

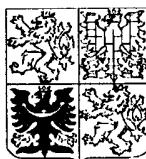
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

797-99

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

- (22) Přihlášeno: **21. 08. 97**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **10.09.96**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/19636766**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 06. 99**
(Věstník č. 6/99)
(86) PCT číslo: **PCT/EP97/04544**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/11060**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C	255/03
C 07 C	253/30
C 07 C	211/12
C 07 C	209/48

- (71) Přihlášovatel:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
Ludwigshafen, DE;
(72) Původce:
Luyken Hermann, Ludwigshafen, DE;
Voit Guido, Schriesheim, DE;
Bassler Peter, Viernheim, DE;
Rehfinger Alwin, Mutterstadt, DE;
Fischer Rolf, Heidelberg, DE;
(74) Zástupce:
Kalenšký Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

- (54) Název přihlášky vynálezu:
**Způsob současné výroby nitrilu kyseliny
6-aminokapronové a hexamethylendiaminu**

- (57) Anotace:
Způsob současné výroby nitrilu kyseliny 6-aminokapronové a hexamethylendiaminu, vyčázející z adipodinitrilu, spočívá v tom, že adipodinitril se za přítomnosti katalyzátoru při obdržení směsi obsahující nitril kyseliny 6-aminokapronové, hexamethylendiamin a adipodinitril parciálně hydrogenuje, ze směsi se oddělí nitril kyseliny 6-aminokapronové a hexamethylendiamin, k části obsahující adipodinitril se přidá 0,01 až 10 % hmotn. kyseliny, vztaženo na adipodinitril nebo kyselý iontoměň a od směsi se oddělí adipodinitril a adipodinitril se vede zpět do dílčího kroku /1/.

7V 787-89
08.03.99

Způsob současné výroby nitrilu kyseliny 6-aminokpronové a hexamethylendiaminu

Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu současné výroby nitrilu kyseliny 6-aminokpronové a hexamethylendiaminu, vycházejícího z adipodinitrilu při dílčím obratu a zpětném získávání nezreagovaného adipodinitrilu.

Dosavadní stav techniky

Z DE-A 19 500 222 a německé přihlášky vynálezu 19 548 289.1 je známý způsob současné výroby nitrilu kyseliny 6-aminokpronové a hexamethylendiaminu hydrogenací adipodinitrilu za přítomnosti katalyzátoru při dílčím obratu, oddělení hexamethylendiaminu a nitrilu kyseliny 6-aminokpronové ze směsi a reakce nitrilu kyseliny 6-aminokpronové na kaprolaktam a rovněž zpětného vedení části sestávající v podstatě z adipodinitrilu do způsobu. Při tomto způsobu je nevýhodné, že proud sestávající v podstatě z adipodinitrilu, vedený zpět do způsobu obsahuje vedlejší produkty hydrogenace adipodinitrilu, zejména aminy jako 1-amino-2-kyanocyklopenten (ACCPE), 2-(5-kyanopentylamino)-tetrahydroazepin (CPATHA) a bishexamethylentriamin (BHMTA).

Vedlejší produkty nelze podle popsaných způsobů oddělit od adipodinitrilu destilačně z důvodu tvorby azeotropů nebo quasi-azeotropů. ACCPE vede zpětným vedením do hydrogenace k tvorbě následného produktu 2-aminomethylendiaminu, který požadovaný produkt hexamethylendiamin znečišťuje. Z US-A 3,696,153 je známo, že AMCPA lze oddělit od hexamethylendiaminu jen velmi těžko.

Podstata vynálezu

08.03.99

- 2 -

Úkolem předloženého vynálezu proto je vytvořit způsob k současné výrobě nitrilu kyseliny 6-aminokapronové a hexamethylendiaminu, vycházející z adipodinitrilu při dílčím obratu a ze zpětného získání nezreagovaného adipodinitrilu, který nemá uvedené nevýhody a umožňuje oddělování a čištění nezreagovaného adipodinitrilu technicky jednoduchou a hospodárnou cestou.

Vzhledem k tomu je navržen způsob k současné výrobě nitrilu kyseliny 6-aminokapronové a hexamethylendiaminu vycházející z adipodinitrilu, charakterizovaný tím, že

- (1) adipodinitril se za přítomnosti katalyzátoru při obdržení směsi obsahující nitril kyseliny 6-aminokapronové, hexamethylendiamin a adipodinitryl parciálně hydrogenuje,
- (2) ze směsi se oddělí nitril kyseliny 6-aminokapronové a hexamethylendiamin,
- (3) k části obsahující v podstatě adipodinitril se přidá 0,01 až 10 % hmotn. kyseliny, vztaženo na adipodinitril nebo kyselý iontoměnič a od směsi se oddělí adipodinitril a
- (4) adipodinitril se vede zpět do dílčího kroku (1).

Parciální hydrogenace adipodinitrilu se může provádět podle jednoho ze známých způsobů, například podle jednoho z dříve uvedených způsobů popsaných v US 4 601 8591, US 2 762 835, US 2 208 598, DE-A 848 654, DE-A 954 4261, DE-A 4 235 466 nebo WO 92/21650, přičemž se hydrogenace zpravidla provádí za přítomnosti katalyzátorů obsahujících nikl, kobalt, železo nebo rhodium. Přitom se mohou použít nesené katalyzátory nebo plné katalyzátory. Jako nosiče katalyzátoru přichází do úvahy například oxid hlinitý, oxid křemičitý, oxid titaničitý, oxid hořečnatý a aktivní uhlí. Jako plné katalyzátory přichází

08.03.99

- 3 -

například do úvahy Raneyové niklové a kobaltové katalyzátory.

Obvykle se volí zatížení katalyzátorů v rozsahu 0,05 až 10, přednostně 0,1 až 5 kg adipodinitrilu/katalyzátor*^h.

