



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 01 480 T2 2005.02.03**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 279 661 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 01 480.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 014 611.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **02.07.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.01.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **06.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.02.2005**

(51) Int Cl.7: **C07C 253/28**

C07C 209/48, C07C 253/34

(30) Unionspriorität:

2001215006 16.07.2001 JP

(73) Patentinhaber:

**Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Tokio/Tokyo,
JP**

(74) Vertreter:

**Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos, 40593
Düsseldorf**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**Nakamura, Kenichi, Matsuhama-cho, Niigata, JP;
Amakawa, Kazuhiko, Matsuhama-cho, Niigata, JP;
Shitara, Takuji, Matsuhama-cho, Niigata, JP**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von hochreinem Xylylendiamin**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch Hydrierung von Phthalonitril, das durch Ammoxidation von Xylol erhalten wurde.

[0002] Xylylendiamin ist als ein Ausgangsmaterial von zum Beispiel Polyamidharzen oder von Epoxyhärtungsmitteln und als Zwischenmaterial zur Herstellung von Isocyanaten nützlich.

Hintergrund

[0003] Xylylendiamin wird durch Hydrierung von Phthalonitril in Gegenwart von Ammoniak erzeugt.

[0004] Zur Herstellung von Phthalonitril wird Xylol durch Ammoxidation mit Ammoniak und molekularem Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt.

[0005] Ein Verfahren zur Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators einer organischen einen Substituenten enthaltenden carbocyclischen oder heterocyclischen Verbindung mit Ammoniak und einem Sauerstoff enthaltenden Gas wird Ammoxidation genannt und wird im Allgemeinen verwendet, um Nitrilverbindungen mittels eines fluidisierten katalytischen Dampf-Fest-Verfahrens zu erzeugen.

[0006] Eine Vielzahl von Verfahren zur Abtrennung einer Nitrilverbindung von einem Gas, das durch Ammoxidation erzeugt wurde, ist bereits bekannt. Zum Beispiel offenbart Chemical Engineering (Nov. 1971, S. 53–55) ein Verfahren zur Abscheidung von Isophthalonitril, bei dem ein Gas, das durch Ammoxidation von m-Xylol erzeugt wurde, um Isophthalonitril zu erzeugen, in einen Gaswäscher eingeführt wird und mit Wasser gekühlt wird, dann die erhaltene Aufschlämmung von Isophthalonitril in einen Filter eingebracht wird, wodurch Kristalle von Isophthalonitril isoliert werden, und die Kristalle entwässert und getrocknet werden, um dadurch ein Endprodukt zu erhalten.

[0007] Das Process Handbook (veröffentlicht 1976, herausgegeben von The Japan Petroleum Institute) offenbart das Isophthalonitril-Verfahren nach MGC-Badger, bei dem Isophthalonitril, das in einem Gas, das durch eine Umsetzung erhalten wurde, enthalten ist, durch ein organisches Lösungsmittel abgefangen wird; die Flüssigkeit mit abgefangenem Isophthalonitril wird in eine Kolonne zur Rückgewinnung von Lösungsmittel zur Entfernung von Lösungsmittel an der Kolonnenspitze überführt, und rohes Isophthalonitril wird am Boden rückgewonnen; und das

rohe Isophthalonitril wird in eine Rektifikationskolonne eingebracht, wodurch gereinigtes Isophthalonitril an der Kolonnenspitze rückgewonnen wird.

[0008] Bei dem Verfahren, das in Chemical Engineering beschrieben ist, bei dem ein Gas, das durch eine Ammoxidation von m-Xylol zur Erzeugung von Isophthalonitril erzeugt wird, in einen Gaswäscher eingebracht wird und mit Wasser gekühlt wird, werden Nebenprodukte, die während einer Ammoxidation erzeugt werden, auch mit Isophthalonitril abgetrennt. Somit wird ein zusätzlicher Reinigungsschritt benötigt, um Isophthalonitril von hoher Reinheit zu erhalten.

[0009] Das im Process Handbook beschriebene Verfahren, das ein Abfangen durch ein organisches Lösungsmittel verwendet, ermöglicht den Erhalt von hochreinem Isophthalonitril. Jedoch zeigt das Verfahren neben anderen die folgenden Schwierigkeiten. (1) Falls ein sublimierbare Substanz mit hohem Schmelzpunkt wie Isophthalonitril durch eine Destillation unter reduziertem Druck abgetrennt wird und aus dem oberen Ende der Destillationskolonne entfernt wird, kann sich Isophthalonitril aufgrund von übermäßigem Kühlen verfestigen, da die Kondensationstemperatur und der Schmelzpunkt in einem Hochvakuum nahe beieinander liegen. (2) Aufgrund des Hochtemperaturbetriebs wird der Dampfdruck von Isophthalonitril hoch, und Isophthalonitril wandert zu einem Vakuumevakuierungssystem, wodurch sich Kristalle davon abscheiden und ein Verstopfen verursachen. (3) Um dies zu vermeiden, müssen Maßnahmen einschließlich der Bereitstellung eines Gaswäschers zwischen dem Kondensationsbereich und dem Vakuumevakuierungssystem, ergriffen werden. (4) Im Allgemeinen ist in Gegenwart von Verunreinigungen, wie Nebenprodukten mit hohem Siedepunkt, die während einer Ammoxidation erzeugt werden, ein Ammoxidationskatalysator und metallischen Komponenten, Isophthalonitril gegenüber Hitze instabil und unterliegt leicht unerwünschten Veränderungen und einer Zersetzung. Falls somit Isophthalonitril während einer Destillation hohen Temperaturen ausgesetzt wird, gehen signifikante Teile an Isophthalonitril verloren.

