

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242368 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432685**

(22) Data zgłoszenia: **2020.01.24**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.07.26 BUP 17/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.02.13 WUP 07/2023**

(51) MKP:

C07C 51/43 (2006.01)

C07C 51/31 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

C07C 55/14 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**GRUPA AZOTY ZAKŁADY AZOTOWE PUŁAWY
SPÓŁKA AKCYJNA, Puławy, PL
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**DAWID LISICKI, Rybnik, PL
BEATA ORLIŃSKA, Gliwice, PL
GABRIELA DOBRAS, Sól Kiczora, PL
KAMIL PECKH, Tarnowskie Góry, PL
SZYMON ZYGUŁA, Lipowa, PL
DARIUSZ TADASIEWICZ, Kajetanów, PL
LECH SCHIMMELPFENNIG, Puławy, PL
KRZYSZTOF DZIUBA,
Kolonja Góra Puławska, PL
TOMASZ MARTYNIUK, Puławy, PL**

(74) Pełnomocnik:

Iwona Schimmelpfennig, Puławy, PL

(54) Tytuł:

Sposób wydzielania i oczyszczania kwasu adypinowego z produktów ubocznych utleniania cykloheksanu

PL 242368 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania i oczyszczania kwasu adypinowego z produktów ubocznych utleniania cykloheksanu.

Kwas adypinowy jest jednym z ważniejszych dostępnych handlowo alifatycznych kwasów dwukarboksylowych. Monomer kwasu adypinowego jest używany w produkcji poliuretanów, natomiast jego estry są używane jako plastyfikatory przy produkcji PCW. Ponadto kwas adypinowy wykorzystuje się w przemyśle chemicznym do syntezy poliamidów (głównie nylonu), do produkcji środków owadobójczych, klejów, zmiękczaczy, jako składniki smarów oraz jako topnik do cynowania i lutowania.

Z kolei w przemyśle spożywczym kwas adypinowy jest stosowany jako regulator kwasowości (E355) oraz dodatek do proszku do pieczenia, nadzienia i polew, jako środek żelujący w wyrobach ciastkarskich i piekarniczych, wykorzystuje się go również w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym.

Taki szeroki zakres wykorzystania kwasu adypinowego w przemyśle powoduje, że poszukiwane są nowe metody produkcji lub optymalizacji już istniejących procesów wytwarzania tego kwasu.

Kwas adypinowy na skalę przemysłową otrzymywany jest przykładowo w reakcji utleniania kwasem azotowym (V) cykloheksanonu, cyklóheksanolu lub ich mieszaniny, które to z kolei otrzymywane są w procesie utleniania cykloheksanu powietrzem, prowadzonym w obecności soli metali przejściowych. W wyniku zachodzących podczas utleniania reakcji chemicznych powstaje wodoronadtlenek cykloheksylu, który następnie rozkłada się do mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu, przy czym w prowadzonej reakcji odwodnienia cykloheksanolu uzyskuje się cykloheksanon o wysokiej czystości. Przemysłowy proces otrzymywania cykloheksanolu i cykloheksanonu z cykloheksanu obejmuje szereg operacji jednostkowych, jak; utlenianie, zateżnianie, rozkład wodoronadtlenków, separację alkaliów, odparowywanie, destylację cykloheksanu, rafinację, zmydlanie, destylację cykloheksanolu i cykloheksanonu oraz odbiór i zawrót ciepła i regenerację gazów resztkowych.

W prowadzonym na skalę przemysłową procesie, utlenianie cykloheksanu charakteryzuje się niską konwersją surowca, wynoszącą zaledwie od 4 do 8%, ze względu na postępujący spadek selektywności cykloheksanonu i cykloheksanolu następujący, wraz ze wzrostem stopnia konwersji,. Powoduje to konieczność wprowadzania dodatkowych etapów produkcyjnych, jakimi są procesy odparowywania i zawracania do procesu znacznych ilości nieprzereagowanego cykloheksanu. Wzrasta dzięki temu selektywność procesu, która mieści się wówczas w przedziale do 75–85%. Pozostałe 15–25% cykloheksanu przereagowuje w kierunku tworzenia produktów ubocznych.

