



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

(21) **PI0711043-0 A2**

(22) Data de Depósito: 07/05/2007
(43) Data da Publicação: 23/08/2011
(RPI 2120)



(51) Int.Cl.:

C07C 209/48 2006.01
C07C 253/30 2006.01
C07C 211/11 2006.01
C07C 255/24 2006.01
B01J 19/00 2006.01

(54) Título: **PROCESSOS E APARELHOS PARA PREPARAR UMA AMINOALQUILNITRILA, E PARA PREPARAR UMA DIAMINA, E, USO DE UM APARELHO**

(30) Prioridade Unionista: 09/05/2006 EP 06113718.8

(73) Titular(es): Basf SE

(72) Inventor(es): Gerhard Fritz, Jan Eberhardt, Johann-Peter Melder, Thilo Hahn, Thomas Hill, Volkmar Menger

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007054381 de 07/05/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/128803 de 15/11/2007

(57) Resumo: PROCESSOS E APARELHOS PARA PREPARAR UMA AMINOALQUILNITRILA, E PARA PREPARAR UMA DIAMINA, E, USO DE UM APARELHO A presente invenção diz respeito a processos para preparar uma aminoalquilnitrila mediante reação de uma monoamina correspondente com uma alquenilnitrila correspondente em modo contínuo, compreendendo as etapas de: (a) alimentar a monoamina correspondente a uma corrente de reação contínua; (b) alimentar a alquenilnitrila correspondente a uma corrente de reação, a qual já contenha a aminoalquilnitrila em adição; (c) converter a corrente de reação em uma primeira região de reação; e (d) pelo menos parcialmente transferir a corrente de reação para pelo menos uma segunda região de reação para outra conversão. A invenção ainda diz respeito a processos para preparar uma diamina da aminoalquilnitrila, o aparelho adequado para realizar os processos, e a seu uso correspondente.

“PROCESSOS E APARELHOS PARA PREPARAR UMA AMINOALQUILNITRILA, E PARA PREPARAR UMA DIAMINA, E, USO DE UM APARELHO”

A presente invenção diz respeito a processos para preparar uma aminoalquilnitrila mediante a reação de uma monoamina correspondente, com uma alquenilnitrila correspondente, e, também, a um processo para preparar uma diamina de uma tal aminoalquilnitrila, e também a aparelhagem que possa ser usada para realizar os processos.

As diaminas constituem um grupo importante de produtos químicos, que são usados em uma ampla variedade de meios como materiais de partida, intermediários ou produtos finais.

A 3-dimetilaminopropilamina (DMAPA, N,N-dimetil-1,3-diaminopropano), em particular, é um intermediário importante para a produção industrial de, por exemplo, sabões líquidos. Além disso, a DMAPA serve como material de partida para a preparação de coagulantes e é, ainda, referido como tendo propriedades anticorrosivas.

As diaminas, como seus análogos de amina, são freqüentemente preparadas pela redução das nitrilas. Esta reação é particularmente vantajosa quando as aminas primárias devam ser obtidas.

As nitrilas correspondentes, que já possam ter uma função amino, são obtidas, por exemplo, das alquenilnitrilas pela adição de uma monoamina em uma ligação dupla C-C.

É particularmente vantajoso que um processo de produção integrado ou uma aparelhagem integrada possam ser usados para a preparação das diaminas das nitrilas. Aqui, a corrente do produto obtido primeiro, que compreende a aminonitrila, é usada diretamente ou após a purificação para conversão na diamina em uma outra etapa.

Aqui, a qualidade da corrente do produto de aminoalquilnitrila da primeira reação (monoamina e alquenilnitrila) é de importância crítica para

a reação de redução da nitrila, especialmente para o consumo do catalisador usado na redução.

No caso da 3-dimetilaminopropilamina, a preparação da 3-dimetilaminopropionitrila (DMAPN) é, portanto, importante, com esta última sendo preparada da acrilonitrila e da dimetilamina. A literatura descreve processos integrados, em particular para preparar a DMAPA, que compreendem tanto a etapa de adição quanto a etapa de redução. Além disso, processos otimizados são descritos para cada uma das etapas individuais.

Estes processos podem ser divididos primeiramente em processos que são realizados em bateladas ou em pelo menos semibateladas, e processos que podem ser realizados em um modo contínuo de operação.

Um processo de produção integrada por meio do qual, por exemplo, a DMAPA possa ser preparada em bateladas, é descrito no pedido de patente alemã que tem o número de pedido 10 2005 052 457.5, o qual foi depositado pelo requerente.

Entretanto, foi observado ser vantajoso prover processos contínuos como uma alternativa para tais processos pelo menos parcialmente em bateladas. Aqui, é particularmente importante prover um processo para a primeira etapa, que seja otimizado para a segunda etapa (redução), de modo que a produção da diamina otimizada seja da mesma forma obtida na segunda etapa (redução).

Neste contexto, um alto grau de otimização significa, em particular, que uma alta produção individual ou total da diamina seja obtida. Além disso, é importante para a produção a ser obtida com uma conversão individual ou total muito elevada. Além disso, outro critério de qualidade é o de produções de espaço-tempo com as quais um tal processo possa ser realizado. Finalmente, o consumo do catalisador usado na redução também desempenha um papel importante.

Um processo para preparar a 3-dimetilaminopropionitrila é

descrito, por exemplo, na DD-A 58 306. Nesta, é proposto que a 3-dimetilaminopropionitrila anteriormente formada seja usada como solvente e diluente na reação da acrilonitrila com dimetilamina, de modo a se obter, por causa da reação exotérmica e do comportamento de ebulição da dimetilamina, uma distribuição e remoção de calor melhoradas necessárias. Isto é referido como aumentando a produção da 3-dimetilaminopropionitrila.

A DD-A 222 011 descreve um processo para a preparação contínua da DMAPN, na qual os componentes de reação são, no estado líquido, primeiramente colocados em uma câmara de mistura em um reator de tubo e, depois, misturados em etapas e reagidos em etapas através do comprimento total do reator.

Finalmente, a DE-A 27 09 966 descreve a preparação da DMAPN, mas nesta a dimetilamina é usada na forma gasosa e a reação é realizada em um reator de coluna de bolhas em que os reagentes são conduzidos em contracorrente.

Embora os processos otimizados fossem conhecidos na técnica anterior, existe ainda uma necessidade de se prover outros processo e aparelhagens correspondentes de modo a otimizar a preparação de uma aminoalquilnitrila e/ou a preparação resultante de uma diamina.

