
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8006203**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor het hydrogeneren van een aromatisch dinitril.**

⑤1 Int.Cl³: C07C87/28, B01J23/89.

⑦1 Aanvrager: Suntech, Inc. te Philadelphia, Pennsylvanië, Ver. St. v. Am.

⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octroobureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8006203.

②2 Ingediend 13 november 1980.

③2 Voorrang vanaf 16 november 1979.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 95189 .

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 16 juni 1981.

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

Werkwijze voor het hydrogeneren van een
aromatisch dinitril.

Het is bekend aromatische dinitrilen te hydrogeneren tot di-primaire aminen en vele katalysatoren zijn voor deze werkwijze beschreven. In het Amerikaanse octrooischrift 3.117.162 worden rhodium en andere platina metaalkatalysatoren op verschillende dragers genoemd voor het hydrogeneren van nitrilen. 5 Het Amerikaanse octrooischrift 3.255.248 vermeldt een gesinterde cobalt (of nikkel)oxydekatalysator voor de nitrilhydrogenering. Het Britse octrooischrift 1.149.251 beschrijft een mengsel van een grootste hoeveelheid cobalt en een kleine hoeveelheid zirkoon 10 als katalysator voor de dinitrile hydrogenering tot di-primaire aminen. In een artikel door Yuzuru Takagi en medewerkers (Sci, Papers I.P.C.R. V. 61 (3): 1967) wordt gezegd, dat een gemengde katalysator van rhodium en platina zeer effectief is voor de aromatische dinitril hydrogenering.

15 Een zelfde vermelding wordt gevonden in het Amerikaanse octrooischrift 3.177.258 voor ruthenium gecombineerd met platina, palladium of rhodium als katalysator voor de nitrile hydrogenering en andere hydrogeneringen.

20 Het Amerikaanse octrooischrift 3.350.455 beschrijft een tweetraps-proces voor het omzetten van alifatische dinitrilen in de diaminen door eerst ozoniseren en vervolgens reduceren van het ozonide met waterstof met behulp van een cobalt of rhodiumkatalysator.

25 In geval van katalysatoren zoals de zogenaamde skeletcobalt-katalysator (bijvoorbeeld 85% metallisch cobalt plus bindmiddelen; Harshaw 1606) is de reductie van het aromatisch dinitril tot het

diamine vrij selectief (dat wil zeggen enkele bijprodukten), maar de levensduur van de katalysator is vrij kort. In geval van katalysatoren, zoals rhodium op drager (bijvoorbeeld 5% rhodium op aluminiumoxyde) is de reductie van het aromatisch dinitril
5 aanvankelijk zeer snel, maar verloopt slechts tot ongeveer een-
vierde van de totale produktie. Derhalve bevat het eindprodukt hoofdzakelijk niet gereageerd nitril en gedeeltelijk gereageerd nitril.

Gevonden werd nu, dat deze nadelen van cobalt en rhodium
10 katalysatoren in de aromatische dinitril hydrogenering overwonnen worden door toepassen als katalysator voor de reactie van een cobaltkatalysator met rhodiumpromotor, waarin de gewichtsverhouding van rhodium en cobalt niet groter is dan 1,0.

Fig. 1 toont enkele gegevens van de bekende reductie van
15 tereftalonitril met een cobaltkatalysator,

fig. 2 toont gegevens van de bekende reductie van tereftalonitril met een rhodiumkatalysator,

fig. 3, 4 en 5 tonen gegevens van de reductie van tereftalonitril met verschillende cobaltkatalysatoren met
20 rhodiumpromotor volgens de uitvinding.

De algemene werkwijze voor de hydrogenering van de aromatische nitrilen is bekend en de gemengde katalysator wordt op de gebruikelijke wijze toegepast. De geprefereerde uitvoeringsvorm van de uitvinding omvat echter uitvoeren van de hydrogenering van
25 een aromatisch dinitril, bijvoorbeeld van de benzeen en naphthaleenserie, in een oplosmiddelsysteem, dat een ether, ammoniak en een hoeveelheid water van ongeveer 10 tot ongeveer 20 vol.% van het totale gebruikte oplosmiddel (dat wil zeggen ether plus water) bevat. Een dergelijk systeem wordt beschreven
30 in S.N. 8.310, ingediend 1 februari 1979.