Hydrogenace se zpravidla provádí při teplotách v rozsahu 20 až 200 °C, přednostně 50 až 150 °C a při parciálním tlaku vodíku 0,1 až 40, přednostně 0,5 až 30 MPa.

Přednostně se provádí hydrogenace za přítomnosti rozpouštědla, zejména amoniaku. Množství amoniaku leží zpravidla v rozsahu 0,1 až 10, přednostně 0,5 až 3 kg amoniaku/kg adipodinitrilu.

Molový poměr nitruhu kyseliny 6-aminokapronové k hexamethyldiaminu a tím molový poměr kaprolaktamu k hexamethyldiaminu se může řídit pomocí zvoleného obratu adipodinitrilu. Přednostně se pracuje k docílení vysoké selektivity adipodinitrilu s obraty adipodinitrilu v oblasti 10 až 90, přednostně 30 až 80 %.

Zpravidla leží součet z nitruhu kyseliny 6-aminokapronové a hexamethyldiaminu podle katalyzátoru a reakčních podmínek v rozsahu 95 až 99 %, přičemž jako množstevně nejvýznamnější vedlejší produkt vystupuje hexamethylenimin.

V přednostním provedení se provádí reakce za přítomnosti amoniaku a hydroxidu lithného nebo sloučeniny lithia, které za reakčních podmínek tvoří hydroxid lithný, při teplotách v rozsahu 40 až 120 °C, přednostně 50 až 100 °C, zvláště přednostně 60 až 90 °C, leží tlak zpravidla v rozsahu 2 až 12 MPa, přednostně 3 až 10 MPa, zvláště přednostně 4 až 8 MPa. Prodlevy jsou závislé v podstatě na požadovaném výtěžku, selektivitě a požadovaném obratu, obvykle se prodlevy volí tak,

08.03.99

- 4 -

že se maximum výtěžku dosáhne například v rozsahu 50 až 275 min, přednostně 70 až 200 min.

Přednostně se volí rozsahy tlaku a teploty tak, že se může reakce provést v tekuté fázi.

Amoniak se zpravidla používá v množství, že hmotnostní poměr amoniaku k dinitrilu leží v rozsahu 9:1 až 0,1:1, přednostně 2,3:1 až 0,25:1, zvláště přednostně 1,5:1 až 0,4:1.

Množství hydroxidu lithného se zpravidla volí v rozsahu 0,1 až 20, přednostně 1 až 10 % hmotn., vztaženo na množství použitého katalyzátoru.

Jako sloučeniny lithia, které tvoří za reakčních podmínek hydroxid lithný se uvádí: kovové lithium, sloučeniny alkyl- a aryllithia jako n-butyllithium a pentyllithium. Množství těchto sloučenin se volí zpravidla tak, že je obsaženo dříve uvedené množství hydroxidu lithného.

Jako katalyzátory se přednostně používají sloučeniny obsahující nikl, ruthenium, rhodium, železo a kobalt, přednostně katalyzátory Raneyova typu, zejména Raney nikl a Raney kobalt. Jako katalyzátory se mohou použít také nesené katalyzátory, přičemž jako nosič mohou sloužit například oxid hlinitý, oxid křemičitý, oxid zinečnatý, aktivní uhlí nebo oxid titaničitý (viz Appl. Het. Cat., 1987, str. 105 až 122, Catalysis, Vol. 4 (1981), str. 1 až 30). Zvláště přednostní je niklový Raneyův katalyzátor (například BASF AG, Degussa und Grace).

Niklové, rutheniové, rhodiové, železné a kobaltové katalyzátory mohou být modifikovány kovy ze skupiny VIB (Cr, Mo, W) a VIII (Fe, Ru, Os, Co (jen v případě niklu), Rh, Ir,

08.03.99

- 5 -

Pd, Pt) periodického systému. Podle dosavadních pozorování vede použití zejména modifikovaných Raneyových niklových katalyzátorů, například chromem a/nebo železem, ke zvýšené selektivitě k nitrilu kyseliny aminové (výroba viz DE-A 2 260 978, Bull. Soc. Chem. 13 (1946) str. 208).

Množství katalyzátoru se zpravidla volí tak, že množství kobaltu, rhutneia, rhodia, železa nebo niklu činí v rozsahu 1 až 50 hmotn. %, přednostně 5 až 20 % hmotn., vztaženo na použité množství dinitrilu.

Katalyzátory se mohou použít jako pevně uložené katalyzátory nebo jako suspenzní katalyzátory.

V dalším přednostním provedení se hydrogenizuje adipodinitril paricálně na nitril kyseliny 6-aminokapronitrilové při zvýšené teplotě a zvýšeném tlaku za přítomnosti rozpouštědla a katalyzátoru, přičemž se používá katalyzátor, který obsahuje:

- (a) sloučeninu na bázi kovu ze skupiny sestávající z niklu, kobaltu, železa, ruthenia a rhodia a
- (b) 0,01 až 25 hmotn. %, přednostně 0,1 až 5 % hmotn., vztaženo na komponentu (a), promotoru na bázi kovu ze skupiny sestávající z palladia, platiny, iridia, osmia, mědi, stříbra, zlata, chromu, molybdenu, wolframu, mangantu, rhenia, zinku, kadmia, olova, hliníku, cínu, fosforu, arsénu, antimonu, vismutu a kovů vzácných zemin a rovněž
- (c) 0 až 5 hmotn. %, přednostně 0,1 až 3 hmotn. %, vztaženo na komponentu (a), sloučeniny na bázi alkalického kovu nebo kovu vzácné zeminy,

08.03.99

- 6 -

za pravidla, že, když se jako komponenta (a) použije sloučenina na bázi jen ruthenia nebo rhodia nebo ruthenium a rhodium nebo nikl a rhodium, promotor (b) může případně odpadnout, a za dalšího pravidla, že (a) není na bázi železa, když komponentu (b) tvoří hliník.

