REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

CARTA PATENTE N.º PI 0415819-9

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0415819-9

(22) Data do Depósito : 07/12/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 15/06/2006

(51) Classificação Internacional : C07C 253/30; C07C 209/48

(30) Prioridade Unionista : 12/11/2003 US 10/713,535

(54) Título : PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DE UMA DINITRILA

(73) Titular : Invista Technologies S.à.r.l.. Endereço: Talstrasse 80 - 8001 Zürich, Suiça (CH).

(72) Inventor : Alan M. Allgeier, Pesquisador(a). Endereço: 4781 Taranto Way, Oak Park, California 91377, Estados Unidos.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 07/12/2004, observadas as condições legais.

Expedida em : 15 de Julho de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

"PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO DE UMA DINITRILA"

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere à hidrogenação de nitrilas alifáticas para produzir diaminas e/ou aminonitrilas, isto é, adiponitrila para produzir hexametilenodiamina e/ou 6-aminocapronitrila.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

As dinitrilas constituem uma matéria prima comum para as indústrias químicas, farmacêuticas e agroquímicas. Através da hidrogenação, elas podem ser convertidas em diaminas e/ou aminonitrilas, que são usadas em ou como intermediários poliméricos, tensoativos, agentes quelantes, e intermediários de sínteses químicas. Como um exemplo particular, a adiponitrila pode ser convertida em 6-aminocapronitrila e/ou hexametilenodiamina por hidrogenação. A hexametilenodiamina é um intermediário na produção de Nylon 6,6, 6-aminocapronitrila que pode ser utilizada como intermediário na produção de Nylon 6.

Os métodos tradicionais de produção de hexametilenodiamina incluem a hidrogenação da adiponitrila sobre um catalisador de óxido de cobalto ou de óxido de ferro reduzido sob pressões e temperaturas elevadas. O documento US 6.110.856 descreve o uso dos catalisadores à base de ferro e de cobalto em um processo para a hidrogenação da adiponitrila em uma mistura de aminocapronitrila e hexametilenodiamina. O processo não produz aminocapronitrila com seletividade elevada, rendendo 37% de aminocapronitrila à conversão de adiponitrila 75%. O documento US 5.151.543 descreve a hidrogenação de dinitrilas, inclusive da adiponitrila na presença de um solvente. Os documentos US 6.258.745, US 6.566.297, US 6.376.714, WO 99/47492 e WO 03/0006512 A descrevem todos a hidrogenação das dinitrilas em aminonitrilas na presença de agente de seleção para reações sob baixa pressão, ou seja, inferior a aproximadamente 13,89 MPa (2000 psig).

Para a produção simultânea de aminonitrila e diaminas, é vantajoso utilizar um equipamento comercial que é atualmente utilizado para a produção de hexametilenodiamina e que opera sob pressões elevadas, isto é, superiores a 13,89 MPa (2000 psig). Além disso, é vantajoso operar esses processos com uma seletividade aumentada para a aminocapronitrila do que é possível quando se opera nas condições ensinadas no estado da técnica.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere, portanto, a um processo de hidrogenação de uma dinitrila para a preparação simultânea de aminocapronitrila e hexametilenodiamina, processo esse que compreende:

tratar a dinitrila com hidrogênio na presença de um catalisador e de um modificador a uma pressão de pelo menos aproximadamente 15,27 MPa (2200 psig), em que o referido catalisador compreende um elemento selecionado a partir do grupo que consiste em Fe, Ru, Co e Ni e o referido modificador é pelo menos um membro escolhido a partir do grupo constituído de hidróxidos de amônio quaternário, cianetos de amônio quaternário, fluoretos de amônio quaternário, tiocianetos de amônio quaternário, hidróxidos de fosfônio quaternário, monóxido de carbono e cianeto hidrogenado.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Na presente invenção, uma dinitrila alicíclica ou alifática pode ser hidrogenada em uma diamina ou uma mistura de diamina e uma aminonitrila pelo uso de um catalisador a pressões superiores a 15,27 MPa (2200 psig). Por exemplo, a adiponitrila pode ser hidrogenada em hexametilenodiamina ou uma mistura de hexametilenodiamina e 6-aminocapronitrila. O processo utiliza um ou mais modificadores para manter ou melhorar a seletividade do processo para a produção de aminonitrila. Esses modificadores podem reagir com a superfície do catalisador ou podem modificar a reatividade da dinitrila e/ou aminonitrila. Os modificadores podem compreender sais de hidróxido de

