



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 58513

(13) C2

(51) 7 C07C55/14,51/43

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ АДІПІНОВОЇ КИСЛОТИ

1

2

(21) 98126377

(22) 29 05 1997

(24) 15 08 2003

(86) PCT/FR97/00939, 29 05 1997

(31) 96/07 171

(32) 04 06 1996

(33) FR

(46) 15 08 2003, Бюл. № 8, 2003 р

(72) Хенріт Ерік Б., FR, Леконт Філіпп., FR, Патоіс

Карл., FR, Перрон Роберт., FR

(73) РОДІА ФАЙБЕР ЕНД РЕЗІН ІНТЕРМЕДІЕЙТС,
FR

(56) US 3 816 489, 11 06 1974

Авт. свид.-во СССР 1704401, 1989

EP 0 918 741 B1, 29 05 1997

(57) 1 Спосіб очищення адипінової кислоти шляхом кристалізації або рекристалізації, який відрізняється тим, що згадану кристалізацію або рекристалізацію проводять в принаймні одній карбоновій кислоті, що має точку плавлення менше, ніж 20°C, і тим, що адипінова кислота, яка піддається рекристалізації, має мінімальну чистоту 95 %

2 Спосіб згідно з п 1, який відрізняється тим, що використовуювану карбонову кислоту вибирають з-поміж алифатичних карбонових кислот, які є насиченими або які містять етиленові ненасичені зв'язки і, переважно, з-поміж лінійних або розгалужених монокарбонових кислот, які мають від 2 до 6 атомів вуглецю

3 Спосіб згідно з будь-яким з пп 1 або 2, який відрізняється тим, що використовуювану карбонову кислоту вибирають з-поміж оцтової кислоти, пропі-

онової кислоти, бутанових кислот, пентанових кислот, гексанових кислот і пентенових кислот

4 Спосіб згідно з одним із пп 1-3, який відрізняється тим, що кристалізацію або рекристалізацію проводять у присутності окису вуглецю

5 Спосіб згідно з п 4, який відрізняється тим, що окис вуглецю складає принаймні частину атмосфери над розчином в кристалізаційному або рекристалізаційному реакторі або створює усередині згаданого реактора тиск, який є більшим, ніж атмосферний тиск

6 Спосіб згідно з будь-яким з пп 4 або 5, який відрізняється тим, що його проводять під абсолютним тиском окису вуглецю від 0,5 бар до 50 бар

7 Спосіб згідно з одним із пп 1-6, який відрізняється тим, що необроблена адипінова кислота, яка зазнала рекристалізації, має чистоту від 95 до 99,95%

8 Спосіб згідно з одним із пп 1-7, який відрізняється тим, що рекристалізацію проводять в присутності сильної протонної кислоти

9 Спосіб згідно з п 8, який відрізняється тим, що сильну протонну кислоту вибирають з-поміж йодоводневої кислоти, бромоводневої кислоти, хлороводневої кислоти, азотної кислоти і сірчаної кислоти

10 Спосіб згідно з одним із пп 1-9, який відрізняється тим, що кількість сильної протонної кислоти коливається від 0 до 100 молей на моль каталітичного металу, присутнього в адипіновій кислоті, і переважно коливається від 0 до 50 молей на моль каталітичного металу

Цей винахід відноситься до способу очищення адипінової кислоти кристалізацією або рекристалізацією із принаймні однієї карбонової кислоти

Адипінова кислота є одним із двох основних матеріалів, які використовують для виготовлення поліаміду 6-6. При застосуванні поліаміду 6-6 він повинен мати дуже високу чистоту, і ця чистота повинна забезпечуватись вже на стадії проміжних продуктів, особливо на стадії виготовлення адипінової кислоти

В залежності від способу, за яким виготовляється адипінова кислота, домішки, які вона має,

очевидно різні. Спосіб цього винаходу можна застосовувати до адипінової кислоти, яку виготовляють різними типами синтезу. Дійсно, одна з найбільш неприємних і нерідко найбільш дорогих домішок формується у присутності слідів каталізатора, використаного під час виготовлення адипінової кислоти

Проте більш конкретно описаний спосіб може бути застосований до адипінової кислоти, виготовленої подвійною гідроксикарбоніляцією бутадієну або окисленням циклогексану

Перша гідроксикарбоніляція бутадієну призво-

(13) C2

(11) 58513

(19) UA

дить до одержання суміші пентенових кислот, головним чином 3-пентенових кислот. Друга 7-гідроксикарбоніляція впливає на пентенові кислоти, одержані в першій реакції, і призводить до одержання адипинової кислоти, яка містить також певну кількість 2-метилглутарової кислоти, 2-етилсуксинової кислоти та інші речовини, які виникли при реакції першої гідроксикарбоніляції, такі як гама-валеролактон, неконвертовані пентенові кислоти і метилбутенова кислота. Вона містить також сліди каталізатора, використаного в реакції другої гідроксикарбоніляції, як правило, іридій (або) родій.

