisu 4 235 466 kuvaa adiponitriilin kiinteäkerroshydrausta 6-aminokapronitriiliksi rautamalmista erikoismenetelmällä valmistettavien rautasienikatalyyttien (täyskontakti), joihin lisätään vielä kobolttia, titaania, mangaania, kromia, molybdeenia, ruteniumia tai
10 iridiumia, ollessa läsnä. Pienen pinta-alansa ($0,8 \text{ m}^2/\text{g}$) johdosta kyseisillä katalyyteillä on sopiva aktiivisuus yleensä vasta suurissa paineissa ja korkeissa lämpötiloissa. Kyseisen menetelmän lisäpuutteena on aktiivisuuden nopea häviäminen: Adiponitriili- ja vetykuormituksen pienentämisestä huolimatta, joka tavallisesti johtaa konversion
15 kohoamiseen, konversio laski esimerkin 7 mukaan 24 tunnin kuluessa 5 %.

DE-hakemusjulkaisu 848 654 kuvaa adiponitriilin jatkuvaa kiinteäkerroshydrausta silikageelikantajalla olevan palladiumin ja jaksollisen järjestelmän VIII ryhmään
20 kuuluvien metallien, joita viimeksi mainittuja metalleja käytetään edullisesti spinellien muodossa, ollessa läsnä. Kyseisten katalyyttien oleellinen puute on niiden epätyydyttävä käyttöikä.

25 Tämän keksinnön päämääränä oli siksi tarjota käytettäväksi parannettu menetelmä alifaattisten alfa,omega-aminonitriilien valmistamiseksi hydraamalla adipodinitriili osaksi, jolla menetelmällä ei ole edellä mainittuja puutteita; erityisesti piti löytää menetelmä, jossa käytettävillä katalyyteillä on pitempi käyttöikä kuin tekniikan tasoa edustavilla katalyyteillä.
30

Sen mukaisesti keksittiin menetelmä alifaattisten alfa,omega-aminonitriilien valmistamiseksi hydraamalla alifaattiset alfa,omega-dinitriilit osaksi korotetussa
35 lämpötilassa ja korotetussa paineessa liuotteen ja kata-

lyyttin ollessa läsnä, jossa menetelmässä käytetään katalyyttiä, joka sisältää

(a) yhdistettä, jonka perustana on jokin metalleista nikkeli, koboltti, rauta, rutenium ja rodium, ja

5 (b) 0,01 - 25 paino-% (komponentin a määrästä laskettuna), edullisesti 0,1 - 5 paino-%, kiihdytettä, jonka perustana on jokin metalleista palladium, platina, iridium, osmium, kupari, hopea, kulta, kromi, molybdeeni, volframi, mangaani, renium, sinkki, kadmium, lyijy, alumiini, tina, fosfori, arseeni, antimoni, vismutti, pii, 10 titaani, zirkonium ja harvinaiset maametallit, sekä

(c) 0 - 5 paino-% (komponentin a määrästä laskettuna), edullisesti 0,1 - 3 paino-%, yhdistettä, jonka perustana on alkalimetalli tai maa-alkalimetalli, 15 sillä edellytyksellä, että komponentti a ei ole rautaan tai rautaan ja johonkin metalleista koboltti, rutenium ja rodium perustuva, jos komponentti b on johonkin metalleista titaani, mangaani, kromi ja molybdeeni perustuva kiihdyte, ja sillä edellytyksellä, että valittaessa komponentiksi a pelkästään ruteniumiin tai rodiumiin tai ruteniumiin ja rodiumiin tai nikkelin ja rodiumiin perustuva yhdiste voidaan kiihdyte b jättää pois, mikäli niin halutaan. 20

Edullisia katalyyttejä ovat sellaiset, joissa 25 komponentti a sisältää 10 - 95 paino-% ainakin yhtä yhdistettä, jonka perustana on jokin metalleista nikkeli, koboltti ja rauta sekä 0,1 - 5 paino-% ruteniumia ja/tai rodiumia, komponenttien a - c yhteismäärästä laskettuna; komponentti b sisältää ainakin yhtä kiihdytettä, jonka 30 perustana on jokin metalleista hopea, kupari, mangaani, renium, lyijy, alumiini ja fosfori ja jonka määrä on 0,1 - 5 paino-% komponentin a määrästä; ja komponentti c sisältää ainakin yhtä yhdistettä, jonka perustana on jokin alkali- tai maa-alkalimetalleista litium,

natrium, kalium, cesium, magnesium ja kalsium ja jonka määrä on 0,1 - 5 paino-%.

