



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009101506/04, 15.06.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.06.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
20.06.2006 FR 0605464

(43) Дата публикации заявки: 27.07.2010 Бюл. № 21

(45) Опубликовано: 10.10.2011 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 3017331 A, 16.01.1962. GB 731819 A,
15.06.1955. SU 316329 A1, 07.10.1971. WO
2004080932 A2, 23.09.2004.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 20.01.2009

(86) Заявка РСТ:
FR 2007/000998 (15.06.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/147960 (27.12.2007)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат. пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

**АМОРО Даниель (FR),
РАШЕ Дени (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

РОДИА ОПЕРАСЬОН (FR)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ ДИАМИНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к улучшенному способу производства первичных алифатических диаминов, таких как гексаметилендиамин, гидрированием динитрильного соединения, такого как адипонитрил, в присутствии катализатора гидрирования. Способ включает гидрирование динитрильного соединения с помощью водорода или газа, содержащего водород, в несколько стадий: проведение первой дистилляции потока E_0 , выходящего из среды гидрирования, для выделения головной

фракции E_1 , содержащей воду и присутствующие в среде имины, и хвостовой фракции Q_1 , содержащей гидрированные соединения; проведение второй дистилляции потока Q_1 для выделения головной фракции E_2 , содержащей гидрированные соединения, и хвостовой фракции Q_2 , содержащей соединения с более высокой температурой кипения, чем температура кипения первичного диамина; проведение третьей дистилляции головной фракции E_2 для выделения хвостовой фракции Q_3 , содержащей гидрированные соединения, и головной фракции E_3 , содержащей соединения

с температурой кипения ниже температуры кипения образовавшегося диамина; проведение четвертой дистилляции хвостовой фракции Q₃ для выделения головной фракции E₄, содержащей чистый диамин, и хвостовой

фракции Q₄, содержащей тяжелые примеси. Способ позволяет осуществить разделение в третьей и четвертой колоннах с минимальным потреблением энергии и высоким выходом, а также значительно снизить загрязнение элементов насадки колонны. 4 з.п. ф-лы, 1 ил.

RU 2 4 3 0 9 1 2 C 2

RU 2 4 3 0 9 1 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07C 209/48 (2006.01)*C07C 209/84* (2006.01)*C07C 211/12* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009101506/04, 15.06.2007**(24) Effective date for property rights:
15.06.2007

Priority:

(30) Priority:
20.06.2006 FR 0605464(43) Application published: **27.07.2010 Bull. 21**(45) Date of publication: **10.10.2011 Bull. 28**(85) Commencement of national phase: **20.01.2009**(86) PCT application:
FR 2007/000998 (15.06.2007)(87) PCT publication:
WO 2007/147960 (27.12.2007)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat. pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**AMORO Daniel' (FR),
RAShE Deni (FR)**

(73) Proprietor(s):

RODIA OPERAS'ON (FR)**(54) METHOD OF PRODUCING PRIMARY DIAMINES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves hydrogenation of a dinitrile with hydrogen or a hydrogen-containing gas in several steps: first distillation of a stream E_0 coming from the hydrogenation medium in order to extract a head fraction E_1 containing water and imines present in the medium, and a tail fraction Q_1 containing hydrogenated compounds; second distillation of stream Q_1 to extract a head fraction E_2 containing hydrogenated compounds and a tail fraction Q_2 containing compounds with a higher boiling point than that of the primary diamine; third

distillation of the head fraction E_2 to extract a tail fraction Q_3 containing hydrogenated compounds and a head fraction E_3 containing compounds with boiling point lower than that of the formed diamine; fourth distillation of the tail fraction Q_3 to extract a head fraction E_4 containing pure diamine, and a tail fraction Q_4 containing heavy impurities.

EFFECT: method enables to carry out separation in third and fourth columns with minimum power consumption and high output, and reduce contamination of elements of the column filling.

5 cl, 1 dwg

Настоящее изобретение относится к способу получения первичного диамина гидрированием динитрильного соединения в присутствии катализатора.

Более конкретно изобретение относится к способу получения гексаметилендиамина гидрированием адипонитрила.

