

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.09.2004**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.09.2003**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2003/663479**
(33) Země priority: **US**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.09.2006**
(Věstník č. 9/2006)
(86) PCT číslo: **PCT/US2004/030257**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2005/028418**

(21) Číslo dokumentu:

2006-152

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:
C07C 209/48 (2006.01)
C07C 209/42 (2006.01)
C07C 209/82 (2006.01)
C07C 211/12 (2006.01)
C07C 255/03 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:
INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L., Zürich, CH

(72) Původce:
Allgeier Alan M., Oak Park, CA, US
Ostermaier John J., Orange, TX, US

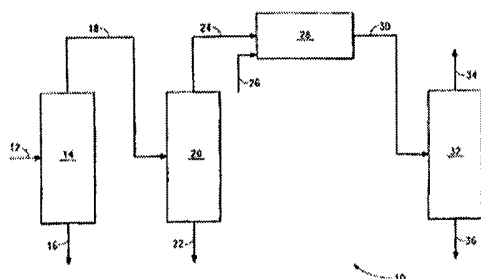
(74) Zástupce:
Čermák Hořejš Myslí a spol., JUDr. Karel Čermák,
advokát, Národní 32, Praha 1, 11000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy hexamethylendiaminu a
aminokapronitrilu z adiponitrilu, kdy
hexamethylendiamin obsahuje méně než 200
ppm tetrahydroazepinu**

(57) Anotace:

Způsob souběžné výroby aminokapronitrilu (ACN) a hexamethylendiaminu (HMD) z částečné hydrogenace adiponitrilu (ADN) za použití kombinace destilací vedoucí ke vzniku směsi HMD a tetrahydroazepinu (THA), kterou lze hydrogenovat za vzniku směsi HMD a hexamethyleniminu (HMI), jež lze snadno izolovat jednoduchou destilací.



Způsob přípravy hexamethylendiaminu a aminokapronitrilu z adiponitrilu, kdy hexamethylendiamin obsahuje méně než 200 ppm tetrahydroazepinu

Dosavadní stav techniky

Pokud se provádí hydrogenace adiponitrilu (ADN) s cílem vyrobit zcela hydrogenovaný produkt, hexamethylendiamin (HMD), nebo částečně hydrogenovaný produkt, epsilon-aminokapronitril (ACN), dochází nevyhnutelně ke vzniku určitých vedlejších produktů, včetně určitých iminů. Iminy představují problém pro další zpracování HMD a ACN na Nylon 6,6, resp. a Nylon 6, protože iminy udílejí nylonům nežádoucí zabarvení a mohou omezovat molekulovou hmotnost, kterou mohou nylonové polymery dosáhnout. (Zpravidla jsou pro nylon vysoké molekulové hmotnosti výhodné.) Nejběžnějším problémovým iminem při ADN hydrogenaci je tetrahydroazepin (THA). Lze použít buď plynový chromatograf pro měření THA, nebo polarograf pro měření všech takzvaných polarograficky redukovatelných příměsí (PRI) v měřeném vzorku, přičemž hlavní komponentou PRI je THA. Polarografické měření bude zpravidla o něco vyšší než chromatografické měření, protože polarograf měří polarograficky redukovatelné příměsi odlišné od THA.

Koncepčně, je možné předpokládat, že výroba HMD prováděná tak, že se molekuly ADN mohou pozvolna pohybovat skrze hydrogenační reaktor nízkou prostorovou rychlostí, poskytne vodíku dostatek času pro reakci s ADN, při které se obě nitrilové skupiny ADN převedou na aminové skupiny. Naopak, pokud se ADN nechá skrze hydrogenační reaktor procházet rychle, tj. při vyšší prostorové rychlosti, a

pokud se tedy zkrátí čas, po který může vodík reagovat s ADN, potom bude surový reakční produkt obsahovat zcela hydrogenovaný produkt, HMD, částečně hydrogenovaný produkt, ACN, rovněž nezreagovaný ADN. Reakce prováděna druhým popsáním způsobem se zpravidla označovaná jako „částečná hydrogenace,“ by umožnila použití hydrogenačního reaktoru pro přípravu meziproduktů pro dva typy nylonů: ACN for Nylon 6 a HMD for Nylon 6,6. Je známo, že pokud se provede částečná hydrogenace, potom bude hladina PRI (zejména THA) vyšší než, pokud se provede úplná hydrogenace. Při prodloužené reakční době, která je dána úplnou hydrogenací, může THA reagovat s vodíkem a převést dvojnou vazbu THA uhlík-dusík na jednoduchou vazbu uhlík-dusík, což vede ke vzniku produktu označovaného jako hexamethylenimin (HMI), pravděpodobně klamavě pojmenovaného, protože jeho molekulová struktura nesplňuje jednu z definic pro imin, konkrétně přítomnost dvojně vazby uhlík-dusík.

