



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК  
*C07C 209/48* (2006.01)  
*C07C 209/32* (2006.01)  
*C07C 253/30* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2004125605/04**, **20.01.2003**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**20.01.2003**

(30) Приоритет: **21.01.2002 FR 02/00703**

(45) Опубликовано: **20.03.2006 Бюл. № 8**

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: **FR 2749191 A, 05.12.1997.**  
**US 6232488 B1, 15.05.2001.**  
**SU 265113 A, 31.01.1973.**

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную  
фазу: **23.08.2004**

(86) Заявка РСТ:  
**FR 03/00161 (20.01.2003)**

(87) Публикация РСТ:  
**WO 03/062188 (31.07.2003)**

Адрес для переписки:  
**129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,**  
**ООО "Юридическая фирма Городисский и**  
**Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

**БОККЕНЕ Жеральд (FR),**  
**ШЕСНЭ Андре (FR),**  
**ДЕЗИР Жан-Мишель (FR),**  
**ЛЕКОНТ Филипп (FR),**  
**СЕВЕР Лионель (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

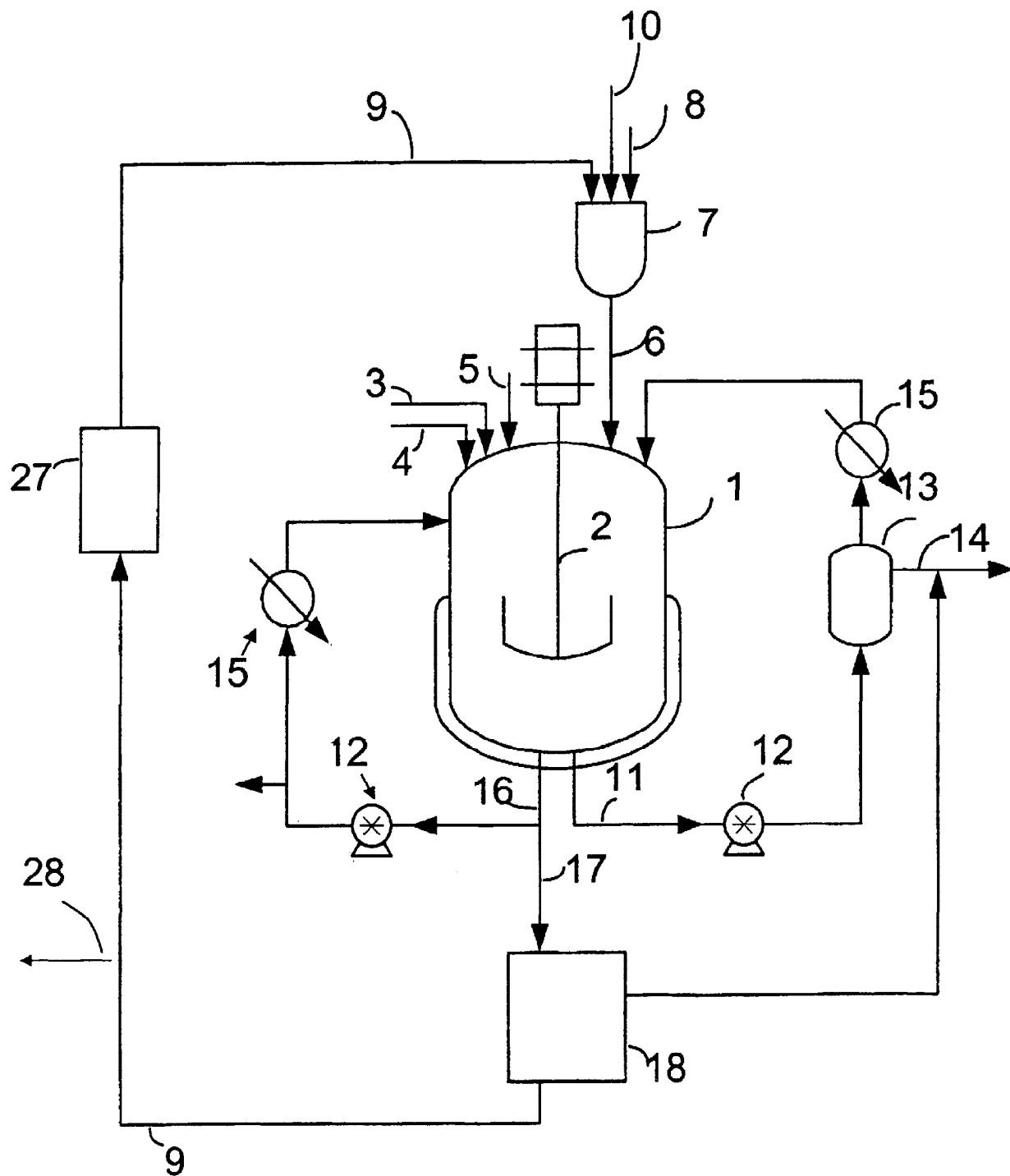
**РОДИА ПОЛИАМИД ИНТЕРМЕДИЭЙТС (FR)**

## (54) СПОСОБ НЕПРЕРЫВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НИТРИЛОВ ИЛИ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ ДО ПОЛУЧЕНИЯ АМИНОВ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу непрерывного гидрирования соединений, содержащих нитрильные или нитрогруппы, до получения аминосоединений или аминонитрильных соединений в присутствии гетерогенного катализатора гидрирования и основного соединения. Способ заключается в том, что в реактор в условиях перемешивания подают: первый поток реактива, подлежащего гидрированию, второй поток катализатора, третий поток щелочного соединения, четвертый поток водорода для поддержания в реакторе давления водорода; выводят из реактора, по меньшей мере, пятый поток, состоящий из реакционной среды и содержащий пузырьки водорода, диспергированные в указанной среде; осуществляют циркуляцию пятого потока, по меньшей мере, в одном циркуляционном контуре,

