



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 220 132** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 C 253/30, 255/24**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2000126501/04, 19.03.1999
(24) Дата начала действия патента: 19.03.1999
(30) Приоритет: 20.03.1998 US 60/078,838
20.03.1998 US 60/078,715
15.03.1999 US 09/268,147
15.03.1999 US 09/268,148
(43) Дата публикации заявки: 10.08.2002
(46) Дата публикации: 27.12.2003
(56) Ссылки: WO 96/20166 A1, 04.07.1996. DE 19636768 A1, 12.03.1998. DE 1543794 A, 02.01.1970. EP 0161419 A1, 21.11.1985. EP 0077911 A1, 04.05.1983. SU 173220 A, 28.08.1965.
(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: 20.10.2000
(86) Заявка PCT: US 99/06044 (19.03.1999)
(87) Публикация PCT: WO 99/47492 (23.09.1999)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Н.Г.Лебедевой

(72) Изобретатель: ИОНКИН Алекс Серджи (US), ЗИМЕЦКИЙ Станислав Богдан (US), ХАРПЕР Марк Джей (US), КОЧ Теодор Огур (US)
(73) Патентообладатель: Е.И.ДЮПОН ДЕ НЕМУР ЭНД КОМПАНИ (US)
(74) Патентный поверенный: Лебедева Наталья Георгиевна

(54) **ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОНИТРИЛОВ (ВАРИАНТЫ)**

(57) Изобретение относится к вариантам способа селективного гидрирования алифатических динитрилов формулы NCRCN, где R представляет собой алкиленовую группу, имеющую от 2 до 25 атомов углерода, до аминонитрила путем контактирования динитрила с водородсодержащей текучей средой в жидкой фазе в присутствии катализатора гидрирования на носителе и растворителя, содержащего жидкий аммиак, спирт или оба эти вещества, при этом используют катализатор, выбранный из группы, содержащей никель, кобальт, железо или комбинацию двух или более из них,

нанесенные на оксид магния, или в присутствии органической добавки, содержащей карбонильную группу, выбранную из группы, состоящей из органических амидов, таких как формамид, N-метилформамид, N,N-диметилформамид, N-метилацетамид, N-метилдодеканамид, ацетамид, органических сложных эфиров карбоновых кислот, таких как метилформиат, этилформиат, солей карбоновых кислот, таких как формиат натрия, формиат аммония, а также мочевины. Способ позволяет увеличить селективность по аминонитрилу, в частности аминакапронитрилу. 2 с. и 11 з.п. ф-лы, 2 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 220 132** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 C 253/30, 255/24**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000126501/04, 19.03.1999

(24) Effective date for property rights: 19.03.1999

(30) Priority: 20.03.1998 US 60/078,838
20.03.1998 US 60/078,715
15.03.1999 US 09/268,147
15.03.1999 US 09/268,148

(43) Application published: 10.08.2002

(46) Date of publication: 27.12.2003

(85) Commencement of national phase: 20.10.2000

(86) PCT application:
US 99/06044 (19.03.1999)

(87) PCT publication:
WO 99/47492 (23.09.1999)

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. N.G.Lebedevoj

(72) Inventor: IONKIN Aleks Serdzhii (US),
ZIMETSIIJ Stanislav Bogdan (US), KhARPER
Mark Dzhej (US), KOCh Teodor Ogur (US)

(73) Proprietor:
E.I.DJuPON DE NEMUR EhND KOMPANI (US)

