

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 907 261**

51 Int. Cl.:

C07C 209/84 (2006.01)

C07C 211/09 (2006.01)

C07C 209/82 (2006.01)

C07C 209/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2014 PCT/CN2014/094124**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16095136**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2014 E 14908171 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.01.2022 EP 3235804**

54 Título: **Procedimiento para purificar 1,5-pentanodiamina**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.04.2022

73 Titular/es:

CATHAY BIOTECH INC. (50.0%)
4th Floor, Building 5, 1690 Cailun Road,
Zhangjiang Hitech Park, Pudong New District
Shanghai 201203, CN y
CIBT AMERICA INC. (50.0%)

72 Inventor/es:

QIN, BINGBING;
LIU, CHARLIE;
GUO, SHANSHI;
HOU, BENLIANG y
LIU, XUICAI

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 907 261 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para purificar 1,5-pentanodiamina

5 Campo técnico

La presente descripción se refiere a un procedimiento para purificar 1,5-pentanodiamina y la 1,5-pentanodiamina obtenida por el procedimiento.

10 Antecedentes

15 La pentanodiamina (la pentanodiamina mencionada en la presente descripción se refiere a 1,5-pentanodiamina, alias 1,5-diaminopentano, pentametilendiamina, cadaverina) es un importante producto químico intermedio, usado principalmente como monómero para preparar polímeros tales como poliamidas, un intermedio de síntesis orgánica y un agente de curado de resina epoxi, y también se usa para la investigación biológica. Los nylons, que se obtienen por polimerización de 1,5-pentanodiamina, se pueden usar en muchos aspectos de la vida y la producción diarias, tales como aparatos electrónicos, equipos mecánicos y piezas de automóviles.

20 Industrialmente, el procedimiento para preparar 1,5-pentanodiamina es el siguiente: se obtiene una solución de sal de 1,5-pentanodiamina mediante un procedimiento de fermentación o de conversión enzimática; la solución salina se trata añadiendo álcali, extracción y evaporación y similares para obtener una solución acuosa de 1,5-pentanodiamina, seguido de destilación para dar 1,5-pentanodiamina. En la preparación de 1,5-pentanodiamina, además de 1,5-pentanodiamina, también se producen subproductos que contienen un enlace insaturado, tales como 2,3,4,5-tetrahidropiridina (THP).

25 En el procedimiento para preparar nylon con 1,5-pentanodiamina como material de partida, la presencia del subproducto insaturado THP afectaría a la polimerización posterior de 1,5-pentanodiamina, reduciendo así la calidad del producto del polímero, tal como nylon 56. En particular, el THP provocaría la decoloración o la ramificación del polímero. Por lo tanto, reducir la cantidad de impurezas THP en el producto de 1,5-pentanodiamina puede evitar la decoloración del polímero y es fundamental para mejorar la calidad del producto polimérico.

30 En la técnica anterior relacionada con la eliminación y el control eficaz de la impureza THP, como se describe en el documento EP 26684867 de Mitsui Chemicals, los alcoholes grasos que tienen de 4 a 7 átomos de carbono se usan como extractantes para extraer 1,5-pentanodiamina de un caldo de fermentación, que puede reducir eficazmente el contenido de THP en los productos de 1,5-pentanodiamina. Tomando como ejemplo el n-butanol, la tasa de extracción del mismo es del 91,6 %, el contenido de THP en el producto es del 0,1 % en peso; y cuando se usa isobutanol como disolvente, la tasa de extracción es del 86,0 %, el contenido de la impureza THP en el producto es del 0,1 % en peso, y cuando se usa cloroformo como extractante, la tasa de extracción es solo del 61,7 %, el contenido de la impureza THP en el producto es del 0,6 % en peso. Aunque la extracción por alcohol graso de 4 a 7 de átomos de carbono puede obtener un mejor resultado que el uso de cloroformo como extractante, dicha extracción todavía tiene algunos defectos tales como una tasa de extracción relativamente baja, dificultad en la separación de las capas y un alto consumo de energía en la recuperación del extractante, y no es adecuado para la producción a gran escala.

45 Como se describe en el documento CN102449029 de TORAY INDUSTRIES, INC., las resinas de poliamida obtenidas por polimerización de 1,5-pentanodiamina que tienen un contenido total del 0,1 % de THP y piperidina tienen un mejor rendimiento y calidad, donde el procedimiento de extracción del material crudo de amina se realiza usando cloroformo como extractante y una destilación adicional a presión reducida para obtener 1,5-pentanodiamina con un contenido total de impurezas THP y piperidina inferior al 0,1 %. Claramente, la tasa de extracción de cloroformo es relativamente baja, como resultado, una gran cantidad de 1,5-pentanodiamina presente en la fase acuosa no se extrae de manera eficaz, por lo que el rendimiento del producto es bajo y la pérdida es significativa.

50 Por lo tanto, cómo eliminar y controlar eficazmente el contenido de impurezas THP en productos de 1,5-pentanodiamina se ha convertido en un factor clave para controlar la calidad de los productos de 1,5-pentanodiamina y un "cuello de botella" para mejorar la calidad de productos de nylon preparados con 1,5-pentanodiamina.

55 El documento WO 2005/000785 A1 identificado en el informe de búsqueda europeo ampliado describe una invención que se refiere a un procedimiento para purificar diaminas que se obtienen por hidrogenación de dinitrilos.

60 Resumen

La invención se define por las reivindicaciones. Cualquier materia objeto que quede fuera del alcance de las reivindicaciones se proporciona solo con fines informativos

Para resolver los problemas técnicos mencionados anteriormente, la presente descripción proporciona un

procedimiento para purificar 1,5-pentanodiamina, que comprende: proporcionar 1,5-pentanodiamina a purificar; y tratar dicha 1,5-pentanodiamina a purificar mediante el uso de una reacción de reducción, para obtener una 1,5-pentanodiamina purificada.