выходящем из нижней части в верхнюю часть реактора, и выводят посредством теплообмена с указанным пятым потоком тепло, выделившееся в ходе реакции гидрирования для того, чтобы поддерживать температуру реакционной среды ниже 150°C; отбирают через фильтрующую среду, из пятого потока, циркулирующего в одном из контуров, шестой поток, содержащий часть гидрогената, отделенного от катализатора; отбирают из реактора или из одного из циркулирующих контуров седьмой поток, который подают на стадию разделения жидкой и твердой фаз и получают жидкую фазу, содержащую гидрогенат без катализатора, и твердую фазу, содержащую катализатор, причем выделенную указанную твердую фазу подвергают восстановлению прежде, чем рециркулировать ее во второй поток катализатора, подаваемый в реактор. Способ обеспечивает высокую



ФИГ. 1

RU 2272023 C1

RU 2272023 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*C07C 209/48* (2006.01)*C07C 209/32* (2006.01)*C07C 253/30* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004125605/04, 20.01.2003**(24) Effective date for property rights: **20.01.2003**(30) Priority: **21.01.2002 FR 02/00703**(45) Date of publication: **20.03.2006 Bull. 8**(85) Commencement of national phase: **23.08.2004**(86) PCT application:  
**FR 03/00161 (20.01.2003)**(87) PCT publication:  
**WO 03/062188 (31.07.2003)**

Mail address:  
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i  
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**BOKKENE Zheral'd (FR),  
ShESNEh Andre (FR),  
DEZIR Zhan-Mishel' (FR),  
LEKONT Filipp (FR),  
SEVER Lionel' (FR)**

(73) Proprietor(s):

**RODIA POLIAMID INTERMEDIEhJTS (FR)**

**(54) CONTINUOUS PROCESS FOR HYDROGENATION OF NITRITES AND NITRO COMPOUNDS INTO AMINES**

(57) Abstract:

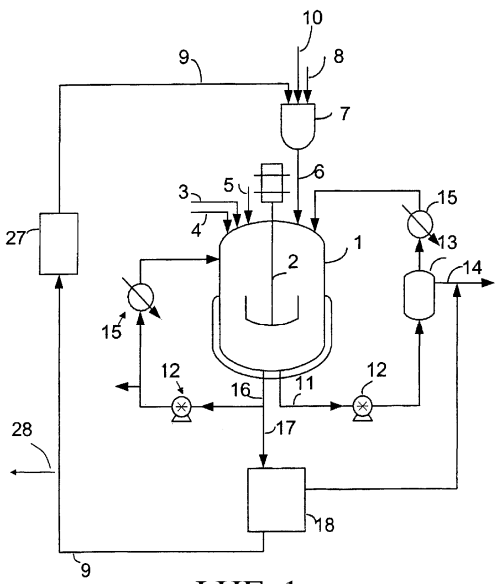
FIELD: industrial organic synthesis.

SUBSTANCE: invention relates to continuous process for hydrogenation of compounds containing nitrile and nitro groups to produce amino or aminonitrile compounds in presence of heterogeneous hydrogenation catalyst and a basic compound. Into reactor, at stirring, are fed: first stream of reactant to be hydrogenised, second stream of catalyst, third stream of alkali compound, fourth stream of hydrogen to maintain hydrogen pressure in reactor. From reactor is withdrawn at least fifth stream composed of reaction mixture and containing hydrogen bubbles dispersed therein. Fifth stream circulates in at least one circulation circuit coming out of lower section into top section of reactor. Fifth stream

remove excess heat released in hydrogenation reaction and so temperature of reaction mixture is maintained below 150°C. Fifth stream circulating in one of circuits is passed through filter medium to produce sixth stream containing a part of hydrogenate separated from catalyst. From reactor and one of circulation circuit, seventh stream is picked and sent to liquid and solid phase separation stage to produce liquid phase comprised of hydrogenate without catalyst and catalyst-containing solid phase. The latter is subjected to reduction before being recycled into the second catalyst stream fed into reactor.

EFFECT: increased selectivity and productivity of hydrogenation process and enabled reduction and reuse of catalyst.

18 cl, 2 dwg



ФИГ. 1

RU 2272023 C1

RU 2272023 C1

Настоящее изобретение относится к способу гидрирования соединений, содержащих нитрильные или нитрогруппы, до получения аминосоединений, аминонитрильных или аминонитросоединений.

Более конкретно оно относится к способу непрерывного гидрирования.

5 Гидрирование динитрилов до получения соответствующих диаминов является давно применяемым способом, в частности способом гидрирования адипонитрила в гексаметилендиамин, который используют в качестве одного из основных веществ для получения полиамида 66.

10 Последнее время растет интерес к гидрированию (которое также называют полугидрированием) алифатических динитрилов в аминонитрилы, в частности к гидрированию адипонитрила в 6-аминокапронитрил с получением полиамида 6 непосредственно или через промежуточный капролактам.

15 Так, например, в патенте US-A-5 151 543 описан способ селективного гидрирования алифатических динитрилов в соответствующие аминонитрилы при температуре от 25 до 150°C и под давлением, превышающим атмосферное давление, в присутствии растворителя, молярный избыток которого составляет по меньшей мере 2/1 по отношению к динитрилу, причем растворитель содержит жидкий аммиак или спирт с 1-4 атомами углерода и минеральное основание, растворимое в указанном спирте в присутствии катализатора Ренея, при этом полученный аминонитрил получают в качестве основного  
20 продукта.