In de geprefereerde werkwijze volgens de uitvinding wordt een mengsel van het oplosmiddel, nitril, ammoniak, water en katalysator verhit op een reactietemperatuur van ongeveer 85 tot ongeveer 150°C, bij voorkeur ongeveer 115 tot ongeveer 125°C en waterstof
35 wordt onder roeren ingeleid tot een waterstofdruk van ongeveer 35 tot ongeveer 210 kg/cm². Men laat de reactie verlopen totdat

de waterstofopname stopt of totdat monsters tonen, dat alle nitril is omgezet. Vervolgens wordt de reaktor gekoeld en geopend en de inhoud wordt verwijderd en gefiltreerd voor winnen van de katalysator. Het filtraat wordt gedestilleerd voor het terugwinnen van oplosmiddel en het produkt wordt onder verminderde druk gedestilleerd.

De werkwijze kan worden uitgevoerd in de gebruikelijke inrichtingen voor dergelijke reacties en bij voorkeur in een continu druppelbedreaktor. In een dergelijke inrichting worden de nitriloplossing en de waterstof gevoerd door een katalysatorbed en de katalysator is aanwezig in groter overmaat boven het in de reactiezone aanwezige nitril.

De hydrogenering van dinitril tot diamine kan worden uitgevoerd met een grote verscheidenheid van aromatische dinitrilen, maar zoals vermeld bij voorkeur met die van de benzeen of naphthaleengroep zoals fthalonitril, isofthalonitril, tereftalonitril, 1,2-, 2,3-, 1,4-, 1,6-, 2,6- of 1,8-dicyanonafthaleen en dergelijke. Het zal duidelijk zijn, dat de aromatische ring substituenten kan hebben, zoals lager alkyl (methyl, ethyl, butyl enz.), halogeen, alkoxy en dergelijke groepen, die in de hydrogenering inert zijn.

Het toegepaste oplosmiddel zal een ether of een polyether (bij voorkeur di- of tri) zijn en bij voorkeur met 4 - 6 koolstofatomen en een koolstof tot zuurstofverhouding van 2:1 tot 5:1. Cyclische ethers zoals dioxan en tetrahydrofuran zijn bruikbaar evenals acyclische ethers, waarvan voorbeelden zijn ethyleenglycoldimethylether en diethyleenglycoldimethylether. Het geprefereerde oplosmiddel is diethyleenglycoldimethylether.

De hoeveelheid ammoniak in de reactiemassa zal van ongeveer 5 tot ongeveer 30 vol.% van het oplosmiddel zijn. Aangenomen wordt, dat de ammoniak helpt bij het onderdrukken van de vorming van ongewenste secundaire en tertiaire amine bijprodukten.

De aanwezigheid van een bepaalde hoeveelheid water in de reactiemassa is van belang voor het verkrijgen van optimale resultaten in de werkwijze. Vaak worden polymere of zuurstof bevattende bijprodukten verkregen, wanneer de hydrogenering van een nitril

wordt uitgevoerd in een watersysteem, dat ammoniak bevat. Door regelen van de hoeveelheid water op ongeveer 10 tot ongeveer 20 vol.% van het totale gebruikte oplosmiddel (dat wil zeggen ether plus water) is het produkt echter het gewenste primaire amine met hoge opbrengst. Een ander voordeel van het effect van de specifieke hoeveelheid water in de reactiemassa is dat de reactiesnelheid duidelijk groter is bij een waterconcentratie van ongeveer 10%. Meer dan 20% water geeft een verdere geringe vergroting van de reactiesnelheid, maar de opbrengst aan gewenst produkt daalt. Nog een voordeel van de aanwezigheid van water in de werkwijze is, dat opbrengsten aan produkt hoog blijven wanneer de katalysator teruggevoerd wordt.

De opbrengst aan di-primaire aminen, die worden gevormd in de werkwijze, daalt wanneer de concentratie van nitril in het oplosmiddel wordt verhoogd. In het algemeen worden bevredigende resultaten verkregen met tot ongeveer 25 gew.% nitril, gebaseerd op het oplosmiddel. De voorkeur wordt gegeven aan lagere concentraties, maar praktische overwegingen dicteren normaal ongeveer 5% als de benedengrens.