Erityisen edullisia katalyyttejä ovat

5 katalyytti A, joka sisältää 90 paino-% kobolttioksidia (CoO), 5 paino-% mangaanioksidia (Mn_2O_3), 3 paino-% fosforipentoksidia ja 2 paino-% natriumoksidia (Na_2O);

10 katalyytti B, joka sisältää 20 paino-% kobolttioksidia (CoO), 5 paino-% mangaanioksidia (Mn_2O_3), 0,3 paino-% hopeaoksidia (Ag_2O), 70 paino-% piidioksidia (SiO_2), 3,5 paino-% alumiinioksidia (Al_2O_3), 0,4 paino-% rautaoksidia (Fe_2O_3), 0,4 paino-% magnesiumoksidia (MgO) ja 0,4 paino-% kalsiumoksidia (CaO); ja

15 katalyytti C, joka sisältää 20 paino-% nikkelioksidia (NiO), 67,42 paino-% piidioksidia (SiO_2), 3,7 paino-% alumiinioksidia (Al_2O_3), 0,8 paino-% rautaoksidia (Fe_2O_3), 0,76 paino-% magnesiumoksidia (MgO), 1,92 paino-% kalsiumoksidia (CaO), 3,4 paino-% natriumoksidia (Na_2O) ja 2,0 paino-% kaliumoksidia (K_2O).

20 Keksinnön mukaisesti käytettävät katalyytit voivat olla täyskatalyyttejä tai kantajallisia katalyyttejä. Kantaja-aineina tulevat kysymykseen esimerkiksi huokoiset oksidit, kuten alumiinioksidi, piidioksidi, alumiinisilikatit, lantaanioksidi, titaanidioksidi, zirkoniumdioksidi, magnesiumoksidi, sinkkioksidi ja zeoliitit sekä aktiivihiili tai niiden seokset.

25 Valmistus tapahtuu siten, että komponenttien a esiasteet saostetaan yhdessä kiihdytteiden (komponenttien b) esiasteiden ja haluttaessa hivenkomponenttien c esiasteiden kanssa kantaja-aineiden ollessa läsnä tai puuttuessa (sen mukaan, minkä tyyppinen katalyytti halutaan) ja näin aikaansaattava katalyyttin esiaste työstetään haluttaessa langoiksi tai tableteiksi, kuivataan ja sen jälkeen kalsinoidaan. Kantajallisia katalyyttejä voidaan yleensä saada
30 aikaan myös kyllästämällä kantaja komponenttien a, b ja haluttaessa c liuoksella, jolloin eri komponentit voidaan
35

lisätä yhtäaikaaisesti tai peräkkäin, tai ruiskuttamalla komponentit a, b ja haluttaessa c kantajan pinnalle sinänsä tunnetuin menetelmin.

5 Komponenttien a esiasteina tulevat yleensä kysymyseen edellä mainittujen metallien veteen hyvin liukenevat suolat, kuten nitraatit, kloridit, asetaatit, formiaatit ja sulfaatit, edullisesti nitraatit.

10 Komponenttien b esiasteina tulevat yleensä kysymyseen edellä mainittujen metallien veteen hyvin liukenevat suolat ja kompleksisuolat, kuten nitraatit, kloridit, asetaatit, formiaatit ja sulfaatit sekä erityisesti heksakloroplatinaatti, edullisesti nitraatit ja heksakloroplatinaatti.

15 Komponenttien c esiasteina tulevat yleensä kysymyseen edellä mainittujen alkalimetallien ja maa-alkalimetallien veteen hyvin liukenevat suolat, kuten hydroksidit, karbonaatit, nitraatit, kloridit, asetaatit, formiaatit ja sulfaatit, edullisesti hydroksidit ja karbonaatit.

20 Saostus tehdään yhteensä vesiliuoksista, valinnan mukaan joko lisäämällä saostusreagensseja, muuttamalla pH-arvoa tai muuttamalla lämpötilaa.

Siten aikaansaatava katalyyttiesimassa tavallisesti kuivataan, yleensä lämpötila-alueella 80 - 150 °C, edullisesti alueella 80 - 120 °C.