É, portanto, um objeto da presente invenção prover processos e aparelhagens que possibilitem tal otimização.

O objeto é alcançado por um processo para preparar uma aminoalquilnitrila mediante a reação de uma monoamina correspondente com uma alquenilnitrila correspondente em um modo contínuo de operação, que compreenda as etapas

(a) alimentação da monoamina correspondente a uma corrente de reação continuamente conduzida;

(b) alimentação da alquenilnitrila correspondente em uma corrente de reação, a qual já compreenda a aminoalquilnitrila em adição;

(c) reação da corrente de reação em uma primeira região de reação; e

(d) pelo menos a transferência parcial da corrente de reação para pelo menos uma segunda região de reação para outra reação.

5 Foi observado ser vantajoso, especialmente no modo contínuo da operação, não adicionar a alquênitrila à monoamina pura e, além disso, separar as regiões de reação de modo que a reação possa ser realizada em pelo menos dois estágios.

10 O processo otimizado acima descrito tem a vantagem adicional de que é possível obter-se uma corrente de aminoalquênitrila que seja particularmente adequada para uso na redução subsequente da nitrila na diamina correspondente.

15 O processo da invenção para preparar uma aminoalquênitrila baseia-se assim na reação de adição em que uma monoamina primária ou secundária seja adicionada na ligação dupla C-C de uma alquênitrila.

Para os fins da presente invenção, as expressões “alquênitrila correspondente” e “monoamina correspondente” significa que estas são selecionadas de modo que a aminoalquênitrila tendo a fórmula estrutural desejada seja obtida após a etapa de síntese acima descrita.

20 Por exemplo, se a alquênitrila for a acrilonitrila (ACN) e a monoamina for a dimetilamina (DMA), a reação dos materiais de partida dá a 3-dimetilaminopropionitrila desejada (DMAPN). Em outras palavras, se a DMAPN tiver de ser obtida no processo da invenção, pode ser claramente observado que a alquênitrila correspondente é a ACN e a monoamina correspondente é a DMA.

25 A alquênitrila é preferivelmente um alqueno C₂-C₄ que pode ser linear ou ramificado e em que um átomo de hidrogênio tenha sido substituído pelo grupo ciano.

O termo alqueno C₂-C₄ refere-se a um alqueno que tenha de 2

a 4 átomos de carbono e compreenda pelo menos uma ligação dupla C-C. Preferência é dada a que precisamente uma ligação dupla C-C esteja presente na posição α,β em relação ao grupo ciano. Exemplos de alquenos C_2-C_4 são o eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, 2-metilpropeno.

5 Exemplos de alquenilnitrilas são a acrilonitrila, but-2-enenitrila, metacrilonitrila, pent-2-enenitrila, 2-etilacrilonitrila, 2-metilbut-2-enenitrila e 3-metilbut-2-enenitrila.

Preferência é dada à ACN.

10 A monoamina é preferivelmente uma amina primária ou secundária da fórmula geral R^1R^2NH , em que R^1 , R^2 são, cada um, independentemente um do outro, H ou alquila C_1-C_4 , com a condição de que pelo menos um radical R^1 , R^2 não seja hidrogênio.

A alquila C_1-C_4 é metila, etila, n-propila, i-propila, 1-n-butila, 2-n-butila, i-butila, t-butila.

15 Preferência é dada à DMA.

Em uma forma de realização particular, a aminoalquilnitrila é a 3-dimetilaminopropionitrila.

20 O processo da invenção para preparar a aminoalquilnitrila deve ser realizado em um modo contínuo de operação. Isto torna particularmente eficiente a conversão junto com uma elevada produção possível de espaço-tempo.

25 Conseqüentemente, nas etapas (a) e (b) do processo da invenção, para preparar uma aminoalquilnitrila, a introdução da monoamina correspondente e a introdução da alquenilnitrila correspondente são realizadas em uma corrente de reação continuamente conduzida. Aqui, tem sido tomado cuidado para garantir que a alquenilnitrila correspondente seja introduzida na corrente de reação de uma maneira tal que esta já compreenda a aminoalquilnitrila em adição. Isto garante que a monoamina presente na corrente de reação esteja, se apropriado, presente em diluição suficiente

quanto ao calor da reação envolvido na adição da alquenilnitrila, podendo ser controlada apropriadamente. Isto pode também ser obtido pela corrente de reação após a introdução da alquenilnitrila correspondente que esteja sendo passada através de um trocador de calor, de modo a ser capaz, se apropriado, de remover calor. A reação real da monoamina com a alquenilnitrila ocorre em uma primeira região de reação. Esta primeira região de reação pode ser uma zona em um reator, ou um reator como tal.

A região de reação é tipicamente distinta das regiões de linha que servem meramente para a introdução ou descarga da corrente de reação pelo tempo de permanência da corrente nas regiões respectivas. O tempo médio de permanência em uma região de reação é, preferivelmente, de mais do que 15 minutos, mais preferível de mais do que 30 minutos, com o tempo de permanência médio quanto às regiões de linha geralmente sendo de menos do que 10 minutos.

Além disso, a transferência pelo menos parcial da corrente de reação em pelo menos uma segunda região de reação que seja fisicamente separada da primeira região de reação, ocorre para os fins de outra reação no processo da invenção, para preparar uma aminoalquilnitrila. A segunda região de reação pode ser uma outra zona no reator acima mencionado ou ser um outro reator ou uma cascata de reatores. A separação física da primeira e da segunda regiões de reação pode ser efetuada, por exemplo, por meios de tubos.

É vantajoso para a corrente de reação inteira não ser transferida para pelo menos uma segunda região de reação, mas, ao invés, parte da corrente de reação que compreenda aminoalquilnitrila já formada seja recirculada em um modo de reciclo de modo que a monoamina correspondente e a alquenilnitrila correspondente possam, cada uma, ser introduzidas na corrente de reação compreendendo a aminoalquilnitrila após pelo menos o começo da formação da aminoalquilnitrila na primeira região de

reação.

Uma forma de realização preferida do processo da invenção, para preparar uma aminoalquilnitrila, portanto, compreende realizar pelo menos as etapas (a) a (c) do processo da invenção, para preparar uma aminoalquilnitrila no modo de reciclo.

Além disso, foi observado ser vantajoso para a monoamina correspondente e para a alquenilnitrila correspondente, serem introduzidas na forma líquida. Isto permite uma conversão mais elevada em uma melhor produção de espaço-tempo em comparação com os processos em que a monoamina é introduzida no estado gasoso na mistura de reação. Por esta razão, a alquenilnitrila correspondente e a monoamina correspondente são introduzidas em uma temperatura adequada e uma pressão adequada que garantam que estes materiais de partida estejam presentes na forma líquida para a preparação da aminoalquilnitrila.

