

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

(19) BG

(11) 63431 B1

7(51) C 07 D 223/10

C 07 C 209/48

C 07 C 211/12

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

- (21) Регистров № 101661
(22) Заявено на 24.06.97
(24) Начало на действие
на патента от: 22.12.95

Приоритетни данни

(31) 19500222 (32) 05.01.95 (33) DE

- (41) Публикувана заявка в
бюлетин № 2 на 27.02.98
(45) Отпечатано на 31.01.2002
(46) Публикувано в бюлетин № 1
на 31.01.2002
(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприитежател(и):
BASF AKTIENGESSELLSCHAFT
LUDWIGSHAFEN (DE)

(72) Изобретател(и):
Guenther Achhammer, Mannheim
Peter Bassler, Viernheim
Rolf Fischer, Heidelberg
Eberhard Fuchs, Frankenthal
Hermann Luyken, Ludwigshafen
Werner Schnurr, Herxheim
Tom Witzel, Ludwigshafen (DE)

(74) Представител по индустриална
собственост:
Правда Георгиева Бойкова, 1000 Со-
фия, ул. "Хан Аспарух" 26

(86) № и дата на PCT заявка:
PCT/EP95/05115, 22.12.95

(87) № и дата на PCT публикация:
WO96/20931, 11.07.96

(54) МЕТОД ЗА ЕДНОВРЕМЕННО ПОЛУЧАВАНЕ НА КАПРОЛАКТАМ И ХЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИН

(57) Изобретението се отнася до едновременно получаване на капролактам и хексаметилендиамин от адипонитрил, при което а) адипонитрил се хидрогенира частично до получаване на смес, съдържаща по същество б-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, амоняк, адипонитрил и хексаметиленимин (равна на "сместа") и б) получената в етап а) смес се подлага на дестилация, при която се получават амоняк от горната част на колоната и дестилационен остатък I, в присъствие на съединение А, което е инертно при условията на дестилацията, и амонякът не се отделя напълно, с) остатъкът I, съдържащ "сместа", инертното съединение А и амоняк, при което съдържанието на амоняк е по-малко в сравнение с това на сместа, която се въвежда в етап в), се подлага на втора дестилация, при която се получава смес от инертното съединение А и амоняк от горната част на колоната и остатък II, d) остатъкът II, съдържащ "сместа" и инертното съединение А, се подлага на дестилация в трета колона, при която се отделят инертното съединение А от горната част на колоната и остатък III, е) остатъкът III, съдържащ "сместа" и при желание инертно съединение В, се подлага на дестилация в четвърта колона до получаване на дестилат, обозначен като KP1, съдържащ по същество хексаметиленимин и остатък IV, f) продуктът KP1 се въвежда в пета

BG 63431 B1

дестилационна колона до получаване на дестилат КР2, съдържащ по същество хексаметиленимин, в даден случай инертно съединение В, и остатък V, съдържащ хексаметилендиамин с чистота най-малко 95%. Продуктът от горната част на колоната КР2 се захранва в третата колона или само част от този дестилат се подава в третата колона, остатъкът се източва и g) остатъкът от колона IV, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил и адипонитрил, се подлага в шеста колона на дестилация, при което от горната част на колоната се получава 6-аминокапронитрил с чистота над 95%, а като остатък се получава адипонитрил. Полученият по този начин 6-аминокапронитрил се циклизира до получаване на капролактam.

7 претенции. 1 фигура



(54)МЕТОД ЗА ЕДНОВРЕМЕННО ПОЛУЧАВАНЕ НА КАПРОЛАКТАМ И ХЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИН

Област на техниката

Изобретението се отнася до метод за едновременно получаване на капролактам и хексаметилендиамин при използване на адипонитрил като изходен продукт.

Освен това изобретението се отнася до подобрен метод за едновременно отделяне на 6-аминокапронитрил и хексаметилендиамин от смес, съдържаща тези вещества.

Предшествуващо състояние на техниката

Известни са много методи за частично хидрогениране на адипонитрил до 6-аминокапронитрил, които се провеждат в присъствие на амоняк и на различни катализатори. Така в патент US 4 601 859 е описано използването на катализатори на базата на родий върху магнезиев оксид, в патент US 2 762 835 е описано използването на ренейникел, в патент US 2 208 598 е описано използването на никел върху алуминиев оксид. В патент DE-A 848 654 е описан метод, при който се използват катализатори в неподвижен слой на базата на мед/кобалт/цинк-шпинел и желязо/кобалт-шпинел, в DE-A 954 416 е описано използването на

кобалт върху силикагел, а в патент DE-A 4 235 466 е описано използването на железни катализатори с гъбеста структура.

Съгласно описания в патент WO 92/21650 метод се работи в присъствие на ренейникелов катализатор и се получава аминокaproнитрил с добив 60 % и степен на превръщане 70 %, както и 9 % хексаметилендиамин. При степен на превръщане 80 % добивът е 62 %.

Известно е също така, че 6-аминокапронитрил с вода в газова или течна фаза в присъствие на амоняк се превръща в капролактam, в присъствие или отсъствие на катализатор. Така, в патент US 2 301 964 е описан метод, при който 10 до 25 %-ен разтвор на 6-аминокапронитрил в течна фаза се превръща при 250 до 290°C в капролактam с добив до 76 %.

Освен това е известна циклизация на 25 до 35 %-ни разтвори на 6-аминокапронитрил при 220°C в течна фаза във вода, при добавяне на органичен разтворител и в присъствие на цинкови, медни, оловни или живачни съединения, както е описано в FR-A 2 029 540. При нея се получават добиви на капролактam до 83 %.

Циклизацията на 6-аминокапронитрил може да се проведе също в газова фаза (US 2 357 484), като се излиза от 80 %-ен воден разтвор при 305°C с алуминиев оксид като катализатор и се получават добиви на капролактam до 92 %.

В EP-A 150 295 е описано превръщане на 6-аминокапронитрил в газова фаза в присъствие на медно-ванадиеви катализатори, водород, вода и амоняк при 290°C с добив на капролактam 77 %.

Освен това в DE-A 43 19 134 е описано превръщане на нитрил на 6-аминокапроновата киселина във вода, в течна фаза без прибавяне на катализатор до получаване на капролактam.

Метод за получаване на капролактam, чрез излизане от адипонитрил като изходен продукт и преминаване през 6-

аминокапронитрил в един цялостен процес, комбиниращ двата етапа, не е очевиден от споменатите по-горе документи.

Задача на изобретението е да се създаде метод за едновременно получаване на капролактам и хексаметилендиамин при излизане от адипонитрил. Друга задача на изобретението е да се създаде метод, при който чрез частично хидрогениране на адипонитрил в непрекъснат процес се получава реакционна смес, съдържаща чист 6-аминокапронитрил и хексаметилендиамин, при което 6-аминокапронитрилът в един следващ етап се циклизира до капролактам. Освен това се предвижда получените при този метод странични продукти да се използват отново, възможно бързо, за предпочитане чрез рециклиране в един по-предишен етап на процеса.