Nezbytnou součástí způsobu částečné hydrogenace je odstranění PRI (zejména THA) ze surového ADN hydrogenačního produktu před polymerací.

V dosavadním stavu techniky jsou popsány různé přístupy pro toto odstraňování, včetně různých destilací, které mohou samostatně izolovat nezreagované ADN, ACN a HMD.

Nicméně tyto destilace mají tendenci ponechávat PRI (zejména THA) v ACN frakci, která je výsledkem destilace. Někteří výzkumní pracovníci navrhli hydrogenaci PRI v ACN frakce (viz patent US 6 153 748), ale tento přístup vytváří možnost další hydrogenace ACN na HMD, čímž redukuje výtěžek požadovaného ACN a vytváří nutnost dalších destilací, které izolují ACN z HMD.

Další navrhuji separaci elektrochemickou redukcí.

Komerčně životaschopný způsob částečné hydrogenace musí být schopen produkovat HMD, který obsahuje nízké hladiny THA, zpravidla méně než 200 ppm, výhodně méně než 100 ppm.

Podstata vynálezu

Vynález lze tedy definovat jako způsob koprodukce HMD a ACN z ADN, přičemž HMD obsahuje méně než 200 ppm THA a uvedený způsob zahrnuje následující kroky:

(1) uvedení ADN a vodíku do kontaktu v přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru za vzniku reakčního produktu, který obsahuje HMD, ACN, THA a nezreagovaný ADN;

(2) destilování reakčního produktu za vzniku destilátu, který obsahuje HMD a THA;

(3) uvedení destilátu do kontaktu s vodíkem v přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru, čímž se poskytne hydrogenační produkt, který obsahuje HMD a HMI, přičemž uvedený hydrogenační produkt obsahuje méně než 200 ppm THA;
a

(4) destilování hydrogenačního produktu za vzniku finálního destilátu, který obsahuje HMI, a destilačních zbytků, které obsahují HMD, jenž obsahuje méně než 200 ppm THA a je v podstatě prostý HMI.

Popis obrázků na výkresech

Výkres sestává z jednoho obrázku ukazujícího blokový diagram ilustrující způsob podle vynálezu.

Podrobný popis vynálezu

Nyní, pokud jde o obrázek 1, tento schematicky znázorňuje zařízení 10 pro provádění jednoho provedení způsobu podle vynálezu. Proud 12 obsahující ADN, ACN, HMD, a THA, tj. produkt částečné hydrogenace ADN, se zavádí do destilační kolony 14 mající výtlačný tlak menší než přibližně 13,3 kPa. Kolona výhodně obsahuje strukturovanou náplň.

Částečnou hydrogenaci lze provádět v přítomnosti amoniakového rozpouštědla. Pokud se takové rozpouštědlo použije, potom by mělo být odstraněno z produktu částečné hydrogenace před zavedením tohoto produktu do destilační kolony 14. Odstranění amoniakového rozpouštědla lze provádět za použití stripovací kolony (není znázorněna), v případě amoniaku se rozpouštědlo bude odstraňovat jako hlavová frakce a destilační zbytky se budou zavádět do destilační kolony 14.

Destilační kolona 14 produkuje destilační zbytky 16, které obsahují ADN, a destilát, který obsahuje ACN, HMD a THA.

Destilát 18 se zavádí do druhé destilační kolony 20 mající výtlačná tlak menší než přibližně 53,2 kPa, výhodně menší než přibližně 39,9 kPa, nejvýhodněji menší než přibližně 26,6 kPa. Kolona výhodně obsahuje strukturovanou

náplň. Destilační kolona 20 produkuje destilační zbytky 22, které obsahují ACN, a destilát 24, který obsahuje THA a HMD.

Destilát 24 se zavádí, společně s vodíkem 26, do hydrogenačního reaktoru 28, ve kterém je přítomen hydrogenační katalyzátor (není znázorněn). THA a vodík budou reagovat v reaktoru 28, přičemž dojde k převedení THA na HMI.

Reakční produkt 30 reaktoru 28 se zavádí do třetí destilační kolony 32 při atmosférickém výtlačném tlaku za vzniku destilátu 34, který obsahuje HMI, a destilačních zbytků 36, které obsahují HMD.

