

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

②

**N° 81 15987**

---

⑤④ Procédé pour purifier l'hexaméthylènediamine.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 07 C 87/14, 85/26.

②② Date de dépôt..... 20 août 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 21 août 1980, n° 179.949.*

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 8 du 26-2-1982.

---

⑦① Déposant : Société dite : E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Oscar Robert Buehler et Harold Felton Porter.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse,  
37, av. Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.

La présente invention concerne la purification de l'hexaméthylènediamine (HMD) en utilisant de l'ammoniac comme fluide réfrigérant interne pour cristalliser HMD à partir de son état fondu. Les cristaux sont ensuite  
5 lavés avec de la HMD fondue raffinée, après quoi on fait fondre les cristaux et on recueille de la HMD fondue raffinée.

La source de l'hexaméthylènediamine (HMD) qui peut être purifiée par le procédé selon la présente invention comprend l'HMD résultant de l'hydrogénation catalytique de l'adiponitrile en présence d'ammoniac en utilisant des catalyseurs connus, par exemple du nickel, du cobalt ou leurs mélanges, habituellement précipités sur un support finement divisé, et les catalyseurs  
15 nickel de Raney. Des catalyseurs extrêmement efficaces comprennent des composés du fer comme décrit dans le brevet des E.U.A. n° 3 696 153 délivré le 3 Octobre 1972. Le procédé selon la présente invention convient particulièrement bien pour la purification d'un produit obtenu  
20 par l'hydrogénation catalysée par le fer.

Le brevet des E.U.A. n° 3 370 082 délivré le 20 Février 1968 décrit un procédé pour la purification de l'adiponitrile qui comporte le refroidissement de l'adiponitrile éventuellement avec un fluide de refroidissement interne qui n'est pas miscible avec lui, par exemple l'éthane, l'éthylène, le propane, etc.. Le brevet suggère que la liqueur-mère adhérent aux cristaux qui sont séparés après évaporation du fluide de refroidissement interne peut être déplacée par lavage par un  
25 liquide approprié comprenant de l'adiponitrile pur obtenu par fusion d'adiponitrile cristallin. Certaines techniques de recyclage dans un procédé pour la purification de l'adiponitrile sont décrites dans le brevet des E.U.A. n° 3 839 408 délivré le 1er Octobre 1974 et comportent  
30 la purification continue de l'adiponitrile en refroidissant indirectement l'adiponitrile brut dans une zone de cristallisation, en recueillant les cristaux à partir de

la zone de cristallisation, en lavant les cristaux ainsi obtenus avec de l'adiponitrile liquide et en ramenant la liqueur-mère d'adiponitrile séparée à la zone de cristallisation. Bien que le brevet décrive l'utilisation  
5 d'ammoniac comme fluide de refroidissement, son utilisation est indirecte, c'est-à-dire en relation d'échange de chaleur avec l'adiponitrile et il n'est pas placé en contact direct avec le nitrile.

La technique décrite ci-dessus ne suggère pas  
10 l'utilisation de l'ammoniac comme fluide de refroidissement interne pour la purification de HMD. Habituellement, HMD a été purifiée par distillation. Toutefois, la distillation est coûteuse et difficile parce que les impuretés présentes dans HMD et HMD elle-même ont de  
15 très faibles volatilités relatives. De plus, les températures élevées associées à la distillation ont tendance à accélérer la décomposition de HMD.

La présente invention fournit un procédé pour purifier l'hexaméthylènediamine (HMD) qui comprend l'absorption d'un ammoniac sensiblement anhydre dans une  
20 HMD brute fondue dans une première zone; le transfert de la solution ainsi obtenue à une deuxième zone dans laquelle une portion de l'ammoniac dissous dans la matière fondue est vaporisée et au moins une portion de l'HMD  
25 fondue est cristallisée, après quoi les cristaux sont séparés de la masse fondue et lavés dans une autre zone en utilisant HMD fondue raffinée. Dans un mode de mise en oeuvre préféré du procédé, les cristaux sont séparés de l'hexaméthylènediamine fondue par sédimentation dans  
30 une quatrième zone; lavés à contre-courant dans la quatrième zone, au moins une portion de la diamine utilisée pour laver les cristaux est recyclée à la première zone, les cristaux d'hexaméthylènediamine lavés sont fondus pour donner le liquide de lavage hexaméthylènediamine  
35 raffinée et ensuite on recueille une portion des cristaux fondus d'hexaméthylènediamine qui ne sont pas utilisés pour le lavage.

