

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 972761 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **972761**

(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/EP1995/004984**
Internationell ansökan - International
application

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

27.12.1994 DE 4446894

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

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

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

3 • Bassler, Peter, Germany, SAKSA, (DE)

4 • Harder, Wolfgang, 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,omegaaminonitriler

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 emäksen ja hydrauskatalyytin ollessa läsnä.

US-patenttijulkaisu 5 151 543 kuvaa alifaattisten nitriilien osittaista hydrausta vastaaviksi aminonitriileiksi raneynikkelikatalyyttien ollessa läsnä. Kyseisessä menetelmässä käytetään liuotteena joko ammoniakkia tai alkoholia ja jälkimmäistä käytettäessä on lisäksi epäorganoinen emäs tarpeen. US-patenttijulkaisussa 5 151 543 on nimenomaisesti mainittu, että mitään lisäemästä ei tarvita käytettäessä liuotteena ammoniakkia.

US-patenttijulkaisun 5 151 543 mukaisen menetelmän puutteena on erityisesti se, että ammoniakkia käytettäessä saanto on, kulloisestakin konversiosta riippuen, vain 60 - 62 % ja muodostuu suhteellisen suuria määriä heksametyleenidiamiinia (ks. esimerkki 1).

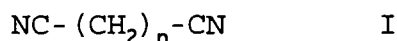
Käytettäessä liuotteena metanolia ja ammoniakin sijasta natriumhydroksidia saavutetaan US-patenttijulkaisun 5 151 543 mukaan vastaavia saantoja (63 %) ja konversioita kuin ammoniakkia käytettäessä (esimerkki 3). Kun käytetään alkoholia ja emäksenä hydroksidia, haittapuolena ovat epätyydyttävän saannon ohella suuret liuotemäärät, koska dinitriiliä voidaan lisätä niihin vain noin 10 paino-%, kun taas ammoniakkia käytettäessä voidaan käyttää suunnilleen viisinkertaista määrää (47 paino-%). Lisäksi ylimääräisen apuaineen (alkoholin) käyttö on epäedullista siksi, että se on poistettava täydellisesti reaktion jälkeen, kun valmistettava aminonitriili on 6-aminokapronitriili, joka voidaan syklisoida kaprolaktaamiksi.

Julkaisussa WO 93/16 034 esitetyn menetelmän mukaan aminokapronitriilin saantoa voidaan nostaa sillä, että adiponitriili hydrataan raneynikkelin, 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.

Tämän keksinnön päämääränä oli siksi tarjota käytettäväksi parannettu menetelmä alifaattisten alfa,omega-aminonitriilien valmistamiseksi hydraamalla adipodinitriili osaksi, jolla menetelmällä ei ole edellä mainittuja puutteita.

Sen mukaisesti keksittiin menetelmä alifaattisten alfa,omega-aminonitriilien valmistamiseksi hydraamalla alifaattiset alfa,omega-dinitriilit osaksi korotetussa lämpötilassa ja korotetussa paineessa emäksen ja hydrauskatalyytin ollessa läsnä, jossa menetelmässä hydraus toteutetaan ammoniakkin ja litiumhydroksidin tai sellaisen yhdisteen, joka tuottaa hydrauksen aikana litiumhydroksidia, ollessa läsnä.

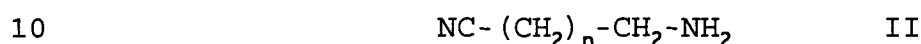
Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään lähtöaineina alifaattisia alfa,omega-dinitriilejä, joilla on yleinen kaava I,



jossa n tarkoittaa kokonaislukua 1 - 10, erityisesti lukua 2, 3, 4, 5 tai 6. Erityisen edullisia yhdisteitä I ovat meripihkahappodinitriili, glutaarihappodinitriili, adipiinihappodinitriili ("adiponitriili"), pimeliinihappodinit-

riili ja korkkihappodinitriili ("suberonitriili"); aivan erityisen edullinen on adiponitriili.

Keksinnön mukaisen menetelmän mukaan edellä kuvatut dinitriilit I hydrataan osaksi ammoniakin ja litiumhydroksidin tai reaktion olosuhteissa litiumhydroksidia tuottavan yhdisteen läsnä ollessa hydrauskatalyyttiä käyttämällä, jolloin syntyy alfa,omega-aminonitriilejä, joilla on yleinen kaava II,



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-aminobutaanihapponitriili, 5-aminopentaanihapponitriili, 6-aminohexaanihapponitriili ("6-aminokapronitriili"), 7-aminohexaanihapponitriili ja 8-aminooktaanihapponitriili; aivan erityisen edullinen on 6-aminokapronitriili.