Základem hydrogenačního katalyzátoru mohou být prvky skupin přechodných kovů periodické tabulky, jako například Ni, Co, Rh, Pd, a Pt. Stejně by měly pracovat i železné katalyzátory. Nicméně ruthenium nepracuje příliš dobře. Výhodnými katalyzátory jsou Raneyho nikl a Raneyho kobalt. Promoční prvky přidávané ke katalyzátoru mohou zvyšovat výkon. Příklady vhodných promotorů jsou lithium, sodík, draslík, hořčík, vápník, titan, molybden, chrom, železo, palladium, platina, měď, hliník a křemík. V dosavadním stavu techniky existuje celá řada známých způsobů pro přípravu katalyzátorů, a mnoho katalyzátorů je komerčně dostupných. Katalyzátory mohou být naneseny na nosném materiálu, jakým je například uhlík, oxid hlinitý nebo oxid křemičitý, nebo mohou být nabízeny bez nosného materiálu, například ve formě katalyzátorů tzv. Raneyho typu nebo redukováných kovových oxidů, jejichž obsah je tvořen pouze kovem.

Hydrogenační reakci lze provádět při různých teplotách od 50 °C do 180 °C. Volba teploty závidí na katalyzátoru. Velmi dobrých výsledků se dosahuje při 80 °C až 90 °C s katalyzátory na bázi Raneyho niklu.

Hydrogenační reakci lze provádět při různých tlacích od 1,825 MPa do 34,5 MPa, nicméně z ekonomického hlediska je příznivé použití nižších tlaků, například 2,86 MPa až 7,0 MPa. Reakci lze provádět bez rozpouštědel. Možné jsou různé konfigurace reaktoru, včetně vsázkového míchaného tankového reaktoru a reaktoru s vrstvou výplně.

Příklady provedení vynálezu

Následující příklad se odlišuje od provedení podle vynálezu znázorněného na výkresu, v tom, že se nepoužily dvě destilační kolony pro výrobu směsi HMD a THA, která se podrobila hydrogenaci za vzniku směsi HMD a HMI s nízkým obsahem THA. V tomto příkladu, který lze považovat za ilustraci alternativního provedení vynálezu, se použila jediná destilační kolona (za stripovací kolonou pro izolaci amoniaku) za vzniku destilátu, který obsahoval směs HMD a THA, a odváděl se boční proud, který obsahoval zejména na ACN bohatou směs ACN a HMD. ACN a HMD lze z této směsi separovat jednoduchou destilací, které izoluje v podstatě čistý ACN materiál.

ADN se částečně hydrogenoval v přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru za vzniku reakčního produktu obsahujícího 1000 ppm THA, 39,3 % HMD, 24,2 % ACN a 24,4 % nezreagovaného ADN. Reakční produkt se zavedl do stripovací kolony s cílem odstranit rozpuštěný amoniak. Stripovací kolona obsahovala 10 stop Koch/Glitch BX náplně přímo nad

vařákem a 25 pater Oldershaw nad BX náplní. Chladič se nachází v horní části kolony nad patry Oldershaw. Destilační zbytky ze stripovací kolony obsahovaly reakční produkt. Frakce odebíraná z hlavy stripovací kolony obsahovala amoniak.

Destilační zbytky ze stripovací kolony se zavedly do spodní části destilační kolony uspořádané analogicky jako stripovací kolona. Výtlačný tlak kolony se udržoval na tlaku 6,65 kPa a teplota destilačních zbytků byla 204 °C. Směs 84 % ACN a 15 % HMD se odváděla jako boční tok mezi BX náplní a Oldershaw sekcemi. Destilační zbytky byly tvořeny 93,5 % ADN s 4,5 % ACN a přibližně 0,65 % vysoko vroucích podílů. Destilát obsahoval 98 % HMD, 1150 ppm THA, 0,15 % ACN a 1,15 % HMI (analýza plošných procent plynového chromatogramu). Tento destilát se použil pro následné hydrogenační reakce.

Destilát se analyzoval plynovou chromatografií za použití kalibrované metody, a ukázalo se, že obsahuje 0,73 % HMI (odlišná analytická metoda, než jaká byla popsána výše) a 1300 ppm THA. Tento destilát (50g) se zavedl do 100cm³ tlakové nádoby se 2 g suspenze Raney Ni 2400 (W. R. Grace Co.). Reaktor se propláchl dusíkem, otestoval na protékání a potom plnil vodíkem do tlaku přibližně 621 kPa a ohřál na 90 °C, přičemž v tomto okamžiku se tlak zvýšil na 3447 kPa. Po 180 minutách se z reaktoru odebral vzorek a analyzoval plynovou chromatografií. Vzorek obsahoval 0,86 % HMI a 84 ppm THA.