La figure annexée représente un équipement utilisable pour la mise en oeuvre continue du procédé selon la présente invention.

Une source préférée pour l'HMD qui est purifiée selon le procédé de la présente invention est l'hydrogénation de l'adiponitrile. Une hydrogénation préférée comporte la mise en contact de l'adiponitrile avec l'hydrogène à une température de 110-120°C sous une pression d'environ 340 bars en présence d'hydrogène, d'ammoniac et d'un catalyseur au fer. On obtient ce catalyseur en réduisant un oxyde de fer tel que l'oxyde ferrique par l'hydrogène à une température allant jusqu'à 600°C jusqu'à ce que la teneur en oxygène de l'oxyde soit réduite à moins de 19% en poids. Une analyse typique de l'hexaméthylènediamine produite par la technique mentionnée ci-dessus est présentée dans le Tableau I.

TABLERAU I

<u>Composé</u>	<u>Quantité (% en poids)</u>
20 $\epsilon$ -aminocaproamide (ACA)	0,01-0,02
Adiponitrile (ADN)	0,04-0,09
2-(aminométhyl)cyclopentylamine (AMC)	0,01-0,03
Bis(hexaméthylène)triamine (BHMT)	0,3 -0,5
25 Produits d'hydrogénation de dimères de cyanoprène (C-10) et/ou de décènedinitriles	0,15-0,5
1,2-diamino cyclohexane (DCH)	0,24-0,4
Hexaméthylèneimine (HMI)	0,25-0,77
Méthylglutaronitrile (MGN)	0,07-1,1
30 Méthylpentaméthylènediamine (MPMD)	0,07-1,1
Epsilon-aminocapronitrile (N-112)	0,2 -0,5
Ammoniac ( $\text{NH}_3$ )	0,3
n-hexylamine (NHA)	0,4- 0,5
Pseudo-imine (PIA)	0,02
35 Tétrahydroazépine (THA)	0,02-0,09
Hexaméthylènediamine (HMD)	Complément

Le procédé selon la présente invention utilise

une masse fondue de diamine brute comme charge. Cela veut dire que la diamine et les impuretés constituent la phase liquide et qu'il n'y a pas d'eau ni de solvant introduits intentionnellement. Le fait d'opérer de cette manière évite l'abaissement de point de congélation qui accompa-  
5 gne l'utilisation d'un solvant et permet de mettre en oeuvre le procédé à une température plus élevée, réduisant ainsi le refroidissement. La cristallisation à partir de la masse fondue évite aussi l'étape opératoire  
10 supplémentaire consistant à purger le solvant contaminé, ce qui dans la plupart des cas exige un cristalliseur à basse température et/ou une distillation.

On peut comprendre plus complètement la présente invention en se reportant à la figure 1 annexée  
15 qui illustre un mode de mise en oeuvre préféré du procédé selon l'invention. Des variantes de réalisation des étapes décrites, par exemple l'absorption de l'ammoniac, la cristallisation et le lavage des cristaux seront évidents pour l'homme de l'art. Selon le mode de réalisation  
20 représenté sur la figure, l'équipement principal pour la mise en oeuvre du présent procédé comprend un absorbeur 1, un cristalliseur 2, une colonne 3 de lavage par déplacement et, dans un mode de réalisation particulièrement préféré, un clarificateur 4. Les échangeurs de  
25 chaleur 5, 6, 31 et 32 alimentés en eau, l'échangeur de chaleur 7 alimenté en vapeur d'eau et les échangeurs de chaleur 33 et 34 alimentés en ammoniac règlent la température des courants du procédé. Le transfert des fluides est effectué par les pompes 9-13. Dans ce mode  
30 de réalisation, la HMD brute est introduite par la canalisation 14 dans le clarificateur 4. La HMD qui doit être cristallisée par libération d'ammoniac absorbé est introduite dans la partie supérieure de l'absorbeur d'ammoniac 1 à partir du trop-plein de la colonne de lavage  
35 3 par la pompe 11 et la canalisation 15. L'ammoniac qui est introduit par la canalisation 16 dans l'absorbeur 1 est obtenu à partir des gaz effluents du cristalliseur