amônio quaternário, de cianeto, de fluoreto ou de tiocianeto, ou sais de hidróxido de fosfônio quaternários ou monóxido de carbono ou cianeto de hidrogênio. Em particular, não se espera que os modificadores da presente invenção se desenvolvam nos tijolos refratários do incinerador, nem exijam um meio de descarte por meio de poços profundos, quando eles ou seus produtos de decomposição são removidos do produto bruto obtido a partir da hidrogenação da dinitrila.

As dinitrilas alicíclicas ou alifáticas apropriadas para uso na presente invenção possuem a fórmula geral $R(CN)_2$, onde R é um grupo hidrocarbileno saturado. Um grupo hidrocarbileno saturado contém átomos de hidrogênio e de carbono em cadeias ou anéis retos ou ramificados e não contém uma ligação dupla ou tripla entre qualquer par de átomos de carbono. Os grupos hidrocarbileno preferidos contêm de 2 a 25, mais preferencialmente 2 a 15, e mais preferencialmente ainda 2 a 10 átomos de carbono por grupo. Em outras palavras, as dinitrilas preferidas contêm de 4 a 27, mais preferencialmente 4 a aproximadamente 17, e mais preferencialmente 4 a 12 átomos de carbono por molécula de dinitrila. O tipo preferido de grupo hidrocarbileno é um grupo alquileno linear.

Pode-se citar a título de exemplos não limitativos de dinitrilas apropriadas: metilglutaronitrila; sucinonitrila; glutaronitrila, alfa, omega-heptadinitrila; alfa, omega-octadinitrila, alfa, omega-decadinitrila, alfa, omega-dodecadinitrila; e combinações de duas ou mais dentre elas. A adiponitrila (ADN) é particularmente preferida.

O catalisador no processo é um catalisador de hidrogenação apropriado para a hidrogenação de uma dinitrila em uma diamina ou uma mistura de diamina e aminonitrila. Os catalisadores preferidos são à base dos elementos ferro, cobalto, níquel ou rutênio e suas combinações nas quais os referido elementos podem existir como metais ou seus compostos. Um

catalisador que contenha ferro é mais particularmente preferido. O elemento catalisador pode compreender aproximadamente 1 a 99 % do peso do catalisador total, de preferência aproximadamente 50 a 85 % em peso. O catalisador pode compreender ainda um ou mais promotores escolhidos no grupo composto por alumínio, silício, titânio, vanádio, magnésio, cromo, sódio, potássio e manganês. Os promotores podem estar presentes em concentrações de até aproximadamente 15 % em relação ao peso total do catalisador, de preferência de aproximadamente 0,05 a 2 % em peso.

Embora o grau de efeitos benéficos da presente invenção possa variar com a estrutura da dinitrila, a identidade do elemento catalítico, e a identidade do modificador, é importante constatar que até melhoras pequenas na seletividade podem ter um impacto econômico significativo para processos industriais em grande escala.

O elemento catalítico pode também ser suportado por um suporte inorgânico como a alumina, o óxido de magnésio e suas combinações. O elemento pode ser suportado por um suporte inorgânico por qualquer meio conhecido do técnico no assunto tal como, por exemplo, impregnação, co-precipitação, troca de íons, e combinações de um ou mais desses meios. Se o elemento catalítico for suportado por um suporte inorgânico ou for um componente de uma solução sólida ou de uma liga, o elemento catalítico está geralmente presente em uma faixa de aproximadamente 0,1 a 60 % em peso e de preferência de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % em peso, em relação ao peso do catalisador total.