De cobaltkatalysator is een gebruikelijke cobalhydrogeneringskatalysator. Een bruikbaar type kan een skeletkatalysator zijn, zoals Raney cobalt. Een andere bruikbare katalysator kan van het type zijn, waarin cobalt is aangebracht op een drager bijvoorbeeld aluminiumoxyde, siliciumdioxyde, kiezelgoer, siliciumdioxyde-aluminiumoxyde en dergelijke. In het algemeen zal van ongeveer 5 tot ongeveer 20 gew.% van de katalysator en drager cobalt zijn. Bij voorkeur wordt de dragerkatalysator vooraf gereduceerd met waterstof voor omzetten van het oxyde in metallisch cobalt, en werd toegepast, zal ze een kiezelgoer, een siliciumdioxyde en/of een aluminiumoxyde type bindmiddel hebben. Deze katalysatoren zijn in de handel verkrijgbaar en een voorbeeld daarvan is Harshaw 1606.

Het rhodium, dat toegepast wordt als promotor voor de cobaltkatalysator, kan zelf bij voorkeur een gebruikelijk type katalysator zijn, dat rhodium (of zijn oxyde) bevat op een drager, bij voorkeur aluminiumoxyde.

Zoals vermeld, moet de gewichtsverhouding van rhodium en cobalt 1,0 of kleiner zijn, omdat gevonden is, dat boven deze verhouding slechts gedeeltelijke reductie van het nitrile wordt verkregen. Een verhouding van slechts 0,1 blijkt effectief te zijn, maar in het algemeen worden verhoudingen van ongeveer 0,2 tot 1,0 toegepast. Specifieke verhoudingen van 0,2, 0,33, 0,5 en 0,66 bleken bijzonder geschikt.

Het is ook van belang, dat wanneer het cobalt wordt vervangen door nikkel, de dinitrilreductie volgens de uitvinding niet effectief is. Met het oog op de overeenkomst van katalytische werking van nikkel en cobalt is het verrassend, dat alleen cobaltekatalysatoren met rhodiumpromotor werkzaam zijn in de uitvinding.

Enkele andere methoden kunnen worden toegepast voor het maken van de katalysator voor de uitvinding. Een methode is eenvoudig mengen van de gebruikelijke cobalt en rhodiumkatalysatoren in de gewenste verhouding. Hoewel het niet een geprefereerde methode is, geeft deze methode een grotere reactiesnelheid en een lange katalysator levensduur.

Een enigszins betere methode is impregneren van een cobalt op dragerkatalysator met een oplosbaar rhodiumzout, verdampen van het oplosmiddel en calcineren. De hoeveelheid rhodium, die op de cobalt op dragerkatalysator wordt gebracht, varieert afhankelijk van de hoeveelheid aanwezige cobalt, maar bij voorkeur is de hoeveelheid rhodium ongeveer 3 tot 35 gew.% van het cobalt. Een op deze wijze bereide gemengde katalysator heeft een langere levensduur, hoewel wanneer het rhodiumgehalte laag is (2 tot 5%) de reactiesnelheid een weinig kan verminderen. Bij hogere rhodiumbeladingen van ongeveer 15 tot 35% verloopt de reactie met grotere snelheid en wordt een langere katalysator levensduur verkregen.

Een geprefereerde katalysator voor de werkwijze wordt verkregen door impregneren van een cobaltekatalysator op kiezelgoerdrager. Het kiezelgoer bevat ongeveer 60 gew.% cobalt en dit wordt geïmpregneerd met rhodiumchloride in een hoeveelheid, die een gewichtsverhouding van rhodium tot cobalt van 1:3

(dat wil zeggen 0,33) geeft. Vervolgens wordt de geïmpregneerde kiezelgoerdrager in lucht op ongeveer 700°C verhit gedurende ongeveer 4 uren, waardoor de cobaltkatalysator met rhodium-promotor wordt verkregen, die ongeveer 51% cobalt en ongeveer 17% rhodium bevat.

De uitvinding wordt toegelicht in de volgende voorbeelden.