Głównym produktem ubocznym procesu utleniania cykloheksanu jest mieszanina kwasów karboksylowych, takich jak kwas bursztynowy, mrówkowy, octowy, propionowy, adypinowy, masłowy, izowalerianowy, 6-hydroksykapronowy, walerianowy i kapronowy. W procesach przemysłowych powyższe produkty uboczne, które w praktyce powstają w różnych miejscach instalacji posiadając tym samym różny skład wyjściowy, traktowane są jako odpad przemysłowy, przede wszystkim ze względu na trudności z wyodrębnianiem poszczególnych związków chemicznych ze strumieni produktów ubocznych, jak i na ograniczony rynek zbytu dla nich. Dodatkowo, ilość powstającego w tym procesie kwasu adypinowego jest niewystarczająca do prowadzenia, znanymi metodami, na skalę przemysłową, opłacalnego wyodrębniania z produktów ubocznych tego związku, stąd zasadniczo produkty uboczne są utylizowane, przykładowo poprzez spalanie.

Wyodrębnianie kwasu adypinowego z produktów ubocznych utleniania cykloheksanu opisano przykładowo w europejskim opisie patentowym **EP 1 016 645**, gdzie przedstawiono sposób prowadzenia wieloetapowego wydzielania kwasu adypinowego i 6-hydroksykapronowego z alkalicznych, metalicznych soli kwasów organicznych pochodzących z procesu utleniania cykloheksanu. W pierwszym etapie mieszaninę poreakcyjną, pochodzącą z procesu utleniania cykloheksanu alkalizuje się wodnym roztworem ługu sodowego, zmydlając kwasy organiczne zawierające zasadniczo kwas adypinowy i kwas 6-hydroksykapronowy, następnie powstałe kwasy ekstrahuje się wodą w celu otrzymania wodnego ekstraktu zawierającego sole kwasów organicznych. Wodny ekstrakt zakwasza się roztworem kwasu nieorganicznego do wartości pH 3 lub niższej, np. wodnym roztworem kwasu siarkowego (VI), w celu uzyskania 2 warstw: warstwy olejowej i wodnej. W drugim etapie kwas organiczny ekstrahuje się z warstwy olejowej wodnym roztworem kwasu nieorganicznego, otrzymując, wodny ekstrakt, z którego następnie ekstrahuje się kwas organiczny rozpuszczalnikiem, organicznym wybranym spośród alkoholi, ketonów, estrów lub ich mieszanin, otrzymując oleisty ekstrakt. W trzecim etapie kwas organiczny jest ekstrahowany z warstwy wodnej otrzymanej, w pierwszym etapie rozpuszczalni-

kiem organicznym, otrzymując oleisty ekstrakt. W ostatnim etapie otrzymane w powyższy sposób oleiste ekstrakty łączy się i destyluje z nich kwas organiczny. W wyniku tak prowadzonego procesu, otrzymuje się, kwas adypinowy i 6-hydroksykapronowy z wydajnością rzędu 60%. Proces opisany powyżej, prowadzony jest wieloetapowo, przy użyciu szeregu różnych procesów, chemicznych (ługowanie, ekstrahowanie, zakwaszanie, destylacja). Jest więc nie tylko długotrwały, ale wymaga również skomplikowanej aparatury chemicznej, co podraża proces i wpływa na opłacalność jego prowadzenia;

W amerykańskim patencie nr **US 3 859 335** opisano z kolei wieloetapowy proces wydzielania kwasów organicznych z odpadowych produktów utleniania cykloheksanu. Wstępnie strumień produktów odpadowych zakwasza się kwasem siarkowym do pH od 1 do 2,5, przy obecności wodnego roztworu kwasów monokarboksylowych pochodzących z oddzielonej fazy wodnej z destylatu wytworzonego w dalszej części procesu. Otrzymuje się fazę wodną (stężony roztwór soli siarczanowej) i fazę organiczną, zawierającą wodę i wolne kwasy karboksylowe. Fazy te rozdzielają się, przy czym fazę organiczną poddaje się ekstrakcji przeciwprądowej nasyconym wodnym destylatem, a fazę wodną zwraca się do procesu zakwaszania. Etap destylacji przeprowadza się na zawierającej wodę mieszaninie kwasu karboksylowego, otrzymanej po wspomnianej ekstrakcji przeciwprądowej, prowadząc go w cienkowarstwowej wyparce próżniowej, gdzie, następuje odparowanie wody i kwasów monokarboksylowych od ciekłej pozostałości składającej się głównie z kwasów dikarboksylowych i jednego lub więcej hydroksykwasów. Kondensując pary destylatu, a następnie rozdzielając kondensat, otrzymuje się wodny nasycony roztwór kwasów monokarboksylowych, zwracany do układu do powtórnego przetwarzania i fazę organiczną zawierającą kwas monokarboksylowy. W powyższym procesie wykorzystywane są takie etapy jak zakwaszanie, destylacja, estryfikacja, neutralizacja i inne, które powodują, że cały ten proces z przyczyn energetycznych i kosztowych staje się w przemyśle prowadzonym procesie nieekonomiczny.

