



159159

Verfahren zur Abtrennung von 6-Aminocapronitril aus Gemischen, die 6-Aminocapronitril, Adipodinitril und Hexamethyldiamin enthalten

5

Beschreibung



G00001

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur destillativen Abtrennung von 6-Aminocapronitril aus Gemischen, die 6-Aminocapronitril, Adipodinitril und Hexamethyldiamin enthalten, wobei man

- a) Hexamethyldiamin aus dem Gemisch abtrennt, unter Erhalt einer Mischung (I), die einen Hexamethyldiamin-Gehalt von weniger als 1 Gew.-% enthält
- b) 6-Aminocapronitril ganz oder teilweise aus Mischung (I) abtrennt, unter Erhalt einer Mischung (II), deren Gehalt an Stoffen, die unter Destillationsbedingungen höher als 6-Aminocapronitril sieden und nicht durch Dimerisierungsreaktionen bei thermischer Belastung von 6-Aminocapronitril entstehen können, kleiner als 1 Gew.-% ist und
- c) aus Mischung (II) ganz oder teilweise vorhandenes Hexamethyldiamin abtrennt unter Erhalt einer Mischung (IV), deren Hexamethyldiamin-Gehalt höher als in Mischung (II) ist und einer Mischung (V), deren Hexamethyldiamin-Gehalt geringer als in Mischung (II) ist.
- 6-Aminocapronitril kann bekanntermaßen zur Herstellung von Caprolactam oder von Polyamiden eingesetzt werden. Für solche Zwecke muß das 6-Aminocapronitril eine hohe Reinheit aufweisen.

Die Herstellung von 6-Aminocapronitril erfolgt üblicherweise durch partielle, katalytische Hydrierung von Adipodinitril, welches durch doppelte Hydrocyanierung von Butadien in Gegenwart von Katalysatoren erhalten werden kann. Dabei erhält man in der Regel ein Gemisch, das 6-Aminocapronitril, nicht umgesetztes Adipodinitril und Hexamethyldiamin, sowie gegebenenfalls Lösungsmittel, Leichtsieder bezüglich Hexamethyldiamin, Hochsieder bezüglich Adipodinitril und andere Nebenprodukte enthält.

Es sind zahlreiche Verfahren zur Abtrennung von 6-Aminocapronitril aus solchen Gemischen unter Erhalt eines 6-Aminocapronitrils in der genannten hohen Reinheit bekannt, beispielsweise aus WO 96/20931 und WO97/23454.

2

Nachteilig bei diesen Verfahren ist der hohe Energieaufwand, der zur Gewinnung von 6-Aminocapronitril ausreichender Reinheit aus dem Gemisch erforderlich ist.

- 5 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die Gewinnung von 6-Aminocapronitril ausreichender Reinheit aus Gemischen, die 6-Aminocapronitril, Adipodinitril, Hexamethyldiamin und gegebenenfalls Lösungsmittel und andere NebenkompONENTEN enthalten, auf tech-
10 nisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht unter Vermeidung der genannten Nachteile.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

- 15 Verfahren zur Herstellung von Gemischen, die 6-Aminocapronitril, Adipodinitril, Hexamethyldiamin und gegebenenfalls Lösungsmittel, Leichtsieder bezüglich Hexamethyldiamin, Hochsieder bezüglich Adipodinitril und andere Nebenprodukte enthalten, sind an sich bekannt.

20

So können Gemische, die 6-Aminocapronitril, Adipodinitril und Hexamethyldiamin enthalten, durch katalytische partielle Hydrierung von Adipodinitril erhalten werden.

- 25 Bezogen auf die Summe aus 6-Aminocapronitril, Adipodinitril und Hexamethyldiamin enthalten solche Gemische üblicherweise von 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 20 bis 70 Gew.-% 6-Aminocapronitril, von 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 20 bis 70 Gew.-% Hexamethylen-
30 diamin, Rest nicht umgesetztes Adipodinitril.

- Der zur Hydrierung eingesetzte Katalysator ist nach bisherigen Beobachtungen hinsichtlich des erfindungsgemäßen Verfahrens unkritisch. Das Gemisch kann von dem Katalysator nach der Hydrie-
35 rung in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Filtration, vorzugsweise im Falle einer Suspensionshydrierung, oder durch Entfernen des Gemisches aus dem Reaktionsgefäß unter Verbleib des Katalysators im Reaktionsgefäß, vorzugsweise im Falle einer Festbetthydrierung, erfolgen.

