

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. (45) 공고일자 2006년06월21일
C07C 209/48 (2006.01) (11) 등록번호 10-0592011
(24) 등록일자 2006년06월14일

(21) 출원번호 10-2001-7002525 (65) 공개번호 10-2001-0073036
(22) 출원일자 2001년02월27일 (43) 공개일자 2001년07월31일
번역문 제출일자 2001년02월27일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1999/006014 (87) 국제공개번호 WO 2000/12460
국제출원일자 1999년08월17일 국제공개일자 2000년03월09일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 오스트레일리아, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 중국, 체코, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 일본, 대한민국, 카자흐스탄, 리투아니아, 라트비아, 마케도니아공화국, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 터키, 우크라이나, 미국, 폴란드, 루마니아, 러시아, 싱가포르, 아랍에미리트, 남아프리카, 크로아티아, 인도네시아, 인도,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 19839346.6 1998년08월28일 독일(DE)

(73) 특허권자 바스프 약티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자 피셔,롤프
독일데-69121하이델베르크베르크스트라쎄98

바슬러,페터
독일데-68519비른하임마리아-만텔-스트라쎄18

루이켄,헤르만
독일데-67069루드빅샤펜브뤼셀러링34

올마흐,프랑크
독일데-69221도젠하임슐스트라쎄7

멜더,요한-페터
독일데-67459뵐-익겔하임피치텐스트라쎄2

메르거,마르틴
독일데-67227프랑켄탈막스-슬레북트-스트라쎄25

안스만,안드레아스
독일데-69168비스로호임콰플6

레펩거,알빈
독일데-67112무터스타트로젠스트라쎄10

보이트,구이도
독일데-67251프라인샤임보른가쎄13

(74) 대리인 장수길
 김영

심사관 : 장봉호

(54) 헥사메틸렌디아민의 개선된 제조 방법

요약

본 발명은 촉매 활성 성분으로서 철 원소를 기재로 하는 촉매 및 용매로서 암모니아의 존재하에 고온 및 고압에서 아디포니트릴을 헥사메틸렌디아민으로 촉매 수소첨가시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 a) 촉매 활성 성분으로서 철 원소를 기재로 하는 촉매 및 용매로서 암모니아의 존재하에 70 내지 220°C 및 100 내지 400 bar의 압력에서 6-아미노카프로니트릴의 농도 및 아디포니트릴의 농도의 총합이 암모니아를 제외한 수소첨가 혼합물을 기준으로 1 내지 50 중량% 범위 내에 있을 때까지 아디포니트릴을 수소첨가하여 아디포니트릴, 6-아미노카프로니트릴, 헥사메틸렌디아민 및 고비점 물질을 포함하는 혼합물을 얻는 단계, b) 수소첨가 배출물에서 암모니아를 제거하는 단계, c) 나머지 혼합물에서 헥사메틸렌디아민을 회수하는 단계, d) 고비점 물질로부터 6-아미노카프로니트릴 및 아디포니트릴을 각각 또는 함께 분리하는 단계, 및 e) 6-아미노카프로니트릴, 아디포니트릴 또는 이들의 혼합물을 상기 단계 a)로 되돌려보내는 단계를 특징으로 한다.

색인어

아디포니트릴, 6-아미노카프로니트릴, 헥사메틸렌디아민, 철 촉매

명세서

발명의 상세한 설명

본 발명은

- a) 촉매 활성 성분으로서 철 원소를 기재로 하는 촉매 및 용매로서 암모니아의 존재하에 70 내지 220°C 및 100 내지 400 bar에서 아디포니트릴의 수소첨가를 6-아미노카프로니트릴의 농도 및 아디포니트릴의 농도의 총합이 암모니아를 제외한 수소첨가 혼합물을 기준으로 1 내지 50 중량% 범위가 될 때까지 수행하여 아디포니트릴, 6-아미노카프로니트릴, 헥사메틸렌디아민 및 고비점 물질을 포함하는 혼합물을 얻는 단계,
- b) 수소첨가 배출물에서 암모니아를 제거하는 단계,
- c) 나머지 혼합물에서 헥사메틸렌디아민을 회수하는 단계,
- d) 고비점 물질로부터 6-아미노카프로니트릴 및 아디포니트릴을 각각 또는 함께 분리하는 단계, 및
- e) 6-아미노카프로니트릴, 아디포니트릴 또는 이들의 혼합물을 상기 단계 a)로 되돌려보내는 단계를 포함하는,

촉매 활성 성분으로서 철 원소를 기재로 하는 촉매 및 용매로서 암모니아의 존재하에 승온 및 승압에서 아디포니트릴을 헥사메틸렌디아민으로 촉매 수소첨가하는 방법에 관한 것이다.