Uma forma de realização preferida do processo da invenção para preparar uma aminoalquilnitrila, portanto, preferivelmente envolve a introdução da alquenilnitrila correspondente e da monoamina correspondente na forma líquida.

Além disso, é preferível que, na adição da alquenilnitrila correspondente, a corrente de reação tenha um excesso mínimo de monoamina correspondente de 0,1 % molar, com base na alquenilnitrila. Além disso, o excesso molar da monoamina com base na alquenilnitrila tem um valor na faixa de 0,1 a 20 %, O valor situa-se, mais preferivelmente, na faixa de 1 a 10 % molares. Em particular, o valor situa-se na faixa de 2 a 8 % molares.

O excesso de monoamina com base na alquenilnitrila pode ser obtido pela adição dos dois materiais de partida na relação correspondente, se a introdução da monoamina for efetuada fisicamente, na direção da corrente de reação, antes da introdução da alquenilnitrila.

A reação da corrente de reação ou da monoamina com a alquenilnitrila na corrente de reação, ocorre em duas diferentes regiões de reação. Isto tem a vantagem de que diferentes condições de reação podem ser selecionadas para a reação. Desta maneira, a reação mais completa da alquenilnitrila pode ser obtida, enquanto simultaneamente se reduz a proporção dos subprodutos na corrente de reação.

A reação na etapa (c) do processo da invenção, para preparar uma aminoalquilnitrila, é preferivelmente realizada de modo que o consumo de alquenilnitrila na primeira região de reação seja de 80 a 98 %. Isto significa que a corrente de reação tem uma primeira concentração de alquenilnitrila ao entrar na primeira região de reação, e tem uma segunda concentração após deixar a primeira região de reação, as quais são tais que 1 menos a relação da segunda concentração para a primeira concentração seja de 0,8 a 0,98.

A conversão na primeira região de reação preferivelmente se situa na faixa de 90 a 95 %.

Preferência é também dada ao conteúdo residual da alquenilnitrila na corrente de reação após a reação na etapa (d) do processo da invenção, para preparar uma aminoalquilnitrila sendo de menos do que 1 % em peso.

Além disso, outras regiões de reação podem estar presentes. Neste caso, é suficiente quanto à última região de reação presente na direção da corrente de reação, ser configurada de modo que o conteúdo residual acima mencionado de alquenilnitrila na corrente de reação, seja de menos do que 1 % em peso.

Quando mais do que duas regiões de reação estejam presentes, a conversão na primeira região de reação, na direção da corrente de reação, pode, se apropriado, ser inferior àquela indicada acima. Como estabelecido acima, uma vantagem no processo da invenção, para preparar uma

aminoalquilnitrila, é que a reação, para formar a alquenilnitrila, é realizada em duas regiões de reação diferentes. Como um resultado, é possível selecionar diferentes condições de reação para a reação. Foi observado ser vantajoso para a corrente de reação na primeira e na segunda regiões de reação, na
5 reação terem diferentes temperaturas. Em particular, preferência é dada à corrente de reação na primeira região de reação na reação que tenha uma temperatura mais elevada do que pelo menos na segunda região de reação.

A temperatura da corrente de reação na primeira região de reação situa-se preferivelmente na faixa de 20 °C a 110 °C. A faixa situa-se
10 mais preferivelmente de 60 °C a 80 °C.

A temperatura da corrente de reação pelo menos na segunda região de reação, situa-se preferivelmente na faixa de 0 a 100 °C, em particular na faixa de 30 a 60 °C.

Se pelo menos uma outra região de reação estiver presente, a
15 temperatura diferente, preferivelmente inferior, em comparação com a primeira região de reação, pode também estar presente apenas na pelo menos outra região de reação.

Além disso, as pressões nas primeira e segunda regiões de reação podem ser diferentes. Entretanto, a pressão pode da mesma forma ser a
20 mesma, o que é preferível. Uma pressão manométrica na faixa de 1 bar a 20 bar preferivelmente prevalece nas primeira e segunda regiões de reação. Preferência é, portanto, dada à pressão manométrica nas primeira e segunda regiões de reação do processo da invenção para preparar uma aminoalquilnitrila, sendo idênticas ou diferentes, e situando-se na faixa de 1
25 bar a 20 bar. A pressão manométrica é preferivelmente de 2 a 5 bar. Dá-se também preferência às correntes de alimentação quanto à monoamina correspondente e à alquenilnitrila correspondente tanto uma pressão manométrica que seja quase tão elevada.

É sabido que a água adicionada além de uma monoamina na

ligação dupla C-C de uma alquenilnitrila, catalisa a reação. Preferência é, portanto, também dada à água que seja introduzida na corrente de reação antes da reação na primeira região de reação antes que a corrente de reação alcance a primeira região de reação.

5 A água pode, por exemplo, ser introduzida na corrente de reação na forma de uma corrente de alimentação adicional. Além disso, é possível quanto a pelo menos parte da monoamina, ser introduzida na forma de uma solução aquosa na corrente de reação. Isto pode ser efetuado, por exemplo, na forma de uma solução aquosa de monoamina de 30 a 70 % de
10 intensidade em peso. Além disso, a alquenilnitrila usada pode compreender água.

O processo da invenção para preparar uma aminoalquilnitrila de preferência compreende uma outra etapa (e) em que a corrente de reação seja descarregada da segunda região de reação após a reação.

15 Além disso, a monoamina não reagida pode ser separada da corrente de reação após a reação na segunda região de reação, ou na segunda região de reação ou fora da segunda região de reação. Isto pode ser efetuado, por exemplo, por destilação. Um outro vaso, por exemplo uma coluna de destilação, pode ser usado com esta finalidade. Uma tal separação da
20 monoamina não reagida é preferivelmente realizada fora da segunda região de reação, em particular a jusante desta. A monoamina que tenha sido recuperada desta maneira pode ser retroalimentada na corrente de reação antes que ela alcance a primeira região de reação. Esta recirculação pode ser completa ou parcial. É da mesma forma concebível, quanto à monoamina não reagida
25 recuperada, ser processada ainda ou disposta.