5 Гексаметилендиамин является важнейшим химическим промежуточным соединением, применяемым, в частности, в качестве мономера в получении полиамидов. Так, гексаметилендиамин используют вместе с адипиновой кислотой для образования аминной соли, адипата гексаметилендиамина, именуемого также «нейлон». Упомянутую соль используют для получения гексаметиленполиадипаида, обычно именуемого РА 6.6.

Гексаметилендиамин также является важным химическим промежуточным соединением для получения диизоцианатов.

15 Способы получения гексаметилендиамина, используемые в промышленном масштабе, состоят в гидрировании динитрильного соединения, а именно адипонитрила, в присутствии катализатора.

Таким образом, известно и используется несколько способов гидрирования. Они могут быть разделены на две большие группы в зависимости от используемого катализатора и условий температуры и давления.

20 В первой группе способов катализатор представляет собой, как правило, оксид металла, такой как оксид железа или оксид кобальта.

Гидрирование осуществляют при высоких давлениях и температурах в присутствии аммиака.

25 Вторая группа включает способы, в которых используются металлические катализаторы типа Ренея, такие как никель Ренея или кобальт Ренея. Гидрирование можно проводить при небольших давлении и температуре. Металлический катализатор Ренея часто используется в сочетании с элементами металлов или оксидами металлов в качестве добавок. Для поддержания активности и селективности 30 такого типа катализатора необходимо и обязательно использовать сильное основание.

В этих двух группах способов гидрированные продукты, в частности гексаметилендиамин, выделяют в чистом виде путем последовательных дистилляций, предназначенных для удаления воды и легких примесей, с одной стороны, и тяжелых примесей, с другой.

35 В области применения дистилляции органических соединений под легкими примесями подразумевают соединения, имеющие температуру кипения меньше температуры (или температур) кипения гидрированных соединений перед их выделением.

40 Также «тяжелыми» называются примеси, у которых температура кипения более высокая, чем температура кипения гидрированных соединений.

В зависимости от условий реализации способа гидрирования образование тяжелых или легких примесей будет более или менее легким или ограниченным.

45 Однако примеси обязательно образуются, так как они появляются при разложении некоторых соединений или при реакции между присутствующими молекулами.

Среди данных примесей можно назвать гексаметиленимин (HMI), диаминоциклогексан (DCH), тетрагидроазепин (ТНА), аминометилциклопентенамин (АМСРА).

50 Большинство из этих примесей нежелательны при использовании гексаметилендиамина, в частности, в качестве мономера в производстве полиамидов. В самом деле, они могут образовывать примеси в полученном полиамиде,

вызывающие окрашивание полиамида в желтый цвет, и неоднородности в веществе, приводящие к дефектам и разрыву, в частности, при производстве волокон.

Наличие данных примесей или соединений обнаруживают и измеряют с помощью полярного графического анализа для количественного определения полярного графического коэффициента (Ipol), или моль ТНА на миллион моль НМД, и газовой хроматографии для определения концентраций НМІ, DCH и АМСРА.

Таким образом, необходимо использовать способ выделения гидрированных соединений, таких как гексаметилендиамин, содержащихся в реакционной среде гидрирования, позволяющий получить данные соединения с высокой степенью чистоты.

Ранее был уже предложен способ выделения гексаметилендиамина, включающий первую дистилляцию реакционной среды гидрирования для удаления воды. В дистилляционной колонне примесь гексаметиленмина (НМІ) также удаляется, так как она захватывается отгоняемой водой.

Хвостовая фракция, собранная после первой дистилляции, подвергается второй дистилляции, в результате которой удаляются легкие примеси.

Чистый гидрированный продукт, такой как гексаметилендиамин, получают после третьей дистилляции хвостовой фракции, выделенной после второй дистилляции.

Тяжелые примеси удаляются из хвостовой фракции на третьей стадии дистилляции.

Такая последовательность дистилляций имеет ряд недостатков. А именно она может затруднять получение гексаметилендиамина с высокой степенью чистоты. Кроме того, высоко потребление энергии.

Одной из целей настоящего изобретения является раскрытие способа производства диаминов гидрированием динитрилов, включающего способ выделения диамина, позволяющий контролируемым образом получать чистый диамин и с минимальным потреблением энергии.