Algemene methode

Een autoclaaf met roerder wordt gevuld met 900 ml diethyleenglycoldimethylether (diglyme), 100 ml ammoniak, 100g tereftthalonitril (TPN) en de gewenste hoeveelheid katalysator en 100 ml water. De autoclaaf wordt verhit tot 125°C. Waterstof wordt snel ingevoerd totdat de gewenste druk is bereikt. De absorptie van waterstof begint onmiddellijk en aanvullende waterstof wordt toegevoegd om de druk op het gewenste niveau te houden. Het verloop van de reactie wordt gevolgd door meten van het volume waterstof, dat wordt verbruikt en door periodiek onttrekken van een klein monster van het reactiemengsel voor analyse. Wanneer de analyse blijkt, dat alle terefthaalzuur heeft gereageerd, wordt het roeren gestopt en de reactor wordt snel gekoeld en geopend. Het reactiemengsel wordt gefiltreerd voor winnen van de katalysator en vervolgens snel verdampt voor verwijderen van het oplosmiddel. De residuolie wordt gedestilleerd bij ongeveer 100°C en 0,5 mm Hg en verkregen wordt praktisch zuiver p-xylyleendiamine. In de destillatiekolf blijft een kleine hoeveelheid hoogkokend residu achter.

In de tekening

geeft fig. 1 de resultaten, verkregen bij hydrogeneren van terefthaalnitril (TPN) met een cobaltkatalysator (Harshaw 1606), die drie opeenvolgende malen wordt gebruikt bij 125°C bij drukken van 112 - 105 kg/cm. Opgemerkt wordt, dat elke keer dat de katalysator opnieuw werd gebruikt de reactiesnelheid snel daalde en na ongeveer 150 omkeringen (bijvoorbeeld grammen nitril omgezet per gram katalysator) was de snelheid gedaald tot ongeveer eenvierde van de oorspronkelijke waarde, wat wijst op een zeer korte katalysator levensduur.

Toont fig. 2 de waterstofopnamesnelheid voor de TPN reductie

met een gebruikelijke rhodiumkatalysator op aluminiumoxydedrager. Opgemerkt wordt, dat hoewel de opname aanvankelijk snel is, ze snel daalt tot een punt, waar slechts ongeveer één equivalent waterstof reageert per equivalent TPN in plaats van de vier
 5 equivalenten, die vereist zijn voor de volledige reactie. In dit systeem zouden dus slechts ongeveer eenvierde van de beschikbare nitrilgroepen gehydrogeneerd worden.

Illustreert fig. 3 de uitvinding als uitgevoerd met een cobaltkatalysator met rhodiumpromotor, waarin de cobaltkatalysator wordt gemengd met een gemengde rhodiumkatalysator op
 10 aluminiumoxydedrager. Ter vergelijking is ook een cobaltkatalysator alleen getoond. Zoals blijkt werkt na 26 uren reageren de rhodium-cobaltkatalysator nog steeds, terwijl de cobaltkatalysator alleen dood is na 18 uren.

Uit fig. 3 blijkt dat voor de cobaltkatalysator met rhodiumpromotor het omkeergetal ongeveer 300 is. Het omkeergetal is het aantal grammen nitril, dat wordt gereduceerd per gram
 15 katalysator en geeft het aantal malen, dat de katalysator opnieuw kan worden gebruikt zonder regenereren en is door zijn maat voor de katalysator levensduur.
 20

Fig. 4 vergelijkt de snelheid van TPN hydrogenering met behulp van de rhodium-cobaltkatalysator met dat van een skelet-cobaltkatalysator. Opgemerkt wordt, dat de katalysator met promotor een toename van de snelheid geeft, die 50% is boven
 25 die, welke wordt verkregen met het cobalt alleen.

Fig. 5 toont de resultaten, verkregen met een geprefereerde katalysator, waar het rhodium is geïmpregneerd op de cobalt-dragerkatalysator. Opgemerkt wordt, dat het omkeergetal van de katalysator boven 500 is, een zeer belangrijke en significante
 30 eigenschap voor commerciële toepassing van de katalysator.

