



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0712621-2 A2**

(22) Data de Depósito: 15/06/2007
(43) Data da Publicação: 16/10/2012
(RPI 2180)



(51) *Int.Cl.:*
C07C 209/48
C07C 211/12

(54) **Título:** PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE DIAMINAS PRIMÁRIAS

(30) **Prioridade Unionista:** 20/06/2006 FR 06 05464

(73) **Titular(es):** RHODIA OPERATIONS

(72) **Inventor(es):** DANIEL AMOROS, DENIS RACHEZ

(74) **Procurador(es):** ANA PAULA SANTOS
CELIDONIO

(86) **Pedido Internacional:** PCT FR2007000998 de
15/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/147960 de
27/12/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE DIAMINAS PRIMÁRIAS. A presente invenção trata de um processo de fabricação de diamina primária por hidrogenação de um composto dinitrila em presença de um catalisador. Ela trata mais particularmente de um processo de fabricação da hexametileno diamina por hidrogenação de adiponitrila. O processo consiste em recuperar a diamina formada por destilação em várias colunas de destilação montadas em série e que compreendem uma separação das impurezas pesadas a partir da segunda destilação.

“PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE DIAMINAS PRIMÁRIAS”

A presente invenção trata de um processo de fabricação de diamina primária por hidrogenação de um composto dinitrila em presença de um catalisador.

5 Ela trata mais particularmente de um processo de fabricação de hexametileno diamina por hidrogenação de adiponitrila.

A hexametileno diamina é um intermediário químico de grande importância, utilizado em particular como monômero na fabricação de poliamidas. Assim, a hexametileno diamina é utilizada em associação com o
10 ácido adípico para formar um sal de amina, o adipato de hexametileno diamina, também chamado sal Nylon. Esse sal é utilizado para a fabricação de poliadipamida de hexametileno mais comumente conhecida como PA 6,6.

A hexametileno diamina é também um intermediário químico importante na fabricação dos compostos diisocianatos.

15 Os processos de fabricação de hexametileno diamina utilizados em escala industrial consistem em hidrogenar um composto dinitrila, ou seja, a adiponitrila, em presença de um catalisador.

Assim, vários processos de hidrogenação são conhecidos e explorados. Eles podem ser classificados em dois grandes grupos em função
20 do catalisador usado e das condições de temperatura e de pressão.

No primeiro grupo de processos, o catalisador é geralmente um óxido metálico tal como o óxido de ferro ou o óxido de cobalto.

A hidrogenação é realizada em pressões e temperaturas elevadas e muitas vezes em presença de amoníaco.

25 O segundo grupo compreende processos que utilizam catalisadores metálicos de tipo Raney tal como o níquel de Raney ou o cobalto de Raney. A hidrogenação pode ser realizada a uma pressão e temperatura pouco elevadas. O catalisador metálico de Raney é freqüentemente utilizado

em combinação com elementos metálicos ou óxidos metálicos dopantes. Para manter a atividade e a seletividade desse tipo de catalisador, é indispensável e obrigatório usar uma base forte.

5 Nesses dois grupos de processos, os produtos hidrogenados e e, em particular, a hexametileno diamina são recuperados em forma pura por um encadeamento de destilações destinado a retirar a água e as impurezas leves, de um lado, e as impurezas pesadas, de outro lado.

10 Por impurezas leves, entendem-se, no campo da destilação de compostos orgânicos, os compostos que apresentam um ponto de ebulição inferior àquele ou àqueles dos compostos hidrogenados que devem ser recuperados.

Da mesma forma, as impurezas denominadas “pesadas” são aquelas que apresentam um ponto de ebulição mais elevado que o dos compostos hidrogenados.

15 De acordo com as condições de realização do processo de hidrogenação, a formação de impurezas pesadas ou leves será mais ou menos favorecida ou limitada.

20 Todavia, impurezas se formam obrigatoriamente, pois elas são geradas pela decomposição de certos compostos ou por reação entre as moléculas presentes.

Entre essas impurezas, pode-se citar a hexametilenimina (HMI), o diamino-ciclo-hexano (DCH), a tetraidroazepina (THA), a aminometilciclopenteno amina (AMCPA).

25 A maior parte dessas impurezas são prejudiciais no uso da hexametileno diamina, em particular como monômero para a fabricação das poliamidas. De fato, elas podem gerar impurezas na poliamida obtida provocando nela uma coloração amarelada e inomogeneidades na matéria que causam defeitos e quebras, em particular durante a fabricação dos fios.