미국 특허 제3,696,153호는 대부분이 철이고 소량의 산화 알루미늄을 포함하는 과립 촉매와 용매인 암모니아의 존재하에 100 내지 200°C 및 약 340 atm의 압력에서 아디포니트릴을 헥사메틸렌디아민으로 수소첨가하는 방법을 개시하고 있다. 340 atm의 압력에서 헥사메틸렌디아민의 수율은 표 1(운전 2) 및 표 2(운전 1 내지 3)의 실시예에서 98.8%, 98.8%, 97.7% 및 97.7%에 달한다. 처음 세 개의 실시예에서는 완전한 전환이 일어나고 네번째 실시예에서는 99.9%의 전환이 일어남이 보고되어 있다. 철 촉매의 수명에 관해서는 표 1 및 표 2에서 운전의 종료시에(약 80 내지 120 시간 후) 촉매 활성이 높다고만 밝히고 있다.

미국 특허 제4,064,172호는 자철광으로부터 합성한 철 촉매 및 암모니아의 존재하에 20 내지 500 bar의 압력 및 80 내지 200°C의 온도에서 아디포니트릴을 수소첨가하여 헥사메틸렌디아민을 얻는 방법을 개시하고 있다. 실시예 1에서 헥사메틸렌디아민의 수율은 98.2%라고 보고되어 있다.

미국 특허 제4,282,381호는 암모니아 및 철 촉매의 존재하에 110 내지 220°C의 온도 및 약 340 atm의 압력에서 수소로 아디포니트릴을 수소첨가하여 헥사메틸렌디아민을 얻는 방법을 개시하고 있다. 수소첨가 배출물은 0.04 내지 0.09 중량%의 아디포니트릴 및 0.2 내지 0.5 중량%의 6-아미노카프로니트릴을 함유한다.

문헌(McKetta, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Marcel Dekker Inc. 1987, volume 26, page 230)의 표 3은 전형적인 수소첨가 생성물이 0.01 내지 0.11 중량%의 아디포니트릴 및 0.10 내지 0.21 중량%의 아미노카프로니트릴을 함유하는 것으로 밝히고 있다. 실험예(Illustration) 2 및 4는 이러한 소량의 아미노카프로니트릴을 분리해내어 수소첨가 단계로 되돌릴 수 있음을 보여준다.

이런 방법들은 헥사메틸렌디아민을 산업적으로 생산할 때의 반응 조건이 수소첨가 중간체인 6-아미노카프로니트릴 및 아디포니트릴의 완전한 전환을 유도해야 함을 제시하는 것이다.

상기 방법은 온도가 상대적으로 높아야 하고 반응 압력이 매우 높아야 한다는 단점이 있다. 아디포니트릴 및 6-아미노카프로니트릴 전환이 수소첨가 과정에서 현저히 감소한다면 다시 온도를 올리고, 경우에 따라서는 반응 압력도 높이고(거나), 촉매 첨가량을 낮추어 다시 전환이 잘 이루어지게 해야 하며, 그렇지 않을 경우 적지 않은 생성물 손실을 피할 수 없게 된다.

완벽한 전환을 이루어야 하지만, 헥사메틸렌디아민의 선택성 감소 문제로 온도를 더이상 올릴 수 없고(거나) 기술적 이유로 압력을 더이상 높일 수 없다면 그때는 촉매 첨가량을 감소시켜야 한다. 그러나 이렇게 하면 촉매 생산성, 즉, 단위 시간 당 생성되는 헥사메틸렌디아민의 양이 감소할 것이다. 생산성이 어느 수준 아래로 떨어진다면 수소첨가 설비 가동을 중단하여 그 철 촉매를 제거하고 사용된 적이 없거나 재생된 촉매로 대체하여야 한다. 해마다 필요한 이런 중단의 빈도가 높을수록 매년 그 생산 설비가 생산할 수 있는 헥사메틸렌디아민의 양은 적어지게 된다.