Tabel A toont de resultaten, die worden verkregen met een commercieel verkrijgbare cobaltkatalysator op kiezelgoerdrager, geïmpregneerd met rhodium als hiervoor beschreven, die 17 gew.%
 35 rhodium van 51% cobalt bevatte. Zoals uit de gegevens blijkt, wordt een gemiddelde hydrogeneringssnelheid van 18,9g TPN, omgezet per gram katalysator-uur, verkregen. Het omkeergetal

voor deze katalysator is boven 1000. Zowel de reactiesnelheid als de katalysator levensduur zijn aanzienlijk verbeterd, vergeleken bij die waargenomen bij elk der componenten aan alleen.

5 In tabel B zijn bovenstaande gegevens voor vergelijking samengevat en deze tabel toont de zeer significante verbetering in de levensduur, die wordt verkregen met de katalysator met rhodiumpromotor.

8006203

Tabel B

<u>Katalysator</u>	<u>TPN Reduktie katalysatoren</u> <u>Snelheid</u> <u>(g TPN omgezet/g kat. uur)</u>	<u>Levensduur</u> <u>Omkeertal (g TPN/g kat.)</u>
85% Cobalt (Harshaw 1606)	10,5	150
60% Cobalt/kieselgoer	5,2	(niet bepaald)
5% Rhodium/Al ₂ O ₃	18,0	25
5% Rh/Al ₂ O ₃ *		
Cobalt (Harshaw 1606)	15,7	400
(5% Rh + 60% Co) kieselgoer	6,1	500 +
(17% Rh + 51% Co) kieselgoer	19,9	1000 +

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor het hydrogeneren van een aromatisch dinitril tot het overeenkomstige di-primaire amine in aanwezigheid van een katalysator, met het kenmerk, dat als katalysator wordt gebruikt een cobaltekatalysator met rhodiumpromotor, waarin de
5 gewichtsverhouding van rhodium en cobalt 1,0 of kleiner is.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het aromatisch dinitril van de benzeen of naphthaleengroep is.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het dinitril tereftalonitril is.

10 4. Werkwijze voor het hydrogeneren van tereftalonitril tot p-xylyleendiamine, met het kenmerk, dat tereftalonitril wordt gehydrogeneerd bij een temperatuur van ongeveer 85 tot ongeveer 150°C in aanwezigheid van een cobaltekatalysator met rhodiumpromotor, waarin de gewichtsverhouding van rhodium en cobalt
15 1,0 of kleiner is.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de reactie wordt uitgevoerd in een ether of polyetheroplosmiddel, welke ether 4 - 6 koolstofatomen bevat en een koolstof/zuurstofverhouding heeft van 2:1 tot 5:1, welk oplosmiddel ammoniak bevat
20 in een hoeveelheid van ongeveer 10%.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de ether diethyleenglycoldimethylether is.

7. Werkwijze voor het hydrogeneren van tereftalonitril tot p-xylyleendiamine, met het kenmerk, dat tereftalonitril wordt
25 gehydrogeneerd in aanwezigheid van een cobaltekatalysator met rhodiumpromotor bij een temperatuur van 115 tot 125°C in een etheroplosmiddelsysteem, waarin de ether 4 - 6 koolstofatomen bevat en een koolstof/zuurstofverhouding heeft van 2:1 tot 5:1, welk oplosmiddel ammoniak bevat in een hoeveelheid van 5 tot
30 30 vol.% van de ether en water in een hoeveelheid van 10 tot 20 vol.% van het oplosmiddel en waarin de gewichtsverhouding van rhodium en cobalt in de katalysator 1,0 of kleiner is.

8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het oplosmiddel diethyleenglycoldimethylether is.

9. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de katalysator bestaat uit een cobaltekatalysator op drager met rhodiumpromotor en 51% cobalt en 17% rhodium bevat.

5 10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de cobaltekatalysator is aangebracht op een kiezelgoerdrager.

11. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de katalysator bestaat uit cobalt op kiezelgoer, waarin door hydrogeneren rhodium als promotor is aangebracht.

10 12. Katalysator op drager, die cobalt bevat met rhodium als promotor, waarin de gewichtsverhouding van rhodium en cobalt 1,0 of kleiner is.

13. Katalysator op drager, die cobalt bevat, waarin door impregneren rhodium als promotor is aangebracht en waarin de gewichtsverhouding van rhodium en cobalt 1,0 of kleiner is.

15 14. Katalysator volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat de drager kiezelgoer is.

Fig. 1.

