



(51) МПК
C07C 209/48 (2006.01)
C07C 211/09 (2006.01)
C07C 211/13 (2006.01)
C07C 253/22 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009119997/04, 26.10.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 26.10.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 27.10.2006 FR 0654595
 05.04.2007 FR 0754304

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2010 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 27.06.2012 Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: US 5254738 A, 19.10.1993. US 2005159624
 A1, 21.07.2005. RU 2233266 C2, 27.07.2004. US
 3483237 A, 09.12.1969. US 20030120115 A1,
 26.06.2003. US 3475406 A, 28.10.1969. US
 3242141 A, 22.03.1966. US 5175370 A,
 29.12.1992. SU 891638 A, 23.12.1981. SU 237159
 A, 12.11.1969.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 27.05.2009

(86) Заявка РСТ:
 FR 2007/052253 (26.10.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2008/053113 (08.05.2008)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры", Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

**БЕЙОН Тьерри (FR),
 ЖИЛЛЕ Жан-Филипп (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

СЕКА С.А. (FR)

**(54) СПОСОБ СИНТЕЗА ПЕРВИЧНЫХ ДИАМИНОВ И/ИЛИ ТРИАМИНОВ ВЫСОКОЙ
 СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к улучшенному способу получения первичных ди- и/или триаминов из ди- и/или тринитрилов, которые, в свою очередь, могут быть получены из димерных и/или тримерных кислот. Способ заключается в конверсии нитрильных функциональных групп в первичные аминные

функциональные группы гидрированием в присутствии катализатора гидрирования и водорода. При этом после контактирования нитрилов и катализатора гидрирования при обычной температуре вводят аммиак и реакционную среду начинают перемешивать перед введением водорода, температуру взаимодействия поддерживают в интервале

RU
 2 4 5 4 4 0 0
 C 2

RU
 2 4 5 4 4 0 0
 C 2

от 110°C до 170°C и предпочтительно от 130°C до 150°C, количество использованного катализатора гидрирования составляет от 0,1% масс. до 15% масс. от загрузки нитрила, молярное отношение аммиак/нитрильные функциональные группы равно от 0,2 до 1,3. К реакционной среде прибавляют по меньшей мере одно сильное основание, которое представляет собой сильное неорганическое

основание, выбранное из гидроксидов щелочного металла или щелочноземельного металла, предпочтительно в водной форме, в пропорции от 0,07 до 1 мол.% в расчете на нитрильные функциональные группы. Способ позволяет получать целевой продукт с высокой селективностью по отношению к первичным аминам. 2 н. и 6 з.п. ф-лы, 1 табл., 17 пр.

R U 2 4 5 4 4 0 0 C 2

R U 2 4 5 4 4 0 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 209/48 (2006.01)
C07C 211/09 (2006.01)
C07C 211/13 (2006.01)
C07C 253/22 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009119997/04, 26.10.2007**

(24) Effective date for property rights:
26.10.2007

Priority:

(30) Convention priority:
27.10.2006 FR 0654595
05.04.2007 FR 0754304

(43) Application published: **10.12.2010 Bull. 34**

(45) Date of publication: **27.06.2012 Bull. 18**

(85) Commencement of national phase: **27.05.2009**

(86) PCT application:
FR 2007/052253 (26.10.2007)

(87) PCT publication:
WO 2008/053113 (08.05.2008)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):

BEJON T'erri (FR),
ZhILLE Zhan-Filipp (FR)

(73) Proprietor(s):

SEKA S.A. (FR)

(54) METHOD FOR SYNTHESIS OF HIGH-PURITY PRIMARY DIAMINES AND/OR TRIAMINES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an improved method for synthesis of primary di- and/or triamines from di- and/or trinitriles, which in turn can be obtained from dimer and/or trimer acids. The method involves conversion of nitrile functional groups to primary amine functional groups by hydrogenation in the presence of a hydrogenation catalyst and hydrogen. After bringing nitriles and the hydrogenation catalyst into contact at normal temperature, ammonia is added and the reaction medium is stirred before feeding hydrogen; reaction temperature is kept between 110°C and 170°C and

preferably between 130°C and 150°C; the amount of hydrogenation catalyst used ranges from 0.1 wt % to 15 wt % of the nitrile load; molar ratio of ammonia to nitrile functional groups ranges from 0.2 to 1.3. At least one strong base is added to the reaction medium, said strong base being a strong inorganic base selected from alkali metal or alkali-earth metal hydroxides, preferably in aqueous form, in amount of 0.07-1 mol % in terms of nitrile functional groups.

EFFECT: method enables to obtain the end product with high selectivity with respect to primary amines.