Přednostní katalyzátory jsou takové, u nichž komponenta (a) obsahuje alespoň jednu sloučeninu na bázi kovu vybraného ze skupiny nikl, kobalt a železo, v množství v rozsahu 10 až 95 hmotn. % a rovněž ruthenium a/nebo rhodium v množství v rozsahu 0,1 až 5 hmotn. %, vztaženo na součet komponent (a) až (c), komponenta (b) obsahuje alespoň jeden promotor na bázi kovu, vybraného ze skupiny sestávající ze stříbra, mědi, manganičitého, rhenia, olova a fosforu v rozsahu 0,1 až 5 hmotn. %, vztaženo na komponentu (a) a komponenta (c) obsahuje alespoň jednu sloučeninu na bázi alkalických kovů a kovů alkalických zemin, vybraných ze skupiny sestávající z lithia, sodíku, draslíku, cesia, magnesia a vápníku, v množství v rozsahu 0,1 až 5 hmotn. %.

Zvláště přednostní jsou katalyzátory:

katalyzátor A, obsahující 90 hmotn. % oxidu kobaltnatého (CoO), 5 hmotn. % oxidu manganičitého (Mn_2O_3), 3 hmotn. % oxidu fosforečného a 2 hmotn. % oxidu sodného (Na_2O),

katalyzátor B, obsahující 20 hmotn. % oxidu kobaltnatého (CoO), 5 hmotn. % oxidu manganičitého (Mn_2O_3), 0,3 hmotn. % oxidu stříbrného (Ag_2O), 70 hmotn. % oxidu křemičitého (SiO_2), 3,5 hmotn. % oxidu hlinitého (Al_2O_3), 0,4 hmotn. % oxidu železitého (Fe_2O_3), 0,4 hmotn. % oxidu hořečnatého (MgO) a rovněž 0,4 hmotn. % oxidu vápenatého (CaO) a

katalyzátor C, obsahující 20 hmotn. % oxidu niklenatého (NiO), 67,42 hmotn. % oxidu křemičitého (SiO_2), 3,7 hmotn. % oxidu

08.03.99

- 7 -

hlinitého (Al_2O_3), 0,8 hmotn. % oxidu železitného (Fe_2O_3), 0,76 hmotn. % oxidu hořečnatého (MgO), 1,92 hmotn. oxidu vápenatého (CaO), 3,4 hmotn. % oxidu sodného (Na_2O) a rovněž 2,0 hmotn. % oxidu draselného (K_2O).

Takovéto katalyzátory jsou například popsány v DE-A 195 002 22 a v německé přihlášce vynálezu 195 482 89.1.

Zvláště přednostní katalyzátory jsou takové, které obsahují:

- a) sloučeninu na bázi železa, jako oxid železitý a
- b) 0 až 5 hmotn. %, vztaženo na komponentu (a), promotoru na bázi jednoho prvku nebo 2, 3, 4 nebo 5 prvků vybraných ze skupiny sestávající z hliníku, křemíku, zirkonia, vanadu nebo titanu a rovněž
- c) 0 až 5 hmotn. %, přednostně 0,1 až 3 hmotn. %, zejména 0,1 až 0,5 hmotn. %, vztaženo na komponentu a) sloučeniny na bázi alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin, přednostně vybraných ze skupiny sestávající z lithia, sodíku, draslíku, rubidia, cesia, magnesia a vápníku.

U přednostně používaných katalyzátorů se může jednat o plné katalyzátory nebo o nesené katalyzátory. Jako nosné materiály přichází do úvahy například porézní oxidy jako oxid hlinitý, oxid křemičitý, křemičitan hlinitý, oxid lanthanitý, oxid titaničitý, oxid zirkoničitý, oxid hořečnatý, oxid zinečnatý a zeolithy a rovněž aktivní uhlí nebo jejich směsi.

Výroba nastává zpravidla tak, že se frakce komponenty (a) vysráží společně s frakcemi promotorů (komponenty (b)) a evenutálně s frakcemi stopových komponent (c) za přítomnosti nebo bez přítomnosti nosných materiálů (podle toho jaký typ

08.03.99

- 8 -

katalyzátoru je požadován), případně se takto získaná katalyzátorová frakce zpracuje na provazce nebo tablety, suší se a následně se kalcinuje. Nesené katalyzátory lze zpravidla také obdržet tak, že se nosič napustí roztokem komponent (a), (b) a případně (c), přičemž jednotlivé komponenty se mohou přidávat současně nebo za sebou nebo, že se komponenty (a), (b) a případně (c) známým způsobem na nosič rozstříkají.

Jako frakce komponent (a) přichází zpravidla do úvahy dobře vodou rozpustné soli shora uvedených kovů, jako dusičnany, chloridy, octany, mravenčany a sírany, přednostní jsou dusičnany.

Jako frakce komponenty (b) přichází zpravidla do úvahy dobře vodou rozpustné soli nebo komplexní soli vpředu uvedených kovů jako dusičnany, chloridy, octany, mravenčany a sírany a rovněž zvláště hexachloroplatičitan, přednostní jsou dusičnany a hexachloroplatičitan.

Jako frakce komponent (c) přichází zpravidla do úvahy dobře vodou rozpustné soli shora uvedených kovů alkalických zemin, kovy alkalických zemin jako hydroxidy, uhličitany, dusičnany, chloridy, octany, mravenčany a sírany, přednostní jsou hydroxidy a uhličitany.

Srážení nastává zpravidla z vodnatých roztoků přídavkem srážecích reagencí, změnou hodnoty pH nebo změnou teploty.