5 Según una realización de la presente descripción, la 1,5-pentanodiamina a purificar contiene impurezas de 2,3,4,5-tetrahidropiridina.

Según otra realización de la presente descripción, el contenido de la impureza de 2,3,4,5-tetrahidropiridina en la 1,5-pentanodiamina purificada es inferior al 0,05 % en peso.

10 Según otra realización de la presente descripción, el contenido de la impureza de 2,3,4,5-tetrahidropiridina en la 1,5-pentanodiamina purificada es inferior al 0,03 % en peso.

Según otra realización de la presente descripción, la 1,5-pentanodiamina purificada contiene piperidina.

15 Según otra realización de la presente descripción, la purificación comprende además una etapa de destilación para eliminar la piperidina formada por la reducción de 2,3,4,5-tetrahidropiridina, para mantener el contenido de piperidina en la 1,5-pentanodiamina purificada inferior al 0,05 % en peso, basado en el peso de 1,5-pentanodiamina en la 1,5-pentanodiamina a purificar.

20 Según otra realización de la presente descripción, el contenido de piperidina en la 1,5-pentanodiamina purificada es inferior al 0,03 % en peso.

25 Según otra realización de la presente descripción, la reacción de reducción es una reducción electroquímica o una reducción con agente reductor, y el agente reductor es gas hidrógeno.

Según otra realización de la presente descripción, cuando se usa gas hidrógeno como agente reductor, se usa simultáneamente un catalizador a base de níquel o un catalizador a base de platino.

30 Según otra realización de la presente descripción, la reacción de reducción se realiza mediante una hidrogenación de lecho fijo o una hidrogenación de lecho fluido.

Según otra realización de la presente descripción, cuando se usa una hidrogenación catalítica de lecho fijo, la presión del hidrógeno es de 0,5 a 12 MPa y la temperatura de reacción es de 40 a 110 °C.

35 Según otra realización de la presente descripción, cuando se usa una hidrogenación catalítica de lecho fluido, la presión del gas hidrógeno es de 0,5 a 15 MPa y la temperatura de reacción es de 40 a 110 °C.

40 En otro aspecto, la presente descripción proporciona 1,5-pentanodiamina preparada por el procedimiento según cualquiera de las realizaciones mencionadas anteriormente.

El presente procedimiento para purificar 1,5-pentanodiamina es un procedimiento conciso y de operación sencilla, es adecuado para la producción industrial y puede mejorar notablemente la calidad del producto de 1,5-pentanodiamina.

45 **Descripción detallada**

La invención se define mediante las reivindicaciones adjuntas. Cualquier realización que no se encuentre dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas no forma parte de la invención. Los ejemplos típicos que ilustran las características y ventajas de la presente descripción se describirán en detalle en la siguiente descripción. El caldo de fermentación o solución de conversión enzimática que contiene 1,5-pentanodiamina se somete a extracción y destilación para obtener la 1,5-pentanodiamina a purificar, que contiene la impureza 2,3,4,5-tetrahidropiridina. Con el fin de eliminar el efecto de la impureza en la polimerización posterior que produce nylon, en la presente descripción, la 1,5-pentanodiamina a purificar que contiene la impureza mencionada anteriormente se somete a un tratamiento de reducción para convertir 2,3,4,5-tetrahidropiridina en la misma en piperidina. Al hacerlo, el contenido de la impureza de 2,3,4,5-tetrahidropiridina en la 1,5-pentanodiamina purificada es inferior al 0,05 % en peso, o incluso inferior al 0,03 % en peso, y se obtiene un producto de 1,5-pentanodiamina con una alta calidad, que cumple con los estrictos requisitos para el monómero de 1,5-pentanodiamina en la preparación de polímeros tales como el nylon.

60 La presente descripción proporciona un procedimiento para purificar 1,5-pentanodiamina que comprende: proporcionar 1,5-pentanodiamina a purificar; y tratar dicha 1,5-pentanodiamina a purificar mediante el uso de una reacción de reducción para obtener 1,5-pentanodiamina purificada.

En la presente descripción, la 1,5-pentanodiamina a purificar contiene impurezas de 2,3,4,5-tetrahidropiridina.

65 En la presente descripción, después de la reducción de la 1,5-pentanodiamina a purificar, la 2,3,4,5-tetrahidropiridina se reduce en piperidina. El punto de ebullición de la piperidina es significativamente diferente al de la 1,5-

5 pentanodiamina, lo que hace que se separen fácilmente en el procedimiento de destilación posterior, de forma que el contenido de piperidina en la 1,5-pentanodiamina purificada se controla a un nivel de no más del 0,05 % en peso con respecto a la 1,5-pentanodiamina, preferentemente no más del 0,03 % en peso, el contenido es en porcentaje en peso y se basa en el porcentaje en peso de 1,5-pentanodiamina en la 1,5-pentanodiamina purificada. Debido a la ausencia de un enlace insaturado en la piperidina, no hay un efecto significativo sobre la polimerización posterior de la pentanodiamina durante la producción real y, por lo tanto, la conversión de 2,3,4,5-tetrahidropiridina en piperidina también es importante en la producción práctica.

10 En la presente descripción, la 1,5-pentanodiamina a purificar, que contiene 2,3,4,5-tetrahidropiridina como impureza, puede presentarse en forma de 1,5-pentanodiamina que contiene la impureza de 2,3,4,5-tetrahidropiridina, o una solución orgánica o una solución acuosa de la misma. En particular, la 1,5-pentanodiamina a purificar puede obtenerse basificando una solución que contiene sal de 1,5-pentanodiamina seguido de extracción o evaporación, y el contenido de 1,5-pentanodiamina, excepto el disolvente y el agua, es superior al 99 %.

