



УКРАЇНА

(19) UA (11) 78464 (13) C2

(51) МПК

C07C 253/34 (2007.01)

C07C 253/10 (2007.01)

C07C 255/04 (2007.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТА ВІДДІЛЕННЯ ДІНІТРИЛЬНИХ СПОЛУК

1

(21) а200600616
(22) 23.07.2004
(24) 15.03.2007
(86) PCT/FR2004/001972, 23.07.2004
(31) 03/09152
(32) 25.07.2003
(33) FR
(46) 15.03.2007, Бюл. № 3, 2007 р.
(72) Жербе Жером, FR, Леконт Філіпп, FR, Аморо Даніель, FR
(73) РОДІА ПОЛІАМІД ІНТЕРМІДІЕЙТС, FR
(56) DE 1268611 B, 22.05.1968
(57) 1. Спосіб одержання та відділення динітрилів від середовища, утвореного в результаті гідроціанування ненасичених мононітрилів, який **відрізняється** тим, що включає

- подавання середовища, що включає динітрили, в дистильційну колону
- відведення з верхньої частини колони сполук з більш низькою температурою кипіння, ніж динітрили,
- відведення проміжної фракції, що включає динітрили, з теоретичної тарілки, розміщеної у нижній частині колони по відношенню до точки подавання середовища, яке включає динітрили,
- відведення з нижньої частини колони сполук з більш високою температурою кипіння, ніж динітри-

2

ли.

2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що температура в нижній частині колони складає менше за 200°C, переважно від 140°C до 190°C.

3. Спосіб за п.1 або 2, який **відрізняється** тим, що проміжну фракцію відводять без флегми.

4. Спосіб за п.1 або 2, який **відрізняється** тим, що проміжну фракцію відводять з флегмою в кількості від 1 до 6% мас. проміжної фракції.

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що динітрильними сполуками є сполуки наступної формули (I):

$$\text{NC-R-CN, (I)}$$

в якій радикал R означає насичений вуглеводневий радикал, що містить від 2 до 10 атомів вуглецю.

6. Спосіб за п.5, який **відрізняється** тим, що динітрили вибирають з групи, яка включає адипонітрил, метилглутаронітрил та етилсукцинонітрил.

7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що його проводять при тиску від 1кПа до 5кПа.

8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що дистильційною колоною є тарілчаста колона, колона з насадками або колона з перегородками.

Даний винахід стосується способу одержання та відділення динітрильних сполук.

Більш переважно, він стосується способу одержання та відділення динітрильних сполук від середовища, утвореного в результаті гідроціанування ненасичених мононітрилів.

Динітрильні сполуки, такі як адипонітрил, є важливими хімічними проміжними сполуками при одержанні багатьох сполук. Зокрема, адипонітрил є хімічною проміжною сполукою при синтезі різних мономерів, які використовують для одержання полімерів, таких як поліаміди.

Крім того, промисловий спосіб синтезу динітрильних сполук полягає в проведенні двостадійного гідроціанування діолефінів, наприклад бутадієну.

На першій стадії синтезу одержують ненасичені мононітрили. Останні використовують як вихідний матеріал на другій стадії їх перетворення на динітрили шляхом хімічної взаємодії з молекулою ціаністого водню. Як правило, ці дві стадії здійснюють послідовно при проходженні різних потоків, наприклад такого, як потік каталітичної системи, між цими стадіями. Однак їх можна проводити окремо та незалежно.

Реакційне середовище, утворене на другій стадії, містить утворені динітрили, непрореаговані мононітрили та каталітичну систему, а також різні побічні продукти.

Способи включають стадії обробки цього реакційного середовища з тією метою, щоб, з одного боку, відділити каталітичну систему, а з іншого

(13) C2

(11) 78464

(19) UA

боку - відділити динітрили від мононітрилів, що їх надалі переважно рециркулюють.

Відділення каталітичної системи, як правило, проводять шляхом осадження або рідинно-рідинної екстракції розчинником екстрагування, як-от вуглеводні.

Органічну фазу, яка містить мононітрили та динітрили, піддають дистиляції з метою відділення мононітрилів від динітрилів з одного боку, а з іншого боку - важких продуктів. На стадії дистиляції, за періодичним способом, використовують дві дистиляційні колони; в першій колоні продукти з більш низькою температурою кипіння, ніж динітрили, такі як мононітрили, відділяють та повертають у верхню частину колони; важку фракцію, яка включає динітрили, подають в другу дистиляційну колону, де відганяють динітрили, що їх повертають у верхню частину колони.

Цей спосіб має декілька недоліків, включаючи витримування динітрильних сполук при високій температурі протягом відносно довгого проміжку часу.

