
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8000622**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het bereiden van primaire aminen uit alifatische nitrillen.**
- ⑤1 Int.Cl.: C07C87/04, C07C85/12, C07C93/04, B01J23/46, B01J23/74.
- ⑦1 Aanvrager: Suntech, Inc. te Philadelphia, Pennsylvanië, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8000622.
- ②2 Ingediend 31 januari 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 1 februari 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 8315 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 5 augustus 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het bereiden van primaire aminen uit alifatische nitrillen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het hydrogeneren van alifatische nitrillen tot primaire aminen.

Het is bekend alifatische en aromatische nitrillen tot de overeenkomstige aminen te hydrogeneren in aanwezigheid van verschillende katalysatoren. Zo beschrijft het Amerikaanse octrooischrift 3.069.469 de hydrogenering van aromatische nitrillen met een gecombineerde kobalt- en nikkelkatalysator, waarbij men nitril, waterstof, ammoniak en oplosmiddel (als de isomere xylenen, dioxan en alifatische alkoholen) met de katalysator in aanraking 5 brengt. Men gebruikt een gecombineerde kobalt-nikkelkatalysator teneinde de hoeveelheid ongewenste secundaire aminen, die de gewenste primaire amine-produkten verontreinigen, te verminderen, welk verschijnsel bij nitrilhydrogenering gebruikelijk is.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.331.877 15 beschrijft een werkwijze voor het bereiden van 1,3-diaminopropaan door verhitting van een alkyleenbisoxydipropionzuurnitril met een hydrogeneerkatalysator (bijvoorbeeld nikkel of kobalt) in aanwezigheid van ammoniak en met of zonder een oplosmiddel als methanol, ethanol, tetrahydrofuran of dioxan.

20 Een belangrijke literatuurplaats is het Amerikaanse octrooischrift 3.252.248, dat details geeft omtrent de katalytische hydrogenering van organische stikstofverbindingen (waaronder alifatische en aromatische nitrillen) tot aminen in een vloeistoffasesysteem onder gebruikmaking van een speciaal bereide, 25 gesinterde katalysator van kobalt of nikkel. Omdat dergelijke speciaal bereide katalysatoren, naar men zegt, mechanisch zeer sterk zijn, zijn zij geschikt voor gebruik bij een werkwijze, waarbij men de uitgangsstof, hetzij alleen, hetzij vermengd met een oplosmiddel

als water, tetrahydrofuran, ammoniak of methanol, of het gevormde reactieprodukt, in een reactiebuis, samen met waterstof over de katalysator laat druppelen. In voorbeeld I van dit octrooischrift hydrogeneert men een alifatisch nitril (aminoazijnzuurnitril) in een mengsel van vloeibare ammoniak en een aminonitriloplossing in water (ongeveer 6,6% van het totaal vloeibare reagentia is water) in aanwezigheid van de speciaal bereide, gesinterde katalysator ter verkrijging van ethyleendiamine.

Ook van belang is de publicatie van H. Rupe en E. Hodel in Hel. Chem. Acta 6 865-880 (1923) waar men er op wijst, dat bij de hydrogenering van nitrillen met een nikkelkatalysator in een waterig systeem bij atmosferische druk het water met tussenprodukten reageert onder vorming van een aanzienlijke hoeveelheid aldehyden, hetgeen op zijn beurt weer leidt tot de aanwezigheid van secundaire aminen in het reactieprodukt. Een latere publicatie, het Amerikaanse octrooischrift 3.372.195 bevestigt, dat water schadelijk is bij de reductie van nitrillen tot primaire aminen. In het Amerikaanse octrooischrift 3.372.195 zegt men, dat vele typennitrillen, waaronder alifatische en aromatische nitrillen en cyaanethylglycolen in de overeenkomstige primaire aminen kunnen worden omgezet door reductie met waterstof onder druk met een rutheniumkatalysator in aanwezigheid van ammoniak onder gebruikmaking van een oplosmiddelsysteem in de vorm van een aantal oplosmiddelen, waaronder water. Men voegt daar echter aan toe, dat water bij nitrillen met een molecuulgewicht van minder dan 200 geen voorkeur verdient vanwege zijn neiging tot vergroting van de bijproductvorming.