본 발명의 목적은 주로 철 원소를 포함하는 촉매 및 용매 암모니아의 존재 하에서 상기에 언급한 단점을 피할 수 있는 경제적이고 기술적으로 간편한 방법으로 아디포니트릴을 촉매 수소첨가 반응시켜 헥사메틸렌디아민을 제조하는 방법을 제시하는 것이다.

본 발명자들은 이러한 목적을 처음에 정의한 방법으로 달성할 수 있음을 알아냈다.

본 발명의 방법은 아디포니트릴 및 6-아미노카프로니트릴의 완전한 전환을 요구하는 것이 아니다. 본 발명은 더 낮은 압력에서도 활성 시간(onstream time)이 훨씬 더 긴 촉매를 제공하고 수소첨가 설비 가동을 덜 중지시키는 방법으로, 선행 기술에 비해 헥사메틸렌디아민 생산성을 크게 증가시킨다.

6-아미노카프로니트릴, 아디포니트릴 또는 이들의 혼합물을 수소첨가 단계로 재순환시켜도 촉매 활성 시간의 단축을 초래하지 않는다는 것은 예측하지 못했던 일이므로 놀라운 것이다. 또한 전체 재순환동안 계 안에서 문제가 될만한 부산물이 전혀 생성되지 않는다는 것도 놀라운 일이다.

본 발명의 방법에 사용되는 아디포니트릴은 일반적으로 통상적인 방법들, 바람직하게는 촉매, 특히 니켈(0) 착물 및 인-함유 공촉매의 존재 하에서 부타디엔을 시안화수소산과 반응시켜 중간체로 펜텐니트릴을 거치는 방법을 통해 제조할 수 있다.

사용되는 촉매는 수소첨가에 의해 아디포니트릴을 헥사메틸렌디아민을 생산하는 데 사용되는 것으로 공지된 통상적인 철 촉매일 수 있다. 바람직한 촉매 전구체는 촉매 전구체의 전체 질량을 기준으로 90 내지 100 중량%, 바람직하게는 92 내지 99 중량%의 산화철, 산화철(II,III), 산화철(II), 수산화철(II), 수산화철(III) 또는 FeOOH와 같은 옥시수산화철을 갖는 것이다. 합성 또는 천연의 산화철, 수산화철 또는 옥시수산화철, 자철광(이상적인 화학식은 Fe_3O_4), 갈색 철광석(이상적인 화학식은 $Fe_2O_3 \times H_2O$), 또는 적철광(이상적인 화학식은 Fe_2O_3)을 사용할 수도 있다.

바람직한 촉매는

a) 철 또는 철 기재 화합물 또는 이들의 혼합물과

b) 알루미늄, 규소, 지르코늄, 티타늄, 바나듐 및 망간으로 구성되는 군에서 선택된 2, 3, 4, 5 또는 6 가지 원소를 기재로 하는 촉진제를 상기 a)를 기준으로 0.001 내지 5 중량%로 포함하고,

c) 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 기재로 하는 화합물을 상기 a)를 기준으로 0 내지 5 중량%로 포함한다.

보다 바람직한 촉매 전구체는 성분 b)가 알루미늄, 규소, 지르코늄, 티타늄, 망간 및 바나듐으로 구성되는 군에서 선택된 2, 3, 4, 5 또는 6 가지 원소를 기재로 하는 촉진제를 0.001 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 4 중량%, 특히 0.1 내지 3 중량%로 포함하는 것이다.

보다 바람직한 촉매 전구체는 성분 c)가 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 마그네슘 및 칼슘으로 구성되는 군에서 바람직하게 선택된 알칼리 또는 알칼리 토금속을 기재로 하는 화합물을 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량%로 포함하는 것이다.