В опубликованной международной заявке WO-A-93/16034 описан способ получения 6-аминокапронитрила путем гидрирования адипонитрила в присутствии минерального основания, комплекса переходного металла с низкой валентностью, выбранного из хрома, вольфрама, кобальта и железа и никеля Ренея в качестве катализатора, под давлением  
25 водорода и при температуре от 50°C до 90°C.

В опубликованной международной заявке WO-A-96/18603 описано полугидрирование алифатических динитрилов в аминонитрилы с помощью водорода и в присутствии катализатора на основе никеля или кобальта Ренея, возможно легированного, и сильного минерального основания, причем исходная среда гидрирования содержит воду,  
30 аминонитрил и/или диамин, которые могут образоваться, и не превращенный динитрил.

Указанными способами гидрирования получают аминонитрил и их можно применять в непрерывном режиме в промышленной установке.

Однако для того, чтобы способ был экономичным и мог применяться в промышленном масштабе, необходимо иметь возможность повторно использовать непрореагировавший  
35 реактив и расходовать возможно меньшее количество катализатора на килограмм полученных продуктов.

Во французском патенте 2749191 уже был предложен способ, позволяющий отбирать часть гидрированных продуктов из реакционной среды, оставляя катализатор, путем тангенциальной фильтрации в присутствии газообразного водорода с тем, чтобы избежать  
40 дезактивации катализатора.

Однако в этом документе не описан способ, позволяющий также непрерывно регенерировать катализатор с тем, чтобы обеспечить полную непрерывность осуществления способа.

Одна из целей настоящего изобретения заключается в том, чтобы предложить  
45 полностью непрерывный способ гидрирования с повторным использованием и восстановлением катализатора. Такой способ обеспечивает высокую селективность и производительность гидрирования, а также возможность его применения в промышленном масштабе.

С этой целью изобретением предлагается способ непрерывного гидрирования  
50 соединений, содержащих нитрильные или нитрогруппы, до получения аминосоединений или аминонитрильных соединений в присутствии гетерогенного катализатора гидрирования в разделенной форме и щелочного соединения, отличающийся тем, что:

в реактор в условиях перемешивания подают:

- первый поток реактива, подлежащего гидрированию,
- второй поток катализатора,
- третий поток щелочного соединения,
- четвертый поток водорода для поддержания в реакторе давления водорода,

5 выводят из реактора, по меньшей мере, пятый поток, состоящий из реакционной среды и содержащий пузырьки водорода, диспергированные в указанной среде, осуществляют циркуляцию пятого потока, по меньшей мере, в одном контуре, выходящем в нижнюю часть и в верхнюю часть реактора, и выводят посредством теплообмена с указанным пятым потоком тепло, выделившееся в ходе реакции гидрирования с тем, чтобы поддерживать температуру реакционной среды ниже 150°C, 10 отбирают из пятого потока, циркулирующего в одном из контуров, шестой поток, содержащий часть гидрогената, отделенного от катализатора, отбирают из реактора или из одного из циркуляционных контуров седьмой поток гидрогената, который подают на стадию разделения жидкой и твердой фаз, и получают 15 жидкую фазу, содержащую гидрогенат, свободный от катализатора, и твердую фазу, содержащую катализатор, причем указанную твердую фазу подвергают обработке в целях регенерации прежде, чем рециркулировать во второй поток катализатора.

Способ согласно изобретению включает циркуляцию реакционной среды вне реактора, что, с одной стороны, позволяет выводить простым и контролируемым способом тепло, 20 выделившееся в ходе реакции, а с другой стороны, отбирать гидрогенат, не изменяя концентрацию катализатора в реакционной среде и не вызывая его дезактивации. Наконец, способ согласно изобретению обеспечивает непрерывную замену катализатора смесью нового катализатора и восстановленного катализатора.

Под «гидрогенатом» в тексте настоящего описания подразумевают жидкую фазу 25 реакционной среды, выходящую из реактора. Этот гидрогенат содержит гидрированные соединения и реактивы, которые не вступили во взаимодействие, а также растворители, если таковые присутствуют.

В соответствии с одним вариантом изобретения, в одном из контуров циркуляции реакционной среды находится теплообменник. Когда этот теплообменник находится в 30 контуре, в котором осуществляют отбор шестого потока гидрогената, называемом для ясности первым циркуляционным контуром, этот теплообменник расположен ниже указанного места отбора шестого потока гидрогената по отношению к направлению циркуляции реакционной среды. Этот теплообменник позволяет выводить тепло, выделяемое в ходе реакции гидрирования, и поддерживать определенную температуру реакционной 35 среды. Такой контроль температуры важен, т.к. он обеспечивает требуемую селективность, в частности, в случае частичного гидрирования динитрилов в аминонитрилы.

Во втором варианте способа согласно изобретению такой контроль температуры или теплоотвода можно осуществлять, поместив теплообменник во втором циркуляционном 40 контуре реакционной среды, в котором циркулирует восьмой поток указанной реакционной среды, извлеченной из нижней части реактора и после охлаждения повторно направляемой в данный реактор. В этом варианте первый циркуляционный контур преимущественно не содержит теплообменник, что позволяет сократить в целом время пребывания реакционной среды в каждом циркуляционном контуре и таким образом ограничить дезактивацию 45 катализатора. Действительно, катализатор, содержащийся в реакционной среде, в состав которой входят нитросоединения с низкой концентрацией водорода, быстро дезактивируется. Поскольку реакция гидрирования продолжается в циркуляционном контуре, концентрация водорода быстро понижается. Преимущество предложенного способа заключается в том, что продолжительность циркуляции реакционной среды в 50 контурах можно значительно сократить, т.е. ограничивать до минимума время нахождения катализатора и сохранять во всех контурах циркуляции реакционной среды в целом трехфазную среду, содержащую твердый катализатор, жидкий гидрогенат и диспергированные пузырьки водорода.

