



(51) МПК
C07C 209/48 (2006.01)
C07C 211/12 (2006.01)
B01J 25/02 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2011113984/04, 01.09.2009**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.09.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
09.09.2008 FR 08/04935

(43) Дата публикации заявки: **20.10.2012** Бюл. № 29

(45) Опубликовано: **10.06.2013** Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2190469 C2, 10.10.2002. FR 2722784 A1, 26.01.1996. RU 2131297 C1, 10.06.1999. RU 2233266 C2, 27.07.2004. RU 2272023 C1, 20.03.2006. FR 2905948 A1, 21.03.2008. FR 2722709 A, 26.01.1996. ФРЕЙДЛИН Л.Х. и др. Каталитическое восстановление динитрилов // Успехи Химии. Т.ХХХШ, 1964, вып.6, стр.664-686.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **11.04.2011**

(86) Заявка РСТ:
EP 2009/061268 (01.09.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/028982 (18.03.2010)

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

**ЛЕТУРНЕЭР Дидье (FR),
 ВЕРДЬЕ Стефан (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

РОДИА ОПЕРАСЬОН (FR)

RU 2 484 084 C2

RU 2 484 084 C2

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АМИНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к улучшенному способу получения диаминовых соединений гидрированием соединений, содержащих нитрильные группы, реакцией с водородом или газом, содержащим водород, в присутствии катализатора гидрирования на основе никеля Реня, включающего в качестве легирующих элементов железо, хром и цинк. При этом в

состав катализатора гидрирования в пересчете на массовое содержание металлических элементов входит: Al - от 2 до 10%; Fe - от 0,3 до 3%; Cr - от 0,5 до 5%; Zn - от 0,5 до 5%; Ni - в количестве, дополняющем до 100%. Способ позволяет повысить селективность процесса и уменьшить образование примесей. 6 з.п. ф-лы, 1 табл., 6 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 209/48 (2006.01)
C07C 211/12 (2006.01)
B01J 25/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011113984/04, 01.09.2009**

(24) Effective date for property rights:
01.09.2009

Priority:

(30) Convention priority:
09.09.2008 FR 08/04935

(43) Application published: **20.10.2012 Bull. 29**

(45) Date of publication: **10.06.2013 Bull. 16**

(85) Commencement of national phase: **11.04.2011**

(86) PCT application:
EP 2009/061268 (01.09.2009)

(87) PCT publication:
WO 2010/028982 (18.03.2010)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**LETURNEEhR Did'e (FR),
VERD'E Stefan (FR)**

(73) Proprietor(s):

RODIA OPERAS'ON (FR)

(54) **METHOD OF PRODUCING AMINES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an improved method of producing diamine compounds by hydrogenation of compounds which contain nitrile groups, reaction with hydrogen or a hydrogen-containing gas, in the presence of a Raney nickel based hydrogenation catalyst which contains iron,

chromium and zinc as doping elements. The hydrogenation catalyst contains the following, with respect to weight content of metal elements: Al - 2-10%; Fe - 0.3-3%; Cr - 0.5-5%; Zn - 0.5-5%; Ni - the balance up to 100%.

EFFECT: method increases selectivity of the process and reduces formation of impurities.

7 cl, 1 tbl, 6 ex

RU 2 484 084 C 2

RU 2 484 084 C 2

Настоящее изобретение относится к способу получения аминосоединений и, более предпочтительно, диаминовых соединений гидрированием соединений, содержащих нитрильные группы.

Более предпочтительно изобретение относится к получению гексаметилендиамина гидрированием тетраметиленидинитрила.

Гексаметилендиамин представляет собой соединение, используемое во многих случаях, главным из которых является получение полиамидов, таких как полигексаметиленадипамид, и получение диизоцианатов.

Предложено несколько способов получения гексаметилендиамина, состоящих в общем случае в гидрировании соединения, содержащего нитрильные группы, такого как тетраметиленидинитрил, в присутствии катализатора гидрирования. В промышленности применяют способы двух типов, в которых используют катализаторы в различных условиях по температуре и давлению.

Таким образом, применяемый способ гидрирования первого типа, описанный в литературе, состоит, например, в гидрировании нитрильных соединений в присутствии аммиака при высоком давлении с катализатором на основе рутения.

Способ второго типа состоит в осуществлении гидрирования нитрильных соединений при давлении, близком к атмосферному, при незначительно повышенной температуре в присутствии щелочного соединения и катализатора на основе никеля Ренея.