촉매는 지지 또는 비지지 촉매일 수 있다. 적당한 지지 물질의 예로는 산화 알루미늄, 산화 규소, 알루미늄노규산염, 산화 란탄, 이산화 티타늄, 이산화 지르코늄, 산화 마그네슘, 산화 아연 및 제올라이트와 같은 다공성 산화물, 및 추가로 활성 탄소 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

제조는 통상적으로 성분 a)의 전구체를, 필요하다면 촉진제 성분 b) 및 미량 성분 c)의 전구체와 함께 (원하는 촉매 타입에 따라) 지지 물질의 존재 또는 부재 하에서 침전시키고, 필요하다면 생성된 촉매 전구체를 압출물 또는 정제로 가공하고, 건조시킨 다음 소성시켜 제조할 수 있다. 또한 지지 촉매는 일반적으로 지지체를 상기 성분 a), b) 및 필요하다면 성분 c)의 용액을 동시에 또는 연속적으로 첨가하여 포화시키거나 상기 성분 a) 및 필요하다면 성분 b) 및 c)를 통상적인 방법으로 지지체에 분무하여 얻을 수 있다.

성분 a)의 적당한 전구체는 질산염, 염화물, 아세트산염, 포름산염 및 황산염과 같이 통상적으로 물에 쉽게 용해되는 철의 염이며, 질산염인 것이 바람직하다.

성분 b)의 적당한 전구체는 질산염, 염화물, 아세트산염, 포름산염 및 황산염과 같이 통상적으로 물에 쉽게 용해되는, 상기 언급된 금속 및 메탈로이드의 염 또는 착물이며 질산염인 것이 바람직하다.

성분 c)의 적당한 전구체는 수산화물, 탄산염, 질산염, 염화물, 아세트산염, 포름산염 및 황산염과 같이 통상적으로 물에 쉽게 용해되는, 전술된 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 염이며 수산화물 및 탄산염인 것이 바람직하다.

일반적으로 침전은 선택적으로 침전제를 첨가하거나 pH를 변화시키거나 또는 온도를 변화시켜 수용액 중에서 수행할 수 있다.

이렇게 얻어진 촉매 전구물질은 일반적으로 80 내지 150°C, 바람직하게는 80 내지 120 °C에서 건조시키는 것이 보통이다.

소성은 일반적으로 150 내지 500°C, 바람직하게는 200 내지 450°C 범위 내의 온도에서 공기 또는 질소를 포함하는 기류에서 실행한다.

소성 후에, 얻어진 촉매 물질은 일반적으로 환원 대기에 노출시켜 활성화시키는데, 예를 들어 200℃ 내지 500℃, 바람직하게는 250 내지 400℃에서 2 내지 100 시간 동안 수소 분위기 또는 수소 및 질소 등의 불활성 기체를 포함하는 기체 혼합물에 노출시켜 활성화시킨다. 이러한 활성화 단계 동안의 촉매 첨가량은 200 ℓ/ℓ가 바람직하다.

수소를 써서 철산화물을 환원시키는 철 촉매의 활성화는 통상적인 방법, 예컨대 미국 특허 제3,758,584호에 개시된 바와 같이 300 내지 600℃에서 수소 및 암모니아의 혼합물을 사용하거나, 또는 미국 특허 제4,480,051호에 개시된 바와 같이 철산화물을 수소 또는 수소 및 암모니아의 혼합물을 써서 환원시키는 제1단계, 생성된 철 원소를 산소 함유 기체로 처리하는 제2단계, 제1단계의 환원을 반복하는 제3단계로 구성되는 3단계로 수행할 수 있다.

미국 특허 제3,986,985호는 환원된 발화성 철 촉매의 수송 등을 목적으로 이들을 더욱 안정화하는 방법을 개시하고 있다. 이 안정화된 촉매는 수소로 간단히 처리하면 원래의 촉매 활성을 회복할 수 있다.

촉매의 활성화는 합성 반응기로 직접 수행하는 것이 유리한데, 이것은 예를 들어 통상적으로는 20 내지 80℃, 바람직하게는 25 내지 35℃에서 공기와 같은 질소-산소 혼합물로 표면을 부동태화하는 것과 같은 통상적으로 필요한 다른 중간 단계가 없기 때문이다. 그 후, 부동태화된 촉매의 활성화는 180 내지 500℃, 바람직하게는 200 내지 400℃에서 수소를 함유하는 대기 하에 합성 반응기 내에서 수행하는 것이 바람직하다.