15 En la presente descripción, no existe un límite particular a la fuente de la 1,5-pentanodiamina a purificar. La 1,5-pentanodiamina a purificar se puede preparar por procedimientos químicos. Suyama et al. (The method of decarboxylation of lysine, cuarta edición, Yakugaku Zasshi (1965), Vol. 85(6), págs. 531-533) describe un procedimiento en el que la lisina se hierve en ciclohexano que contiene peróxidos de tetrahidronaftaleno para producir pentanodiamina. La publicación de patente japonesa no examinada N.º SHO-60-23328 describe un procedimiento para producir pentanodiamina a partir de lisina usando compuestos de vinilcetona de éster vinílico 2-cíclico como catalizador. La pentanodiamina también se puede preparar por procedimientos biológicos. Por ejemplo, se obtiene una solución de conversión enzimática mediante la acción de la pentanodiamina descarboxilasa sobre la lisina, y extrayendo así la pentanodiamina (véase el documento JP 200400114A). La lisina resultante se puede convertir simultáneamente en pentanodiamina durante la fermentación regulando positivamente la expresión de lisina descarboxilasa en una cepa productora de lisina, por ejemplo, mediante tecnología genética, o mediante la expresión recombinante de lisina descarboxilasa y, por lo tanto, el caldo de fermentación de pentanodiamina se obtiene mediante fermentación directa (véase Construction of Recombinant Corynebacterium glutamicum Producing 1,5-Pentanediamine by One Step Method, Niu Tao, et al., CHINA BIOTECHNOLOGY, 2010, 30 (8): 93-99).

30 En la presente descripción, no existe un límite particular al procedimiento para producir la 1,5-pentanodiamina a purificar, y se puede usar cualquier procedimiento convencional. Por ejemplo, se puede usar un procedimiento de disolvente, que comprende las siguientes etapas: añadir una base a la solución de la sal de pentanodiamina para ajustar el valor del pH de la misma; usar un disolvente para extraer la pentanodiamina de la misma; y separar la pentanodiamina del disolvente (véanse los documentos JP 200400114A, JP2004222569A, CN101981202A). Por ejemplo, se puede usar un procedimiento de precipitación que comprende las siguientes etapas: mezclar una solución de pentanodiamina con una base para formar una fase de pentanodiamina y una fase acuosa, y separar la pentanodiamina de la fase de pentanodiamina (véanse los documentos JP2009096796A, JP2009131239A). Por ejemplo, se puede usar un procedimiento de filtración por membrana que comprende las siguientes etapas: añadir una base a una solución de la sal de pentanodiamina para ajustar el valor del pH de la misma; usar una nanomembrana para filtrar la sal; y obtener la solución acuosa de pentilendiamina en consecuencia (véase el documento CN101970393A). Además, por ejemplo, se puede usar un procedimiento de reacción que comprende las siguientes etapas: someter la pentanodiamina a una reacción para dar un compuesto que se separe más fácilmente; separar el compuesto de la misma; y reducir el compuesto resultante en pentanodiamina (véanse los documentos CN102712569A, CN102056889A). Además, el documento CN101356151A describe la adición de una cantidad suficiente de amoníaco o hidrazina a la sal de pentanodiamina para formar una fase líquida de pentanodiamina y amoníaco/hidrazina y una fase sólida de una sal inorgánica, seguida de la separación y la extracción de pentanodiamina.

50 En la presente descripción, el procedimiento para extraer o preparar la pentanodiamina a purificar no está particularmente limitado. Por ejemplo, puede usarse el procedimiento descrito en los documentos PCT/CN2013/071044, PCT/CN2013/071045, JP2009096796A, JP 2009131239 A y similares.

55 El disolvente orgánico usado para disolver y extraer la 1,5-pentanodiamina en la presente descripción se refiere a aquel que no reacciona con la 1,5-pentanodiamina, se mantiene inerte durante la reducción por hidrogenación química y tiene cierta solubilidad a 1,5-pentanodiamina. Los disolventes químicos convencionales pueden ser disolventes alcohólicos tales como etanol y butanol.

60 Se puede realizar una reacción de reducción usando un agente reductor químico o mediante reducción electroquímica. Los agentes reductores incluyen elementos metálicos activos tales como Na, Al, Zn, Fe y similares, hidruros metálicos tales como hidruro de litio y aluminio (LiAlH₄), borohidruro de sodio (NaBH₄), borohidruro de cinc (Zn(BH₄)₂), borohidruro de potasio (KBH₄) y similares, sustancias no metálicas reductoras tales como H₂, C, Si, etc., elementos de metales alcalinos tales como Li, Na, K y similares, óxidos reductores tales como CO, SO₂, H₂O₂ y similares, hidruros no metálicos tales como H₂S, NH₃, HCl, CH₄ y similares, sales reductoras tales como Na₂SO₃, FeSO₄ y similares, y otras sustancias reductoras tales como cloruro estannoso (SnCl₂), ácido oxálico (H₂C₂O₄), etanol (C₂H₅OH) y similares.