Er werd nu gevonden dat bij hydrogenering van alifatische nitrillen tot primaire aminen in aanwezigheid van ammoniak onder gebruikmaking van een kobalt- of rutheniumkatalysator, de aanwezigheid van een specifieke hoeveelheid water het proces aanzienlijk verbetert. Een bijzonder waardevolle verbetering is daarbij de grote opbrengst aan primair amineprodukt, dat men met aanzienlijke reactiesnelheid verkrijgt. Een ander onverwacht voordeel is, dat hoewel er secundaire aminen als bijproduct aanwezig zijn, deze de katalysator niet schijnen te schaden en de werkwijze van de

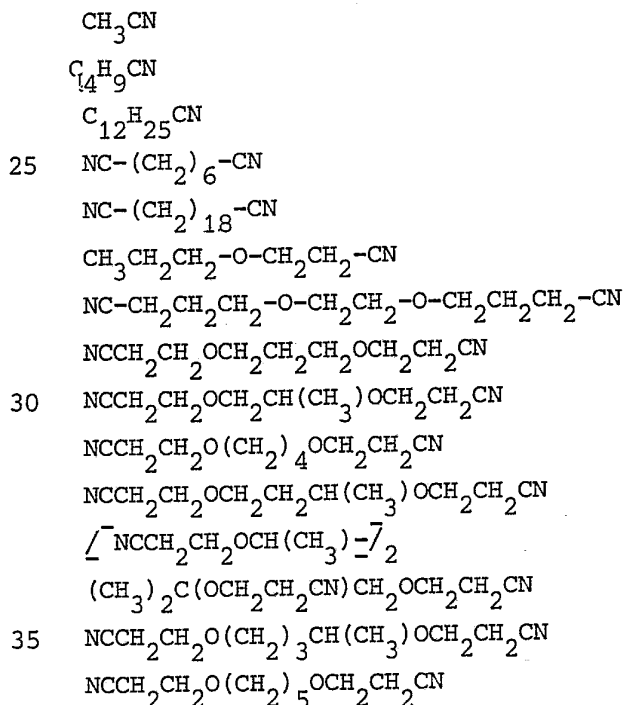
uitvinding een lange levensduur van de katalysator toestaat.

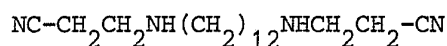
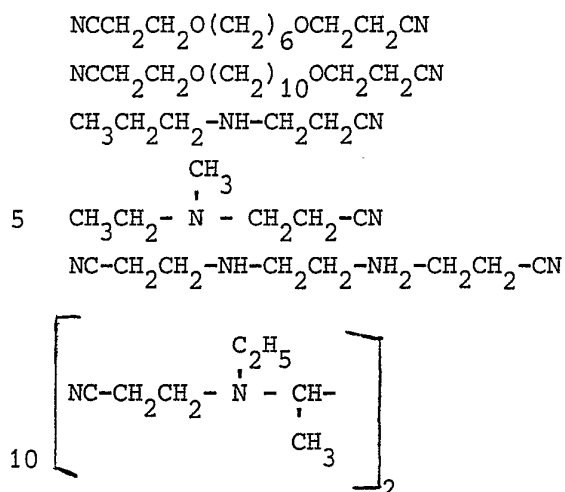
Volgens de werkwijze van de uitvinding
hydrogeneert men een alifatisch nitril voordelig tot een primair
amine in een oplosmiddelsysteem, dat een ether, ammoniak en een
5 hoeveelheid water van 5-15 vol.% van het gebruikte oplosmiddel omvat.

Fig. 1 is een grafiek, die het effect van de
waterconcentratie op de katalysator levensduur toont.

Fig. 2 is een grafiek, die het effect van de
waterconcentratie op de reactiesnelheid en opbrengst toont.

10 De nitrillen, waarvan men bij de werkwijze van
de uitvinding uitgaat, zijn bijvoorbeeld alifatische nitrillen met de
formule $R_1(CN)_n$, waarin R_1 een koolwaterstofgroep met 1-18 koolstof-
atomen voorstelt en n een kleingeheel getal is, bijvoorbeeld 1 of 2,
alkyleenoxynitrillen met de formule $A(R_2-O-R_2)_mCN$, waarin R_2 een
15 alifatische koolwaterstofgroep met 1-18 koolstofatomen voorstelt,
A waterstof of een nitrilgroep voorstelt en m een klein geheel getal
is, bijvoorbeeld 1, 2 of 3 en alkyleenaminonitrillen met de formule
 $A(R_2-NR_3-R_2)_mCN$, waarin R_3 waterstof of een lagere alkyl voorstelt
en R_2 , A en m bovengenoemde betekenis hebben. Voorbeelden van te
20 gebruiken nitrillen zijn:





15 Een voorkeursgroep nitrillen, die men bij de onderhavige werkwijze gebruikt, zijn de alkylnitrillen, alkyleendi-nitrillen en alkyleenoxynitrillen met voorkeur tot 18 koolstofatomen in het molecuul. Van bovengenoemde groepen gebruikt men het liefste de dinitrillen.

