



УКРАЇНА

(19) UA (11) 88426 (13) C2
(51) МПК
C07C 209/48 (2008.04)
C07C 211/12 (2008.04)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА ПЕРВИННИХ ДІАМІНІВ

1

(21) a200814818
(22) 15.06.2007
(24) 12.10.2009
(86) PCT/FR2007/000998, 15.06.2007
(31) 06 05464
(32) 20.06.2006
(33) FR
(46) 12.10.2009, Бюл.№ 19, 2009 р.
(72) АМОРО ДАНІЕЛЬ, FR, РАШЕ ДЕНІ, FR
(73) РОДІА ОПЕРЕЙШНЗ, FR
(56) GB, 731819, A, 15.06.1955
US, 3017331, A, 16.01.1962
(57) 1. Спосіб виробництва первинних діамінів шляхом гідрогенізації динітрильної сполуки за наявності каталізатора гідрогенізації, який **відрізняється** тим, що включає такі етапи:
- гідрогенізують динітрильну сполуку за допомогою водню або водневмісного газу,
- піддають потік E₀, що виходить із середовища гідрогенізації, першій дистиляції для відновлення верхньої фракції E₁, яка містить воду та наявні іміни, та нижньої фракції Q₁, що містить гідрогенізовані сполуки,
- піддають потік Q₁ другій дистиляції для відновлення верхньої фракції E₂, що містить гідрогенізовані сполуки, та нижньої фракції Q₂, що містить сполуки з вищою точкою кипіння, ніж первинний діамін,
- піддають верхню фракцію E₂ третій дистиляції для відновлення нижньої фракції Q₃, що містить гідрогенізовані сполуки, та верхньої фракції E₃, що

2

містить сполуки з нижчою точкою кипіння, ніж точка кипіння утвореної діамінової сполуки, та
- піддають нижню фракцію Q₃ четвертій дистиляції для відновлення верхньої фракції E₄, що містить чистий діамін, та нижньої фракції Q₄, що містить важкі домішки.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що каталізатор являє собою метал Ренея, вибраний з групи, яка включає нікель Ренея та кобальт Ренея.

3. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що гідрогенізацію здійснюють за наявності сильної неорганічної основи, вибраної з групи, яка включає гідроксид натрію та гідроксид калію.

4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що стадії дистиляції здійснюють у дистиляційних колонках, вибраних з групи, яка включає колонки з перфорованими тарілками, тарілчасті колонки, насадкові колонки, клапанні тарілчасті колонки та структуровані насадкові колонки.

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що фракції, які містять важкі домішки, Q₂ і Q₄, обробляють у дистиляційній колонці для відновлення діаміну та рециклізації цього відновленого діаміну в другій або четвертій дистиляції.

6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що діамін являє собою гексаметилендіамін та динітрильна сполука являє собою адипонітрил.

Даний винахід стосується способу виробництва первинного діаміну шляхом гідрогенізації динітрильної сполуки за наявності каталізатору.

Детальніше він стосується способу виробництва гексаметилендіаміну шляхом гідрогенізації адипонітрилу.

Гексаметилендіамін являє собою хімічну проміжну сполуку великого значення, застосовану, зокрема, як мономер у виробництві поліамідів. Таким чином, гексаметилендіамін застосовують у поєднанні з адипіновою кислотою для утворення солі аміну, адипінату гексаметилендіаміну, також відомого як найлонова сіль. Цю сіль застосовують

у виробництві полі(гексаметиленового адипаміду), більш відомого як ПА 6,6.

Гексаметилендіамін також є важливою хімічною проміжною сполукою у виробництві діізоціанатних сполук.

Способи виробництва гексаметилендіаміну, застосовані в промисловості, включають гідрогенізацію динітрильної сполуки, а саме адипонітрилу, за наявності каталізатору.

Так, відомі та застосовуються декілька способів гідрогенізації. Вони можуть розділятися на дві основні групи відповідно до використаного каталізатору та умов температури й тиску.

(13) C2

(11) 88426

(19) UA

У першій групі способів каталізатор загалом є оксидом металу, як-от оксид заліза або оксид кобальту.