Отбор или извлечение гидрогената осуществляют согласно способу изобретения в первом контуре циркуляции реакционной среды. Такой отбор осуществляют через фильтрующую среду с тем, чтобы сохранить таким образом весь катализатор в циркулирующей реакционной среде. В качестве фильтрующей среды можно использовать любой вид материала, обладающего устойчивостью в отношении давления реакционной среды и температурных условий, а также химических воздействий.

В предпочтительном способе осуществления и для обеспечения отбора без увеличения времени нахождения реакционной среды в циркуляционном контуре такой отбор преимущественно сочетают с фильтрованием тангенциального типа. Фильтрующая среда преимущественно содержит пористый элемент, расположенный тангенциально к направлению циркуляции пятого потока в первом циркуляционном контуре. Пример тангенциальной фильтрации, приемлемой для изобретения, описан во французском патенте 2749191.

В качестве пористых элементов, приемлемых для изобретения, можно назвать фриттированные металлические, углеродные элементы или элементы, состоящие из минеральной или органической мембраны, находящейся на плоском или трубчатом носителе. Указанная мембрана, называемая активным слоем, имеет толщину несколько микрометров, например от 5 до 100 мкм.

Предпочтительными являются металлические элементы, обладающие наибольшей устойчивостью по отношению к химическим и термическим продуктам. Например, они могут быть выполнены из нержавеющей стали.

Кроме того, можно легко осуществлять обслуживание и чистку таких пористых элементов. Например, можно восстанавливать фильтрующий элемент после определенного срока использования путем промывания различными растворами, такими как вода, кислоты, щелочи.

Предпочтительно отбор гидрогената составляет от 0,1 до 10% объема расхода реакционной среды, циркулирующей в первом контуре.

Преимущественно, чтобы не допустить перемещения катализатора вместе с шестым потоком гидрогената, диаметр пор пористого элемента составляет от 1 до 10 микрометров. В соответствии с предпочтительным признаком, в частности в случае частичного гидрирования соединений в аминонитрильные или аминонитрованные продукты, стадию фильтрования осуществляют в присутствии газообразного водорода, при этом реакционная среда насыщена растворенным водородом. Источником такого газообразного водорода могут преимущественно быть пузырьки газа, диспергированные в реакционной среде при взбалтывании в реакторе. Можно также предусмотреть подачу водорода в циркуляционные контуры для сохранения присутствия газообразного водорода во всех контурах в целом.

Таким образом, способ согласно изобретению обеспечивает отбор гидрогената, являющегося продуктом способа, не удаляя при этом катализатор из реакционной среды, и особенно в условиях, препятствующих дезактивации последнего. Этот аспект, в частности, является важным, когда реакционная среда содержит соединения с еще не подвергшимися гидрированию нитрильными или нитрогруппами.

В соответствии с другим предпочтительным вариантом изобретения способ содержит стадию, позволяющую осуществлять отбор части катализатора для его обработки в целях восстановления прежде чем рециркулировать его для использования в способе гидрирования. Так, часть реакционной среды извлекают непрерывно или периодически из одного из контуров циркуляции реакционной среды или непосредственно из реактора для образования седьмого потока. Этот седьмой поток, содержащий гидрогенат и катализатор, обрабатывают на стадии разделения твердой и жидкой фаз. Можно использовать любой способ разделения твердой и жидкой фаз, такой как фильтрование, центрифугирование, декантация. Отделенный таким образом катализатор преимущественно промывают водой, предпочтительно слабо подщелаченной (преимущественно значение pH больше 9), с тем, чтобы получить гидрогенат. Таким образом, воду, служащую для промывания, преимущественно добавляют в отделенную жидкую фазу. Эта смесь также содержит

полученный гидрогенат и ее можно вводить в шестой поток, образованный на стадии тангенциального фильтрования.

Гидрогенат можно использовать в других способах синтеза в полученном виде или после очистки, например, путем дистилляции. Таким образом, различные продукты,  
5 содержащиеся в гидрогенате, можно отделять путем дистилляции в нескольких последовательно установленных колонках.

Извлеченный катализатор преимущественно подвергают восстановлению прежде, чем рециркулировать его во второй поток катализатора, подаваемый в реактор.

Восстановление катализатора осуществляют известными способами, в частности  
10 способом, описанным в заявке на патент FR 2773086. В случае использования катализатора Ренея способ заключается в том, что катализатор или обрабатывают щелочным раствором для растворения, по меньшей мере, части образованных алюминатов, или подвергают гидрированию в основной среде. Обычно способы восстановления содержат стадию промывания в целях устранения соединений,  
15 аккумулялированных на катализаторе, и возможно стадию восстановления, например, водородом.

Как указано выше, катализатор можно отбирать как из одного из контуров циркуляции реакционной среды, так и непосредственно из реактора.

Способ согласно изобретению позволяет таким образом одновременно получать  
20 гидрогенат и рециркулировать восстановленный катализатор, не нарушая работу реактора и не вызывая или не провоцируя быструю дезактивацию катализатора, присутствующего в реакционной среде.

Способ согласно изобретению применяется для полного или частичного гидрирования соединений, содержащих нитрильные или нитрогруппы. Более конкретно он относится к  
25 частичному гидрированию или полугидрированию соединений, содержащих нитрильные или полинитрильные группы.