Dotychczas znane rozwiązania zagospodarowania frakcji odpadowych pochodzących z procesu utleniania cykloheksanu lub otrzymywania z nich kwasu adypinowego, 6-hydroksykapronowego lub innych związków prowadzone są wieloetapowo, wymagają różnych parametrów procesowych do realizacji szeregu odmiennych procesów chemicznych, oraz skomplikowanej aparatury chemicznej. Podraża to ekonomikę procesową, wydłuża czas do przeprowadzenia koniecznych operacji, jak i wpływa na opłacalność prowadzenia całego, procesu. Dodatkowo, procesy te powodują powstawanie trudno usuwalnych odpadów, często toksycznych, których zagospodarowanie jest znacznie utrudnione.

Przedmiotem wynalazku jest nieskomplikowany technologicznie sposób wydzielania i oczyszczania kwasu adypinowego z produktów ubocznych procesu utleniania cykloheksanu, umożliwiający jego dalsze ekonomiczne zagospodarowanie jako kolejnego produktu z instalacji utleniania cykloheksanu.

Istota sposobu wydzielania i oczyszczania kwasu adypinowego z produktów ubocznych utleniania cykloheksanu, zawierających głównie kwasy karboksylowe, aldehydy, ketony, węglowodory, **polega według wynalazku na tym, że** strumień produktów ubocznych z procesu utleniania cykloheksanu, zawierający zasadniczo kwas adypinowy, poddaje się co najmniej dwustopniowej krystalizacji obejmującej na każdym stopniu krystalizacji kolejno operacje:

- a) mieszanie z rozpuszczalnikiem, w zakresie temperatur od; 50. do 200°C i pod ciśnieniem w zakresie od 0,1 do 2,0 MPa, korzystnie w 0,5 MPa, oraz
- b) obniżanie temperatury mieszaniny do temperatury pokojowej, oraz
- c) separację, wykryszalowanego osadu w zakresie ciśnień od 0,001 do 0,1 MPa, korzystnie pod ciśnieniem 0,01 MPa i w temperaturze wynoszącej korzystnie 20°C,

gdzie

na pierwszym stopniu, krystalizacji; jako rozpuszczalnik wykorzystuje się kwas karboksylowy, korzystnie kwas octowy, który w temperaturze wynoszącej korzystnie 120°C miesza się ze strumieniem produktów ubocznych w stosunku masowym kwasu do strumienia wynoszącym od 4 : 1 do 1 : 10, korzystnie w stosunku 1 : 4, następnie uzyskaną mieszaninę ochładza się do temperatury pokojowej i wykryszalowany osad, stanowiący zasadniczo kwas adypinowy, separuje się z roztworu w temperaturze od 15°C do 100°C,

a na kolejnych stopniach krystalizacji odseparowany, o sad miesza się z rozpuszczalnikiem w stosunku masowym rozpuszczalnika do osadu wynoszącym od 5 : 1 do 1 : 5, korzystnie w stosunku 1 : 2, przy czym jako rozpuszczalnik wykorzystuje się albo kwas karboksylowy, korzystnie kwas octowy, mieszając, go korzystnie w temperaturze 120°C z osadem, albo wodę, mieszając ją z osadem w temperaturze wynoszącej korzystnie 100°C, po czym uzyskaną mieszaninę ochładza się do tem-

peratury pokojowej, a wykrystalizowany osad poddaje się separacji w zakresie temperatur albo od 15°C do 100°C, gdy w procesie krystalizacji wykorzystuje się kwas karboksylowy, albo od 5°C do 60°C, gdy jako rozpuszczalnik wykorzystuje się wodę, przy czym w ostatnim stopniu krystalizacji jako rozpuszczalnik stosuje się wodę.