65 En una realización de la presente descripción, el agente reductor es gas hidrógeno. En particular, la 1,5-

5 pentanodiamina a purificar y el gas hidrógeno se pueden pasar a través de un lecho fijo relleno con un catalizador; la 1,5-pentanodiamina a purificar y el gas hidrógeno también se pueden hacer reaccionar en un reactor de lecho fluido que tiene el catalizador. En otra realización de la presente descripción, se muestra a continuación en ejemplos de referencia, que el agente reductor es un hidruro metálico, y la 1,5-pentanodiamina a purificar y el hidruro metálico se mezclan y se calientan para eliminar la 2,3,4,5-tetrahidropiridina, donde el hidruro metálico incluye, NaBH₄, KBH₄, LiAlH₄, cuya cantidad de sustancia es aproximadamente de 1 a 2 veces la de 2,3,4,5-tetrahidropiridina en la 1,5-pentanodiamina a purificar.

10 En la presente descripción, se muestra a continuación en ejemplos de referencia, que las condiciones de reacción de reducción del hidruro metálico son las siguientes: la cantidad de hidruro metálico que se añadirá depende del contenido de 2,3,4,5-tetrahidropiridina en 1,5-pentanodiamina, y es aproximadamente de 1 a 2 veces de 2,3,4,5-tetrahidropiridina en la 1,5-pentanodiamina a purificar en la cantidad de sustancia. La temperatura de reacción está entre aproximadamente 0 °C y 90 °C, preferentemente aproximadamente 20 °C y 60 °C. Si la temperatura es demasiado alta, aunque se acelere la reacción, pueden tener lugar algunas reacciones secundarias que aumentarían las impurezas en la pentanodiamina. El tiempo de reacción es de aproximadamente 0,5 a 1 hora.

15 En la presente descripción, se muestra a continuación en ejemplos de referencia que se puede añadir un disolvente prático tal como agua, alcohol y similares, en una cantidad del 1 % al 15 % en peso del hidruro metálico como codisolvente para el agente reductor de metal.

20 En la presente descripción, después de la reacción de reducción, se puede continuar con la destilación para eliminar más el producto de reacción y purificar la 1,5-pentanodiamina. La etapa de destilación puede ser una combinación de una o más operaciones de destilación al vacío, separación súbita por evaporación y destilación.

25 En la presente descripción, cuando el agente reductor es gas hidrógeno, se puede usar una hidrogenación de lecho fijo o una hidrogenación de lecho fluido. El catalizador puede ser un catalizador a base de níquel, un catalizador a base de platino u otro catalizador adecuado para la hidrogenación catalítica. El catalizador de la presente descripción es preferentemente un catalizador a base de níquel, y más preferentemente un catalizador a base de níquel soportado, donde el portador puede ser aluminio o alúmina, o puede ser un mineral natural, tal como tierra de diatomeas, o un adsorbente, tal como carbono activado.

30 En la descripción, las condiciones preferidas del procedimiento para la purificación usando la hidrogenación catalítica de lecho fijo son: presión de hidrógeno de 0,5 a 10 MPa, y la temperatura de reacción de la purificación por hidrogenación de 40 a 110 °C.

35 En la presente descripción, las condiciones de procedimiento preferidas para la purificación usando la hidrogenación catalítica de lecho fluido son: presión de hidrógeno de 0,5 a 15 MPa, la temperatura de reacción de la purificación por hidrogenación de 40 a 110 °C, la cantidad de adición del catalizador del 0,1 % en peso al 5 % en peso basado en el peso de 1,5-pentanodiamina en la 1,5-pentanodiamina a purificar.

40 En la descripción, la impureza de 2,3,4,5-tetrahidropiridina se convierte en piperidina saturada por reducción química. El contenido de 2,3,4,5-tetrahidropiridina en 1,5-pentanodiamina se reduce a menos del 0,1 % en peso, preferentemente menos del 0,05 % en peso, más preferentemente menos del 0,03 % en peso, o incluso menos del 0,01 % en peso. Se elimina el daño de la 2,3,4,5-tetrahidropiridina a la polimerización que produce nylon. La piperidina producida por la reacción de reducción se puede separar de la 1,5-pentanodiamina en una destilación posterior. El impacto de la piperidina sin enlace insaturado en la polimerización que produce nylon es mucho menor que el de la 2,3,4,5-tetrahidropiridina. Prácticamente no se pierde producto de 1,5-pentanodiamina, y en el procedimiento no se produciría más pureza, excepto 2,3,4,5-tetrahidropiridina. La presente descripción puede eliminar eficazmente las impurezas a un coste menor para obtener un producto de 1,5-pentanodiamina purificada con alta calidad.

45 50 Después de convertir la impureza de 2,3,4,5-tetrahidropiridina en piperidina mediante el procedimiento de reducción de la presente descripción, la pentanodiamina purificada resultante puede eliminar adicionalmente la piperidina convertida, o se somete directamente a un procedimiento posterior sin eliminar la piperidina. El procedimiento para eliminar piperidina incluye el uso de resinas de intercambio iónico, adsorción con carbono activado, extracción o extracción por destilación, etc. El procedimiento mencionado anteriormente para eliminar piperidina puede usarse solo o en combinación de dos o más.

55 60 El agente reductor de metal de la descripción puede suministrar directamente una fuente de hidrógeno, y una imina puede reducirse convenientemente en amina sin un catalizador adicional. La condición de reacción es suave, el procedimiento y la operación son sencillos y el procedimiento es adecuado para la producción industrial a gran escala.

La descripción se describirá ahora en detalle por medio de ejemplos específicos y ejemplos de referencia para aclarar las características y ventajas de la descripción.

65 Entre ellos, la 1,5-pentanodiamina a purificar en los siguientes ejemplos se puede obtener por extracción o destilación. Específicamente, se puede hacer referencia a los documentos PCT/CN2013/071044, PCT/CN 2013/071045, JP

2009096796 A, JP 2009131239 A y similares.

El procedimiento para preparar el caldo de fermentación usado en los ejemplos se puede encontrar en las Patentes PCT/CN 2013/071044, PCT/CN2013/071045, JP 2009096796 A, JP 2009131239 A y similares.