(74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) **SYNTHESIS FOR AMINONITRILES (VARIANTS)**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology. SUBSTANCE: invention relates to variants of method for selective hydrogenation of aliphatic dinitriles of the formula: NCRCN wherein R represents alkylene group consisting of from 2 to 25 carbon atoms to aminonitrile by contacting dinitrile with hydrogen-containing flowing medium in liquid phase in the presence of hydrogenation catalyst on a carrier and solvent containing liquid ammonia, alcohol or both these substances. Catalyst taken among the group including nickel, cobalt, iron or combination of two or more of them

is used that are applied on magnesium oxide or in the presence of carbonyl group-containing organic addition taken among the group including organic amides, such as formamide, N- methylformamide, N, N-dimethylformamide, N-methylacetamide, N-methyldodecaneamide, acetamide, organic carboxylic acid esters, such as methylformate, ethylformate, carboxylic acid salts, such as sodium formate, ammonium formate and urea also. Invention provides the enhancement of selectivity by aminonitrile, in particularly, by aminocapronitrile. EFFECT: improved preparing method. 12 cl, 2 tbl

ОБЛАСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Данное изобретение относится к способу селективного гидрирования для получения аминонитрилов.

ПРЕДПОСЫЛКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Аминонитрилы являются классом важных химических соединений, находящихся разнообразное применение в промышленности. Например, аминонитрилы могут использоваться в качестве мономеров в производстве полиамидов с высокой молекулярной массой. В частности, 6-аминокапронитрил можно использовать для получения нейлона 6.

Аминонитрилы могут быть получены каталитическим гидрированием динитрилов. Однако выход и селективность по целевому аминонитрилу при использовании способов, известных из уровня техники, обычно не настолько высоки, насколько это требуется специалистам в данной области. Кроме того, количество продукта полного гидрирования, диамина, обычно выше, чем это требуется специалистам в данной области.

Подходящий способ, дающий высокий выход аминонитрилов при низком содержании исходного материала динитрила, полностью гидрированных продуктов (диаминов) и побочных продуктов, мог бы быть очень полезным для промышленного получения аминонитрилов.

Поэтому существует нарастающая потребность в разработке способа селективного гидрирования динитрила до аминонитрила.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Объектом данного изобретения является способ получения аминонитрилов из динитрилов. Преимуществом данного изобретения является то, что аминонитрил может быть получен с высоким выходом и высокой селективностью по аминонитрилу. Другие объекты и преимущества станут более очевидными по мере дальнейшего раскрытия изобретения, приводимого ниже.

Данное изобретение, в целом, обеспечивает способ селективного или частичного гидрирования динитрила до аминонитрила. Способ включает контактирование динитрила с водородсодержащей текучей средой в присутствии (а) растворителя, содержащего жидкий аммиак, спирт или оба эти вещества; (b) катализатора гидрирования и необязательно (c) добавки, содержащей органическое соединение, содержащее карбонильную группу.

В одном конкретном воплощении способ включает стадию контактирования динитрила с водородсодержащей текучей средой в присутствии катализатора и растворителя, где указанный катализатор содержит металл, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, железа или комбинации двух или более из них; указанный катализатор нанесен на неорганический носитель, выбранный из группы, состоящей из оксида алюминия, оксида магния и их комбинаций, и указанный растворитель содержит жидкий аммиак, спирт или оба эти вещества.

В другом конкретном воплощении способ включает стадию контактирования динитрила с водородсодержащей текучей средой в присутствии катализатора гидрирования и растворителя, содержащего спирт или оба эти

вещества, где указанный катализатор содержит добавку, включающую органическое соединение, содержащее карбонильную группу.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Согласно данному изобретению динитрил формулы NCRCN контактирует с водородсодержащей текучей средой в присутствии растворителя, катализатора гидрирования и необязательно добавки, содержащей органическое соединение, содержащее карбонильную группу, выбранное из группы, состоящей из органических амидов, органических сложных эфиров, солей карбоновых кислот и комбинаций двух или более из них, где R представляет собой гидрокарбиленовую группу, выбранную из группы, состоящей из алкиленовой группы, ариленовой группы, алкениленовой группы, алкариленовой группы, аралкиленовой группы и комбинаций двух или более из них. Предпочтительным R в данном случае является алкиленовая группа. Каждая гидрокарбиленовая группа может содержать от примерно 2 до примерно 25, предпочтительно от примерно 2 до примерно 15 и наиболее предпочтительно от примерно 2 до примерно 10 атомов углерода в группе. Иными словами, подходящий динитрил может содержать от примерно 4 до примерно 27, предпочтительно от примерно 4 до примерно 17 и наиболее предпочтительно от примерно 4 до примерно 12 атомов углерода на молекулу динитрила.