Витримування динітрильних сполук при високій температурі сприяє утворенню побічних продуктів, що утворюються при розкладанні динітрилів. Так, у випадку адипонітрилу утворюється переважно один побічний продукт, а саме іміноціаноциклопентан (ICCP). Цей побічний продукт дуже важко відділити від адипонітрилу. Крім того, у способах перетворення адипонітрилу на інші сполуки, наприклад, такі як гексаметилендіамін, побічні продукти можуть перетворюватися на інші сполуки, що їх важко відділити. Так, при гідруванні адипонітрилу в гексаметилендіамін ICCP перетворюється на амінометиленциклопентанамін (AMC-PA). Ці домішки є недопустимими при одержанні полімерів, як-от поліамід, особливо в разі, коли останній використовують для виготовлення текстильної пряжі.

Однією із задач винаходу є усунення цих недоліків шляхом забезпечення нового способу одержання та відділення динітрильних сполук, який дає можливість обмежити та мінімізувати утворення побічних продуктів при одержанні та екстрагуванні утворених динітрильних сполук.

Об'єктом даного винаходу є спосіб одержання та відділення динітрилів від середовища, утвореного в результаті гідроціанування ненасичених мононітрилів, який відрізняється тим, що включає

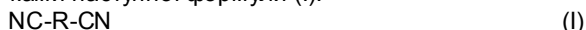
- подавання середовища, що містить динітрили, в дистиляційну колону на рівні теоретичної тарілки колони,
- відведення з верхньої частини колони сполук з більш низькою температурою кипіння, ніж динітрили,
- відведення проміжної фракції, що включає динітрили, з теоретичної тарілки, розміщеної у нижній частині колони по відношенню до тарілки для подавання середовища, що містить динітрили,
- відведення сполук з більш високою температурою кипіння, ніж динітрили, з нижньої частини колони.

Згідно з однією характеристикою винаходу температура в нижній частині колони складає менше за 200°C, переважно, від 140°C до 190°C. Така температура в нижній частині колони дозволяє

обмежити утворення побічних продуктів, зокрема, шляхом термічного розкладання динітрилів. Термін "температура в нижній частині колони" означає температуру рідкої фази у випарнику колони та температуру стінки вказаного випарника.

Переважно, проміжну фракцію, яка включає динітрили, відводять без флегми або з флегмою. Кількість флегми може складати від 1 до 6% мас. одержаної фракції. Флегму можна вводити в колону на тому самому рівні, що й вказану фракцію, яку відводять, або на іншому рівні.

Згідно з іншою ознакою винаходу динітрильні сполуки, одержані за способом винаходу, є сполуками наступної формули (I):



в якій радикал R означає насичений вуглеводневий радикал, що містить від 2 до 10 атомів вуглецю.

Динітрильні сполуки за винаходом переважно вибирають з групи, що містить адипонітрил, метилглутаронітрил та етилсукцинонітрил.

Дистиляцію виконують при придатному тиску залежно від природи динітрильних сполук, що їх відділяють, переважно, при тиску від 1кПа до 5кПа.

Дистиляцію за винаходом можна здійснювати в будь-якому придатному пристрої, як-от тарілчаста колона, колона з насадками або колона з перегородками. Кількість теоретичних тарілок вибирають відповідно до природи сполук, які обробляють. Взагалі, придатною для винаходу є колона, в якій кількість теоретичних тарілок складає від 6 до 20.

Проміжну фракцію, яка включає динітрильні сполуки, відводять з дистиляційної колони переважно у рідкому стані або в пароподібному стані. Фракція, яку збирають у верхній частині колони, у випадку способу гідроціанування включає ненасичені мононітрили, присутні в середовищі.

Спосіб винаходу дає можливість одержати динітрили з дуже низьким вмістом побічних продуктів, утворених в результаті термічного розкладання динітрильних сполук. Утворені таким чином динітрили можна відділити, наприклад, дистиляцією з метою одержання, з одного боку, адипонітрилу, а з іншого боку - інших утворених динітрилів, як-от метилглутаронітрил або етилсукцинонітрил.

Крім того, спосіб винаходу дає можливість при використанні однієї дистиляційної колони одержати динітрильні сполуки з дуже низьким вмістом домішок і таким чином зменшити капітальні та виробничі затрати в порівнянні з сучасними установками, які включають дві колони, розміщені послідовно.

Інші переваги та деталі винаходу стануть більш зрозумілими в огляді прикладів реалізації способу винаходу, наведених виключно для ілюстрації, з посиланням на фігури, що додаються, в яких:

Фіг.1 зображає блок-схему установки для відділення динітрилів рівня техніки;

Фіг.2 зображає блок-схему варіанту установки для відділення динітрилів згідно з винаходом.

Порівняльний приклад 1:

Відповідно до Фіг.1, суміш, утворену в результаті способу одержання адипонітрилу гідроціануванням пентенітрилів у присутності каталітичної

системи, що включає органометалевий комплекс нікелю, тритоліл фосфіту та кислоти Л'юїса ($ZnCl_2$), подають 1 в першу дистиляційну колону 2, що містить упаковані 6 теоретичних тарілок. Температура в нижній частині колони складає $161^\circ C$, а робочий тиск - 2кПа.