40

- Vorteilhaft kann man die Hydrierung in Gegenwart eines Lösungsmittels durchführen. Es kommen organische Lösungsmittel, wie Alkohole, vorzugsweise Alkanole, insbesondere C₁-C₄-Alkanole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol,
45 s-Butanol, Ester, vorzugsweise solche einer Alkancarbonsäure, insbesondere einer C₁-C₄-Alkancarbonsäure, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, mit einem Alkanol, ins-

3

besondere einem C₁-C₄-Alkanol, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, Ether, wie lineare oder cyclische Ether, beispielsweise Dimethylether, Diethylether, Methyl-t-butyl-ether, Tetrahydrofuran, Kohlenwasserstoffe, wie
5 aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Amine, wie primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, Lactone, wie Butyrolacton, Lactame, wie Caprolactam, Pyrrolidon, N-Methyl-pyrrolidon, Amide oder anorganische Lösungsmittel, wie Ammoniak, oder
10 deren Gemische in Betracht.

Bevorzugt sind Alkohole, insbesondere Methanol und Ethanol, aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol, und Ammoniak oder deren Gemische.

15

Führt man die Hydrierung in Gegenwart eines Lösungsmittels durch, so enthält das Reaktionsgemisch anschließend dieses Lösungsmittel. Vor dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Lösungsmittel vorteilhaft in an sich bekannter Weise, beispielsweise
20 durch Destillation oder Rektifikation, von dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden.

Diese Abtrennung kann vorteilhaft durch fraktionierende Destillation in einer oder mehreren, wie 2 oder 3 Destillations-
25 apparaturen erfolgen.

Dabei kommen für die Destillation hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York,
30 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen, mit oder ohne Seitenabzug.

Bei der Hydrierung können Nebenprodukte entstehen, beispielsweise
35 Leichtsieder bezüglich Hexamethyldiamin und/oder Stoffe, die höher als Adipodinitril siedend.

Unter Leichtsieder bezüglich Hexamethyldiamin werden im Sinne der vorliegenden Erfindung Verbindungen verstanden, die unter den
40 entsprechenden Destillationsbedingungen einen Siedepunkt unterhalb dessen von Hexamethyldiamin aufweisen.

Als Leichtsieder bezüglich Hexamethyldiamin kommen beispielsweise Hexamethylenimin, Hexylamin, Aminomethylcyclopentylamin,
45 Diaminocyclohexan in Betracht. Solche Verbindungen liegen in den bei der Hydrierung erhaltenen Gemischen in Summe in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis 5 Gew.-%, bezogen auf die

4

Summe aus 6-Aminocapronitril, Adipodinitril und Hexamethylen-diamin, vor.

Vor dem erfindungsgemäßen Verfahren können Leichtsieder bezüglich
5 Hexamethyldiamin vorteilhaft in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Destillation der Rektifikation von dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden.

Diese Abtrennung kann vorteilhaft durch fraktionierende
10 Destillation in einer oder mehreren, wie 2 oder 3 Destillationsapparaturen erfolgen.

Dabei kommen für die Destillation hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of
15 Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen, mit oder ohne Seitenabzug.

20 Gegebenenfalls eingesetztes Lösungsmittel und gegebenenfalls vorhandene Leichtsieder hinsichtlich Hexamethyldiamin können gleichzeitig in Schritt a oder vorher abgetrennt werden. Vorzugsweise trennt man zunächst gegebenenfalls eingesetztes Lösungsmittel (Schritt a0) und dann gegebenenfalls vorhandene Leicht-
25 sieder hinsichtlich Hexamethyldiamin (Schritt a1) ab.

Schritt a1 sollte vorteilhaft bei einem Druck unterhalb atmosphärischen Umgebungsdrucks, vorzugsweise bei einem Druck von weniger als 500 mbar absolut durchgeführt werden.

30 Erfindungsgemäß trennt man in Schritt a Hexamethyldiamin aus dem Gemisch ab unter Erhalt einer Mischung (I), die einen Hexamethyldiamin-Gehalt von weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% bezogen auf Mischung (I) aufweist.

35 Diese Abtrennung kann vorteilhaft durch fraktionierende Destillation in einer oder mehreren, wie 2 oder 3 Destillationsapparaturen erfolgen.

40 Dabei kommen für die Destillation hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen,
45 mit oder ohne, vorzugsweise mit Seitenabzug.

5

Schritt a sollte vorteilhaft bei einem Druck unterhalb atmosphärischen Umgebungsdrucks, vorzugsweise bei einem Druck von weniger als 500 mbar absolut durchgeführt werden.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform kann man Hexamethyldiamin und bezüglich Hexamethyldiamin leichter siedende Komponenten gemeinsam abtrennen, also Schritt a1 und a gemeinsam durchführen.