Техническа същност на изобретението

Съгласно изобретението е създаден метод за едновременно получаване на капролактам и хексаметилендиамин при използване на адипонитрил като изходен продукт, който се състои в това, че:

а) адипонитрил се хидрогенира частично до получаване на смес, съдържаща по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, амоняк, адипонитрил и хексаметиленимин, и

б) получената в етап а) смес се подлага на дестилация, при която се получава амоняк от горната част на колоната и дестилационен остатък I, като дестилацията се провежда при температура на дъното на колоната в граници от 60 до 220°C и налягане 10 до 30 bar в присъствие на съединение А, което е инертно при условията на дестилацията и при налягане 18 bar кипи при температура от 60 до 220°C, като амонякът не се отделя напълно и

с) дестилационният остатък I, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, адипонитрил, хексаметиленимин, инертното съединение А също и амоняк, при което съдържанието на амоняк е по-малко в сравнение с това на сместа, която се въвежда в етап б), се подлага на втора дестилация, при която се получава смес от инертното съединение А и амоняк като продукт в горната част на колоната и дестилационен остатък II, при което дестилацията се провежда при температура на дъното на колоната в граници от 100 до 220°C и налягане 2 до 15 bar при условие, че наляганията в първата и втората колона са съгласувани така, че при максимална температура на дъното на всяка от колоните 220°C се получава температура в горната част на колоните, по-висока от 20°C, и

д) дестилационният остатък II, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, адипонитрил, хексаметиленимин и инертно съединение А, се подлага на дестилация в трета колона, при която се отделя като продукт от горната част на колоната инертно съединение А и остава дестилационен остатък III, като температурата на дъното на колоната е в граници от 100 до 220°C и налягането е в граници от 0.1 до 2 bar, при условие, че отделеният от горната част на колоната продукт, съдържащ инертното съединение А, се въвежда във втората колона и в даден случай дестилацията се провежда в присъствие на инертно при условията на дестилацията съединение В, което при налягане от 0.3 bar кипи при температура в граници от 50 до 220°C,

е) дестилационният остатък III, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, адипонитрил, хексаметиленимин и при желание инертно съединение В, се подлага на дестилация в четвърта колона, при която се отделя като продукт

от горната част на колоната дестилат, обозначен като КР1, съдържащ по същество хексаметиленимин, в даден случай инертно съединение В и хексаметилендиамин, който се получава при температура на дъното на колоната в граници от 100 до 220°C и налягане в граници от 10 до 500 mbar, и остава дестилационен остатък IV,

f) продуктът от горната част на колоната КР1 се въвежда в пета дестилационна колона, при което се получава дестилат КР2, съдържащ по същество хексаметиленимин и в даден случай инертно съединение В, който продукт се получава при температура на дъното на колоната в граници от 100 до 220°C и налягане в граници от 50 до 2000 mbar, и остава дестилационен остатък V, съдържащ по същество хексаметилендиамин с чистота най-малко 95 %, продуктът от горната част на колоната КР2 се захранва в третата колона или при желание само част от този дестилат се подава в третата колона и остатъкът се източва и

g) дестилационният остатък от колона IV, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил и адипонитрил, се подлага в шеста колона на дестилация, при която като продукт от горната част на колоната се получава 6-аминокапронитрил с чистота над 95 % и адипонитрил в дестилационния остатък, като температурата на дъното на колоната е в граници от 100 до 220°C и налягането е в граници от 1 до 500 mbar

и полученият по този начин 6-аминокапронитрил след това се циклизира до получаване на капролактам.

Освен това е създаден метод за едновременно разделяне на 6-аминокапронитрил и хексаметилендиамин от смес, съдържаща тези вещества.

Частично хидрогениране на адипонитрил може да се проведе по един от известните начини, например по един от посочените по-

горе методи, описани в патенти US 4 601 859, US 2 762 835, US 2 208 598, DE-A 848 654, DE-A 954 416, DE-A 4 235 466 или WO 92/21650, при които обикновено хидрогенирането се провежда в присъствие на катализатори, съдържащи никел, кобалт, желязо или родий. При това катализаторите могат да се използват върху носител или без носител. Като носители на катализатора могат да се използват например алуминиев оксид, силициев диоксид, титанов диоксид, магнезиев оксид, активен въглен и шпинели. Като катализатори без носител са подходящи например ренейникел и ренейкобалт.

Обикновено скоростта на натоварване на катализатора е в областта от 0.05 до 10, за предпочитане от 0.1 до 5 kg адипонитрил/1 катализатор*h.

Хидрогенирането се провежда по правило при температура в граници от 20 до 200°C, за предпочитане от 50 до 150°C и при парциално налягане от водород от 0.1 до 20, за предпочитане от 0.5 до 10 MPa.

За предпочитане хидрогенирането се провежда в присъствие на разтворител, по-специално амоняк. Количеството на амоняка е общо взето в граници от 0.1 до 10, за предпочитане от 0.5 до 3 kg амоняк на 1 kg адипонитрил.

Молното съотношение на 6-аминокапронитрила спрямо хексаметилендиамината и оттук молното съотношение на капролактама спрямо хексаметилендиамината може да се контролира съответно чрез избор на специфичната конверсия на адипонитрила. За получаване на висока 6-аминокапронитрилна селективност се използва за предпочитане конверсия на адипонитрил от 10 до 80 %, за предпочитане от 30 до 60 %.

Като правило, сумата на 6-аминокапронитрила и хексаметилендиамината е от 95 до 99 % в зависимост от катализатора и

реакционните условия, като най-важният страничен продукт от гледна точка на количеството е хексаметилениминът.

При едно предпочитано изпълнение реакцията се провежда в присъствие на амоняк и литиев хидроксид или на литиево съединение, което в условията на реакцията се превръща в литиев хидроксид, при температура в областта от 40 до 120°C, за предпочитане при 50 до 100°C и особено при 60 до 90°C. Подходящото налягане е обикновено от 2 до 12 МРа, за предпочитане 3 до 10 МРа и по-специално от 4 до 8 МРа. Времето на провеждане на взаимодействието по същество зависи от желания добив и селективност, както и от желаната степен на превръщане. Обичайно времето на взаимодействие е избрано така, че да се получи максимален добив и е напр. в граници от 50 до 275, за предпочитане от 70 до 200 минути.

За предпочитане температурата и налягането се подбират в такива граници, че реакцията да може да протече в течна фаза.

Амонякът се прибавя обикновено в такова количество, че тегловното съотношение на амоняка към динитрила да бъде в областта 9:1 до 0.1:1, за предпочитане 2,3:1 до 0.25:1, като особено предпочитано е съотношението 1.5:1 до 0.4:1.

Количеството на литиевия хидроксид се избира обикновено в граници от 0.1 до 20, за предпочитане от 1 до 10 тегл. % спрямо количеството на вложения катализатор.

Като литиеви съединения, които в условията на реакцията образуват литиев хидроксид, могат да се посочат метален литий, алкиллитиеви или ариллитиеви съединения, като n-бутиллитий и фениллитий. Количеството на тези съединения се подбира така, че да се получи по-горе посоченото количество от литиев хидроксид.

Като катализатори се използват за предпочитане никел, рутений, родий и кобалт-съдържащи съединения, за предпочитане такива от типа на ренейникел и ренейкобалт. Катализаторите могат да се използват върху носител, при което като носители могат да служат напр. алуминиев оксид, силициев диоксид, цинков оксид, активен въглен или титанов диоксид (виж Appl. Het. Cat., 1987, стр. 106-122; Catalysis, Том 4 (1981) стр. 1-30). Особено предпочитан катализатор е ренейникел (напр. от BASF AG, Degussa и Grace).

Никеловите, рутениевите, родиевите и кобалтовите катализатори могат да бъдат модифицирани с метали от VI В група (Cr, Mo, W) и от VIII група (Fe, Ru, Os, Co (само в случая с никел), Rh, Ir, Pd, Pt) на периодичната система. Съгласно наблюденията, направени досега, използването особено на модифицирани ренейникелови катализатори, които са модифицирани напр. с хром и/или желязо, води до по-висока аминотрилна селективност (получаването е описано в DE-A 2 260 978; Bull. Soc. Chem. 13 (1946), стр. 208).

Количеството на катализатора се подбира обичайно така, че количеството на кобалта, рутения, родия или никела да бъде от 1 до 50, за предпочитане от 5 до 20 тегл. % спрямо количеството на използвания динитрил.

Катализаторите могат да се използват в неподвижен слой при използване на течна фаза или чрез оросяване или за предпочитане като суспензионни катализатори.

При друго предпочитано изпълнение на изобретението адипонитрил се хидрогенира частично при повишена температура и повишено налягане в присъствие на разтворител и на катализатор, като се използва катализатор, съдържащ:

а) съединение на базата на метал, избран от никел, кобалт, желязо, рутений и родий, и

б) от 0.01 до 25, за предпочитане от 0.1 до 5 тегл. %, спрямо компонента а) от промотор на базата на метал, избран от паладий, платина, иридий, осмий, мед, сребро, злато, хром, молибден, волфрам, манган, рений, цинк, кадмий, олово, алуминий, калай, фосфор, арсен, антимон, бисмут и редкоземните елементи, също и

с) от 0 до 5, за предпочитане от 0.1 до 3 тегл. % спрямо компонента а) от съединение на базата на алкален или алкалоземен метал,

при условие, че ако компонентът а) е съединение на база на рутений или на родий поотделно, или на рутений и родий, или на никел и родий, то промоторът б) при желание може да отпадне.