В способе последнего типа гидрирование нитрильных соединений до аминов осуществляют в присутствии катализатора на основе никеля Ренея, легированного при необходимости. Данные катализаторы получают выщелачиванием в сильнощелочной среде алюминия и сплавов Ni-Al с высоким содержанием алюминия. Полученные катализаторы состоят из кристаллических агломератов никеля, имеющих значительную удельную поверхность и разное остаточное содержание алюминия.

Изменение структурных и электронных характеристик никеля Ренея за счет прибавления металлов к сплаву "никель-алюминий" исследовано ранее. Традиционно прибавление легирующей добавки осуществляют введением данной легирующей добавки в сплав-предшественник Ni-Al при плавлении. Речь идет о металлургическом легировании. Так, например, легирование никеля Ренея различными металлическими активаторами (Fe, Co, Cr, Mn, V, Mo, Zr, Ta, Ti), а также их влияние на активность, селективность и стабильность катализатора являются объектом многих научных и технических публикаций.

В статье FREIDLIN и соавт. (Russian Chemical Reviews, vol. 33, n° 6, June 1964) обсуждено каталитическое восстановление динитрилов и приведено подробное описание некоторого числа легированных катализаторов Ренея, использованных в разнообразных условиях гидрирования (температура, давление водорода (PH₂), реакционная среда). В частности, упомянуты катализаторы на основе никеля Ренея, легированного хромом, медью или титаном.

Патент FR-A 2068953 относится к катализаторам из Ni Ренея, легированного хромом металлургическим путем.

Тем не менее, использование никеля Ренея, легированного хромом, не обеспечивает достижение пренебрежимо малого содержания примесей в реакционной смеси при гидрировании нитрилов, например, низкой концентрации диаминоциклогексана (DCH).

Однако такие примеси, как DCH, являются особенно мешающими, поскольку они обладают почти такой же температурой кипения, что и целевые амины, и таким образом создают большие трудности при разделении.

Таким образом, в промышленности существует потребность в оптимизации условий гидрирования нитрилов до аминов, в частности динитрилов до аминонитрилов и/или диаминов, посредством катализаторов типа легированного Ni Ренея, в частности, в отношении технологических условий, а также активности, селективности и стабильности конечного катализатора.

Такая оптимизация является одной из существенных целей настоящего изобретения и представляет собой способ гидрирования нитрилов до аминов, который является легким в применении, не загрязняет окружающую среду, экономичен и позволяет, с одной стороны, достигать селективности по амину больше 90% в пересчете на исходный нитрил и, с другой стороны, максимально уменьшить образование примесей, в частности образование DCH.

Настоящее изобретение предпочтительно относится к способу получения диаминовых соединений гидрированием соединений, содержащих нитрильные группы, таких как динитрильные соединения, реакцией с водородом или газом, содержащим молекулярный водород, в присутствии катализатора гидрирования на основе никеля Ренея, причем способ отличается тем, что катализатор включает никель Ренея и железо, хром и цинк в качестве легирующих металлических элементов.

Согласно предпочтительному варианту настоящего изобретения в состав катализатора в пересчете на массовое содержание металлических элементов входит

железо с массовым содержанием в интервале от 0,3 до 3%;

хром с массовым содержанием в интервале от 0,5 до 5%;

цинк с массовым содержанием в интервале от 0,5 до 5%;

алюминий с массовым содержанием в интервале от 2 до 10%;

никель в количестве, дополняющем до 100%.

Более предпочтительно в состав катализатора по настоящему изобретению входит

железо с массовым содержанием в интервале от 1 до 2%;

хром с массовым содержанием в интервале от 1,5 до 2,5%;

цинк с массовым содержанием в интервале от 1 до 3%;

алюминий с массовым содержанием в интервале от 5 до 7%;

никель в количестве, дополняющем до 100%.

Катализатор из легированного Ni Ренея, используемый в данном способе, получают в общем случае из сплава-предшественника Ni-Al (содержание Ni от 28 до 59% мас.), к которому при плавлении прибавляют легирующие металлические элементы - железо, хром и цинк - согласно процедуре легирования, называемого "металлургическим". После охлаждения легированный сплав-предшественник традиционно подвергают щелочному травлению, вызывающему удаление более или менее значительной части алюминия и, при необходимости, части легирующего элемента.

Используемые исходные сплавы предпочтительно выбирают из следующих форм бинарных ассоциаций "никель/алюминий": $NiAl_3$, Ni_2Al_3 и проэвтектический сплав Al/ $NiAl_3$.