촉매는 바람직하게는 상류 또는 하류 모드로 고정층 촉매로 사용되거나 현탁 촉매로 사용될 수 있다.

수소첨가는 배치(batch)식으로 수행될 수도 있지만 암모니아의 존재 하에서 현탁 촉매 그러나 바람직하게는 고정층 촉매를 사용하여 연속적으로 수행하는 것이 바람직하다.

고정층 촉매가 사용된다면 고정층 반응기 R 1(도 1 및 2 참조)을 하향 또는 상향 모드로 작동시킬 수 있다. 이와 관련하여, 하나의 반응기 또는 중간 냉각기를 갖거나 갖지 않는 복수 개의 연속적인 반응기를 연달아 통과하도록 하는 작동 모드를 사용하거나 또는 생성물이 반응기(들) 주위의 액체 순환계에서 재순환하도록 하는 하나 이상의 반응기를 포함하는 작동 모드를 사용할 수 있다.

반응 온도는 통상적으로 70 내지 220 ℃, 특히 80 내지 170℃ 내에 있으며 압력은 통상적으로 100 내지 400 bar, 특히 150 내지 350 bar, 특히 바람직하게는 200 내지 250 bar의 범위 내에 있다.

촉매는 통상적으로 1시간 당, 촉매 1 ℓ당 아디포니트릴이 0.1 내지 3 kg, 특히 0.5 내지 2 kg이 되는 범위의 양으로 첨가한다.

본 발명에 필요한, 반응기 배출물 중의 6-아미노카프로니트릴 농도와 아디포니트릴 농도의 총합이 암모니아를 제외한 수소첨가 혼합물을 기준으로 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 2 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 3 내지 40 중량%(특히 5 내지 30 중량%)의 범위가 되도록 조절하기 위한 온도, 압력, 촉매 첨가량과 같은 매개변수들은 몇 가지 간단한 예비 실험을 통해 쉽게 결정할 수 있다. 단계 a)의 수소첨가 배출물을 단계 b)에서 통상적인 방법, 바람직하게는 DE 19548289에서 개시된 예와 같이 증류하여 암모니아를 제거한다. 이 암모니아는 단계 a)에서 유리하게 재사용될 수 있다.

그 후, 통상적인 방법으로, 바람직하게는 증류를 통해 혼합물에서 헥사메틸렌디아민 및 부산물로 생성된 헥사메틸렌이민을 얻는다. 증류로 얻는 경우, 이것은 복수 개(예를 들어, 두 개 또는 세 개)의 컬럼을 사용하여 이뤄질 수도 있지만, 한 개의 컬럼 K1을 사용하여 수행하는 것이 바람직하다.

그 후, 단계 c)에서 얻어진 헥사메틸렌디아민은 통상적인 방법으로 정제될 수 있고 증류에 의해 정제되는 것이 바람직하다.

단계 c)이후에 남아있는 생성물 스트림은 아디포니트릴, 6-아미노카프로니트릴, 부산물 및 비점이 아디포니트릴보다 높은 화합물("고비점 물질")을 포함한다. 이것들로는 2-(5-시아노펜틸아미노)테트라히드로아제핀 및 2-(6-아미노헥실아미노)테트라히드로아제핀과 같은 질소 염기를 들 수 있다. 단계 d)에서 6-아미노카프로니트릴 및 아디포니트릴은 통상적인 방법, 바람직하게는 증류에 의해 생성물 스트림으로부터 고비점 물질과 함께 제거하거나 따로 제거한다. 증류로 제거하는 경우에는 이것은 복수 개, 예를 들어 두 개(도 2의 K2a 및 K2b) 또는 세 개의 컬럼을 사용하여 수행될 수도 있고 한 개의 컬럼(도 1의 K2)으로 수행될 수도 있다. 한 개의 컬럼(K2)을 사용하는 경우, 6-아미노카프로니트릴은 컬럼의 가장 윗부분에, 그리고 고비점 물질은 컬럼의 하단 생성물로 모이게 되므로, 아디포니트릴은 측류 방출을 통해 얻을 수 있다는 장점이