20 Bij het ladingsgewijs uitvoeren van de werkwijze van de uitvinding verhit men een mengsel van oplosmiddel, nitril, ammoniak, water en katalysator tot een reactietemperatuur van 50-200°C, voorkeur van 85-120 °C en leidt onder roeren waterstof in tot een waterstofdruk van 35.00 tot 21.000 kpa overdruk. Men laat de reactie-
 25 voortgaan totdat de waterstof-opneming stopt of tot monsters aantonen, dat al het nitril is omgezet. Daarna wordt de reactor afgekoeld en geventileerd en de inhoud verwijderd en gefiltreerd ter terugwinning van de katalysator. Men destilleert het filtraat ter terugwinning van het oplosmiddel en destilleert het produkt onder verlaagde druk.
 30 Men kan ook een continu proces gebruiken, in welk geval men een ladingstank, die dinitril, oplosmiddel, ammoniak en water bevat, onder stikstofdruk houdt (1400 kpa overdruk) en de inhoud daarvan pompt naar een voorverhitter, die onder een waterstofdruk staat van 10.500 kpa overdruk, waarbij de reagentia de voorverhitter bij 120 °C
 35 verlaten en de katalysator-bevattende reactor bij 80 °C binnenkomen.

8000622

De effluent van de reactor heeft een temperatuur van 130 °C en wordt naar de atmosfeer geventileerd ter verwijdering van waterstof en ammoniakdamp, terwijl de vloeistof ter winning van het produkt naar een destilleerinrichting gaat.

5 Als oplosmiddel gebruikt men een ether of een polyether (waarbij een di- of triether de voorkeur verdient) bij voorkeur met 4-6 koolstofatomen en een koolstof tot zuurstofverhouding van 2:1 tot 5:1, bijvoorbeeld dioxan, tetrahydrofuran, ethyleenglycoldimethylether en diethyleenglycoldimethylether. Cyclische ethers als
10 dioxan en tetrahydrofuran verdienen de meeste voorkeur.

De opbrengst aan bij de werkwijze gevormde primaire aminen daalt als de nitrilconcentratie in het oplosmiddel toeneemt. In het algemeen verkrijgt men bevredigende resultaten tot 25 gew.% nitril, berekend op het oplosmiddel. Lagere concentraties
15 verdienen de voorkeur, maar uit praktische overwegingen is normaliter 5% de ondergrens.

Als katalysator gebruikt men een gewone kobalt- of rutheniumhydrogeneerkatalysator. De katalysator kan zijn
aangebracht op een drager als aluminiumoxyde, siliciumdioxide,
20 kiezelgoer, siliciumdioxide-aluminiumoxyde, enz. Bijvoorkeur is de katalysator op de drager met waterstof voorgereduceerd en bevat hij 75-95% metaal. De gebruikte hoeveelheid katalysator is niet kritisch, maar bedraagt bij een ladingsgewijs werkend systeem gewoonlijk 1-20
gew.% van het nitril.

25 De hoeveelheid ammoniak in de reactiemassa bedraagt tenminste 2 molen ammoniak per cyaangroep en vormt gewoonlijk 10-30 vol.% van het oplosmiddel. Men neemt aan dat de ammoniak bijdraagt tot het onderdrukken van de vorming van ongewenste secundaire en tertiaire aminen.

30 De aanwezigheid van een specifieke hoeveelheid water in de reactiemassa is voor het uitvoeren van de onderhavige werkwijze kritisch. In het algemeen verkrijgt men polymere produkten als men nitril-hydrogenering uitvoert in een ammoniak bevattend waterig systeem. Door echter de hoeveelheid water op 5-15 vol.% van het gebruik-
35 te oplosmiddel in te stellen, verkrijgt men als produkt het gewenste

primaire amine met hoge opbrengst en bereikt men een behoorlijk lange katalysatorlevensduur.

De volgende voorbeelden lichten de uitvinding toe.