[0010] Dann wird m-Xylylendiamin nicht effizient durch Hydrierung von Isophthalonitril, das mit dem obigen Verfahren erzeugt wurde, hergestellt.

[0011] Ein Verfahren zur Ammoxidation von Carboxyl- und heterocyclischen Verbindungen ist in der EP-A-1 113 001 beschrieben, wobei das Verfahren zu Nitrilverbindungen führt.

[0012] Die Hydrierung von aromatischen Nitrilen in Gegenwart eines Kobalt und Nickel enthaltenden Katalysators ist in der US-A-3.069.469 beschrieben.

Zusammenfassung der Erfindung

[0013] Somit ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Erzeugung von Xylylendiamin bereitzustellen, indem Phthalonitril, das durch Ammoxidation von Xylol synthetisiert wurde, hydriert wird, das eine Rückgewinnung von Phthalonitril auf einfache Weise und in hoher Ausbeute aus einem Gas, das durch Ammoxidation erzeugt wurde, umfasst, um dadurch industriell effizient Xylylendiamin von hoher Reinheit zu erzeugen.

[0014] Bei einem Versuch der Lösung der zuvor erwähnten Schwierigkeiten haben die Erfinder der vorliegenden Anmeldung ausgedehnte Untersuchungen mit dem Schwerpunkt auf der Verfahrensweise zur Herstellung von Xylylendiamin durchgeführt und gefunden, dass hochreines Xylylendiamin mit hoher Ausbeute erhalten wird, indem Phthalonitril, das in einem Gas, welches durch eine Ammoxidation erzeugt wurde, enthalten ist, durch ein organisches Lösungsmittel abgefangen wird; in einem ersten Destillations-schritt Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt entfernt werden; und in einem zweiten Destillations-schritt das organische Lösungsmittel abgetrennt wird und Phthalonitril vom Boden der Kolonne zurückgewonnen wird und Phthalonitril mit einem spezifischen Lösungsmittel und flüssigem Ammoniak hydriert wird. Die vorliegende Erfindung wurde auf Grundlage dieses Befundes bewerkstelligt.

[0015] Demgemäß stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch Hydrierung von Phthalonitril, abgetrennt von einem Gas, das erzeugt wird, indem die Reaktion von Xylol mit Ammoniak und sauerstoffhaltigem Gas in Gegenwart eines Katalysators verursacht wird, zur Verfügung, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst;

- (1) einen Abfangschritt zum Inkontaktbringen des Gases mit einem organischen Lösungsmittel, um dadurch Phthalonitril in dem organischen Lösungsmittel abzufangen;
- (2) einen Abtrennschritt von Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt zur Destillation einer Flüssigkeit, in der Phthalonitril in dem Abfangschritt abgefangen wurde, um dadurch Phthalonitril und das organische Lösungsmittel aus dem oberen Teil der Kolonne rückzugewinnen und am Boden der Kolonne Verunreinigungen mit höheren Siedepunkten als dem von Phthalonitril abzutrennen;
- (3) einen Rektifikationsschritt zur Unterziehung von Phthalonitril und dem organischen Lösungsmittel, resultierend aus dem Abtrennschritt von Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt, einer Rektifikation, um dadurch das organische Lösungsmittel aus dem oberen Teil der Kolonne rückzugewinnen und verflüssigtes Phthalonitril mit hoher Reinheit am Boden der Kolonne rückzu-

gewinnen; und

(4) einen Hydrierungsschritt zum Mischen von Phthalonitril mit hoher Reinheit mit flüssigem Ammoniak und mindestens einem Lösungsmittel, gewählt aus aromatischem Kohlenwasserstoff und gesättigtem Kohlenwasserstoff, mit anschließender Hydrierung des Phthalonitrils.

GENAUE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0016] In der vorliegenden Erfindung wird Xylol als ein Ausgangsmaterial verwendet. Insbesondere m-Xylol und p-Xylol werden bevorzugt eingesetzt. Isophthalonitril und Terephthalonitril werden durch Ammoxidation von m-Xylol beziehungsweise p-Xylol erzeugt, und durch die anschließende Hydrierung werden Isophthalonitril und Terephthalonitril zu m-Xylylendiamin beziehungsweise p-Xylylendiamin umgesetzt.

[0017] Bei der vorliegenden Erfindung können während einer Ammoxidation, bei der Xylol zur Reaktion mit Ammoniak und einem Sauerstoff enthaltenden Gas gebracht wird, bekannte Katalysatoren, wie ein V-Cr-B-Mo-Oxid enthaltender Katalysator, der in der offengelegten japanischen (kokai) Patentanmeldung Nr. Heisei 11 (1999) – 209332 offenbart ist, und ein Fe-Sb-V-Oxid enthaltender Katalysator, der in der offengelegten japanischen (kokai) Patentanmeldung Nr. Heisei 9(1997) – 71561 offenbart ist, verwendet werden.