A presença dessas impurezas ou desses compostos é detectada em particular por análise polarográfica, expressa quantitativamente pelo Índice polarográfico (Ipol) ou mol de THA por milhão de mol de HMD, e por análise cromatográfica fase gás para a determinação das concentrações de HMI, DCH e AMCPA.

É, portanto, preciso realizar um processo de recuperação dos compostos hidrogenados tais como a hexametileno diamina contidos no meio reacional de hidrogenação que permitem obter esses compostos com um grau de pureza elevado.

Já foi proposto um processo de recuperação da hexametileno diamina que compreende uma primeira destilação do meio reacional de hidrogenação para eliminar a água. Nessa coluna de destilação, a impureza hexametileno imina (HMI) é também eliminada pois ela é levada pela água que destila.

A fração cauda recolhida nessa primeira destilação é submetida a uma segunda destilação na qual as impurezas leves são eliminadas.

O produto hidrogenado puro como a hexametileno diamina é obtido em uma terceira destilação da fração cauda recuperada na segunda destilação.

As impurezas pesadas são eliminadas na fração cauda dessa terceira etapa de destilação.

Esse encadeamento de destilação apresenta alguns inconvenientes. Em particular, pode ser difícil obter uma hexametileno diamina que apresente uma pureza elevada. Além disso, o consumo de energia é alto.

Uma das finalidades da presente invenção é propor um processo de fabricação de diaminas por hidrogenação de dinitrilas que compreende um processo de recuperação da diamina que permita obter de modo controlado uma diamina pura e com um consumo minimizado de energia.

Para esse fim, a presente invenção propõe um processo de fabricação de compostos diaminas primárias, mais particularmente de hexametileno diamina (HMD) por hidrogenação de um composto dinitrila, em presença de um catalisador de hidrogenação que consiste em,
5 sucessivamente:

➤ Hidrogenar o composto dinitrila por meio de hidrogênio ou de um gás que contém hidrogênio, e em recuperar ou transvazar dessa etapa um fluxo E_0 que contém os compostos hidrogenados,

➤ Submeter o fluxo E_0 a uma primeira destilação para
10 recuperar uma fração cabeça E_1 que contém água e as iminas presentes (HMI), e uma fração cauda Q_1 que contém os compostos hidrogenados.

➤ Submeter o fluxo cauda Q_1 a uma segunda destilação para recuperar na fração cauda Q_2 os compostos que formam impurezas de ponto de ebulição superior ao dos compostos hidrogenados denominados impurezas
15 "pesadas", e na fração cabeça E_2 uma fração que contém os compostos hidrogenados. Essas impurezas pesadas são geralmente chamadas "alcatrões" no campo da química orgânica.

➤ Submeter o fluxo cabeça E_2 a uma terceira destilação para recuperar uma fração cabeça E_3 que os compostos ou impurezas leves e uma
20 fração cauda Q_3 que contém os compostos hidrogenados e

➤ > Submeter o fluxo Q_3 a uma quarta destilação para recuperar uma fração cabeça E_4 constituída pelos compostos hidrogenados ou diaminas puros e uma fração cauda Q_4 que contém as impurezas pesadas.

Esse encadeamento de destilações sucessivas permite a partir da
25 segunda destilação eliminar a maior parte dos compostos ou impurezas de temperatura de ebulição elevada, ou impurezas pesadas.

Assim, a eliminação no início do processo dessas impurezas "pesadas" permite melhorar e facilitar o funcionamento das destilações

seguintes. A título de exemplo, o encardimento dos elementos de enchimento das colunas fica fortemente diminuído. Além disso, a energia necessária para purificar a diamina das destilações seguintes fica minimizada.

É também vantajoso para limitar as perdas de diaminas (hexametileno diamina) tratar as frações Q_2 e Q_4 que contêm as impurezas « pesadas ». Esse tratamento pode ser realizado em uma coluna de destilar clássica com destilação da diamina ou em colunas de tipo evaporação em camadas finas. A diamina recuperada pode ser vantajosamente reciclada em uma das colunas anteriores como a última coluna de destilação ou na coluna que permite separar as impurezas pesadas e recuperar a fração Q_2 .

Esse processo aplica-se em particular quando a etapa de hidrogenação é realizada em presença de um catalisador à base de um metal de Raney tal como um níquel de Raney ou Cobalto de Raney associado a uma base mineral forte tal como a soda ou a potassa.