8 cl, 17 ex

Данное изобретение относится к способу синтеза первичных диаминов и/или триаминов из димерных и/или тримерных нитрилов; при котором для получения самих указанных нитрилов можно исходить из димерных и/или тримерных жирных кислот.

Указанные амины имеют многочисленные применения в качестве ингибиторов коррозии, в моющих средствах, в качестве добавок к битумам, флотационных реагентов, агентов против слеживания, противопыльных агентов, сшивающих агентов, присадок к маслам, замасливателей, добавок при обработке воды или добавок к бетону.

СОСТОЯНИЕ ПРЕДШЕСТВУЮЩЕГО УРОВНЯ ТЕХНИКИ

Диамины и триамины из димерных и тримерных жирных кислот известны с 1950-х, имеют номер EINECS и описаны, например, в Kirk-Othmer Encyclopedia, 4-е издание, том 8, глава Dimer Acids (страницы с 223 по 237).

Димерные и тримерные кислоты получают полимеризацией ненасыщенных жирных кислот при высоких температурах и под давлением. Указанные ненасыщенные жирные кислоты, предпочтительно олеиновая (C:18-1) или линолевая (C:18-2) кислоты, в основном получают из таллового масла, которое само является результатом обработки бумажной массы типа крафта. Указанный источник кислоты предпочтителен по причине стоимости (в указанной области расходуют 85% указанных кислот), но в общем возможно использование ненасыщенных жирных кислот, получаемых из других растительных источников.

После полимеризации указанных кислот получают смесь, которая состоит, в среднем, из 30-35% монокарбоновых кислот, часто изомеризованных по отношению к исходным кислотам, 60-65% дикарбоновых кислот (димерных кислот) с двойным количеством атомов углерода по отношению к исходным кислотам и 5-10% трикарбоновых кислот (тримерных кислот) с тройным количеством атомов углерода по отношению к исходным кислотам. Очисткой указанной смеси получают различные коммерческие сорта димерных кислот или тримерных кислот, которые могут существовать в гидрированной или негидрированной форме.

К тому же можно сослаться на ряд Pripol, разработанный Unichema. Указанные продукты представляют собой соединения, пригодные для выбора в многочисленных применениях в силу их свойств, таких как высокая гидрофобность, хорошая устойчивость по отношению к нагреванию, УФ-лучам и кислороду и хорошая совместимость с материалами.

Основное преимущество дикислот и трикислот заключается в том, что указанные соединения остаются жидкими при обычной температуре, имея низкую вязкость, несмотря на количество атомов углерода 36 или 54. Это обусловлено смесью многочисленных изомеров, из которых состоит продукт, а также присутствием циклоалифатических колец и ненасыщенности. Более того, большинство дикислот и трикислот происходит из растительного сырья и поэтому может обновляться.

Синтез указанных аминов из жирных кислот, которые сначала ди- или тримеризованы, происходит в две стадии: конверсия карбоксильных функциональных групп в нитрильные функциональные группы взаимодействием с аммиаком в присутствии катализатора и затем конверсия нитрильных функциональных групп в аминные функциональные группы в присутствии катализатора гидрирования для получения аминов. Например, в патенте США 2526044 описано (колонка 4, строка 62), что полинитрилы, полученные из жирных кислот касторового масла, дегидратированные в присутствии фосфора, могут быть прогидрированы до полиаминов в присутствии никелевого или платинового катализатора. Однако,

полинитрилы должны быть заранее перегнаны, несмотря на очень высокую температуру кипения.

В патенте США 3010782 (колонка 1, строка 40) описан синтез полинитрилов из октадекадиеновой кислоты и аммиака, который затем может быть прогидрирован с образованием полиаминов, но без уточнения степени их чистоты.

В патенте США 3231545 (колонка 2, строка 61) раскрыто, что димерные жирные кислоты могут быть превращены в соответствующие нитрилы и затем прогидрированы с образованием диаминов. Более того, указано, что для получения димеров хорошей степени чистоты, позволяющей использовать их в области полимеров, на каждой стадии необходима очистка.

Такие же указания даны в патентах США 3242141 и 3483237, в последнем патенте дополнительно отмечено (колонка 5, строка 74), что, как описано, гидрирование дает диамины с высоким содержанием вторичных и третичных аминов.

Необходимость очищать продукты, получаемые на каждой стадии, также упомянута в патенте США 3475406, где уточнено, что указанные диамины должны быть очищены перегонкой, чтобы количество примесей было менее 10% и предпочтительно менее 5% (колонка 5, строка 35).