[0018] Das Sauerstoff enthaltende Gas, das bei einer Ammoxidation verwendet werden soll, ist typischerweise Luft, die mit Sauerstoff angereichert sein kann. Ein Verdünnungsmittel, wie Stickstoff- oder Kohlendioxidgas, kann auch in Kombination verwendet werden. Sauerstoff wird in einer Molmenge des mindestens Dreifachen, vorzugsweise des 4- - 100-fachen von Xylol, das als das Ausgangsmaterial dient, verwendet. Falls die Menge an Sauerstoff weniger als die untere Grenze beträgt, nimmt die Ausbeute an Phthalonitril ab, wohingegen, wenn die Menge oberhalb der oberen Grenze liegt, die Raum-Zeit-Ausbeute abnimmt.

[0019] Falls eine Ammoxidation durch Verwendung von Luft durchgeführt wird, liegt die Konzentration von Xylol, das in dem dem Reaktor zuzuführenden Ausgangsmaterialgas enthalten ist, bei 0,2–10 Vol.-%, vorzugsweise 0,5–5 Vol.-%. Falls die Konzentration weniger als die untere Grenze beträgt, nimmt die Ausbeute in einer Zeitspanne ab, wohingegen, falls die Konzentration über der oberen Grenze liegt, die Ausbeute an Phthalonitril abnimmt.

[0020] Ammoniak von industrieller Qualität kann als das Ausgangsmaterial verwendet werden. Ammoniak wird in einer Molmenge des 2- - 20-fachen, vor-

zugsweise des 6- - 15-fachen, von Xylol verwendet. Falls die Menge an Ammoniak weniger als die untere Grenze beträgt, nimmt die Ausbeute an Phthalonitril ab, wohingegen, wenn die Menge oberhalb der oberen Grenze liegt, die Ausbeute pro Zeitspanne abnimmt.

[0021] Da die Ammoxidation eine große Menge an Reaktionswärme erzeugt, wird die Reaktion vorzugsweise auf eine Gasphasen-fluidisierte Weise durchgeführt, um ein gleichmäßiges Temperaturprofil in dem Reaktor zu erhalten, und eine Vielzahl von Reaktoren mit fluidisiertem Bett können verwendet werden. Ammoniak kann in Form einer Mischung mit Xylol zugeführt werden. In diesem Falle kann ein Teil eines Sauerstoff enthaltenden Gases zu der Mischung von Ammoniak und Xylol zugegeben werden, wobei darauf geachtet wird, dass die Zusammensetzung der Mischung nicht innerhalb des explosiven Bereichs fällt, und die resultierende Mischung kann dem Reaktor zugeführt werden.

[0022] Die Temperatur einer Ammoxidation liegt bei 300–500 °C, vorzugsweise bei 330–470 °C. Falls die Reaktionstemperatur geringer als die untere Grenze ist, nimmt der prozentuale Umsatz ab, wohingegen, falls die Temperatur oberhalb der oberen Grenze liegt, die Bildung von Nebenprodukten, wie Kohlendioxidgas und Wasserstoffcyanidgas, zunimmt, wodurch die Ausbeute an Phthalonitril abnimmt. Eine Ammoxidierung kann unter Umgebungsdruck, reduziertem Druck oder unter Druckbedingungen durchgeführt werden, und ein Druck von ungefähr Umgebungsdruck bis 0,2 MPa ist bevorzugt. Obgleich die Kontaktzeit zwischen dem reaktivem Gas und einem Katalysator im Einklang mit den Bedingungen, wie einer Reaktionstemperatur, und dem Molverhältnis des zugeführten Ammoniaks oder Sauerstoff enthaltenden Gases zu zugeführtem Xylol variiert, liegt die Zeit typischerweise bei 0,3-30 Sekunden.

< (1) Abfangschritt >

[0023] Bei der vorliegenden Erfindung wird als erstes in dem Abfangschritt ein Gas, das durch eine Ammoxidation erzeugt wurde und von dem Auslass des Ammoxidationsreaktors zugeführt wird, in eine Phthalonitril-Abfangkolonne eingebracht, wodurch das reaktive Gas in Kontakt gebracht wird mit einem organischen Lösungsmittel, um dadurch Phthalonitril in dem Lösungsmittel zu lösen. Somit werden nicht reagierter Ammoniak und Gase, wie Cyanwasserstoff, Kohlendioxid, Dampf, Kohlenmonoxid, Stickstoff und Sauerstoff, abgetrennt.

[0024] Das zu verwendende organische Lösungsmittel ist mindestens eine Lösungsmittelspezies, die unter Alkylbenzolen, heterocyclischen Verbindungen, aromatischen Nitrilen und heterocyclischen Nitrilen gewählt ist, und weist einen Siedepunkt auf, der ge-

ringer als der von Phthalonitril ist. Vorzugsweise löst das organische Lösungsmittel Phthalonitril darin mit einer hohen Löslichkeit und ist gegenüber Phthalonitril inert. Ein organisches Lösungsmittel mit einem geringen Siedepunkt erhöht die Menge an Lösungsmittel, die mit dem Restgas mitgerissen wird.

[0025] Beispiele des organischen Lösungsmittels schließen m-Xylol, p-Xylol, Pseudocumol, Mesitylen, Ethylbenzol, Methylpyridine, Benzonitril, m-Tolunitril, p-Tolunitril und Cyanopyridine ein. Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Unter diesen sind m-Tolunitril oder p-Tolunitril am meisten in der vorliegenden Erfindung geeignet.