25 Kalsinointi tehdään tavallisesti alueella 150 - 500 °C olevassa lämpötilassa (yksittäisissä tapauksissa voidaan myös käyttää jopa lämpötilaa 1 000 °C), edullisesti lämpötila-alueella 200 - 450 °C, ilmasta tai typestä koostuvassa kaasuvirrassa.

30 Kalsinoinnin jälkeen saatava katalyyttimassa asetetaan yleensä pelkistävään kaasukehään (aktivointi), esimerkiksi sijoittamalla se, kun kysymyksessä on katalyytti, joka sisältää komponenttina a rutenium- tai rodiumperustaista yhdistettä, alueella 80 - 250 °C, edullisesti 35 alueella 80 - 180 °C, olevassa lämpötilassa tai, kun ky-

symyksessä on katalyytti, joka sisältää komponenttina a johonkin metalleista nikkeli, koboltti ja rauta perustuvaa yhdistettä, alueella 200 - 500 °C, edullisesti alueella 250 - 400 °C, olevassa lämpötilassa 2 - 24 tunniksi vety-
 5 kaasukehään tai kaasuseokseen, joka sisältää vetyä ja jotakin inerttiä kaasua, kuten typpeä. Katalyytin kuormitus on tällöin edullisesti 200 l/l katalyyttiä.

Katalyytin aktivointi toteutetaan edullisesti suoraan synteetsireaktorissa, koska silloin muussa tapauksessa
 10 vaadittava välivaihe, ts. pinnan passivointi, joka tehdään tavanomaisesti lämpötila-alueella 20 - 80 °C, edullisesti alueella 25 - 35 °C, happi-typpiseoksen avulla, kuten ilman avulla, tavallisesti jää pois. Passivoitujen katalyyttien aktivointi toteutetaan silloin edullisesti synteetsireaktorissa
 15 alueella 180 - 500 °C, edullisesti alueella 200 - 350 °C, olevassa lämpötilassa vetyä sisältävässä kaasukehässä.

Katalyyttejä voidaan käyttää kiinteäkerroskatalyyttien muodossa alakautta pumppaukseen tai valutukseen perustuvaa käyttötapaa noudattamalla tai suspensiokatalyyttien
 20 muodossa.

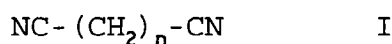
Yhdessä edullisessa suoritustavassa käytetään rautakatalyyttejä, joiden pinta stabiloidaan oksideja, kuten alumiinioksidia, lisäämällä. Kyseisiä lisäaineita valmistetaan tavanomaisesti sulattamalla magnetiitti ja oksidilisäaineet yhdessä, edullisesti lähteessä A. B. Stiles, Catalyst Manufacture 1995, s. 167 - 168 kuvattua menetelmää vastaavalla tavalla [ks. myös B. E. Leach, Applied Industrial Catalysts 3 (1984) 123, jossa on kuvattu muita ammoniakkisynteessissä käytettäviä katalyyttejä]. Edullisia
 25 lisäaineita ovat alumiinioksidi, kaliumoksidi ja kalsiumoksidi. Erityisen edullisten katalyyttien (vastapelkistettyjen rautakatalyyttien, joihin on lisätty kiihdytteeksi alumiinioksidia) BET-pinta-ala on suurempi kuin 5 m²/g,
 30 aivan erityisen edullisesti 5 - 20 m²/g, erityisesti 15 -

20 m²/g (ks. M. V. Twigg, Catalyst Handbook, 2. painos, Frome, Englanti 1989, s. 397).

Toisissa edullisissa suoritustavoissa rautakatalyytit pelkistetään vedyllä lämpötilassa, joka on korkeintaan 500 °C, ja niiden hiilipitoisuus on tavallisesti korkeintaan 0,4 paino-%.

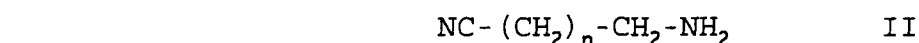
Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään lähtöaineina alifaattisia alfa,omega-dinitriilejä, joilla on yleinen kaava I,

10



jossa n tarkoittaa kokonaislukua 1 - 10, erityisesti lukua 2, 3, 4, 5 tai 6. Erityisen edullisia yhdisteitä I ovat meripihkahappodinitriili, glutaarihappodinitriili, adipiinihappodinitriili ("adiponitriili"), pimeliinihappodinitriili ja korkkihappodinitriili ("suberonitriili"); aivan erityisen edullinen on adiponitriili.