Легирование катализатора из Ni Ренея также может быть осуществлено химическим путем. Так, например, таким способом легирования к композиции может быть прибавлена по меньшей мере одна из легирующих добавок. Таким легированием, называемым "химическим", можно также вводить совокупность легирующих добавок.

В первом варианте осуществления химического легирования катализатор из Ni Ренея пропитывают раствором, содержащим предшественник легирующего элемента. Допустимы различные традиционные способы пропитки, известные специалистам в данной области техники. Пропитка состоит в смешивании катализатора с раствором

предшественника легирующей добавки. Основную часть растворителя выпаривают, а затем катализатор обрабатывают термически и при необходимости промывают водой.

Во втором варианте осуществления способа химического легирования легирующий элемент осаждают на катализаторе из Ni Ренея. В данном случае катализатор из Ni Ренея суспендируют в растворителе. Соединение-предшественник легирующей добавки прибавляют к суспензии и затем осаждают на катализаторе. В зависимости от природы предшественника осаждение вызывают, например, посредством изменения рН суспензии прибавлением основания или посредством повышения температуры среды в течение отрезка времени, варьирующего от 0,5 до 10 ч, при температуре в интервале от комнатной температуры (приблизительно 20-25°C) до температуры кипения используемого растворителя. После отстаивания катализатора надосадочную жидкость удаляют, а катализатор промывают водой.

В обоих данных способах осуществления химического легирования используемый растворитель предпочтительно представляет собой воду. В зависимости от растворимости соединения-предшественника легирующей добавки возможно применение органических растворителей. В качестве предшественников легирующих добавок можно использовать органические или неорганические соединения. В качестве примеров органических соединений можно упомянуть карбоксилаты или алкоголяты металлов. В качестве примеров неорганических соединений можно упомянуть хлориды, нитраты, сульфаты, гидроксиды или оксиды. В качестве основания можно использовать различные щелочные соединения, такие как амины или карбонаты и гидроксиды щелочных или щелочно-земельных металлов. Предпочтительно используют гидроксид натрия или калия.

Согласно последнему варианту осуществления соединение-предшественник легирующей добавки может быть введено в ходе щелочного травления сплава Ренея. Сплав Ренея суспендируют в водном растворе гидроксида натрия при значении рН больше 10 и предпочтительно больше 12. Соединение-предшественник легирующей добавки прибавляют к суспензии и поддерживают температуру в интервале от 90 до 100°C в течение от 0,5 до 10 ч. После отстаивания или седиментации катализатора надосадочную жидкость удаляют, а катализатор промывают водой.

Способ гидрирования по настоящему изобретению более предпочтительно, но не ограничительным образом применяют в случае нитрильных соединений формулы (I):

$$\text{NC—R—CN} \quad (\text{I})$$

где R означает линейный или разветвленный алкилен или алкенилен, содержащий от 1 до 12 атомов углерода, или необязательно замещенный арилен или аралкилен, или аралкенилен.

В способе по настоящему изобретению предпочтительно используют динитрильные соединения формулы (I), где R означает линейный или разветвленный алкилен, содержащий от 2 до 6 атомов углерода.

В качестве примеров таких динитрильных соединений можно упомянуть, в частности, адипонитрил или тетраметилендинитрил, метилглутаронитрил, этилсукцинонитрил, малононитрил, сукцинонитрил, глутаронитрил и их смеси, в частности смеси адипонитрила, метилглутаронитрила, этилсукцинонитрила, которые получают таким же способом синтеза, что и адипонитрил.

Введение исходного нитрила, например адипонитрила, в реакционную смесь производят поддерживая концентрацию в интервале от 0,001 до 30% мас. по отношению к общей массе реакционной смеси (мас./мас.) и предпочтительно в интервале от 0,1 до 20% мас.

Применяемое сильное основание предпочтительно выбирают из таких соединений, как LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, и их смесей.

На практике предпочтительно используют NaOH и KOH для достижения хорошего соотношения "исполнение-цена".

5 Гидрируемая реакционная смесь предпочтительно представляет собой жидкость. Она может содержать растворитель, способный сольбилизовать исходный нитрил, подлежащий гидрированию, с учетом того, что такое превращение происходит лучше в случае, когда исходное соединение находится в растворе.