[0026] Beim Betreiben der Phthalonitril-Abfangkolonne wird das durch Ammoxidation erzeugte Gas in eine flüssige Phase am Boden der Kolonne eingeführt. Die Abfangkolonne wird unter solch einer Bedingung betrieben, dass die Temperatur der flüssigen Phase am Boden der Kolonne geringer als der Siedepunkt der Bodenflüssigkeit ist. Obgleich der Druck in der Phthalonitril-Abfangkolonne der Umgebungsdruck, ein reduzierter Druck oder ein erhöhter Druck sein kann, wird typischerweise ein Druck des Umgebungsdruckes bis zu einem Druck für eine Ammoxidation verwendet. Bestandteile, die nicht in dem organischen Lösungsmittel absorbiert wurden; z. B. Ammoniak, Cyanwasserstoff, Kohlendioxid, Dampf, Kohlenmonoxid, Stickstoff und Sauerstoff, werden am oberen Ende der Kolonne ausgeleitet, wohingegen Phthalonitril, das in dem organischen Lösungsmittel absorbiert ist, vom unteren Ende der Kolonne genommen wird und in einen Abtrennschritt von Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt weitergeleitet wird.

< (2) Abtrennschritt von Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt und (3) Rektifikationsschritt >

[0027] In dem (2) Abtrennschritt von Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt durchläuft Phthalonitril, das in dem organischen Lösungsmittel absorbiert ist, in einer Abtrennkolonne für Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt eine Destillation. Somit werden Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt von Phthalonitril abgetrennt und aus dem Bodenteil der Kolonne entfernt, und Phthalonitril und das organische Lösungsmittel werden am oberen Ende der Kolonne zurückgewonnen.

[0028] Das rückgewonnene Phthalonitril und das organische Lösungsmittel werden in den (3) Rektifikationsschritt weitergeleitet. Das organische Lösungsmittel und Verunreinigungen mit geringeren Siedepunkten als der von Phthalonitril werden abgetrennt und aus dem oberen Ende der Kolonne entfernt, wohingegen Phthalonitril in flüssiger Form aus dem unteren Ende der Kolonne rückgewonnen wird.

[0029] Die Zufuhr von der Abtrennkolonne für Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt zu der Rektifikationskolonne kann im Zustand eines Gases oder einer kondensierten Flüssigkeit durchgeführt werden. Jedoch ist die Zufuhr im gasförmigen Zustand als erzeugter Dampf unter dem Gesichtspunkt der Energieersparnis vorteilhaft.

[0030] In Gegenwart von Verunreinigungen, wie Nebenprodukten mit hohem Siedepunkt, die während einer Ammoxidation erzeugt werden, einem Ammoxidationskatalysator und metallischen Bestandteilen, ist Phthalonitril gegenüber Hitze nicht stabil und wird leicht unter Bewirkung von Amidierung, Polymerisation oder dergleichen abgebaut. Diese unerwünschte Veränderung führt zu einem Verlust einiger Mengen an Phthalonitril während der Destillation, und der Verlust nimmt anteilmäßig mit dem Zeitraum, in dem rohes Phthalonitril bei hoher Temperatur gehandhabt wird, und mit der Handhabungstemperatur zu. Um Phthalonitril mit hoher Ausbeute zu erhalten, muss somit eine Abtrennung von Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt so schnell wie möglich und bei einer möglichst geringen Temperatur durchgeführt werden.

[0031] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird Phthalonitril vorab von Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt in dem Abtrennschritt von Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt abgetrennt. Somit kann der Zeitraum, in dem Phthalonitril die Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt unter Hitze kontaktiert, verkürzt werden. Zusätzlich kann die Destillation in einem Hochvakuum durchgeführt werden, um dadurch die Temperatur in der Abtrennkolonne für Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt zu senken und einen Abbau von Phthalonitril zu verhindern.

[0032] In jeder Kolonne wird eine Destillation unter reduziertem Druck durchgeführt. Der Druck ist so vorbestimmt, dass Phthalonitril sich nicht in der Kolonne abscheidet.

[0033] Falls eine Mischung, die eine sublimierbare Substanz mit hohem Schmelzpunkt enthält, einer Destillation unterworfen wird, wird im Allgemeinen die Innentemperatur der Destillationskolonne auf eine Temperatur nicht unterhalb des Schmelzpunktes der Substanz erhöht, um dadurch ein Verstopfen durch eine Abscheidung von Kristallen zu vermeiden. In dem Fall, bei dem eine sublimierbare Substanz mit hohem Schmelzpunkt und ein Lösungsmittel in einer Menge, die ausreicht, um die sublimierbare Substanz mit hohem Schmelzpunkt zu lösen, zusammen in die Destillationskolonne gegeben werden, tritt weiter eine Abscheidung von Kristallen nicht auf, obgleich die Betriebstemperatur nicht höher als der Schmelzpunkt der Substanz ist.

[0034] Die Verteilung der Phthalonitrilkonzentration in einer Destillationskolonne wird im Einklang mit der

Zusammensetzung einer zugeführten Flüssigkeit, den Bedingungen einer Destillation und einer Abtrennung des Rückstands am Boden und den Bedingungen eines Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts bestimmt, und das Temperaturprofil variiert im Einklang mit dem Betriebsdruck. Da die Löslichkeit von Phthalonitril in einem Lösungsmittel unzweideutig nur von der Temperatur bestimmt ist, beeinflusst ein Betriebsdruck die Abscheidung oder das Ausbleiben einer Abscheidung von Phthalonitril in der Destillationskolonne. Wenn zum Beispiel eine Rektifikation von Isophthalonitril durch Verwendung von m-Tolunitril, das als organisches Lösungsmittel zum Einfangen einer Zielverbindung dient, bei einem Innendruck der Rektifikationskolonne von 4,2 kPa oder niedriger durchgeführt wird, wird in der Destillationskolonne ein Bereich erzeugt, in dem die Temperatur nicht höher als der Schmelzpunkt von Isophthalonitril ist, und die Isophthalonitrilkonzentration überschreitet die Löslichkeit von Isophthalonitril in m-Tolunitril. In diesem Bereich wird Isophthalonitril abgeschieden, was dadurch die Kolonne verstopft.