Указания всех этих патентов таковы, что необходимо очищать нитрилы перед конверсией их в амины и/или что необходимо очищать амины при завершении двухстадийного процесса перегонкой, которая затруднительна, в частности, из-за температуры кипения указанных продуктов.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Данное изобретение, прежде всего, предусматривает способ синтеза ди- и/или триаминов высокой степени чистоты из ди- или тринитрилов (далее называемых "нитрилами") путем гидрирования.

Использованные ди- или тринитрилы, в частности, могут представлять собой смеси продуктов димеризации и/или тримеризации моонитрилов, обычно содержащих от 8 до 30 атомов углерода и одну или более ненасыщенностей, главным образом в форме двойной(ых) связи(ей), которые обеспечивают указанную димеризацию и/или тримеризацию.

Указанную стадию гидрирования нитрилов с образованием первичных аминов проводят в реакторе под давлением, например в автоклаве, в присутствии катализатора гидрирования, аммиака и, возможно, по меньшей мере одного сильного основания. Нитрилы и катализатор гидрирования, такой как, например, никель Ренея, кобальт Ренея, палладий, нанесенный на уголь или оксид алюминия, или родий, нанесенный на уголь или оксид алюминия, загружают в реактор, который затем продувают азотом.

Затем при обычной температуре вводят аммиак таким образом, чтобы создать парциальное давление аммиака, и реакционную среду перед подачей водорода при перемешивании доводят до температуры от 100°C до 130°C. Обычно температура реакции находится в широком интервале, от 110°C до 170°C и предпочтительно от 130°C до 150°C.

Количество использованного катализатора гидрирования составляет от 0,1% масс. до 15% масс., предпочтительно от 3% масс. до 10% масс. в расчете на нитрилы и более предпочтительно от 4% масс. до 8% масс.

Общее давление в реакторе во время указанной стадии обычно равно от 2 МПа до 4 МПа, но без ущерба и без выхода за рамки изобретения можно работать при более высоком давлении (15 МПа).

Реакция может быть проведена в среде, содержащей растворитель, растворитель выбирают из обычных растворителей, используемых в реакциях указанного типа.

Согласно преимущественному варианту осуществления реакцию проводят в отсутствие растворителя, в частности, в том случае, когда исходные полинитрилы существуют в жидком виде.

Реакцию продолжают указанным путем до прекращения потребления водорода и до тех пор, пока не перестает меняться число основности.

В контексте данного изобретения молярное отношение аммиак/функциональные нитрильные группы составляет от 0,2 до 3.

Термин "молярное отношение аммиак/функциональные нитрильные группы" понимают как обозначающий отношение количества молей введенного аммиака к количеству нитрильных функциональных групп, присутствующих в реакционной среде.

Количество нитрильных функциональных групп, присутствующих в реакционной среде, может быть определено любым количественным методом анализа, известным специалисту в данной области, например, количественным анализом методом инфракрасной спектроскопии.

Если полинитрил, введенный в реакцию гидрирования, получают из смеси жирных кислот, как определено выше, можно предусматривать количественное определение числа кислотных функциональных групп согласно методике, известной специалисту в данной области. Количество нитрильных функциональных групп, генерированных в процессе описанной далее реакции насыщения аммиаком, следует понимать как равное числу превращенных кислотных функциональных групп.

Неожиданно обнаружено и является одним из аспектов данного изобретения, что прибавление относительно небольшого количества основания к реакционной среде для гидрирования нитрильных функциональных групп с образованием аминных функциональных групп дает возможность существенного уменьшения количества введенного аммиака при сохранении селективности, которая иначе должна бы быть получена с большим количеством аммиака.

Основание, которое может быть прибавлено к реакционной среде, может быть любого типа, и в частности сильным органическим или неорганическим основанием, предпочтительно сильным неорганическим основанием, в частности, выбранным из гидроксидов щелочного металла или щелочноземельного металла, например гидроксида натрия или гидроксида калия. В частности, предпочтительно использование гидроксида натрия. Также может быть использована смесь двух или более оснований.

Таким образом, если молярное отношение аммиак/нитрильные функциональные группы равно от 0,2 до 1,3 и предпочтительно от 0,5 до 1, то к реакционной смеси прибавляют по меньшей мере одно сильное основание, такое как гидроксид натрия и/или гидроксид калия, в пропорции от 0,07 до 1 мол.% и предпочтительно от 0,35 до 0,75 мол.% относительно числа нитрильных функциональных групп, присутствующих в реакционной среде, как определено выше. Предпочтительно по меньшей мере одно сильное основание прибавляют в гидратированной форме. Следует понимать, что если молярное отношение аммиак/нитрильные функциональные группы равно от 1,3 до 3 и предпочтительно от 1,5 до 2,6, можно обойтись без присутствия сильного основания.