A presente invenção ainda fornece um processo para preparar uma diamina de uma aminoalquilnitrila correspondente, que compreende as etapas:

(a) introdução da corrente de reação descarregada na etapa (e)

do processo da invenção, para preparar uma aminoalquilnitrila dentro de uma região de redução; e

(b) redução da aminoalquilnitrila presente na corrente de reação, na diamina correspondente.

5 Com base na corrente de reação como é obtida do processo da invenção para preparar uma aminoalquilnitrila, após a reação de pelo menos 2 estágios, a presente invenção ainda fornece a redução da aminoalquilnitrila correspondente na diamina. Aqui, o grupo nitrila é assim convertido, em uma segunda etapa de reação, no estado de oxidação de uma amina. O produto
10 obtido desta maneira compreende não apenas esta função amino, mas também uma outra função amino que tenha sido introduzida por meio da monoamina.

Em uma forma de realização preferida, a redução é efetuada por meio de hidrogênio. Este pode ser usado como tal ou como parte de uma mistura de gases. O grupo nitrila da aminoalquilnitrila é desta maneira
15 transformado em uma função amina primária.

A amônia pode ser introduzida na corrente de reação antes da etapa (b) do processo da invenção, para preparar uma diamina.

As etapas (a) e (b) do processo da invenção para preparar uma diamina são preferivelmente realizadas em um modo de operação contínuo.

20 Preferência particular é dada à recirculação de pelo menos parte do produto bruto formado após a redução na etapa (b) de modo a formar uma corrente de reciclo.

Quando uma tal corrente de reciclo esteja presente, preferência é dada a hidrogênio e amônia que estejam sendo usados e que estejam sendo
25 introduzidos na corrente de reciclo antes da corrente de reação descarregada da primeira etapa ser introduzida na corrente de reciclo.

É muito particularmente preferível quanto à corrente de reciclo passar através do trocador de calor, o qual aquece a corrente de reciclo após a introdução de amônia e hidrogênio, e antes da introdução da corrente de

reação descarregada da primeira etapa.

A relação molar da amônia para a aminoalquilnitrila é, por exemplo, de cerca de 5. Quando o hidrogênio é usado para a hidrogenação, uma pressão total na faixa de 50 a 300 bar pode ser estabelecida. A pressão total é a soma das pressões parciais da amônia, da aminoalquilnitrila, do hidrogênio e, se apropriado, dos materiais de partida não reagidos e dos produtos formados e, também, possivelmente, da água na respectiva temperatura, e é vantajosamente ajustada no valor desejado mediante injeção de hidrogênio. Em uma forma de realização preferida, as etapas (a) e (b) do processo da invenção para preparar a diamina, são realizadas em um modo de operação contínuo.

Um catalisador é vantajosamente empregado, particularmente quando o hidrogênio é usado. A redução preferivelmente tem lugar sobre um leito fixo do catalisador. A operação do modo de fluxo ascendente ou a operação do modo de fluxo descendente são aqui possíveis. Catalisadores adequados para a hidrogenação da aminoalquilnitrila na diamina correspondente são descritos nas EP-B 742 045 ou EP-B 892 77. A temperatura máxima na região de redução durante a redução é preferivelmente de 150 °C.

Como catalisadores para a hidrogenação da função nitrila na amina, é possível usar, em particular, catalisadores que compreendam, como espécies ativas, um ou mais elementos do grupo de transição 8 da Tabela Periódica (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), preferivelmente Fe, Co, Ni, Ru ou Rh, particularmente preferíveis Co ou Ni. Estes incluem catalisadores estruturais (também referidos como tipo Raney[®], daqui por diante também: catalisador Raney) que são obtidos por lixiviação (ativação) de uma liga de um metal ativo em hidrogenação e um outro componente (preferivelmente Al). Os catalisadores podem adicionalmente compreender um ou mais promotores.

Os catalisadores podem ser usados como catalisadores todo ativos ou na forma suportada. Os suportes usados são preferivelmente óxidos de metais como Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , misturas de óxidos de metais ou carbono (carbono ativado, negro-de-fumo, grafita).

5 Antes do uso, os catalisadores oxídicos são ativados fora do reator ou no reator mediante redução dos óxidos de metal ativos em uma corrente gasosa compreendendo hidrogênio em temperatura elevada. Se os catalisadores forem reduzidos fora do reator, a passivação por meio de uma
10 corrente gasosa compreendendo hidrogênio ou inclusão em um material inerte pode então ser realizada de modo a evitar a oxidação descontrolada no ar e tornar possível a manipulação segura.

Catalisadores de leito fixo particularmente preferidos são os catalisadores de cobalto completamente ativos dopados com Mn, P e metais alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs) que são apresentados na EP-A 1 742 045. A
15 composição cataliticamente ativa destes catalisadores compreende, antes da redução com hidrogênio, de 55 a 98 % em peso, em particular de 75 a 95 % em peso, de cobalto, de 0,2 a 15 % em peso de fósforo, de 0,2 a 15 % em peso de manganês, e de 0,05 a 5 % em peso de metal alcalino, em particular sódio, em cada caso calculado como óxido.

20 Outros catalisadores adequados são os catalisadores apresentados na EP-A 963 975, os quais, antes do tratamento com hidrogênio, compreendem de 22 a 40 % em peso de ZrO_2 , de 1 a 30 % em peso de compostos de cobre contendo oxigênio, calculados como CuO , de 15 a 50 % em peso de compostos de níquel contendo oxigênio, calculados como NiO ,
25 com a relação molar de Ni:Cu sendo mais elevada do que 1, de 15 a 50 % em peso de compostos de cobalto contendo oxigênio, calculados como CoO , de 0 a 10 % em peso de compostos de alumínio e/ou manganês contendo oxigênio, calculados como Al_2O_3 ou MnO_2 , e nenhum composto de molibdênio contendo oxigênio; por exemplo o catalisador A apresentado neste

documento, que tem a composição de 33 % em peso de Zr, calculado como ZrO_2 , 28 % em peso de Ni, calculado como NiO , 11 % em peso de Cu, calculado como CuO , e 28 % em peso de Co, calculado como CoO .