Гідрогенізацію здійснюють при високих тисках та температурах та часто за наявності аміаку.

Друга група включає способи із застосуванням металевих каталізаторів типу Ренея, як-от нікель Ренея або кобальт Ренея. Гідрогенізацію можуть здійснювати при доволі низькому тиску та температурі. Металевий каталізатор Ренея часто застосовують у поєднанні з оксидами легючих металів або металевих елементів. Для підтримки активності та селективності даного типу каталізатору, необхідно та обов'язково застосовувати сильну основу.

В цих двох групах способів гідрогенізовані продукти та, зокрема, гексаметилендіамін, відновлюють у чистій формі за допомогою послідовності дистиляцій для видалення води та легких домішок, з одного боку, та важких домішок з другого боку.

Термін "легкі домішки" означає, в галузі дистиляції органічних сполук, сполуки, що мають нижчу точку кипіння, ніж таку або такі гідрогенізованих сполук, що їх мають відновити.

Подібним чином, домішки, названі як "важкі домішки" являють собою такі, що виявляють вищу точку кипіння, ніж така гідрогенізованих сполук.

Утворення важких або легких домішок буде більш або менш стимульовано або більш або менш обмежене відповідно до умов, за яких здійснюють процес гідрогенізації.

Проте домішки обов'язково утворюються, оскільки вони генеруються шляхом розпаду певних сполук або шляхом реакції між наявними молекулами.

Слід також згадати, з-поміж цих домішок, гексаметиленімін (ГМІ), діаміноциклогексан (ДЦГ), тетрагідрозепін (ТГА) або амінометилциклопентенамін (АМЦПА).

Переважає більшість цих домішок є перепорою в застосуванні гексаметилендіаміну, зокрема як мономеру у виробництві поліамідів. Це тому, що вони можуть утворювати домішки в одержаному поліаміді, призводячи до жовтого забарвлення останнього та неоднорідностей у матеріалі, що дають дефекти та пошкодження, зокрема, під час виготовлення ниток.

Наявність цих домішок або сполук виявляють та вимірюють, зокрема, шляхом полярографічного аналізу, із кількісним вираженням за допомогою полярографічного індексу (ПІ) або молей ТГА на мільйон молей ГМД, та шляхом газохроматографічного аналізу, для виявлення концентрацій ГМІ, ДЦГ та АМЦПА.

Отже, необхідно застосовувати спосіб відновлення (одержання) гідрогенізованих сполук, як-от гексаметилендіамін, наявних у середовищі реакції гідрогенізації, що вможливило одержання цих сполук з високим ступенем чистоти.

Було вже представлено спосіб відновлення (одержання) гексаметилендіаміну, що включає першу дистиляцію середовища реакції гідрогенізації для видалення води. Домішку гексаметиленіміну (ГМІ) також видаляють у цій дистиляційній колонці, коли її охоплює дистиляційна вода.

Нижню фракцію, зібрану в цій першій дистиляції, піддають другій дистиляції, під час якої видаляють легкі домішки.

Чистий гідрогенізований продукт, як-от гексаметилендіамін, одержують у третій дистиляції нижньої фракції, одержаної в другій дистиляції.

Важкі домішки видаляють у нижній фракції з цієї третьої стадії дистиляції.

В цій послідовності дистиляцій є декілька незручностей. Зокрема, може бути важко одержати гексаметилендіамін, що має високу чистоту. Крім того, високими є енерговитрати.

Однією з цілей даного винаходу є запропонувати спосіб виробництва діамінів шляхом гідрогенізації динітрилів, що включає спосіб відновлення діаміну, що вможливило одержання, контрольованим чином, чистого діаміну з мінімізованими енерговитратами.