있다. 아디포니트릴은 2-(5-시아노펜틸아미노)테트라히드로아제핀 및 2-(6-아미노헥실아미노)테트라히드로아제핀처럼 하단 생성물에 존재하는 질소성 염기의 존재 하에서 상당량의 1-아미노-2-시아노시클로펜텐으로 전환될 수 있다. 반대로, 순수한 아디포니트릴은 온도가 200°C인 컬럼의 기부에서 단지 소량의 1-아미노-2-시아노시클로펜텐으로 전환될 뿐이다.

신선한 아디포니트릴 및 단계 e)로부터 재순환된 6-아미노카프로니트릴, 아디포니트릴 또는 이들의 혼합물을 포함하는 단계 a)에서 사용되는 아디포니트릴 중의 1-아미노-2-시아노시클로펜텐 함량은 아디포니트릴을 기준으로 5000 중량 ppm 미만이어야 하며, 10 내지 5000 중량ppm의 범위 내에 있는 것이 유익하고, 10 내지 3000 중량ppm의 범위 내에 있는 것이 바람직하고, 10 내지 1500 중량ppm의 범위 내에 있는 것이 특히 바람직하며, 10 내지 100 중량ppm의 범위 내에 있는 것이 매우 특별히 바람직하다. 신선한 아디포니트릴 및 단계 e)로부터 재순환된 6-아미노카프로니트릴, 아디포니트릴 또는 그의 혼합물을 포함하는 단계 a)에서 사용되는 아디포니트릴 중의 1-아미노-2-시아노시클로펜텐 함량을 낮추면, 6-아미노카프로니트릴 및 헥사메틸렌디아민의 수율이 증가하고 헥사메틸렌디아민의 정제가 용이해진다.

증류에 의한 제거의 경우, 컬럼 기부의 온도는 220°C 미만인 것이 유익하고, 바람직하게는 190°C 미만, 특히 바람직하게는 185°C 미만이어야 하고, 분리되는 화합물의 증기압력이 낮기 때문에 컬럼의 기부 온도는 100°C 이상, 바람직하게는 140°C 이상, 특히 바람직하게는 160°C 이상인 것이 바람직하다. 컬럼 기부의 압력은 0.1 내지 100 mbar의 범위 내에 있는 것이 유익하며, 5 내지 40 mbar의 범위 내에 있는 것이 특히 유익하다. 증류물 중의 하단 생성물 체류 시간은 1 내지 60 분의 범위 내에 있는 것이 유익하고, 5 내지 15 분의 범위 내에 있는 것이 특히 유익하다.

바람직한 실시양태에서는, 상기 증류 조건이 고비점 물질로부터 아디포니트릴을 제거하는 데 적용된다.

바람직한 실시양태에서, 하단 생성물은 고비점 물질을 기준으로 1 내지 80 중량%의 아디포니트릴을 함유한다. 그 후, 추가의 아디포니트릴은 유리하게는 1 내지 50 mbar, 바람직하게는 2 내지 25 mbar 압력의 증발기에서 상기 생성물 스트림으로부터 얻을 수 있다.

단계 e)에서 6-아미노카프로니트릴, 아디포니트릴 또는 그의 혼합물을 다시 단계 a)로 돌려보낸다.

또한 본 발명은 헥사메틸렌디아민을 단계 b)에서 얻어진 혼합물로부터 6-아미노카프로니트릴과 함께 얻은 후, 헥사메틸렌디아민 및 6-아미노카프로니트릴의 혼합물을 두 개의 성분으로 분리할 것을 제시하고 있다.

추가 바람직한 실시양태에서는 단계 a)로 되돌아오게 될 아디포니트릴 스트림이 부산물, 특히 1-아미노-2-시아노시클로펜텐을 함유하고 있는데, 이것은 통상적인 방법, 예를 들어, 증류 또는 추출로 제거될 수 있다.