O catalisador pode estar presente em qualquer formato ou forma física apropriado. Ele pode estar em forma fluidizada, de extrudados, de pastilhas, de esferas ou combinações de uma ou mais dessas formas. Quando é empregado o processo que utiliza um catalisador de leite fixo, o catalisador se apresenta em forma de grânulos que possuem um tamanho de partícula

situado na faixa de aproximadamente 0,76 a 10,2 mm (0,03 a 0,40 polegada). Quando é empregado um processo que utiliza um catalisador de fase lama, o catalisador está em uma forma finamente dividida, de preferência inferior a aproximadamente 100 μm de tamanho, e a faixa mais particularmente preferida varia de aproximadamente 20 a 75 μm.

A razão molar do catalisador para a dinitrila pode ser qualquer razão desde que a razão possa catalisar a hidrogenação seletiva de uma dinitrila. A razão de peso do catalisador para a dinitrila situa-se geralmente na faixa de aproximadamente 0,0001:1 a aproximadamente 1:1, de preferência de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 0,5:1.

Os modificadores da presente invenção podem ser escolhidos no grupo composto de: hidróxido de amônio quaternário, cianeto de amônio quaternário, fluoreto de amônio quaternário, tiocianetos de amônio quaternário, hidróxido de fosfônio quaternário, monóxido de carbono e cianeto de hidrogênio. O termo quaternário descreve um átomo de nitrogênio ou fosforoso com quatro ligações e que comporta uma carga formal +1. O ion amônio (NH_4^+) e os íons tetraalquilamônio estão compreendidos na definição de amônio quaternário. Pode-se usar mais de um modificador na reação. Pode-se citar como exemplos de modificadores apropriados o hidróxido de tetrametilamônio, o cinaneto de tetrabutilamônio, o fluoreto de tetraetilamônio, o tiocianeto de tetrabutilamônio e o hidróxido de tetrabutilfosfônio. Os modificadores preferidos são o hidróxido de amônio quaternário e o cianeto de amônio quaternário. Pode-se citar como exemplos de compostos de hidróxido tetraalquilamônio apropriados: hidróxido de tetrametilamônio, hidróxido de tetraetilamônio, hidróxido de tetrapropilamônio e hidróxido de tetrabutilamônio. Pode-se citar como exemplos apropriados de compostos de cianeto tetraalquilamônio

apropriados o cianeto de tetrametilamônio, o cianeto de tetraetilamônio e o cianeto de tetrabutilamônio. Deve-se notar que várias formas hidratadas como, por exemplo, pentaidrato de hidróxido de tetrametilamônio, estão compreendidos no significado de hidróxido de tetraalquilamônio e hidróxido de tetraalquilfosfônio.

A reação de hidrogênio pode ser realizada a uma temperatura de aproximadamente 50 a 250°C e de preferência de aproximadamente 90 a 180°C e a uma pressão de aproximadamente 15,27 a 55,26 MPa (2200 a 8000 psig) de pressão total com hidrogênio e de preferência a aproximadamente 20,78 a 34,58 MPa (3000 a 5000 psig). Em um modo preferido de operação, o processo é realizado continuamente em um reator contínuo de tanque agitado (CSTR), um reator tubular de fluxo pistonado (PFR), um reator coluna de lama borbulhante (SBCR), ou um reator de leito gotejante. Um reator contínuo de tanque agitado, também conhecido como *"back-mixed reactor"*, é um recipiente no qual os reagentes são adicionados de modo contínuo e um fluxo de corrente de produto é retirado dele continuamente. Há uma mistura adequada no recipiente devido a um dispositivo de mistura, isto é, um agitador mecânico, de modo que a composição no interior do misturador seja uniforme e seja a mesma que a corrente de produto retirada. Um reator tubular de fluxo pistonado é um reator tubular no qual os reagentes são adicionados de modo contínuo em uma extremidade do reator tubular e o produto é retirado de modo contínuo na outra extremidade do tubo. Não há mistura longitudinal (mistura por refluxo), ou seja, a composição no interior do tubo do reator não é uniforme. É possível incorporar a mistura longitudinal em PFRs reciclando uma parte do produto do fluxo posterior para a entrada do reator. É também possível atingir um comportamento de reator tubular de fluxo pistonado utilizando CSTRs múltiplos em série. Um reator coluna de lama gotejante é um recipiente, no qual os reagentes líquidos e o gás são introduzidos continuamente na parte

inferior do reator, ao passo que o produto é retirado continuamente da parte superior do reator. O gás está presente no reator como bolhas, que dá origem e simultaneamente fornece a mistura para um catalisador em pó sólido (tamanho médio de partículas de 20 a 200 μm). O catalisador pode ser removido continuamente com o produto e adicionado continuamente por adição de um líquido. Um reator de líquido gotejante é um reator tubular no qual o catalisador é fixado enquanto os reagentes são adicionados na parte superior do reator e fluem para a parte inferior de onde o produto é continuamente retirado. Os reagentes gasosos podem fluir no mesmo sentido que o líquido ou podem fluir contra a corrente da parte inferior para a parte superior do reator.

