



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006102382/04, 25.06.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
25.06.2004(30) Конвенционный приоритет:  
27.06.2003 FR 03 07816

(43) Дата публикации заявки: 20.08.2007

(45) Опубликовано: 10.08.2008 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: SU 147189 A1, 01.01.1962. US 4766247,  
23.08.1988. EP 0640585 A2, 01.03.1995. EP  
0640584 A2, 01.03.1995. EP 0262562 A2,  
06.04.1988.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
27.01.2006(86) Заявка РСТ:  
FR 2004/001613 (25.06.2004)(87) Публикация РСТ:  
WO 2005/000785 (06.01.2005)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):  
ЛЕТУРНЕЭР Дидье (FR),  
МАРЬОН Филипп (FR)(73) Патентообладатель(и):  
РОДИА ПОЛИАМИД ИНТЕРМЕДИЭЙТС (FR)

## (54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ДИАМИНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу очистки алифатических диаминов, полученных путем гидрирования соединений динитрила, заключающийся в том, что содержит дополнительную стадию гидрирования диамина в

присутствии катализатора, содержащего элемент, выбранный из группы, содержащей платину, палладий, рутений, родий, иридий, никель, кобальт. Способ позволяет устранять примеси, такие как тетрагидроазепин, гексаметилен и иминоцианоциклопентан. 7 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*C07C 209/84* (2006.01)*C07C 211/09* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006102382/04, 25.06.2004**(24) Effective date for property rights: **25.06.2004**(30) Priority:  
**27.06.2003 FR 03 07816**(43) Application published: **20.08.2007**(45) Date of publication: **10.08.2008 Bull. 22**(85) Commencement of national phase: **27.01.2006**(86) PCT application:  
**FR 2004/001613 (25.06.2004)**(87) PCT publication:  
**WO 2005/000785 (06.01.2005)**Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i  
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj**(72) Inventor(s):  
**LETURNEEH R Did'e (FR),  
MAR'ON Filipp (FR)**(73) Proprietor(s):  
**RODIA POLIAMID INTERMEDIH JTS (FR)****(54) METHOD OF DIAMINE PURIFICATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention concerns a purification method for aliphatic diamines obtained by hydration of dinitrile compounds. The method involves an additional stage of diamine hydration

in the presence of a catalyst containing an element from platinum, palladium, ruthenium, rhodium, iridium, nickel and cobalt group.

EFFECT: enables elimination of admixtures.

8 cl, 3 ex

Настоящее изобретение относится к способу очистки диаминов, полученных гидрированием динитрилов.

Более конкретно, оно относится к очистке гексаметилендиамина, полученного путем гидрирования адипонитрила.

5 Диамины являются важными химическими промежуточными продуктами, в частности, при производстве полимеров. Так, гексаметилендиамин является важным мономером при получении полиамидов, в частности, для производства полигексаметиленадипамида.

10 При получении таких полиамидов важно и необходимо, чтобы гексаметилендиамин обладал очень высокой степенью чистоты. Действительно, присутствие примесей затрудняет достижение высокой степени полимеризации и особенно приводит к получению полимеров желтоватого цвета. Кроме того, существенные трудности возникают при применении таких полимеров, в частности, при производстве нитей или волокон, например, увеличение ломкости при прядении и вытягивании. Кроме того, такие примеси могут нарушить упорядоченность структуры полимера и сечения нитей, вызывая

15 неравномерность окраски, что наносит существенный ущерб качеству текстильных поверхностей. Указанные характеристики равномерности окраски являются первостепенными при изготовлении текстильных материалов для производства одежды и для покрытия поверхностей.

20 Таким образом, уже очень давно проводится работа, направленная на получение гексаметилендиамина, обладающего высокой степенью чистоты или по меньшей мере содержащего минимальное количество соединений, вызывающих потерю указанных характеристик, когда последние могли быть идентифицированы.