[0035] In dem Fall, in dem Phthalonitril und ein organisches Lösungsmittel in Form eines Dampfes von der Abtrennkolonne für Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt der Rektifikationskolonne zugeführt werden, benötigt eine Druckzunahme am oberen Ende der Rektifikationskolonne eine höhere Bodentemperatur der Abtrennkolonne für Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt, was zu einer Zunahme der Menge an abgebauten Phthalonitril führt. Daher wird der Betriebsdruck der Destillationskolonne auf ein Hochvakuum in dem Bereich reguliert, in dem Phthalonitril nicht in der Destillationskolonne abgeschieden wird. Wenn speziell m-Tolunitril als ein organisches Lösungsmittel zum Einfangen von Isophthalonitril verwendet wird, liegt insbesondere der Druck in der Destillationskolonne vorzugsweise bei 5–10 kPa.

[0036] Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird eine Bereitstellung eines Gaswäschers zwischen dem Kondensationssystem und dem Vakuum-Evakuierungssystem nicht benötigt. Dies ist darin begründet, dass Phthalonitril in Kontakt ist mit einem Lösungsmittel in einer Menge, die ausreicht, um es darin in der Destillationskolonne zu lösen, und das der im wesentlichen nicht vorhandene Dampfdruck von Phthalonitril, verursacht durch eine geringe Temperatur des Kondensationsabschnitts, der überwiegend ein Lösungsmittel enthält, eine Wanderung von Phthalonitril in das Vakuum-Evakuierungssystem verhindert.

[0037] Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung werden Verunreinigungen mit Siedepunkten, die oberhalb desjenigen von Phthalonitril liegen und die in dem Gas, das durch eine Ammoxidation erzeugt wurde, enthalten sind, mittels der Abtrennkolonne für Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt

entfernt, und als ein Ergebnis wandern diese Verunreinigungen nicht in die Rektifikationskolonne. Somit wird Phthalonitril einer hohen Temperatur bei der gleichzeitigen Anwesenheit einer Substanz, die einen Abbau von Phthalonitril fördert, nur für eine begrenzte Zeit ausgesetzt; d.h. nur falls Phthalonitril in der Abtrennkolonne für Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt zurückbehalten wird, was zu einer Verminderung eines Verlusts an Phthalonitril aufgrund eines Abbaus führt.

< (4) Hydrierungsschritt >

[0038] Das hochreine Phthalonitril vom Boden der Rektifikationskolonne wird einer Hydrierung in gelöstem Zustand nach Vermischen mit flüssigem Ammoniak und einem Lösungsmittel unterworfen.

[0039] Mindestens ein Lösungsmittel, das unter aromatischen Kohlenwasserstoffen und gesättigten Kohlenwasserstoffen gewählt ist, wird als ein Lösungsmittel für die Hydrierung von Phthalonitril verwendet. Als Lösungsmittel können beispielhaft Benzol, Toluol, m-Xylol, p-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Hexan und Cyclohexan genannt werden. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in einer Kombination von zwei oder mehreren Sorten verwendet werden. Unter diesen sind m-Xylol oder p-Xylol vorteilhaft, da die Anzahl an Verbindungen, die in der Anlage verwendet werden, verringert wird.

[0040] Bei dem Hydrierungsschritt wird eine Herstellung von Xylylendiamin durch eine Hydrierung von Phthalonitril vorzugsweise unter Verwendung eines Katalysators durchgeführt, der überwiegend Nickel und/oder Kobalt enthält. Eine Hydrierung von Phthalonitril in Gegenwart von Ammoniak kann durch Verwendung eines Katalysators aus der Platingruppe durchgeführt werden. Wenn jedoch ein Katalysator aus der Platingruppe, wie ein Rutheniumkatalysator, verwendet wird, läuft eine Kernhydrierung von erzeugtem Xylylendiamin und eines aromatischen Kohlenwasserstoffes (z. B. m-Xylol, p-Xylol, Mesitylen oder Pseudocumol), der als ein organisches Lösungsmittel fungiert, ab, was unerwünscht ist.

[0041] Die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, das einem Hydrierreaktor zugeführt werden soll, wird in geeigneter Weise beliebig bestimmt. Falls die Konzentration von Phthalonitril, das als ein Reaktionspartner fungiert, geringer ist und falls die Konzentration von Ammoniak, das als ein Lösungsmittel fungiert, höher ist, wird die Ausbeute an Xylylendiamin größer. Um eine zufriedenstellende Ausbeute und Produktivität zu erhalten, wird die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials durch eine weitere Zugabe des Lösungsmittels oder von Ammoniak geregelt. Die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials wird vorzugsweise so bestimmt, um die folgenden Zusammensetzungsverhältnisse zu erhalten: Phtha-

lonitril (1–10 Gew.-%), das Lösungsmittel (1–79 Gew.-%) und Ammoniak (20–98 Gew.-%).