Według wynalazku, korzystnym jest stosowanie trzy stopniowej krystalizacji, wykorzystującej jako rozpuszczalnik na pierwszym i drugim stopniu krystalizacji kwas karboksylowy, a na trzecim stopniu: wodę.

Według wynalazku, korzystnym jest stosowanie pięciostopniowej krystalizacji, wykorzystującej jako rozpuszczalnik na pierwszym, drugim i trzecim stopniu krystalizacji kwas karboksylowy, a na czwartym i piątym stopniu: wodę.

W zależności od sposobu prowadzenia przemysłowego procesu utleniania cykloheksanu, otrzymywanych jest szereg strumieni produktów ubocznych, posiadających różne składy wyjściowe zależne w głównej mierze od warunków prowadzenia danego etapu procesu, oraz od miejsca ich pobrania. Strumienie te składają się głównie z kwasów karboksylowych, aldehydów, ketonów, węglowodorów oraz innych związków, przy czym ich skład jest na tyle złożony, że wydzielenie i oczyszczenie jego poszczególnych składników jest mocno utrudnione oraz często nieuzasadnione ekonomicznie.

Jednak zawartość kwasu adypinowego w tych strumieniach osiągać może nawet do 25%, stąd nieskomplikowany i tani sposób wyodrębnienia kwasu adypinowego z tych strumieni może stanowić dla producenta istotny element z punktu widzenia-ekonomiki całego procesu.

Strumień produktów ubocznych z przemysłowego procesu utleniania cykloheksanu; to mieszanina składająca się głównie z kwasów karboksylowych, aldehydów, ketonów, węglowodorów i innych, stanowiąca zazwyczaj w temperaturze otoczenia układ dwufazowy (ciecz/osad). Ciecz przypomina gęstą oleistą substancję, którą trudno się pompuje. Osad to w głównej mierze kwas adypinowy, ale po jego wyodrębnieniu, bez przeprowadzenia przykładowo krystalizacji, o której mowa w wynalazku, uzyskuje się produkt zawierający znaczące ilości zanieczyszczeń, które trudno jest później usunąć. Ponadto, przeprowadzenie separacji kwasu adypinowego bez udziału rozpuszczalnika niesie za sobą ryzyko zalepienia aparatury.

Zgodnie z wynalazkiem, w celu wyodrębnienia kwasu adypinowego ze strumienia produktów ubocznych procesu utleniania cykloheksanu, prowadzi się co najmniej dwu stopniową krystalizację, z wykorzystaniem na pierwszym, lub korzystnie na- pierwszym, drugim lub na pierwszym drugim; i trzecim stopniu krystalizacji kwasu karboksylowego, korzystnie kwasu octowego, zaś na kolejnych stopniach – wody jako rozpuszczalnika. Taki dobór rozpuszczalników używanych w poszczególnych stopniach krystalizacji pozwala na uzyskanie kwasu adypinowego charakteryzującego się wysoką czystością.

Według wynalazku, korzystne jest stosowanie trzy stopniowej krystalizacji, gdzie na pierwszym stopniu dodawany jest do strumienia produktów ubocznych kwas karboksylowy, korzystnie kwas octowy, w stosunku masowym kwasu do strumienia odpadowego korzystnie 1 : 4. Na drugim stopniu krystalizacji dodaje się jako rozpuszczalnik kwas karboksylowy, korzystnie kwas octowy do osadu, odseparowanego po krystalizacji pierwszego stopnia, w stosunku masowym kwasu do osadu wynoszącym korzystnie 1 : 2. Na trzecim stopniu krystalizacji dodaje się jako rozpuszczalnik wodę do osadu odseparowanego po krystalizacji drugiego stopnia, w stosunku masowym wody do osadu wynoszącym korzystnie 1 : 2. Powyższy wybór stosunków masowych umożliwia uzyskanie kwasu adypinowego, z wysoką wydajnością, rzędu od 50 do 80% i charakteryzującego się wysoką czystością w zakresie od 95 do 99%.