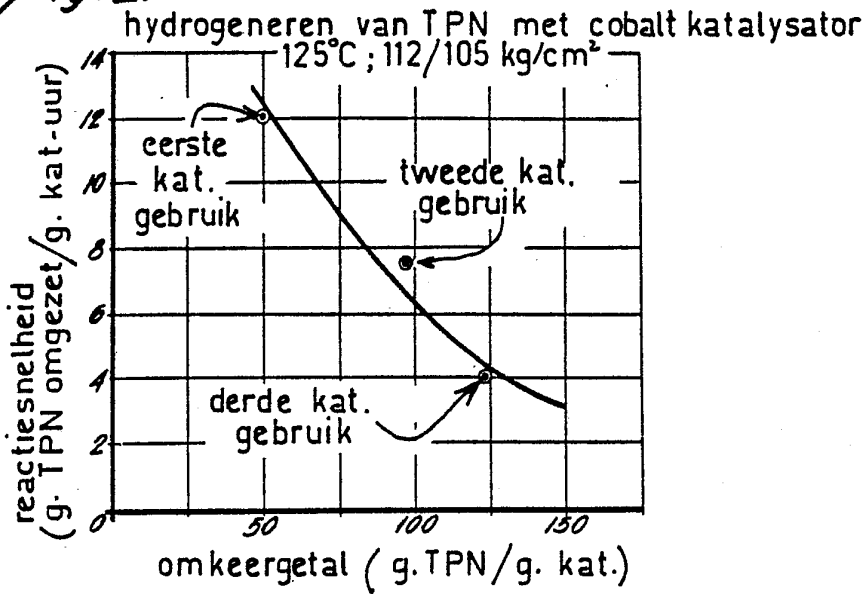


Fig. 2.