Keksinnön mukaisen menetelmän mukaan edellä kuvatut dinitriilit I hydrataan osaksi liuotteen läsnä ollessa katalyyttiä käyttämällä, jolloin syntyy alfa,omega-amino-nitriilejä, joilla on yleinen kaava II,



25

jossa n:llä on edellä mainittu merkitys. Erityisen edullisia aminonitriilejä II ovat sellaiset, joissa n:llä on arvo 2, 3, 4, 5 tai 6, erityisesti arvo 4, ts. 4-aminobutaanilahkonitriili, 5-aminopentaanilahkonitriili, 6-aminohexaanihapponitriili ("6-aminokapronitriili"), 7-aminohep-taanihapponitriili ja 8-amino-oktaanihapponitriili; aivan erityisen edullinen on 6-aminokapronitriili.

30

Toteutettaessa reaktio suspensiossa käytetään tavanomaisesti alueella 40 - 150 °C, edullisesti alueella 50 - 100 °C, erityisen edullisesti alueella 60 - 90 °C,

35

olevaa lämpötilaa; käytettävä paine on yleensä alueella 2 - 20 MPa, edullisesti 3 - 10 MPa, erityisen edullisesti 4 - 9 MPa. Viipymisajat määräytyvät ennen kaikkea halutun saannon, selektiivisyyden ja halutun konversion mukaan; tavallisesti viipymisaika valitaan sellaiseksi, että saavutetaan mahdollisimman suuri saanto, esimerkiksi adiponitriiliä käytettäessä 50 - 275 minuutiksi, edullisesti 70 - 200 minuutiksi.

Suspensiototeutustapaa käytettäessä liuotteena käytetään edullisesti ammoniakkia, amiinia, diamiinia tai triamiinia, joka sisältää 1 - 6 C-atomia, kuten trimetyyliamiinia, trietyyliamiinia, tripropyyliamiinia tai tributyliamiinia, tai alkoholia, erityisesti metanolia tai etanolia, erityisen edullisesti ammoniakkia. Dinitriilipitoisuuden on tarkoituksenmukaista olla 10 - 90 paino-%, edullisesti 30 - 80 paino-%, erityisen edullisesti 40 - 70 paino-%, dinitriilin ja liuotteen yhteismäärästä laskettuna.

Katalyytin määrä valitaan yleensä sellaiseksi, että se on 1 - 50 paino-%, edullisesti 5 - 20 paino-%, käytettävästä dinitriilimäärästä.

Suspensiohydraus voidaan toteuttaa epäjatkovana tai edullisesti jatkuvana, yleensä nestefaasissa.

Osittainen hydraus voidaan toteuttaa myös epäjatkovana tai jatkuvana kiinteäkerrosreaktorissa alakautta pumppaukseen tai valutukseen perustuvaa käyttötapaa noudattamalla, jolloin käytettävä lämpötila on tavanomaisesti alueella 20 - 150 °C, edullisesti 30 - 90 °C, ja käytettävä paine on yleensä alueella 2 - 30 MPa, edullisesti 3 - 20 MPa. Osittainen hydraus toteutetaan keksinnön mukaan liuotteen, edullisesti ammoniakin, amiinin, diamiinin tai triamiinin, joka sisältää 1 - 6 C-atomia, kuten trimetyyliamiinin, trietyyliamiinin, tripropyyliamiinin tai tributyliamiinin, tai alkoholin, edullisesti metanolin tai etanolin, erityisen edullisesti ammoniakin, ollessa läsnä.

Edullisessa suoritusmuodossa ammoniakkin pitoisuus on 1 - 10 g, edullisesti 2 - 6 g, grammaa kohden adiponitriiliä. Katalyytin kuormitus on tällöin 0,1 - 2,0 kg, edullisesti 0,3 - 1,0 kg, adiponitriiliä/(l·h). Tässäkin tapauksessa
5 voidaan konversiota ja selektiivisyyttä säädellä viipymis-aikaa muuttamalla.

Keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan aikaan alfa,omega-aminonitriilejä hyvällä selektiivisyydellä ja niin, että heksametyleenidiamiinia syntyy vain vähäisiä
10 määriä. Lisäksi keksinnön mukaisesti käytettävillä katalyyteillä on selvästi pitempi käyttöikä kuin vastaavilla tekniikan tasoa edustavilla katalyyteillä. Alfa,omega-aminonitriilit ovat tärkeitä lähtöaineita syklisten laktaamien valmistamiseksi, erityisesti kaprolaktaamin valmistukseen soveltuvan 6-aminokapronitriilin valmistamiseksi.
15

Esimerkkejä

Vertailuesimerkki 1 (DE-hakemusjulkaisussa 848 654 annettu esimerkki 2)

Putkireaktoriin, jonka pituus oli 4,5 m ja sisähalkaisija 0,6 cm, pakattiin katalyyttiä (105 ml, 96 g), joka sisälsi 2,3 paino-% PdO:a SiO₂-kantajalla (loppuosa), ja katalyytti aktivoitiin sen jälkeen 48 tunnin aikana vetyvirrassa (200 l/h) nostamalla lämpötila arvosta 30 °C arvoon 250 °C ilman paineistusta. Sen jälkeen kun lämpötila
20 oli laskettu arvoon 120 °C, reaktoriin syötettiin 180 baarin paineessa seosta, joka koostui adiponitriilistä (ADN, 55 ml/h), ammoniakista (130 ml/h) ja vedystä (200 l/h). Adiponitriilin konversio oli näissä olosuhteissa 13 %. Reaktioseos koostui pääasiallisesti ADN:stä (87 paino-%) ja ACN:stä (6-aminokapronitriili; 3,3 paino-%). Katalyytti
25 menetti näissä olosuhteissa 3 % alkuperäisestä aktiivisuudesta käyttötuntia kohden.
30

Vertailuesimerkki 2 (DE-hakemusjulkaisussa 848 654 annettu esimerkki 4)

Käyttämällä katalyyttiä, joka sisälsi 4 paino-% CuO:a, 4 paino-% ZnO:a ja 16,6 paino-% Co₂O₃:a SiO₂-kanta-
35

jalla (loppuosa), ja syöttämällä seosta, joka koostui adiponitriilistä (55 ml/h), ammoniakista (130 ml/h) ja vedystä (200 l/h), saavutettiin samassa reaktorissa kuin vertailuesimerkissä 1 80 °C:ssa ja paineessa 180 baaria konversio 50 %. Reaktorista saatu reaktioseos koostui ADN:stä (50 paino-%), ACN:stä (40 paino-%) ja HMD:stä (heksametyleenidiamiini; 9 paino-%). Nostamalla reaktiolämpötila arvoon 95 °C saatiin konversio kohoamaan 69 %:iin. Reaktioseos koostui pääasiallisesti ADN:stä (31 paino-%), ACN:stä (46 paino-%) ja HMD:stä (21 paino-%). Katalyytti menetti näissä olosuhteissa 1 %:n alkuperäisestä aktiivisuudestaan käyttötuntia kohden, ja 60 tunnin jälkeen muotokappaleet olivat hajonneet täydellisesti.

Vertailuesimerkki 3 (DE-hakemusjulkaisussa 848 654 annettu esimerkki 3)

Käyttämällä katalyyttiä, joka sisälsi 7,5 paino-% CoO:a ja 16 paino-% Fe₂O₃:a SiO₂-kantajalla (loppuosa), ja syöttämällä seosta, joka koostui adiponitriilistä (55 ml/h), ammoniakista (130 ml/h) ja vedystä (200 l/h), saavutettiin samassa reaktorissa kuin vertailuesimerkissä 1 lämpötilassa 70 °C ja paineessa 180 baaria konversio 45 %. Reaktorista saatu reaktioseos koostui pääasiallisesti ADN:stä (55 paino-%), ACN:stä (37 paino-%) ja HMD:stä (7 paino-%). Nostamalla reaktiolämpötila arvoon 85 °C saatiin konversio kohoamaan 78 %:iin. Reaktioseos koostui pääasiallisesti ADN:stä (22 paino-%), ACN:stä (48 paino-%) ja HMD:stä (27 paino-%). Katalyytti menetti näissä olosuhteissa alkuperäisestä aktiivisuudestaan 0,5 % käyttötuntia kohden ja 24 tunnissa 10 %.