Dabei kann Hexamethyldiamin vorteilhaft an einem Seitenabzug
10 gewonnen werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform verwendet man eine Kolonne mit einem Trennblech im Bereich zwischen Zulauf und Seitenabzug.

15

- Erfindungsgemäß trennt man in Schritt b 6-Aminocapronitril ganz oder teilweise aus Mischung (I) ab unter Erhalt einer Mischung (II), deren Gehalt an Stoffen, die unter Destillationsbedingungen höher als 6-Aminocapronitril siedend und nicht durch Dimerisierungsreaktionen bei thermischer Belastung von 6-Aminocapronitril
20 entstehen können, kleiner als 2 Gew.-%, vorzugsweise kleiner als 0,1 Gew.-%, ist.

- Diese Abtrennung kann vorteilhaft durch fraktionierende
25 Destillation in einer oder mehreren, wie 2 oder 3 Destillationsapparaturen erfolgen.

Dabei kommen für die Destillation hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of
30 Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen, mit oder ohne, vorzugsweise mit Seitenabzug.

- 35 Schritt b sollte vorteilhaft bei einem Druck unterhalb atmosphärischen Umgebungsdrucks, vorzugsweise bei einem Druck von weniger als 500 mbar absolut durchgeführt werden.

- Erfindungsgemäß trennt man in Schritt c aus Mischung (II) ganz
40 oder teilweise vorhandenes Hexamethyldiamin ab unter Erhalt einer Mischung (IV), deren Hexamethyldiamin-Gehalt höher als in Mischung (II) ist und einer Mischung (V), deren Hexamethyldiamin-Gehalt geringer als in Mischung (II) ist.

45

6

Diese Abtrennung kann vorteilhaft durch fraktionierende Destillation in einer oder mehreren, wie 2 oder 3 Destillationsapparaturen erfolgen.

- 5 Dabei kommen für die Destillation hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen,
10 mit oder ohne Seitenabzug.

Schritt c sollte vorteilhaft bei einem Druck unterhalb atmosphärischen Umgebungsdrucks, vorzugsweise bei einem Druck von weniger als 500 mbar absolut durchgeführt werden.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform sollte der Druck in Schritt a geringer sein als der Druck in Schritt c.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die in Schritt
20 c erhaltene Mischung (IV) in Schritt a zurückgeführt werden. Dabei ist Mischung (IV) vorzugsweise dampfförmig.

- In einer weiteren Ausführungsform von Schritt b im Sinne der vorliegenden Erfindung kann man einen höheren Gehalt an Hochsiedern
25 bezüglich 6-Aminocapronitril zulassen unter Erhalt einer Mischung (IIa), bezüglich 6-Aminocapronitril schwerer siedende Komponenten aus Mischung (IIa) abtrennen unter Erhalt einer Mischung (VI), deren 6-Aminocapronitril-Gehalt höher als in Mischung (II) ist und einer Mischung (VII), deren 6-Aminocapronitril-Gehalt niedri-
30 ger als in Mischung (II) ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man Mischung (VII) in Schritt b zurückführen.

- 35 Der Gehalt an Hexamethyldiamin in Mischung (V) sollte vorteilhaft höchstens 5000 ppm, vorzugsweise 0 bis 1000 ppm, insbesondere 0 bis 200 ppm, bezogen auf das Gewicht von Mischung (V) betragen. Die Summe der Komponenten von Mischung (V) außer 6-Aminocapronitril sollte vorteilhaft höchstens 5000 ppm,
40 vorzugsweise 0 bis 500 ppm, insbesondere 0 bis 200 ppm, bezogen auf das Gewicht von Mischung (V) betragen.

- Der Gesamtenergieverbrauch des erfindungsmäßigen Verfahrens, berechnet als die Summe der Energieverbräuche in den Schritten a, b
45 und c, sowie gegebenenfalls a0 und a1, ist niedriger als der Energieverbrauch, der benötigt wird, wenn man die Abtrennung in nur zwei Schritten a und c, sowie gegebenenfalls a0 und a1,

7

durchführt und den gleichen Hexamethylendiamin-Gehalt im abgetrennten 6-Aminocapronitril erreicht.