Obvykle se suší takto získaná katalyzátorová hmota při teplotách v rozsahu 80 až 150 °C, přednostně v rozsahu 80 až 120 °C.

Kalcinace se provádí obvykle při teplotách v rozsahu 150 až 500 °C, přednostně 200 až 450 °C v proudu plynu ze

08.03.99

- 9 -

vzduchu nebo dusíku.

Po kalcinaci se vystaví získaná katalyzátorová hmota redukční atmosféře (aktivace), například se vystaví u katalyzátorů na bázi ruthenia nebo rhodia jako komponenty (a) při teplotě v rozsahu 80 až 250 °C, přednostně 80 až 180 °C, nebo u katalyzátorů na bázi jednoho z kovů vybraných ze skupiny nikl, kobalt a železo při teplotě v rozsahu 200 až 500 °C, přednostně 250 až 400 °C, po dobu 2 až 24 hodin vodíkové atmosféře nebo směsi plynů, obsahující vodíky a inertní plyn jako dusík. Zatížení katalyzátoru přitom přednostně činí 200 g na 1 katalyzátoru.

Výhodně se provádí aktivace katalyzátoru přímo v syntézním reaktoru, poněvadž odpadá jinak obvykle potřebný mezikrok, to znamená pasivace povrchu obvykle při teplotách v rozsahu 20 až 80 °C, přednostně 25 až 35 °C pomocí směsi kyslík-dusík jako plynu. Aktivizace pasivovaných katalyzátorů se přitom přednostně provádí v synthésním reaktoru při teplotě v rozsahu 180 až 500 °C, přednostně 200 až 350 °C v atmosféře obsahující vodík.

Katalyzátory se mohou použít jako pevně uložené katalyzátory nebo jako suspenzní katalyzátory.

Jestliže se provádí reakce v suspenzi, volí se obvykle teploty v rozsahu 40 až 150 °C, přednostně 50 až 100 °C, zvláště přednostně 60 až 90 °C, tlak se volí zpravidla v rozsahu 2 až 30, přednostně 3 až 30, zvláště přednostně 4 až 9 MPa. Prodlevy jsou závislé v podstatě na požadovaném výtěžku, selektivitě a požadovaném obratu, obvykle se volí prodleva tak, že se maximum výtěžku dosáhne například v rozsahu 50 až 275 min, přednostně 70 až 200 min.

Při průběhu ze suspenze se používá jako rozpouštědlo

08.03.99

- 10 -

přednostně amoniak, aminy, diaminy a triaminy s 1 až 6 atomy uhlíku jako trimethylamin, triethylamin, tripropylamin a tributylamin nebo alkoholy, zejména methanol a ethanol, zejména amoniak. Přednostně se volí koncentrace dinitrilu v rozsahu 10 až 90 hmotn. %, přednostně 30 až 80 hmotn. %, zvláště přednostně 40 až 70 hmotn. %, vztaženo na součet dinitrilu a rozpouštědla.

Množství katalyzátoru se zpravidla volí tak, že množství katalyzátoru činí v rozsahu 1 až 50, přednostně 5 až 20 hmotn. %, vztaženo na použité množství dinitrilu.

Hydrogenace suspenze se může provádět diskontinuálně nebo přednostně kontinuálně, zpravidla v tekuté fázi.

Hydrogenace se může provádět diskontinuálně nebo kontinuálně v reaktoru s pevným ložem, přičemž se teplota obvykle volí v rozsahu 20 až 150 °C, zejména 30 až 90 °C a tlak zpravidla v rozsahu 2 až 40 MPa, přednostně 3 až 30 MPa. Přednostně se parciální hydrogenace provádí za přítomnosti rozpouštědla, přednostně amoniaku, aminů, diaminů, triaminů s 1 až 6 atomy uhlíku jako trimethylamin, triethylamin, tripropylamin a tributylamin, alkoholu, přednostně methanolu a ethanolu, zvláště přednostně amoniaku. V přednostním provedení se volí obsah amoniaku v rozsahu 1 až 10 g, přednostně 2 až 6 g na gram adipodinitrilu. Přednostně se přitom volí zatížení katalyzátoru v rozsahu 0,1 až 2,0, přednostně 0,3 až 1,0 kg adipodinitrilu/l*h. Také zde se může změnou prodlevy cíleně nastavit obrat a tím selektivita.

Parciální hydrogenace se může provést v obvyklém proto vhodném reaktoru (R1 na výkresu).

Při hydrogenaci se obdrží směs, která obsahuje nitril kyseliny 6-aminokapronové, hexamethylendiamin a adipodinitril.

08.03.99

- 11 -

Oddělení nitrilu kyseliny 6-aminokapronové, hexamethylendiaminu a části obsahující v podstatě adipodinitril od směsi se může provést současně nebo následně známým způsobem, přednostně destilačně, například podle DE-A 195 002 22 nebo německé přihlášky vynálezu 19 548 289.1.

Destilace se přitom provádí v první koloně (na výkrese K1) tak, že se směs obsahující v podstatě nitril kyseliny 6-aminokapronové, hexamethylendiamin, amoniak, adipodinitril a hexamethylenimin, přednostně směs obsahující v podstatě 1 až 70, přednostně 5 až 40 hmotn. % dinitrilu kyseliny 6-aminokapronové,

1 až 70 hmotn. %, přednostně 5 až 40 hmotn. % adipodinitrilu,

0, 1 až 70 hmotn. %, přednostně 1 až 40 hmotn. % hexamethylendiaminu,

0,01 až 10 hmotn. %, přednostně 0,05 až 5 hmotn. % hexamethyleniminu a

5 až 95 hmotn. %, přednostně 20 až 85 hmotn. % amoniaku, vytvoří zpravidla v obvyklé destilační koloně, při teplotě kalu v rozsahu 60 až 250 °C, přednostně 100 až 200 °C a tlaku v rozsahu 5 až 30 bar, přednostně 12 až 25 bar, za přítomnosti jedné nebo více za destilačních podmínek inertních sloučenin A, které vřou při tlaku 18 bar a při teplotě v rozsahu 60 až 220 °C, při získání amoniaku jako hlavového produktu a kalu I, přičemž se amoniak neodděluje zcela.