Esimerkki 1

Putkireaktoriin, jonka pituus oli 2 m ja sisähalkaisija 2,5 cm, pakattiin katalyyttiä (750 ml, 1 534 g), joka koostui CoO:sta (90 paino-%), Mn₂O₃:sta (5 paino-%), P₂O₅:sta (3 paino-%) ja Na₂O:sta (2 paino-%), ja katalyytti aktivoitiin sen jälkeen 48 tunnin aikana vetyvirrassa

(500 l/h) nostamalla lämpötila arvosta 30 °C arvoon 280 °C ilman paineistusta. Sen jälkeen kun lämpötila oli laskettu arvoon 60 °C, reaktoriin syötettiin 200 baarin paineessa seosta, joka koostui adiponitriilistä (400 ml/h), ammoniakista (930 ml/h) ja vedystä (500 l/h). Adiponitriilin kon-

5 versio oli näissä olosuhteissa 46 %. Reaktioseos koostui pääasiallisesti ADN:stä (54 paino-%), ACN:stä (37 paino-%) ja HMD:stä (9 paino-%). Nostamalla reaktiolämpötila arvoon 70 °C saatiin konversio kohoamaan 65 %:iin. Reaktioseos

10 koostui pääasiallisesti ADN:stä (34,5 paino-%), ACN:stä (46 paino-%) ja HMD:stä (19,5 paino-%). 900 tunnin jälkeen katalyytillä oli yhä sama selektiivisyys kuin tuoreella katalyytillä ja sen aktiivisuus oli muuttumaton. Hyväksikäytön (900 tunnin) jälkeen katalyyttimuotokappaleet oli-

15 vat yhä täysin kunnossa.

Esimerkki 2

Putkireaktoriin, jonka pituus oli 4,5 m ja sisähalkaisija 0,6 cm, pakattiin katalyyttiä (105 ml, 96 g), joka koostui CoO:sta (20 paino-%), Mn₂O₃:sta (5 paino-%),

20 Ag₂O:sta (0,3 paino-%), SiO₂:sta (70 paino-%), Al₂O₃:sta (3,5 paino-%), Fe₂O₃:sta (0,4 paino-%), MgO:sta (0,4 paino-%) ja CaO:sta (0,4 paino-%), ja katalyytti aktivoitiin sen jälkeen 48 tunnin aikana vetyvirrassa (200 l/h) nostamalla lämpötila arvosta 30 °C arvoon 250 °C ilman paineistusta. Sen jälkeen kun lämpötila oli laskettu arvoon

25 90 °C, reaktoriin syötettiin 180 baarin paineessa seosta, joka koostui adiponitriilistä (55 ml/h), ammoniakista (130 ml/h) ja vedystä (200 l/h). Adiponitriilin konversio oli näissä olosuhteissa 30 %. Reaktioseos koostui pääasi-

30 allisesti ADN:stä (65 paino-%), ACN:stä (30 paino-%) ja HMD:stä (4,7 paino-%). Nostamalla reaktiolämpötila arvoon 100 °C saatiin konversio kohoamaan 71 %:iin. Reaktioseos koostui pääasiallisesti ADN:stä (29 paino-%), ACN:stä (53 paino-%) ja HMD:stä (18 paino-%). 300 tunnin jälkeen

katalyytillä oli yhä sama selektiivisyys kuin tuoreella katalyytillä ja sen aktiivisuus oli muuttumaton.

Esimerkki 3

Putkireaktoriin, jonka pituus oli 4,5 m ja sisähalkaisija 0,6 cm, pakattiin katalyyttiä (105 ml, 96 g), joka koostui NiO:sta (20,0 paino-%), SiO₂:sta (67,42 paino-%), Al₂O₃:sta (3,7 paino-%), Fe₂O₃:sta (0,8 paino-%), MgO:sta (0,76 paino-%), CaO:sta (1,92 paino-%), Na₂O:sta (3,4 paino-%) ja K₂O:sta (2,0 paino-%, ja katalyytti aktivoitiin sen jälkeen 48 tunnin aikana vetyvirrassa (200 l/h) nostamalla lämpötila arvosta 30 °C arvoon 250 °C ilman paineistusta. Sen jälkeen kun lämpötila oli laskettu arvoon 110 °C, reaktoriin syötettiin 180 baarin paineessa seosta, joka koostui adiponitriilistä (50 ml/h), ammoniakista (130 ml/h) ja vedystä (200 l/h). Adiponitriilin konversio oli näissä olosuhteissa 25 %. Reaktioseos koostui pääasiallisesti ADN:stä (75 paino-%), ACN:stä (24 paino-%) ja HMD:stä (0,5 paino-%). Nostamalla reaktiolämpötila arvoon 120 °C saatiin konversio kohoamaan 60 %:iin. Reaktioseos koostui pääasiallisesti ADN:stä (40 paino-%), ACN:stä (53 paino-%) ja HMD:stä (5 paino-%). Katalyytin aktiivisuus säilyi vakiona 100 tuntia.