Стадия гидрирования способа согласно изобретению дает возможность 100% превращения нитрильных функциональных групп в первичные аминные

функциональные группы с селективностью для первичных аминов более 97%, что дает возможность использования диаминов и триаминов непосредственно и без очистки в таких применениях, где требуется очень высокая степень чистоты.

5 Полинитрилы, в частности ди- и тринитрилы, использованные в способе получения первичных аминов, главным образом в виде диаминов и триаминов, с успехом могут быть получены из ди- и/или тримерных жирных кислот в соответствии с обычными методиками насыщения аммиаком, известными специалисту в данной области.

10 Реакция насыщения аммиаком, например, обычно может быть проведена в присутствии катализатора введения аммиака, предпочтительно выбранного из оксидов металлов, предпочтительно оксида цинка, при массовом отношении катализатор/дикислота и/или трикислота от 0,01% масс. до 0,15% масс. и предпочтительно от 0,03% масс. до 0,1% масс. Реакционную среду начинают перемешивать и доводят до температуры в интервале от 150°C до 170°C, затем в 15 реактор вводят газообразный аммиак, используя, например, погружную трубку, и температуру повышают, предпочтительно постепенно, до температуры обычно в интервале от 250°C до 320°C, предпочтительно от 290°C до 310°C. Обычно давление равно от 0,05 МПа до 0,4 МПа, предпочтительно атмосферное давление (0,1 МПа). 20 Образовавшаяся вода и избыток аммиака могут быть отобраны в сифон через дефлегматор, поддерживаемый при 130°C. Реакцию продолжают до тех пор, пока кислотное число реакционной среды не станет меньше или равным 0,1 мг КОН/г, то есть время реакции равно от 12 до 17 часов. Масс-спектрокопия и инфракрасный анализ показывают, что кислотные функциональные группы превращены в 25 нитрильные фактически количественно.

Как описано выше для реакции гидрирования, реакция насыщения аммиаком может быть проведена в среде, содержащей растворитель. Однако предпочтительно проводить конверсию кислотных функциональных групп в нитрильные 30 функциональные группы в отсутствие растворителя, в частности, если соединения, несущие кислотные функциональные группы, используют в жидком состоянии.

Полученные таким образом нитрилы могут быть использованы как таковые, то есть без промежуточной очистки, в описанной выше реакции гидрирования для образования ди- и триаминов.

35 Согласно другому аспекту в данном изобретении предложен способ синтеза ди- и/или триаминов высокой степени чистоты из ди- и/или тримерных жирных кислот в две стадии, которые не требуют стадии очистки, предусматривающий следующие стадии:

40 А) конверсия кислотных функциональных групп димерных и/или тримерных кислот в нитрильные функциональные группы в реакторе с перемешиванием, чтобы получить ди- и тринитрилы, в присутствии катализатора введения аммиака, предпочтительно выбранного из оксидов металлов, предпочтительно оксида цинка, при массовом отношении катализатор/дикислоты и/или трикислоты от 0,01% до 0,15%, с 45 последующим введением в реактор газообразного аммиака,

В) конверсия нитрильных функциональных групп продукта, образующегося на стадии А), в первичные аминные функциональные группы в реакторе под давлением, применяя описанный выше способ, то есть гидрирование в присутствии катализатора гидрирования и водорода, причем при указанной конверсии

50 • после контактирования нитрилов и катализатора гидрирования при обычной температуре вводят аммиак и реакционную среду перемешивают до подачи водорода, поддерживая температуру в интервале от 110°C до 170°C, и предпочтительно от 130°C

до 150°C,

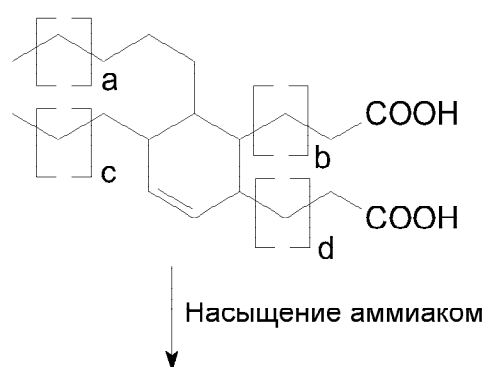
- количество использованного катализатора гидрирования равно от 0,1% масс. до 15% масс. от загрузки нитрила, и
- молярное отношение аммиак/нитрильные функциональные группы равно от 0,2 до 3.