A preferência pelo reator não limita a presente invenção, que pode também ser realizada em modo "batch".

O processo pode ser operado na ausência ou na presença de um solvente. Na presente invenção, um solvente é definido como uma substância que é adicionada à mistura reacional e que serve para dissolver um ou mais componentes reacionais, aumentar o volume da mistura reacional, fornecer um meio para transferir (ou remover) o calor da reação, e não é incorporado ao produto final ou não altera as propriedades do produto final. Embora não compreensiva, a lista de solventes inclui a amônia; as aminas tais como a trietilamina; os álcoois como metanol, etanol, propanol e butanol; éteres como o tetraidrofurano e o dioxano; amidas como a dietilacetamida e a N-metilpirrolidona; e ésteres como um acetato de etila e o dimetiladipado. O solvente preferido é a amônia. O solvente pode estar presente na mistura reacional em aproximadamente 20 % a 90 % em peso, preferencialmente de aproximadamente 30 a 50 % em peso.

O modificador e a dinitrila podem ser introduzidos em um reator que contém o catalisador, separadamente ou como uma solução pré-misturada com uma diamina, e aminonitrila, água, um solvente ou qualquer combinação

deles. O modificador pode ser adicionado a uma razão em peso à dinitrila de aproximadamente 1:5000 a 1:30, preferencialmente de aproximadamente 1:2000 a 1:500.

Os rendimentos da diamina e/ou aminonitrila, ou seja, hexametilenodiamina e/ou 6-aminocapronitrila, dependem das condições operacionais que incluem temperatura, pressão, velocidade de fluxo de hidrogênio, quantidade e tipo de catalisador, quantidade do modificador e velocidade espacial e similares. Para fins da presente invenção, o termo "velocidade espacial" é definido como o peso da unidade de dinitrila introduzida no reator por hora, por peso da unidade de catalisador. Tipicamente, a dinitrila deve ser adicionada ao reator de modo que a velocidade espacial da dinitrila fique situada na faixa de aproximadamente 0,5 a 20 h^{-1}. As velocidades espaciais mais particularmente preferidas podem ser prontamente determinadas pelo técnico no assunto através de técnicas convencionais.

Sem limitar a presente invenção a qualquer teoria, é possível que o modificador reaja com o(s) elemento(s) do catalisador formando um complexo de elementos catalíticos/modificadores. O complexo resultante pode conter o elemento do Grupo VIII em seu estado metálico ou talvez em um estado oxidado. A reação do modificador com o elemento catalisador pode ser irreversível mas é mais provavelmente uma reação de equilíbrio reversível. A interação do modificador com o catalisador pode também alterar a reatividade do catalisador, melhorar a seletividade da produção de aminonitrila, eliminar a formação de oligômeros de amina secundária e talvez, aumentar o tempo de vida do catalisador.

O catalisador e o modificador podem ser introduzidos separadamente em um reator para entrar em contato com a dinitrila; entretanto, o catalisador pode ser posto em contato prévio com o modificador. Isso pode ser realizado em água e/ou em um solvente, tal como, por exemplo, um álcool,

éter, éster, amônia, ou combinação de dois ou mais dentre eles.

A razão molar de hidrogênio para a dinitrila não é crítica desde que hidrogênio suficiente esteja presente para produzir uma aminonitrila e/ou diamina, por exemplo, aminocapronitrila e/ou hexametilenodiamina. O hidrogênio é geralmente usado em excesso.