Пряме окислення циклогексану до адипинової кислоти, як правило, проводять в присутності кобальту, і одержана цим способом адипінова кислота містить сліди кобальтового каталізатора.

Оскільки адипінова кислота малорозчинна в холодній воді, але набагато більше розчинна в гарячій воді, цей розчинник, як правило, використовують для кристалізації згаданої кислоти.

Однак завдяки дуже високим вимогам до чистоти адипинової кислоти, які все збільшуються, і особливо враховуючи той факт, що мають справу зі слідами металів, одна або навіть декілька рекристалізацій з води часто виявляються недостатніми.

Крім шкоди, яка може бути завдана присутністю слідів металів різноманітним застосуванням адипинової кислоти, потрібно враховувати також цінність окремих каталізаторів, таких як іридій і родій, беручи до уваги дуже великі тонажі адипинової кислоти, тому слід вилучати їх якомога повніше, застосовуючи економічно вигідні промислові способи.

Цей винахід містить покращений спосіб кристалізації або рекристалізації адипинової кислоти, який відрізняється тим, що згадана кристалізація або рекристалізація проводиться в принаймні одній карбоновій кислоті, яка має точку плавлення менше, ніж 20°C.

Більш конкретно, карбовими кислотами, які використовуються в цьому способі, є аліфатичні насичені карбонові кислоти або такі, які мають етиленові ненасичені зв'язки.

Вони є переважно лінійними або розгалуженими монокарбовими кислотами, які мають від 2 до 6 атомів вуглецю.

Як необмежуючі приклади таких монокарбових кислот можна відмітити оцтову кислоту, пропійонову кислоту, бутанові кислоти, пентанові кислоти, гексанові кислоти і пентенові кислоти.

Оцтові кислоти і пентенові кислоти слід віддати перевагу оцтовій кислоті завдяки тому, що вона є в наявності, і її використання в синтезі адипинової кислоти із циклогексану, а пентенові кислоти - тому, що вони є проміжними продуктами у виготовленні адипинової кислоти із бутадієну.

Чистота адипинової кислоти, рекристалізованої таким способом, може бути ще покращена, якщо рекристалізація проводиться в присутності окису вуглецю.

Окис вуглецю може створювати принаймні частину атмосфери над розчином в реакторі для кристалізації або рекристалізації (або в головному просторі реактора) або може створювати у згада-

ному реакторі тиск, більший, ніж атмосферний тиск.

Тому на практиці спосіб можна здійснювати при абсолютному тиску від 0 бар (переважно принаймні 0,5 бар) до 50 бар окису вуглецю, верхня межа в "А" натурі не є критичною, але представляє можливості не дуже дорогої промислової апаратури.

Необроблена адипінова кислота, яка піддається рекристалізації згідно з цим способом, як правило, вже піддавалась одній або більше очищувальній обробці, зокрема, кристалізації з води, очищуванню або іншому дистиляцією, що дає їй мінімальну чистоту приблизно 95%.

Як правило, адипінова кислота, рекристалізована способом даного винаходу, має чистоту від 95 до 99,95%.

Рекристалізація полягає у тому, що беруть адипінову кислоту, яку треба очистити, і розчиняють її в мінімальній кількості гарячої аліфатичної карбонової кислоти, тобто, як правило, при температурі від 80 до 250°C, не обов'язково при принаймні частковому тиску або атмосфері окису вуглецю, і потім забезпечують кристалізацію розчиненої адипинової кислоти охолодженням розчину, не обов'язково після того, як у розчині створиться зародок кристалізації шляхом використання кристалів чистої адипинової кислоти.

Як правило, використовують стільки карбонової кислоти, щоб створити насичений розчин адипинової кислоти при вибраній температурі. Шляхом індикації встановлено, що при 90°C насичений розчин в 3-пентеновій кислоті містить приблизно 33% адипинової кислоти по масі на масу.

Вміст каталізатора адипинової кислоти можна також зменшити, якщо проводити рекристалізацію в присутності сильної простої кислоти.

Під сильною простою кислотою у цьому тексті розуміють неорганічну просту кислоту, яка має рKa менше, ніж 1.

Як необмежуючі приклади таких сильних простих кислот можна відмітити йодоводневу кислоту, бромоводневу кислоту, хлороводневу кислоту, азотну кислоту і сірчану кислоту.

Кількість сильної простої кислоти може коливатись від 0 моль до 100 моль на моль каталітичного металу, присутнього в адипіновій кислоті. Кількість простої кислоти коливається переважно від 0 моль (більш переважно від 11 моль) до 50 моль на моль каталітичного металу.