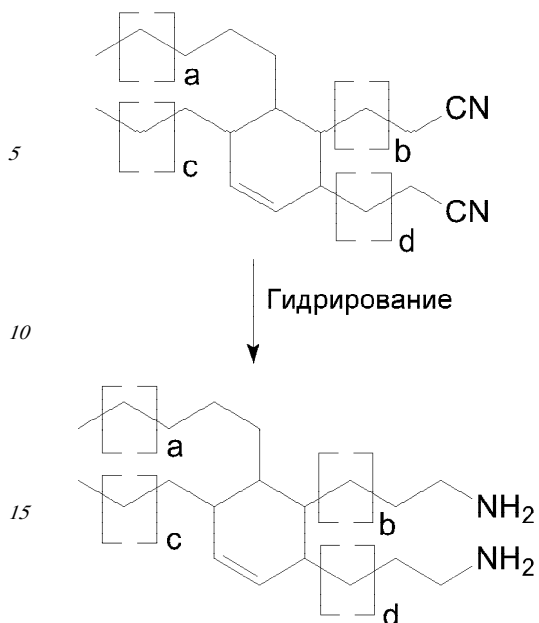
На первой стадии (стадия А) кислотные функциональные группы димерных и/или тримерных кислот превращают в нитрильные функциональные группы, чтобы получить ди- и тринитрилы (описанная выше реакция введения аммиака), и на второй стадии (стадия В) нитрильные функциональные группы гидрированием превращают в первичные аминные функциональные группы, как указано выше.

В частности, способ изобретения с успехом может быть использован с высокой селективностью при получении первичных аминов в форме ди- или триаминов высокой степени чистоты. Термин "высокая селективность" применяют для обозначения, что нитрильные функциональные группы превращают в первичные аминные функциональные группы, в частности, превращают в первичные аминные функциональные группы более чем на 95% по отношению к общему числу образовавшихся аминных функциональных групп, в частности, до первичных аминных функциональных групп более чем на 97%. Другими образовавшимися аминными функциональными группами могут быть преимущественно вторичные амины, например, в пропорции менее 5%, предпочтительно менее 3% по отношению к общему количеству образовавшихся аминных функциональных групп. Что касается третичных аминов, если они образовались, обычно они присутствуют только в виде следов.

Способ данного изобретения имеет в целом выгодное применение в селективном синтезе первичных ди- и/или триаминов с высокой селективностью из ненасыщенных жирных кислот, получаемых из таллового масла или других растительных источников, которые существуют главным образом в форме ди- и/или тримеров. Указанные формы кислот хорошо известны и описаны, например, в патенте США 3475406 или также в патентном описании WO 2003/054092.

Способ синтеза первичных ди- и/или триаминов из ненасыщенных жирных кислот может быть представлен следующей схемой:





на указанной схеме представлены только дикислоты, динитрилы и диамины и a, b, c и d независимо друг от друга представляют собой число метиленовых (-CH₂-) звеньев в каждой цепи. Обычно каждый из a, b, c и d равен от 1 до 24, более обычно от 2 до 20, более конкретно от 4 до 16.

Благодаря высокой степени чистоты и высокой селективности (>95% первичных аминов) первичные амины, полученные согласно способу данного изобретения, применимы в очень многих областях. В качестве примеров использования указанных аминов может быть упомянуто их применение в качестве ингибиторов коррозии, в моющих средствах, в качестве добавок к битумам, флотационных агентов, агентов против слеживания, противопылевых агентов, сшивающих агентов, присадок к маслам, добавок при обработке воды, добавок к бетонам и другие.

Последующие примеры служат для иллюстрации данного изобретения без введения ограничений рамок защиты, определенных в формуле изобретения, приложенной к данному описанию.

Пример 1: Синтез динитрила из Pripol 1013

2516 г димеризованной жирной кислоты, продающейся под названием Pripol 1013, с кислотным числом 191,9 мг КОН/г, загружают в предварительно высушенный стеклянный реактор емкостью 3 л, снабженный механической мешалкой, электронагревателем, дефлегматором, парциальным конденсатором горячего орошения и ловушкой, охлаждаемой сухим льдом и системой введения аммиака. Прибавляют загрузку катализатора оксида цинка 1,57 г, то есть 0,0626% масс. от использованной димеризованной жирной кислоты. Реакционную среду перемешивают и затем нагревают до 160°C. Затем вводят газообразный аммиак со скоростью 0,417 л/мин на кг. Реакционную среду доводят до 300°C. Подачу аммиака продолжают до достижения кислотного числа реакционной среды менее 0,1 мг КОН/г. Время взаимодействия равно приблизительно от 12 до 14 ч. По завершении реакции реакционную смесь охлаждают до 40°C и реактор опорожняют. Выход составляет около 100% и селективность для динитрила фактически 100%.