5 Voorbeeld I

Men voert een continue hydrogenering van 3,3'-(ethyleendioxy)dipropionzuurnitril ($\text{NC}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CN}$) uit door 142,8 gew.% van het nitril, 567,8 delen tetrahydrofuran, 59,5 delen ammoniak en 64 delen water in een voorraadtank te brengen, die met stikstof onder een druk van 1400 kpa overdruk is gebracht. Men pompt dit opgeloste mengsel met 103 ml per uur naar een voorverhitter samen met 1,4 l/min waterstof tot een druk van 10.500 kpa overdruk (ruimtelijke doorstroomhoeveelheid per uur = 0,2 deler dinitril per deel katalysator per uur). De effluent van de voorverhitter heeft een temperatuur van 120 °C en wordt bij 80 °C toegevoegd aan een druppelreactor met katalysatorbed, vervaardigd uit roestvrijstaal en gevuld met 80 delen 5% ruthenium op aluminiumkatalysator (per stukjes van 3,2 mm). De maximum reactietemperatuur bedraagt 160 °C en de effluent uit de reactor wordt ter verwijdering van gasvormige ammoniak en waterstof aan de atmosfeer geventileerd. De overblijvende vloeistof wordt gedestilleerd tot het diamineprodukt ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2$).

Als blijkt uit fig. 1, waarin een soortgelijke gang zonder water wordt getoond, nam de produktopbrengst snel af en ontstonden er na 20 uur bedrijf ook bedrijfsproblemen als er in het systeem geen water aanwezig was. Als er anderzijds 10 vol.% water, berekend op het oplosmiddel aanwezig was, daalde de opbrengst veel trager en was het proces na 35 uur nog altijd bedrijfsvaardig.

Voorbeeld II

Onder toepassing van de algemene werkwijze van voorbeeld I, maar onder gebruik making van een kobaltkatalysator, hydrogeneert men hexamethyleen-1,6-dinitril zonder bedrijfsproblemen met goede opbrengst tot octamethyleendiamine.

Voorbeeld III

Een ladingsgewijs uitgevoerde reactie met 3,3'-

8000622

(ethyleendioxypropionzuurnitril) bij 135 °C, 10.500 kpa en een katalysatorlading van $9,89 \times 10^{-4}$ g. Ru/cm³ en een roersnelheid van 800 omw./min. geeft de in fig. 2 weergegeven resultaten.

Naar blijkt is de reactiesnelheid aanzienlijk groter bij een waterconcentratie van 5% en meer, hoewel de opbrengst afneemt bij toeneming van de hoeveelheid water in de reactiemassa, zodat een compromis nodig is voor het verkrijgen van een geschikte opbrengst bij grotere snelheden en als uit de figuur blijkt is zelfs in het bovengebied van de waterconcentratie een opbrengst van 92% bereikbaar.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het hydrogeneren van alifatische nitrillen, alkyleenoxynitrillen en alkyleenaminonitrillen tot primaire aminen, waarbij men het nitril hydrogeneert in een oplosmiddelsysteem, waaraan ammoniak is toegevoegd, onder gebruik-
making van een kobalt- of rutheniumkatalysator, met het kenmerk, dat men een ether als oplosmiddel gebruikt en de hydrogenering uitvoert in aanwezigheid van een hoeveelheid water van 5-15 vol.% van de als oplosmiddel gebruikte ether.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de nitrillen alifatische nitrillen zijn met de formule $R_1\{CN\}_n$ waarin R_1 een koolwaterstofgroep met 1-18 koolstofatomen voorstelt en n 1 of 2 is.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de nitrillen alkyleenoxynitrillen zijn met de formule $A-(R_2-O-R_2)_m$ CN, waarin A waterstof of nitril voorstelt, R_2 een alifatische koolwaterstofgroep met 1-18 koolstofatomen voorstelt en m 1, 2 of 3 is.
4. Werkwijze voor het hydrogeneren van alifatische nitrillen, met de formule $R_1\{CN\}_2$, $A\{R_2-O-R_2\}_m$ CN, of $A\{R_2-NR_3-R_2\}_m$ CN, waarin R_1 en R_2 koolwaterstofgroepen voorstellen met 1-18 koolstofatomen, R_3 waterstof of lagere alkyl voorstelt, A waterstof of nitril voorstelt, n 1 of 2 is en m 1, 2 of 3 is, met het kenmerk, dat men het nitril bij 50-200 °C laat reageren met waterstof onder een waterstofdruk van 3500 tot 21.000 kpa overdruk in een cyclische ether als oplosmiddel, dat a. 5-25 gew.% nitril, berekend op het oplosmiddel, b. 10-30 vol.% ammoniak, berekend op het oplosmiddel en c. 5-15 gew.% water, berekend op het oplosmiddel bevat.
5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het nitril een alifatisch dinitril is.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het oplosmiddel tetrahydrofuran is.
7. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het nitril een alkyleenoxydinitril is.