Jako sloučenina A přichází do úvahy substance, které jsou za destilačních podmínek inertní a mají teplotu tavení v rozsahu 60 až 250 °C, přednostně 60 až 150 °C při tlaku 18 bar. Například se uvádí alkany, cykloalkany, aromáty, nafteny, alkoholy, ether, nitrily a aminy s dříve uvedenými vlastnostmi.

06.03.99

- 12 -

zejména C₅-C₈-alkany a C₂-C₄-alkanoly, zvláště přednostně n-pentan, cyklohexan, triethylamin, ethanol, acetonitril, n-hexan, di-n-propylether, isopropanol, n-butylamin, benzol, zejména přednostně ethanol.

Obvykle se přidává sloučenina A v množství v rozsahu 0,1 až 50, přednostně 1 až 10 hmotn. %, vztaženo na kal I.

Kal I, obsahující v podstatě nitril kyseliny 6-aminokapronové, hexamethylenediamin, adipodinitril, hexamethylenimin, inertní sloučeninu A, respektive inertní sloučeniny A a rovněž amoniak, přičemž obsah amoniaku je oproti reaktorovému výsledku z R1 menší, se podrobí druhé destilaci za obdržení směsi z inertní sloučeniny A, respektive inertních sloučenin A a amoniaku jako hlavového produktu a kalu II, přičemž destilace se provádí při teplotě kalu v rozsahu 100 až 250 °C, přednostně 140 až 200 °C a tlaku v rozsahu 2 až 15 bar, přednostně 4 až 12 bar, za podmínky, že se tlaky první a druhé kolony (K2 na výkrese) navzájem zladí tak, že se obdrží teplota kalu maximálně 250 °C a hlavová teplota přes 20 °C. Může být také výhodné, když se kondenzace provádí na hlavě druhé kolony při nižších teplotách, přičemž odtah z hlavy, který sestává z čistého nebo vysoko koncentrovaného amoniaku, se zavádí zpět do první kolony, nebo odtah z hlavy z druhé kolony se zavádí ve formě páry po zvýšení tlaku kompresorem do první kolony nebo do jejího kondenzátoru.

Kal II, obsahující v podstatě nitril kyseliny 6-aminokapronové, hexamethylenediamin, adipodinitril, hexamethylenimin a inertní sloučeninu, respektive inertní sloučeniny A, se podrobí ve třetí koloně (K3 na výkrese) destilaci za obdržení inertní sloučeniny A, respektive inertních sloučenin A jako hlavového produktu a kalu III. přičemž destilace se provádí při teplotě kalu v rozsahu 50 až 250 °C, přednostně 140 až 200 °C a tlaku v rozsahu 0,05 až 2

06.03.99

- 13 -

bary, přednostně 0,2 až 1 bar, za podmínky, že se přivede inertní sloučenina A, respektive inertní sloučeniny A, získané z druhé kolony jako hlavový produkt a destilace se provede za přítomnosti sloučeniny B, nebo sloučenin B, inertních za podmínek destilace, které vřou při daném tlaku 0,3 bar při teplotě v rozsahu 20 až 250 °C, přednostně 60 až 170 °C.

Jako sloučeniny B se uvádí například:

alkany, cykloalkany, aromaty, naftany, alkoholy, ether, nitrily a aminy s vpředu uvedenými vlastnostmi, zejména di-n-butylether, valeronitril, n-oktan, cyklooktan, n-hexylamin, hexamethylenimin, hexamethylendiamin, přednostně hexamethylenimin a/nebo hexamethylendiamin, zvláště přednostně hexamethylenimin.

V přednostním provedení se jako sloučenina B volí hexamethylenimin a/nebo hexamethylendiamin, nebo, zvláště přednostně, se nepřidává žádná další sloučenina B.

Přednostně se sloučenina B přivádí do kolony K3 v množství v rozsahu 0,01 až 50, přednostně 0,5 až 10 hmotn. %, vztaženo na kal II.

Kal III, obsahující v podstatě nitril kyseliny 6-aminokapronové, hexamethylendiamin, adipodinitril, hexamethylenimin a případně inertní sloučeninu B, respektive sloučeniny B, se ve čtvrté koloně (K4 na výkrese) podrobí destilaci za obdržení hlavového produktu KP1, obsahujícího v podstatě hexamethylenimin, případně inertní sloučeninu B, respektive sloučeniny B, a boční odvod SA1, obsahující v podstatě hexamethylendiamin, přičemž teplota kalu kolony v rozsahu 50 až 250 °C a tlak v rozsahu 0,05 až 1,5 bar leží pod hodnotami pro získání kalu IV.

08-03-99

- 14 -

V případě potřeby je kolona vybavena dělící stěnomu v oblasti mezi přívodem a bočním odvodem (Petlyukova kolona), takže získaný hexamethylendiamin je prakticky bez hexamethyleniminu a inertní sloučeniny, respektive sloučenin, a rovněž jiných sloučenin s nízkou teplotou varu, přičemž hlavový produkt KP1 a/nebo HMD z bočního odvodu SA1 se v případě potřeby přivádí do třetí kolony, nebo případně jen částečně přivádí do třetí komory a zbytek se vyplaví.