Пример 2: Синтез динитрила из Pripol 1048

2130 г димерной/тримерной жирной кислоты, продающейся под названием Pripol 1048 (смесь гидрированных димерной и тримерной кислоты), с кислотным

числом 187,8 мг КОН/г, загружают в установку, идентичную в примере 1. Прибавляют загрузку катализатора оксида цинка 1,33 г, то есть 0,0625% масс. от использованной жирной кислоты. Реакционную смесь перемешивают и затем нагревают до 160°C. Затем вводят газообразный аммиак со скоростью 0,417 л/мин на кг. Реакционную смесь доводят до 300°C. Подачу аммиака продолжают до достижения кислотного числа реакционной среды менее 0,1 мг КОН/г. Время взаимодействия равно 15 ч. По завершении реакции реакционную смесь охлаждают до 40°C и реактор опорожняют. Выход составляет около 100% и селективность для динитрила фактически 100%.

Пример 3: Синтез диамина из Pripol 1013

200 г динитрила, полученного в примере 1 (Pripol 1013), и 15 г никеля Ренея, профильтрованного и промытого изопропанолом, то есть 7,5% масс. от начальной загрузки нитрила, помещают в автоклав емкостью 500 см³. Реактор закрывают, проверяют на герметичность под давлением и атмосферу реактора делают инертной путем компрессии/декомпрессии азотом. Затем при обычной температуре вводят аммиак, который дает давление от 0,5 до 0,6 МПа при 25°C. В данном случае это соответствует массе аммиака приблизительно от 25 до 35 г. Реакционную среду доводят при перемешивании до 120-130°C и затем подают водород так, чтобы конечное давление стало от 2,3 до 2,5 МПа. Немедленно происходит поглощение водорода. Мониторинг хода реакции осуществляют измерением основности. Последняя остается постоянной в течение около 12 часов. По завершении взаимодействия реакционную среду охлаждают до обычной температуры, водород и аммиак вытесняют азотом и затем выгружают неочищенный продукт реакции. Катализатор отделяют фильтрованием под азотом и он может быть рециклизован. Конверсия нитрила составляет 100%, а содержание вторичных аминов менее 3% (предел определения ЯМР).

Пример 4: Синтез диамина из Pripol 1048

200 г динитрила, полученного в примере 3 (из Pripol 1048), и 15 г никеля Ренея, профильтрованного и промытого изопропанолом, то есть 7,5% масс. от начальной загрузки нитрила из Pripol 1048, помещают в автоклав емкостью 500 см³. Реактор закрывают, проверяют на герметичность под давлением и атмосферу реактора делают инертной путем компрессии/декомпрессии азотом. Затем при обычной температуре вводят аммиак до достижения давления 0,6 МПа при 25°C. Реакционную среду доводят при перемешивании до 120-130°C и затем подают водород так, чтобы конечное давление стало 2,5 МПа. Немедленно происходит поглощение водорода. Мониторинг хода реакции осуществляют измерением основности. Взаимодействие продолжается в течение 12 часов. По завершении реакции реакционную среду охлаждают до обычной температуры, водород и аммиак вытесняют азотом и затем выгружают неочищенный продукт реакции. Катализатор отделяют фильтрованием под азотом и он может быть рециклизован. Конверсия нитрила составляет 100%, а содержание вторичных аминов менее 3% (предел определения ЯМР).

Примеры с 5 по 12: Синтез диаминов из Pripol 1013

Из динитрилов из Pripol 1013 синтезировали другие амины; вторую стадию проводили в условиях реакции, отличающихся от приведенных в примерах 3 или 4 (количество и природа катализатора, парциальное давление аммиака, возможное присутствие воды в катализаторе, возможное прибавление сильного основания). Условия работы в примерах с 5 по 12, а также характеристики синтезированных диаминов подробно даны в таблице ниже.