[0042] Eine Hydrierung kann in einem chargenweisen Verfahren oder einem kontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden. In einem chargenweisen Verfahren kann eine Hydrierung in einem Tankreaktor durchgeführt werden, in dem das Ausgangsmaterial vollständig mit einem pulverigen Katalysator eines Raney-Metalls, wie Nickel oder Kobalt, vermischt ist. Industriell wird eine Hydrierung auf eine einfache Art und Weise durch ein Verfahren, das einen kontinuierlichen Reaktor vom Rieseltyp, einschließlich einem röhrenförmigen Reaktor und ein geformter Katalysator, der auf einem fixierten Bett vorgesehen ist, verwendet und bei dem die Ausgangsmateriallösung und Wasserstoffgas parallel durch den oberen Abschnitt des Reaktor eingespeist werden.

[0043] Ein Katalysator, der Nickel und/oder Kobalt umfasst und auf einem Träger geträgert ist, wird vorzugsweise als ein Hydrierungskatalysator verwendet. Beispiele des verwendeten Trägers schließen Diatomeenerde, Siliciumoxid, Alumina, Silica-Alumina, Titanoxid, Zirconiumoxid und Kohlenstoff ein.

[0044] Wenn ein Nickelkatalysator als Hydrierungskatalysator verwendet wird, liegt die Reaktionstemperatur bei 60–130 °C, und der Reaktionsdruck liegt bei 4–15 MPa.

[0045] Eine Xylylendiamin enthaltende Reaktionsmischung wird durch die zuvor erwähnte Hydrierung erhalten. Xylylendiamin von hoher Reinheit kann erhalten werden, indem Ammoniak, Lösungsmittel und einige Nebenprodukte von der Reaktionsmischung abgetrennt werden. Diese Abtrennung wird vorzugsweise durch Destillation durchgeführt.

[0046] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung wird im Anschluss im Detail unter Bezugnahme auf eine Ausführungsform des Verfahrens zur Reinigung von Phthalonitril gemäß der vorliegenden Erfindung beschrieben.

[0047] In der Ausführungsform wird ein Gas, das in einem Amoxidationsreaktor A erzeugt wird, einer Kolonne B zum Abfangen von Phthalonitril zugeführt. In dem oberen Abschnitt der Abfangkolonne ist ein Absorptionsbereich, umfassend Platten oder eine gepackte Schicht, vorgesehen, und ein organisches Lösungsmittel wird durch den oberen Abschnitt der Abfangkolonne eingespeist. Indem das Gas in Kontakt gebracht wird mit dem organischen Lösungsmittel, werden Phthalonitril und Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt, die in dem erzeugten Gas enthalten sind, in dem Lösungsmittel abgefangen. Bestandteile, die nicht in dem organischen Lösungsmittel absorbiert worden sind; z. B. Ammoniak, Cyanwasserstoff, Kohlendioxid, Dampf, Kohlenmonoxid, Stickstoff und

Sauerstoff, werden aus dem oberen Abschnitt der Kolonne ausgestoßen.

[0048] Die organische Flüssigkeit, die Phthalonitril enthält, wird in eine Kolonne C zum Abtrennen von Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt überführt, wobei Phthalonitril und das organische Lösungsmittel aus dem oberen Ende rückgewonnen werden, und Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt am Boden abgelassen werden.

[0049] Das rückgewonnene Phthalonitril und das organische Lösungsmittel werden in eine Rektifikationskolonne D überführt. Das organische Lösungsmittel wird aus dem oberen Ende der Kolonne rückgewonnen, wohingegen Phthalonitril vom Boden der Kolonne rückgewonnen wird. Dann wird das Phthalonitril vom Boden der Rektifikationskolonne in einen Hydrierungsreaktor E überführt und einer Hydrierung im gelösten Zustand nach einem Vermischen mit flüssigem Ammoniak und einem Lösungsmittel unterworfen. Phthalonitril von hoher Reinheit wird durch Rektifikation des Hydrierungsprodukts unter Verwendung einer Destillationskolonne erhalten.

[0050] Bei der vorliegenden Erfindung wird Xylylendiamin von hoher Reinheit industriell effizient mit einer hohen Ausbeute durch Hydrierung von Phthalonitril erzeugt, das vom Boden einer Destillationskolonne abgetrennt wird, die Phthalonitril, das aus einem Ammoxidationsgas eingefangen wurde, rektifiziert.

BEISPIELE

[0051] Die vorliegende Erfindung wird im Anschluss in größerem Detail mit Hilfe von Beispielen beschrieben.

[0052] In den nachfolgend beschriebenen Beispielen wurde eine Analyse der Zusammensetzungen mittels Gaschromatographie durchgeführt.