Rozpuszczanie, strumieni produktów ubocznych pochodzących z procesu utleniania cykloheksanu, lub osadu odseparowanego po krystalizacji pierwszego stopnia prowadzi się korzystnie w kwasie octowym, w temperaturze 120°C, a rozpuszczanie osadu w wodzie – w korzystnej temperaturze 100°C. W celu uzyskania takich temperatur, konieczne jest prowadzenie rozpuszczania pod zwiększonym ciśnieniem, korzystnie pod ciśnieniem 0,5 MPa. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie wyższych temperatur rozpuszczania przy wykorzystywaniu mniejszych ilości rozpuszczalników, co prowadzi z kolei do zwiększenia wydajności całego procesu i poprawy ekonomiki procesu.

Otrzymany produkt suszy się znanymi metodami, przy czym efektywnym sposobem jest przeprowadzenie suszenia produktu z wykorzystaniem suchego powietrza przepływającego w przeciwnym kierunku do produktu.

W celu uzyskania bardzo wysokiej czystości kwasu adypinowego, korzystne według wynalazku jest prowadzenie, pięciostopniowej krystalizacji, wykorzystującej na pierwszym, drugim i trzecim stopniu krystalizacji kwas karboksylowy jako rozpuszczalnik, a w na czwartym i piątym stopniu wodę, jednak w takim przypadku wydłuża się czas prowadzenia procesu, co niekorzystnie wpływa na jego wydajność. Dlatego, z ekonomicznego punktu widzenia, korzystne według, wynalazku jest prowadzenie trzy stopniowej krystalizacji, wykorzystującej na pierwszym i drugim stopniu krystalizacji kwas karboksylowy jako rozpuszczalnik, a w trzecim stopniu krystalizacji: wodę. Takie rozwiązanie umożliwia uzyskanie kwasu adypinowego o wysokiej czystości, przy minimalnej ilości operacji jednostkowych.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest otrzymywanie bardzo czystego, pełnowartościowego produktu handlowego, jakim jest. kwas adypinowy, z produktów powstających ubocznie w procesie utleniania cykloheksanu, na które rynek zbytu jest mocno ograniczony. W sposobie według wynalazku, wykorzystuje się odpad przemysłowy jako surowiec, a produkcja kwasu adypinowego nie wymaga stosowania kwasu azotowego, (V) jako, czynnika utleniającego, wykorzystywanego w przemysłowej metodzie. Dzięki wynalazkowi możliwe jest zagospodarowanie odpadów z instalacji utleniania cykloheksanu, ograniczenie ilości związków chemicznych kierowanych do eliminacji, np. poprzez spalanie, emisji tlenków azotu, głównie N_2O w porównaniu do produkcji kwasu adypinowego znanymi metodami. Przedstawione rozwiązanie według wynalazku nie tylko podwyższa, ekonomikę procesu utleniania cykloheksanu, ale również jest wysoce proekologiczna.

Sposób wydzielania i, oczyszczania kwasu adypinowego z produktów utleniania cykloheksanu ilustrują poniższe przykłady wykonania.

Przykład 1

Do kolby okrągłodennej wprowadzono 300 g produktu odpadowego z procesu utleniania cykloheksanu, o zawartości kwasu adypinowego wynoszącej 23,8%, oraz 300 g kwasu octowego. Zawartość kolby ogrzano do temperatury 80°C, mieszając zawartość przy 200 obr./min. Po uzyskaniu homogenicznego roztworu, mieszaninę ochłodzono do temperatury 25°C, a wytrącony osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. W wyniku przeprowadzonej krystalizacji otrzymano 26,4 g osadu o 72,9% zawartości kwasu adypinowego. Otrzymany osad rozpuszczono następnie w 13,2 g wody w temperaturze 100°C, mieszając całość przy 200 obr./min. Po uzyskaniu homogenicznego roztworu, mieszaninę ochłodzono do temperatury 25°C, a wykrystalizowany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem.

W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano 163 g osadu, o 97,6% zawartości kwasu adypinowego.

Przykład 2

Do kolby okrągłodennej wprowadzono 300 g produktu odpadowego z procesu utleniania cykloheksanu, o zawartości kwasu adypinowego wynoszącej 23,8%, oraz 150 g kwasu octowego. Zawartość kolby ogrzano do temperatury 80°C, mieszając zawartość przy 200 obr./min. Po uzyskaniu homogenicznego roztworu, mieszaninę ochłodzono do temperatury 25°C, a wykrystalizowany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem.