추가 바람직한 실시양태에서, 단계 a)로 돌아오게 될 아디포니트릴 스트림은 통상적인 방법, 예를 들면 광산과 같은 무기산, 카르복실산과 같은 유기산, 또는 산 이온 교환제로 처리하거나 공기, 오존, 과산화수소, 무기 과산화물 또는 유기 과산화물과 같은 산화제로 처리하여 정제한다.

본 발명의 방법은 수소첨가, 헥사메틸렌디아민의 증류에 의한 정제, 수소첨가 촉매의 활성 시간(onstream time)과 관련해서 분명한 장점을 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

a) 촉매 활성 성분으로서 철 원소를 기재로 하는 촉매 및 용매로서 암모니아의 존재하에 70 내지 220°C 및 100 내지 400 bar에서 아디포니트릴의 수소첨가를 6-아미노카프로니트릴 농도와 아디포니트릴 농도의 총합이 암모니아를 제외한 수소첨가 혼합물을 기준으로 1 내지 50 중량%의 범위가 될 때까지 수행하여 아디포니트릴, 6-아미노카프로니트릴, 헥사메틸렌디아민 및 고비점 물질을 포함하는 혼합물을 얻는 단계,

b) 수소첨가 배출물에서 암모니아를 제거하는 단계,

c) 나머지 혼합물에서 헥사메틸렌디아민을 회수하는 단계,

d) 고비점 물질로부터 6-아미노카프로니트릴 및 아디포니트릴을 각각 또는 함께 분리하는 단계, 및

e) 6-아미노카프로니트릴, 아디포니트릴 또는 이들의 혼합물을 상기 단계 a)로 되돌려보내는 단계

를 포함하는, 촉매 활성 성분으로서 철 원소를 기재로 하는 촉매 및 용매로서 암모니아의 존재하에 승온 및 승압에서 아디포니트릴을 헥사메틸렌디아민으로 촉매 수소첨가하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 고비점 물질로부터의 아디포니트릴 분리가 220°C 미만의 컬럼 기부 온도에서 증류에 의해 수행되는 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 고비점 물질로부터의 아디포니트릴 분리가 185°C 미만의 컬럼 기부 온도에서 증류의 방법으로 수행되는 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 고비점 물질로부터의 아디포니트릴 분리가 증류에 의해 수행되며, 하단 생성물로서 얻어진 고비점 물질 스트림의 아디포니트릴 함량이 고비점 물질 함량을 기준으로 1 내지 80 중량%이도록 하는 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 고비점 물질과 아디포니트릴의 스트림 중 아디포니트릴의 주요 분획을 1 내지 50 mbar의 하류 증발기에서 상기 스트림으로부터 분리하는 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d)와 e) 사이에 아디포니트릴 스트림 중의 1-아미노-2-시아노시클로펜텐 부산물 양을 증류 또는 추출에 의해 감소시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d)와 e) 사이에 아디포니트릴 스트림을 산으로 처리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 사용된 산이 무기산, 카르복실산 또는 산 이온 교환제인 방법.

청구항 9.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d)와 e) 사이에 아디포니트릴 스트림을 산화제로 처리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10.

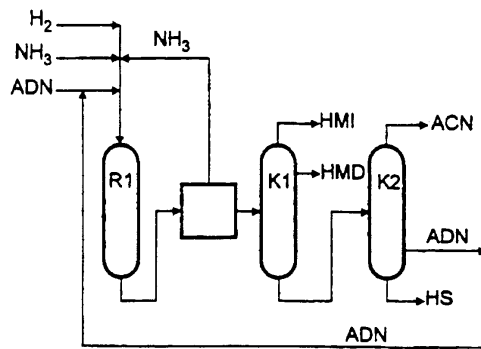
제9항에 있어서, 사용된 산화제가 공기, 오존, 과산화수소, 무기 과산화물 또는 유기 과산화물인 방법.

청구항 11.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 신선한 아디포니트릴 및 단계 e)로부터 되돌아온 6-아미노카프로니트릴, 아디포니트릴 또는 이들의 혼합물을 포함하는 단계 a)에서 사용되는 아디포니트릴 중의 1-아미노-2-시아노시클로펜텐 함량이 아디포니트릴을 기준으로 5000 중량ppm 미만인 방법.

도면

도면1



도면2