25 Так, первый предложенный способ очистки гексаметилендиамина заключается в том, что указанный диамин подвергают перегонке в присутствии основания. Такой способ описан, например, в патентах US 2987452, EP 497333 и GB 1238351. Тем не менее этот способ имеет недостатки, как, например:

30 поддержание растворимости оснований, озоление тяжелых соединений, образованных в ходе перегонки, необходимость использования при производстве оборудования специальных материалов, устойчивых к воздействию коррозионных сред.

Были предложены другие способы, например, перегонка гексаметилендиамина в присутствии воды или инертного соединения (WO 9834900, WO 9834901, WO 9834902).

35 Одна из задач настоящего изобретения заключается в том, чтобы предложить новый способ очистки диаминов, более конкретно гексаметилендиамина, позволяющий по существу устранять нежелательные соединения и, следовательно, получать диамин, пригодный к использованию, в частности, в способах производства полиамидов, более конкретно полиамидов для производства нитей или волокон.

40 Для решения указанной задачи предложен способ очистки алифатических диаминов, в ходе которого диамин или реакционную среду, полученную в результате синтеза диамина, обрабатывают водородом или газом, содержащим водород, в присутствии катализатора, содержащего элемент, выбранный из группы, содержащей платину, палладий, рутений, родий, иридий, никель, кобальт.

45 В предпочтительном варианте осуществления изобретения диамин, подлежащий очистке, содержится в реакционной среде, полученной после синтеза. В наиболее часто применяемых способах синтеза проводят гидрирование динитрильных соединений, например гидрирование адипонитрила до гексаметилендиамина в присутствии катализатора гидрирования, такого как металлы Ренея, например никель Ренея.

50 В этом варианте осуществления обработке гидрированием согласно изобретению подвергают непосредственно реакционную среду, выходящую со стадии синтеза, возможно, после отделения непревращенного динитрила.

В другом варианте осуществления обработке гидрированием согласно изобретению можно подвергать диамин, экстрагированный из реакционной среды, например, перегонкой.

Независимо от варианта осуществления обработки преимущественно используют каталитическую систему типа насыщенного катализатора. Указанные выше каталитический элемент или элементы наносят путем осаждения или адсорбции на носитель, по существу инертный, методами, известными специалисту в данной области. В настоящем изобретении можно использовать любой носитель, обычно применяемый в области катализа на носителе.

Для сведения можно назвать в качестве примера носителя, приемлемого для изобретения, угли, оксиды титана, циркония, магния, оксид алюминия и тому подобные.

Массовая концентрация каталитического элемента обычно составляет от 0,1 до 16% по отношению к каталитической системе элемент/носитель.

Так же стадию гидрирования согласно изобретению можно осуществлять традиционными способами. Предпочтительно применяемыми способами являются либо использование каталитической системы в неподвижном или псевдооживленном слое, либо суспендирование катализатора в реакционной среде и отделение катализатора путем фильтрации или декантации.

Условия проведения реакции гидрирования те же, что известны специалисту в данной области. Для сведения можно указать, что температура реакции составляет от 50 до 200°C, давление водорода составляет при этом от 0,1 до 5 МПа. Кроме того, можно использовать газ, содержащий водород, или добавлять в реакционную среду генератор водорода.

После стадии гидрирования диамин преимущественно экстрагируют из среды путем перегонки традиционными методами либо обработки гидрированием согласно изобретению можно проводить непосредственно в реакционной среде.

В соответствии с другим предпочтительным вариантом осуществления изобретения способ очистки диаминов осуществляют совместно со стадией перегонки диаминов.

В этом варианте осуществления реакционную среду со стадии гидрирования динитрилов до диаминов подают после экстрагирования непрореагировавших динитрилов, на стадию перегонки диаминов, главным образом в нижнюю часть дистилляционной колонны. В таком способе чистый диамин получают в головке колонны.

Согласно изобретению часть жидкого потока, циркулирующего в дистилляционной колонне, выводят и направляют в реактор гидрирования. В реакторе проводят стадию гидрирования согласно изобретению. Полученный поток направляют в дистилляционную колонну, преимущественно в зону, расположенную перед или после зоны выведения, описанной выше.

