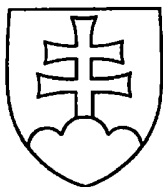


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA**

- (22) Dátum podania prihlášky: **11. 5. 1999**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **98/06426**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **15. 5. 1998**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **FR**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **5. 2. 2002**
Vestník ÚPV SR č : **2/2002**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/FR99/01127**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO99/59962**

(11), (21) Číslo dokumentu:

1704-2000

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

**C07C253/30,
C07C209/48**

(71) Prihlasovateľ: **RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES, Courbevoie Cedex, FR;**

(72) Pôvodca: **Leconte Philippe, Meyzieu, FR;**

(74) Zástupca: **Čechvalová Dagmar, Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob výroby aminonitrilu a diamínu**

(57) Anotácia:

Opisuje sa spôsob prípravy aminonitrilu a diamínu katalytickou hydrogenáciou dinitrilu. Podstatou tohto spôsobu je príprava aminonitrilu a diamínu katalytickou hydrogenáciou alifatického dinitrilu, ktorý má od 3 do 12 atómov uhlíka, pričom výsledná reakčná zmes, z ktorej sa katalyzátor vopred oddelil, sa okyslí prídavkom dostatočného množstva anorganickéj alebo organickej kyseliny, a to predtým, ako sa podrobí destilácii reakčných produktov a nezreagovaného dinitrilu.

SK 1704-2000 A3

Spôsob prípravy aminonitrilu a diamínu

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu prípravy aminonitrilu a diamínu katalytickou hydrogenáciou dinitrilu. Predovšetkým sa týka prípravy 6-aminokapronitrilu a hexametyléndiamínu katalytickou hydrogenáciou adiponitrilu.

Doterajší stav techniky

Katalytickú hydrogenáciu alifatického dinitrilu, predovšetkým adiponitrilu, na aminonitril a diamín, zvlášť 6-aminokapronitril a hexametyléndiamín, sa môže realizovať napríklad podľa opisu v patente WO-A-96/18603, v prítomnosti katalyzátora na báze Raneyho niklu alebo Raneyho kobaltu, ktorý prípadne obsahuje jeden alebo viac aktivátorov, a v prítomnosti silnej anorganickej kyseliny, pričom sa hydrogenácia uskutočňuje v prostredí, ktoré okrem dinitrilu obsahuje vodu, diamín a/alebo aminonitril.

Je možné tiež odkázať na patent EP-A-0 737 100, ktorý sa týka hydrogenácie alifatického dinitrilu, najmä adiponitrilu, v prítomnosti Raneyho niklu alebo Raneyho kobaltu, ktorý je chemicky dopovaný jedným alebo viacerými aktivátormi, a v prítomnosti silnej zásady, pričom sa hydrogenácia uskutočňuje v prostredí, ktoré obsahuje aspoň vodu, a ak je to vhodné, organické rozpúšťadlo, ako je alkohol alebo amid.

Patent WO-A-97/10052 opisuje hydrogenáciu nitrilov, najmä adiponitrilu, v prítomnosti katalyzátora na báze niklu alebo kobaltu aspoň čiastočne v redukovanom stave, ktorý je spojený s fázou obsahujúcou jeden alebo viac dopujúcich kovov vo forme oxidov, a v prítomnosti silnej zásady, pričom sa hydrogenácia uskutočňuje v prostredí, ktoré obsahuje aspoň vodu, a ak je to vhodné, organické rozpúšťadlo, ako je alkohol alebo amid.

Pri týchto už známych postupoch sa výsledná reakčná zmes kvantitatívne analyzuje a stanovuje sa obsah možných nečistôt. Obsah uvedených nečistôt je obvykle nízky, niekedy takmer nulový.

Je celkom jasné, že je potrebné oddeliť zložky z reakčnej zmesi, najmä vodu, prípadne rozpúšťadlo, ďalšie nízkovriace zlúčeniny, ak sú prítomné, vzniknutý diamín a aminonitril a nezrea-govaný dinitril.

Prihlasovatelia zistili, že v priebehu destilácie reakčnej zmesi po oddelení katalyzátora filtráciou, usadením, odstredením alebo inými prostriedkami, sa tvorí signifikantné nežiaduce množstvo vedľajších produktov, ktoré vznikajú predovšetkým pri rozklade dinitrilu, najmä adiponitrilu. Bez toho, aby to bolo nejako obmedzujúce, ak je použitým dinitrilom adiponitril, je hlavným z týchto vedľajších produktov iminokyanocyklopentán (ICCP), s ďalšími už skôr uvedenými vedľajšími produktmi.