Спосіб згідно з винаходом подібним чином має у своєму складі кристалізацію адипинової кислоти із реакційних сумішей, в яких вона присутня.

Таким чином, можна, наприклад, кристалізувати адипінову кислоту із суміші, одержаної гідроксикарбоніляцією пентенової кислоти водою і окисом вуглецю. Ця реакційна суміш може бути змішана з карбовою кислотою в присутності або відсутності окису вуглецю, використаного для реакції гідроксикарбоніляції, і вся суміш може бути витримана при температурі від 80 до 250°C, як зазначено вище для рекристалізації.

Кристалізацію можна також проводити в реакторі для гідроксикарбоніляції при охолодженні реакційної суміші, переважно під тиском вуглецю. Цей варіант можна використати, зокрема, коли

гідроксикарбоніляція проводиться в карбоновій кислоті або коли вона проводиться в 3-пентеновій кислоті із незакінченим ступенем конверсії останньої.

Оскільки реакція гідроксикарбоніляції проводиться у присутності окису вуглецю, як правило, немає необхідності додавати цю сполуку для кристалізації, хоча ця можливість не виключена, якщо вона підходить.

Подібним чином, оскільки використаним промотором у реакції гідроксикарбоніляції може бути йодоводнева кислота або бромоводнева кислота, не обов'язково додавати сильну просту кислоту. Однак, якщо бажано, кількість сильної простої кислоти, присутньої в реакційній суміші, може бути збільшена. Відносно рекристалізації адипинової кислоти, можливо також діяти у відсутності сильної простої кислоти, хоча цей варіант не є таким, якому слід віддати перевагу.

Рекристалізація адипинової кислоти згідно з винаходом може бути послідовно проведена кілька разів, щоб зменшити вміст каталітичного металу. Можливо також проводити кристалізацію або рекристалізацію згідно з винаходом однією або більше рекристалізаціями із води.

Винахід ілюструють такі приклади.

Приклад 1

В скляну колбу завантажили 5,2г адипинової кислоти, яка містить 31,2мг Со (0,0006% по масі на масу адипинової кислоти), та 7,5мл оцтової кислоти. Адипінова кислота виготовлена прямим окисленням циклогексану в присутності ацетату Со і очищена рекристалізацією із води. Вона не містить органічних домішок у кількості, яку можна виміряти.

Відкриту колбу поклали в автоклав об'ємом 125мл, який потім закрили.

Передній простір заповнений на холоді азотом (приблизно 1бар).

Температуру підвищили до 185°C і підтримували на цьому рівні протягом приблизно 30 хвилин.

Після охолодження автоклава та очищення

його азотом адипінову кислоту відфільтрували, а автоклав прополоскали декількома мл оцтової кислоти. Відфільтровану адипінову кислоту промивали два рази по 5мл оцтовою кислотою і потім 3 рази по 8мл оцтової кислоти.

Адипінову кислоту висушили протягом ночі в печі (60°C). Кобальт, присутній у кінцевій адипіновій кислоті, визначили за допомогою індуктивне з'єднаної плазми в поєднанні з маспектроскопією (ICP/мас). Було визначено 0,00008% Со по масі на масу.

Приклад 2

Повторили приклад 1 з тими самими завантаженнями і за тих самих умов експерименту, але з додаванням до використаної реакційної суміші 10 молярних еквівалентів HCl на молярний еквівалент Со, присутній у використаній адипіновій кислоті.

Така сама обробка, як і у прикладі 1, дає суху кінцеву адипінову кислоту, яка містить 0,000009% Со по масі на масу.

Приклади 3-8

Повторили приклад 1 за тих самих умов експерименту, але з додаванням до використаної реакційної суміші HJ (з молярним співвідношенням HJ до Ir, яке показано в таблиці 1 нижче), з використанням 3-пентенової кислоти (P3) як рекристалізаційного розчинника, і з використанням адипинової кислоти (AdOH), яка містить у собі іридій. Адипінова кислота була виготовлена гідроксикарбоніляцією 3-пентенової кислоти в присутності каталізатора на основі Ir і була очищена рекристалізацією із води. Вона містить таку кількість органічних домішок, яку неможливо виміряти.

Після рекристалізації адипінову кислоту промили 3-пентеновою кислотою, насиченою адипіною кислотою, а потім водою, насиченою адипіною кислотою.

Таблиця 1 нижче підсумовує умови, за яких були проведені приклади (T_p = температура), і початковий і кінцевий вміст Ir (початковий Ir і кінцевий Ir), виражений у мікрограмах на грам, у використаній адипіновій кислоті.