Предпочитани катализатори са тези, в които компонентът а) съдържа най-малко едно съединение на базата на метал, избран от никел, кобалт или желязо в количество от 10 до 95 тегл. %, както и рутений и/или родий в количество от 0.1 до 5 тегл. %, отнесено спрямо сумата на компонентите от а) до с),

компонентът б) съдържа най-малко един промотор на базата на метал, избран от сребро, мед, манган, рений, олово и фосфор в количество от 0.1 до 5 тегл. % спрямо компонента а), и

компонентът с) съдържа най-малко едно съединение на базата на алкален или алкалоземен метал, избран от литий, натрий, калий, цезий, магнезий и калций, в количество от 0.1 до 5 тегл. % спрямо количеството на а).

Особено предпочитани катализатори са следните:

Катализатор А, съдържащ 90 тегл. % кобалтов оксид (CoO), 5 тегл. % манганов оксид (Mn_2O_3), 3 тегл. % фосфорен пентаоксид и 2 тегл. % натриев оксид (Na_2O),

катализатор В, съдържащ 20 тегл. % кобалтов оксид (CoO), 5 тегл. % манганов оксид (Mn_2O_3), 0.3 тегл. % сребърен оксид (Ag_2O), 70 тегл. % силициев диоксид (SiO_2), 3.5 тегл. % алуминиев оксид (Al_2O_3), 0.4 тегл. % железен оксид (Fe_2O_3), 0.4 тегл. % магнезиев оксид (MgO) също и 0.4 тегл. % калциев оксид (CaO), и

катализатор С, съдържащ 20 тегл. % никелов оксид (NiO), 67.42 тегл. % силициев диоксид (SiO_2), 3.7 тегл. % алуминиев оксид (Al_2O_3), 0.8 тегл. % железен оксид (Fe_2O_3), 0.76 тегл. % магнезиев оксид (MgO), 1.92 тегл. % калциев оксид (CaO), 3.4 тегл. % натриев оксид (Na_2O) и 2.0 тегл. % калиев оксид (K_2O).

Предпочитаните катализатори съгласно изобретението могат да бъдат без носител или върху носител. Като носители могат да се използват например порьозни оксиди, като алуминиев оксид, силициев диоксид, алумосиликати, лантанов оксид, титанов диоксид, циркониев диоксид, магнезиев оксид, цинков оксид или зеолити, също и активен въглен или техни смеси.

Получаването на катализатора се провежда обичайно при утаяване на изходните съединения (прекурсори) на компонент а), заедно с изходните съединения на промоторите (компонент б) и в даден случай на прекурсорите на микрокомпонентите (с) в присъствие или отсъствие на носители (в зависимост от това какъв вид катализатор е желан) и при желание така получената изходна смес се преработва до получаване на екструдат във вид на пръчки или таблетки, суши се и се калцинира. Катализаторите върху носител могат да се получат чрез импрегниране на носителя с разтвор на компонентите а), б) и в даден случай с), при което отделните компоненти могат да се нанесат едновременно или последователно или чрез напръскване върху носителя на компонентите а) и б) и в даден случай с) по познатите начини.

Като подходящи прекурсори на компонента а) се имат предвид по правило добре разтворими във вода соли на по-горе споменатите метали, като нитрати, хлориди, ацетати, формиати и сулфати, за предпочитане нитрати.

Като подходящи прекурсори на компонента б) се имат предвид по правило добре разтворими във вода соли или комплексни соли на по-горе споменатите метали, като нитрати, хлориди, ацетати, формиати или сулфати, също особено хексахлорплатинати, за предпочитане нитрат или хексахлорплатинат.

Като подходящи прекурсори на компонента с) се имат предвид по правило добре разтворими във вода соли на по-горе споменатите алкални или алкалоземни метали, като хидроксиди, карбонати, нитрати, хлориди, ацетати, формиати и сулфати, за предпочитане хидроксиди и карбонати.

Утаяването се извършва обичайно из водни разтвори, по избор чрез прибавяне на утаяващи средства, чрез промяна на рН-стойността или чрез промяна на температурата.

Обичайно така получената катализаторна маса се суши най-често при температура в областта от 80 до 150°C, за предпочитане от 80 до 120°C.

Калцинирането се провежда обичайно при температури в граници от 150 до 500°C, за предпочитане от 200 до 450°C в поток от въздух или азот.

След калциниране полученият материал на катализатора обичайно се подлага на редуцираща атмосфера (активиране), например на водородна атмосфера или на газова смес, съдържаща водород и инертен газ, като азот, в продължение на 2 до 24 часа при температура около 80 до 250°C, за предпочитане от 80 до 180°C, в случай, че компонент а) на катализатора е на базата на рутений или родий, или в граници 200 до 500°C, за предпочитане от

250 до 400°C, в случай, че компонент а) на катализатора е на базата на метал от групата никел, кобалт или желязо. Натоварването на катализатора при това е от 100 до 300, за предпочитане 200 l на 1 l от катализатора.

Активирането на катализатора се провежда за предпочитане директно в реактора за синтез, тъй като обичайно тук и без това се провежда необходимият междинен етап, а именно пасивиране на горната повърхност, обичайно при температури в граници от 20 до 80°C, за предпочитане от 25 до 35°C чрез смес от кислород и азот, като напр. въздух. Активирането на пасивираните катализатори се провежда за предпочитане в реактора за синтез при температура в областта от 180 до 500°C, за предпочитане от 200 до 350°C в атмосфера, съдържаща водород.

Катализаторите могат да се използват в неподвижен слой, при процедура в течна фаза или чрез оросяване, както и като суспензионни катализатори.

Когато реакцията се провежда в суспензия, тя протича при температура в областта от 40 до 150°C, за предпочитане при 50 до 100°C и особено при 60 до 90°C. Налягането се избира обикновено в граници от 2 до 20 МРа, за предпочитане 3 до 10 МРа и по-специално от 4 до 9 МРа. Времето на провеждане на взаимодействието по същество зависи от желания добив и селективност, както и от желаната степен на превръщане. Обичайно времето на взаимодействие е избрано така, че да се получи максимален добив и е напр. в граници от 50 до 275, за предпочитане от 70 до 200 минути.

При суспензионния метод се използва като разтворител за предпочитане амоняк, амин, диамин и триамин с 1 до 6 въглеродни атома, като триметиламин, триетиламин, трипропиламин и трибутиламин или алкохоли, особено метанол и етанол, като

специално предпочитаният разтворител е амоняк. Целесъобразно се избира концентрация на динитрила в граници от 10 до 90 тегл. %, за предпочитане от 30 до 80 тегл. % и особено предпочитана е концентрация от 40 до 70 тегл. %, спрямо сумата от динитрила и разтворителя.

Количеството на катализатора се избира обикновено така, че да бъде в областта от 1 до 50 тегл. %, за предпочитане от 5 до 20 тегл. % спрямо вложеното количество динитрил.

Суспензионното хидрогениране може да се проведе прекъснато или за предпочитане непрекъснато, обикновено в течна фаза.

Частичното хидрогениране може да се проведе също по прекъснат или непрекъснат начин в реактор с неподвижен слой на катализатора, чрез оросяване или в течна фаза, при което обичайно се работи при температура в граници от 20 до 150°C, за предпочитане от 30 до 90°C и под налягане обичайно в граници от 2 до 30, за предпочитане от 3 до 20 МПа. Частичното хидрогениране се провежда за предпочитане в присъствие на разтворител, за предпочитане амоняк, амин, диамин и триамин с 1 до 6 въглеродни атома, като триметиламин, триетиламин, трипропил-амин и трибутиламин, или алкохол, за предпочитане метанол и етанол, като специално предпочитаният разтворител е амоняк. При една предпочитана форма на изпълнение съдържанието на амоняка е в областта от 1 до 10, за предпочитане от 2 до 6 g амоняк на 1 g адипонитрил. При това за предпочитане се използва скорост на натоварване на катализатора в граници от 0.1 до 2.0, за предпочитане от 0.3 до 1.0 kg адипонитрил/1h. Тук също чрез промяна на времето на престой може да се изменя степента на превръщане и с това селективността на процеса.