10 Согласно предпочтительному варианту способа по настоящему изобретению используют жидкую реакционную смесь, в которой по меньшей мере частично содержится вода и отсутствует органический растворитель. В общем случае вода содержится в количестве, меньшем или равном 50% мас., и предпочтительно меньшем или равном 20% мас., по отношению к общей массе реакционной смеси. Более

15 предпочтительно содержание воды в реакционной смеси находится в интервале от 0,1 до 15% мас. по отношению к общей массе компонентов данной смеси. В дополнение к воде или вместо нее при необходимости можно использовать по меньшей мере один иной растворитель типа спирта и/или амида. Наиболее

20 предпочтительно приемлемые спирты представляют собой, например, метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, гликоли, такие как этиленгликоль и/или пропиленгликоль, полиолы и/или смеси упомянутых соединений.

В случае, когда растворитель представляет собой амид, речь может идти, например, о диметилформамиде или диметилацетамиде.

25 В случае использования с водой органический растворитель, предпочтительно спиртовой, содержится в количестве от двух до четырех массовых частей на одну массовую часть воды и предпочтительно в количестве трех частей на одну часть воды.

30 Согласно другому предпочтительному варианту настоящего изобретения в реакционную смесь вводят амин, получение которого предусмотрено данным способом. Речь идет, например, о гексаметилендиамине в случае, когда исходный нитрил представляет собой адипонитрил.

35 Концентрация целевого амина в реакционной смеси предпочтительно находится в интервале от 50 до 99% мас. по отношению к общей массе реакционной смеси и более предпочтительно в интервале от 60 до 99% мас.

Содержание основания в реакционной смеси варьирует в зависимости от природы реакционной смеси.

40 Если реакционная смесь в качестве жидкой растворяющей среды содержит только воду и целевой амин, то содержание основания преимущественно превышает или равно 0,1 моль/кг катализатора, предпочтительно находится в интервале от 0,1 до 2 моль/кг катализатора, и более предпочтительно - в интервале от 0,5 до 1,5 моль/кг катализатора.

45 В случае, когда реакционная смесь содержит воду и спирт и/или амид, содержание основания превышает или равно 0,05 моль/кг катализатора, предпочтительно находится в интервале от 0,1 до 10,0 моль/кг, и более предпочтительно - в интервале от 1,0 до 8,0 моль/кг.

50 После выбора состава реакционной смеси и катализатора осуществляют смешивание обоих компонентов и затем полученную смесь нагревают при температуре, меньшей или равной 150°C, предпочтительно меньшей или равной 120°C, и более предпочтительно меньшей или равной 100°C.

На практике данная температура находится в интервале от комнатной

температуры (приблизительно 20°C) до 100°C.

Перед нагреванием, одновременно с ним или после него в реакционной емкости устанавливают соответствующее давление водорода, которое на практике находится в интервале от 0,10 до 10 МПа.

Длительность реакции варьируется в зависимости от условий реакции и катализатора.

В варианте периодического режима работы длительность может варьировать от нескольких минут до нескольких часов.

В варианте непрерывного режима работы, который является наиболее предпочтительным для способа по настоящему изобретению, длительность не представляет собой очевидно фиксируемый параметр.

Следует заметить, что специалисты в данной области техники могут изменять временной порядок следования стадий способа по настоящему изобретению согласно технологическим условиям. Порядок, приведенный ранее, соответствует только предпочтительному, но неограничительному варианту способа по настоящему изобретению.

Другие условия, от которых зависит гидрирование (в непрерывном или периодическом режиме) по настоящему изобретению, касаются традиционных технических условий и известны сами по себе.

Благодаря всем предпочтительным условиям, упомянутым ранее, способ по настоящему изобретению позволяет гидрировать исходные нитрилы до аминов селективно, быстро, удобно и экономично, с образованием примесей, в частности DCH, в очень малом количестве по сравнению с количеством, получаемым с катализатором из никеля Ренея, легированного хромом или железом и хромом.

Данный способ отлично приспособлен для превращения адипонитрила в гексаметилендиамин, представляющий собой мономер, используемый, в частности, в синтезе полиамида-6,6.

Представленные далее примеры, поясняющие неограничительным образом способ гидрирования по настоящему изобретению, позволяют лучше понять настоящее изобретение, его преимущества и варианты осуществления.

Пример 1

В данном примере описано получение катализатора из Ni Ренея, легированного железом и хромом. Данный катализатор будет использован в качестве сравнительного катализатора.

- Получение сплава

При температуре приблизительно 800°C в тигле плавят 75 кг алюминия в слитках. В тигель вносят 75 кг никеля и 2,7 кг сплава "железо-хром" и повышают температуру до 1450°C. Затем расплав гомогенизируют. Полученный расплавленный сплав выливают в изложницы, охлаждают, извлекают, дробят и измельчают с получением порошка.