Примеры подходящих динитрилов включают, но не ограничиваются ими, адипонитрил, метилглутаронитрил, альфа, омега-пропандинитрил, альфа, омега-бутандинитрил, альфа, омега-пентандинитрил, альфа, омега-гептандинитрил, альфа, омега-нонандинитрил, альфа, омега-додекандинитрил, альфа, омега-пентадекандинитрил, альфа, омега-икозандинитрил, альфа, омега-тетракозандинитрил, 3-метилгександинитрил, 2-метил-4-метиленоктандинитрил и комбинации двух или более из них. Предпочтительным динитрилом в данном случае является адипонитрил, поскольку продукт его селективного гидрирования, 6-аминокапронитрил, является хорошо известным мономером, используемым для полимеризации.

В данном изобретении может использоваться любая водородсодержащая текучая среда, пока в текучей среде есть достаточно водорода для селективного гидрирования динитрила до аминонитрила. Термин "текучая среда" относится к жидкости, газу или им обоим. Содержание водорода в текучей среде может изменяться от 1 до 100%, предпочтительно от примерно 50 до примерно 100% и наиболее предпочтительно от 90 до 100% по объему. В данном случае, предпочтительной водородсодержащей текучей средой является чистый газообразный водород.

Мольное соотношение водорода в водородсодержащей текучей среде и динитрила не является решающим, пока присутствует достаточное количество водорода для получения требуемого аминонитрила. Водород обычно используют в

избытке. Давление водорода обычно находится в пределах от примерно 50 до примерно 2000 psi (0,345 - 13,79 МПа), предпочтительно от примерно 200 до примерно 1000 psi (1,42 - 6,89 МПа).

Любой растворитель, который содержит либо жидкий аммиак, либо спирт, может использоваться в данном изобретении. Концентрация жидкого аммиака в растворителе может изменяться от примерно 20 до примерно 100%, предпочтительно от примерно 50 до примерно 100% и наиболее предпочтительно от примерно 80 до примерно 100 мас.%, от общей массы растворителя. В данном случае предпочтительным является чистый жидкий аммиак. Однако, если в растворителе также присутствует спирт, концентрация аммиака может регулироваться относительно количества используемого спирта, что описано ниже. Мольное соотношение аммиака и динитрила может, как правило, находиться в пределах от примерно 1:1 до примерно 30:1, предпочтительно от примерно 2:1 до примерно 20:1.

Любой спирт, который может облегчить селективное гидрирование динитрила до аминонитрила, может быть использован в данном изобретении. В данном случае предпочтительным является спирт, содержащий от 1 до примерно 10, предпочтительно от примерно 1 до примерно 4 атомов углерода на молекулу. Примеры подходящего спирта включают, но не ограничиваются ими, метанол, этанол, пропанол, изопропиловый спирт, бутанол, изобутиловый спирт, пентанол, гексанол, гептанол, октанол, нонанол, деканол и комбинации двух или более из них. В данном случае наиболее предпочтительным спиртом является метанол. Спирт может, как правило, присутствовать в растворителе в концентрации от примерно 20 до 100%, предпочтительно от примерно 30 до примерно 99 мас. %.