Tvorba vedľajších produktov je príčinou mnohých nevýhod a je teda dôsledne potrebné tomu predchádzať, ako je to len možné. Predovšetkým vznikajú tieto vedľajšie produkty v podstate kon-verziou dinitrilu, najmä adiponitrilu, čo vedie k stratám, ktoré nie je možné pri priemyselných procesoch ignorovať. Navyiac sa tvorí sfarbenie a/alebo vzniká škodlivý vplyv na technické parametre, ktorým sa má vyhovieť, napríklad ako pri hexametyléndiamíne na prípravu polyamidov 6,6, tak aj pri 6-aminokapronitrile, ktorý prechádza na kaprolaktám, ktorý je východiskovým materiálom pre polyamid-6. Okrem toho sa tieto vedľajšie produkty ťažko odstraňujú, čo vyžaduje komplexné a nákladné čistiace postupy.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu je prekonať uvedené významné nevýhody, znížením tvorby uvedených vedľajších produktov v priebehu

destilácie zložiek reakčných zmesí, ktoré sa tvoria pri katalytickej hydrogenácii dinitrilov, predovšetkým alifatických dinitrilov, do takej miery ako je to len možné.

Jeho podstata spočíva v spôsobe prípravy aminonitrilu a diaminu katalytickou hydrogenáciou alifatického dinitrilu, ktorý má 3 až 12 atómov uhlíka, prípadne v prítomnosti rozpúšťadla. Tento spôsob sa vyznačuje tým, že výsledná reakčná zmes, z ktorej bol vopred oddelený katalyzátor, sa okyslí prídavkom dostatočného množstva anorganickej alebo organickej kyseliny, skôr ako sa podrobí destilácii reakčných produktov a nezreagovaného dinitrilu.

Najmä by sa malo v súvislosti s dinitrilmí zmieniť o adiponitrile, metylglutaronitrile, etylsukcinonitrile, dimetylsukcinonitrile, malononitrile, sukcinonitrile, glutaronitrile alebo dodekándinitrile. Môžu sa používať aj zmesi rôznych dinitrilov, predovšetkým zmesí obsahujúcich adiponitril, metylglutaronitril a etylsukcinonitril, čo sú produkty syntézy adiponitrilu z butadiénu.

Pre názornosť sa spôsob podľa vynálezu všeobecne v ďalšom vzťahuje na adiponitril a produkty jeho hydrogenácie, 6-amínokapronitril a hexametyléndiamín; ale môže sa aplikovať aj na iné dinitrily.

Spôsob podľa vynálezu sa zvlášť vzťahuje na zmesi produkované pri hydrogenácii dinitrilov, ktorá je katalyzovaná aspoň jedným kovom z VIII. skupiny Periodickej sústavy prvkov, publikovanej v "Handbook of Chemistry and Physics, 51. vydanie (1970-1971)" firmou The Chemical Rubber Company.

Predovšetkým sa hydrogenácia adiponitrilu realizuje známym spôsobom. Používaný katalyzátor obvykle obsahuje aspoň jeden kov, ktorý je vybraný zo skupiny nikel, kobalt, železo, ródium alebo ruténium. Tieto kovy sa môžu používať spolu s jedným alebo viacerými aktivátormi. Ako aktivátory sa môžu uviesť napríklad

molybdén, wolfrám, titán, chróm, železo, nikel, kobalt, meď, striebro, zlato, zinok, kadmium, olovo, cín, paládium, platina, osmium, rénium, irídium, antimón, bizmut alebo kovy vzácnych zemín.

Katalyzátor môže, ale nemusí byť uložený na nosiči. Ako nosiče môžu slúžiť oxid hlinitý, oxid kremičitý, oxid tita-
ničitý, oxid zirkoničitý, oxid horečnatý alebo aktívne uhlie.

Pri katalyzátoroch bez nosiča sa dáva prednosť Raneyho niklu a Raneyho kobaltu, prípadne s prísadou jedného alebo viacerých aktivátorov. Medzi aktivátory, ktoré sú vhodné pre Raneyho nikel a Raneyho kobalt, je potrebné uviesť predovšetkým titán, molybdén, wolfrám, chróm, železo, zinok, meď, striebro alebo zlato.