2 (canalisation 17) et est comprimé dans le compresseur 19 avant introduction dans l'absorbeur 1. De l'ammoniac de complément peut être introduit à divers endroits, par exemple à la base de l'absorbeur 1 par la canalisation 16. Une portion de l'ammoniac se trouvant dans la canalisation 16 est évacuée par la canalisation 36, comprimée dans le compresseur 35, refroidie dans l'échangeur de chaleur 31 pour sa liquéfaction, et dirigée ensuite vers les échangeurs de chaleur 33 et 34 (canalisation 37) dans lesquels un refroidissement est effectué par vaporisation de l'ammoniac liquide. Le fluide de refroidissement déchargé des condenseurs 33 et 34 est conduit par la canalisation 38 à la canalisation 36. La solution diamine-ammoniac est évacuée de manière continue de la base de l'absorbeur 1 par la canalisation 8 et passée à travers l'échangeur de chaleur 5 pour évacuation de la chaleur latente de l'ammoniac et de sa chaleur de dissolution. Une portion du mélange ainsi refroidi est ramenée à l'absorbeur 1 par la canalisation 20 tandis que la portion restante est passée par la canalisation 21 aux échangeurs de chaleur 6 et 33 et ensuite au cristalliseur 2 par la canalisation 22. Dans des conditions opératoires normales, la pression dans la colonne 1 d'absorption de l'ammoniac est maintenue entre 3,5 et 11,6 bars abs. et de préférence entre 5,6 et 9,8 bars abs. et à une température comprise entre 25 et 60°C et de préférence entre 35 et 50°C. On fait circuler la solution ammoniac-diamine et on introduit de l'ammoniac jusqu'à ce qu'une proportion de 3 à 20% et de préférence de 6 à 10% d'ammoniac soit absorbée dans la masse fondue de diamine. Tout ammoniac en excès est évacué de l'absorbeur 1 (canalisation 23) et dirigé vers un moyen de récupération approprié (non représenté). La solution diamine-ammoniac quittant les échangeurs 6 et 33 est maintenue à une température comprise entre 16 et 60°C et de préférence entre 30 et 40°C avant introduction dans le cristalliseur 2. En tout cas, la tem-

pérature du courant vers le cristalliseur 2 est maintenue au-dessus du point de congélation de la diamine impure qui y est contenue. On effectue la cristallisation (refroidissement) en évaporant l'ammoniac de la solution diamine-ammoniac sous une pression comprise entre 0,35 et 2,8 et de préférence entre 1,05 et 1,4 bars abs. jusqu'à ce qu'environ 15-30% de la diamine fondue soit cristallisée. De préférence, on effectue une agitation dans le cristalliseur. La bouillie ayant la teneur en matières solides mentionnée ci-dessus est évacuée de manière continue du cristalliseur 2 (canalisation 24) et passée par la pompe 10 et la canalisation 25 au clarificateur 4. La HMD fondue peut contenir jusqu'à 60% d'impuretés, mais habituellement elle contient de 25 à 35% d'impuretés à ce stade et les cristaux sont en équilibre avec la masse fondue. La bouillie est mise en contact avec la HMD brute introduite dans le système par la canalisation 14 et les cristaux passent de haut en bas dans la colonne de lavage 3. Un appareil spécialement utile pour le lavage est décrit dans le brevet des E.U.A. n° 3 801 370 délivré le 2 Avril 1974. Une portion de la HMD fondue est évacuée du sommet du clarificateur 4 (canalisation 26) de façon à effectuer une purge des impuretés du système. Les cristaux se déposent lentement dans la colonne de lavage 3 et déplacent la diamine fondue qui est produite par fusion des cristaux de HMD atteignant le fond de la colonne de lavage 3 dans un système de chauffage comprenant les canalisations 27 et 28, la pompe 13 et l'échangeur de chaleur 7. La diamine fondue qui est déplacée par les cristaux entrant au sommet de la colonne de lavage 3 est évacuée de la colonne de lavage et dirigée par la canalisation 15 et la pompe 11 vers la colonne 1 d'absorption d'ammoniac. La masse fondue de diamine purifiée à 60°C est évacuée du système par la canalisation 30. La colonne de lavage 3 a de préférence des barres de balayage internes. On obtient un déplacement maximal des impuretés qui adhèrent à la surface