Спиртовой растворитель может дополнительно содержать основание, которое по существу растворимо в растворителе. Термин "по существу" означает "более, чем обычно". В данном случае предпочтительным основанием является неорганическое основание. Примеры неорганических оснований включают, но не ограничиваются ими, оксиды щелочных металлов, оксиды щелочноземельных металлов, гидроксиды щелочных металлов, гидроксиды щелочноземельных металлов, частично нейтрализованные кислоты, в которых одним или более протонов кислот замещены ионом аммония, ионами щелочных металлов, ионами щелочноземельных металлов или комбинациями двух или более из них. Примеры подходящих оснований включают, но не ограничиваются ими, гидроксид лития, гидроксид натрия, оксид натрия, гидроксид калия, бикарбонат натрия, карбонат натрия, бикарбонат калия или комбинации двух или более из них. В данном случае наиболее предпочтительными основаниями являются аммиак, гидроксид лития и гидроксид натрия, поскольку они доступны и недороги.

Основание может присутствовать в растворителе в любом количестве, пока это количество может облегчать селективное гидрирование динитрила до аминонитрила. Как правило, основание может

присутствовать в растворителе в количестве от примерно 1 до примерно 10 мас.% от общей массы динитрила.

Катализатором в данном способе является катализатор гидрирования. В данном случае предпочтительный катализатор выбирается из группы, состоящей из железа, кобальта, никеля, родия, никельжелезного катализатора на оксиде магния и комбинации двух или более из них. Катализатор также может содержать один или более промоторов, например хром, молибден и вольфрам. Катализатор также может быть в форме сплава, такого как, например, никель Ренея, в форме индивидуального металла или в форме твердого раствора двух или более металлов.

Каталитический металл также может быть нанесен на неорганический носитель, такой как оксид алюминия, оксид магния и их комбинации. Металл может быть нанесен на неорганический носитель любым способом, известным специалисту в данной области, таким как, например, пропитка, соосаждение, ионный обмен и комбинации двух или более из них. В данном случае предпочтительным неорганическим носителем является оксид магния.

Любая добавка, которая может вызвать улучшение селективности, может быть использована в данном изобретении. Термин "улучшение" относится к повышенной селективности по аминонитрильному продукту при степенях превращения выше чем примерно 70%, предпочтительно при степенях превращения выше чем примерно 80%, по сравнению с селективностью без использования добавки по данному изобретению. В данном случае предпочтительной добавкой является органическое соединение, содержащее карбонильную группу, выбранное из группы, состоящей из органических амидов, органических сложных эфиров, солей карбоновых кислот, мочевины и комбинации двух или более из них.

Примеры подходящих органических соединений, содержащих карбонильную группу, включают, но не ограничиваются ими, формамид, ацетамид, N-метилформамид, N,N-диметилформамид, N-метилацетамид, N-метилдодеканамид, метилформиат, этилформиат, формиат натрия, формиат аммония, мочевина и комбинации двух или более из них.

Добавка может присутствовать во время контактирования в любом количестве, которое может улучшить селективное гидрирование динитрила до его соответствующего аминонитрила. Как правило, массовое соотношение добавки и катализатора может изменяться в пределах от примерно 0,001:1 до примерно 0,5: 1, предпочтительно от примерно 0,001:1 до примерно 0,1:1.

Каталитический металл может присутствовать в любых физических видах или формах. Он может быть в псевдоожигаемых формах, экструдатах, таблетках, сферах или комбинациях двух или более из них. Катализатор может находиться в форме губчатого металла, например никелей Ренея и кобальтов Ренея. Мольное соотношение катализатора и динитрила может быть любым соотношением, пока это соотношение может катализировать

селективное гидрирование динитрила. Массовое соотношение, как правило, может находиться в пределах от примерно 0,0001: 1 до примерно 1:1, предпочтительно от примерно 0,001:1 до примерно 0,5:1.

Способ может осуществляться периодически или непрерывно. Если каталитический металл нанесен на неорганический носитель или является частью сплава или твердого раствора, то каталитический металл может присутствовать в пределах от примерно 0,1 до 60 мас.%, предпочтительно от примерно 1 до примерно 50 мас.% и наиболее предпочтительно от примерно 2 до примерно 50 мас.%, от общей массы каталитического металла и неорганического носителя.