En los ejemplos y ejemplos comparativos enumerados en esta invención, se usaron los siguientes procedimientos de prueba:

1, cromatografía de gases de pentanodiamina (GC)

Los procedimientos de prueba para pentanodiamina y 2,3,4,5-tetrahidropiridina:

Véase el documento CN102782146 A, usando el procedimiento de normalización de fase gaseosa.

2, procedimiento de detección de color del nylon: documento

GB-T 2409-1980, usando un instrumento KONICA MINOLTA CM-3600A.

Ejemplo de referencia 1

En un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con agitador y termómetro se cargaron 250 g de 1,5-pentanodiamina a purificar en una concentración en masa del 99 %. La 1,5-pentanodiamina a purificar contenía 500 mg de impureza orgánica 2,3,4,5-tetrahidropiridina (THP) (6 mmol, 0,2 % en peso, basado en el peso de 1,5-pentanodiamina en la 1,5- pentanodiamina a purificar). A continuación, se añadieron 240 mg de NaBH₄ (6 mmol) en el matraz de fondo redondo. La temperatura de la solución en el matraz se controló a de 5 a 10 °C. Después de agitar durante 1 hora, se añadió una pequeña cantidad de agua para interrumpir la reacción.

Se tomó una muestra de 1,5-pentanodiamina en la solución después de la reacción de reducción química y se analizó. Los resultados analíticos mostraron que la 1,5-pentanodiamina tenía una pureza del 99,41 %, el contenido de THP era del 0,06 % en peso y el contenido de piperidina era del 0,16 % en peso (normalizado).

La solución de 1,5-pentanodiamina reducida mencionada anteriormente se sometió a destilación y la 1,5-pentanodiamina se separó adicionalmente de la impureza de piperidina para obtener la 1,5-pentanodiamina purificada.

La 1,5-pentanodiamina purificada se detectó por GC. Los resultados mostraron que la 1,5-pentanodiamina tenía una pureza del 99,86 % en peso, el contenido de THP era del 0,06 % en peso y el contenido de piperidina era del 0,05 % en peso (normalizado).

Ejemplo de referencia 2

En un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con agitador y termómetro se cargaron 250 g de 1,5-pentanodiamina a purificar en una concentración en masa del 99 %. La 1,5-pentanodiamina a purificar contenía 500 mg de impureza orgánica THP (6 mmol, 0,2 %). Se añadieron 25 ml de metanol y 240 mg de NaBH₄ (6 mmol) en el matraz de fondo redondo, y la temperatura de la solución en el matraz se controló a de 0 a 10 °C. Después de agitar durante 1 hora, se añadió una pequeña cantidad de agua para interrumpir la reacción.

Se tomó una muestra de 1,5-pentanodiamina en la solución después de la reacción de reducción química y se analizó. Los resultados analíticos mostraron que la 1,5-pentanodiamina tenía una pureza del 99,46 %, el contenido de THP era del 0,05 %, el contenido de piperidina era del 0,15 % (normalizado).

La solución de 1,5-pentanodiamina reducida mencionada anteriormente se sometió a destilación y la 1,5-pentanodiamina se separó adicionalmente de impureza de piperidina para obtener 1,5-pentanodiamina purificada.

La 1,5-pentanodiamina purificada se detectó por GC. Los resultados mostraron que la 1,5-pentanodiamina tenía una pureza del 99,89 %, el contenido de THP era del 0,05 % y el contenido de piperidina era del 0,02 % (normalizado).

Ejemplo de referencia 3

En un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con agitador y termómetro se cargaron 250 g de 1,5-pentanodiamina a purificar en una concentración en masa del 99 %. La 1,5-pentanodiamina a purificar contenía 500 mg de impureza orgánica THP (6 mmol, 0,2 %). Se añadieron 30 ml de agua purificada y 240 mg de NaBH₄ (6 mmol) en el matraz de fondo redondo, y la temperatura de reacción se controló a de 10 a 15 °C. Después de agitar durante 0,5 hora, se añadió una pequeña cantidad de agua para interrumpir la reacción.

Se tomó una muestra de 1,5-pentanodiamina en la solución después de la reacción de reducción química y se analizó. Los resultados mostraron que la 1,5-pentanodiamina tenía una pureza del 99,32 %, el contenido de THP era del 0,04

% y el contenido de piperidina era del 0,15 % (normalizado).

La solución de 1,5-pentanodiamina reducida mencionada anteriormente se sometió a destilación y la 1,5-pentanodiamina se separó adicionalmente de impureza de piperidina para obtener 1,5-pentanodiamina purificada.

La 1,5-pentanodiamina purificada se detectó por GC. Los resultados mostraron que la 1,5-pentanodiamina tenía una pureza del 99,91 %, el contenido de THP era del 0,04 % y el contenido de piperidina era del 0,01 % (normalizado).

Ejemplo de referencia 4

En un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con agitador y termómetro se cargaron 250 g de 1,5-pentanodiamina a purificar en una concentración en masa del 99 %. La 1,5-pentanodiamina a purificar contenía 500 mg de impureza orgánica THP (6 mmol, 0,2 %). Se añadieron 480 mg de NaBH₄ (12 mmol) en el matraz de fondo redondo. Después de agitar a de 15 a 20 °C durante 0,5 horas, se añadió una pequeña cantidad de agua para interrumpir la reacción.