De fato, a presença de uma base forte pode gerar a formação de produtos de peso molecular elevado, em particular quando o meio é aquecido a temperaturas relativamente elevadas tais como as atingidas nos ebulidores de colunas de destilar.

O processo da presente invenção aplica-se em particular à fabricação da hexametileno diamina (HMD) por hidrogenação da adiponitrila em presença de um catalisador à base de níquel de Raney.

A reação de hidrogenação é realizada em dispositivos clássicos para a realização dessa reação e em condições usuais de temperatura.

A título de ilustração de realização dessa reação de hidrogenação, pode-se citar as patentes: FR913997, FR1463409, BE700877, US3821305, US3056837, WO 00/37424 e WO 00/03972.

As diferentes etapas de destilação são realizadas em dispositivos de destilação clássicos e usuais tais como colunas de pratos perfurados,

colunas de pratos com válvula, colunas de enchimento, colunas de enchimento estruturado, coluna de pratos.

As condições de funcionamento dessas colunas serão indicadas na descrição detalhada de um modo de realização da presente invenção.

5 A presente invenção permite recuperar uma hexametileno diamina que apresenta uma pureza elevada que corresponde às especificações exigidas, em particular, para a fabricação de poliamida.

Mais vantagens e detalhes da presente invenção aparecerão com maior clareza com a descrição detalhada de um modo de realização do processo da presente invenção, em relação à figura 1 única anexa que representa um esquema sinótico desse modo de realização do processo da presente invenção.

Um meio reacional E_0 proveniente de uma etapa de hidrogenação de adiponitrila, não representada, em presença de um catalisador à base de níquel de Raney e de potassa é alimentado em uma coluna de destilar 1. Essa
15 coluna 1 funciona sob uma pressão de 50 a 220 mm Hg (6,6 kPa a 29,3kPa) com um número de pratos teóricos compreendido entre 5 e 20.

Essa coluna é uma coluna com enchimento estruturado.

Essa coluna 1 chamada coluna de desidratação permite recuperar
20 na cabeça E_1 a água contida no meio reacional bem como a hexametilenomina. A fração cauda Q_1 compreende menos de 50 ppm de água.

Essa fração Q_1 é alimentada em uma segunda coluna 2 de destilar que funciona sob uma pressão de 50 a 250 mm Hg (6,6 kPa a 33.3 kPa) com um número de pratos teóricos compreendido entre 1 e 5.

25 A fração cauda Q_2 , é constituída de compostos de ponto de ebulição mais elevado que o da hexametileno diamina. Ela representa de 1 a 10% em peso dos compostos pesados contidos no meio reacional E_0 .

A fração cabeça E_2 é alimentada em uma terceira coluna de

destilar 3 que funciona sob uma pressão de 10 a 80 mm de Hg (1,3 kPa a 10,6 kPa) com um número de pratos teóricos compreendido entre 30 e 80. Essa coluna 3 é vantajosamente uma coluna com enchimento

5 A fração cauda Q_3 recuperada apresenta uma concentração de diamino-ciclo-hexano (DCH) inferior a 10 ppm. A fração cabeça E_3 é constituída de compostos leves com ponto de ebulição inferior ao da hexametileno diamina.

10 A fração cauda Q_3 é alimentada em uma quarta e última coluna de destilar 4 que funciona sob uma pressão de 10 a 50 mm Hg (1,3 kPa a 6,6 kPa) e com um número de pratos teóricos compreendido entre 30 e 70. Essa coluna 4 é uma coluna de pratos.

A hexametileno diamina é recuperada na cabeça de coluna em forma de um fluxo E_4 que contém menos de 2 ppm de tetra-hidroazepina e um lpol inferior a 15.

15 A fração Q_4 cauda compreende compostos pesados.

Vantajosamente, as frações cauda Q_2 e Q_4 podem ser submetidas a um tratamento para extrair a hexametileno diamina contida, por exemplo, por uma destilação em uma coluna de destilar ou em uma coluna com evaporação em forma de camadas finas (não representada).

20 O processo da presente invenção ao eliminar uma parte dos compostos pesados antes da eliminação dos compostos leves e da destilação da hexametileno diamina permite realizar uma separação nas terceira e quarta colunas com um mínimo de energia e excelente rendimento.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE DIAMINAS PRIMÁRIAS, por hidrogenação de um composto dinitrila em presença de um catalisador de hidrogenação caracterizado pelo fato de consistir em:

5 ➤ Hidrogenar o composto dinitrila por meio de hidrogênio ou de um gás que contém hidrogênio.