Também adequados são os catalisadores apresentados na EP-A 696 572, que, antes da redução com hidrogênio, compreende de 20 a 85 % em peso de ZrO_2 , de 1 a 30 % em peso de compostos de cobre contendo oxigênio, calculados como CuO , de 30 a 70 % em peso de compostos de níquel contendo oxigênio, calculados como NiO , de 0,1 a 5 % em peso de compostos de molibdênio contendo oxigênio, calculados como MoO_2 , e de 0 a 10 % em peso de compostos de alumínio e/ou de magnésio contendo oxigênio, calculados como Al_2O_3 ou MnO_2 . Menção pode ser feita por meio de exemplo do catalisador especificamente apresentado neste documento, o qual tem a composição de 31,5 % em peso de ZrO_2 , 50 % em peso de NiO , 17 % em peso de CuO e 1,5 % em peso de MoO_3 . Da mesma forma adequados são os catalisadores descritos na WO-A 99/44984, que compreende (a) ferro ou um composto à base de ferro ou misturas destes, (b) de 0,001 a 0,3 % em peso, com base em (a), de um promotor com base em 2, 3, 4 ou 5 elementos selecionados do grupo consistindo de Al, Si, Zr, Ti, V, (c) de 0 a 0,3 % em peso, com base em (a), de um composto à base de um metal alcalino e/ou metal alcalino-terroso, e (d) de 0,001 a 1 % em peso, com base em (a), de manganês.

A redução pode ser realizada adiabaticamente se o modo em que a reação seja realizada for apropriado.

A corrente obtida da redução compreende não apenas o produto, mas também amônia e hidrogênio, que podem, se apropriado, ser recirculados após terem sido separados.

A invenção ainda fornece um aparelho para preparar uma aminoalquilnitrila mediante a reação de uma monoamina correspondente com uma alquenilnitrila correspondente em um modo de operação contínuo, que

compreende

- uma primeira região de reação compreendendo
- uma entrada dotada de uma linha de alimentação, com a linha de alimentação tendo

5 - uma primeira entrada que é adequada para introduzir a monoamina na linha de alimentação;

 - uma segunda entrada que é adequada para introduzir alquenilnitrila na linha de alimentação e é localizada entre a primeira entrada e a entrada da primeira região de reação;

10 - uma saída que é conectada à linha de alimentação; e

 - uma instalação de transferência para uma segunda região de reação; e

 - uma segunda região de reação,
com a linha de alimentação compreendendo a
15 aminoalquilnitrila.

O aparelho acima descrito para preparar uma aminoalquilnitrila é um aparelho preferido para realizar o processo da invenção para preparar uma aminoalquilnitrila.

20 O aparelho compreende uma primeira região de reação que compreende uma entrada dotada de uma linha de alimentação, com a linha de alimentação tendo uma primeira entrada que é adequada para introduzir a monoamina na linha de alimentação, e uma segunda entrada que é adequada para introduzir a alquenilnitrila na linha de alimentação. A segunda entrada é localizada entre a primeira entrada e a entrada da primeira região de reação.

25 Além disso, a primeira região de reação tem uma saída que é conectada à linha de alimentação. Isto possibilita que o processo da invenção para preparar uma aminoalquilnitrila seja realizado em um modo de reciclo contínuo ou o aparelho da invenção para preparar uma aminoalquilnitrila seja operado. Finalmente, a primeira região de reação tem uma instalação de

transferência que leva a uma segunda região de reação. Conseqüentemente, o aparelho da invenção para preparar uma aminoalquilnitrila da mesma forma tem uma segunda região de reação. O aparelho da invenção para preparar uma aminoalquilnitrila compreende a aminoalquilnitrila na linha de alimentação.

5 Este último assegura que, quando a alquenilnitrila é introduzida através da segunda entrada, ela é diluída pela aminoalquilnitrila e nenhuma introdução da alquenilnitrila na monoamina pura por conseguinte ocorre.

A primeira e a segunda regiões de reação do aparelho da invenção para preparar uma aminoalquilnitrila podem estar presentes na
10 forma de diferentes zonas em um vaso de reator. No entanto, é dada preferência à primeira e à segunda regiões de reação sendo diferentes vasos de reação ou uma cascata de vasos.

Estes dois vasos de reator podem ser conectados a um outro por meio de um tubo.

15 Além disso, a presente invenção ainda fornece um aparelho para preparar uma diamina a partir de uma aminoalquilnitrila correspondente, que compreende

- um aparelho para preparar uma aminoalquilnitrila como descrito acima; e

20 - uma região de redução.

A região de redução é preferivelmente um reator de leito fixo.

Como estabelecido acima, o aparelho da invenção para preparar uma aminoalquilnitrila é um aparelho preferido para realizar um processo de acordo com a invenção, para preparar uma aminoalquilnitrila.

25 A presente invenção, portanto, ainda considera o uso de um aparelho de acordo com a invenção, para preparar uma aminoalquilnitrila pela reação de uma monoamina correspondente com uma alquenilnitrila correspondente em um modo de operação contínuo.

Além disso, o aparelho da invenção para preparar uma diamina

é adequado para realizar o processo da invenção para preparar uma diamina.

Conseqüentemente, a invenção ainda considera o uso de um aparelho em conformidade com a invenção, para preparar uma diamina de uma aminoalquilnitrila correspondente. A invenção é ilustrada pelas seguintes figuras e exemplos.

Nas figuras,

A Figura 1 apresenta um fluxograma esquemático para um processo ilustrativo para preparar uma aminoalquilnitrila de acordo com a presente invenção, e

A Figura 2 apresenta um fluxograma esquemático para a preparação de uma diamina de uma aminoalquilnitrila correspondente, de acordo com a presente invenção.

A Figura 1 apresenta a etapa de reação da monoamina com a alquenilnitrila para formar a aminoalquilnitrila correspondente. Aqui, em um modo de reciclo da operação, a monoamina é introduzida através da entrada 1 e a alquenilnitrila é introduzida através da entrada 2 na corrente de reciclo. A reação real da monoamina com a alquenilnitrila ocorre no reator 5 através de um tubo que fornece um trocador de calor 3 entre a entrada 2 e o reator 5. A corrente de reação presente no reator 5 é parcialmente recirculada por meio de uma bomba 4 na corrente de reciclo, e a parte não circulada da corrente de reação é transferida através do trocador de calor 6 para um segundo reator 7. Isto possibilita que a corrente de reação nos reatores 5 e 7 tenha diferentes temperaturas. A corrente de reação compreendendo a aminoalquilnitrila deixa o reator 7 através da saída 8.