Se tomó una muestra de 1,5-pentanodiamina en la solución después de la reacción de reducción química y se analizó. Los resultados analíticos mostraron que la 1,5-pentanodiamina tenía una pureza del 99,36 %, el contenido de THP era del 0,05 % y un contenido de piperidina era del 0,14 % (normalizado).

La solución de 1,5-pentanodiamina reducida mencionada anteriormente se sometió a destilación y la 1,5-pentanodiamina se separó adicionalmente de impureza de piperidina para obtener 1,5-pentanodiamina purificada.

La 1,5-pentanodiamina purificada se detectó por GC. Los resultados mostraron que la 1,5-pentanodiamina tenía una pureza del 99,90 %, el contenido de THP era del 0,05 % y el contenido de piperidina era del 0,01 % (normalizado).

Ejemplo de referencia 5

En un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con agitador y termómetro se cargaron 250 g de 1,5-pentanodiamina a purificar en una concentración en masa del 99 %. La 1,5-pentanodiamina a purificar contenía 500 mg de impureza orgánica THP (6 mmol, 0,2 %). Se añadieron 228 mg de LiAlH₄ (6 mmol) en el matraz de fondo redondo y se realizó una reacción de reducción a de 20 a 25 °C durante 1 hora con agitación. Se añadió una pequeña cantidad de agua para interrumpir la reacción.

Se tomó una muestra de 1,5-pentanodiamina en la solución después de la reacción de reducción química y se analizó. Los resultados mostraron que la 1,5-pentanodiamina tenía una pureza del 99,45 %, el contenido de THP era del 0,03 %, el contenido de piperidina era del 0,16 % (normalizado).

La solución de 1,5-pentanodiamina reducida mencionada anteriormente se sometió a destilación y la 1,5-pentanodiamina se separó adicionalmente de impureza de piperidina para obtener 1,5-pentanodiamina purificada.

La 1,5-pentanodiamina purificada se detectó por GC. Los resultados mostraron que la 1,5-pentanodiamina tenía una pureza del 99,87 %, el contenido de THP era del 0,03 % y el contenido de piperidina era del 0,03 % (normalizado).

Ejemplo 6

Una solución de pentanodiamina en butanol (el contenido de pentanodiamina era del 6 % en peso) preparada según el procedimiento de extracción de la publicación de solicitud de patente china CN101981202A se pasó a través de un aparato de destilación para fraccionar el butanol, con el fin de obtener 1,5-pentanodiamina a purificar. El contenido de 1,5-pentanodiamina fue del 98 % y el contenido de THP fue del 0,21 %.

Se cargó un catalizador soportado a base de níquel de 100 ml (CRI International Ltd., KL6565) en el centro de un reactor de acero inoxidable que tenía un diámetro interno de 20 mm y una longitud de 720 mm. Se añadieron arenas de cuarzo con un tamaño de partícula de 20 a 40 de malla como capa de soporte en la parte inferior del reactor, y se añadió una pequeña cantidad de arenas de cuarzo de 20 a 40 de malla en la parte superior del reactor para ajustar la distribución del líquido. La temperatura se controló automáticamente mediante el uso de calefacción eléctrica. Después de activar el catalizador, la 1,5-pentanodiamina a purificar se mezcló con gas hidrógeno y se pasó a través del lecho del catalizador desde arriba hacia abajo. Se realizó una reacción de hidrogenación catalítica en las siguientes condiciones: la presión del gas hidrógeno en el reactor se controló a 3 MPa (presión manométrica); la temperatura de reacción se mantuvo en un intervalo de 50 a 80 °C; y el caudal de alimentación de 1,5-pentanodiamina a purificar fue de 200 ml/hora. Por lo tanto, la 2,3,4,5-tetrahidropiridina en la 1,5-pentanodiamina a purificar se convirtió en piperidina.

Después de reaccionar en el reactor anterior, el producto de reacción que salía de la salida del reactor se enfrió, se licuó y se cuantificó mediante cromatografía de gases.

Se tomó una muestra de 1,5-pentanodiamina en la solución después de la reacción de hidrogenación catalítica y se

analizó. Los resultados mostraron que la 1,5-pentanodiamina tenía una pureza del 99,51 %, el contenido de 2,3,4,5-tetrahidropiridina era del 0,006 % y el contenido de piperidina era del 0,23 % (normalizado).

Ejemplo 7

Una solución de pentanodiamina en butanol (el contenido de pentanodiamina era del 6 % en peso) preparada según el procedimiento de extracción de la publicación de solicitud de patente china CN101981202A se pasó a través de un aparato de destilación para fraccionar el butanol, con el fin de obtener 1,5-pentanodiamina a purificar. El contenido de 1,5-pentanodiamina fue del 98 % y el contenido de THP fue del 0,21 %.

Se cargó un catalizador soportado a base de níquel de 100 ml (CRI International Ltd., KL7767) en el centro de un reactor de acero inoxidable que tenía un diámetro interno de 20 mm y una longitud de 720 mm. Se añadieron arenas de cuarzo con un tamaño de partícula de 20 a 40 de malla como capa de soporte en la parte inferior del reactor, y se añadió una pequeña cantidad de arenas de cuarzo de 20 a 40 de malla en la parte superior del reactor para ajustar la distribución del líquido. La temperatura se controló automáticamente mediante el uso de calefacción eléctrica. Después de activar el catalizador, la 1,5-pentanodiamina a purificar se mezcló con gas hidrógeno y se pasó a través del lecho del catalizador desde arriba hacia abajo. Se realizó una reacción de hidrogenación catalítica en las siguientes condiciones: la presión del gas hidrógeno en el reactor se controló a 0,5 MPa (presión manométrica); la temperatura de reacción se mantuvo en un intervalo de 100 a 110 °C; y el caudal de alimentación de 1,5-pentanodiamina a purificar fue de 50 ml/hora. Por lo tanto, la 2,3,4,5-tetrahidropiridina en la 1,5-pentanodiamina a purificar se convirtió en piperidina.