Kal IV, obsahující v podstatě nitril kyseliny 6-aminokapronové a adipodinitril a rovněž případné sloučeniny s vysokou teplotou varu, se v páté koloně (K5 na výkrese) podrobí destilaci za obdržení nitru kyseliny 6-aminokapronové s čistotou alespoň 95 %, přednostně 99 až 99,9 %, jako hlavového produktu a bočního odvodu V, sestávajícího v podstatě z adipodinitrilu a rovněž kalu V, který sestává ze sloučenin s vysokou teplotou varu a malého množství adipodinitrilu.

V případě, že je kolona vybavena dělící stěnou v oblasti mezi přívodem a bočním odvodem, takže získaný adipodinitril obsahuje malé podíly sloučenin s nízkou teplotou varu, provádí se destilace při teplotě kalu v rozsahu 50 až 250 °C a tlaku v rozsahu 10 až 300 mbar.

Když se místo adipodinitrilu obdrží boční odvod V, může se kal V z kolony K5, obsahující adipodinitril a sloučeniny s vysokou teplotou varu, destilačně rozdělit v další koloně K6 a přitom se obdrží jako hlavový produkt VI adipodinitril.

Podle vynálezu se část obsahující v podstatě adipodinitril, která vzniká při popsaném destilačním zpracování reakční směsi vznikající při hydrogenaci adipodinitrilu jako boční odvod V z kolony K5, jako kalový produkt VI z kolony K6

08.03.99

- 15 -

nebo jako kalový produkt kolony D5, přednostně jako boční odvod V kolony D5, ošetří kyselinou, případně kyselým iontoměničem.

Jako kyseliny nebo kyselé iontoměniče přichází do úvahy především substance, které mohou mít vzhledem k primárním, sekundárním a terciárním nasyceným a nenasyceným aminům jako enaminům funkci protonových donorů. K tomu jsou zvláště vhodné kyseliny s hodnotou pH nejvíce 10, přednostně nejvíce 7.

Jako kyseliny se mohou použít anorganické kyseliny jako kyselina dusičná, přednostně kyselina sírová, zejména jako 100 hmotn. %ní kyselina sírová nebo jako směs obsahující alespoň 90 hmotn. %, přednostně 96 hmotn. % této kyseliny, zejména s vodou nebo kyselinou fosforečnou, organické kyseliny, například karboxylové kyseliny jako kyselina adipová, 2-ethylhexanová kyselina, kyselina pimelinová, kyselina korková, undekandiová kyselina, kyselina tereftalová, kyselina cyklohexankarboxylová, například sulfonová kyselina jako kyselina p-toluensulfonová, kyselina benzensulfonová, jako iontoměniče například Lewatit S100G1, Amberlyst 15, Dowex 50 WX 8, Bay.Kat.K 2431, Amberlite IR-120 a rovněž směsi takovýchto kyselin a kyselých iontoměničů.

Reakce adipodinitrilu s kyselinou může nastat za přítomnosti tekutého rozpouštědla jako vody, přičemž tekuté rozpouštědlo se může přidat k adipodinitrilu společně s kyselinou nebo před nebo po přídavku kyseliny.

Přímé ošetření adipodinitrilu neuvolněného od sloučenin s vysokou teplotou varu, například kalového produktu V z kolony K5, když tato kolona neobsahuje žádný boční odvod adipodinitrilu, je rovněž možné. V tomto případě se zvýší spotřeba kyseliny nebo kyselého iontoměniče a množství zbytku vznikajícího po oddělení adipodinitrilu.

08.03.99

- 16 -

Molový poměr kyselých skupin k zásaditým sloučeninám obsaženým ve zbytku musí být ekvimolární, nebo přednostně nad ekvimolárním poměrem. Jako výhodný se jeví přídavek kyseliny 0,01 až 10 hmotn. %, zejména 0,1 až 2 hmotn. %, vztaženo na adipodinitril.

Reakce adipodinitrilu s kyselinou může nastat známým způsobem, jako promícháním nebo vedením adipodinitrilu přes iontoměnič, výhodně při teplotách 2 až 250 °C, zejména 30 až 100 °C, při reakčních dobách 1 s až 30 min, přednostně 1 s až 10 min.

Ze směsi se může adipodinitril oddělit známým způsobem přednostně destilačně nebo extrakčně.

Při přídavku tekutého rozpouštědla jako vody při reakci zbytku s kyselinou se může tekuté rozpouštědlo přednostně adsorpčně, zejména destilačně oddělit před oddelením adipodinitrilu.

Rovněž se mohou produkty reakce, získané po přídavku kyseliny a případně přebývající kyselina výhodně oddělit od adipodinitrilu extrakcí, například vodou.

Adipodinitril získaný způsobem podle vynálezu se může znovu použít pro parciální hydrogenaci na hexamethylendiamin a nitril kyseliny 6-aminokapronové, přičemž se zamezuje vedlejším produktům, které zabraňují specifikacím odpovídajícím výrobě hexamethylendiaminu a/nebo nitrilu kyseliny 6-aminokapronové a/nebo negativně ovlivňují životnost katalyzátoru pro parciální hydrogenaci.

Nitril kyseliny 6-aminokapronové se může následně zpracovat známým způsobem, případně přes mezistupeň kaprolaktam na polyamid 6, hexamethylendiamid kyselinou adipovou na

08.03.99

- 17 -

polyamid 66. Polyamid 6 a polyamid 66 představují technicky významné látky.

Příklady provedení vynálezu

V příkladech jsou použity tyto zkratky: ADN = adipodinitril, ACN = nitril kyseliny 6-aminokapronové, HMD = hexamethylendiamin.