Описание на приложените фигури

Частичното хидрогениране може да се проведе в обичаен реактор, подходящ за тези цели (R1 на чертежа).

Дестилацията в първата колона (етап б), K1 на чертежа) се провежда по метода съгласно изобретението така, че сместа от етап а), съдържаща по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, амоняк, адипонитрил и хексаметиленимин, за предпочитане смес, съдържаща по същество (при което стойността на числата се сумират до 100 тегл. %):

от 1 до 70, за предпочитане от 5 до 40 тегл. % 6-аминокапронитрил,

от 1 до 70, за предпочитане от 5 до 40 тегл. % адипонитрил,

от 0.1 до 30, за предпочитане от 0.5 до 20 тегл. % хексаметилендиамин,

от 0.01 до 10, за предпочитане от 0.05 до 5 тегл. % хексаметиленимин,

от 5 до 95, за предпочитане от 20 до 85 тегл. % амоняк,

се подлага на дестилация предимно в обичайна дестилационна колона, при температура на дъното на колоната в граници от 60 до 220, за предпочитане от 100 до 200°C и при налягане в граници от 10 до 30, за предпочитане от 12 до 25 bar в присъствие на инертно при реакционните условия съединение А, което кипи при налягане - 18 bar при температура в граници от 60 до 220°C, при което се получава амоняк като продукт от горната част на колоната и дестилационен остатък I, като амонякът не се отдестилира напълно.

Подходящо за използване по метода съгласно изобретението съединение А е съединение, което е инертно при условията на дестилация и кипи при налягане 18 bar и при температура в граници от 60 до 220°C, за предпочитане при 60 до 150°C. Като

примери за такова съединение могат да бъдат посочени алкани, циклоалкани, ароматни въглеводороди, нафталини, алкохоли, етер, нитрили и амини с посочените по-горе свойства, по-специално C_5 - C_8 -алкани и C_2 - C_4 -алканоли, от които особено предпочитани са *n*-пентан, циклохексан, триетиламин, етанол, ацетонитрил, *n*-хексан, ди-*n*-пропилетер, изопропанол, *n*-бутиламин, бензен и специално се предпочита използването на етанол.

Обикновено съединение А се прибавя в количество в граници от 0.1 до 50, за предпочитане от 1 до 10 тегл. % спрямо дестилационния остатък I.

В етап с) дестилационният остатък I, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, адипонитрил и хексаметиленимин, инертното съединение А, както и амоняк, при което количеството на амоняка е по-малко, в сравнение с това, което е налично в сместа, която се въвежда в етап б), идвайки от етап а) се подлага на втора дестилация, при която се получава продукт от горната част на колоната, представляващ смес от инертното съединение А и амоняк, и остава дестилационен остатък II, като дестилацията се провежда при температура на дъното на колоната в граници от 100 до 220, за предпочитане от 140 до 200°C и при налягане в граници от 2 до 15, за предпочитане от 4 до 12 bar, при условие, че наляганията в първата и втората колона (K2 на чертежа) се съгласуват така, че във всеки от случаите при максимална температура 220°C на долната част на колоната се получава температура на горната част на колоната над 20°C.

В етап d) дестилационният остатък II, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, адипонитрил, хексаметиленимин и инертно съединение А, се подлага на дестилация в трета колона (K3 на чертежа) при отделяне като продукт от горната част на колоната на инертно съединение А и на

дестилационен остатък III, като дестилацията се провежда при температура в долната част на колоната в граници от 100 до 220°C, за предпочитане 140 до 200°C и налягането е в граници от 0.1 до 2, за предпочитане от 0.2 до 1 bar, при условие, че отделеният от горната част на колоната продукт, съдържащ инертното съединение A, се въвежда във втората колона и в даден случай дестилацията се провежда в присъствие на инертно при условията на дестилацията съединение B, което кипи при налягане от 0.3 bar и температура в граници от 50 до 220°C, за предпочитане от 60 до 150°C.

Подходящи за използване като съединение B са например: алкани, циклоалкани, ароматни въглеводороди, нафталини, алкохоли, етер, нитрили и амини с посочените по-горе свойства, по-специално ди-п-бутилетер, валеронитрил, п-октан, циклооктан, п-хексиламин, хексамитиленимин, като особено предпочитан е хексаметилениминът.

В едно предпочитано изпълнение на изобретението съединението B е хексаметиленимин или особено се предпочита да не се добавя друго съединение B.

За предпочитане съединението B се добавя в количество от 0.1 до 50, за предпочитане от 0.5 до 10 тегл. % спрямо дестилационния остатък II.

В етап е) дестилационният остатък III, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, адипонитрил, хексаметиленимин и в даден случай инертно съединение B, се подлага на дестилация в четвърта колона (K4 на чертежа) при отделяне като продукт от горната част на колоната, обозначен като KP1, съдържащ по същество хексаметиленимин, в даден случай инертно съединение B и хексаметилендиамин, който се получава при температура в долната част на колоната в граници от

100 до 220°C, за предпочитане от 140 до 200°C и налягане в граници от 10 до 500, за предпочитане от 40 до 200 mbar и остава дестилационен остатък IV.

В етап f) продуктът от горната част на колоната KP1 се подлага на дестилация в пета дестилационна колона (K5 на чертежа), при което се получава продукт от горната част на колоната, обозначен като KP2, съдържащ по същество хексаметиленимин и в даден случай инертно съединение В, който продукт се получава при температура на дъното на колоната в граници от 100 до 220°C, за предпочитане от 140 до 200°C и налягане в граници от 50 до 2000, за предпочитане от 300 до 1000 mbar и остава дестилационен остатък V, съдържащ по същество хексаметилендиамин с чистота най-малко 95 %, за предпочитане от 99 до 99.9 %, като продуктът от горната част на колоната KP2 се захранва в третата колона или за предпочитане само част от този дестилат се подава в третата колона, а остатъкът се изтака.

Чрез изтакането на част от продукта от горната част на колоната KP2, който по същество се състои от хексаметиленимин и при желание от съединение В, за предпочитане само от хексаметиленимин, в случай когато не е прибавено съединение В или като съединение В е прибавен хексаметиленимин (виж етап d), се избягва обогатяване с хексаметиленимин и в даден случай със съединение В.

В етап g) дестилационният остатък от колона IV, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил и адипонитрил, се подлага на дестилация в шеста колона (K6 на чертежа) до получаване на 6-аминокапронитрил с чистота над 95 %, за предпочитане от 99 до 99.9 % като продукт от горната част на колоната и адипонитрил, като дестилационен остатък, като температурата на дъното на колоната е в граници от 100 до 220°C, за предпочитане от 140 до

200°C и налягането е в граници от 1 до 500, за предпочитане от 5 до 100 mbar.

По метода, съгласно изобретението, полученият 6-аминокапронитрил се превръща в капролактама. Тази циклизация може да се осъществи по познати методи в течна или газова фаза, например по методите, описани в US 2 301 964, US 2 357 484, EP-A 150 295 или DE-A 43 19 134, при което обичайно 6-аминокапронитрилът се превръща в капролактама с вода в течна фаза.

При провеждане на превръщането в отсъствие на катализатор се избира температура в граници от 200 до 375°C и време на провеждане на реакцията от 10 до 90, за предпочитане 10 до 30 минути. Като разтворител обичайно се използва вода, като количеството на 6-аминокапронитрила спрямо водата е обикновено в граници под 30, за предпочитане от 10 до 25 тегл. %.