W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano 60,9 g osadu o 64,8% zawartości kwasu adypinowego. Otrzymany osad rozpuszczono następnie w 30,5 g wody w temperaturze 100°C, mieszając całość przy 200 obr./min. Po uzyskaniu homogenicznego roztworu, mieszaninę ochłodzono do temperatury 25°C, a wykrystalizowany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem.

W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano 31,7 g osadu, o 98,2% zawartości: kwasu adypinowego.

Przykład 3

Do kolby okrągłodennej wprowadzono 300 g produktu odpadowego z procesu utleniania cykloheksanu, o zawartości kwasu adypinowego wynoszącej 23,8%, oraz 150 g kwasu octowego. Zawartość kolby ogrzano do temperatury 80°C, mieszając zawartość przy 200 obr./min. Po uzyskaniu homogenicznego roztworu, mieszaninę ochłodzono do temperatury 25°C, a wykrystalizowany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano 60,9 g osadu o 64,8% zawartości kwasu adypinowego. Otrzymany osad rozpuszczono następnie w 30,5 g kwasu octowego w temperaturze 80°C, mieszając całość przy 200 br./min. Po uzyskaniu homogenicznego roztworu; mieszaninę ochłodzono do temperatury 25°C, a wykrystalizowany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano 33,2, g osadu o 73,4% zawartości kwasu adypinowego. Otrzymany osad rozpuszczono następnie w 16,6 g wody w tempera-

turze 80°C, mieszając całość przy 200 obr./min. Po uzyskaniu homogenicznego roztworu, mieszaninę ochłodzono do temperatury 25°C, a wykrystalizowany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem.

W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano 30,1 g osadu, o 99,0% zawartości kwasu adypinowego.

Przykład 4

Do kolby okrągłodennej wprowadzono 300 g produktu odpadowego z procesu utleniania cykloheksanu, o zawartości kwasu adypinowego wynoszącej 23,8%, oraz 150 g kwasu octowego. Zawartość kolby ogrzano do temperatury 80°C, mieszając zawartość przy 200 obr./min. Po uzyskaniu homogenicznego roztworu, mieszaninę ochłodzono do temperatury 25°C, a wykrystalizowany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem.

W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano 60,9 g osadu o 64,8% zawartości kwasu adypinowego. Otrzymany osad rozpuszczono następnie w 30,5 g wody w temperaturze 100°C, mieszając całość przy 200 obr./min. Po uzyskaniu homogenicznego roztworu, mieszaninę ochłodzono do temperatury 25°C, a wykrystalizowany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano 31,7 g osadu, o 98,2% zawartości kwasu adypinowego. Otrzymany osad rozpuszczono następnie w 15,8 g wody w temperaturze 80°C, mieszając całość przy 200 obr./min. Po uzyskaniu homogenicznego roztworu, mieszaninę ochłodzono do temperatury 25°C, a wykrystalizowany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem.

W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano 30,7 g osadu, o 98,6% zawartości kwasu adypinowego.

Przykład 5

Do kolby okrągłodennej wprowadzono 300 g produktu odpadowego z procesu utleniania cykloheksanu, o zawartości kwasu adypinowego wynoszącej 23,8%, oraz 150 g kwasu octowego. Zawartość kolby ogrzano do temperatury 80°C, mieszając zawartość przy 200 obr./min. Po uzyskaniu homogenicznego roztworu, mieszaninę ochłodzono do temperatury 25°C, a wykrystalizowany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem.

W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano 60,9 g osadu o 64,8% zawartości, kwasu adypinowego. Otrzymany osad rozpuszczono następnie w 30,5 g kwasu octowego w temperaturze 80°C, mieszając całość przy 200 obr./min. Po uzyskaniu homogenicznego roztworu, mieszaninę ochłodzono do temperatury 25°C, a wykrystalizowany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano 33,2 g osadu o 73,4% zawartości kwasu adypinowego. Otrzymany osad rozpuszczono następnie w 16,6 g kwasu octowego w temperaturze 80°C, mieszając całość przy 200 br./min. Po uzyskaniu homogenicznego roztworu, mieszaninę ochłodzono do temperatury 25°C, a wykrystalizowany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano 23,2 g osadu, o 80,5% zawartości kwasu adypinowego. Otrzymany osad rozpuszczono następnie w 11,6 g wody w temperaturze 80°C, mieszając całość przy 200 br./min. Po uzyskaniu homogenicznego roztworu, mieszaninę ochłodzono do temperatury 25°C, a wykrystalizowany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem.