Способ согласно изобретению более конкретно применяют для очистки алифатических диаминов, линейных или разветвленных, содержащих от 2 до 10 атомов углерода.

Из указанных диаминов предпочтительными являются гексаметилендиамин, метилпентандиамин, полученные путем гидрирования адипонитрила или метилглутаронитрила.

Способ очистки согласно изобретению позволяет устранять примеси, содержащиеся в указанных соединениях, например, в частности тетрагидроазепин (ТНА).

Диамин может содержать другие примеси, такие, например, как гексаметилен, иминоцианоциклопентан (ИССР).

Для оценки качества диаминов, более конкретно гексаметилендиамина, в частности, для использования в качестве мономера для получения полиамида, обычно определяют полярографический показатель этого соединения, называемый IPOL.

Этот полярографический показатель указывает, в частности, на концентрацию соединений иминов в среде. Его определяют путем полярографии и выражают в молях иминной функциональной группы на тонну дозируемого образца.

Другие подробности и преимущества изобретения проиллюстрированы нижеследующими примерами.

#### Пример 1

Гексаметилендиамин, полученный гидрированием адипонитрила в присутствии никеля

Реня, подвергают перегонке.

Массовая концентрация основных примесей составляет:

ТНА, мас.% 0,133

IPOL, ммоль/л 7900

5

Гексаметилендиамин вводят при перемешивании в реактор, содержащий в качестве катализатора палладий на угле, содержащий 0,5% палладия. Катализатор выпускает фирма ENGELHARD.

Давление водорода составляет 18 бар.

10

Через 120 минут протекания реакции при 120°C получают гексаметилендиамин, содержащий 0,0043% ТНА и IPOL которого составляет 4000.

Пример 2

Опыт, аналогичный примеру 1, проводят для обработки гексаметилендиамина, содержащего 0,1066% ТНА и IPOL которого составляет 12000.

15

Через 120 минут обработки при 120°C содержание ТНА уменьшается до 0,0072% и IPOL до 1900.

Пример 3

В соответствии с методикой примера 1 гексаметилендиамин, содержащий 0,0406% ТНА и IPOL которого составляет 4671, обрабатывают в течение 60 минут при температуре 135°C.

20

Получают гексаметилендиамин, содержащий 0,00036% ТНА и IPOL которого составляет 244.

#### Формула изобретения

25

1. Способ очистки алифатических диаминов, отличающийся тем, что содержит стадию гидрирования диамина в присутствии катализатора, содержащего элемент, выбранный из группы, содержащей платину, палладий, рутений, родий, иридий, никель, кобальт, причем диамин синтезируют путем гидрирования соединения динитрила.

30

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор гидрирования является катализатором на носителе, причем носитель каталитического элемента выбирают из группы, содержащей угли, оксиды титана, циркония, магния, оксид алюминия.

3. Способ по любому из пп.1 или 2, отличающийся тем, что диамин выделяют из среды после гидрирования путем перегонки.

35

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что динитрил, присутствующий в полученной реакционной среде, отделяют от указанной полученной реакционной среды до стадии гидрирования.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что гидрирование диамина проводят с катализатором в форме неподвижного или псевдооживленного слоя.

40

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что гидрирование диамина проводят в присутствии суспензии катализатора.

45

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что диамин или реакционную среду синтеза подают в дистилляционную колонну, причем часть жидкого потока, циркулирующего в дистилляционной колонне, выводят через место вывода, расположенное вдоль дистилляционной колонны, и подвергают стадии гидрирования в присутствии катализатора, содержащего элемент, выбранный из группы, содержащей платину, палладий, рутений, родий, иридий, никель, кобальт, причем указанный поток, выведенный после гидрирования, повторно направляют в колонну перед или после места вывода.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что диамин выбирают из группы, содержащей гексаметилендиамин, метилпентандиамин.

50