< Herstellung eines Katalysators für eine Ammoxidationsreaktion >

[0053] Vanadiumpentoxid (V_2O_5) (229 g) wurde zu Wasser (500 ml) gegeben, um dadurch eine Mischung zu erhalten, und ein Aliquot Oxalsäure (477 g) wurde zu der Mischung unter Rühren bei 80–90 °C zugegeben, um die Vanadiumverbindung zu lösen, um dadurch eine Lösung an Vanadiumoxalat zu erhalten. Ein anderes Aliquot Oxalsäure (963 g) wurde zu Wasser (400 ml) zugegeben, und die resultierende Mischung wurde auf 50–60 °C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde eine Lösung von Chromsäureanhydrid (CrO_3) (252 g) in Wasser (200 ml) unter ausreichendem Rühren zum Lösen der Bestandteile zugegeben, um dadurch eine Lösung von Chromoxalat zu erhalten. Die so erhaltenen Lösungen wurden bei 50–60 °C vermischt, um dadurch eine V-Cr-enthaltende

Lösung herzustellen. Zu der V-Cr-enthaltenden Lösung wurden eine Lösung aus Phosphomolybdänsäure ($H_3(PMo_{12}O_{40}) \cdot 20H_2O$) (41,1 g), die in Wasser (100 ml) gelöst war, und eine Lösung von Kaliumacetat (CH_3COOK) (4,0 g), das in Wasser (100 ml) gelöst war, gegeben. Anschließend wurden ein 20 gew.-%-iges wässriges Silicasol (enthaltend 0,02 Gew.-% Na_2O) (2.500 g) zugegeben, um dadurch eine Aufschlammung zu erhalten.

[0054] Borsäure (H_3BO_3) (78 g) wurde zu der Aufschlammung gegeben und die resultierende Mischung wurde konzentriert, indem erwärmt wurde, bis die flüssige Menge ungefähr 3.800 g betrug. Die so konzentrierte Mischung, die die Katalysatorbestandteile enthielt, wurde durch Verwendung eines Sprühtrockners getrocknet, wobei die Einlasstemperatur und die Auslasstemperatur bei 250 °C beziehungsweise 130 °C gehalten wurden. Die getrocknete Mischung wurde weiter mittels eines Trockners bei 130 °C für 12 Stunden getrocknet und die erhaltene Mischung wurde bei 400 °C für 0,5 Stunden und bei 550 °C für acht Stunden unter einem Luftstrom calciniert, um dadurch einen Katalysator zu erhalten, der in einem fluidisierten Verfahren benutzt werden soll. Der erhaltene Katalysator wies Atomanteile von V ; Cr : B : Mo : P : Na : K = 1 : 1 : 0,5 : 0,086 : 0,007 : 0,009 : 0,020 und einen effektiven Gehalt an Katalysatorbestandteilen von 50 Gew.-% auf.

Beispiel 1

[0055] Eine Ammoxidation, ein Abfangen von Iso-Phthalonitril in einem organischen Lösungsmittel, eine Destillation zur Abtrennung und Reinigung von Isophthalonitril und eine Hydrierung des Isophthalonitrils wurden auf Basis des in der Fig. 1 gezeigten Verfahrensablaufs durchgeführt.

[0056] Der Katalysator (6L), der auf die zuvor beschriebene Art und Weise hergestellt worden war, wurde in einen Ammoxidationsreaktor A eingebracht. Nachdem Luft, m-Xylol (MX) und Ammoniak gemischt und auf 350 °C vorgeheizt worden waren, wurde die resultierende Mischung dem Reaktor zugeführt. Die folgenden Zufuhrbedingungen wurden verwendet: Menge an zugeführtem MX von 350 g/h; Molverhältnis von NH_3/MX von 11; Molverhältnis von O_2/MX von 5,4 und SV von $630 h^{-1}$. Die Temperatur und der Druck für die Reaktion betragen 420 °C beziehungsweise 0,2 MPa–G.

[0057] Das durch eine Reaktion erzeugte und vom oberen Ende des Reaktors zugeführte Gas wurde in eine Phthalonitrilabfangkolonne B eingebracht, wodurch Isophthalonitril, das in dem erzeugten Gas enthalten war, in m-Tolunitril, das als Lösungsmittel fungierte, abgefangen wurde.

[0058] Die Phthalonitrilabfangkolonne, die aus SUS

304 hergestellt war, war mit einem Kühler im oberen Abschnitt und einem Glasblaseneinlass am Bodenabschnitt ausgestattet. Der Hauptkörper der Kolonne wies einen Innendurchmesser von 100 mm und eine Höhe von 800 mm auf, und der untere Teil (450 mm) des Hauptkörpers war mit einer Doppelrohrstruktur versehen, um eine Dampferhitzung zu ermöglichen.

[0059] Insbesondere wurde das Gas, das durch die zuvor erwähnte Ammoxidation erzeugt worden war, einem Abfangverfahren für zwei Stunden durch Verwendung von m-Tolunitril (2 kg), mit dem die Einfangkolonne beschickt worden war und das auf 175 °C erhitzt worden war, unterworfen, um dadurch Bestandteile abzufangen. Nach Beendigung des Einfangens wurde folgende Zusammensetzung der Flüssigkeit gefunden; d.h. m-Tolunitril (73,5 Gew.-%), Isophthalonitril (25 Gew.-%), 3-Cyanobenzamid (1 Gew.-%) und andere Bestandteile (0,5 Gew.-%).