Esimerkki 4

3 000 tuntia kestävä pitkäaikaiskoe esimerkin 1 mukaisella katalyytillä

Putkireaktoriin, jonka pituus oli 2 m ja sisähalkaisija 2,5 cm, pakattiin katalyyttiä (750 ml, 1534 g), joka koostui Co:sta (90 paino-%), Mn₂O₃:sta (5 paino-%), P₂O₅:sta (3 paino-%) ja Na₂O:sta (2 paino-%), ja katalyytti aktivoitiin sen jälkeen 48 tunnin aikana vetyvirrassa (500 l/h) nostamalla lämpötila arvosta 30 °C arvoon 280 °C ilman paineistusta. Sen jälkeen kun lämpötila oli laskettu arvoon 55 °C (sisäänmeno) tai 70 °C (ulostulo), reaktoriin syötettiin 200 baarin paineessa seosta, joka koostui adiponitriilistä (400 ml/h), ammoniakista (930 ml/h) ja

vedystä (500 l/h). Adiponitriilin konversio oli näissä olosuhteissa 50 %. Reaktioseos koostui pääasiallisesti ADN:stä (50 paino-%), ACN:stä (39 paino-%) ja HMD:stä (11 paino-%) (ACN-selektiivisyys = 78 %, ACN + HMD -selektiivisyys = 100 %). 3 000 tunnin jälkeen katalyytin aktiivisuus oli muuttumaton ja sillä oli yhä sama selektiivisyys kuin tuoreella katalyytillä.

Esimerkki 5

Katalyytin valmistus

Valmistettiin Fe-katalyytti lähteessä Catalyst Manufacture, A. B. Stiles ja T. A. Koch, 1995, s. 167 - 168 kuvatus menetelmän mukaisesti sulattamalla Fe-oksidi (magnetiitti) ja kiihdytteet Al_2O_3 , K_2O (K_2CO_3 :n muodossa) ja CaO (Ca-karbonaatin muodossa) yhdessä ja sen jälkeen rikkomalla ja seulomalla jähmettynyt sulate. Katalyytillä oli oksiditilassa seuraava koostumus: 1,1 paino-% K_2O :a, 3,0 paino-% Al_2O_3 :a, 2,3 paino-% CaO :a, loppuosa FeO :a/ Fe_2O_3 :a.

[BET-pinta-ala: $6,5 \text{ m}^2/\text{g}$, sen jälkeen kun katalyyttiä oli pelkistetty 10 tuntia lämpötilassa 450°C H_2 -virrassa (ilman paineistusta) ja se oli sitten ilma-typpi-seoksessa jäähdytyksen jälkeen passivoitu.]

Testauksen tulos

Kolmeen putkireaktoriin, jotka oli kytketty sarjaan (kokonaispituus = 4,5 m, $d = 6 \text{ mm}$), pakattiin katalyyttiä (115 ml, 303 g) ja sen jälkeen tehtiin pelkistys vetyvirrassa (200 l/h) ilman paineistusta. Sitä varten lämpötila nostettiin 24 tunnin aikana arvosta 50°C arvoon 340°C ja pidettiin sitten 72 tuntia arvossa 340°C . Sen jälkeen kun lämpötila oli laskettu arvoon 120°C , reaktoriin syötettiin 250 baarin paineessa seosta, joka koostui ADN:stä (55 ml/h), NH_3 :sta (260 ml/h) ja vedystä [200 l (NTP)/h].

Noin 200 tunnin käynnistysvaiheen jälkeen näissä olosuhteissa saavutettiin ADN:n konversio 47 %. Reaktioseos koostui pääasiallisesti ADN:stä (53 paino-%), ACN:stä (38 paino-%) ja HMD:stä (8 paino-%) (ACN-selektiivisyys =

80,9 %, ACN + HMD -selektiivisyys = 98 %). Mainitunlainen reaktioseos saatiin 400 tunnin käyttöajan jälkeen.