Beispiel

5

In einer Destillationskolonne K1 wurden 200 kg/h Hydriergemisch, enthaltend 29 % Hexamethylendiamin, 42 % 6-Aminocapronitril, 27 % Adipodinitril, 0.5 % Leichtsieder und 1.5 % Hochsieder so abgetrennt, dass 1.5 kg/h über Kopf, enthaltend im wesentlichen

10 Leichtsieder, abgezogen wurden.

An einem Seitenabzug wurden 58 kg/h Hexamethylendiamin mit einem 6-Aminocapronitril-Gehalt von 110 ppm abgezogen. Über Sumpf der Kolonne K1 wurden 156.5 kg/h mit einem Hexamethylendiamin-Gehalt
15 von 0.2 % abgezogen. Die Kolonne K1 wurde mit 90 kg/h Dampf betrieben. In einer zweiten Destillationskolonne K2 wurde der Sumpfabzug aus Kolonne K1 so destilliert, dass 116.5 kg/h 6-Aminocapronitril mit einem Hexamethylendiamin-Gehalt von 0.3 % über Kopf abgezogen. Über Sumpf wurden 58 kg/h mit einem 6-Amino-
20 capronitril-Gehalt von 2 % abgezogen. Das Kopfprodukt von Kolonne K2 wurde in einer dritten Kolonne K3 so destilliert, dass über Kopf 17 kg/h dampfförmig abgezogen und in Kolonne K1 zurückgeführt wurden. Die Kolonne K2 wurde mit 30 kg/h Dampf betrieben. An einem Seitenabzug von Kolonne K3 wurden 99.5 kg/h 6-Amino-
25 capronitril mit einem Hexamethylendiamin-Gehalt von 45 ppm abgezogen. Die Kolonne K3 wurde mit 5 kg/h Dampf betrieben. Der Dampfverbrauch der Kolonnen K1 + K3 betrug 95 kg/h.

Vergleichsbeispiel

30

In der Destillationskolonne K1 gemäß Beispiel wurden 200 kg/h Hydriergemisch, enthaltend 29 % Hexamethylendiamin, 42 % 6-Aminocapronitril, 27 % Adipodinitril, 0.5 % Leichtsieder und 1.5 % Hochsieder so abgetrennt, dass 1.5 kg/h über Kopf, enthaltend im
35 wesentlichen Leichtsieder, abgezogen wurden.

An einem Seitenabzug wurden 58 kg/h Hexamethylendiamin mit einem 6-Aminocapronitril-Gehalt von 115 ppm abgezogen. Über Sumpf der Kolonne K1 wurden 156.5 kg/h mit einem Hexamethylendiamin-Gehalt
40 von 0.05 % abgezogen. Um diesen Hexamethylendiamin-Gehalt im Sumpf der Kolonne zu erhalten, waren 140 kg/h Dampf nötig. In einer zweiten Destillationskolonne K2 wurde der Sumpfabzug aus Kolonne K1 so destilliert, dass 116.5 kg/h 6-Aminocapronitril über Kopf abgezogen wurden. Der Hexamethylendiamin-Gehalt im
45 Kopfabzug betrug 800 ppm. Die Kolonne wurde mit 30 kg/h Dampf betrieben.

8

Trotz des höheren Energieverbrauches der Kolonne K1 mit 140 kg/h im Vergleichsbeispiel als die Summe der Energieverbräuche in Kolonnen K1 und K3 gemäß Beispiel mit insgesamt 95 kg/h wurde im Vergleichsbeispiel eine deutlich schlechtere ACN-Reinheit erreicht.

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur destillativen Abtrennung von 6-Aminocapronitril aus Gemischen, die 6-Aminocapronitril, Adipodinitril und Hexamethyldiamin enthalten, wobei man
 - a) Hexamethyldiamin aus dem Gemisch abtrennt, unter Erhalt einer Mischung (I), die einen Hexamethyldiamin-Gehalt von weniger als 1 Gew.-% enthält
 - b) 6-Aminocapronitril ganz oder teilweise aus Mischung (I) abtrennt, unter Erhalt einer Mischung (II), deren Gehalt an Stoffen, die unter Destillationsbedingungen höher als 6-Aminocapronitril siedend und nicht durch Dimerisierungsreaktionen bei thermischer Belastung von 6-Aminocapronitril entstehen können, kleiner als 1 Gew.-% ist und
 - c) aus Mischung (II) ganz oder teilweise vorhandenes Hexamethyldiamin abtrennt unter Erhalt einer Mischung (IV), deren Hexamethyldiamin-Gehalt höher als in Mischung (II) ist und einer Mischung (V), deren Hexamethyldiamin-Gehalt geringer als in Mischung (II) ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man in Schritt a Hexamethyldiamin an einem Seitenabzug gewinnt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man Hexamethyldiamin und bezüglich Hexamethyldiamin leichter siedende Komponenten gemeinsam abtrennt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man die in Schritt c abgetrennte Mischung (IV) teilweise oder vollständig in Schritt a zurückführt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die aus Schritt c in Schritt a zurückgeführte Mischung (IV) dampfförmig ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei man Mischung (VII) teilweise oder vollständig in Schritt b zurückführt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei der Druck in Schritt b so gewählt wird, daß die Sumpftemperatur 185°C nicht übersteigt.