A Figura 2 apresenta a etapa de redução com o auxílio de hidrogênio. A aminoalquilnitrila, vindo da saída 8, é transferida através da entrada 14 para um reator de leito fixo 15 por meio de um tubo. Aqui, o leito fixo do catalisador causa a redução do grupo nitrila por meio de hidrogênio. Este é introduzido através da entrada 12. A amônia é introduzida através da

entrada 11, e a corrente de reação é conduzida de uma maneira tal que ela passa através de um trocador de calor 13 após a adição do hidrogênio e da amônia de modo a aquecê-la antes que a aminoalquilnitrila entre no reator 15 através da entrada 14. Isto tem, em particular, a vantagem de que a aminoalquilnitrila é reagida muito rapidamente no reator 15 e, portanto, tem apenas um tempo de permanência muito curto antes que ela entre em contato com o catalisador de hidrogenação. Isto resulta em menos subproduto (bisdiamina) sendo formado. A corrente de reação flui através do reator de leito fixo 15 de cima para baixo (modo de fluxo descendente) e percorre através do trocador de calor 17 até o separador 18, no qual o produto bruto é separado do hidrogênio, da monoamina e da amônia, e pode ser descarregado através da saída 20. Além disso, pelo menos parte do produto bruto pode ser recirculado para a corrente de reação por meio da bomba 16. A recirculação pelo menos parcial resulta em um processo de reciclo na hidrogenação, também, o que é preferido. A mistura de hidrogênio, monoamina e amônia, que é obtida, pode ser descarregada através da saída 19.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

A adição da DMA na ACN é realizada em uma cascata operada continuamente de vasos agitados, compreendendo três vasos agitados. A relação em volume dos três vasos agitados é de 1:1,5:2,5. A reação é realizada em uma pressão de 5 bar.

A temperatura nos primeiros dois vasos agitados é de 60 °C, e aquela no terceiro vaso é de 30 °C. A reação de adição é realizada em uma produção, calculada como alimentação de acrilonitrila por tempo unitário, com base no volume do primeiro vaso agitado, de 0,54 kg/litro/hora. A relação molar do material de partida da DMA para a ACN, é de 0,98. O conteúdo residual da acrilonitrila é de 3 % em peso (com base na mistura total do produto de reação). O tempo médio de permanência da mistura de reação

nos vasos do estágio de reação de adição, é de cerca de 4 horas.

A mistura do produto de reação do estágio de reação de adição é continuamente hidrogenada através de um catalisador de leito fixo contendo cobalto em um reação continuamente operado em um segundo estágio de reação. A velocidade espacial através do catalisador é de 1,0 kg (saída bruta da DMAPN)/kg(catalisador)/hora. A hidrogenação é realizada em uma pressão absoluta de 180 bar. A temperatura de saída do reator é de 120 °C. A relação em massa da corrente de circulação para a alimentação da DMAPN é de 2,5 kg/kg. A proporção da amônia na alimentação para a reação é de 0,8 kg (amônia)/kg (DMAPN), e a relação molar da amônia para a nitrila é de 5.

Após um período total de operação de 1300 horas, um avanço apreciável da nitrila é observado na hidrogenação ($> 0,1$ % de DMAPN na saída).

EXEMPLO 2

A adição da DMA sobre a ACN é realizada em uma cascata de vasos agitados continuamente operada, compreendendo sete vasos agitados. A relação em volume dos sete vasos agitados é de 1:1,5:2,5:3,4:3,4:3,4:4. A reação é realizada em uma pressão de 5 bar.

A temperatura nos primeiros dois vasos agitados é de 60 °C, e aquela nos terceiro ao sétimo vasos, é de 40 °C. A reação de adição é realizada em uma produção, calculada como alimentação de acrilonitrila por tempo unitário, com base no volume do primeiro vaso agitado, de 0,54 kg/litro/hora. A relação molar do material de partida da DMA para a ACN é de 0,98. O conteúdo de acrilonitrila residual é de cerca de 2 % em peso (com base na mistura total do produto de reação). O tempo médio de permanência da mistura de reação nos vasos do estágio de reação de adição, é de cerca de 16 horas.

Após um período de operação de 500 horas, uma quantidade reduzida de DMA é adicionada ao reator de adição por cerca de 24 horas, o

que leva ao conteúdo residual de acrilonitrila na mistura do produto elevando-se de 5 a 30 % em peso.

A mistura do produto de reação do estágio de reação de adição é continuamente hidrogenada através de um catalisador de leito fixo contendo cobalto em um reator continuamente operado em um segundo estágio de reação. A velocidade espacial através do catalisador é de 1,0 kg (saída bruta da DMAPN)/kg(catalisador)/hora. A hidrogenação é realizada em uma pressão absoluta de 180 bar. A temperatura de saída do reator é de 120 °C. A relação em massa da corrente de circulação para a alimentação da DMAPN é de 2,5 kg/kg. A proporção da amônia na alimentação para a reação é de 0,8 kg (amônia)/kg (DMAPN), e a relação molar da amônia para a nitrila é de 5.

Nenhum avanço da nitrila é detectado na saída do estágio de hidrogenação dentro das primeiras 500 horas de operação.

Após um período total de operação de 530 horas, um avanço apreciável da nitrila é observado na hidrogenação ($> 0,2$ % de DMAPN na saída).

EXEMPLO 3

A adição da DMA sobre a ACN é realizada em uma cascata continuamente operada de vasos agitados, compreendendo três vasos agitados. A relação em volume dos três vasos agitados é de 1:1,5:2,5.

A reação é realizada em uma pressão de 5 bar. A temperatura nos primeiros dois vasos agitados é de 60 a 80 °C, e aquela no terceiro vaso, é de 30 a 45 °C. A reação de adição é realizada em uma produção, calculada como alimentação de acrilonitrila por tempo unitário, com base no volume do primeiro vaso agitado, de 0,44 a 0,54 kg/litro/hora. A relação molar do material de partida da DMA para a ACN é de 1,08 a 1,18. O conteúdo de acrilonitrila residual é de menos do que 0,2 % em peso (com base na mistura total do produto de reação). O tempo médio de permanência da mistura de reação nos vasos do estágio de reação de adição, é de cerca de 4 horas.

A mistura do produto de reação do estágio de reação de adição é continuamente hidrogenada através de um catalisador de leito fixo contendo cobalto em um reator continuamente operado em um segundo estágio de reação. A velocidade espacial através do catalisador é de 1,0 kg (saída bruta da DMAPN)/kg(catalisador)/hora. A hidrogenação é realizada em uma
5 pressão absoluta de 180 bar. A temperatura de saída do reator é de 120 °C. A relação em massa da corrente de circulação para a alimentação da DMAPN é de 2,5 kg/kg. A proporção da amônia na alimentação para a reação é de 0,8 kg (amônia)/kg (DMAPN), e a relação molar da amônia para a nitrila é de 5.