Катализатор и добавка, описанные выше, могут раздельно вводиться в контактирование с динитрилом. Однако в данном случае предпочтительно, чтобы катализатор или находящийся в его металлической форме или в сплаве, или твердом растворе, или на неорганическом носителе, предпочтительно в растворителе контактировал с добавкой, описанной выше. Растворителем может быть спирт, простой эфир, сложный эфир, аммиак или комбинации двух или более из них. Дополнительно предпочтительно контактирование катализатора и добавки также осуществляют в водородсодержащей текучей среде. Водородсодержащая текучая среда может быть той же самой, что и описанная выше. Контактное взаимодействие катализатора и добавки приводит к предварительно обработанному катализатору. Предварительно обработанный катализатор может быть промыт растворителем, описанным выше, предпочтительно при анаэробных условиях, для получения катализатора, обработанного добавкой.

Контактирование катализатора и добавки может быть проведено в любых условиях, эффективных для получения катализатора, обработанного добавкой, который может улучшить селективное гидрирование динитрила до аминонитрила или улучшить селективность по аминонитрилу. Как правило, весь процесс получения катализатора, обработанного добавкой, может быть проведен путем контактирования катализатора с добавкой, описанной выше, при температуре в интервале от примерно 20 до примерно 150°C, предпочтительно от примерно 30 до примерно 100°C, под давлением в интервале от примерно 0,5 до примерно 100 атмосфер (атм) в течение от примерно 5 секунд до примерно 25 часов.

Предпочтительно атомы углерода в исходном динитриле расположены в виде линейной или разветвленной цепи. Предпочтительными примерами являются гидрирование адипонитрила до 6-аминокапронитрила, метилглутаронитрила до двух изомерных аминонитрилов (5-амино-2-метилвалеронитрила и 5-амино-4-метилвалеронитрила) и альфа,омега-додекандинитрила до соответствующего аминонитрила. Наиболее предпочтительным применением способа по данному изобретению является максимизация образования 6-аминокапронитрила для упрощения производства нейлона 6.

Способ по данному изобретению может

быть осуществлен при температуре в интервале от примерно 25 до 150°C, предпочтительно от 40 до 100°C, наиболее предпочтительно от 60 до 80°C, при общем давлении от примерно 50 до примерно 2000 psi (от 0,345 до 13,79 МПа), предпочтительно от примерно 200 до примерно 1000 psi (от 1,42 до 6,89 МПа), в течение от примерно 15 минут до примерно 25 часов, предпочтительно от примерно 1 часа до примерно 10 часов.

В данном случае предпочтительным катализатором является губчатый металлический катализатор. Металлическим компонентом является железо, кобальт или никель. Коммерчески доступными катализаторами этого типа являются промотированный или непромотированный никель Ренея или кобальт Ренея, которые можно приобрести от фирмы Grace Chemical Co. (Columbia, Maryland), Activated Metals Corporation (Sevierville, Tenn.) или Degussa (Ridgefield Park, N.J.). Металлический катализатор, как описано выше, может быть нанесен на неорганический носитель, например, в качестве катализатора может быть использована композиция железо/никель на оксиде магния. В случае использования железоникелевого катализатора на носителе скорость превращения адипонитрила увеличивается с количеством Ni, осажденного на носитель. Предпочтительная концентрация Ni находится в интервале от 5 до 50 мас.% (никеля в композиции металл/носитель), особенно от 25 до 35%. Количество железа, присутствующего в композиции никель/железо/оксид магния, может находиться в интервале от 0,2 до 20% от композиции Ni/Fe/MgO, наиболее предпочтительно от 0,5% до 10%.

Не желая быть связанными теорией, предполагается, что добавление добавки к катализатору или использование катализатора, обработанного добавкой, в способе селективного гидрирования приводит к модификации катализатора, что улучшает или увеличивает селективность по аминонитрилу по сравнению с результатами, полученными в отсутствие таких добавок.