С этой целью настоящее изобретение предлагает способ производства первичных диаминов, более конкретно гексаметилендиамина (НМД), гидрированием динитрильного соединения в присутствии катализатора гидрирования, способ, последовательно состоящий

в гидрировании динитрильного соединения с помощью водорода или газа, содержащего водород, и в выделении или отделении потока E_0 , содержащего гидрированные соединения,

в проведении первой дистилляции потока E_0 для выделения головной фракции E_1 , содержащей воду и имины (НМІ), и хвостовой фракции Q_1 , содержащей

гидрированные соединения,

в проведении второй дистилляции хвостовой фракции Q_1 для выделения из хвостовой фракции Q_2 соединений, образующих примеси с температурой кипения, более высокой, чем температура кипения гидрированных соединений, называемых «тяжелыми» примесями, и из головной фракции E_2 фракции, содержащей гидрированные соединения. В области органической химии данные тяжелые примеси называются обычно смолами,

в проведении третьей дистилляции головного потока E_2 для выделения головной фракции E_3 , содержащей соединения или легкие примеси, и хвостовой фракции Q_3 , содержащей гидрированные соединения, и

в проведении четвертой дистилляции потока Q_3 для выделения головной фракции E_4 , состоящей из чистых гидрированных соединений или диаминов, и хвостовой фракции Q_4 , содержащей тяжелые примеси.

Такая последовательность дистилляций позволяет, начиная со второй дистилляции, удалить наибольшую часть соединений или примесей с высокой температурой кипения, или тяжелых примесей.

Таким образом, удаление вначале способа упомянутых «тяжелых» примесей позволяет улучшить и облегчить проведение последующих дистилляций. К примеру, загрязнение элементов насадки колонны значительно снижается. Кроме того, потребление энергии, необходимой для очищения диамина на следующих дистилляциях, сводится к минимуму.

Также для уменьшения потерь диаминов (гексаметилендиамина) полезной является обработка фракций Q₂ и Q₄, содержащих «тяжелые» примеси. Такая обработка может быть осуществлена на классической дистилляционной колонне при дистилляции диамина или на колоннах для тонкослойного выпаривания. Выделенный диамин может быть предпочтительно возвращен на предыдущие колонны, либо на последнюю дистилляционную колонну, либо на колонну, позволяющую отделить тяжелые примеси и выделить фракцию Q₂.

Данный способ применим, в частности, когда стадию гидрирования проводят в присутствии катализатора на основе металла Ренея, такого как никель Ренея или кобальт Ренея, в сочетании с сильным минеральным основанием, таким как гидроксид натрия или калия.

В самом деле, присутствие сильного основания может привести к образованию продуктов с большим молекулярным весом, особенно когда реакционную среду нагревают до относительно высоких температур, таких, которые достигаются в испарителях дистилляционных колонн.

Способ по изобретению применяется, в частности, при производстве гексаметилендиамина (HMD) гидрированием адипонитрила в присутствии катализатора на основе никеля Ренея.

Гидрирование проводят в аппаратах, обычно используемых для проведения такой реакции, и в условиях обычных температур.

В качестве примера для иллюстрации проведения гидрирования можно привести патенты: FR 913997, FR 1463409, BE 700877, US 3821305, US 3056837, WO 00/37424 и WO 00/03972.

Различные стадии дистилляции проводят на классических и обычных дистилляционных установках, таких как колонны с ситчатыми тарелками, колонны с клапанными тарелками, насадочные колонны, колонны со структурированными насадками, тарельчатая колонна.

Условия работы таких колонн будут указаны в детальном описании варианта осуществления настоящего изобретения.

Настоящее изобретение позволяет выделить гексаметилендиамин высокой чистоты, отвечающий техническим условиям, требуемым, в частности, в производстве полиамида.

Другие преимущества и детали изобретения будут более ясно представлены в детальном описании варианта осуществления способа изобретения, со ссылкой на приложенный чертеж, на котором представлена блок-схема данного варианта осуществления способа изобретения.

Реакционная среда E₀, образовавшаяся на стадии гидрирования адипонитрила, не представленной на схеме, в присутствии катализатора на основе никеля Ренея и гидроксида калия, подается в дистилляционную колонну 1. Данная колонна 1 работает при давлении от 50 до 220 мм рт.ст. (6,6-29,3 кПа) с количеством

теоретических тарелок, равным от 5 до 20.

Упомянутая колонна представляет собой колонну со структурированной насадкой.