Стосовно до цього, згідно з винаходом, запропоновано спосіб виробництва сполук первинного діаміну, конкретніше, гексаметилендіаміну (ГМД), шляхом гідрогенізації динітрильної сполуки за наявності каталізатору гідрогенізації, де спосіб включає послідовно:

- гідрогенізацію динітрильної сполуки із застосуванням водню або водневмісного газу та при відновленні або відтягненні з цієї стадії потоку E_0 , що містить гідрогенізовані сполуки;

- піддавання потоку E_0 першій дистиляції для відновлення верхньої фракції E_1 , що містить воду та наявні іміни (ГМІ), та нижньої фракції Q_1 , що містить гідрогенізовані сполуки;

- піддавання нижнього потоку Q_1 другій дистиляції для відновлення, як нижньої фракції Q_2 , сполук, що утворюють домішки, з точкою кипіння, більшою за таку гідрогенізованих сполук, відомі як "важкі" домішки, як-от верхня фракція E_2 , фракція, що містить гідрогенізовані сполуки. Ці важкі домішки переважно називають "смолами" в галузі органічної хімії;

- піддавання верхнього потоку E_2 третій дистиляції для відновлення верхньої фракції E_3 , що містить легкі сполуки або домішки, та нижньої фракції Q_3 , що містить гідрогенізовані сполуки; та

- піддавання потоку Q_3 четвертій дистиляції для відновлення верхньої фракції E_4 , що складається з чистих діамінів або гідрогенізованих сполук, та нижньої фракції Q_4 , що містить важкі домішки.

Ця низка послідовних дистиляцій уможливило, з другої дистиляції, видалення великої частини сполук або домішок з високою точкою кипіння або важких домішок.

Так, видалення на початку процесу цих "важких" домішок уможливило покращення та полегшення здійснення подальших дистиляцій. Наприклад, забруднення ущільнювальних компонентів колонок значною мірою зменшується. Крім того, мінімізується енергія, необхідна для очищення діаміну в наступних дистиляціях.

Також вигідно, для обмеження втрат діамінів (гексаметилендіаміну), обробляти фракції Q_2 та Q_4 , що містять "важкі" домішки. Цю обробку можна здійснювати у звичайній дистиляційній колонці дистиляцією діаміну або в колонках тонкоплівково-

го випаровування. Виділений діамін може вигідним чином рециркулюватися в одній з попередніх колонок, як-от кінцева дистиляційна колонка, що вможливає відділення важких домішок та відновлення фракції Q_2 .

Цей спосіб застосовують, зокрема, тоді, коли стадію гідрогенізації здійснюють за наявності каталізатору на основі металу Ренея, як-от нікель Ренея або кобальт Ренея, в поєднанні із сильною неорганічною основою, як-от гідроксид натрію або гідроксид калію.

Це тому що наявність сильної основи може мати результатом утворення продуктів високої молекулярної маси, зокрема, коли середовище підігрівують до відносно високих температур, як-от такі, що їх досягають у ребойлерах дистиляційних колонок.

Спосіб за винаходом застосовний, зокрема, до виготовлення гексаметилендіаміну (ГМД) шляхом гідрогенізації адипонітрилу за наявності каталізатору на основі нікелю Ренея.

Реакцію гідрогенізації здійснюють у звичайних пристроях для виконання цієї реакції та за стандартних умов температури.

Слід також зауважити, як приклад ілюстрації здійснення цієї реакції гідрогенізації, патенти: FR913997, FR1463409, BE700877, US3.821.305, US3,056,837, WO00/37424 та WO00/03972.

Здійснюють різноманітні стадії дистиляції у звичайних та стандартних дистиляційних пристроях, як-от колонках з перфорованими тарілками, клапанних тарілчастих колонках, насадкових колонках, структурованих насадкових колонках або тарілчастих колонках.

Операційні умови для цих колонок будуть показані в деталізованому описі прикладу здійснення винаходу.

Винахід уможливає відновлення гексаметилендіаміну, що виявляє високу чистоту, відповідно до специфікацій, потрібних, зокрема, для виробництва поліаміду.

Інші переваги та деталі винаходу будуть чіткіші у світлі детального опису прикладу здійснення способу за винаходом, стосовно до єдиної доданої Фігури 1, де представлено блочну діаграму цього прикладу здійснення способу за винаходом.

Реакційне середовище E_0 , що виходить зі стадії гідрогенізації адипонітрилу, не представлено, за наявності каталізатору на основі нікелю Ренея та гідроксиду калію подають до дистиляційної ко-

лонки 1. Ця колонка 1 діє під тиском 50-220 ммХг (6,6 кПа -29,3 кПа) з кількістю теоретичних тарілок від 5 до 20.