Способ по данному изобретению может быть осуществлен периодически или непрерывно в подходящем реакторе. Перемешивание или взбалтывание реакционной массы может производиться различными способами, известными специалисту в данной области техники. Частичное гидрирование исходного динитрила до его соответствующего аминонитрила с высокой селективностью при высокой степени превращения динитрила делает данный способ эффективным и полезным.

Нижеследующие примеры иллюстрируют способ по данному изобретению и никоим образом не ограничивают объем изобретения.

ПРИМЕРЫ

Значения терминов, используемых в примерах, определяют следующее.

Выход аминонитрила представляет измеренную концентрацию аминонитрила, деленную на исходную концентрацию динитрила.

Степень превращения динитрила представляет разность между исходной и настоящей концентрацией динитрила,

деленную на исходную концентрацию динитрила.

Селективность по аминонитрилу представляет измеренный выход аминонитрила, деленный на степень превращения динитрила в данный момент времени.

Опыт 1. Получение катализаторов NiFe/MgO.

Дистиллированную воду (100 мл) при перемешивании нагревают на нагревательной плитке почти до температуры кипения. Рассчитанные количества нитратов Fe(III) и Ni(II) вместе добавляют за один прием. Нитраты растворяются после нескольких секунд перемешивания. Образуется окрашенный раствор, имеющий pH около 5. В течение нескольких минут медленно добавляют оксид магния (Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts) (3 г) во избежание перекипания раствора. Прекращают нагрев, но продолжают интенсивное перемешивание еще 1-2 часа для достижения полного смещения и адсорбции. К тому моменту времени pH смеси равен примерно 11. После постепенного охлаждения суспензии реакционную смесь фильтруют и твердое вещество промывают дистиллированной водой. Промытое твердое вещество сушат в течение ночи в вакуумном сушильном шкафу (0,1 мм рт. ст.) при 115-120°C. Высушенное твердое вещество измельчают пестиком в ступке и далее его называют основой катализатора или предшественником катализатора.

Предшественник измельченного катализатора, как правило, активируют нагреванием в трубчатой печи в токе водорода с расходом приблизительно 40 см³/мин. Температуру медленно повышают до 480°C, затем поддерживают на этом уровне в течение ночи (приблизительно 14 часов). Восстановленный катализатор охлаждают в токе водорода, выгружают и хранят в сухой коробке.

Примеры 1-6.

Гидрирование адипонитрила до аминапропонила с катализатором NiFe/MgO.

Катализатор, содержащий 35% никеля и 2,5% железа по массе получают и активируют согласно опыту 1. Активированный катализатор хранят в сухой коробке.

Опыты по гидрированию проводят следующим образом. Часть активированного катализатора (1,2 г или 0,6 г) загружают в автоклав объемом 50 см³, затем прибавляют 3,2 г адипонитрила, содержащего внутренний стандарт - N-метилпирролидинон, - после чего в качестве растворителя загружают (1) 35 мл (21 г) жидкого аммиака (пример 1) или (2) 35 мл метанола и 0,5 г 50 мас.%. NaOH (примеры 2-6) и водород. Автоклав работает при 70°C и общем давлении 1000 psig (6880 кПа) (водород+аммиак) с отбором проб жидкости для анализа через фильтр. Установленными примесями были примерно 60 частей на тыс. (ppm) гексаметиленмина, 0,67% 2-циклопентилиденимина, 0,43% циановалероамида и примерно 0,5% бисгексаметилентриамина.

Полученные результаты вышеуказанных опытов сведены в таблицу I. Как показано в таблице, опыты по данному изобретению дают аминапропонирил с высокой

селективностью по аминапропонирилу.

Сравнительный пример 1.