	Сравнительный пример 5	Сравнительный пример 6	Сравнительный пример 7	Пример 8	Пример 9
Катализатор 2-й стадии	Ni Ренея, промытый и отфильтрованный	Ni Ренея, промытый и отфильтрованный	Ni Ренея, промытый и отфильтрованный	Ni Ренея +H ₂ O	Ni Ренея
Количество (г) % в расчете на нитрил	6,2 2	20 10	10 5	15+2,8 7,5	10 5
Нитрил (г)	310	200	200	200	200
Давление аммиака NH ₃ (МПа)	0,7 при 65°C	0,7 при 65°C	0,7 при 65°C	0,56 при 25°C	0,56 при 25°C
Количество (г)	11,5	11,5	11,5	31,2	28,6
Конечное давление (МПа)	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Температура (°C)	120-130	130-150	145-150	130	130
Длительность (ч)	27	11	10	10	12
Конечная щелочность (мг КОН/г)	3,02	3,29	3,31	3,48	3,39
Анализ ЯМР (начальные мол.%)					
CN	7,6	0	0	0	0
NH ₂ (амин I)	92,4 в виде аминов	75	78	>97	>97
NH (амин II)	(I+II)	25	22	Следы (<3)	Следы (<3)

	Пример 10	Пример 11	Пример 12
Катализатор 2-й стадии	Ni Ренея	Ni Ренея	Co Ренея
Количество (г) % в расчете на нитрил	15 7,5	10 5	15 7,5
Сильное основание	NaOH	NaOH	NaOH
Мол.%/ нитрильные функциональные	0,68	0,68	0,68
Нитрил (г)	200	200	200
Молярное отношение аммиак/нитрильные функциональные группы	0,92	0,9	0,92
Давление аммиака NH ₃ (МПа)	0,56 при 50°C	0,56 при 50°C	0,56 при 50°C
Количество (г)	11,5	11,5	11,5
Конечное давление (МПа)	2,3	2,3	2,3
Температура (°C)	130	130	130
Длительность (ч)	10	10	10
Конечная щелочность (мг КОН/г)	3,5	3,45	3,55
Анализ ЯМР (начальные мол.%)			
NH ₂ (амин I)	0	0	0
NH (амин II)	>97	>97	>97
	<3	<3	<3

Пример 13: Синтез динитрила из азелаиновой кислоты

2000 г (10,63 моль) азелаиновой кислоты и 1,25 г оксида цинка, то есть 0,0625% масс. в расчете на азелаиновую кислоту, загружают в стеклянный реактор емкостью 4 л, снабженный дефлегматором, механической мешалкой, системой введения газообразного аммиака и электрической системой обогрева.

Реакционную среду доводят до 130°C, чтобы расплавить дикислоту. Начинают перемешивание и температуру доводят до 210°C. Затем постепенно подают аммиак до номинальной скорости потока 0,417 л/мин на кг. Температуру реакционной среды повышают до 290-300°C. Температура дефлегматора равна 130°C. Ход реакции контролируют по кислотному числу реакционной среды. Через 17 часов поток аммиака останавливают и реакционную среду охлаждают. Затем перегоняют последнюю при пониженном давлении и получают нитрил азелаиновой кислоты с чистотой 99% и выходом 85%.

Пример 14: Синтез 1,9-диаминононана с аммиаком и сильным основанием

300 г (2 моль) нитрила азелаиновой кислоты, полученного в примере 13, загружают с 9 г никеля Ренея в чистый сухой автоклав емкостью 500 см³. Указанный автоклав закрывают и газовую фазу продувают азотом. Затем при обычной температуре вводят 17 г аммиака (1 моль, то есть 0,25 моль NH₃/моль функциональных групп CN) и 0,6 г 50% масс. гидроксида натрия в воде. Реакционную среду перемешивают и затем

вводят водород так, что конечное давление составляет 30 бар при 130°C.

После взаимодействия в течение 6 часов смесь охлаждают и катализатор отфильтровывают при температуре 60°C. Неочищенный диамин перегоняют обычным способом при пониженном давлении. Получают 1,9-диаминононан с чистотой 99,2% и выходом 88%. Диамин не содержит примесей, таких как этил-1,9-диаминононан.

Пример 15: Синтез 1,10-диаминодекана с одним аммиаком

300 г (1,83 моль) нитрила себациновой кислоты с 9 г никеля Ренея загружают в чистый сухой автоклав емкостью 500 см³. Автоклав закрывают и газовую фазу продувают азотом. Затем при обычной температуре вводят 50 г аммиака (2,94 моль, то есть 0,8 моль NH₃/моль функциональных групп CN). Реакционную среду перемешивают и затем вводят водород так, что конечное давление составляет 30 бар при 130°C.

После взаимодействия в течение 19 часов смесь охлаждают и катализатор отфильтровывают при температуре 80°C. Неочищенный диамин перегоняют обычным способом. Получают 1,10-декандиамин с чистотой 99% и выходом 85%.