Таблиця 1

Приклад	AdOH в г	P3 в г	T_p в °C	Тривалість в хвиликах	СО в барах	Молярне співвідношення HJ Ir	Початковий Ir	Кінцевий Ir
Пр 3	2.7	3.9	185	20	30	10	5.0	0.76
Пр 4	1.43	2.0	90	120	30	10	5.0	2.6
Пр 5	5.2	7.8	185	30	30	20	2.2	0.42
Пр 6	6.2	9.3	185	30	1	20	2.2	0.56
Пр 7	2.9	4.5	185	1200	1	10	0.46	0.18
Пр 8	8.05	13	185	40	1	20	8.0	1.3

Приклади 9-12

Повторили приклади 3-8, але з використанням адипинової кислоти (AdOH), яка містить родій. Адипінова кислота була виготовлена гідроксикарбоніляцією 3-пентенової кислоти у присутності каталізатора на основі Rh і була очищена рекристалізацією із води. Вона не містить вимірюваних кількостей органічних домішок.

Після рекристалізації адипінову кислоту про-

мили 3-пентеновою кислотою, насиченою адипіною кислотою, а потім водою, насиченою адипіною кислотою.

Таблиця 2 нижче підсумовує умови, за яких проводились приклади (T_p = температура), і початковий і кінцевий вміст Rh (початковий Rh і кінцевий Rh), виражені у мікрограмах на грам, у використаній кислоті.

Таблиця 2

Приклад	AdOH в г	P3 в г	Tr в °C	Тривалість в хвилинах	CO в барах	Молярне співвідношення HJ Rh	Початковий Rh	Кінцевий Rh
Пр 9	4 99	7 5	190	30	30	10	9 5	3 2
Пр 10	5 02	7 5	190	30	1	13	9 5	3 1
Пр 11	5 04	7 5	190	30	0 (1бар аргона)	12	9 5	3 8
Пр 12	5 05	7 5	190	600	1	14	9 5	0 46

Приклад 13

У прикладі 13 повторили рекристалізацію, описану у прикладах 3-8, з використанням рекристалізованої адипінової кислоти, одержаної в прикладі 7

Таблиця 3 нижче підсумовує умови, за яких приклад був проведений, і початковий і кінцевий вміст Ir (початковий Ir і кінцевий Ir), виражений у мікрограмах на грам, у використаній адипіновій кислоті

Порівняльний тест 1

Адипінова кислота, одержана гідроксикарбоніляцією 3-пентенової кислоти в присутності іридію і HJ, рекристалізована з води. Ця адипінова кислота

вже була піддана одній рекристалізації і все ще містить 0,00022% іридію

Рекристалізація проведена традиційно розчиненням адипінової кислоти в мінімальній кількості води при температурі приблизно 95°C і потім поступовим охолодженням розчину, який одержується в результаті, потім фільтрацією і, нарешті, промиванням адипінової кислоти, відфільтрованої з двічі по 5мл води і з тричі по 8мл води

Адипінова кислота висушена протягом ночі у печі (60°C). Визначений іридій, присутній в початковій адипіновій кислоті. Знайдено 0,00022% Ir по масі на масу. Таким чином, вміст іридію в адипіновій кислоті не був успішно знижений

Таблиця 3

Приклад	AdOH в г	P3 в г	Tr в °C	Тривалість в хвилинах	CO в барах	Молярне співвідношення HJ Rh	Початковий Rh	Кінцевий Rh
Пр 13	1 26	2 0	185	30	1	30	0 18	0 14

Приклад 14

Провели гідроксикарбоніляцію 3-пентенової кислоти з такими наванженнями

- 77,7г 3-пентенової кислоти,
- 88,1мг [IrCl (COD)]₂,
- 169,6мг 57%-ного по масі водного розчину HJ,
- 5,7г води, введеної безперервно

Тиск окису вуглецю при температурі реакції (185°C) підтримувався на рівні 22 бара, і реакція зупинялась через 1 годину 5 хвилин

Після поступового охолодження під тиском окису вуглецю 22 бара кристалізовану адипінову кислоту вийняли і відфільтрували. Аналіз газовою хроматографією і високоточною рідинною хрома-

тографією сполуки фільтрату потім використали для визначення ступеню конверсії 3-пентенової кислоти, яка становить 56,6%

Адипінова кислота, кристалізована таким шляхом, містить 0,000122% іридію

Ця адипінова кислота рекристалізована з 3-пентенової кислоти в атмосфері окису вуглецю (циркуляцією бульбашок [барботажем])

Після рекристалізації адипінову кислоту промили 3-пентеновою кислотою, насиченою адипіною кислотою, а потім водою, насиченою адипіною кислотою

Рекристалізована і висушена адипінова кислота має вміст іридію 0,00002% по масі на масу