8000622

8. Werkwijze volgens conclusie 7,
met het kenmerk, dat het dinitril 3,3'-(ethyleendioxy)di-propionzuur-
nitril is.

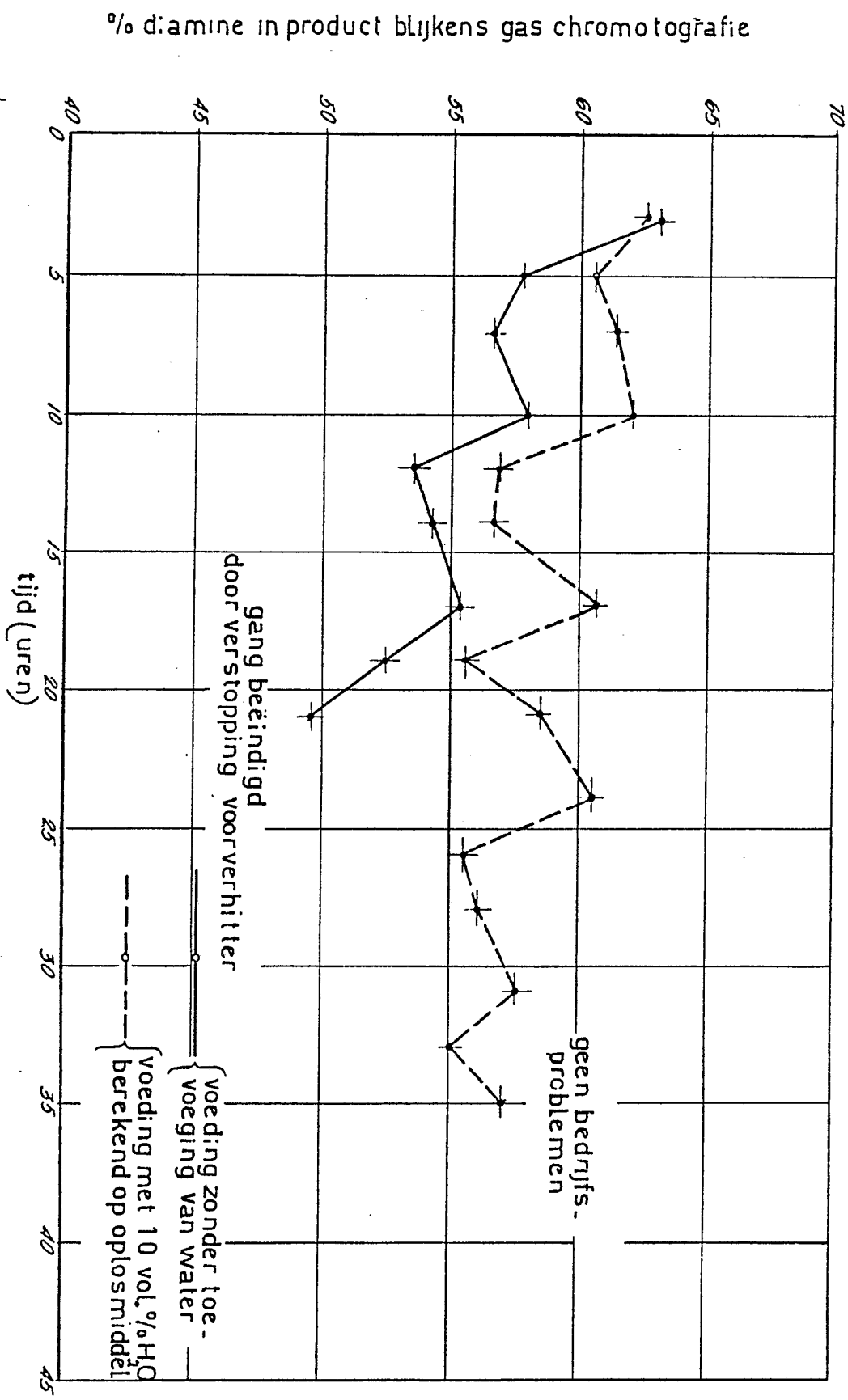
5 9. Werkwijze volgens conclusie 8,
met het kenmerk, dat het oplosmiddel tetrahydrofuran is.