A diamina e/ou a aminonitrila, por exemplo, hexametilenodiamina e/ou 6-aminocapronitrila, pode ser recuperada dos produtos de reação por procedimentos de purificação típicos tais como recristalização ou de preferência, destilação. A dinitrila não reagente pode ser reciclada novamente no reator de hidrogenação para obter diamina e/ou aminonitrila adicionais.

EXEMPLOS

A hidrogenação da adiponitrila (ADN) pode ser descrita por meio de um modelo cinético no qual a ADN é primeiramente convertida em aminocapronitrila (ACN) e a ACN é então convertida em hexametilenodiamina (HMD), por exemplo,

ADN → ACN → HMD

onde cada etapa de reação é uma reação de primeira ordem, e a primeira etapa possui uma velocidade constante $2k_1$, e a segunda etapa possui uma velocidade constante k_2. Nesse modelo um valor $k_1/k_2 = 1$ descreve um catalisador não seletivo e o rendimento máximo de ACN será de 50 % em uma reação em batelada bem misturada. É desejável maximizar o valor de modelo k_1/k_2.

EXEMPLO COMPARATIVO 1

Um recipiente pressurizado de aço inoxidável 1-L foi carregado com 216 g de adiponitrila e 20 g de um catalisador de ferro reduzido em pó. O recipiente foi selado, purgado com hidrogênio e carregado com 225 g de amônia. Ele foi aquecido a 150°C e pressurizado a 4500 psig (31 MPa). À medida que o hidrogênio era consumido, ele foi constantemente recarregado a partir de um cilindro pressurizado para manter uma pressão operacional de 4500 psig (31

MPa). Após 70 minutos a reação foi interrompida, e uma amostra foi analisada por cromatografia gasosa. A análise mostrou que o produto reacional compreendia 12 % em peso de adiponitrila (ADN), 45 % em peso de 6-aminonitrila (ACN) e 36 % em peso de hexametilenodiamina. O valor de k_1/k_2 foi 1:1.

EXEMPLOS 2 A 4

O experimento do Exemplo 1 foi repetido, com a diferença que 0,2 g de um modificador químico foi adicionado à mistura reacional com a ADN. Os resultados estão indicados na Tabela 1. TBACN = cianeto de tetrabutilamônio, TEAF = cianeto de tetraetilamônio, TMAHP = pentaidrato de hidróxido de tetrametilamônio.

Exemplo	Modificador	Tempo de reação (min)	% em peso de ADN no produto reacional	% em peso de ACN no produto reacional	% em peso de HMD no produto reacional	k_1/k_2
1	Nenhum	70	12	45	36	1,1
2	TBACN	315	21	57	17	1,8
3	TEAF	180	21	54	21	1,4
4	TMAHP	120	11	51	28	1,6

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de hidrogenação de uma dinitrila para a preparação simultânea de uma aminonitrila e uma diamina, o dito processo sendo caracterizado pelo fato de que compreende: colocar a dinitrila em contato com hidrogênio na presença de um catalisador e de um modificador a uma pressão de pelo menos 15,27 MPa (2.200 psig), em que o referido catalisador compreende um elemento selecionado a partir do grupo que consiste em Fe, Ru, Co e Ni e o referido modificador é pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em hidróxidos de amônio quaternário, cianetos de amônio quaternário, fluoretos de amônio quaternário, tiocianetos de amônio quaternário, hidróxidos de fosfônio quaternário e cianeto hidrogenado.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a temperatura está na faixa de 50 °C a 250 °C.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pressão está na faixa de 20,7 a 34,5 MPa (3.000 a 5.000 psig).

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende ferro.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o modificador compreende um sal de cianeto de amônio quaternário ou de hidróxido de amônio quaternário.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dinitrila é adiponitrila.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato que a seletividade para a preparação de aminonitrila é aprimorada.

RESUMO

"PROCESSOS DE HIDROGENAÇÃO DE UMA DINITRILA"

A presente invenção se refere a um processo catalítico para a hidrogenação de uma dinitrila para produzir aminocapronitrila e hexametilenodiamina no qual a dinitrila é posta em contato com hidrogênio na presença de um catalisador e de um modificador escolhido no grupo constituído de hidróxidos de amônio quaternário, cianetos, fluoretos e tiocianetos, hidróxido de fosfônio quaternário, monóxido de carbono; e cianeto hidrogenado.