Tento vzorek se následně zavedl do standardní destilační kolony pracující při atmosférickém tlaku, ze které se odebíral HMI jako destilát a HMD s nízkým obsahem THA jako destilační zbytky.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob koprodukce HMD a ACN z ADN, kde HMD obsahuje méně než 200 ppm THA, **vyznačující se tím**, že obsahuje následující kroky:

(1) uvedení ADN a vodíku do kontaktu v přítomnosti hydrogenační katalyzátor za vzniku reakčního produktu, který obsahuje HMD, ACN, THA a nezreagovaný ADN;

(2) destilování reakčního produktu za vzniku destilátu, který obsahuje HMD a THA;

(3) uvedení destilátu do kontaktu s vodíkem v přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru, čímž se poskytne hydrogenační produkt, který obsahuje HMD a HMI, přičemž uvedený hydrogenační produkt obsahuje méně než 200 ppm THA;
a

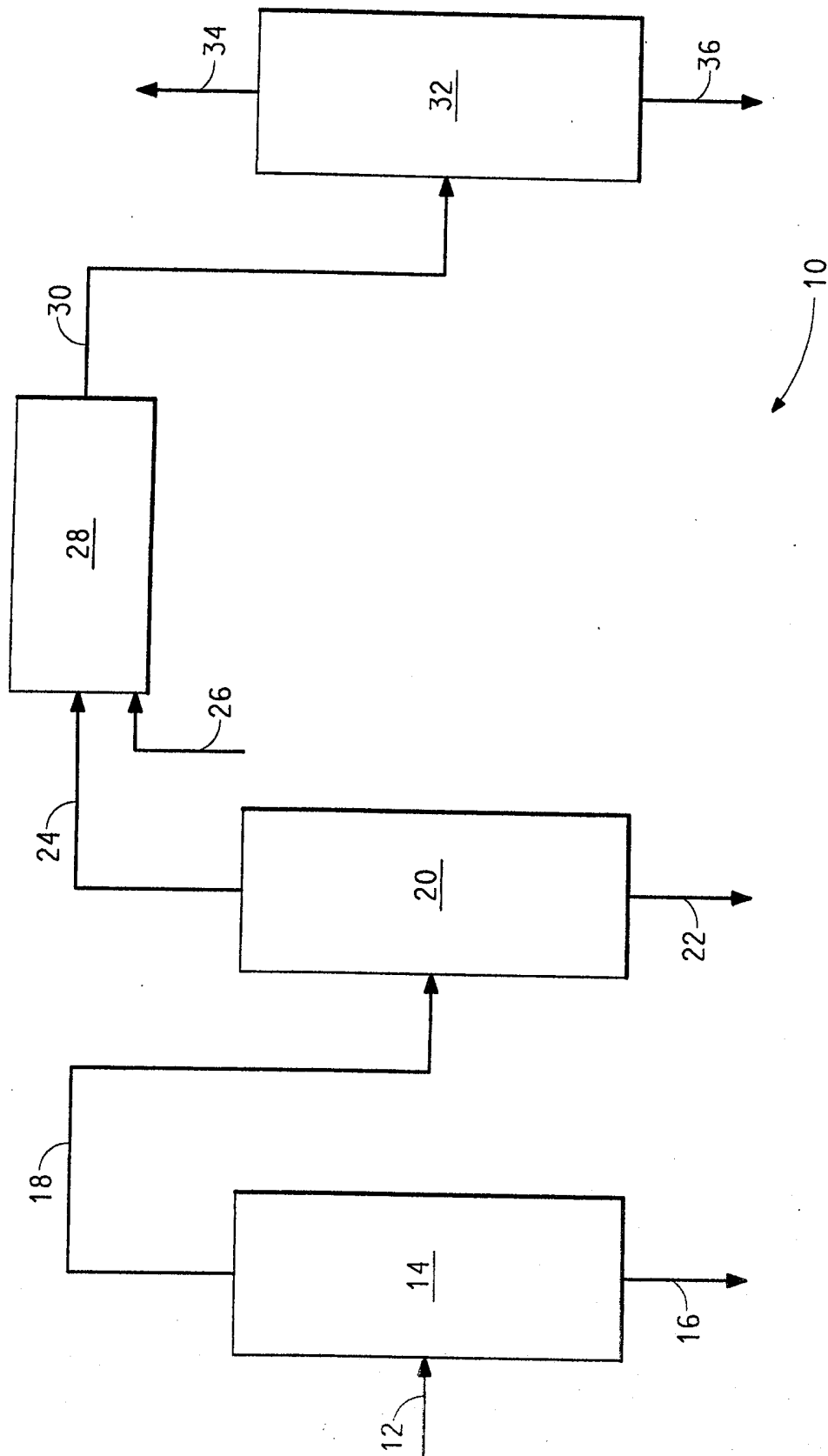
(4) destilování hydrogenačního produktu za vzniku finálního destilátu, který obsahuje HMI, a destilačních zbytků, které obsahují HMD, jenž obsahuje méně než 200 ppm THA a je v podstatě prostý HMI.

2. Způsob podle nároku 1 **vyznačující se tím**, že se jako hydrogenační katalyzátor v kroku (3) použije Raneyho nikl nebo Raneyho kobalt.

21.03.08

PV 2006-152

1/1



Obr. 1