Reaktio toteutetaan lämpötila-alueella 40 - 120 °C, edullisesti alueella 50 - 100 °C, erityisen edullisesti alueella 60 - 90 °C; käytettävä paine on yleensä alueella 2 - 12 MPa, edullisesti 3 - 10 MPa, erityisen edullisesti 4 - 8 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.

Paine- ja lämpötila-alue valitaan edullisesti sellaisiksi, että reaktio voidaan toteuttaa nestefaasissa.

Ammoniakkia käytetään yleensä sellainen määrä, että ammoniakin massasuhte dinitriiliin on alueella 9:1 - 0,1:1, edullisesti 2,3:1 - 0,25:1, erityisen edullisesti 1,5:1 - 0,4:1.

Käytettävä määrä litiumhydroksidia on yleensä 0,1 - 20 paino-%, edullisesti 1 - 10 paino-%, käytettävän katalyytin määrästä.

5 Litiumyhdisteinä, jotka muodostavat reaktion olosuhteissa litiumhydroksidia, mainittakoon litiummetalli sekä alkyylili- ja aryyllilitiumyhdisteet, kuten n-butyylilitium ja fenyylilitium. Näiden yhdisteiden määrä valitaan yleensä sellaiseksi, että litiumhydroksidia syntyy edellä mainittu määrä.

10 Katalyytteinä käytetään edullisesti nikkeliä, ruteniumia, rodiumia tai kobolttia sisältäviä yhdisteitä, edullisesti Raneyn tyyppiä edustavia, erityisesti raneynikkeliä ja raneykobolttia. Katalyyttejä voidaan käyttää myös kantajallisten katalyyttien muodossa, joissa kantajana toimii esimerkiksi alumiinioksidi, piidioksidi, sinkkioksidi, aktiivihiili tai titaanidioksidi [ks. Appl. Het. Cat. 1987, 106 - 122; Catalysis 4 (1981) 1 - 30]. Erityisen edullinen on raneynikkeli (saatavissa esimerkiksi yhtiöiltä BASF AG, Degussa ja Grace).

20 Nikkeli-, rutenium-, rodium- ja kobolttikatalyyttejä voidaan muuntaa metalleilla, jotka kuuluvat jaksollisen järjestelmän ryhmään VIB (Cr, Mo, W) tai VIII [Fe, Ru, Os, Co (ainoastaan nikkelin tapauksessa), Rh, Ir, Pd, Pt]. Tähänastisten havaintojen mukaan varsinkin muunnettujen, 25 esimerkiksi kromilla ja/tai raudalla muunnettujen, raneynikkelikatalyyttien käyttö johtaa suurempiin aminonitriiliselektiivisyyksiin [mitä valmistukseen tulee, tutustukaa DE-hakemusjulkaisuun 2 260 978 ja julkaisuun Bull. Soc. Chim. 13 (1946) 208].

30 Katalyytin määrä valitaan yleensä sellaiseksi, että koboltin, ruteniumin, rodiumin tai nikkelin määrä on 1 - 50 paino-%, edullisesti 5 - 20 paino-%, käytettävästä dinitriilimäärästä.

35 Katalyyttejä voidaan käyttää kiinteäkerroskatalyyttien muodossa alakautta pumppaukseen tai valutukseen pe-

rustuvaa käyttötapaa noudattamalla tai edullisesti suspensiokatalyyttien muodossa.

Keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan aikaan alfa,omega-aminonitriilejä suurella saannolla ja hyvällä selektiivisyydellä. Alfa,omega-aminonitriilit ovat tärkei-
 5 tä lähtöaineita syklisten laktaamien valmistamiseksi, erityisesti kaprolaktaamin valmistukseen soveltuvan 6-amino-
 kapronitriilin valmistamiseksi.

Esimerkkejä

10 **Esimerkki 1 (julkaisussa WO 92/21 650 annetun esi-
 merkin 1 mukainen vertailuesimerkki)**

Reaktori: Autoklaavi, 300 ml.

Alkuseos: 60 g adiponitriiliä (ADN), 7 g Ra-Ni:ä
 (raneynikkeliä) (BASF, H 1-50, vedestä kostea, noin 6 g
 15 puhdasta Ra-Ni:ä).

ADN ja Ra-Ni laitettiin autoklaaviin argonin alla, sen jälkeen autoklaavi suljettiin ja siihen lisättiin nestemäistä ammoniakkia (100 ml). Sekoitus tapahtui magneettisekoittimella.