10 Nenhum avanço da nitrila na hidrogenação é observado dentro de um período de operação de 600 horas.

EXEMPLO 4

A reação de adição da DMA sobre a ACN é realizada em uma usina continuamente operada contendo um circuito bombeado tendo dois
15 vasos, e um vaso através do qual o fluxo laminar ocorre, e dois outros vasos. A relação em volume dos vasos do circuito bombeado para o vaso através do qual o fluxo laminar ocorre e os dois outros vasos, é de 1:0,2:2:3.

A temperatura no circuito bombeado é de 60 °C, e aquela nos outros vasos é de 30 a 45 °C. A reação de adição é realizada em uma
20 produção, calculada como alimentação da acrilonitrila, por tempo unitário, com base no volume do circuito bombeado, de 0,75 kg/litro/hora. A relação da quantidade de DMAPN bruta bombeada através dos primeiros dois vasos para a mistura do produto de reação, é de 30 kg/kg.

A relação molar do material de partida da DMA para a ACN, é
25 de 1,08. O conteúdo residual da acrilonitrila é de menos do que 0,1 % em peso (com base na mistura total do produto de reação) na corrente de reação após o 5º vaso. O tempo médio de permanência da mistura de reação nos vasos do estágio de reação de adição, é de cerca de 4 horas. A reação é realizada em uma pressão de 4 bar. A acrilonitrila usada tem um conteúdo de

água de cerca de 0,4 %.

As misturas do produto de reação do estágio de reação de adição são continuamente hidrogenadas através de um catalisador de leito fixo contendo cobalto em um reator continuamente operado em um segundo
5 estágio de reação. A velocidade espacial é em média de 1,0 kg (saída bruta da DMAPN)/kg (catalisador)/hora. A hidrogenação é realizada em uma pressão absoluta de 180 bar. A temperatura de saída do reator é de cerca de 144 °C. A relação em massa da corrente de circulação para a alimentação da DMAPN é de 2,5 kg/kg. A proporção da amônia na alimentação para a reação é de 0,8 kg
10 (amônia)/kg (DMAPN), e a relação molar da amônia para nitrila é de 5.

Nenhum avanço da nitrila na hidrogenação é observado dentro de um período de operação de 6 meses; durante este tempo, uma quantidade total de cerca de 4500 kg (DMAPN)/kg (catalisador) é hidrogenada.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar uma aminoalquilnitrila pela reação de uma monoamina correspondente com uma alquenilnitrila correspondente em um modo contínuo de operação, o processo caracterizado pelo fato de que
5 compreende as etapas:

(a) alimentação da monoamina correspondente em uma corrente de reação continuamente conduzida;

(b) alimentação da alquenilnitrila correspondente em uma corrente de reação, com esta já compreendendo a aminoalquilnitrila em
10 adição;

(c) reação da corrente de reação em uma primeira região de reação; e

(d) pelo menos a transferência parcial da corrente de reação para pelo menos uma segunda região de reação para outra reação.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a aminoalquilnitrila é 3-dimetilaminopropionitrila.

3. Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que pelo menos as etapas (a) a (c) são realizadas no modo de reciclo.

20 4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a alquenilnitrila e a monoamina são introduzidas na forma líquida.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que, além da alquenilnitrila correspondente, a
25 corrente de reação tem um excesso mínimo de monoamina correspondente de 0,1 % molar, com base na alquenilnitrila.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a reação na etapa (c) é realizada de modo que o consumo de alquenilnitrila se situe na faixa de 80 a 98 %.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o conteúdo residual da alquienilnitrila na corrente de reação após a reação na etapa (d), é de menos do que 1 % em peso.

5 8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a corrente de reação na primeira e na segunda regiões de reação na reação tem diferentes temperaturas.

10 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a corrente de reação na primeira região de reação na reação, tem uma temperatura mais elevada do que na pelo menos segunda região de reação.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a temperatura da corrente de reação na primeira região de reação situa-se na faixa de 20 °C a 110 °C.

15 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a temperatura da corrente de reação na pelo menos segunda região de reação situa-se na faixa de 0 a 100 °C.

20 12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que as pressões manométricas nas primeira e segunda regiões de reação, são idênticas ou diferentes e situam-se na faixa de 1 bar a 20 bar.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que água é introduzida na corrente de reação antes da reação na primeira região de reação.

25 14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que a monoamina é introduzida na forma de uma solução aquosa na corrente de reação.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que a monoamina não reagida é separada da

corrente de reação após a reação na segunda região de reação ou fora da segunda região de reação.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que compreende a etapa adicional:

5 (e) descarga da corrente de reação da segunda região de reação após a reação.

17. Processo para preparar uma diamina de uma aminoalquilnitrila correspondente, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas:

10 (a) introdução da corrente de reação descarregada na etapa (e) da reivindicação 16, em uma região de redução; e

(b) redução da aminoalquilnitrila presente na corrente de reação na diamina correspondente.

15 18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a redução é efetuada por meio de hidrogênio.

19. Processo de acordo com as reivindicações 17 ou 18, caracterizado pelo fato de que a amônia é introduzida na corrente de reação antes da etapa (b).

20 20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 19, caracterizado pelo fato de que as etapas (a) e (b) são realizadas em um modo de operação contínuo.

21. Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o produto bruto da etapa (b) de acordo com a reivindicação 17, é, pelo menos parcialmente, recirculado em uma corrente de reciclo.

25 22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 18, 19 e 21, caracterizado pelo fato de que o hidrogênio e a amônia são introduzidos na corrente de reciclo, na direção da corrente de reciclo, antes da introdução da corrente de reação na etapa (a) da reivindicação 17.

23. Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado

pelo fato de que a corrente de reciclo segue através de um trocador de calor para aquecê-la após a introdução do hidrogênio e da amônia, e antes da introdução na etapa (a) da reivindicação 17.

24. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 23, caracterizado pelo fato de que a redução é realizada através de um catalisador de leito fixo.

25. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 24, caracterizado pelo fato de que a temperatura máxima na região de redução, durante a redução, é de 150 °C.

26. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 25, caracterizado pelo fato de que a redução é realizada adiabaticamente.

27. Aparelho para preparar uma aminoalquilnitrila mediante a reação de uma monoamina correspondente com uma alquenilnitrila correspondente, em um modo de operação contínuo, o aparelho caracterizado pelo fato de que compreende

- uma primeira região de reação compreendendo:
- uma entrada dotada de uma linha de alimentação, com a linha de alimentação tendo:

- uma primeira entrada que é adequada para introduzir a monoamina na linha de alimentação;

- uma segunda entrada que é adequada para introduzir a alquenilnitrila na linha de alimentação, e é localizada entre a primeira entrada e a entrada da primeira região de reação;

- uma saída que é conectada à linha de alimentação; e

- uma instalação de transferência para uma segunda região de reação; e

- uma segunda região de reação, com a linha de alimentação compreendendo a aminoalquilnitrila.