Преимущественно этот способ применяют для гидрирования адипонитрила в аминокапронитрил и гексаметилендиамин. Аминокапронитрил можно использовать для получения  $\epsilon$ -капролактама или в способе полимеризации для получения полиамидов.

30 Нитрилами, приемлемыми для изобретения, являются, в частности, алифатические динитрилы.

Так, например, алифатическими динитрилами, которые можно применять в способе согласно изобретению, более конкретно являются динитрилы общей формулы (I):

35 
$$\text{NC-R-CH (I)}$$

в которой R обозначает группу алкилена или алкенилена, линейную или разветвленную, содержащую от 1 до 12 атомов углерода.

Предпочтительно в способе согласно изобретению используют динитрилы формулы (I),  
40 в которой R обозначает алкилен, линейный или разветвленный, содержащий от 2 до 6 атомов углерода.

В качестве примера таких динитрилов можно назвать, в частности, адипонитрил, метилглутаронитрил, этилсукцинонитрил, малононитрил, сукцинонитрил, глутаронитрил и их смеси, в частности смеси адипонитрила и/или метилглутаронитрила и/или  
45 этилсукцинонитрила, которые можно получить одним и тем же способом синтеза адипонитрила.

На практике случай, когда  $R=(\text{CH}_2)_4$ , будет наиболее частым, т.к. соответствует использованию адипонитрила (AdN) в предлагаемом способе.

В наиболее предпочтительном варианте настоящего изобретения гидрируемые соединения представляют собой ароматические соединения, содержащие, по меньшей мере,  
50 одну нитрогруппу.

Предпочтительно указанные соединения содержат, по меньшей мере, две нитрогруппы и, по меньшей мере, одно ароматическое звено  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ , предпочтительно  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ , незамещенное или замещенное одним или несколькими  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  углеводородными



радикалами, насыщенными или ненасыщенными, линейными, циклическими или разветвленными и/или одним или несколькими гидроксильными радикалами.

5 Более конкретно указанные углеводородные радикалы, возможно замещающие указанные ароматические звенья, можно выбрать из C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкилов, арилов, алкиларилов и арилалкилов, предпочтительно с 1-6 атомами углерода.

В качестве ароматического звена можно, в частности, назвать бензольное и нафталиновое кольца, незамещенные или замещенные несколькими радикалами: метилом, этилом, пропилом, бутилом, амилем, гексилем и/или их изомерами.

10 Способ согласно изобретению можно применять с использованием, по меньшей мере, одного соединения, выбранного из моонитробензола, моонитротолуола, динитротолуола, паранитрокумола, ортонитрофенола.

В случае гидрирования динитрильных соединений, средний состав реакционной среды определяют в зависимости от искомой степени преобразования и селективности.

15 Так, реакционная среда преимущественно содержит количество воды, меньше или равное 20%. Предпочтительно содержание воды составляет от 1,5 до 7% мас. по отношению ко всем жидким компонентам среды в целом.

Однако этот способ можно осуществлять без воды, но в присутствии или жидкого аммиака, или алифатических спиртов.

20 Обычно способ гидрирования осуществляют в присутствии растворителя, который может соответствовать одному из продуктов, полученных при гидрировании. Например, в случае гидрирования адипонитрила, растворителем преимущественно является гексаметилендиамин.

В качестве катализаторов в способе полугидрирования можно использовать никель Ренея, кобальт Ренея, при этом они могут содержать, кроме кобальта или никеля и  
25 остаточных количеств металла, выведенного из исходного сплава в процессе подготовки катализатора, т.е. обычно алюминия, один или несколько элементов, часто называемых легирующими примесями, например хром, титан, молибден, медь, вольфрам, железо, цинк, родий, иридий. Наиболее предпочтительными из указанных легирующих примесей  
30 считаются хром, медь, титан, железо, родий, иридий и их смеси. Масса этих легирующих примесей по отношению к массе никеля или кобальта обычно составляет от 0 до 15% и предпочтительно от 0 до 10%.

Можно также преимущественно использовать катализатор на основе рутения или родия, нанесенные на носитель. Этот катализатор может также содержать металлические  
35 легирующие примеси, указанные в перечне металлов Ренея.

Количество используемого катализатора колеблется в очень широких пределах в зависимости, в частности, от природы катализатора или выбранных условий  
40 осуществления реакции. Например, можно использовать от 0,5 до 20% мас. катализатора по отношению к общей массе реакционной среды и чаще от 1 до 12% мас.

Второй поток катализатора, содержащий восстановленный катализатор и новый  
45 катализатор, преимущественно проходит подготовку до ввода в реактор гидрирования. Такая подготовка описана, в частности, во французском патенте 2806081. Этот способ заключается в том, что катализатор вводят в растворитель, затем добавляют в эту смесь количество основания, необходимое для подготовки катализатора. Растворитель выбирают  
50 из слабо растворяющих основные соединения, обеспечивая, таким образом, фиксацию, например, путем адсорбции молекул основных соединений, обычно сильных минеральных оснований, на поверхности катализатора.

Сильными минеральными основаниями, приемлемыми для изобретения, являются гидроксиды щелочных или щелочноземельных металлов, например LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, гидроксиды тетраалкила аммония, такие как гидроксид тетраэтила или  
55 метила аммония и их смеси.

Способ гидрирования согласно изобретению обычно осуществляют при температуре реакции, ниже или равной 150°C, предпочтительно ниже или равной 120°C и еще более предпочтительно ниже или равной 100°C.

Конкретно эта температура составляет от температуры окружающей среды (примерно 20°C) до 100°C.