20 Lämpötilaan 80 °C kuumentamisen jälkeen (autogeeninen paine noin 30 baaria) kokonaispaine nostettiin vedyllä arvoon 70 baaria. 70 baarin painetta pidettiin yllä vedyn jatkuvan painesyötön avulla. 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 ja 360 minuutin jälkeen otettiin näytteitä, jotka ana-
 25 lysoitiin kaasukromatografisesti. Kokeen tulokset ilmenevät taulukosta 1.

Taulukko 1

	Aika (min)	ACN ¹ (%)	HMD ² (%)	Konversio (%)	ACN-selekt. (%)
5	30	45,8	6,1	52,5	87,2
	60	61,4	12,4	74,9	82,0
	90	63,9	23,4	89,9	71,1
	120	57,5	34,0	95,8	60,0
	180	31,4	61,7	100,0	31,4
	240	17,7	74,5	100,0	17,7
10	300	7,8	83,0	100,0	7,8
	360	2,9	86,9	100,0	2,9

¹⁾ ACN = 6-aminokapronitriili

²⁾ HMD = heksametyleenidiamiini

15 Esimerkki 2

Reaktori: Autoklaavi, 300 ml.

Alkuseos: 60 g ADN:ä, 7 g Ra-Ni:ä (BASF, H 1-50, vedestä kostea, noin 6 g puhdasta Ra-Ni:ä), 0,1 g LiOH:a.

20 ADN, LiOH ja Ra-Ni laitettiin autoklaaviin argonin alla, sen jälkeen autoklaavi suljettiin ja siihen lisättiin NH₃:a (100 ml). Sekoitus tapahtui magneettisekoittimella.

25 Lämpötilaan 80 °C kuumentamisen jälkeen (autogeeninen paine noin 30 baaria) kokonaispaine nostettiin vedyllä arvoon 70 baaria. 70 baarin painetta pidettiin yllä vedyn jatkuvan painesyötön avulla. 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 ja 360 minuutin jälkeen otettiin näytteitä, jotka analysoitiin kaasukromatografisesti. Kokeen tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

	Aika (min)	ACN (%)	HMD (%)	Konversio (%)	ACN-selekt. (%)
5	30	14,05	0,2	14,8	98,0
	60	40,2	1,7	42,1	95,5
	90	54,6	3,8	58,5	93,3
	120	65,8	7,4	73,7	89,3
	180	73,8	18,8	93,0	79,4
10	240	62,2	36,6	99,1	62,8
	300	43,5	56,0	100,0	43,5
	360	26,4	73,0	100,0	26,4

Esimerkkien 1 ja 2 välinen vertailu osoittaa, että lisäämällä litiumhydroksidia saavutetaan suurempi aminokapronitriiliselektiivisyys konversion ollessa sama.

Esimerkki 3 (vertailuesimerkissä, jossa LiOH:n tilalla on NaOH)

Esimerkki 2 toistettiin käyttämällä LiOH:n (0,1 g) sijasta NaOH:a (0,2 g) muuten samoissa koeolosuhteissa. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3

	Aika (min)	ACN (%)	HMD (%)	Konversio (%)	ACN-selekt. (%)
25	30	31,2	1,0	50,2	62,2
	60	45,6	2,6	67,5	67,6
	90	53,9	4,5	78,4	68,6
	120	59,5	7,3	87,3	68,2
	180	60,7	14,0	94,9	64,0
30	240	56,5	22,4	98,3	57,5

Esimerkkien 1, 2 ja 3 välinen vertailu osoittaa, että NaOH:n lisäys ei saa aikaan aminokapronitriiliselektiivisyyden lisääntymistä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä alifaattisten alfa,omega-aminonitriilien valmistamiseksi hydraamalla alifaattiset alfa,omega-dinitriilit osaksi korotetussa lämpötilassa ja korotetussa paineessa emäksen ja hydrauskatalyytin ollessa läsnä, t u n n e t t u siitä, että hydraus toteutetaan ammoniakkin ja litiumhydroksidin tai sellaisen yhdisteen, joka tuottaa hydrauksen aikana litiumhydroksidia, ollessa läsnä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydraus toteutetaan lämpötila-alueella 40 - 120 °C.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydraus toteutetaan alueella 2 - 12 MPa olevassa paineessa.
4. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alifaattisena alfa,omega-dinitriilinä käytetään adiponitriiliä ja tällöin saadaan aikaan 6-aminokapronitriili.