28. Aparelho de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que a primeira e a segunda regiões de reação são vasos de reator diferentes.

5 29. Aparelho de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que a instalação de transferência entre os vários vasos de reator, é um tubo.

30. Aparelho para preparar uma diamina de uma aminoalquilnitrila correspondente, caracterizado pelo fato de que compreende

10 - um aparelho como definido em qualquer das reivindicações 27 a 29; e

- uma região de redução.

31. Aparelho de acordo com a reivindicação 30, caracterizado pelo fato de que a região de redução é um reator de leito fluido.

15 32. Uso de um aparelho como definido em qualquer das reivindicações 27 a 29, o uso caracterizado pelo fato de ser para preparar uma aminoalquilnitrila mediante a reação de uma monoamina correspondente com uma alquenilnitrila correspondente, em um modo de operação contínuo.

20 33. Uso de um aparelho como definido nas reivindicações 30 ou 31, o uso caracterizado pelo fato de ser para preparar uma diamina de uma aminoalquilnitrila correspondente.

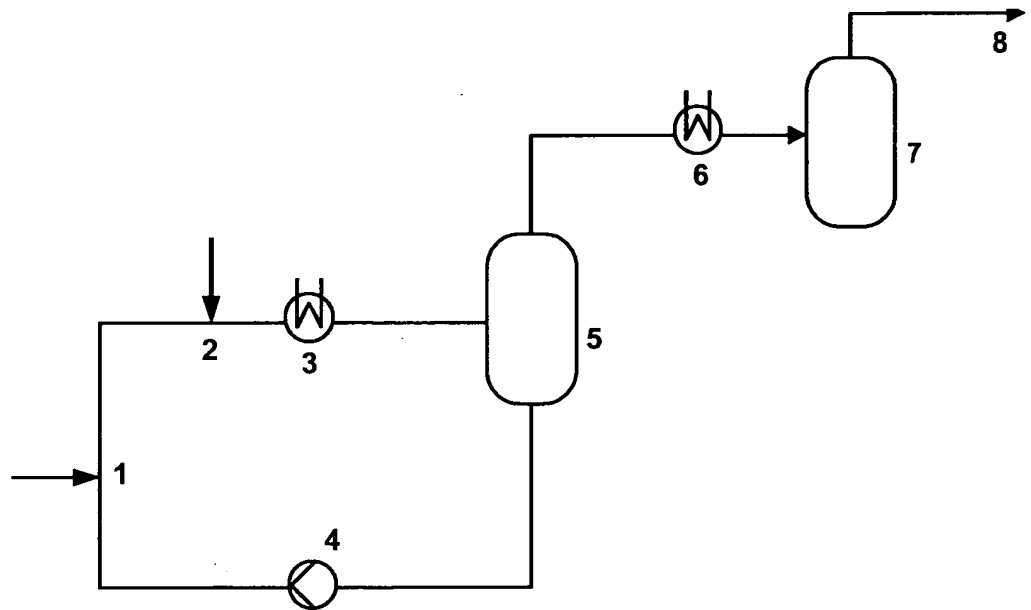


Figura 1

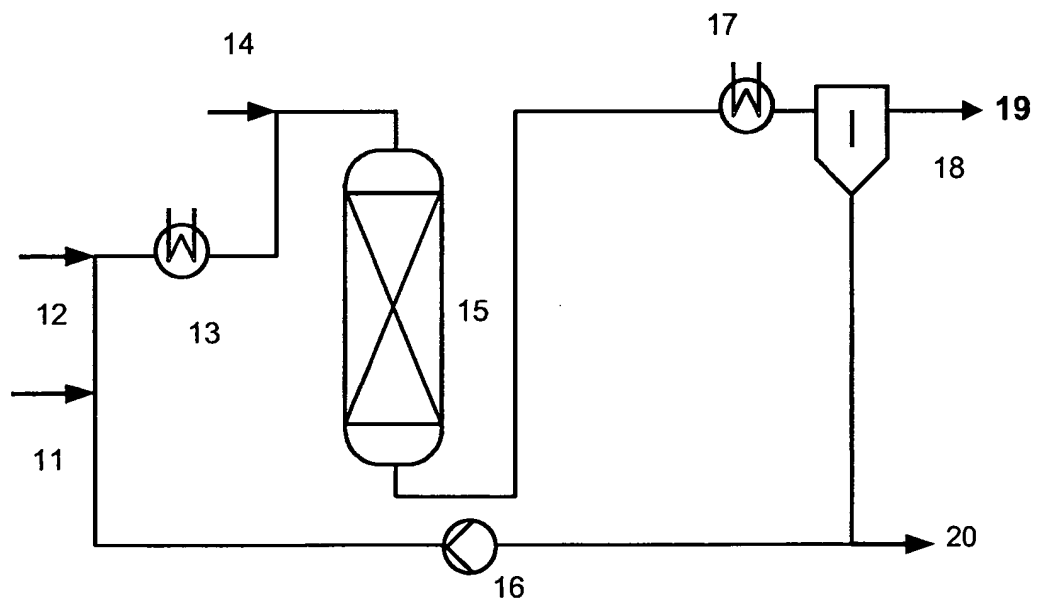


Figura 2

RESUMO

“PROCESSOS E APARELHOS PARA PREPARAR UMA AMINOALQUILNITRILA, E PARA PREPARAR UMA DIAMINA, E, USO DE UM APARELHO”

- 5 A presente invenção diz respeito a processos para preparar uma aminoalquilnitrila mediante reação de uma monoamina correspondente com uma alquenilnitrila correspondente em modo contínuo, compreendendo as etapas de: (a) alimentar a monoamina correspondente a uma corrente de reação contínua; (b) alimentar a alquenilnitrila correspondente a uma corrente
- 10 de reação, a qual já contenha a aminoalquilnitrila em adição; (c) converter a corrente de reação em uma primeira região de reação; e (d) pelo menos parcialmente transferir a corrente de reação para pelo menos uma segunda região de reação para outra conversão. A invenção ainda diz respeito a processos para preparar uma diamina da aminoalquilnitrila, o aparelho
- 15 adequado para realizar os processos, e a seu uso correspondente.