des cristaux de diamine fondus en maintenant la colonne de lavage 3 sensiblement pleine de cristaux. On envoie la purge 26 à un système de récupération approprié (non représenté) pour récupération de la diamine et de tout ammoniac présent. Ces composés peuvent être recyclés au procédé. De préférence, les cristaux sont légèrement sous-refroidis par rapport à la masse fondue de diamine durant le lavage. Ce sous-refroidissement est atténué par cristallisation d'une partie de la masse fondue sur les cristaux. Durant les opérations entières de manipulation des cristaux, on prend soin de maintenir la phase cristalline en équilibre avec la phase liquide en faisant varier lentement la température et la concentration des impuretés de manière à éviter une cristallisation rapide qui pourrait causer une agglomération de cristaux et un engorgement de l'équipement. On obtient un lavage satisfaisant des cristaux quand une proportion d'au moins 60% et habituellement de 70 à 95% des cristaux qui atteignent la base de la colonne 3 (qui sont finalement fondus en totalité) est évacuée du système sous la forme de produit raffiné, le reste étant utilisé comme liquide de lavage par déplacement comme expliqué ci-dessus.

De l'ammoniac, de la HMD brute (ayant approximativement l'analyse indiquée ci-dessus), de la vapeur d'eau, de l'eau de refroidissement, etc., sont introduits dans le système qui est tel que décrit ci-dessus et on obtient les débits et conditions indiqués dans le Tableau II. Une proportion d'au moins 97% des impuretés de la HMD brute est éliminée dans le procédé.

30

TABLEAU II

Courant n°.	26	14*	16	38	30	15	20	36
Débit (parties par heure)	1	40	11	**	38	245	420	8
Température (°C)	60	70	30	50	60	36	47	37

35

\* à l'entrée de l'échanteur de chaleur 32;

\*\* débit des courants 16 et 38 : total 11 parties par heure.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la purification de l'hexaméthylènediamine, caractérisé en ce qu'on absorbe de l'ammoniac sensiblement anhydre dans de l'hexaméthylènediamine brute fondue dans une première zone (1), on volatilise une portion de l'ammoniac dissous dans une deuxième zone (2) de manière à refroidir et ainsi à cristalliser au moins une portion de l'hexaméthylènediamine, on sépare l'hexaméthylènediamine cristalline de l'hexaméthylènediamine fondue dans une troisième zone (3), et ensuite on lave la diamine cristalline ainsi obtenue avec de l'hexaméthylènediamine fondue raffinée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ammoniac qui est volatilisé dans la deuxième zone est recyclé (17, 19) à la première zone.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'une charge d'hexaméthylènediamine brute fondue est introduite (14) dans la troisième zone et mise en contact avec l'hexaméthylènediamine cristalline.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les impuretés sont évacuées (26) du système en même temps qu'une portion de l'hexaméthylènediamine fondue provenant de la troisième zone.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on lave par déplacement la diamine cristalline obtenue avec de l'hexaméthylènediamine fondue raffinée, à contre-courant, dans une quatrième zone (4), on recycle (11,15) au moins une portion de la diamine utilisée pour laver les cristaux à la première zone, on fait fondre les cristaux lavés d'hexaméthylènediamine de manière à obtenir le liquide de lavage hexaméthylènediamine raffinée, et ensuite on recueille (30) la portion des cristaux fondus d'hexaméthylènediamine qui n'est pas utilisée pour le lavage.

1 - 1