Сплав имеет следующий массовый состав:

Ni: 47,80%;

Al: 50,15%;

Fe: 0,85%;

Cr: 1,20%.

- Щелочное травление

В реактор, снабженный перемешивающим устройством, вносят 0,5 л 30%-ного водного раствора гидроксида натрия. Температуру среды повышают до 97°C и

свободный объем реактора продувают аргоном. В реактор постепенно вносят 50 г порошка сплава при постоянной продувке аргоном. По окончании прибавления сплава осуществляют щелочное травление в течение 3 ч. После седиментации катализатора надосадочную жидкость удаляют. Катализатор промывают водой до получения значения рН 7 и затем хранят в растворе гидроксида натрия с концентрацией 0,05 моль/л.

Полученный катализатор имеет следующий массовый состав:

Ni: 88,1%;

Al: 8,0%;

Fe: 1,5%;

Cr: 2,4%;

или в массовых соотношениях:

Al/Ni: 9,0%;

Fe/Ni: 1,7%;

Cr/Ni: 2,7%;

Пример 2

В данном примере описано получение катализатора из Ni Ренея, легированного железом, хромом и цинком.

В реактор, снабженный перемешивающим устройством, вносят 415 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия и 1,0 г оксида цинка. Температуру среды повышают до 90°C и свободный объем реактора продувают аргоном. 81 г сплава, полученного согласно примеру 1, вносят в реактор с подачей 0,7 г/мин. По окончании прибавления сплава осуществляют щелочное травление в течение 3 ч при температуре 98°C. После седиментации катализатора надосадочную жидкость удаляют. Катализатор промывают водой до получения значения рН 7 и затем хранят в растворе гидроксида натрия с концентрацией 0,05 моль/л.

Полученный катализатор имеет следующий массовый состав:

Ni: 87,80%;

Al: 8,00%;

Fe: 1,05%;

Cr: 2,15%;

Zn: 1,00%;

или в массовых соотношениях:

Al/Ni: 9,10%;

Fe/Ni: 1,20%;

Cr/Ni: 2,45%;

Zn/Ni: 1,15%.

Пример 3

В данном примере описано получение катализатора из Ni Ренея, легированного железом, хромом и цинком.

В реактор, снабженный перемешивающим устройством, вносят 415 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия и 1,67 г безводного хлорида цинка. Температуру среды повышают до 90°C и свободный объем реактора продувают аргоном. 80 г сплава, полученного согласно примеру 1, вносят в реактор с подачей 0,7 г/мин. По окончании прибавления сплава осуществляют щелочное травление в течение 3 ч при температуре 98°C. После седиментации катализатора надосадочную жидкость удаляют. Катализатор промывают водой до получения значения рН 7 и затем хранят в растворе гидроксида натрия с концентрацией 0,05 моль/л.

Полученный катализатор имеет следующий массовый состав:

Ni: 87,95%;

Al: 8,30%;

Fe: 1,10%;

Cr: 2,10%;

Zn: 1,05%;

Cl: $< 10 \text{ млн}^{-1}$;

или в массовых соотношениях:

Al/Ni: 9,40%;

Fe/Ni: 1,25%;

Cr/Ni: 2,40%;

Zn/Ni: 1,20%;

Пример 4

В данном примере описано испытание по каталитическому гидрированию адипонитрила (AdN) до гексаметилендиамина (HMD) водородом в присутствии катализатора из Ni Ренея по примеру 1.

Реакцию гидрирования осуществляют в реакторе из нержавеющей стали вместимостью 300 мл, в оснащение которого входит:

- датчик температуры;
- самовсасывающая турбина Раштона;
- регулятор давления, обеспечивающий поддержание постоянного давления в реакторе;
- насос, обеспечивающий подачу AdN в непрерывном режиме;
- поршневой дозатор, обеспечивающий подачу водного раствора гидроксида калия (KOH) в непрерывном режиме;
- клапан последовательного отбора проб, обеспечивающий отбор реакционной смеси.

В данный реактор перед пуском вносят

- 114,5 г HMD и 16,5 г деминерализованной воды;
- 3,5 г катализатора, полученного согласно примеру 1;
- 0,42 г раствора гидроксида калия с концентрацией 6,8 моль/л.

Температуру реактора устанавливают равной 80°C . Запускают турбину при частоте вращения 1300 об/мин. Перед поднятием давления водорода до 25 бар реактор продувают азотом.