При провеждане на превръщането в течна фаза и в присъствие на катализатор обикновено се работи при температура в граници от 50 до 330°C и количеството на водата е в граници от 1.3 до 50, за предпочитане от 1.3 до 30 Mol, на Mol от 6-аминокапронитрила при време за протичане на взаимодействието в граници от 10 минути до много часове. Когато се използва органичен разтворител, по-специално алкохол, обикновено се използва количество на водата в граници от 1.3 до 5 Mol на 1 Mol 6-аминокапронитрил.

Реакционната смес, получена при циклизацията, обичайно се разработва чрез дестилация, при която се отделят амоняк, вода и в даден случай органичен разтворител. Намиращият се в долната част на колоната катализатор, в случай че е използван такъв, обикновено се отдала от капролактама по обичайните методи и се въвежда обратно в реактора за циклизация (R2 на чертежа). Суровият капролактама обикновено се пречиства при използване познати операции на пречистване, като дестилация до чист лактама.

който след това е на разположение за полимеризация до поликапролактam.

При една предпочитана форма на изпълнение на изобретението 6-аминокапронитрил се подлага на превръщане с вода в течна фаза при използване на хетерогенен катализатор.

Превръщането се извършва в течна фаза при температура 140 до 320, за предпочитане от 160 до 280°C. Налягането е обичайно в граници от 1 до 250 bar, за предпочитане от 5 до 150 bar, при което трябва да се внимава условията на реакцията да бъдат такива, че реакционната смес в преобладаващата си част да бъде в течна фаза. Времето за протичане на реакцията е обичайно в граници от 1 до 120, за предпочитане от 1 до 90 минути и особено от 1 до 60 минути. В някои случаи се оказва, че време на взаимодействие от 1 до 10 минути е напълно достатъчно.

Обичайно на 1 mol 6-аминокапронитрил се прибавя най-малко 0.01 mol, за предпочитане 0.1 до 20 и особено от 1 до 5 mol вода.

Изгодно е 6-аминокапронитрильт да се използва под формата на 1 до 50 тегл. %-ен разтвор във вода, за предпочитане от 5 до 50 и особено като 5 до 30 тегл. %-ен разтвор във вода (при което разтворителят е едновременно и реагент в реакцията) или в смес от вода/разтворител. Като подходящи разтворители могат да се посочат напр. алканоли, като метанол, етанол, n-пропанол или изопропанол, n-бутанол, изобутанол или трет.бутанол или полиоли, като диетиленгликол и тетраетиленгликол, въглеродороди, като петролев етер, бензен, толуен, ксилен, лактами, като пиролидон или капролактam или алкилзаместени лактами, като N-метил-пиролидон, N-метилкапролактam или N-етилкапролактam, както и естери на карбоксилни киселини, за предпочитане на карбоксилни киселини с 1 до 8 въглеродни атома. При провеждане на взаимодействието може да присъства също и амоняк. Естествено могат да

намерят приложение също и смеси от органични разтворители. Като особено подходящи в някои случаи са се оказали смеси от вода и алканоли в съотношения вода:алканол 1-75/25-99, за предпочитане 1-50/50-99.

По принцип е възможно също така 6-аминокапронитрилът да се използва едновременно като реагент и като разтворител.

Като хетерогенни катализатори могат да се използват напр.: киселини, алкални или амфотерни оксиди на елементи от втора, трета и четвърта група на периодичната система, като калциев оксид, магнезиев оксид, борен оксид, алуминиев оксид, калаен оксид и силициев диоксид или пирогенно получен силициев диоксид от типа на силикагел, кизелгур, кварц или техни смеси, освен това оксиди на метали от втора до шеста странична група на периодичната система, като титанов оксид, аморфен, като анатас или рутил, циркониев оксид, цинков оксид, манганов оксид или техни смеси. Също така са приложими оксиди на лантаниди и актиниди, като цериев оксид, ториев оксид, празеодимов оксид, самариев оксид или смесени оксиди на редкоземни елементи, както и техни смеси с оксидите, споменати преди това. Други подходящи катализатори могат да бъдат също например:

ванадиев оксид, ниобиев оксид, железен оксид, хромен оксид, молибденов оксид, волфрамов оксид и техни смеси. Възможно е използването също на смеси от посочените оксиди помежду им. Могат да бъдат прибавени също и някои сулфиди, селениди и телуриди, като цинков телурид, калаен селенид, молибденов сулфид, волфрамов сулфид, сулфиди на никела, цинка и хрома.

Изброените по-горе съединения могат да бъдат легирани, съответно могат да съдържат също и съединения от 1 до 7 главна група на периодичната система.

Също така като подходящи катализатори могат да се посочат зеолити, фосфати и хетерополикиселини, както и кисели и алкални йонообменни смоли, като например Niphion®.

В даден случай тези катализатори могат да съдържат съответно до 50 тегл. % мед, калай, цинк, манган, желязо, кобалт, никел, рутений, паладий, платина, сребро или родий.

Според състава си катализаторите могат да се използват върху носител или без носител. Така например титановият диоксид може да се използва като титандиоксидни екструдати или като тънък слой от титанов диоксид, нанесен върху носител. За нанасяне на титанов диоксид върху носител, като силициев диоксид, алуминиев оксид или циркониев диоксид са приложими всички описани в литературата методи. Така един тънък слой от титанов диоксид може да се нанесе чрез хидролиза на титанови органични съединения, като титанов изопропилат или титанов бутилат, или чрез хидролиза на титанов тетрахлорид или на други титан-съдържащи неорганични съединения. Може да се използват също и золи, съдържащи титанов диоксид.

Други подходящи съединения са циркониев хлорид, алуминиев нитрат и цериев нитрат.

Подходящи носители са прахове, екструдирани пръчки или таблетки от посочените оксиди, сами за себе си или други стабилни оксиди, като силициев диоксид. Използваните носители могат за подобряване на преноса на веществата да бъдат макропорьозни.

При друго предпочитано изпълнение циклизацията на 6-аминокапронитрила се извършва в течна фаза с вода при повишена температура без катализатор, като водният разтвор на 6-аминокапронитрила се нагрива в реактор в течна фаза без прибавяне на катализатор, при което се получава реакционна смес I, състояща се по същество от вода, капролактам и една висококипяща

фракция. В тази предпочитана форма на изпълнение водата се прибавя за предпочитане в излишък, като особено се предпочита използването на всеки 1 mol 6-аминокапронитрил на 10 до 150, по-специално от 20 до 100 mol вода, при което се получава воден разтвор на 6-аминокапронитрил. При друга предпочитана форма на изпълнение се използва обикновено 5 до 25 mol вода на всеки mol 6-аминокапронитрил и разтворът може допълнително да се разрежи чрез добавяне на органичен разтворител до 5 до 25 тегл. % 6-аминокапронитрил.

Като подходящи разтворители могат да бъдат посочени например: C₁-C₄-алканоли, като метанол, етанол, n-пропанол, изопропанол, бутаноли, гликоли, като етиленгликол, диетиленгликол, триетиленгликол, тетраетиленгликол, етер, като метил-трет.бутилтер, диетиленгликолдиетилтер, C₆-C₁₀-алкани, като n-хексан, n-хептан, n-октан, n-нонан, n-декан, както и цикло-хексан, бензен, толуен, ксilen, лактами, като пиролидон, капролактam или N- C₁-C₄-алкиллактами, като N-метилпиролидон, N-метилкапролактam или N-етилкапролактam.

При друга форма на изпълнение към реакционната смес може да се прибави от 0 до 5, за предпочитане от 0.1 до 2 тегл. % амоняк, водород или азот.

За предпочитане реакцията се провежда при температура в граници от 200 до 370, за предпочитане от 220 до 350°C и особено от 240 до 320°C.

Обикновено реакцията се провежда под налягане, при което налягането е в граници от 0.1 до 50, за предпочитане от 5 до 25 MPa, като се подбира така, че реакционната смес да бъде за предпочитане в течна фаза.

Продължителността на реакцията по същество зависи от избраните параметри за провеждане на метода и е за предпочи-

тане при непрекъснато провеждане на метода в граници от 20 до 180, за предпочитане от 20 до 90 минути. При по-кратко време на взаимодействие по правило се понижава степента на превръщане, а при по-голяма продължителност на реакцията съгласно досегашните наблюдения се образуват вредни олигомери.