Esimerkki 6

Katalyytin valmistus

5 Valmistettiin liuos, joka sisälsi 9,3 paino-% kobolttia, 2,7 paino-% kuparia, 0,9 paino-% mangaania ja 0,5 paino-% H_3PO_4 :a, liuottamalla veteen kobolttinitraattia, kuparinitraattia, mangaaninitraattia ja fosforihappoa. Tehtiin saostus lämpötilassa 50 °C lisäämällä 20-pro-

10 senttista natriumkarbonaattiliuosta. Muodostunut sakka pestiin, kunnes pesuvedestä ei ollut enää todettavissa natriumia eikä nitraattia. Siten saatu kiintoaines sekoi-

15 tettiin veteen ja sumustettiin suihkukuivaustornissa (sisäänmenolämpötila = 550 °C). Sumustettu materiaali kuivat-

tiin lämpötilassa 500 °C, jauhettiin kollerimyllyssä ja muovattiin ekstruuderissa langoiksi, joiden läpimitta oli 4 mm. Langat kuivattiin lämpötilassa 100 - 120 °C ja niitä kalsinoitiin 1 tunti lämpötilassa 900 °C.

Siten aikaansaadut langat pelkistettiin vetyvirras-

20 sa lämpötilassa 320 °C ja passivoitiin huoneenlämpötilassa typpi-ilmaseoksella.

Testitulokset

270 ml:n autoklaavi (testit epäjatkuvia)

Lähtöseos: 36 g ADN:ää, 54 g (89 ml) NH_3 :a, 31 ml

25 katalyyttiä (muotokappaleita)

Katalyytti: 66 % CoO :a, 20 % CuO :a, 7,3 % Mn_3O_4 :a, 3,6 % MoO_3 :a, 0,1 % Na_2O :a, 3 % H_3PO_4 :a (53 g) (kaikki ilmoitetut prosenttiluvut painoprosentteja)

Ennen testin aloittamista katalyyttiä käsiteltiin

30 10 tuntia vedyllä (20 l/h) lämpötilassa 200 °C.

Esimerkissä 6 saadut testitulokset

Lämpöt./paine (°C/bar)	Testin kesto (h)	ACN:n saanto (%)	HMD:n saanto (%)	ACN- selekt. (%)	Konversio (%)
50/200	5	40	13	76	53
50/200	6	44	17	72	61

5

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä alifaattisten alfa,omega-aminonitriilien valmistamiseksi hydraamalla alifaattiset alfa,omega-dinitriilit osaksi korotetussa lämpötilassa ja korotetussa paineessa liuotteen ja katalyytin ollessa läsnä, t u n n e t t u siitä, että käytetään katalyyttiä, joka sisältää

(a) yhdistettä, jonka perustana on jokin metalleista nikkeli, koboltti, rauta, rutenium ja rodium, ja

(b) 0,01 - 25 paino-% [komponentin (a) määrästä laskettuna] kiihdytettä, jonka perustana on jokin metalleista palladium, platina, iridium, osmium, kupari, hopea, kulta, kromi, molybdeeni, volframi, mangaani, renium, sinkki, kadmium, lyijy, alumiini, tina, fosfori, arseeni, antimoni, vismutti, pii, titaani, zirkonium ja harvinaiset maametallit, sekä

(c) 0 - 5 paino-% [komponentin (a) määrästä laskettuna] yhdistettä, jonka perustana on alkalimetalli tai maa-alkalimetalli, sillä edellytyksellä, että komponentti (a) ei ole rautaan tai rautaan ja johonkin metalleista koboltti, rutenium ja rodium perustuva, jos komponentti (b) on johonkin metalleista titaani, mangaani, kromi ja molybdeeni perustuva kiihdyte, ja sillä edellytyksellä, että valittaessa komponentiksi (a) pelkästään ruteniumiin tai rodiumiin tai ruteniumiin ja rodiumiin tai nikkelin ja rodiumiin perustuva yhdiste voidaan kiihdyte (b) jättää pois, mikäli niin halutaan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytti on kantajallinen katalyytti.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytti on täyskatalyytti.

4. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että hydraus toteutetaan suspen-
siossa.

5 5. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että hydraus toteutetaan kiinteä-
kerrosreaktorissa.

6. Patenttivaatimusten 1 - 5 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että alfa,omega-dinitriilinä käy-
tetään adiponitriiliä ja tällöin saadaan aikaan 6-amino-
10 kapronitriili.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että hydraus toteutetaan alueella
2 - 40 MPa olevassa paineessa.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä,
15 t u n n e t t u siitä, että hydraus toteutetaan lämpöti-
la-alueella 30 - 150 °C.