Верхню фракцію 5 відводять з флегмою 4. Відведена фракція 5 включає продукти, що мають температуру кипіння нижчу, ніж адипонітрил, або, більш загально, нижчу, ніж динітрили, присутні у середовищі. Як показано нижче в Таблиці I, ця верхня фракція складається в основному з пентеннітрилів, які не перетворилися в динітрили.

Рідина, присутня в нижній частині колони, циркулює в лінії 7, яка включає випарник. Кінцеву фракцію 6 відводять з нижньої частини колони 2 або з цієї циркуляції.

Фракцію 6 подають в другу дистиляційну колону 8. У проілюстрованому прикладі колону 8 подібно до колони 2. Температура в нижній частині колони складає $164^\circ C$, а робочий тиск - 2кПа.

Фракцію 6 подають на рівні проміжної тарілки колони 8. Динітрили, включаючи адипонітрил, відводять у вигляді верхньої фракції 9, з флегмою 10.

Сполуки з більш високою температурою кипіння, ніж адипонітрил, та присутні динітрили одержують у вигляді хвостової фракції 11. Як і в колоні 2, рідину, присутню в нижній частині колони, циркулюють 12 в циркуляційній лінії з випарником.

Склад різних фракцій наведено нижче в Таблиці I.

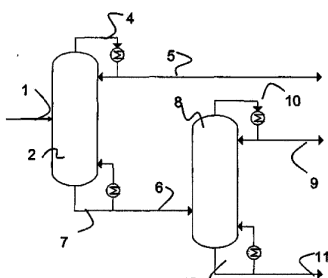
Час перебування суміші та, зокрема, адипонітрилу та динітрилів, - це сума часу перебування в колонах 2 та 8.

Вміст ICCP у верхній фракції 9 другої колони 8 складає 0.08%мас.

Таблиця I

	Суміш 1	Фракція 5	Фракція 6	Фракція 9	Фракція 11
Пентеннітрили (% мас.)	19.6	97.6	0.16	0.17	0
Динітрили (% мас.)	80	2.4	99.34	99.82	90.99
Важкі сполуки (% мас.)	0.4	0	0.5	0.01	9.01
Загальний потік (кмоль/год.)	1	0.2	0.8	0.76	0.04

Термін "важкі сполуки" означає сполуки з температурою кипіння нижчою, ніж адипонітрили.



ФІГ. 1

Приклад 2

Відповідно до Фіг.2, суміш, що відповідає Прикладу 1, подають 13 на проміжну тарілку упакованої дистиляційної колони 14. Ця колону має 6 теоретичних тарілок та працює під тиском 2кПа при температурі в нижній частині колони $164^\circ C$.

Сполуки з температурою кипіння нижчою, ніж присутні динітрили, більш переважно, ніж адипонітрил, відводять у вигляді верхньої фракції 15 з флегмою 16. Склад цієї верхньої фракції 15 показано нижче в Таблиці II і включає переважно не-прореаговані пентеннітрили.

Сполуки з температурою кипіння вищою, ніж присутні динітрили, більш переважно, ніж адипонітрил, відводять знизу колони 14 у вигляді фракції 17 з циркуляцією рідини в нижній частині колони лінією 18, що включає випарник. Фракцію 17 бажано можна концентрувати перед рециркуляцією в лінії 18.

Динітрили, включаючи адипонітрил, одержують у фракції 19, відводячи з проміжної тарілки, розміщеної в нижньому положенні по відношенню до тієї тарілки, на яку подають суміш, що обробляють 13.

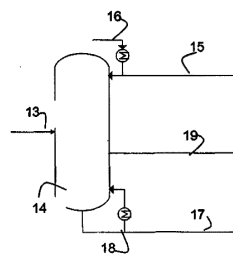
Склад різних фракцій наведено нижче в Таблиці II.

Час перебування суміші, зокрема динітрилів, включаючи адипонітрил, має значення такого самого порядку, яке вказано в колоні 8 Прикладу 1. Таким чином, спосіб винаходу дає можливість відділити та одержати динітрили, включаючи адипонітрил, з меншим часом перебування цієї сполуки в дистиляційній колоні, ніж час перебування, вказаний у Прикладі 1. Це тому, що за способом винаходу виключається час перебування в другій колоні.

Спосіб згідно з винаходом дає можливість одержати динітрили, що містять 0.04% мас. ICCP.

Таблиця II

	Суміш 1	Фракція 15	Фракція 19	Фракція 17
Пентеннітрили (% мас.)	19.6	97.6	0.17	0
Динітрили (% мас.)	80	2.4	99.82	90.99
Важкі сполуки (% мас.)	0.4	0	0.01	9.01
Загальний потік (кмоль/год)	1	0.2	0.76	0.04



ФІГ. 2