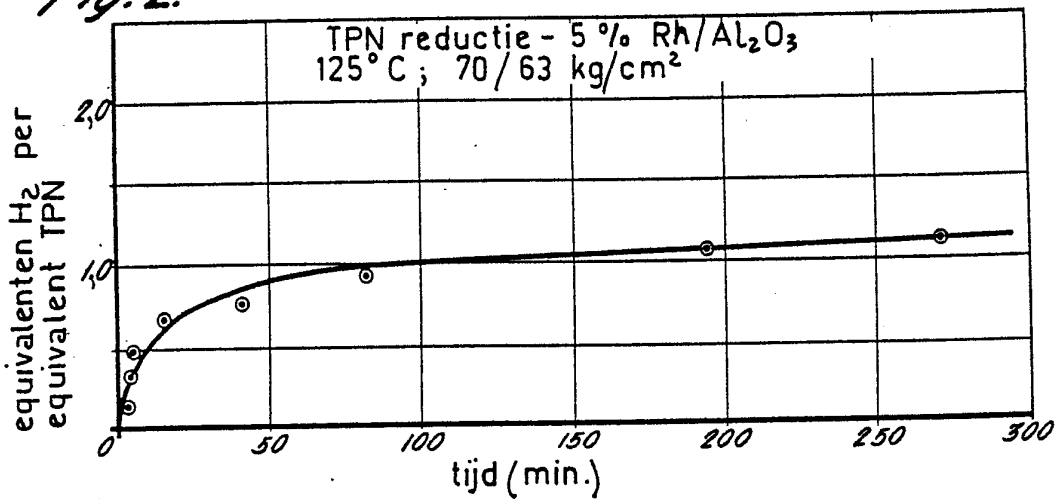
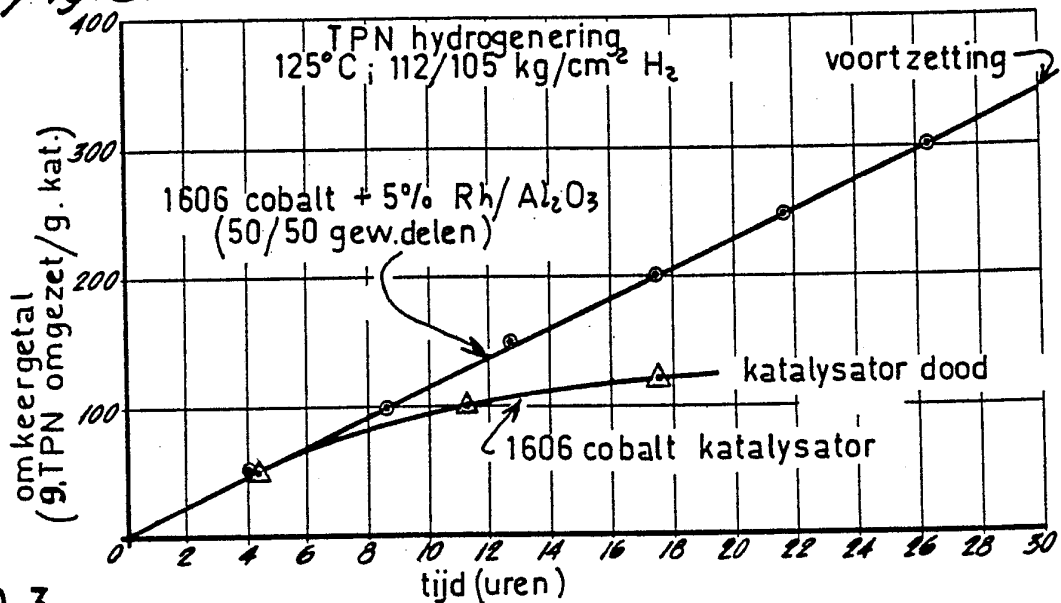