5 Перед нагреванием, одновременно с ним или после него в реакционной камере устанавливают соответствующее давление водорода, т.е. на практике от 1 бара (0,10 МПа) до 100 бар (10 МПа) и предпочтительно от 5 бар (0,5 МПа) до 50 бар (5 МПа).

Другие условия, в которых осуществляют способ гидрирования согласно изобретению, зависят от традиционных и известных технических установок.

10 Кроме того, эти условия можно изменять для того, чтобы адаптировать степень преобразования динитрила в зависимости от того, нужно ли получить высокую селективность по отношению к аминонитрилу или, наоборот, полное гидрирование динитрилов в диамины.

15 В соответствии с другим преимущественным признаком изобретения жидкой средой для консервации металла Ренея предпочтительно является вода. Концентрация алюминия в металле Ренея предпочтительно составляет от 2 до 6%. Низкое содержание алюминия в катализаторе является предпочтительным, т.к. позволяет изменять селективность реакции и уменьшает засорение пористых элементов.

В соответствии с изобретением, количество сильного основания, которое вводят на стадии подготовки катализатора, составляет от 0,1 моля до 50 моль на кг катализатора. Оптимальное количество основания определяют для каждого катализатора.

20 В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения сильное основание вводят на стадии подготовки в виде концентрированного раствора или в чистом виде.

25 Кроме того, количество вводимого растворителя зависит от степени растворимости воды в указанном растворителе и от требуемого уровня концентрации в фазе, содержащей сильное основание. Преимущественно массовое отношение растворителя к воде, по меньшей мере, равно 1, предпочтительно выше или равно 2.

30 В соответствии с изобретением растворитель выбирают из соединений, которые обладают сродством (например, способность к растворению) с водой или жидкостью для консервации металла Ренея и, наоборот, не имеют сродства (слабая способность к растворению) с сильным минеральным основанием. Под нерастворимостью сильного основания в растворителе или, более конкретно, в жидкой фазе, образованной растворителем и водой или жидкостью для консервации, следует понимать слабую растворимость основания, например менее 1% мас.

35 В предпочтительном способе осуществления изобретения растворителем преимущественно является амин, предпочтительно амин, соответствующий полученному в результате реакции гидрирования, или жидкий аммиак в случае, если гидрирование осуществляют в среде жидкого аммиака. Действительно выбор растворителя преимущественно должен обеспечивать возможность не вводить новые продукты в среду гидрирования и, таким образом, обеспечивать легко осуществляемые и недорогие способы 40 отделения и возможно рециркуляции, т.е. благоприятные с технической и экономической точки зрения для осуществления способа.

45 В реакционную среду можно вводить дополнительное количество щелочного соединения в виде отдельного потока или в смеси с потоком воды или растворителя. Такое дополнительное количество основания предназначено для насыщения реакционной среды основными соединениями с тем, чтобы не изменять количества основания, отложившегося на катализаторе.

Другие подробности и преимущества изобретения станут более очевидны из подробного описания способа осуществления изобретения, приведенного только в качестве иллюстрации со ссылками на прилагаемые чертежи, на которых:

50 На фиг.1 изображена синоптическая схема способа согласно изобретению.

На фиг.2 изображена синоптическая схема устройства для разделения твердой и жидкой фаз.

Способ согласно изобретению осуществляют в реакторе 1 гидрирования, снабженном

мешалкой 2, обеспечивающей поддержание твердого вещества в состоянии суспензии в реакционной среде, а также диспергирующей газ (водород), образующий свод реактора в виде пузырьков. Мешалка может быть, например, автоматически всасывающей мешалкой кавитационного типа (типа "cavitator"), типа Rushton или многолопастного типа, преимущественно с наклонными лопастями.

Указанное взбалтывание позволяет получить трехфазную среду, содержащую твердую фазу, в состав которой входит катализатор, жидкую фазу, в основном состоящую из различных подлежащих гидрированию или подвергшихся гидрированию органических соединений, и газообразную фазу, состоящую из пузырьков водорода, диспергированных в реакционной среде.

Реактор может иметь двойной корпус, что дает возможность регулировать температуру с помощью теплонесущего потока.

Реактор 1 имеет первую трубу 3 для подачи реактива, подлежащего гидрированию, образующего первый поток. В иллюстрируемом примере этим реактивом является адипонитрил, преимущественно растворенный в таком растворителе, как гексаметилендиамин. Он снабжен второй трубой 4 для подачи щелочных соединений, преимущественно в водном растворе, образующих третий поток, например, в водном растворе карбоната калия.

В иллюстрируемом способе гидрирование осуществляют в присутствии количества воды, составляющего от 1,5 до 7% мас. от массы жидкой фазы реакционной среды, причем эту воду преимущественно подают в виде растворителя основных соединений. Однако способ согласно изобретению можно осуществлять без воды и в присутствии других растворителей, таких как аммиак, алифатические спирты, такие как метанол, этанол или пропанол. В последнем случае щелочные соединения вводят в виде спиртовых растворов.

Реактор 1 имеет также трубу 5 для подачи газообразного водорода, образующего четвертый поток и образующего свод реактора.

Катализатор вводят в реактор через трубу 6 в виде суспензии в растворителе, полученном в камере подготовки 7. Эта суспензия образует второй поток.

В иллюстрируемом способе осуществления эту суспензию катализатора получают путем ввода в камеру 7 по трубе 8 такого растворителя, как гексаметилендиамин, а по трубе 9 - катализатора, рециркулируемого возможно после восстановления. Новый катализатор и раствор основных соединений, например водный раствор карбоната калия, также вводят по трубе 10.