10. Werkwijze volgens conclusie 4,
met het kenmerk, dat de nitrillen alkyleenaminonitrillen zijn.

f
bx

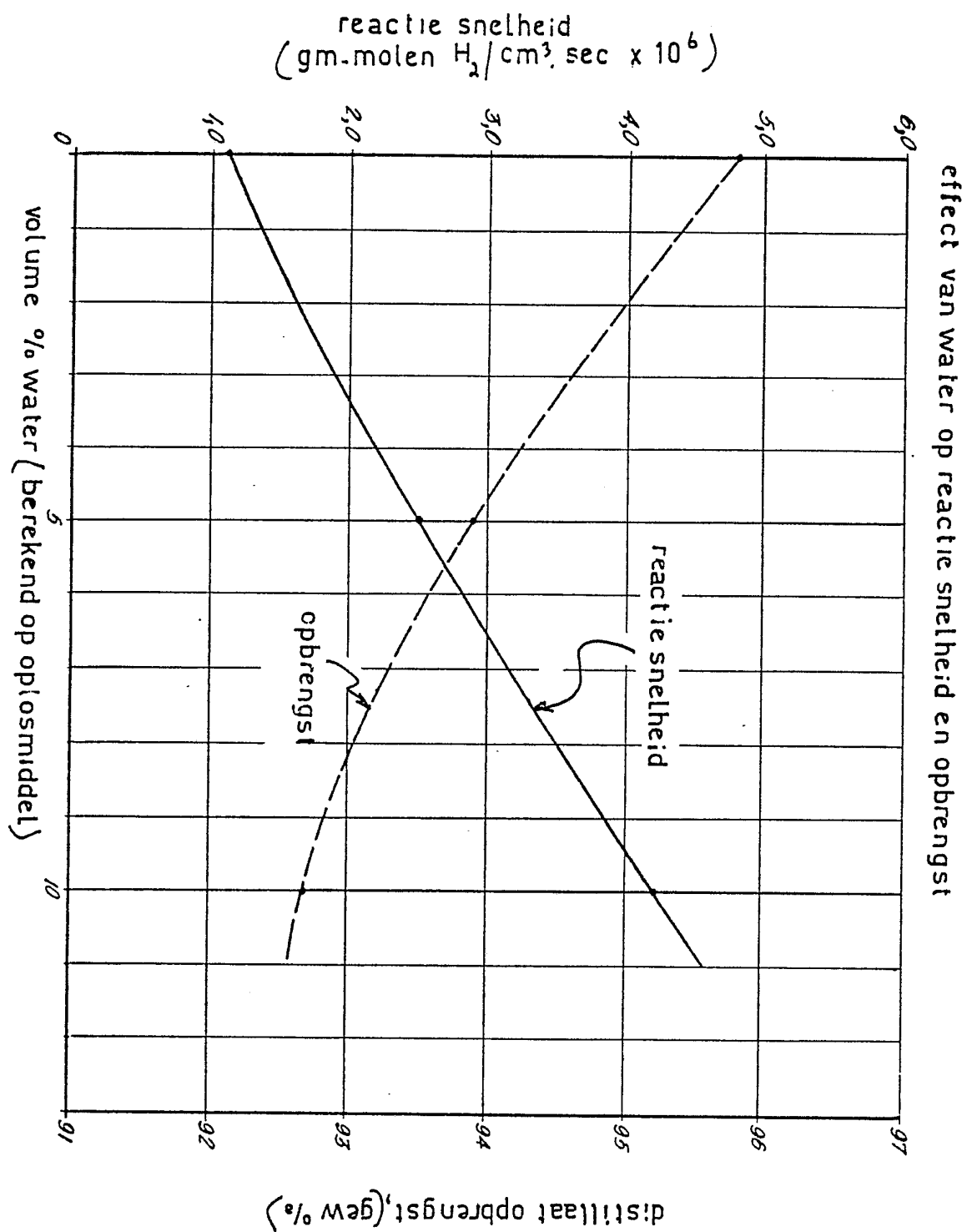
Fig. 1.

continue hydrogenering van
3,3'-(ethyleendioxy)di:propion zuurnitriël



8000622

Fig. 2.



8000622

Suntech, Inc., te Philadelphia, Pennsylvanië, Ver.St.v.Amerika