Taktiež sa môžu používať katalyzátory na báze niklu alebo kobaltu, aspoň čiastočne v redukovanom stave, a tieto kovy sú kombinované s fázou, ktorá obsahuje jeden alebo viac dopovacích kovov (promótorov) vo forme oxidov, ako je opísané v patente WO-A-97/10052.

Je tiež možné odkázať na opis hydrogenácie adiponitrilu v prítomnosti Raneyho niklu alebo Raneyho kobaltu, napríklad v patentových spisoch WO-A-96/18603, EP-A-0 737 100, EP-A-0 737 101 alebo EP-A-0 737 181.

Hydrogenácia adiponitrilu, najmä keď sa uskutočňuje v prítomnosti Raneyho niklu, Raneyho kobaltu, ródia alebo ruténia, sa výhodne realizuje v prítomnosti zásaditej zlúčeniny, ako je hydroxid alkalického kovu alebo kovu alkalických zemín.

Hydrogenačná reakcia sa obvykle uskutočňuje v prítomnosti rozpúšťadla, ako je voda. Navyše sa reakcia môže uskutočňovať v prítomnosti organického rozpúšťadla, ako je alkohol alebo amid, alebo ako je anorganické rozpúšťadlo, napríklad kvapalný amoniak. Reakčná zmes môže už od začiatku tiež obsahovať rôzne

množstvá produktov tejto reakcie, ktoré fungujú ako rozpúšťadlá.

Rozpúšťadlo sa odstraňuje z reakčnej zmesi, výhodne po neutralizácii zásady obsiahnutej v reakčnej zmesi, predovšetkým vtedy, keď zásada je anorganická zásada.

Kyselina, ktorá sa pridáva k reakčnej zmesi po oddelení katalyzátora, môže byť akákoľvek anorganická kyselina, ako je napríklad kyselina sírová, kyselina fosforečná, kyselina fosforitá, kyselina chlorovodíková alebo kyselina dusičná, prípadne akákoľvek organická kyselina, ako sú napríklad alifatické, cykloalifatické alebo aromatické karboxylové kyseliny, ktoré môžu byť mono- alebo polyfunkčné, alebo alifatické, cykloalifatické alebo aromatické sulfónové kyseliny. Môžu sa uviesť ako neobmedzujúci príklad organickej kyseliny, kyselina octová, kyselina propiónová, kyselina valérová, kyselina hexánová, kyselina adipová, kyselina tereftalová, kyselina glutárová, kyselina jantárová, kyselina metylglutárová, kyselina etyljantárová, kyselina p-toluénsulfónová, kyselina metánsulfónová alebo kyselina fluórmétánsulfónová. Môžu sa tiež používať kyslé živice, najmä také živice, ktoré obsahujú sulfoskupiny.

Množstvo použitej kyseliny by malo byť obvykle také, aby zodpovedalo prinajmenšom stechiometricky so zreteľom na základné anorganické zlúčeniny, ktoré sú obsiahnuté v reakčnej zmesi, vznikajúce po hydrogenácii dinitrilu, predovšetkým adiponitrilu. Prídavok má obvykle rozsah od 0,0005% hmotn. do 2% hmotn. kyseliny, vzťahnuté na hmotnosť reakčnej zmesi a výhodne od 0,001% hmotn. do 1% hmotn./hmotn..

Keď sa ako kyselina používa kyslá živica, je význam hmotnostného pomeru na uvaženie. Reakčná zmes, ktorá sa má spracovať, sa môže cez živicu prelievať, alebo, ak je to vhodné, môže sa živica pridať do reakčnej zmesi pred jej destiláciou.

Po pridaní kyseliny sa reakčná zmes destiluje, aby sa odstránilo rozpúšťadlo a ďalšie nižšieviacie zlúčeniny, ktoré

