



УКРАЇНА

(19) UA (11) 89271 (13) C2

(51) МПК

C07C 209/86 (2008.01)

C07C 209/48 (2008.01)

C07C 209/82 (2008.01)

C07C 253/32 (2008.01)

C07C 211/12 (2008.01)

C07C 255/24 (2008.01)

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

(54) СПОСІБ ОДНОЧАСНОГО ВИРОБНИЦТВА ГЕКСАМЕТИЛЕНДІАМІНУ ТА АМІНОКАПРОНІТРИЛУ

1

2

(21) а200805060

(22) 16.10.2006

(24) 11.01.2010

(86) PCT/FR2006/002320, 16.10.2006

(31) 05 10588

(32) 18.10.2005

(33) FR

(46) 11.01.2010, Бюл.№ 1, 2010 р.

(72) ЛЕКОНТ ФІЛІПП, FR

(73) РОДІА ОПЕРЕЙШНЗ, FR

(56) EP 1077932 A, 28.02.2001

WO 03062188 A2, 31.07.2003

(57) 1. Спосіб одночасного виробництва гексаметилендіаміну та амінокапропітрилу шляхом гідрогенізації адипонітрилу, що включає стадію напівгідрогенізації за наявності сильної основи та стадії відділення гексаметилендіаміну та амінокапропітрилу з середовища гідрогенізації або гідрогенату, який **відрізняється** тим, що додатково включає:

додавання до гідрогенату кислоти та/або кислій солі лужного металу або амонію в кількості, достатній для одержання співвідношення Т, що визначають за наступною формулою (I):

$$T = [A] \times n_a / [M] \times n_b, (I)$$

де:

[A] означає молярну концентрацію аніону, відповідного кислоти або кислій солі,

[M] означає молярну концентрацію катіону, відповідного наявній основі та кислій солі,

n_a означає зарядне число аніону А,

n_b означає зарядне число катіону М,

причому Т дорівнює від 1,05 до 5, та

дистиляцію гідрогенату для відділення верхньої фракції А, що складається переважно з гексаметилендіаміну, та нижньої фракції В, що складається з амінокапропітрилу, адипонітрилу та сполук з високою точкою кипіння.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що кислоту вибирають з групи, що включає неорганічні кислоти, такі як сірчана кислота, фосфорна кислота, фосфориста кислота або соляна кислота, та органічні кислоти, такі як аліфатична, циклоаліфа-

тична або ароматична карбонові кислоти, які можуть бути моно- або поліфункціональними, або аліфатичні, циклоаліфатичні або ароматичні сульфонові кислоти.

3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що кислоту вибирають з групи, що включає кислій солі лужного металу або амонію кислот, зазначених у п. 2.

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що співвідношення Т переважно дорівнює між 1,2 та 3.

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що верхню фракцію А, що складається переважно з гексаметилендіаміну, піддають дистиляції для відділення у вигляді верхньої фракції С сполук з точкою кипіння нижчою, ніж у гексаметилендіаміну, та для відділення нижньої фракції А₁, що складається переважно з гексаметилендіаміну, причому згадану нижню фракцію А₁ піддають дистиляції для відділення верхньої фракції А₂, яка складається з очищеного гексаметилендіаміну, та нижньої фракції С₁.

6. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що сильну кислоту додають до нижньої фракції А₁ або верхньої фракції А перед дистиляцією.

7. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що сильну основу вибирають з групи, що складається з гідроксидів лужного металу, переважно гідроксиду калію.

8. Спосіб за п. 6 або 7, який **відрізняється** тим, що масова концентрація сильної основи в нижній фракції А₁ або верхній фракції А становить від 0,01 г/кг фракції А₁ або А та 1 г/кг фракції А₁ або А.

9. Спосіб за будь-яким з пп. 5-8, який **відрізняється** тим, що нижню фракцію С₁ рециклують у реакторі напівгідрогенізації або в гідрогенаті.

10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що нижню фракцію В піддають дистиляції для відділення верхньої фракції В₁, що складається переважно з амінокапропітрилу, та нижньої фракції D, що складається переважно з адипонітрилу та сполук з високою точкою кипіння.

(13) C2

(11) 89271

(19) UA

11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що нижню фракцію D піддають дистиляції для відділення верхньої фракції D₁, що складається переважно з адипонітрилу, та нижньої фракції E, що складається зі сполук з високою точкою кипіння та

неорганічних солей, утворених реакцією між кислотою та основою.

12. Спосіб за п. 11, який **відрізняється** тим, що верхню фракцію D₁ рециклують у реакторі напівгідрогенізації.

Даний винахід стосується способу сумісного виробництва гексаметилендіаміну та амінокапронітрилу.