W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano 22,7 g osadu, o 99,1% zawartości kwasu adypinowego. Otrzymany osad rozpuszczono następnie w 11,1 g wody w temperaturze 80°C, mieszając całość przy 200 obr./min. Po uzyskaniu homogenicznego roztworu, mieszaninę ochłodzono do temperatury 25°C, a wykrystalizowany osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem.

W wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano 19,0 g osadu, o 99,5% zawartości kwasu adypinowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania i oczyszczania kwasu adypinowego z produktów ubocznych utleniania cykloheksanu, zawierających głównie, kwasy karboksylowe, aldehydy, ketony, węglowodory **znamienny tym**, że strumień produktów ubocznych z procesu utleniania cykloheksanu, zawierający zasadniczo kwas adypinowy poddaje się co: najmniej, dwustopniowej krystalizacji,, obejmującej na każdym stopniu krystalizacji kolejno operacje:
 - a) mieszanie z rozpuszczalnikiem, w. zakresie, temperatur od 50 do 200°C i pod ciśnieniem w zakresie od 0,1 do 2,0 MPa, oraz
 - b) obniżanie temperatury mieszaniny do temperatury pokojowej, oraz

- c) separację wykrystalizowanego produktu w zakresie ciśnień od 0,001 do 0,1 MPa, gdzie
- na pierwszym stopniu krystalizacji, jako rozpuszczalnik wykorzystuje się kwas karboksylowy/który miesza się ze strumieniem produktów ubocznych w stosunku masowym kwasu do strumienia wynoszącym od 4 : 1 do 1 : 10, następnie uzyskaną mieszaninę ochładza się do temperatury pokojowej i wykrystalizowany osad, stanowiący zasadniczo kwas adypinowy, separuje się z roztworu w temperaturze od 15°C do 100°C,
- a na kolejnych stopniach krystalizacji odseparowany osad miesza się z rozpuszczalnikiem w stosunku masowym rozpuszczalnika do osadu wynoszącym od 5 : 1 do 1 : 5, przy czym jako rozpuszczalnik wykorzystuje się kwas karboksylowy, lub wodę, po czym uzyskaną mieszaninę ochładza się do temperatury pokojowej, a wykrystalizowany osad poddaje się separacji w zakresie temperatur albo od 15°C do 100°C, gdy w procesie wykorzystuje się kwas karboksylowy, albo w zakresie od 5°C do 60°C, gdy jako rozpuszczalnik wykorzystuje się wodę, przy czym w ostatnim stopniu krystalizacji jako rozpuszczalnik stosuje się wodę.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwas karboksylowy wykorzystuje się kwas octowy.
 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na pierwszym stopniu krystalizacji stosunek masowy kwasu karboksylowego jako rozpuszczalnika do strumienia produktów ubocznych wynosi 1 : 4,
 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanie z wykorzystaniem kwasu karboksylowego jako rozpuszczalnika, prowadzi się w temperaturze 120°C.
 5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanie z wykorzystaniem wody jako rozpuszczalnika prowadzi się w temperaturze 100°C.
 6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanie z rozpuszczalnikiem prowadzi się pod ciśnieniem wynoszącym 0,5 MPa.
 7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wykrystalizowany osad separuje się z roztworu w temperaturze 20°C.
 8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wykrystalizowany osad separuje się pod ciśnieniem wynoszącym 0,01 MPa.
 9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w kolejnych stopniach krystalizacji osad miesza się z wodą jako rozpuszczalnikiem w stosunku masowym wody do osadu wynoszącym 1 : 2.
 10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się trzy stopniową krystalizację, wykorzystując jako rozpuszczalnik na pierwszym i drugim stopniu krystalizacji kwas karboksylowy, a na trzecim stopniu: wodę.
 11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się pięciostopniową krystalizację, wykorzystując jako rozpuszczalnik na pierwszym, drugim i trzecim stopniu – krystalizacji kwas karboksylowy, a na czwartym i piątym stopniu: wodę.