môže obsahovať, vzniknutý hexametyléndiamín a 6-aminokapronitril a nezreagovaný adiponitril, ktorý je prítomný a ktorý sa môže recyklovať pri ďalšej hydrogenácii. Hexametyléndiamín a 2-aminokapronitril sa môžu destilovať postupne v dvoch stupňoch, prípadne sa môžu v prvom stupni destilovať spolu tak, aby sa nezreagovaný adiponitril zohrieval kratší čas. Pri druhej alternatíve sa hexametyléndiamín a 6-aminokapronitril od seba postupne delia destiláciou. Adiponitril sa môže priamo recyklovať pri ďalšej hydrogenácii a/alebo sa môže destilovať ako prvý, aby sa oddelili vyššie vriace produkty, ktoré môže obsahovať, predovšetkým soli vytvorené pridanou kyselinou. 6-Aminokapronitril sa môže hydrolyzovať v kvapalnej fáze alebo v plynnej fáze, aby prešiel na kaprolaktám. Hydrolýza sa uskutočňuje bežnou technikou, v prítomnosti alebo neprítomnosti katalyzátora a prípadne po dodatočnom prečistení 6-aminokapronitrilu. Kaprolaktám prechádza polymeráciou na polyamid-6. Hexametyléndiamín sa môže úspešne použiť na prípravu polyamidu-6,6 reakciou s kyselinou adipovou.

Po odstránení nižšie vriacich zlúčenín sa destiluje obvykle za tlaku nižšieho ako je tlak atmosferický.

Množstvo vedľajších produktov, ktoré sa tvoria v priebehu destilácie, je značne menšie pri porovnaní s destiláciou, ktorá sa uskutočňuje bez predchádzajúceho prídavku kyseliny alebo s prídavkom kyseliny po oddelení 6-aminokapronitrilu a hexametyléntetraamínu.

Nasledujúce príklady uskutočnenia vynález ilustrujú.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Adiponitril sa kontinuálne hydrogenuje pri teplote 50°C a za tlaku vodíka 2 MPa, v prítomnosti 15% hmotn., vzťahnuté na reakčnú zmes, Raneyho niklu (obsahuje 1,8% hmotn. chrómu,

vztiahnuté na nikel) a hydroxidu draselného v množstve asi 0,42% hmotn. vztiahnuté na reakčnú zmes.

Reakčná zmes má nasledujúce hmotnostné zloženie: 27% hmotn. hexametyléndiamínu (HMD), 38% hmotn. 6-aminokapronitrilu (ACN), 25% hmotn. adiponitrilu (AdN) a 9% hmotn. vody a navyše obsahuje 0,0080% hmotn. hydroxidu draselného. Prítomnosť iminokyanocyklopentánu (ICCP) nie je možné kvantitatívnu analýzou plynovou chromatografiou stanoviť.

K 450 g uvedenej zmesi sa pridá 63 mg ortofosforečnej kyseliny (asi 1 mol kyseliny na 1 mol hydroxidu draselného). Voda sa potom oddestiluje za atmosferického tlaku v priebehu 1 hodiny. Zmes HMD/ACN sa následne destiluje za zníženého tlaku počas 2 hodín, až sa vo varnej nádobe dosiahne teplota 185°C.

ICCP sa potom kvantitatívne analyzuje vo vzorke destilačného zvyšku (AdN): nájdené množstvo ICCP je 0,003% hmotn..

Aby sa simulovala kontinuálna operácia, v priebehu ktorej má destilačný zvyšok dlhší čas zotrvania, udržiava sa tento zvyšok ďalšie 2 hodiny pri teplote 185°C.

S takto upraveným destilačným zvyškom sa uskutoční kvantitatívna analýza: nájdené množstvo ICCP je 0,010% hmotn..

Porovnávací test 1

Tento porovnávací test sa uskutočňuje so 450 g zmesi pripravenej hydrogenáciou AdN v prvej časti príkladu 1. Voda sa potom oddestiluje pri atmosférickom tlaku počas 1 hodiny.

Potom sa oddestiluje zmes HMD/ACN za zníženého tlaku počas 2 hodín, pokiaľ sa vo varnej nádobe nedosiahne teplota 185°C.

ICCP sa potom kvantitatívne analyzuje vo vzorke destilačného zvyšku (AdN): zistené množstvo ICCP je 12% hmotn. a ďalej sa zistilo, že 23% hmotn. AdN, prítomného vo východiskovej zmesi, sa stratilo: konverzia jednak na ICCP a jednak na vyššie vriace

produkty (teplota varu vyššia ako teplota varu AdN).

Ak sa pred destiláciou zložiek zmesi nepridáva kyselina, je možné pozorovať vznik oveľa väčšieho množstva ICCP ako v súvislosti s vynálezom, naviac sa vyskytujú značné množstvá vyššie vriacich produktov, ktoré nemajú ekonomický význam, na úkor AdN, prítomného vo východiskovej zmesi.