- Циклизацията се провежда за предпочитане непрекъснато, за предпочитане в тръбен реактор, в реакционен съд с бъркачка или в комбинации от тях.

Циклизацията може да се провежда също по прекъснат начин, при което продължителността на взаимодействието е в граници от 30 до 180 минути.

Извлекът по правило представлява смес, съдържаща по същество от 50 до 98, за предпочитане от 80 до 95 тегл. % вода и от 2 до 50, за предпочитане от 5 до 20 тегл. % смес, състояща се главно от 50 до 90, за предпочитане от 65 до 85 тегл. % капролактам и от 10 до 50, за предпочитане от 15 до 35 тегл. % по-високо кипяща фракция.

При едно предпочитано изпълнение всеки евентуално наличен отработил катализаторен материал и нелетливите висококипящи компоненти, налични след частичното хидриране и след отделяне на амоняка, и инертното съединение А (дестилационният остатък на колона 3) се отстраняват чрез етап на изпаряване, при което нежеланите вещества се получават като дестилационен остатък.

При друго предпочитано изпълнение от дестилационния остатък на колона 6, съдържащ адипонитрил и висококипящи съединения, адипонитрият се отделя чрез дестилация и се въвежда в етап а). Освен това е възможно от дестилационния остатък на колона 6 да се отдели частичен поток.

При друго предпочитано изпълнение остатъкът III може да се въведе в четвърта колона, при което дестилацията да се проведе

така, че като продукт от горната част на колоната да се получи хексаметиленимин и в даден случай съединение В, както и остатък IV'. Една част от продукта от горната част на колоната се въвежда обратно в колона III и остатъкът се отстранява, за да се избегне обогатяване.

Остатъкът IV' се въвежда в пета колона и се дестилира по такъв начин, че като продукт от горната част на колоната да се отдели хексаметилендиамин, при което се получава дестилационен остатък V'. Последният се въвежда в шеста колона, в която като продукт от горната част се получава 6-аминокапронитрил и като остатък се получава адипонитрил.

Дестилацията в четвъртата колона при последното от описаните по-горе предпочитани изпълнения се провежда за предпочитане при температура в дъното на колоната от 100 до 220° C, за предпочитане при 140 до 200°C и при налягане в граници от 50 до 2000, за предпочитане от 300 до 1000 mbar.

Дестилацията в петата колона при последното от описаните по-горе предпочитани изпълнения се провежда за предпочитане при температура в дъното на колоната от 100 до 220°C, за предпочитане при 140 до 200°C и при налягане в граници от 10 до 500, за предпочитане от 40 до 200 mbar.

Дестилацията в шестата колона при последното от описаните по-горе предпочитани изпълнения се провежда за предпочитане при температура в дъното на колоната от 100 до 220°C, за предпочитане при 140 до 200°C и при налягане в граници от 1 до 500, за предпочитане от 5 до 100 mbar.

Следващата обработка на получените по този предпочитан начин на изпълнение продукти хексаметилендиамин, 6-аминокапронитрил и адипонитрил се провежда за предпочитане аналогично на метода съгласно изобретението.

При едно друго предпочитано изпълнение на изобретението висококипящите продукти се отстраняват чрез дестилация от дестилационния остатък III, преди той да се въведе в четвъртата колона. По този начин може да отпадне в даден случай отделянето на висококипящите продукти от остатъка на колона 6, съдържащ адипонитрил.

Хексаметилендиаминът, получен по метода съгласно изобретението, може да се пречисти по-нататък по познатите методи и да се използва за получаване на поли- и съполимери, като напр. полиамид-66.

Съгласно изобретението може да се използва само част от метода за получаване на капролактам от адипонитрил и също на метода за едновременно разделяне на 6-аминокапронитрил и хексаметилендиамин чрез дестилация на една по същество съдържаща тези съединения смес, при което се работи по следния начин:

а) смес, съдържаща по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, амоняк, адипонитрил и хексаметиленимин, се подлага на дестилация, при което се получава амоняк от горната част на колоната и дестилационен остатък I, при което дестилацията се провежда при температура на дъното на колоната в граници от 60 до 220°C и налягане 10 до 30 bar в присъствие на съединение А, което е инертно при условията на дестилация и кипи при налягане 18 bar при температура в граници от 60 до 220°C, като амонякът не се отделя напълно и

б) дестилационният остатък I, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, адипонитрил, хексаметиленимин, инертното съединение А също и амоняк, при което съдържанието на амоняк е по-малко в сравнение с това, което се въвежда в етап б), се подлага на втора дестилация при

която се получава смес от инертното съединение А и амоняк като дестилационен продукт и дестилационен остатък II, при което дестилацията се провежда при температура на дъното на колоната от 100 до 220°C и налягане 2 до 15 bar при условие, че наляганията в първата и втората колона са съгласувани така, че при максимална температура на дъното на всяка от колоните 220°C се получава температура в горната част на всяка от колоните, по-висока от 20°C, и

с) дестилационният остатък II, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, адипонитрил, хексаметиленимин и инертно съединение А, се подлага на дестилация в трета колона при отделяне като продукт от горната част на колоната на инертно съединение А и на дестилационен остатък III, като температурата в дъното на колоната е в граници от 100 до 220 °C и налягането е в граници от 0.1 до 2 bar, при условие, че отделеният от горната част на колоната продукт, съдържащ инертно съединение А, се въвежда във втората колона и в даден случай дестилацията се провежда в присъствие на инертно при условията на дестилацията съединение В, което кипи при налягане от 0.3 bar и температура в граници от 50 до 220°C,

д) дестилационният остатък III, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, адипонитрил, хексаметиленимин и в даден случай инертното съединение В, се подлага на дестилация в четвърта колона при отделяне като продукт от горната част на колоната дестилат, обозначен като КР1, съдържащ по същество хексаметиленимин, в даден случай инертно съединение В и хексаметилендиамин, който се получава при температура на дъното на колоната в граници от 100 до 220°C и налягане в граници от 10 до 500 mbar, и дестилационен остатък IV,

е) продуктът от горната част на колоната КР1 се въвежда в пета дестилационна колона, при което се получава дестилат КР2, съдържащ по същество хексаметиленимин и в даден случай инертно съединение В, който продукт се получава при температура на дъното на колоната в граници от 100 до 220°C и налягане в граници от 50 до 2000 mbar, и дестилационен остатък V, съдържащ по същество хексаметилендиамин с чистота най-малко 95 %, като продуктът от горната част на колоната КР2 се захранва в третата колона или при желание само част от този дестилат се подава в третата колона и остатъкът се изтегля и

ф) дестилационният остатък от колона IV, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил и адипонитрил, се подлага в шеста колона на дестилация до получаване на 6-аминокапронитрил с чистота над 95 % като продукт от горната част на колоната и адипонитрил, като дестилационен остатък, като температурата на дъното на колоната е в граници от 100 до 220°C и налягането е в граници от 1 до 500 mbar.

Методът съгласно изобретението има предимството, че дава възможност при използване на адипонитрил като изходен продукт в един непрекъснат процес да се получи капролактам при едновременно получаване на хексаметилендиамин.

Примери за изпълнение на изобретението

Пример 1

а) Хидрогениране на адипонитрил до 6-аминокапронитрил

В автоклав с бъркалка се подлага на хидрогениране смес от 4.6 kg адипонитрил (ADN), 4.6 kg амоняк, 0.45 kg суспендиран ренейникел (Н 1-50; BASF) и 8 g литиев хидроксид при 80°C и общо налягане от 70 bar в продължение на 1 час (парциално налягане на водорода = 40 bar).

Хидрогенираната реакционна смес след отделяне на ренейникела има следния състав: 2.5 kg адипонитрил (ADN), 2 kg 6-амино-капронитрил (ACN), 0.2 kg хексаметилендиамин (HMD), 10 g хексаметиленимин (HMI) и 4.5 kg амоняк.