 ➤ Submeter o fluxo E₀ proveniente do meio de hidrogenação a uma primeira destilação. para recuperar uma fração cabeça E₁ que contém água e as iminas presentes (HMI), e uma fração cauda Q₁ que contém os
10 compostos hidrogenados.

 ➤ Submeter o fluxo Q₁ a uma segunda destilação para recuperar uma fração cabeça E₂ que contém os compostos hidrogenados e uma fração cauda Q₂ que contém compostos de temperatura de ebulição mais elevada que a diamina primária,

15 ➤ Submeter a fração cabeça E₂ a uma terceira destilação para recuperar uma fração cauda Q₃ que contém os compostos hidrogenados e uma fração cabeça E₃ que compreende os compostos de ebulição inferior ao do composto diamina formado, e

 ➤ > Submeter a fração cauda Q₃ a uma quarta destilação para
20 recuperar uma fração cabeça E₄ que compreende a diamina pura.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do catalisador ser um metal de Raney escolhido no grupo que compreende o níquel de Raney, o cobalto de Raney.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2,
25 caracterizado pelo fato da hidrogenação ser realizada em presença de uma base mineral forte escolhida no grupo que compreende a soda, a potassa.

4. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato das etapas de destilação serem realizadas

em colunas de destilar escolhidas no grupo que compreende as colunas de pratos perfurados, as colunas de pratos, as colunas com enchimento, as colunas de pratos com válvula, as colunas com enchimento estruturado.

5 5. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato das frações que contêm impurezas pesadas, Q₂ e Q₄, serem tratadas em uma coluna de destilar para recuperar a diamina e reciclar essa diamina recuperada na segunda ou quarta destilação.

10 6. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato da diamina ser a hexametileno diamina, do composto dinitrila ser a adiponitrila.

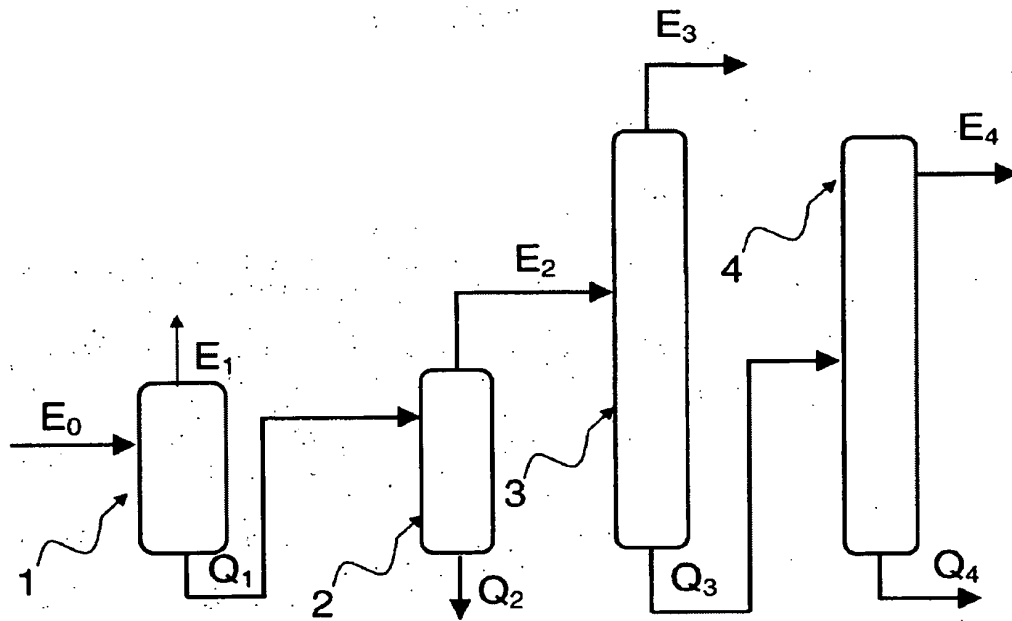


Fig. 1

RESUMO**“PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE DIAMINAS PRIMÁRIAS”**

A presente invenção trata de um processo de fabricação de diamina primária por hidrogenação de um composto dinitrila em presença de um catalisador. Ela trata mais particularmente de um processo de fabricação da hexametileno diamina por hidrogenação de adiponitrila. O processo consiste em recuperar a diamina formada por destilação em várias colunas de destilação montadas em série e que compreendem uma separação das impurezas pesadas a partir da segunda destilação.