В момент времени $t=0$ запускают в непрерывном режиме устройства подачи и отбора:

- подача AdN в реактор с расходом 0,45 мл/мин;
- подача раствора гидроксида калия с концентрацией 400 млн^{-1} и расходом 0,05 мл/мин;
- отбор проб в количестве 0,63 мл через клапан отбора проб с периодичностью в одну минуту.

Водород подают в реактор в непрерывном режиме посредством регулятора давления. Потребление водорода контролируют во времени по падению давления в резервуаре подачи водорода, что позволяет определять активность катализатора.

Отбираемую реакционную смесь собирают в течение 3 ч испытания во флакон с атмосферой инертного газа, термостатированный при 60°C .

Отобранные пробы периодически по ходу испытания анализируют газовой хроматографией (ГХ (CPG)) для контроля примесей, образующихся при

гидрировании AdN до HMD, и более предпочтительно двух таких примесей, как

- диаминоциклогексан (DCH);
- бисгексаметиленотриамин (ВНТ).

Анализ способом ГХ осуществляют на хроматографе Hewlett Packard HP 6890, оснащенном капиллярной колонкой САМ длиной 30 м, производства компании J&W Scientific. Рабочие условия:

- газ-носитель: H₂;
- температура инжектора: 250°C;
- пламенно-ионизационный детектор FID с температурой 250°C;
- степень разделения: 80%;
- программирование температуры: выдерживание при 60°C/4 мин/подъем со скоростью 4°C/мин до 100°C/выдерживание при 100°C/5 мин/подъем со скоростью 10°C/мин до 210°C/выдерживание при 210°C/2 мин/подъем со скоростью 10°C/мин до 220°C/выдерживание при 220°C/27 мин.

Пробы для ГХ получают, смешивая

- точно взвешенную навеску реакционной смеси массой около 2 г;
- точно взвешенную навеску нониламина (внутренний стандарт) массой около 30 мг;
- от 0,5 до 1 мл метанола.

Пример 5

В данном примере описано испытание по каталитическому гидрированию адипонитрила (AdN) до гексаметилендиамина (HMD) водородом в присутствии катализатора из Ni Ренея по примеру 2.

Испытание осуществляют соответственно примеру 4, используя катализатор по примеру 2.

Пример 6

В данном примере описано испытание по каталитическому гидрированию адипонитрила (AdN) до гексаметилендиамина (HMD) водородом в присутствии катализатора из Ni Ренея по примеру 3.

Испытание осуществляют соответственно примеру 4, используя катализатор по примеру 3.

В приведенной далее таблице 1 представлены результаты, полученные в ходе испытания по гидрированию в примерах 4, 5 и 6.

	Пример 4	Пример 5	Пример 6
Катализатор	Пример 1	Пример 2	Пример 3
Исходная активность катализатора (10 ⁻⁵ моль H ₂ /г/с)	110	125	120
Концентрация DCH (млн ⁻¹)	1700	1250	-
Концентрация ВНТ (млн ⁻¹)	800	475	-

Данные испытания ясно показывают, что катализатор по настоящему изобретению имеет каталитическую активность, эквивалентную или превышающую активность известного катализатора, и обеспечивает повышение селективности реакции, в значительной степени уменьшая образование примесей.

Формула изобретения

1. Способ получения диаминовых соединений гидрированием соединений, содержащих нитрильные группы, реакцией с водородом или газом, содержащим

водород, в присутствии катализатора гидрирования на основе никеля Ренея, отличающийся тем, что катализатор гидрирования включает никель Ренея, железо, хром и цинк в качестве легирующих элементов, причем
5 в состав катализатора гидрирования входят, мас. %:

5

Al	2-10
Fe	0,3-3
Cr	0,5-5
Zn	0,5-5
Ni	до 100

10

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в состав катализатора гидрирования входят, мас. %:

15

Al	5-7
Fe	1-2
Cr	1,5-2,5
Zn	1-3
Ni	до 100

20

3. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что соединение, содержащее нитрильные группы, представляет собой тетраметилендинитрил.

4. Способ по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что диаминовое соединение представляет собой гексаметилендиамин.

25

5. Способ по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что гидрирование осуществляют в присутствии щелочного соединения.

6. Способ по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что реакцию гидрирования осуществляют при давлении от 0,1 до 10 МПа.

30

7. Способ по любому из пп.1 и 2, отличающийся тем, что реакцию гидрирования осуществляют при температуре от 20 до 100°C.

35

40

45

50