б) Дестилационна разработка на получения хидрогениран продукт

Полученият след отделяне на катализатора продукт от етап а) се подава в горната част на първата колона с две теоретични тарелки. От горната част се отделя при 47°C и налягане 19 bar 4.5 kg амоняк, съдържащ 200 ppm 6-аминокапронитрил, и се въвежда за хидрогениране в етап а).

Дестилационният остатък от първата колона, реакционна смес, съдържаща етанол и ограничено количество амоняк, се въвежда при температура в дъното на колоната 180°C във втора колона с 13 теоретични тарелки.

От тази колона през горната част се изтегля при 50°C и налягане 10 bar 0.4 kg смес, съдържаща 25 тегл. % амоняк и 75 тегл. % етанол, която се връща в първата колона.

Дестилационният остатък от втората колона, който съдържа 30 тегл. % етанол и 30 ppm амоняк и има температура 180°C, се въвежда в трета колона с 14 теоретични тарелки. От горната част на тази колона се изтегля при 50°C/300 mbar 2 kg етанол, който се връща във втората колона.

4.8 kg дестилационен остатък от третата колона, съдържащ 2 тегл. % хексаметиленимин, се изтегля от дъното на третата колона, която е с температура 180°C, и се зарежда в четвърта колона, имаща 20 теоретични тарелки. От горната част на тази колона при 90°C/85 mbar се изтегля 0.3 kg продукт, съдържащ 65 тегл. % хексаметилендиамин, 35 тегл. % хексаметиленимин и 1000 ppm 6-аминокапронитрил

Продуктът, изтеглен от горната част на четвъртата колона, се въвежда в пета колона, имаща 15 теоретични тарелки. От горната част на тази колона при 114°C/500 mbar се изтегля 90 g хексаметиленимин, съдържащ 1000 ppm хексаметилендиамин, който се рециклира в третата колона. От дъното на колоната с температура 177°C се изтегля 190 g хексаметилендиамин, съдържащ 100 ppm хексаметиленимин.

Дестилационният остатък от четвъртата колона се захранва в шеста колона с 15 теоретични тарелки. От горната част на тази колона при 111°C/15 mbar се изтегля 2 kg 6-аминокапронитрил, съдържащ 1000 ppm хексаметилендиамин и 100 ppm адипонитрил. От дъното на колоната се изпуска 2.5 kg адипонитрил, съдържащ 500 ppm 6-аминокапронитрил.

с) циклизация на 6-аминокапронитрил до капролактам

Разтвор на 2 kg 6-аминокапронитрил (от етап б), 0.64 kg вода и 17.4 kg етанол се пропускат при 230°C и налягане 80 bar при време на престой от 15 минути през нагриван с масло тръбен реактор (съотношение дължина/диаметър = 100), запълнен с екструдат, представляващ пръчици (4 mm) от титанов диоксид. Изходящата реакционна смес съдържа 1.8 kg капролактам, 0.05 kg етилестер на 6-аминокапроновата киселина, 0.04 kg 6-аминокапронитрил (определен чрез газова хроматография), както и 0.11 kg 6-аминокапронова киселина и олигомери, съответно полимери на капролактама (определени чрез високоефективна течна хроматография). След фракционна дестилация от тази смес се получава 1.7 kg капролактам.

Пример 2

а) Хидрогениране на адипонитрил до 6-аминокапронитрил

Тръбен реактор с дължина 2 m и 2.5 cm вътрешен диаметър се запълва с 750 ml (1534 g) катализатор, състоящ се от 90 тегл. %

CoO, 5 тегл. % Mn_2O_3 , 3 тегл. % P_2O_5 и 2 тегл. % Na_2O , и след това катализаторът се активира в продължение на 48 h в поток от водород (500 l/h) чрез повишаване на температурата от 30°C до 280°C при атмосферно налягане. Температурата след това се понижава до 42°C (на входа) и 80°C (на изхода) и в реактора се въвежда при налягане 200 bar (общо налягане) смес от 380 g/h адипонитрил, 380 g/h амоняк и 500 l/h водород. Допълнително четирикратно се подават в циркулация допълнителни количества (приблизително 3 kg/h) с цел да се понижи температурата. При тези условия адипонитрилът се превръща до 60 %. Реакционната смес се състои по същество от 50 тегл. % амоняк, 20 тегл. % адипонитрил, 18 тегл. % 6-аминокапронитрил (ACN) и 11.9 тегл. % хексаметилендиамин (HMD) (ACN-селективност: 60 %, ACN + HMD-селективност: >99 %).

б) Дестилационна разработка на получения хидрогениран продукт

10 kg от получения след хидрогенирането продукт от етап а) се подава в горната част на една първа колона с две теоретични тарелки. От горната част се отделя при 47°C и налягане 19 bar 5.0 kg амоняк, съдържащ 20 ppm 6-аминокапронитрил, и се въвежда за хидрогениране в етап а).

Дестилационният остатък от първата колона, реакционна смес, съдържаща етанол и ограничено количество амоняк, се въвежда при температура в дъното на колоната 180°C във втора колона с 10 теоретични тарелки.

От тази колона през горната част се изтегля при 50°C и налягане 10 bar 1.2 kg смес, съдържаща 30 тегл. % амоняк и 70 тегл. % етанол, която се връща в първата колона.

Дестилационният остатък от втората колона, който съдържа 40 тегл. % етанол и 90 ppm амоняк и има температура 177°C, се въвежда в трета колона с 10 теоретични тарелки. От горната част на тази колона се изтегля при 47°C/300 mbar 3.2 kg етанол, който се връща във втората колона.

5.0 kg дестилационен остатък от третата колона, съдържащ 0.55 тегл. % хексаметиленимин, се изтегля от дъното на третата колона, която е с температура 180°C, и се зарежда в четвърта колона, имаща 20 теоретични тарелки. От горната част на тази колона при 90°C/85 mbar се изтегля 1.22 kg продукт, съдържащ 97 тегл. % хексаметилендиамин, 2.2 тегл. % хексаметиленимин и 1000 ppm 6-аминокапронитрил

Продуктът, изтеглен от горната част на четвъртата колона, се въвежда в пета колона, имаща 15 теоретични тарелки. От горната част на тази колона при 114°C/500 mbar се изтегля 26 g хексаметиленимин, съдържащ 1000 ppm хексаметилендиамин, който се рециклира в третата колона. От дъното на колоната с температура 177°C се изтегля 1.19 kg хексаметилендиамин, съдържащ 100 ppm хексаметиленимин.

Дестилационният остатък от четвъртата колона се захранва в шеста колона с 15 теоретични тарелки. От горната част на тази колона при 111°C/15 mbar се изтегля 1.8 kg 6-аминокапронитрил, съдържащ 1000 ppm хексаметилендиамин и 100 ppm адипонитрил. От дъното на колоната се изпуска 2.0 kg адипонитрил, съдържащ 500 ppm 6-аминокапронитрил.

с) циклизация на 6-аминокапронитрил до капролактам

Разтвор на 2 kg 6-аминокапронитрил (от Пример 2, етап б), 0.64 kg вода и 17.4 kg етанол се пропускат при 230°C и налягане 80 bar при време на престой от 15 минути през нагриван с масло тръбен реактор (съотношение дължина/диаметър = 100), запълнен с

екструдат, представляващ пръчици (4 mm) от титанов диоксид. Изходящата реакционна смес съдържа 1.8 kg капролактама, 0.05 kg етилестер на 6-аминокапроновата киселина, 0.04 kg 6-аминокапронитрил (определен чрез газова хроматография), както и 0.11 kg 6-аминокапронова киселина и олигомери, съответно полимери на капролактама (определени чрез високоефективна течна хроматография). След фракционна дестилация от тази смес се получава 1.7 kg капролактама.

ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Метод за едновременно получаване на капролактам и хексаметилендиамин при използване на адипонитрил като изходен продукт, характеризиращ се с това, че:

а) адипонитрил се хидрогенира частично до получаване на смес, съдържаща по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, амоняк, адипонитрил и хексаметиленимин,

б) получената в етап а) смес се подлага на дестилация, при която се получава амоняк от горната част на колоната и дестилационен остатък I, като дестилацията се провежда при температура на дъното на колоната в граници от 60 до 220°C и налягане 10 до 30 bar в присъствие на съединение А, което е инертно при условията на дестилацията и при налягане 18 bar кипи при температура в граници от 60 до 220°C, и при която дестилация амонякът не се отделя напълно,

в) дестилационният остатък I, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, адипонитрил, хексаметиленимин, инертното съединение А и амоняк, при което съдържанието на амоняк е по-малко в сравнение с това на сместа, която се въвежда в етап б), се подлага на втора дестилация, при която се получава смес от инертното съединение А и амоняк като продукт в горната част на колоната и дестилационен остатък II, като дестилацията се провежда при температура на дъното на колоната в граници от 100 до 220°C и налягане 2 до 15 bar при условие, че наляганията в първата и втората колона са съгласувани така, че при максимална температура на дъното на всяка от колоните 220°C се получава температура в горната част на колоните, по-висока от 20°C,

d) дестилационният остатък II, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, адипонитрил, хексаметиленимин и инертно съединение A, се подлага на дестилация в трета колона, при която се отделя като продукт от горната част на колоната инертно съединение A и остава дестилационен остатък III, като дестилацията се провежда при температура на дъното на колоната в граници от 100 до 220°C и налягането е в граници от 0.1 до 2 bar, при условие, че отделеният от горната част на колоната продукт, съдържащ инертното съединение A, се въвежда във втората колона и в даден случай дестилацията се провежда в присъствие на инертно при условията на дестилацията съединение B, което при налягане от 0.3 bar кипи при температура в граници от 50 до 220°C,

e) дестилационният остатък III, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, адипонитрил, хексаметиленимин и при желание инертно съединение B, се подлага на дестилация в четвърта колона, при която се отделя като продукт от горната част на колоната дестилат обозначен като KP1, съдържащ по същество хексаметиленимин, в даден случай инертно съединение B и хексаметилендиамин, който продукт се получава при температура на дъното на колоната в граници от 100 до 220°C и налягане в граници от 10 до 500 mbar, и остава дестилационен остатък IV,

f) продуктът от горната част на колоната KP1 се въвежда в пета дестилационна колона, при което се получава дестилат KP2, съдържащ по същество хексаметиленимин и в даден случай инертно съединение B, който продукт се получава при температура на дъното на колоната в граници от 100 до 220°C и налягане в граници от 50 до 2000 mbar, и остава дестилационен остатък V, съдържащ по същество хексаметилендиамин с чистота най-малко

95 %, продуктът от горната част на колоната KP2 се захранва в третата колона или при желание само част от този дестилат се подава в третата колона и остатъкът се източва и

г) дестилационният остатък от колона IV, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил и адипонитрил, се подлага в шеста колона на дестилация, при която като продукт от горната част на колоната се получава 6-аминокапронитрил с чистота над 95 % и адипонитрил в дестилационния остатък, като дестилацията се провежда при температура на дъното на колоната в граници от 100 до 220°C и налягането е в граници от 1 до 500 mbar

и полученият по този начин 6-аминокапронитрил след това се циклизира до получаване на капролактам.

2. Метод, съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че от дестилационния остатък на колона 6, съдържащ адипонитрил и висококипящи съединения, адипонитрилът се отделя чрез дестилация и се въвежда в етап а).

3. Метод за едновременно разделяне на 6-аминокапронитрил и хексаметилендиамин чрез дестилация на смес, съдържаща по същество тези съединения, характеризиращ се с това, че

а) смес, съдържаща по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, амоняк, адипонитрил и хексаметиленимин, се подлага на дестилация, при която се получава амоняк от горната част на колоната и дестилационен остатък I, дестилацията се провежда при температура на дъното на колоната в граници от 60 до 220°C и налягане 10 до 30 bar в присъствие на съединение А, което е инертно при условията на дестилацията и кипи при налягане 18 bar и при температура в граници от 60 до 220°C, като при дестилацията амонякът не се отделя напълно,

б) дестилационният остатък I, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, адипонитрил, хекса-

метиленимин, инертното съединение А също и амоняк, при което съдържанието на амоняк е по-малко в сравнение с това на сместа, която се въвежда в етап б), се подлага на втора дестилация, при която се получава смес от инертното съединение А и амоняк като продукт в горната част на колоната и дестилационен остатък II, при което дестилацията се провежда при температура на дъното на колоната в граници от 100 до 220°C и налягане 2 до 15 bar при условие, че наляганията в първата и втората колона са съгласувани така, че при максимална температура на дъното на всяка от колоните 220°C се получава температура в горната част на колоните, по-висока от 20°C,

с) дестилационният остатък II, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, адипонитрил, хексаметиленимин и инертно съединение А, се подлага на дестилация в трета колона, при която се отделя като продукт от горната част на колоната инертно съединение А и остава дестилационен остатък III, като дестилацията се провежда при температура на дъното на колоната в граници от 100 до 220°C и налягането е в граници от 0.1 до 2 bar, при условие, че отделеният от горната част на колоната продукт, съдържащ инертното съединение А, се въвежда във втората колона и при желание дестилацията се провежда в присъствие на инертно при условията на дестилацията съединение В, което при налягане от 0.3 bar кипи при температура в граници от 50 до 220°C,

д) дестилационният остатък III, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил, хексаметилендиамин, адипонитрил, хексаметиленимин и при желание инертно съединение В, се подлага на дестилация в четвърта колона, при която се отделя като продукт от горната част на колоната дестилат, обозначен като КР1, съдържащ по същество хексаметиленимин, в даден случай инертно

съединение В и хексаметилендиамин, който се получава при температура на дъното на колоната в граници от 100 до 220°C и налягане в граници от 10 до 500 mbar и остава дестилационен остатък IV,

е) продуктът от горната част на колоната KP1 се въвежда в пета дестилационна колона, при което се получава дестилат KP2, съдържащ по същество хексаметиленимин и в даден случай инертно съединение В, който продукт се получава при температура на дъното на колоната в граници от 100 до 220°C и налягане в граници от 50 до 2000 mbar, и остава дестилационен остатък V, съдържащ по същество хексаметилендиамин с чистота най-малко 95 %, като продуктът от горната част на колоната KP2 се захранва в третата колона или при желание само част от този дестилат се подава в третата колона и остатъкът се източва и

ф) дестилационният остатък от колона IV, съдържащ по същество 6-аминокапронитрил и адипонитрил се подлага в шеста колона на дестилация, при която като продукт от горната част на колоната се получава 6-аминокапронитрил с чистота над 95 % и адипонитрил в дестилационния остатък, като дестилацията се провежда при температура на дъното на колоната в граници от 100 до 220°C и налягането е в граници от 1 до 500 mbar.

4. Метод, съгласно претенции 1 и 2, характеризиращ се с това, че в етап б) се въвежда смес, състояща се по същество от

1 до 70 тегл. % 6-аминокапронитрил,

1 до 70 тегл. % адипонитрил,

0.1 до 30 тегл. % хексаметилендиамин,

0.01 до 10 тегл. % хексаметиленимин и

5 до 95 тегл. % амоняк, така че сумата от числените стойности да бъде до 100 тегл. %.

5. Метод, съгласно претенция 3, характеризиращ се с това, че в етап а) се въвежда смес, състояща се по същество от

- 1 до 70 тегл. % 6-аминокапронитрил,
- 1 до 70 тегл. % адипонитрил,
- 0.1 до 30 тегл. % хексаметилендиамин,
- 0.01 до 10 тегл. % хексаметиленимин и
- 5 до 95 тегл. % амоняк, така че сумата от числените стойности да бъде до 100 тегл. %.

6. Метод, съгласно претенции 1 до 5, характеризиращ се с това, че като инертно съединение А се използва етанол.

7. Метод, съгласно претенции 1 до 6, характеризиращ се с това, че като инертно съединение В се използва хексаметиленимин.

Приложение: 1 фигура

Издание на Патентното ведомство на Република България
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: Р. Йовович

Редактор: А. Ерменкова

Пор. № 40983

Тираж: 40 MB