Пример 16: Синтез 1,10-диаминодекана с аммиаком и сильным основанием

300 г (1,83 моль) нитрила себациновой кислоты загружают с 9 г никеля Ренея в чистый сухой автоклав емкостью 500 см³. Последний закрывают и газовую фазу продувают азотом. Затем при обычной температуре вводят 15 г аммиака (0,88 моль, то есть 0,24 моль NH₃/моль функциональных групп CN) и 0,6 г 50% масс. гидроксида натрия в воде. Реакционную среду перемешивают и затем вводят водород так, что конечное давление составляет 30 бар при 130°C.

После взаимодействия в течение 6 часов 30 минут смесь охлаждают и катализатор отфильтровывают при температуре 80°C. Неочищенный диамин перегоняют обычным способом. Получают 1,10-декандиамин с чистотой 99,3% и выходом 90%. Диамин не содержит этил-1,10-диаминодекана.

Пример 17: Синтез 1,10-диаминодекана с аммиаком, сильным основанием и растворителем

150 г (0,914 моль) нитрила себациновой кислоты с 4,5 г никеля Ренея и 150 г этанола загружают в чистый сухой автоклав емкостью 500 см³. Последний закрывают и газовую фазу продувают азотом. Затем при обычной температуре вводят 35,2 г аммиака (2,07 моль, то есть 1,13 моль NH₃/моль функциональных групп CN) и 0,3 г 50% масс. гидроксида натрия в воде. Реакционную среду перемешивают и затем вводят водород так, что конечное давление составляет 30 бар при 130°C.

После взаимодействия в течение 5 часов смесь охлаждают и катализатор отфильтровывают при температуре 30°C. Растворитель упаривают и неочищенный диамин перегоняют обычным способом. Получают 1,10-декандиамин с чистотой 98,5% и выходом 90%. Диамин содержит этил-1,10-диаминодекан.

Формула изобретения

1. Способ синтеза ди- и/или триаминов из ди- и/или тринитрилов, включающий стадию конверсии нитрильных функциональных групп в первичные аминные функциональные группы гидрированием в присутствии катализатора гидрирования и водорода, отличающийся тем,

- что после контактирования нитрилов и катализатора гидрирования при обычной температуре вводят аммиак и реакционную среду начинают перемешивать перед введением водорода, температуру взаимодействия поддерживают в интервале от 110°C до 170°C и предпочтительно от 130°C до 150°C,

- что количество использованного катализатора гидрирования составляет от 0,1 мас.% до 15 мас.% от загрузки нитрила, и

- что при молярном отношении аммиак/нитрильные функциональные группы от 0,2 до 1,3, к реакционной среде прибавляют по меньшей мере одно сильное основание, предпочтительно в водной форме, в пропорции от 0,07 до 1 мол.% в расчете на нитрильные функциональные группы,

где сильное основание представляет собой сильное неорганическое основание, выбранное из гидроксидов щелочного металла или щелочноземельного металла.

2. Способ по п.1, в котором взаимодействие проводят под конечным давлением от 2 МПа до 15 МПа, предпочтительно от 2 МПа до 4 МПа.

3. Способ по п.1, в котором количество использованного катализатора гидрирования составляет от 3 мас.% до 10 мас.% от загрузки нитрилов и молярное отношение аммиак/нитрильные функциональные группы равно от 0,5 до 1.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что количество использованного катализатора гидрирования составляет от 4 мас.% до 8 мас.% от загрузки нитрилов.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор гидрирования выбирают из никеля Ренея, кобальта Ренея, палладия, нанесенного на уголь, или оксида алюминия, и/или родия, нанесенного на уголь, или оксида алюминия.

6. Способ синтеза ди- и/или триаминов из ди- и/или тримерных жирных кислот, предусматривающий следующие стадии:

А) конверсия в реакторе кислотных функциональных групп димерных и/или тримерных кислот в нитрильные функциональные группы для получения ди- и тринитрилов в присутствии катализатора введения аммиака, предпочтительно выбранного из оксидов металлов, предпочтительно оксида цинка, при отношении катализатор/дики слоты и/или трикислоты от 0,01 мас.% до 0,15 мас.% с последующим введением в реактор аммиака,

В) конверсия нитрильных функциональных групп продукта со стадии А) в первичные аминные функциональные группы в реакторе под давлением с использованием способа по одному из пп.1-5.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что стадию А) проводят под давлением от 0,05 до 0,4 МПа, предпочтительно при атмосферном давлении (0,1 МПа), при температуре в интервале от 150°C до 170°C перед введением NH₃, затем температуру повышают, предпочтительно, постепенно до температуры в интервале от 250°C до 320°C, предпочтительно от 290°C до 310°C.

8. Способ по п.6 или 7, отличающийся тем, что на стадии А) молярное отношение по массе катализатор/дискислота и/или трикислота равно от 0,03 мас.% до 0,1 мас.%.