Příklad 1

a) Výroba surového ADN

Reaktor o délce 2 m a vnitřním průměru 2,5 cm byl naplněn 750 ml (1534 g) katalyzátoru sestávajícího z 90 hmotn. % CoO, 5 hmotn. % Mn₂O₃, 3 hmotn. % P₂O₅ a 2 hmotn. % Na₂O a katalyzátor byl následně během 48 hodin beztlakově aktivizován v proudu vodíku (500 l/h) zvýšením teploty z 30 °C na 280 °C. Při teplotě 70 °C byla do reaktoru přivedena při tlaku 200 bar směs ze 400 ml/h adipodinitrilu, 930 ml/h amoniaku a 500 l/h vodíku. Při obratu 67 % sestávala reakční směs po 50 hodinách v podstatě z 32 hmotn. % ADN, 48 hmotn. % ACN a 19 hmotn. % HMD. Po dobu 3000 hodin byl sbírána hydrogenační výtěžek po oddělení amoniaku.

Z hydrogenačního výtěžku byly destilačně odděleny nitril kyseliny 6-aminokapronové a hexamethylendiamin. Následně bylo oddestilováno přes hlavu 2,9 kg/h adipodinitrilu v koloně se čtyřmi teoretickými stupni oddělování při tlaku na hlavě 20 mbar, přičemž 150 g/h zbytku zůstává v kalu. V adipodinitrilu bylo obsaženo 9400 ppm bishexamethylentriaminu (BHMTA), 320 ppm 2-(5-kyanopentylamino)-tetrahydroazepinu (CPATHA) a 280 ppm 1-amino-2-kyanocyklopentenu (ACCPE).

b) Čištění surového ADN

08.03.99

- 18 -

K adipodinitrilu bylo po destilaci přidáno v autoklávu s míchačkou 25g/h 96 %ní H₂SO₄ a 10 min bylo při pokojové teplotě mícháno. Následně byla od adipodinitrilu v koloně s teoretickými stupni oddělování při tlaku 30 mbar oddělena přes hlavu voda a v následujícím stupni byl při tlaku 10 mbar destilován adipodinitril. V kalu zůstalo 100 g/h zbytku. Vyčištěný adipodinitril obsahoval méně než 30 ppm BHMTA, 10 ppm ACCPE a 30 ppm CPATHA a byl zaveden zpět do parciální hydrogenace. Přitom byl za podmínek příkladu 1a) získán reakční výtěžek, který při obratu 64 % obsahoval 34 % ADN, 49 % ACN a 16 % HMD.

Příklad 2

K ADN oddělenému podle příkladu 1a) z hydrogenačního výtěžku a oddestilovanému přes hlavu (2,7 kg/h) bylo v autoklávu s mícháním přidáno 100 g/h 25 %ní H₃PO₄ a 10 minut bylo mícháno při pokojové teplotě. Následně byla od adipodinitrilu v koloně s 10 teoretickými oddělovacími stupni při 30 mbar oddělena přes hlavu voda a v následujícím stupni byl při 10 mbar oddestilován adipodinitril. V kalu zůstávalo 90 g/h zbytku. Vyčištěný adipodinitril obsahoval méně než 30 ppm BHMTA, 30 ppm CPATHA a 10 ppm ACCPE a byl veden zpět do parciální hydrogenace. Přitom za podmínek podle příkladu 1a nebyly zjištěny žádné změny aktivity katalyzátoru a ACN/HMD selektivity.

Příklad 3

K ADN oddělenému podle příkladu 1a) z hydrogenačního výtěžku a oddestilovanému přes hlavu byl při teplotě místnosti zaveden kyselý iontoměnič (Dowex 50 WX 8). Vyčištěný adipodinitril obsahoval méně než 30 ppm BHMTA, 30 ppm CPATHA a 10 ppm ACCPE a byl zaveden do parciální hydrogenace. Přitom nebyly za podmínek příkladu 1a) zjištěny žádné změny aktivity

08.03.99

- 19 -

katalyzátoru a ACN/HMD selektivity.



71 787-88
08.03.99

- 20 -

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob současné výroby nitrilu kyseliny 6-aminokapronové a hexamethylendiaminu, vycházející z adipodinitrilu, **vyznačující se tím, že**
 - (1) adipodinitril se za přítomnosti katalyzátoru při obdržení směsi obsahující nitril kyseliny 6-aminokapronové, hexamethylendiamin a adipodinitril parciálně hydrogenuje,
 - (2) ze směsi se oddělí nitril kyseliny 6-aminokapronové a hexamethylendiamin,
 - (3) k části obsahující adipodinitril se přidá 0,01 až 10 % hmotn. kyseliny, vztaženo na adipodinitril nebo kyselý iontoměnič a od směsi se oddělí adipodinitril a
 - (4) adipodinitril se vede zpět do dílčího kroku (1).
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** se adipodinitril oddělí od směsi v dílčím kroku (3) destilačně nebo extraktivně.
3. Způsob podle nároků 1 nebo 2, **vyznačující se tím, že** se hydrogenace provádí za přítomnosti tekutého rozpouštědla.
4. Způsob podle nároků 1 nebo 2, **vyznačující se tím, že** se hydrogenace provádí za přítomnosti tekutého rozpouštědla, které se oddělí mezi kroky (1) a (2).
5. Způsob podle nároků 1 až 2, **vyznačující se tím, že** se používá katalyzátor, který obsahuje
 - (a) sloučeninu na bázi kovu vybraného ze skupiny sestávající

08.03.99

- 21 -

jící z niklu, kobaltu, železa, ruthenia a rhodia a

- (b) 0,01 až 25 hmotn. %, přednostně 0,1 až 5 % hmotn., vztázeno na komponentu (a), promotoru na bázi kovu vybraného ze skupiny sestávající z palladia, platiny, iridia, osmia, mědi, stříbra, zlata, chromu, molybdenu, wolframu, mangantu, rhenia, zinku, kadmia, olova, hliníku, cínu, fosforu, arsénu, antimonu, vismutu a kovů vzácných zemin a rovněž
- (c) 0 až 5 hmotn. %, přednostně 0,1 až 3 hmotn. %, vztázeno na komponentu (a), sloučeniny na bázi alkalického kovu nebo kovu vzácné zeminy,

přičemž když se jako komponenta (a) použije sloučenina na bázi jen ruthenia nebo rhodia nebo ruthenium a rhodium nebo nikl a rhodium, promotor (b) odpadne, a když komponentu (b) tvoří hliník, není komponenta (a) na bázi železa.