Después de reaccionar en el reactor anterior, el producto de reacción que salía de la salida del reactor se enfrió, se licuó y se cuantificó mediante cromatografía de gases.

Se tomó una muestra de 1,5-pentanodiamina en la solución después de la reacción de hidrogenación catalítica y se analizó. Los resultados mostraron que la 1,5-pentanodiamina tenía una pureza del 99,52 %, el contenido de 2,3,4,5-tetrahidropiridina era del 0,003 % y el contenido de piperidina era del 0,20 % (normalizado).

Ejemplo 8

Una solución de pentanodiamina en butanol (el contenido de pentanodiamina era del 6 % en peso) preparada según el procedimiento de extracción de la publicación de solicitud de patente china CN101981202A se pasó a través de un aparato de destilación para fraccionar el butanol, con el fin de obtener 1,5-pentanodiamina a purificar. El contenido de 1,5-pentanodiamina fue del 98 % y el contenido de THP fue del 0,21 %.

Se cargó un catalizador soportado a base de níquel de 100 ml (CRI International Ltd., KL7767) en el centro de un reactor de acero inoxidable que tenía un diámetro interno de 20 mm y una longitud de 720 mm. Se añadieron arenas de cuarzo con un tamaño de partícula de 20 a 40 de malla como capa de soporte en la parte inferior del reactor, y se añadió una pequeña cantidad de arenas de cuarzo de 20 a 40 de malla en la parte superior del reactor para ajustar la distribución del líquido. La temperatura se controló automáticamente mediante el uso de calefacción eléctrica. Después de activar el catalizador, la 1,5-pentanodiamina a purificar se mezcló con gas hidrógeno y se pasó a través del lecho del catalizador desde arriba hacia abajo. Se realizó una reacción de hidrogenación catalítica en las siguientes condiciones: la presión del gas hidrógeno en el reactor se controla a 10 MPa (presión manométrica); la temperatura de reacción se mantiene en un intervalo de 40 a 60 °C; y el caudal de alimentación de 1,5-pentanodiamina a purificar es de 600 ml/hora. Por lo tanto, la 2,3,4,5-tetrahidropiridina en la 1,5-pentanodiamina a purificar se convirtió en piperidina.

Después de reaccionar en el reactor anterior, el producto de reacción que salía de la salida del reactor se enfrió, se licuó y se cuantificó mediante cromatografía de gases.

Se tomó una muestra de 1,5-pentanodiamina en la solución después de la reacción de hidrogenación catalítica y se analizó. Los resultados mostraron que la 1,5-pentanodiamina tenía una pureza del 99,47 %, el contenido de 2,3,4,5-tetrahidropiridina era del 0,004 % y el contenido de piperidina era del 0,20 % (normalizado).

Ejemplo 9

Una solución de pentanodiamina en butanol (el contenido de pentanodiamina era del 6 % en peso) preparada según el procedimiento de extracción de la publicación de solicitud de patente china CN101981202A se pasó a través de un aparato de destilación para fraccionar el butanol, con el fin de obtener 1,5-pentanodiamina a purificar. El contenido de 1,5-pentanodiamina fue del 98 % y el contenido de 2,3,4,5-tetrahidropiridina fue del 0,21 %.

En un autoclave de 5 l añadieron 2 l del líquido de pentanodiamina mencionado anteriormente y, a continuación, 1,6 g de catalizador de níquel esqueleto activado (fabricado por la planta de catalizadores de Jinzhou). La reacción se realizó durante un total de 6 horas a presión de hidrógeno en el autoclave controlado a 12 MPa (presión manométrica), siendo la temperatura de reacción de 105 a 110 °C y con agitación. A continuación, el catalizador se separó por

precipitación para dar una solución de la pentanodiamina. El producto resultante se cuantificó por cromatografía de gases.

5 Se tomó una muestra de 1,5-pentanodiamina en la solución después de la reacción de hidrogenación catalítica y se analizó. Los resultados mostraron que la 1,5-pentanodiamina tenía una pureza del 99,51 %, el contenido de 2,3,4,5-tetrahidropiridina era del 0,01 % y el contenido de piperidina era del 0,18 % (normalizado).

Ejemplo 10

10 Una solución de pentanodiamina en butanol (el contenido de pentanodiamina era del 6 % en peso) preparada según el procedimiento de extracción de la publicación de solicitud de patente china CN101981202A se pasó a través de un aparato de destilación para fraccionar el butanol, con el fin de obtener 1,5-pentanodiamina a purificar. El contenido de 1,5-pentanodiamina fue del 98 % y el contenido de THP fue del 0,21 %.

15 En un autoclave de 5 l añadieron 2 l del líquido de pentanodiamina mencionado anteriormente y, a continuación, se añadieron 90 g de catalizador de níquel esqueleto activado (fabricado por la planta de catalizadores de Jinzhou) y 10 g de catalizador soportado a base de paladio activado (CRI International Ltd. KL7767). La reacción se realizó durante un total de 2 horas a presión de hidrógeno en el autoclave controlado a 12 MPa (presión manométrica), siendo la temperatura de reacción de 45 °C y con agitación. A continuación, el catalizador se separó por precipitación para dar una solución de la pentanodiamina. El producto resultante se cuantificó por cromatografía de gases.

20 Se tomó una muestra de 1,5-pentanodiamina en la solución después de la reacción de hidrogenación catalítica y se analizó. Los resultados mostraron que la 1,5-pentanodiamina tenía una pureza del 99,51 %, el contenido de 2,3,4,5-tetrahidropiridina era del 0,007 % y el contenido de piperidina era del 0,19 % (normalizado).