Согласно изобретению реакционную среду выводят из нижней части реактора 1 по трубе 11, образующей первый циркуляционный контур, и повторно подают в верхнюю часть реактора 1. Этот циркуляционный контур снабжен насосом 12, способным приводить в циркуляцию трехфазную среду. Реакционную среду подают в тангенциальный фильтр 13, изображенный схематически. В указанном фильтре 13 часть жидкой фазы фильтруют через пористый элемент, образованный металлической решеткой из нержавеющей стали с диаметром пор менее 10 микрон и выводят по трубе 14.

В иллюстрируемом способе осуществления контур 11 содержит также теплообменник 15, расположенный за тангенциальным фильтром 13, позволяющий охлаждать реакционную среду до определенной температуры с тем, чтобы поддерживать в реакторе температуру в указанных требуемых пределах.

В нижней части реактора 1 находится второе место отбора 16 реакционной среды, образующее второй циркуляционный контур. Часть реакционной среды, циркулирующей в контуре 16, выводят по трубе 17 и подают в устройство 18 разделения твердой и жидкой фаз. Этот второй циркуляционный контур может также содержать насос 12 и теплообменник 15.

Особый способ осуществления изобретения иллюстрирует фиг.2.

Устройство 18 имеет первую часть 19, содержащую нижнюю часть 20 конической формы. Вершина конуса 20 соединена с трубой 21 малого сечения, в которой находится элемент 22, служащий для сохранения в движении твердого вещества, которое

аккумулируется в указанной трубе. Этот элемент 22 представляет собой, например, шнек, приводимый в движение валом 23 и двигателем, не изображенным на фиг.2. В нижней части трубы 21 находится клапан 24, обеспечивающий отбор присутствующего твердого вещества. Труба 25 соединена с трубой 21 преимущественно в ее нижней части, что  
5 обеспечивает подачу слабоподщелаченной воды для промывки катализатора, присутствующего в трубе 21. Реакционную среду по трубе 17 подают в первую часть 19 устройства 18 через клапан (не изображен) или в промежуточную емкость, используемую в качестве резервуара (также не изображен), жидкую фазу, находящуюся на поверхности, выводят по трубе 26 или в качестве продукта способа гидрирования, или для смешивания  
10 с гидрогенатом, выведенным по трубе 14 через фильтр 13. Устройство имеет также выходное отверстие 29 для вывода газов из реакционной среды.

Этот способ осуществления приведен только в качестве примера. Другие устройства для разделения жидкой и твердой фаз можно использовать, не выходя за рамки изобретения.

Согласно этому иллюстрируемому способу осуществления катализатор, поступающий на  
15 выход трубы 21 через клапан 24, рециркулируют по трубе 9 в емкость 7, служащую для подготовки катализатора. Преимущественно катализатор восстанавливают перед его вводом в емкость 7 схематически изображенной установки 27. Эта установка может содержать реактор для обработки катализатора водородом в щелочной среде. Эта установка может также содержать устройство для промывки катализатора, например,  
20 щелочным раствором.

Преимущественно труба 9 имеет отверстие 28 для вывода части использованного катализатора.

Описанная выше установка приведена в качестве иллюстрации. Расположение теплообменника, устройства для отбора катализатора, число контуров циркуляции  
25 реакционной среды могут быть различными, что не выходит за рамки изобретения.

#### Формула изобретения

1. Способ непрерывного гидрирования соединений, содержащих нитрильные или нитрогруппы, до получения аминосоединений или аминонитрильных соединений в  
30 присутствии гетерогенного катализатора гидрирования и основного соединения, отличающийся тем, что в реактор в условиях перемешивания подают первый поток реактива, подлежащего гидрированию, второй поток катализатора, третий поток щелочного соединения,  
35 четвертый поток водорода для поддержания в реакторе давления водорода, выводят из реактора, по меньшей мере, пятый поток, состоящий из реакционной среды и содержащий пузырьки водорода, диспергированные в указанной среде, осуществляют циркуляцию пятого потока в, по меньшей мере, одном циркуляционном контуре, выходящем из нижней части в верхнюю часть реактора, и выводят посредством  
40 теплообмена с указанным пятым потоком тепло, выделившееся в ходе реакции гидрирования, для того чтобы поддерживать температуру реакционной среды ниже 150°C, отбирают через фильтрующую среду из пятого потока, циркулирующего в одном из контуров, шестой поток, содержащий часть гидрогената, отделенного от катализатора, отбирают из реактора или из одного из циркулирующих контуров седьмой поток, который  
45 подают на стадию разделения жидкой и твердой фаз, и получают жидкую фазу, содержащую гидрогенат без катализатора, и твердую фазу, содержащую катализатор, причем выделенную указанную твердую фазу подвергают восстановлению прежде, чем рециркулировать ее во второй поток катализатора, подаваемый в реактор.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что вывод тепла обеспечивает теплообменник,  
50 расположенный ниже указанного места отбора шестого потока гидрированных соединений в контуре циркуляции указанного пятого потока.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что отбирают из реактора восьмой поток и направляют его для циркуляции во второй контур прежде, чем рециркулировать в реактор,

причем вывод тепла обеспечивает теплообменник, расположенный в указанном контуре циркуляции восьмого потока.

5 4. Способ по п.3, отличающийся тем, что в качестве фильтрующей среды используют пористый элемент, расположенный тангенциально по направлению пятого потока, циркулирующего в контуре.

5. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что пористый элемент является металлическим.

6. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что фильтрующая среда содержит мембрану, находящуюся на носителе.

10 7. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что реакционная среда содержит растворитель.

8. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что реакционная среда содержит воду, аммиак или спирт.