6. Způsob podle nároků 1 až 4, **vyznačující se tím, že se používá katalyzátor, který obsahuje**

a) sloučeninu na bázi železa a

b) 0 až 5 hmotn. %, vztázeno na komponentu (a), promotoru na bázi jednoho prvku nebo 2, 3, 4 nebo 5 prvků vybraných ze skupiny sestávající z hliníku, křemíku, zirkonia, vanadu nebo titanu a rovněž

c) 0 až 5 hmotn. %, vztázeno na komponentu a) sloučeniny na bázi alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin.

7. Způsob podle nároků 1 až 6, **vyznačující se tím, že adipodinitril se od směsi oddělí destilačně a používá se kyselina, jejíž teplota varu leží při tlaku destilace pod**

06.03.99

- 22 -

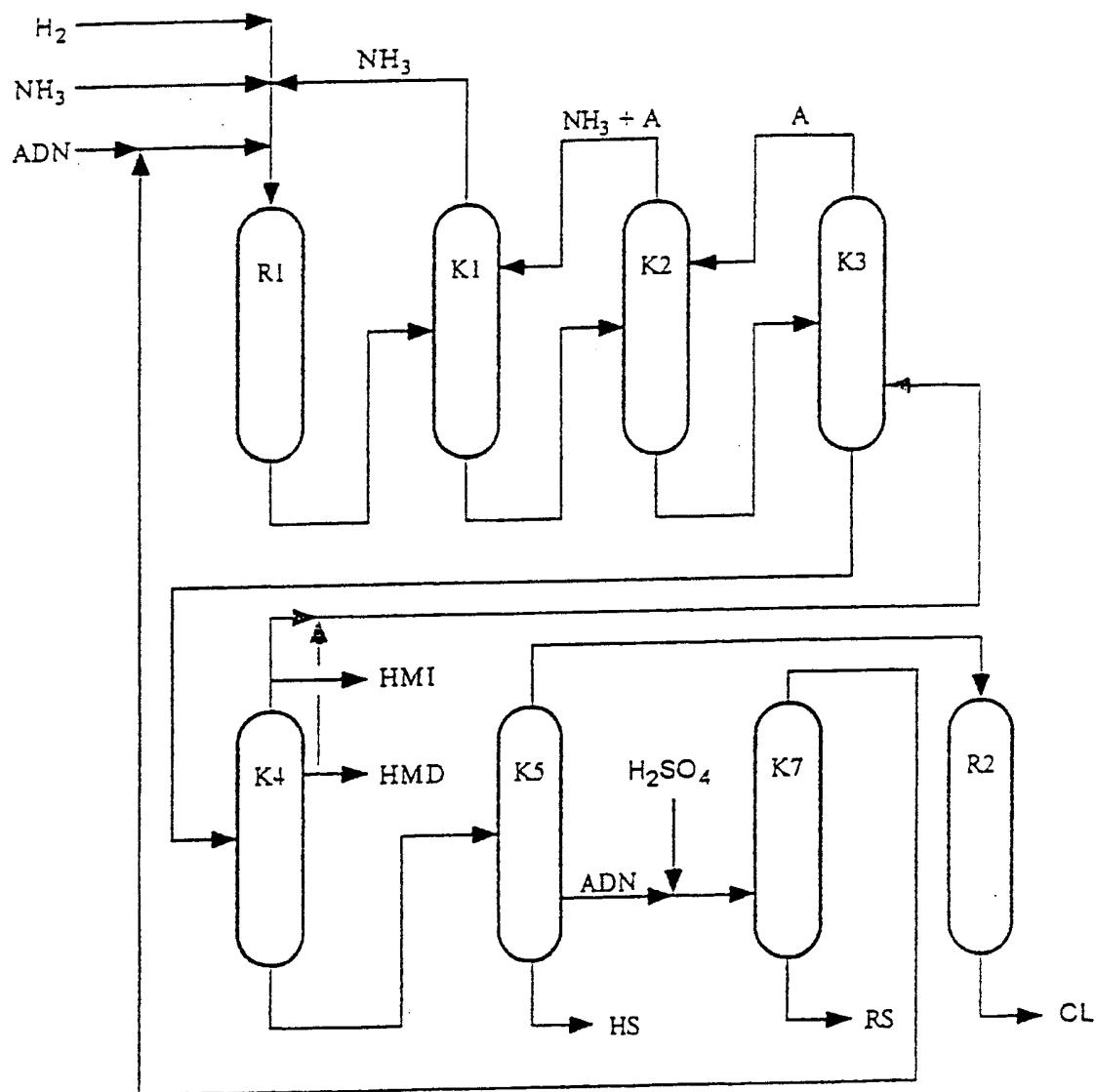
teplotou varu adipodinitrilu.

8. Způsob podle nároků 1 až 7, **vyznačující se tím, že se používá kyselina s menší hodnotou pKa.**
9. Způsob podle nároků 1 až 8, **vyznačující se tím, že mezi kroky (2) a (3) se oddělí podíl obsahující adipodinitril.**
10. Způsob podle nároků 1 až 9, **vyznačující se tím, že se v kroku (3) používá kyselina sírová nebo směs obsahující alespoň 90 hmotn. % kyseliny sírové.**



M. Lhotka

90787-53
06-03-99



29.3.99 *[Signature]*