K predchádzajúcemu destilačnému zvyšku sa pridá 63 mg ortofosforečnej kyseliny (rovnaké množstvo ako v príklade 1). AdN sa potom oddestilováva pri zníženom tlaku počas 1 hodiny.

Množstvo ICCP a vyššie vriacich zlúčenín, ktoré zostáva vo varnej nádobe, je v podstate rovnaké, ako množstvo kvantitatívne analyzované pred prídavkom fosforečnej kyseliny.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob prípravy aminonitrilu a diamínu katalytickou hydrogenáciou alifatického dinitrilu, ktorý má od 3 do 12 atómov uhlíka, prípadne v prítomnosti rozpúšťadla, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že výsledná reakčná zmes, z ktorej sa katalyzátor odstránil, sa okyslí prídavkom dostatočného množstva anorganickej alebo organickej kyseliny, pred izoláciou reakčných produktov a nepremeneného dinitrilu pomocou destilácie.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa aplikuje na zmesi vznikajúce pri hydrogenácii dinitrilov, ktorá je katalyzovaná aspoň jedným kovom z VIII. skupiny Periodickej sústavy prvkov.

3. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa aplikuje na reakčné zmesi pochádzajúce z prípravy 6-aminokapronitrilu a hexametyléndiamínu katalytickou hydrogenáciou adiponitrilu.

4. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa hydrogenácia uskutočňuje v prítomnosti katalyzátorov obsahujúcich aspoň jeden kov, vybraný zo skupiny, ktorá zahŕňa nikel, kobalt, železo, ródium alebo ruténium, prípadne v kombinácii s jedným alebo viacerými aktivátormi.

5. Spôsob podľa nároku 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že aktivátory sú vybrané zo skupiny, ktorá zahŕňa molybdén, wolfrám, titán, chróm, železo, nikel, kobalt, meď, striebro, zlato, zinok, kadmium, olovo, cín, paládium, platínu, osmium, rénius, irídium, antimón, bizmut alebo kovy vzácnych zemín.

6. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 5, v y z n a č u j ú - c i s a t ý m, že katalyzátor je uložený na nosiči vybranom zo skupiny, ktorá zahŕňa oxid hlinitý, oxid kremičitý, oxid titaničitý, oxid zirkoničitý, oxid horečnatý alebo aktívne uhlie.

7. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 5, v y z n a č u j ú - c i s a t ý m, že katalyzátorom je buď Raneyho nikel alebo Raneyho kobalt, ktorý prípadne obsahuje jeden alebo viac aktivátorov, ako je titán, molybdén, chróm, železo, wolfrám, zinok, meď, striebro alebo zlato.

8. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 5, v y z n a č u j ú - c i s a t ý m, že katalyzátor je vybraný zo skupiny katalyzátorov na báze niklu alebo kobaltu, aspoň čiastočne v redukovanom stave, pričom kov je viazaný fázou obsahujúcou jeden alebo viac aktivátorov vo forme oxidov kovov.

9. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 8, v y z n a č u j ú - c i s a t ý m, že kyselina pridávaná k reakčnej zmesi po oddelení katalyzátora, je anorganická kyselina, ako je kyselina sírová, kyselina fosforečná, kyselina fosforitá, kyselina chlórovodíková alebo kyselina dusičná, alebo organická kyselina, ako alifatické, cykloalifatické alebo aromatické karboxylové kyseliny, ktoré môžu byť mono- alebo polyfunkčné, alebo alifatické, cykloalifatické alebo aromatické sulfónové kyseliny, prípadne kyslá živica, ktorá výhodne obsahuje sulfoskupiny.

10. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 9, v y z n a č u - j ú c i s a t ý m, že množstvo kyseliny je také, ktoré približne zodpovedá stechiometrickému pomeru vzhľadom na zásadité anorganické zlúčeniny prítomné v reakčnej zmesi, vznikajúce z hydrogenácie dinitrilu.

11. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 10, v y z n a č u - j ú c i s a t ý m, že množstvo použitej kyseliny predstavuje od 0,0005% hmotn. do 2% hmotn. kyseliny, vzťahnuté na hmotnosť reakčnej zmesi, a výhodne od 0,001% hmotn. do 1% hmotn../hmotn..

12. Spôsob podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov, v y - z n a č u j ú c i s a t ý m, že rozpúšťadlo sa môže odstrániť z reakčnej zmesi pred pridaním kyseliny alebo až po ňom.