15 9. Способ по п.8, отличающийся тем, что реакционная среда содержит от 1,5 до 7 мас.% воды по отношению к массе жидкой фазы реакционной среды.

10. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что разделение жидкой и твердой фаз в седьмом потоке включает стадию декантации, фильтрации или центрифугирования.

20 11. Способ по п.10, отличающийся тем, что разделение жидкой и твердой фаз осуществляют в устройстве, содержащем верхнюю часть, имеющую дно в форме конуса, и трубу малого сечения, идущую от вершины этого конуса, причем элемент, приводящий в движение твердое вещество, расположен в трубе малого сечения, реакционную среду подают в указанную верхнюю часть, жидкую фазу, отделенную от твердой фазы, отбирают из указанной верхней части, а декантированную твердую фазу получают в нижней части трубы малого сечения.

25 12. Способ по п.11, отличающийся тем, что воду вводят в трубу малого сечения.

13. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что полученную твердую фазу направляют на стадию восстановления катализатора.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что восстановленный катализатор подают во второй поток катализатора.

30 15. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что второй поток катализатора содержит смесь, в состав которой входит катализатор, основное соединение и возможно растворитель, в котором щелочное соединение не растворяется, причем отношение щелочное соединение/катализатор составляет от 0,1 моль до 50 молей щелочного соединения на 1 кг катализатора.

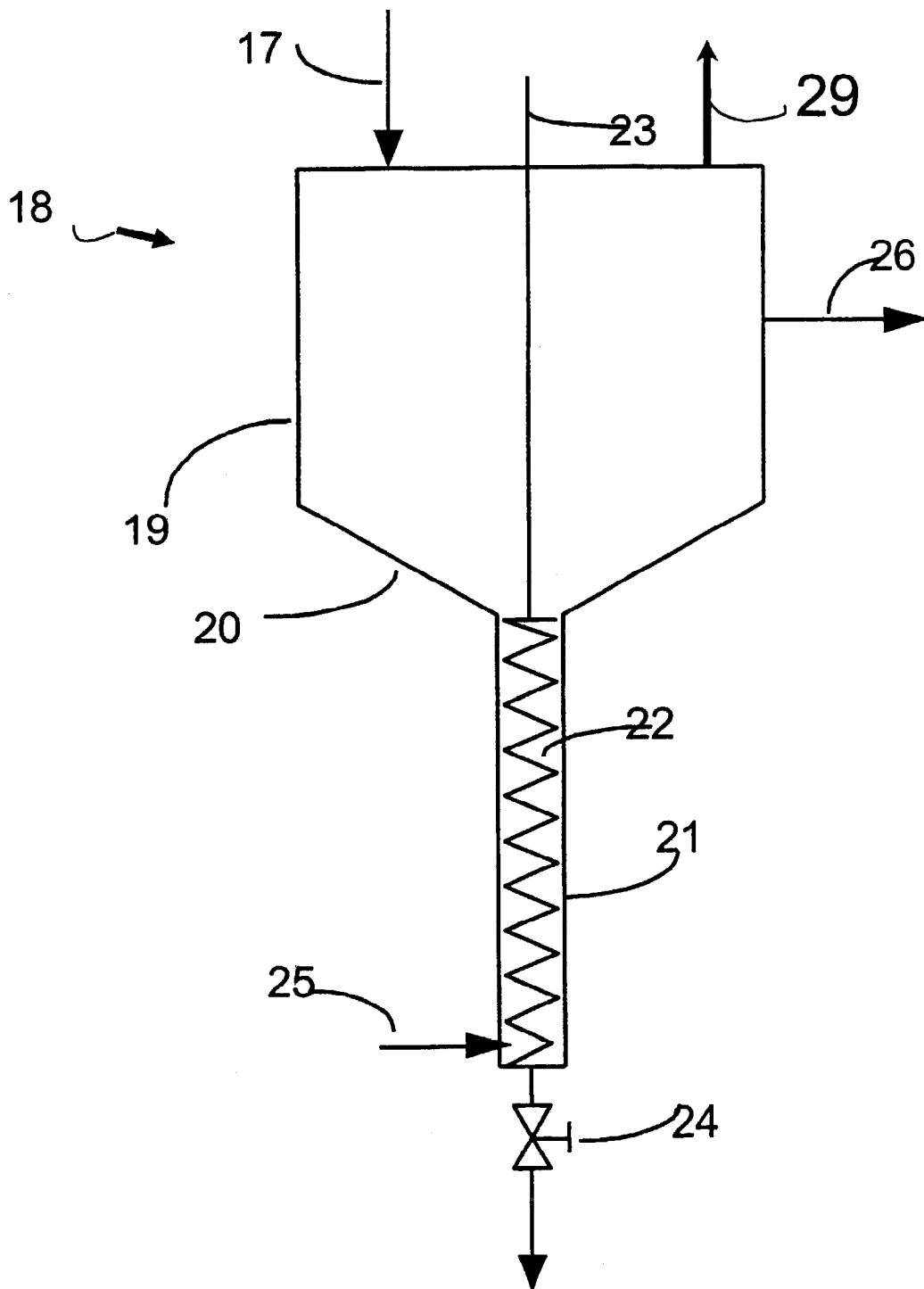
35 16. Способ по п.15, отличающийся тем, что во втором потоке катализатор представляет собой смесь нового катализатора и восстановленного катализатора.

40 17. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что катализатором является никель Ренея, кобальт Ренея, содержащий от 2 до 6 мас.% алюминия и, возможно, легирующую примесь, выбранную из металлов группы хрома, титана, молибдена, меди, вольфрама, железа, цинка, родия, иридия.

18. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что полинитрилом является адипонитрил.

45

50



ФИГ. 2