25

Ejemplo comparativo 1

30 En un matraz de fondo redondo de 500 ml equipado con un agitador y un termómetro se cargaron 250 g de 1,5-pentanodiamina en una concentración en masa del 99 % que contenía 500 mg de impureza orgánica THP (6 mmol, 0,2 %).

Ejemplo de aplicación

35 En un caldero esmaltado de 100 l, el aire se reemplazó por nitrógeno por medio de un gas de purga al vacío y el caldero esmaltado se protegió con nitrógeno. Se añadió al caldero una solución acuosa de 40 kg de 1,5-pentanodiamina y la solución se calentó a 60 °C con agitación. A la solución se le añadió ácido adípico (fabricado por PetroChina Liaoyang Petrochemical, la misma a continuación) para ajustar el pH de la solución a 7,5, para preparar una solución de sal de nylon del ácido adípico de pentanodiamina.

40 En un caldero de polimerización de 100 l, el aire se reemplazó por nitrógeno y la solución de sal de nylon se transfirió al caldero de polimerización. La temperatura del baño de aceite se elevó a 230 °C. Cuando la presión en el caldero suba a 1,73 MPa, se producirá una liberación de gas. Cuando la temperatura en el caldero alcanzó los 265 °C, el caldero se sometió a vacío a -0,06 MPa (presión manométrica de vacío), y este vacío se mantuvo durante 20 min, para fabricar el nylon correspondiente.

45

El caldero de polimerización se llenó con gas nitrógeno hasta que la presión del mismo alcanzó 0,5 MPa y, a continuación, el contenido del caldero en estado fundido comenzó a descargarse y peletizarse usando un peletizador. Después de secar al vacío durante 8 horas a 80 °C, se realizó la detección del color.

50 La poliamida se preparó a partir de la 1,5-pentanodiamina obtenida en los Ejemplos de referencia 1 a 5, los Ejemplos 6 a 10 y el Ejemplo comparativo 1 según el procedimiento anterior, y se examinó el índice de amarillo de la poliamida obtenida. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

	El contenido de THP en la 1,5-pentanodiamina purificada	Índice de amarillo del nylon
Ejemplo de referencia 1	0,06 %	6
Ejemplo de referencia 2	0,05 %	5
Ejemplo de referencia 3	0,04 %	5
Ejemplo de referencia 4	0,05 %	6
Ejemplo de referencia 5	0,03 %	4
Ejemplo 6	0,006 %	2
Ejemplo 7	0,003 %	1

	El contenido de THP en la 1,5-pentanodiamina purificada	Índice de amarillo del nylon
Ejemplo 8	0,004 %	1
Ejemplo 9	0,01 %	3
Ejemplo 10	0,007 %	2
Ejemplo comparativo 1	0,2 %	15

La tabla 1 enumera el contenido de THP en la 1,5-pentanodiamina preparada en los ejemplos y el ejemplo comparativo de la presente descripción, y el índice de amarillo del nylon preparado a partir de la 1,5-pentanodiamina anterior como material de partida. Los datos de la tabla 1 muestran que el contenido de THP en 1,5-pentanodiamina puede controlarse dentro del 0,06 % y el índice de amarillo del nylon no es superior a 6 según el procedimiento de purificación de la presente descripción. Cuando se usa gas hidrógeno como catalizador para la reacción de reducción, el contenido de THP puede incluso controlarse dentro del 0,007 %, de modo que el índice de amarillo del nylon es de aproximadamente 1. En comparación con el ejemplo comparativo, el índice de amarillo se reduce considerablemente y la calidad se mejora significativamente.

A menos que se especifique lo contrario, los términos usados en la presente descripción tienen los significados que comúnmente entiende un experto en la técnica.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para purificar 1,5-pentanodiamina, que comprende: proporcionar la 1,5-pentanodiamina a purificar que contiene 2,3,4,5-tetrahidropiridina como impureza; y tratar dicha 1,5-pentanodiamina a purificar mediante el uso de una reacción de reducción, para obtener 1,5-pentanodiamina purificada, donde la reacción de reducción comprende una reducción con el uso de un agente reductor, el agente reductor es gas hidrógeno;
- 10 donde se usa una hidrogenación catalítica de lecho fijo, la presión de hidrógeno es de 0,5 a 12 MPa y la temperatura de reacción es de 40 a 110 °C; o
- 15 donde se usa una hidrogenación catalítica de lecho fluido, la presión de hidrógeno es de 0,5 a 15 MPa y la temperatura de reacción es de 40 a 110 °C; y
- 20 donde la 2,3,4,5-tetrahidropiridina se reduce en piperidina y la piperidina se elimina por destilación.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el contenido de la impureza de 2,3,4,5-tetrahidropiridina en la 1,5-pentanodiamina purificada es inferior al 0,05 % en peso.
- 25 3. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el contenido de la impureza de 2,3,4,5-tetrahidropiridina en la 1,5-pentanodiamina purificada es inferior al 0,03 % en peso.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el contenido de piperidina en la 1,5-pentanodiamina purificada es inferior al 0,05 % en peso, basado en el peso de 1,5-pentanodiamina en la 1,5-pentanodiamina a purificar.
5. El procedimiento según la reivindicación 4, donde el contenido de piperidina en la 1,5-pentanodiamina purificada es inferior al 0,03 % en peso.
- 30 6. El procedimiento según la reivindicación 1, donde se usa gas hidrógeno como agente reductor, y se usa simultáneamente un catalizador a base de níquel o un catalizador a base de platino.