Никель Ренея (1,2 г), промотированный Fe и Cr (Activated Metals, A4000, без каких-либо иных добавок), добавляют в автоклав объемом 50 см вместе 3,2 г адипонитрила (АДН) и 35 см³ жидкого аммиака для образования смеси. В автоклав вводят водород и гидрируют АДН при 60 °C под общим давлением 1045 psig (7189 кПа) (приблизительно при 1500 об/мин). Полное превращение АДН достигается в течение 30 минут работы. Максимальный выход аминапропонирила достигает 57% при селективности 71% при степени превращения АДН 80% и 63% при степени превращения АДН 90%.

Сравнительный пример 2.

В автоклав объемом 300 см³ загружают 7,7 г кобальта Ренея (полученный от W. R. Grace Co.), 0,77 г воды, 26 г АДН и 139 г жидкого аммиака. Содержимое гидрируют при 70°C под общим давлением 1000 psig (6880 кПа) при 1000 об/мин. Полное превращение АДН достигается в течение 40 минут работы. Максимальный выход аминапропонирила достигает 58% при селективности примерно 74% при степени превращения АДН 80% и примерно 64% при степени превращения АДН 90%.

Примеры 7-19.

Опыты проводят, как описано выше в примерах 1-6 за исключением того, что (1) некоторые из используемых катализаторов являются никелем, кобальтом или обоими, а некоторые промотированы хромом, (2) используемые в этих опытах катализаторы также содержат добавку, указанную в таблице II, (3) катализатор, используемый в примере 12, является никель/кобальтовым катализатором, промотированным хромом, и (4) условия специально указаны в таблице.

В примере 17 губчатый катализатор, содержащий никель и кобальт, промотированный хромом, был получен выщелачиванием из сплава, изначально содержащего 54% Al, 23% Ni, 23% Co и 1% Cr по массе. Этот катализатор предварительно обрабатывают формамидом, как описано ниже.

Предварительную обработку катализатора добавкой проводят следующим образом. Никель Ренея (3,6 г) загружают в автоклав объемом 50 см³ вместе с 4,5 г добавки, указанной в таблице II. После этого добавляют 35 мл жидкого аммиака и смесь при перемешивании нагревают до 80°C; водородом устанавливают давление до 1000 psig (6880 кПа) и затем выдерживают в этих условиях 2,5 часа. После охлаждения сбрасывают давление, образец переносят в сухую коробку, промывают дезаэрированным метанолом и хранят в анаэробных условиях.

Сравнительный пример 3.

Катализатор, описанный в примере 17, но без предварительной обработки, испытывают в реакции гидрирования АДН в NH₄OH, взятом в качестве растворителя. В автоклав объемом 100 см³ загружают 1 г активированного катализатора, 10 г АДН, смешанного с 5 г MeOH и содержащего внутренний стандарт, и 26,2 г 30% NH₄OH, водородом доводят давление до 500 psig (3440 кПа) и выдерживают при 75°C.

Максимальный выход аминокпронитрила составляет 58% при степени превращения АДН 76%, т.е. селективности 76%.

Результаты этих опытов приведены в таблице II. Таблица II показывает, что опыты по данному изобретению дают по существу большую селективность по аминокпронитрилу, чем результаты, приведенные в сравнительных примерах.

Формула изобретения:

1. Способ селективного гидрирования алифатических динитрилов формулы NCRCN ,

где R представляет собой алкиленовую группу, имеющую от 2 до 25 атомов углерода, до аминитрила путем контактирования динитрила с водородсодержащей текучей средой в жидкой фазе в присутствии катализатора гидрирования на носителе, и растворителя, содержащего жидкий аммиак, спирт или оба эти вещества, отличающийся тем, что используют катализатор, выбранный из группы, содержащей никель, кобальт, железо или комбинацию двух или более из них, нанесенные на оксид магния.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что динитрилом является адипонитрил.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс ведут при температуре от 25 до 150°C и общем давлении от 0,345 до 13,79 МПа в течение от 15 мин до 25 ч.