Детальніше він стосується способу одночасного виробництва гексаметилендіаміну та амінокапронітрилу шляхом напівгідрогенізації адипонітрилу.

Гексаметилендіамін та амінокапронітрил являють собою важливі сполуки, застосовувані, зокрема, як мономері або проміжні сполуки в одержанні полімерів, зокрема одержанні поліамідів.

Гексаметилендіамін, застосовуваний, зокрема, в синтезі поліаміду 6,6 або полі(гексаметилендіамін адипаміду), переважно одержують шляхом повної гідрогенізації адипонітрилу, за якою йде очищення дистиляцією.

Протягом багатьох років було відомо, що гексаметилендіамін та амінокапронітрил можуть одержуватися разом шляхом контролювання ступеня розвитку гідрогенізації адипонітрилу.

Таким чином, було відомо кілька способів часткової гідрогенізації адипонітрилу, які уможливають одержання суміші гексаметилендіаміну та амінокапронітрилу з концентраціями кожної з цих сполук, які можуть варіюватися в межах широких пропорцій.

Ця стадія неповної гідрогенізації, також називана напівгідрогенізацією, може виконуватися за високо варійованих умов. Наприклад, у патентах EP 1216 095, EP 0 801 647, EP 741 873, EP 927 157, EP 1 058 677 та EP 876 341 подано процес напівгідрогенізації, виконуваний за наявності, зокрема, аміаку та розчинника, як-от спирт. У патентах EP 0 797 568, EP 1 032 558, EP 1 077 932, EP 1127 047, EP 1 165 498, EP 1 265 845, EP 1 397 345 та EP 1 397 346 подано застосування процесу напівгідрогенізації за наявності води, або каталізатору гідрогенізації та сильної основи.

Під час цієї реакції гідрогенізації утворюються певні побічні продукти, як-от тетрагідроазепін, називаний у технічній галузі як ТГА, та похідні цього побічного продукту.

Ці побічні продукти, та, зокрема, ТГА, слід відділяти для одержання дуже низької концентрації ТГА у сполуках, застосовуваних як мономері для виробництва полімерів та, зокрема, поліамідів.

Отже, необхідно відновлювати та виробляти гексаметилендіамін, який має характеристики чистоти, що вимагаються для, зокрема, його застосування як мономеру при одержанні поліаміду 6,6. Одна з цих характеристик стосується максимальної концентрації ТГА, яка мала бути меншою за 15 промілей.

Одна з цілей даного винаходу полягає в забезпеченні способу, який уможливорює відновлен-

ня та вироблення, з середовища напівгідрогенізації адипонітрилу, називаного надалі гідрогенатом, необробленого гексаметилендіаміну, що виявляє найменшу можливу концентрацію ТГА для уможливлення застосування очищення, що забезпечує гексаметилендіамін відповідно до характеристик.

У цьому відношенні винахід стосується способу одночасного виробництва гексаметилендіаміну та амінокапронітрилу шляхом напівгідрогенізації адипонітрилу. Цей спосіб включає стадію відділення гексаметилендіаміну від гідрогенату шляхом дистиляції гексаметилендіаміну.

Згідно з винаходом дистиляцію гексаметилендіаміну здійснюють з гідрогенату, що містить вільну кислоту та/або кислу сіль лужного металу або амонію.

Відповідно до винаходу верхня фракція А, відновлювана у верхній частині колонки стадії дистиляції гексаметилендіаміну, містить переважно необроблений гексаметилендіамін з невеликою кількістю ТГА. Кількість ТГА, наявна в необробленому гексаметилендіаміні, включає невелику частину ТГА, наявного в гідрогенаті.

Наявність іонів H⁺ у гідрогенаті уможливорює зменшення кількості ТГА, дистильованого гексаметилендіаміном, шляхом сприяння, зокрема, утворенню „важких” сполук, і, отже, утриманню великої частини ТГА, наявного в гідрогенаті, в нижній фракції В згаданої колонки.

Кількість кислоти та/або кислої солі лужного металу або амонію, доданої до або наявної в гідрогенаті, залежить від середовища напівгідрогенізації.

Отже, в разі коли реакцію напівгідрогенізації здійснюють за наявності каталізатору, води та сильної основи, кількість доданої кислоти має уможливити, з одного боку, нейтралізацію сильної основи та, з другого боку, одержання концентрації іонів H⁺, яка достатня для обмеження кількості ТГА, що дистилюється гексаметилендіаміном.

У цьому прикладі здійснення кількості кислоти та/або доданої кислої солі визначається з метою одержання концентрації іонів H⁺, яка достатня для одержання дистиляції невеликої частини ТГА гексаметилендіаміном. Ця концентрація може бути достатньою, якщо співвідношення Т, визначене вище, більше за 1.