[0060] Die zuvor erwähnte Flüssigkeit wurde bei einer mittelstufigen Platte einer Kolonne C zur Abtrennung von Verunreinigung mit hohem Siedepunkt eingebracht, und das durch eine in der Abtrennkolonne C für Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt durchgeführten Destillation erzeugte Gas wurde in eine Rektifikationskolonne D eingebracht. Eine Destillation in der Abtrennkolonne C für Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt wurde mit einem Druck am oberen Ende von 8 kPa, einer Temperatur am oberen Ende von 164 °C und einer Temperatur am Boden von 204 °C durchgeführt, und eine Destillation in der Rektifikationskolonne D wurde bei einem Druck am oberen Ende von 6 kPa, einer Temperatur am oberen Ende von 120 °C und einer Temperatur am Boden von 183 °C durchgeführt. Das so gereinigte Isophthalonitril, das vom unteren Ende der Rektifikationskolonne rückgewonnen wurde, wies eine Reinheit von 99,93 % auf. Der Anteil von rückgewonnenem Isophthalonitril einschließlich von Isophthalonitril, das in einer Fraktion, von der die Verunreinigung mit hohem Siedepunkt entfernt worden war, enthalten war, betrug 98 %. Anders ausgedrückt schloss die Verunreinigung mit hohem Siedepunkt 2 % nicht zurückgewonnenes Isophthalonitril ein.

[0061] Flüssiger Ammoniak und m-Xylol wurden mit dem Isophthalonitril, das vom Boden der Rektifikationskolonne zurückgewonnen worden war und als Ausgangsmaterial für die Hydrierung dient, gemischt. Die Anteile von Isophthalonitril / m-Xylol / Ammoniak in der Lösung waren 5 / 10 / 85 nach Gewicht.

[0062] Ein Ni/Diatomeenerde-Katalysator (Ni-Gehalt: 50 Gew.-%) (5 kg) wurde in einen vertikalen röhrenförmigen Hydrierreaktor E (Volumen: 4 l) eingebracht. Durch den oberen Abschnitt des Reaktors wurde ein Ausgangsmaterial, das Isophthalonitril, m-Xylol und Ammoniak enthielt, mit einer Geschwindigkeit von 6 kg/h zugeführt. Wasserstoff wurde

durch den oberen Abschnitt des Reaktors parallel zu dem Ausgangsmaterial zugeführt und eine Hydrierung wurde bei einem Reaktionsdruck von 12 MPa und bei 90 °C durchgeführt.

[0063] Durch eine Hydrierung betrug die Ausbeute an m-Xylylendiamin 96,5 auf Basis des Isophthalonitrils.

[0064] Das Hydrierungsprodukt wurde einer Destillation zur Entfernung von Ammoniak und m-Xylol unterworfen. Dann wurden Bestandteile mit hohem und niedrigen Siedepunkt durch eine Destillation entfernt. Das erhaltene m-Xylylendiamin wies eine Reinheit von 99,99 Gew.-% auf, und es wurde gefunden, dass es 3-Methylbenzylamin (16 ppm) und unbekannte Bestandteile mit niedrigem Siedepunkt (12 ppm) enthielt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin durch Hydrierung von Phthalonitril, abgetrennt von einem Gas, das erzeugt wird, indem die Reaktion von Xylol mit Ammoniak und sauerstoffhaltigem Gas in Gegenwart eines Katalysators verursacht wird, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

(1) einen Abfangschritt zum Inkontaktbringen des Gases mit einem organischen Lösungsmittel, um dadurch Phthalonitril in dem organischen Lösungsmittel abzufangen, wobei das organische Lösungsmittel zum Abfangen von Phthalonitril mindestens eine Verbindung ist, die unter Alkylbenzolen, heterocyclischen Verbindungen, aromatischen Nitrilen und heterocyclischen Nitrilen gewählt ist;

(2) einen Abtrennschritt von Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt zur Destillation einer Flüssigkeit, in der Phthalonitril in dem Abfangschritt eingefangen würde, um dadurch Phthalonitril und das organische Lösungsmittel aus dem oberen Teil der Kolonne rückzugewinnen und am Boden der Kolonne Verunreinigungen mit höheren Siedepunkten als dem von Phthalonitril abzutrennen;

(3) einen Rektifikationsschritt zur Unterziehung von Phthalonitril und dem organischen Lösungsmittel, resultierend aus dem Abtrennschritt von Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt, einer Rektifikation, um dadurch das organische Lösungsmittel aus dem oberen Teil der Kolonne rückzugewinnen, und verflüssigtes Phthalonitril mit hoher Reinheit am Boden der Kolonne rückzugewinnen; und

(4) einen Hydrierungsschritt zum Mischen von Phthalonitril mit hoher Reinheit mit flüssigem Ammoniak und mindestens einem Lösungsmittel, gewählt aus aromatischem Kohlenwasserstoff und gesättigtem Kohlenwasserstoff, mit anschließender Hydrierung des Phthalonitrils.

2. Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin gemäß Anspruch 1, wobei das Phthalonitril und orga-

nische Lösungsmittel, resultierend aus dem Abtrennschritt von Verunreinigungen mit hohem Siedepunkt, einer Rektifikationskolonne, die im Rektifikationschritt angewendet wird, in Form von Dampf zugeführt werden.

3. Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin gemäß Anspruch 1, wobei ein Nickelkatalysator und/oder ein Kobaltkatalysator in dem Hydrierungsschritt zur Anwendung kommen.

4. Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin gemäß Anspruch 3, wobei das Nickel und/oder Kobalt auf mindestens einem Träger geträgert sind, gewählt aus Diatomeenerde, Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Silica-Aluminiumoxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid und Kohlenstoff.

5. Verfahren zur Herstellung von Xylylendiamin gemäß Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel für den Hydrierungsschritt mindestens eine Verbindung ist, die unter Benzol, Toluol, m-Xylol, p-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Hexan und Cyclohexan gewählt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen