

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 17.04.98.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 22.10.99 Bulletin 99/42.

56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

72) Inventeur(s) : MARION PHILIPPE et MONTARSOLO STEPHANE.

73) Titulaire(s) :

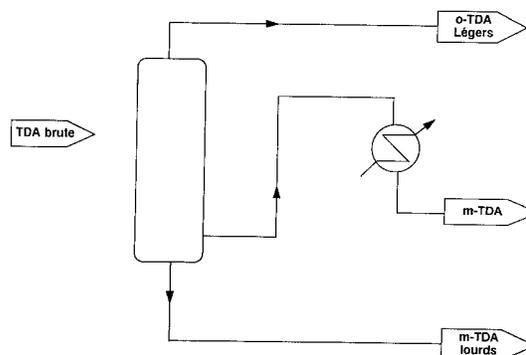
74) Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

54) PROCÉDE DE PURIFICATION DE POLYAMINES AROMATIQUES.

57) La présente invention a pour objet un procédé de purification d'un mélange de polyamines aromatiques obtenues par hydrogénation des composés polynitrés aromatiques correspondants, mélange comprenant les différents isomères desdites amines, ainsi que des sous-produits de réaction. Le procédé selon l'invention consiste à effectuer une distillation dudit mélange, puis à opérer de la manière suivante:

- on sépare un premier flux correspondant à une fraction ou la totalité du flux récupéré en pied de la colonne de distillation, et on l'engage dans une réaction chimique,

- on sépare un second flux correspondant à une fraction du flux récupéré en pied de la colonne de distillation ou un flux soutiré latéralement dans le quart inférieur de ladite colonne est séparée pour être traitée ultérieurement.



## PROCEDE DE PURIFICATION DE POLYAMINES AROMATIQUES

La présente invention a pour objet un procédé de purification de polyamines  
5 aromatiques obtenues par hydrogénation des composés polynitrés aromatiques correspondants.

Il est bien connu que les produits issus de la réaction d'hydrogénation de  
composés polynitrés aromatiques comprennent un mélange des différents isomères  
des composés polyaminés, ainsi que des sous-produits volatils et des sous-produits  
10 dont le point d'ébullition est élevé (appelés aussi par la suite sous-produits lourds).

Ainsi, il est nécessaire, d'une part, et cela de manière évidente, de séparer les  
composés polynitrés aromatiques des sous-produits, mais d'autre part, il peut s'avérer  
important de séparer certains isomères des autres, car tous ne représentent pas le  
même intérêt pour des applications ultérieures.

15 On rencontre ces difficultés pour la toluène diamine (TDA), qui comprend deux  
types d'isomères, ortho et méta, dont seul l'isomère méta présente un intérêt,  
essentiellement pour l'obtention de toluène diisocyanate. En outre, le mélange  
réactionnel issu de la réaction d'hydrogénation comprend des sous-produits volatils,  
tels que la toluidine par exemple, mais aussi des sous-produits lourds.

20 Il est connu dans la technique de traiter le mélange réactionnel issu de la  
réaction d'hydrogénation des composés dinitrés aromatiques correspondants, par  
distillation, après avoir mis en oeuvre des étapes préalables de déshydratation du  
mélange réactionnel et éventuellement d'élimination du solvant s'il était présent lors de  
la réaction d'hydrogénation. En tête de cette colonne de distillation sont récupérés les  
25 sous-produits volatils ainsi que l'isomère ortho-TDA ; en pied de colonne, sont  
récupérés les sous-produits lourds comprenant de la méta-TDA. La quantité de sous-  
produits lourds peut représenter de 0,1 à 2,5 % en poids du mélange récupéré.

Le mélange des sous-produits lourds et de la méta-TDA est alors traité de  
manière à vaporiser toute la méta-TDA présente. Cependant, ce procédé est la cause  
30 d'une perte en méta-TDA qui se trouve emprisonnée dans les sous-produits lourds.  
Cette quantité peut représenter 20 à 50 % en poids des composés lourds.

Le problème qui n'est donc pas résolu de manière parfaitement satisfaisante par  
les procédés classiques, est donc de séparer l'isomère méta-TDA de ces sous-produits  
lourds en perdant le minimum possible de cet isomère.

35 Dans ce but, la demande de brevet WO 94/006752 a proposé de séparer la  
méta-TDA des lourds en distillant ce mélange en présence d'un tiers solvant dont le  
point d'ébullition est supérieur à 290°C. Si ce procédé permet de limiter les pertes en

produit désiré dans les lourds, il nécessite cependant la mise en oeuvre d'un tiers composé ce qui augmente les coûts ainsi que l'installation de nouveaux appareillages.

Dans le brevet allemand DE 196 08 443, la solution préconisée consiste en un agencement comprenant la colonne classique de distillation sous vide et des évaporateurs. Plus particulièrement, le mélange de polyamines est introduit dans la  
5 colonne de distillation sous vide de laquelle on récupère en tête, un mélange de sous-produits légers ainsi que l'ortho-TDA. En pied de colonne, la totalité du flux, comprenant la méta-TDA ainsi que les lourds, est envoyée dans un évaporateur où elle est vaporisée. La fraction vaporisée est condensée et stockée ou mise en jeu dans une  
10 réaction chimique ultérieure. La fraction non vaporisée est mélangée à un flux soutiré latéralement dans la moitié supérieure de la colonne de distillation, puis vaporisée à son tour. Les produits restant liquides sont écartés, pour être détruits par exemple, quant à la fraction vaporisée, elle est retournée à la colonne de distillation. Une variante de cet agencement consiste à alimenter la colonne de distillation, non pas  
15 avec le mélange TDA et sous-produits, mais avec la fraction vaporisée de ce mélange. La fraction non vaporisée est traitée de la même façon que le flux non vaporisé recueilli après la vaporisation du flux récupéré en pied de colonne de la variante précédente. La méta-TDA purifiée est alors récupérée en pied de la colonne de distillation.

20 Ce document décrit un procédé permettant de diminuer, sans toutefois les éliminer, les pertes en méta-TDA présente dans les sous-produits lourds. Cependant, ce procédé est complexe et nécessite l'installation de nombreux appareillages.

La présente invention a pour but de proposer un procédé simple et efficace de purification de mélange de polyamines aromatiques, ne nécessitant pas la mise en  
25 place de coûteux et nombreux appareils.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a donc pour objet un procédé de purification d'un mélange de polyamines aromatiques obtenues par hydrogénation des composés polynitrés aromatiques correspondants, mélange  
30 comprenant les différents isomères desdites amines, ainsi que des sous-produits de réaction. Le procédé selon l'invention consiste à effectuer une distillation dudit mélange, puis à opérer de la manière suivante :

- on sépare un premier flux correspondant à une fraction ou à la totalité du flux récupéré en pied de la colonne de distillation, et on l'engage dans une réaction chimique (telle que la phosgénéation par exemple),
- 35 - on sépare un second flux correspondant à une fraction du flux récupéré en pied de la colonne de distillation ou à un flux soutiré latéralement en phase gazeuse, dans le tiers inférieur de ladite colonne, pour le traiter ultérieurement.

Il a été découvert que la présence de sous-produits lourds dans les isomères souhaités de polyamines ne posait pas de problème particulier ni sur les conditions de mise en oeuvre de réactions chimiques ultérieures conduites sur les polyamines, telles que la phosgénation, ni sur les performances atteintes.

5 La conséquence de ceci est qu'il n'est pas nécessaire de séparer les isomères souhaités des sous-produits lourds créés par la réaction d'hydrogénation dans le cas où l'on met en oeuvre une réaction chimique sur ces polyamines, comme par exemple, la phosgénation. Et il est évident que ceci représente un avantage très important.

10 En effet, ainsi que l'on peut le constater, le problème majeur rencontré dans l'art antérieur était justement de séparer les isomères préférés de ces sous-produits lourds avant d'engager toute réaction chimique ultérieure avec ces isomères.

Par contre, il est intéressant de pouvoir disposer, avec une même installation et moyennant quelques adaptations, d'un moyen de séparer les isomères des sous-

15 Or le procédé selon l'invention permet d'obtenir à la fois, et dans des proportions respectives adaptables selon les besoins du marché par exemple, un mélange comprenant les isomères et les sous-produits lourds, et d'autres part, des isomères exempts de sous-produits lourds (polyamine blanchie).

20 De plus, le procédé selon l'invention de séparation des isomères souhaités des sous-produits lourds est efficace car la pureté en isomères souhaités est d'au moins 99 %, et de manière avantageuse, supérieure ou égale à 99,5 %.

Ces buts et d'autres apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des figures annexées qui vont suivre.

25 La figure 1 représente une première variante, dans laquelle un flux latéral gazeux est soutiré de la colonne de distillation puis introduit dans un condenseur, de manière à obtenir l'isomère souhaité exempt de sous-produits lourds. En pied de cette colonne, on récupère un flux comprenant l'isomère souhaité avec les sous-produits lourds. De manière avantageuse, ce flux est engagé sans autre traitement de purification dans une réaction chimique.

30 La figure 2 représente la seconde variante dans laquelle une fraction du flux récupéré en pied de la colonne de distillation est envoyé dans un évaporateur afin d'y être partiellement vaporisé. La fraction restant liquide est retournée à la colonne de distillation, au niveau du quart inférieur de cette dernière, ou bien au niveau de l'alimentation de celle-ci. La fraction vaporisée, comprenant l'isomère souhaité, est

35 condensée et stockée.

Avant de décrire dans le détail le procédé selon l'invention, les polyamines aromatiques traitées vont être définies.

Ainsi, on entend par polyamine aromatique, tout composé comprenant au moins deux fonctions amine primaire et au moins un motif aromatique en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés, saturés ou non, linéaires, cycliques ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

5 Plus précisément, les radicaux hydrocarbonés précités, substituant éventuellement lesdits motifs aromatiques, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyles, aryles, alkyle-aryles et aryle-alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

De préférence, on entend par polyamine aromatique un composé de formule : H<sub>2</sub>N-R-NH<sub>2</sub>, formule dans laquelle R représente le motif aromatique, substitué ou non,  
10 décrit ci-dessus.

Selon un mode plus particulier de réalisation de l'invention, le motif R précité est éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. A titre d'exemple, on peut notamment citer les noyaux benzénique et naphthalénique substitués ou non par un ou plusieurs radicaux méthyle,  
15 éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle et/ou leurs isomères.

De façon préférée, la polyamine aromatique est choisie parmi la toluène diamine et ses isomères, la xylylène diamine et ses isomères, la phénylène diamine et ses isomères.

Ainsi que cela été indiqué auparavant, lesdites polyamines aromatiques sont  
20 obtenues par hydrogénation des composés polynitrés aromatique correspondants, dont la formule est la suivante : O<sub>2</sub>N-R-NO<sub>2</sub>, formule dans laquelle R a la même définition que précédemment.

L'hydrogénation des composés nitrés est tout à fait classique dans le domaine.

Elle est réalisée en mettant en oeuvre un catalyseur, qui se trouve dispersé dans  
25 le mélange réactionnel. Ce dernier est séparé en fin de réaction par filtration, notamment.

Il est à noter que la réaction d'hydrogénation peut ou non être mise en oeuvre en présence d'un solvant inerte dans le conditions de réactions. Parmi les solvants classiques, on peut citer les alcools présentant un point d'ébullition faible, tels que le  
30 méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, ou même encore des éthers, tels que le tétrahydrofuranne.

Le mélange réactionnel issu de l'hydrogénation comprend les différents isomères des composés polylaminés, des sous-produits lourds et volatils ainsi que de l'eau, et le cas échéant, le solvant.

35 Classiquement, on met en oeuvre une étape de séparation préliminaire du solvant dans le cas où ce dernier est présent, puis de l'eau produite lors de la réaction.

Ces opérations sont tout à fait habituelles dans le domaine et sont réalisées en général par distillation du mélange réactionnel.

Dans tout ce qui va suivre, et pour des raisons de simplification de l'exposé, il ne sera fait référence qu'à la toluène diamine, à ses isomères ortho et méta et aux sous-produits lourds et volatils, obtenus lors de l'hydrogénation des dinitrotoluènes, sachant que le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre pour la purification d'autres mélanges de polyamines obtenues par hydrogénation des composés polynitrés correspondants.

Une fois cette opération réalisée, le mélange réactionnel est alimenté dans une colonne de distillation. Cette colonne est habituellement utilisée dans les procédés de purification des polyamines aromatiques, et a pour but de séparer les isomères souhaités de ceux qui présentent peu d'intérêt et des sous-produits lourds et volatils. Ainsi, et dans le cas particulier de la TDA, en tête de ladite colonne sont récupérés les sous-produits volatils avec l'isomère ortho, en pied, sont récupérés les sous-produits lourds avec de la méta-TDA.

Cette colonne comprend plus particulièrement de 30 à 60 étages théoriques.

Elle peut comprendre indifféremment un garnissage ordonné, des anneaux, des plateaux (perforés, clapets, cloches, etc.).

Généralement, la distillation est effectuée sous vide.

Il est à noter que les paramètres de conduite de la colonne de distillation dépendent bien évidemment de la nature du mélange à traiter.

A titre d'exemple, la distillation du mélange comprenant les divers isomères de la TDA et les sous-produits qui l'accompagnent, est réalisée de telle sorte que la température en pied de la colonne soit de l'ordre de 180 à 220°C.

Quant à la pression en tête de colonne, toujours dans le cas des mélanges précités comprenant la TDA, celle-ci est par exemple de l'ordre de 3 à 120 kPa.

Le mélange à traiter est alimenté, de manière avantageuse, sous la forme d'un flux liquide.

Le niveau de l'introduction du flux dans la colonne peut être déterminé de manière habituelle par l'homme de l'art. Cependant, à titre d'exemple, ce flux est alimenté dans le deuxième tiers de la colonne.

En tête de cette colonne, on récupère classiquement, les sous-produits volatils ainsi que l'isomère dont le point d'ébullition est le plus faible (ortho-TDA).

En pied de colonne on récupère un flux liquide, appelé premier flux, qui comprend les sous-produits lourds avec l'isomère dont le point d'ébullition est le plus élevé (soit la méta-TDA).

De manière avantageuse, ce premier flux est directement engagé, c'est-à-dire sans subir d'autre étape de purification, dans une réaction chimique ultérieure comme la phosgénation par exemple.

La première variante selon l'invention consiste à soutirer latéralement dans le tiers inférieur de la colonne, un flux, qui se présente plus particulièrement sous forme gazeuse. De préférence, le prélèvement a lieu au dessus du bouilleur, et plus particulièrement 1 à 3 plateaux au dessus du bouilleur.

5 Ce second flux comprend l'isomère souhaité, exempt de sous-produits lourds. Il est de manière avantageuse simplement condensé dans un appareil approprié, puis si nécessaire, stocké.

10 Selon cette variante, ce second flux représente au plus 20 % du volume total, ou plus de 80 % du volume total. Notons que par volume total, dans le cas de la première variante, on entend désigner le flux constitué de celui récupéré en pied de colonne et celui soutiré latéralement. De préférence, le second flux représente au plus 20 % du volume total.

15 La seconde variante de l'invention consiste, non plus à soutirer latéralement un flux, mais à écarter une fraction du flux récupéré en pied de colonne, et qui contient donc les sous-produits lourds ainsi que la méta-TDA.

Dans le cas de cette seconde variante, la fraction écartée représente de 10 à 50 % du volume total, c'est-à-dire du flux total récupéré en pied de colonne. De manière avantageuse, cette fraction représente 15 à 30 % du volume total.

Ce second flux est ensuite vaporisé partiellement.

20 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la partie vaporisée représente au plus 97 % en volume total du second flux. De préférence, la partie vaporisée représente entre 50 et 90 % en volume par rapport à la même référence.

Cette opération a lieu dans tout type d'appareillage approprié, tel qu'un bouilleur ou encore un évaporateur à film.

25 Généralement, cette opération a lieu sous vide. On peut procéder à la vaporisation, à une pression similaire à celle de la colonne.

Le taux de vaporisation recherché de la méta-TDA n'étant pas maximum, il est à noter que, de manière avantageuse, il n'est pas nécessaire de mettre en oeuvre des pressions très réduites. Ainsi, des pressions de l'ordre de 6 à 100 kPa conviennent.

30 La température dépendra d'une part des composés à valoriser, de même que du taux de vaporisation souhaité. l'homme de l'art est à même de régler ces conditions de mise en oeuvre.

La fraction vaporisée, qui est exempte de sous-produits lourds, est ensuite condensée avant d'être stockée si nécessaire.

35 La fraction restant liquide est retournée à la colonne de distillation.

Il est à noter que ce flux peut retourner directement à la colonne de distillation. Selon cette possibilité, le flux est introduit dans la colonne dans le tiers inférieur de la

colonne, et de préférence au niveau du bouilleur ou bien 1 à 2 étages théoriques au-dessus de ce dernier.

Selon une autre possibilité, le flux est mélangé ou introduit au même niveau que celui introduit initialement dans la colonne, en d'autres termes le mélange réactionnel  
5 issu de l'hydrogénation, ayant subi préalablement, une déshydratation et éventuellement une élimination du solvant s'il était présent lors de la réaction.

**REVENDICATIONS**

1. Procédé de purification d'un mélange de polyamines aromatiques obtenues par hydrogénation des composés polynitrés aromatiques correspondants, mélange  
5 comprenant les différents isomères desdites amines, ainsi que des sous-produits de réaction ; purification dans laquelle on effectue une distillation du mélange, caractérisé en ce que l'on opère de la manière suivante :
- on sépare un premier flux correspondant à une fraction ou la totalité du flux récupéré en pied de la colonne de distillation, et on l'engage dans une réaction  
10 chimique,
  - on sépare un second flux correspondant à une fraction du flux récupéré en pied de la colonne de distillation ou à un flux soutiré latéralement dans le tiers inférieur de ladite colonne, pour le traiter ultérieurement.
- 15 2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le second flux correspondant à un flux soutiré latéralement, représente au plus 20 % du volume total (flux récupéré en pied de colonne et flux soutiré latéralement) ou plus de 80 % du volume total.
- 20 3. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le second flux est condensé.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le second flux, correspondant à une fraction du flux récupéré en pied de la colonne de distillation,  
25 représente 10 à 50 % du volume total (flux total récupéré en pied de colonne).
5. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le second flux est vaporisé partiellement.
- 30 6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que la partie vaporisée représente au plus 97 % en volume total du second flux, et de préférence représente entre 50 et 90 % en volume par rapport à la même référence.
- 35 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que la vaporisation a lieu à une pression de comprise entre 6 et 100 kPa.

**8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que la partie non vaporisée de ce second flux est retournée à la colonne de distillation et que la partie vaporisée est condensée.**

FIGURE 1

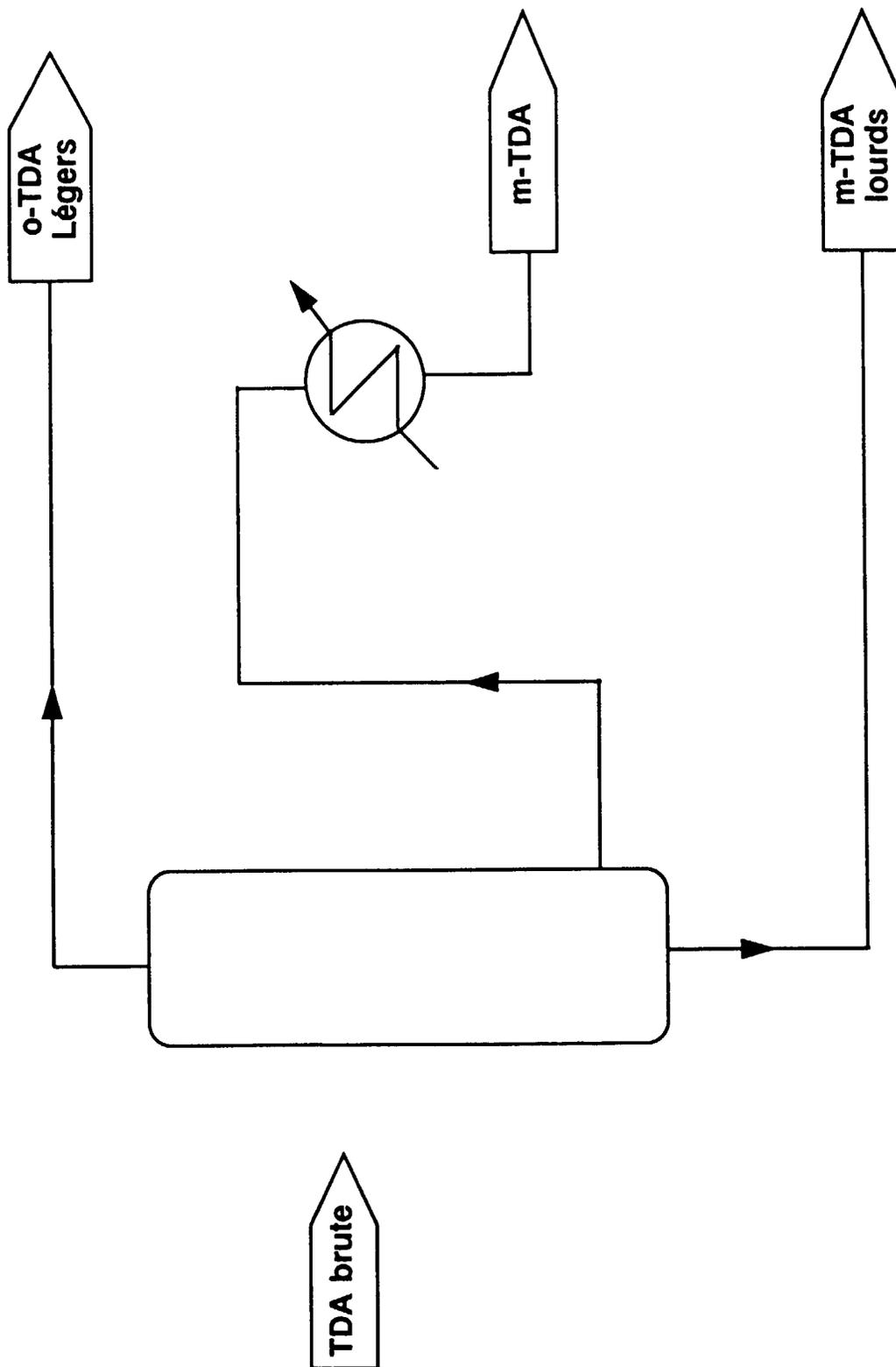
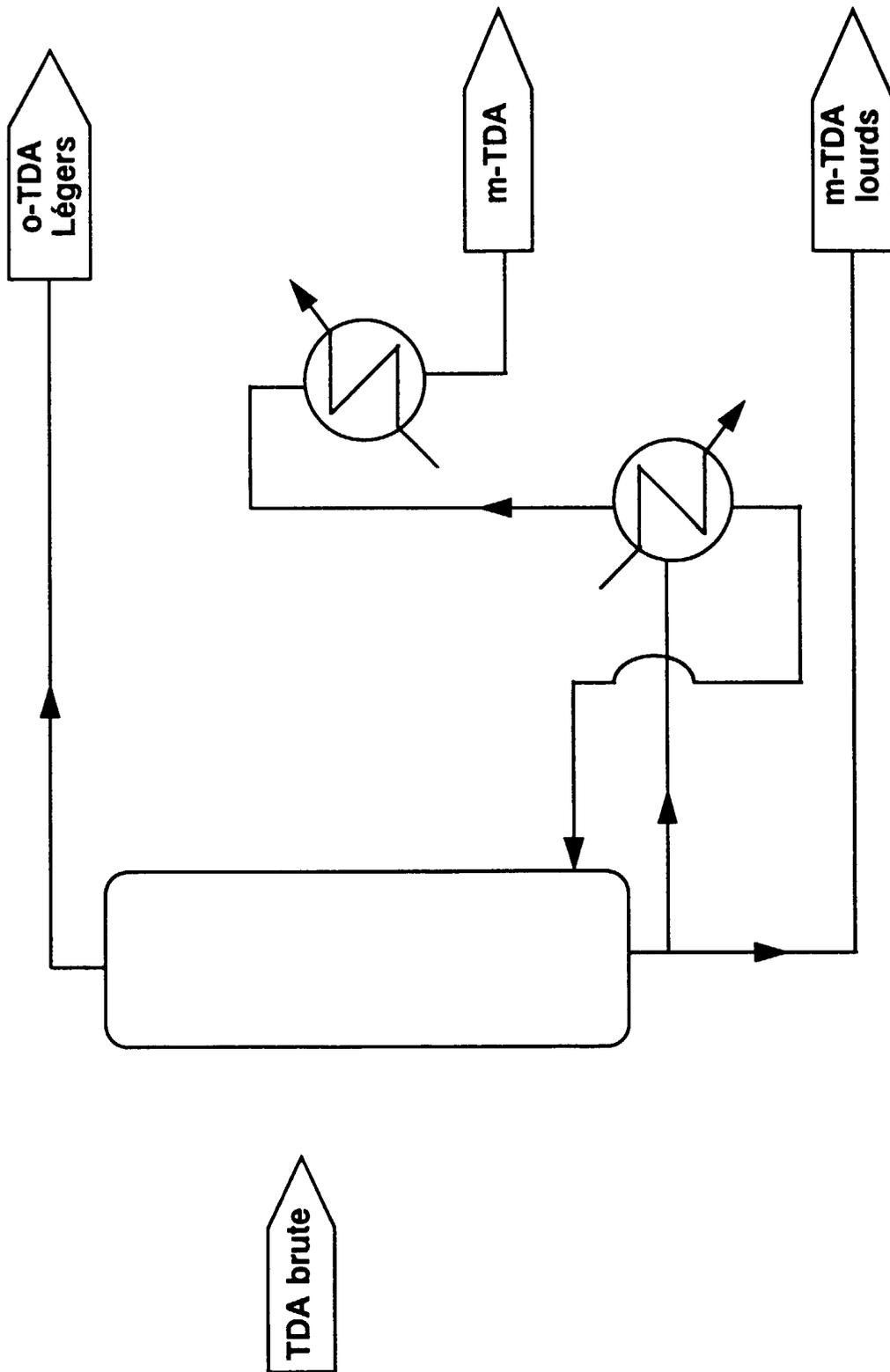


FIGURE 2



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 559216  
FR 9804839

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	DE 196 08 443 C (BAYER) 24 juillet 1997 * le document en entier * ----	1-8
D,A	WO 94 06752 A (BAYER) 31 mars 1994 * revendications; exemple * ----	1-8
A	US 3 420 752 A (VOLDEMAR KIRSS ET AL.) 7 janvier 1969 * revendications; figure * -----	1-8
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
3 décembre 1998		Zervas, B
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)