Співвідношення Т визначають за наступною формулою (I):

$$T = \frac{[A] \times n_a}{[M] \times n_b} \quad (I)$$

де:

[A] означає молярну концентрацію аніону, відповідного кислоті або кислій солі,

[M] означає молярну концентрацію катіону, відповідного наявній основі та кислій солі,

n_a означає зарядне число аніону А,

n_b означає зарядне число катіону М.

Співвідношення Т переважно означає між 1,01 та 5, бажано між 1,2 та 3.

Це співвідношення Т може визначатися шляхом обчислення кількості кислоти, доданої до гідрогенату, як функції кількості основи, розчинної в гідрогенаті. Також можливо визначати це співвідношення шляхом визначення концентрації катіону М та такої аніону А, пов'язаної з кислотою, додаючи шляхом аналізу, зокрема, за допомогою відомих спектрометричних методів.

У цьому прикладі здійснення сіль лужного металу переважно утворюють *in situ* шляхом реакції кислоти з основою, наявною в гідрогенаті.

У разі коли реакцію напівгідрогенізації здійснюють за відсутності основи, кількість кислоти або доданої солі уможливить окреме одержання концентрації іонів H^+ , придатних для обмеження дистиляції ТГА гексаметилендіаміном.

Відповідно до винаходу придатні кислоти являють собою, наприклад, неорганічні кислоти, як-от сірчана кислота, фосфорна кислота, фосфориста кислота або соляна кислота, або органічні кислоти, як-от, наприклад, аліфатичні, циклоаліфатичні або ароматичні карбонові кислоти, які можуть бути моно- або поліфункціональними, або аліфатичні, циклоаліфатичні або ароматичні сульфонові кислоти. Можна також зазначити, як необмежуючі приклади органічних кислот, оцтову кислоту, пропіонову кислоту, валеріанову кислоту, капроєву кислоту, адипінову кислоту, терефталатну кислоту, глутарову кислоту, бурштинову кислоту, метилглутарову кислоту, етилбурштинову кислоту, пара-толуолсульфову кислоту, метансульфову кислоту або фторметансульфову кислоту. Також можна застосовувати кислотні смоли, зокрема смоли, що містять сульфонові групи.

Слід також зазначити кислі солі лужного металу або амонію, придатні для винаходу, кислі солі натрію, калію або амонію вищезгаданих кислот. Як переважні приклади слід згадати гідрогенсульфат натрію, гідрогенсульфат калію та гідрогенсульфат амонію.

В переважному прикладі здійснення винаходу перевага надається сірчаній кислоті та гідрогенсульфатам лужного металу.

Відповідно до іншої переважної характеристики винаходу верхню фракцію А, відновлену шляхом дистиляції гексаметилендіаміну з гідрогенату, піддають подальшій дистиляції, за необхідністю, за наявності сильної основи з концентрацією основи, поданою нижче, що уможлиблює відновлення, як верхньої фракції С, сполук, що показують нижчу точку кипіння, ніж така гексаметилендіаміну, як-от 1,2-діаміноциклогексан (ДЦГ) та 2-амінометилциклопентиламін (АМЦПА). Нижня фракція А₁ складається переважно з гексаметилендіаміну.

Відповідно до кращого прикладу здійснення винаходу цю нижню фракцію А₁ піддають подальшій дистиляції за наявності, за необхідності, сильної основи, як-от гідроксид калію або гідроксид натрію. Масова концентрація основи в нижній

фракції А₁ або верхній фракції А лежить між 0,01г/кг фракції А₁ або А та 1г/кг фракції А₁ або А.

Під час цієї подальшої дистиляції верхня фракція А₂ складається з гексаметилендіаміну з високим ступенем чистоти, відповідним характеристикам, необхідним, зокрема, для застосування у виробництві полімерів, як-от поліаміди. Нижня фракція С₁ містить гексаметилендіамін та важкі сполуки, включаючи похідні ТГА. Ця нижня фракція С₁ може вигідним чином рециркулюватися до стадії напівгідрогенізації, або в реакторі напівгідрогенізації, або до стадії кондиціювання каталізатора, коли ця стадія існує.

Спосіб за винаходом, таким чином, уможлиблює відновлення, з середовища напівгідрогенізації адипонітрилу, гексаметилендіаміну з високим ступенем чистоти, зокрема з дуже низьким вмістом ТГА.

Різноманітні вищеописані дистиляції здійснюються у загальновідомих дистиляційних пристроях, як-от тарілчасті колонки, насадкові колонки та подібне. Операційні умови температури та тиску для цих колонок забезпечуються використанням імітаційних моделей та правил, широко застосовуваних фахівцями.

Отже, дистиляції переважно здійснюються за тиску, нижчого за атмосферний тиск, краще нижчому за 300мбар, переважно за тиску від 10 до 100мбар.

Кількість тарілок у кожній колонці також визначають відповідно до бажаного ступеня відділення та шляхом застосування правил та моделей, використовуваних у галузі дистиляції.

Загалом застосовувані колонки мають кількість теоретичних тарілок між 10 та 100, переважно між 50 та 100.

Відповідно до бажаного прикладу здійснення винаходу нижню фракцію В, одержану шляхом дистиляції гексаметилендіаміну, піддають подальшій дистиляції для відновлення верхньої фракції В₁, що складається переважно з амінокапронітрилу, та нижньої фракції D, що складається переважно з адипонітрилу та сполук з вищою точкою кипіння, включаючи похідні ТГА.

Цю нижню фракцію D піддають подальшій дистиляції для відновлення, у формі верхньої фракції D₁, адипонітрилу та, у вигляді нижньої фракції E, сполук з високою точкою кипіння та неорганічних солей, утворених реакцією між кислотою та основою. Переважним чином верхню фракцію D₁ рециркулюють до стадії напівгідрогенізації, тоді як нижня фракція E утворює вихідний потік, який має виводитися.

Подібно до дистиляції гексаметилендіаміну, ці дистиляції виконують у дистиляційних колонках, звичайно застосовуваних для відділення органічних сполук з різними точками кипіння. Операційні та розмірні параметри визначаються шляхом застосування правил та моделей, доступних фахівцям, досвідченому в галузі.

Отже, операційний тиск колонок переважно менший за 300мбар. У кращому прикладі здійснення та для запобігання утворенню важких продуктів та легких продуктів шляхом розкладання адипонітрилу, температура різноманітних нижніх

ділянок переважно менша за або дорівнює 185°C, переважно менша за або дорівнює 180°C.

Спосіб для одночасного виробництва гексаметилендіаміну та амінокапронітрилу за винаходом уможливорює відновлення, простим та економічним шляхом, гексаметилендіаміну з високим ступенем чистоти, зокрема шляхом дистиляції останнього за умов, які сприяють утриманню ТГА в нижній фракції В, тобто фракції, що містить амінокапронітрил.

Крім того, спосіб за винаходом уможливорює видалення важких продуктів на стадії дистиляції AdN виключно.

Інші деталі та переваги винаходу стануть чіткішими у світлі прикладів, які подаються нижче виключно шляхом зазначення та в необмежувальний спосіб.

Приклади

Було проведено досліді щодо дистиляції та відділення гексаметилендіаміну від середовища, одержаного шляхом напівгідрогенізації адипонітрилу. Гідрогенат має наступний склад, за вагою:

- HMD: 30,5%
- ACN: 30,5%
- AdN: 39%

Концентрація ТГА в гідрогенаті являє собою 1100проміль.

Гідрогенат піддають дистиляції в адіабатичній дистиляційній колонці, що містить 20 фізичних тарілок, відповідних 7 теоретичним тарілкам.

Кількість установлених стадій
Операційний тиск
Верхня температура
Нижня температура
Флегмове число
Швидкість подання НМД
Гідроксид калію, 10%
Швидкість дистиляту

Очищений НМД, відновлюваний у верхній частині колонки з кінцевими фракціями, містить менше за 3проміль ТГА.

Дистиляційна колонка діє під тиском 20мбар з температурою верхньої частини колонки 125°C та температурою нижньої частини колонки 170°C. Флегмове число дорівнює 2.

Здійснювали три тести:

Тест 1	: за відсутності кислоти або кислоти солі
Тест 2	: за наявності 165проміль KHSO_4 ($T=2$)
Тест 3	: за наявності 165проміль KHSO_4 та 65проміль H_2SO_4 ($T=3,1$)

Верхню фракцію А аналізували для визначення відсоткового співвідношення загального ТГА, наявного в гідрогенаті перед дистиляцією, що його було дистилювано з гексаметилендіаміном. Уміст амінокапронітрилу верхньої фракції також визначалося.

	Тест 1	Тест 2	Тест 3
ТГА %	21	12	9
ACN %	0	0	0

Ці результати демонструють, що наявність кислоти та/або кислоти солі лужного металу призводить до зменшення кількості ТГА, який дистилюється гексаметилендіаміном.

Верхню фракцію А, відновлену в Тесті 2, піддавали безперервній дистиляції з операційними параметрами, показаними в таблиці нижче, для двох колонок:

Верхня колонка	Колонка з кінцевими фракціями
71 стадій пакування	65 ковпачкових тарілок 75% ефективність
67мбар	67мбар
107°C	115°C
124°C	140°C
>50	1
2кг/год.	2кг/год.
	2г/год.
0,015кг/год.	1,9кг/год.