4. Способ селективного гидрирования алифатических динитрилов формулы NCRCN ,

где R представляет собой алкиленовую группу, имеющую от 2 до 25 атомов углерода, до аминитрила путем контактирования динитрила с водородсодержащей текучей средой в жидкой фазе в присутствии катализатора гидрирования на носителе, и растворителя, содержащего жидкий аммиак, спирт или оба эти вещества, отличающийся

тем, что используют катализатор, выбранный из группы, содержащей никель, кобальт, железо, родий и комбинацию двух или более из них, в присутствии органической добавки, содержащей карбонильную группу, выбранную из группы, состоящей из органических амидов, таких, как формамид, N-метилформамид, N,N-диметилформамид, N-метилацетамид, N-метилдодеканамид, ацетамид, органических сложных эфиров карбоновых кислот, таких, как метилформиат, этилформиат, солей карбоновых кислот, таких, как формиат натрия, формиат аммония, а также мочевины.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что динитрилом является адипонитрил.

6. Способ по п.4, отличающийся тем, что катализатор нанесен на неорганический носитель.

7. Способ по п.4, отличающийся тем, что используют катализатор гидрирования, обработанный добавкой перед контактированием с динитрилом.

8. Способ по п.4, отличающийся тем, что используют катализатор и добавку в массовом соотношении от 0,0001:1 до 1:1.

9. Способ по п.4, отличающийся тем, что процесс ведут при температуре от 25 до 150°C и общем давлении от 0,345 до 13,79 МПа в течение от 15 мин до 25 ч.

10. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве добавки используют амид.

11. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве добавки используют соль карбоновой кислоты.

12. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве добавки используют сложный эфир.

13. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве добавки используют мочевины.

Приоритет по пунктам:

20.03.1998 пп.1-3;

20.03.1998 и 15.03.1999 пп.4-12.

Таблица I

Пр. №	Катализатор (г)	Время (мин)	Выход (%)	Селективность (%)	Степень превращения АДН
1	35%Ni2.5%Fe/MgO (1.2)	72	71.3	79.6	89%
2	25%Ni5%Fe/MgO (0.6)	90	71	80	90
3	35%Ni5%Fe/MgO (0.6)	120	75	81.5	92
4	35%Ni/MgO(0.6)	80	72	76	94
5	15%Ni/MgO(0.6)	240	75	80	93
6	25%Ni/MgO (0.6)	120	75.4	82	92

Таблица II

Пример	Катализатор	Добавка	Время, ч	Селективность, %	Степень превращения %
Сравн. 1	Ni Ренея	нет	0.5	71	80
Сравн. 2	Co Ренея	нет	0.7	74	80
7	Ni Ренея	форма́мид	2	88	80
8	Ni Ренея ^a	форма́мид	1.7	93	80
9	Co Ренея ^a	форма́мид	3.5	84	80
10	Co Ренея	форма́мид	0.7	78	80
11	Ni Ренея	N-Мет. форма́мид ^e	1.7	88	80
12	Ni Ренея ^b	N-Мет. форма́мид ^e	0.7	86	80
13	Ni Ренея ^b	форма́т амм. ^f	2	81	80
14	Ni Ренея ^a	а́цета́мид	3.5	79	80
15	Ni Ренея ^{a,b}	эти́лформа́т	0.7	88	80
16	Fe/CoNi Ренея ^a	форма́мид	1.7	77	85
17	NiCo/Cr Ренея ^a	форма́мид	2.8	76	87
Сравн.3	NiCo/Cr Ренея ^c	нет	1.5	76	76
18	Ni Ренея ^{a,d}	моче́вина	1	84	85
19	Ni Ренея ^{a,b}	эти́лформа́т	2.5	87	77

Примечания: Все опыты по гидрированию проводятся при общем давлении 1000 psig (6880 кПа), 70°C, если не указано иное; а) катализатор, предварительно обработанный добавкой; б) опыт при 80 °C; с) при 75 °C; d) при 60 °C; е) N-метилформа́мид; f) форма́т аммония.