Упомянутая колонна 1 дегидратации позволяет выделить в головной фракции E_1 воду, содержащуюся в реакционной среде, а также гексаметиленмин. Хвостовая фракция Q_1 содержит менее 50 м.д. воды.

Упомянутая фракция Q_1 подается во вторую дистилляционную колонну 2, работающую при давлении от 50 до 250 мм рт.ст. (6,6-33,3 кПа) с числом теоретических тарелок, равным от 1 до 5.

Хвостовая фракция Q_2 состоит из соединений с температурой кипения более высокой, чем температура кипения гексаметилендиамина. Она представляет собой 1-10% масс. тяжелых соединений, содержащихся в реакционной среде E_0 .

Головная фракция E_2 подается в третью дистилляционную колонну 3, работающую при давлении от 10 до 80 мм рт.ст. (1,3-10,6 кПа) с числом теоретических тарелок, равным от 30 до 80. Данная колонна 3 представляет собой преимущественно насадочную колонну.

Концентрация диаминоциклогексана (DCH) в выделенной хвостовой фракции Q_3 меньше 10 м.д.

Головная фракция E_3 состоит из легких соединений с температурой кипения ниже температуры кипения гексаметилендиамина.

Хвостовая фракция Q_3 подается в четвертую и последнюю дистилляционную колонну 4, работающую при давлении от 10 до 50 мм рт.ст. (1,3-6,6 кПа) и с числом теоретических тарелок, равным от 30 до 70. Данная колонна 4 представляет собой тарельчатую колонну.

Гексаметилендиамин выделяется в головной части колонны в виде потока E_4 , содержащего менее 2 м.д. тетрагидроазепина и имеющего коэффициент I_{pol} меньше 15. Хвостовая фракция Q_4 содержит тяжелые соединения.

Предпочтительно хвостовые фракции Q_2 и Q_4 могут быть подвергнуты обработке для экстрагирования содержащегося гексаметилендиамина с помощью дистилляции на дистилляционной колонне или колонне для тонкослойного выпаривания (не представлена на схеме).

Способ изобретения, в котором перед удалением легких соединений и дистилляцией гексаметилендиамина удаляется часть тяжелых соединений, позволяет осуществить разделение в третьей и четвертой колоннах с минимальным потреблением энергии и высоким выходом.

Формула изобретения

1. Способ производства первичных алифатических диаминов, таких, как гексаметилендиамин, гидрированием динитрильного соединения, такого, как адипонитрил, в присутствии катализатора гидрирования, отличающийся тем, что он состоит

в гидрировании динитрильного соединения с помощью водорода или газа, содержащего водород,

в проведении первой дистилляции потока E_0 , выходящего из среды гидрирования, для выделения головной фракции E_1 , содержащей воду и присутствующие в среде имины, и хвостовой фракции Q_1 , содержащей гидрированные соединения,

в проведении второй дистилляции потока Q_1 для выделения головной фракции E_2 , содержащей гидрированные соединения, и хвостовой фракции Q_2 , содержащей соединения с более высокой температурой кипения, чем температура кипения

первичного диамина,

в проведении третьей дистилляции головной фракции E_2 для выделения хвостовой фракции Q_3 , содержащей гидрированные соединения, и головной фракции E_3 , содержащей соединения с температурой кипения ниже температуры кипения образовавшегося диамина, и

в проведении четвертой дистилляции хвостовой фракции Q_3 для выделения головной фракции E_4 , содержащей чистый диамин, и хвостовой фракции Q_4 , содержащей тяжелые примеси.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор представляет собой металл Реня, выбранный из группы, состоящей из никеля Реня, кобальта Реня.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что гидрирование проводят в присутствии сильного минерального основания, выбранного из группы, состоящей из гидроксида натрия, гидроксида калия.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что стадии дистилляции осуществляют в дистилляционных колоннах, выбранных из группы, состоящей из колонн с перфорированными тарелками, тарельчатых колонн, насадочных колонн, колонн с клапанными тарелками, колонн со структурированной насадкой.

5. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что фракции, содержащие тяжелые примеси, Q_2 и Q_4 обрабатывают в дистилляционной колонне для выделения диамина и возврата данного выделенного диамина на вторую или четвертую дистилляцию.