Ця колонка є структурованою насадковою колонкою.

Ця колонка 1, відома як дегідратційна колонка, вможливає відновлення, як верхньої фракції E_1 , води, наявної в реакційному середовищі, а також гексаметиленіміну. Нижня фракція Q_1 містить менше за 50 м.ч. води.

Цю фракцію Q_1 подають до другої дистиляційної колонки 2, що діє під тиском 50-250 ммХг (6,6 кПа - 33,3 кПа) з кількістю теоретичних тарілок між 1 та 5.

Нижня фракція Q_2 складається зі сполук з вищою точкою кипіння, ніж така гексаметилендіаміну. Вона являє собою 1-10% за вагою важких сполук, наявних у реакційному середовищі E_0 .

Верхню фракцію E_2 подають до третьої дистиляційної колонки 3, що діє під тиском 10-80 ммХг (1,3 кПа -10,6 кПа) з кількістю теоретичних тарілок від 30 до 80. Ця колонка 3 вигідним чином являє собою насадкову колонку.

Одержана нижня фракція Q_3 показує концентрацію діаміноциклогексану (ДЦГ) меншою за 10 м.ч.

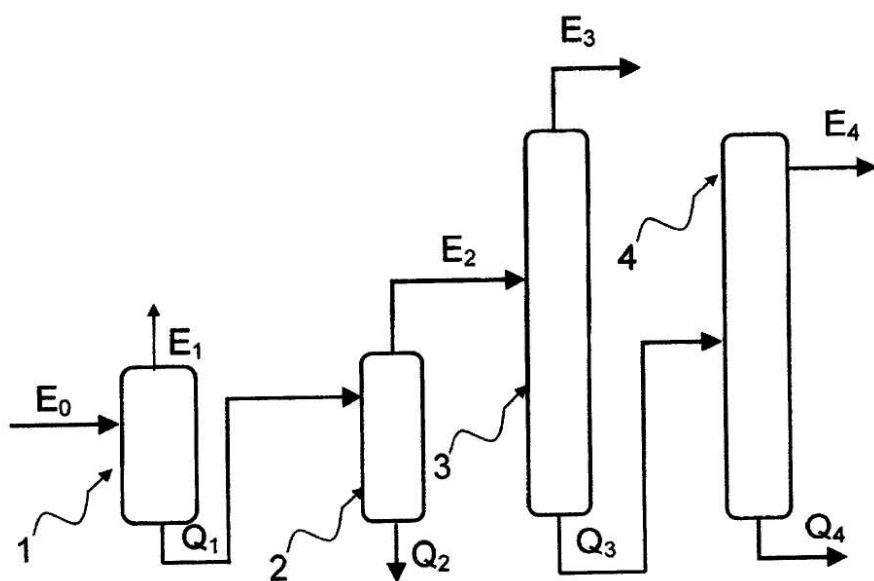
Верхня фракція E_3 складається з легких сполук з точкою кипіння, нижчою за таку гексаметилендіаміну.

Нижню фракцію Q_3 подають до четвертої та кінцевої дистиляційної колонки 4, що діє під тиском 10-50 ммХг (1,3 кПа - 6,6 кПа) та з кількістю теоретичних тарілок між 30 та 70. Ця колонка 4 являє собою тарілчасту колонку.

Гексаметилендіамін відновлюють у верхній частині колонки у вигляді потоку E_4 , що містить менше за 2 м.ч. тетрагідроазепіну та з ПІ, меншим за 15. Нижня фракція Q_4 містить важкі сполуки.

Вигідним чином, нижні фракції Q_2 та Q_4 можуть бути піддані обробці для виділення наявного гексаметилендіаміну, наприклад, шляхом дистиляції в дистиляційній колонці або в колонці з напилуванням у вигляді тонких плівок (не представлено).

Спосіб за винаходом, шляхом видалення частини важких сполук перед видаленням легких сполук та дистиляцією гексаметилендіаміну, вможливає здійснення відділення в третій та четвертій колонках з мінімумом енергії та прекрасним виходом.



ФІГ. 1