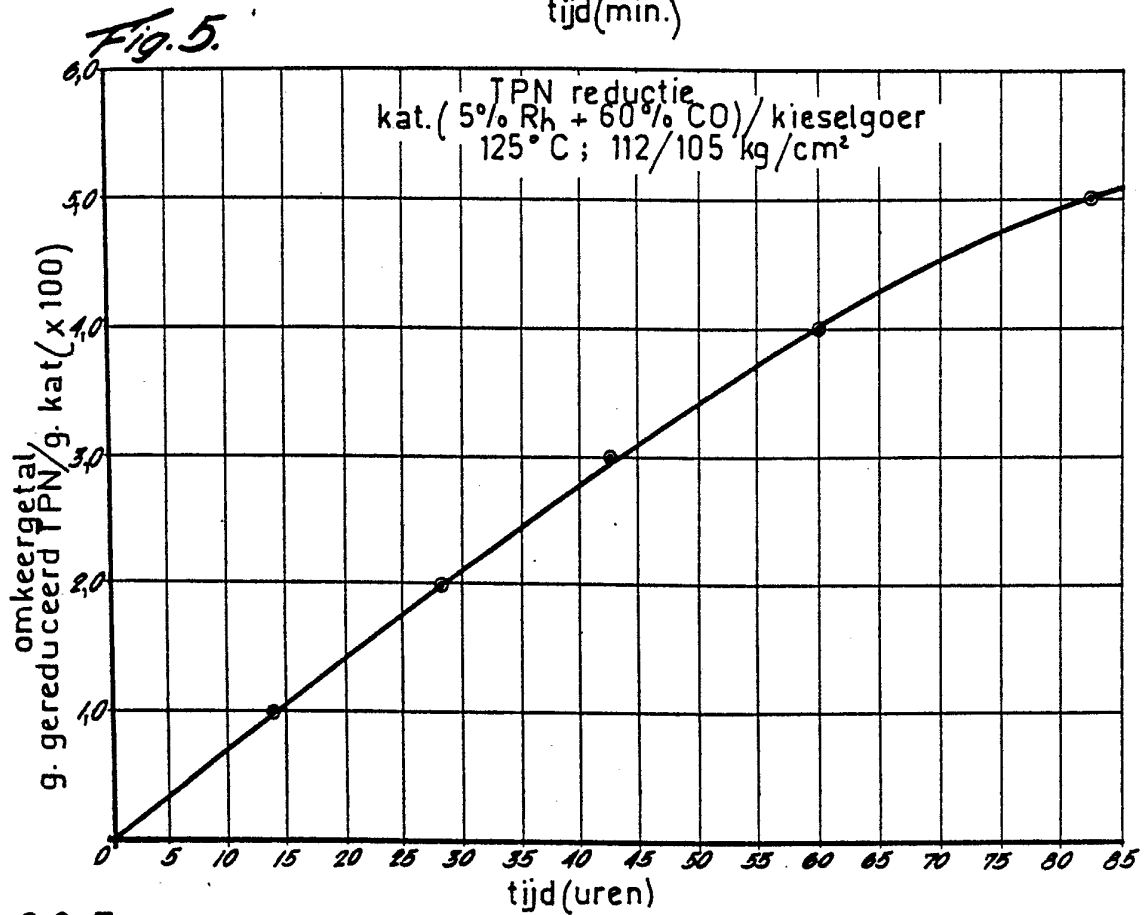
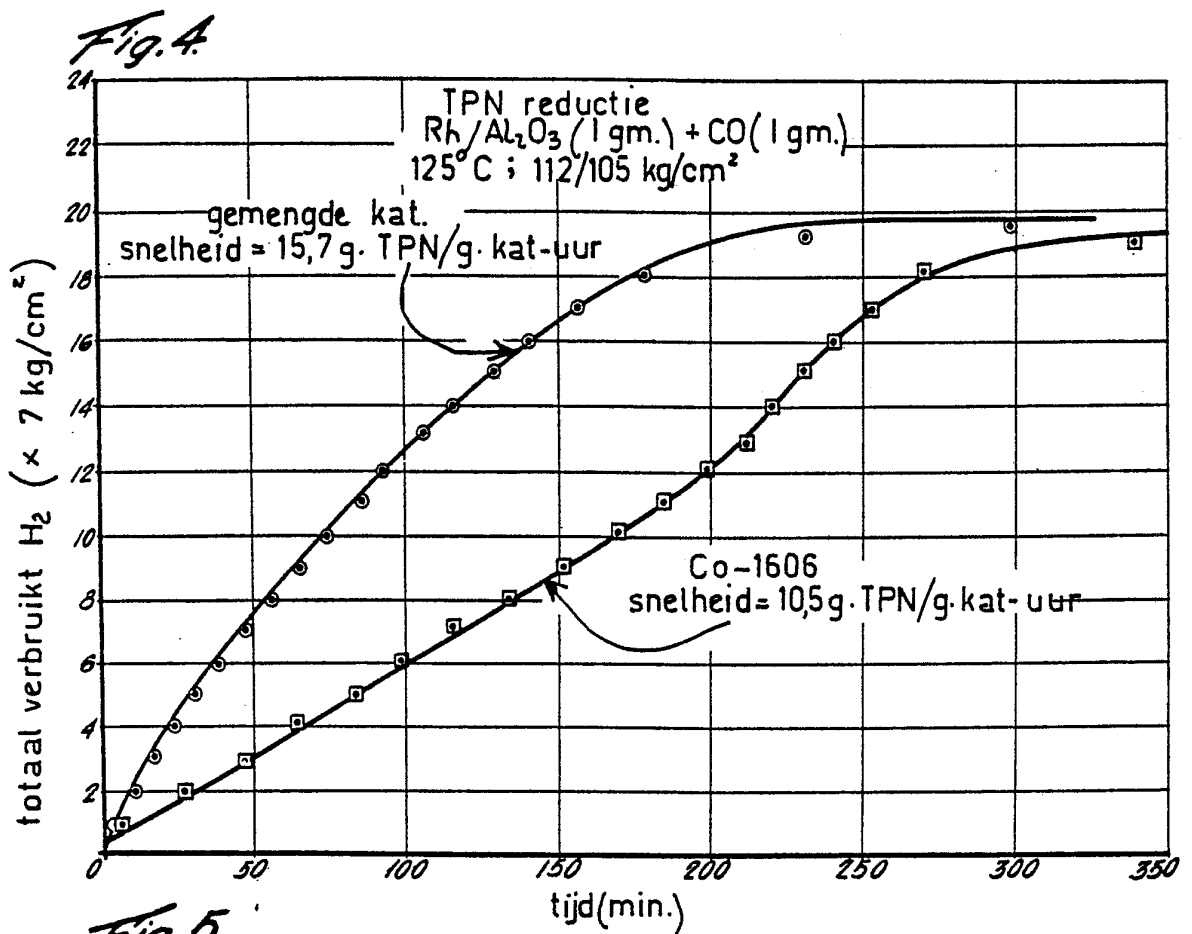


Fig. 3.



8006203



8006203