(19) **RU** (11) **2 178 407** (13) **C2**

(51) МПК[7] **C 07 C 55/14, 51/43**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: **99100053/04, 29.05.1997**

(24) Дата начала действия патента: **29.05.1997**

(30) Приоритет: **04.06.1996 FR 9607171**

(43) Дата публикации заявки: **10.12.2000**

(46) Дата публикации: **20.01.2002**

(56) Ссылки: **SU 282166 A, 14.09.1970. SU 479755 A, 05.08.1975. US 3899530 A, 12.08.1975. FR 2675797 A, 30.10.1992. FR 901841 A, 07.08.1945. FR 1349134 A, 09.12.1963. US 2862027 A, 25.11.1958.**

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: **05.01.1999**

(86) Заявка PCT:
FR 97/00939 (29.05.1997)

(87) Публикация PCT:
WO 97/46510 (11.12.1997)

(71) Заявитель:
РОДЬЯ ФИБЕР Э РЕЗЭН ЭНТЕРМЕДИАТ (FR)

(72) Изобретатель: **ЭНРИЕТ Эрик Б. (FR), ЛЕКОНТ Филипп (FR), ПАТУА Карл (FR) , ПЕРРОН Робер (FR)**

(73) Патентообладатель:
РОДЬЯ ФИБЕР Э РЕЗЭН ЭНТЕРМЕДИАТ (FR)

(74) Патентный поверенный:
Томская Елена Владимировна

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПУТЕМ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

(57)

Изобретение относится к способу очистки адипиновой кислоты, которая используется для получения полиамида. Способ заключается в кристаллизации или перекристаллизации адипиновой кислоты с минимальной чистотой 95%, содержащей следы металлов, в, по меньшей мере, одной карбоновой кислоте с температурой плавления ниже 20 °C. Очистку возможно проводить в присутствии моноксида углерода или сильной протонной кислоты. Способ позволяет достичь степень очистки, близкую 100%. 9 з. п. ф-лы, 3 табл.

RU 2178407 C2

RU 2178407 C2

(19) **RU** (11) **2 178 407** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **C 07 C 55/14, 51/43**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **99100053/04, 29.05.1997**

(24) Effective date for property rights: **29.05.1997**

(30) Priority: **04.06.1996 FR 9607171**

(43) Application published: **10.12.2000**

(46) Date of publication: **20.01.2002**

(85) Commencement of national phase: **05.01.1999**

(86) PCT application:
FR 97/00939 (29.05.1997)

(87) PCT publication:
WO 97/46510 (11.12.1997)

(71) Applicant:
ROD'Ja FIBER Eh REZEhN EhNTERMEDIAT (FR)

(72) Inventor: EhNRIET Ehrik B. (FR), LEKONT Filipp (FR), PATUA Karl (FR), PERRON Rober (FR)

(73) Proprietor:
ROD'Ja FIBER Eh REZEhN EhNTERMEDIAT (FR)

(74) Representative:
Tomskaja Elena Vladimirovna

(54) METHOD OF PURIFYING ADIPIC ACID BY RECRYSTALLIZATION

(57) Abstract:

FIELD: preparation of polyamide. SUBSTANCE: method comprises crystallizing or recrystallizing adipic acid having minimum purity of 95% containing traces of metals in at least one carboxylic acid having melting temperature of lower than 20 C. Purification is carried out in the presence of carbon monoxide or strong protonic acid. Method makes it possible to obtain purification degree close to 100%. EFFECT: more efficient purification method. 10 cl, 14 ex, 3 tbl

RU 2178407 C2

RU 2178407 C2

Настоящее изобретение относится к способу очистки адипиновой кислоты путем кристаллизации или перекристаллизации в, по меньшей мере, одной карбоновой кислоте.

Адипиновая кислота является одним из двух основных веществ, используемых для получения полиамида 6-6. Применение полиамида 6-6 требует очень высокой чистоты, и эта чистота должна быть присуща уже его предшественникам, в частности, адипиновой кислоте.

Согласно способу получения адипиновой кислоты, содержащиеся в ней примеси разнообразны по своей природе.

Патент FR-A-901841 описывает способ разделения различных дикарбоновых кислот перекристаллизацией сильных водных кислот. Этот способ позволяет разделять глутаровую кислоту от таких кислот как адипиновая кислота, янтарная кислота.

Однако способ не описывает отделения от металлических примесей, содержащихся в уже очищенной адипиновой кислоте.

Наиболее близким к изобретению является способ кристаллизации адипиновой кислоты в, по меньшей мере, одной карбоновой кислоте, имеющей температуру плавления ниже 20°C, в частности, в уксусной кислоте (SU 282166 A, 14.09.70).

Отличие заявленного способа заключается в том, что перекристаллизации подвергают адипиновую кислоту с минимальной чистотой 95%.

Настоящий способ может применяться в отношении адипиновой кислоты, полученной различными способами. Одна из примесей, создающих больше всего помех и, иногда самых дорогостоящих, представлена следами катализатора, используемого при получении адипиновой кислоты.

Однако в следующем далее описании, способ рассматривается в аспекте его применения в отношении адипиновой кислоты, полученной двойным гидроксикарбонилированием бутадиена или окислением циклогексана.

В результате первого гидроксикарбонилирования бутадиена получают смесь пентеновых кислот, главным образом, 3-пентеновую кислоту. В результате второго гидроксикарбонилирования, объектом которого являются пентеновые кислоты, полученные в первой реакции, получают адипиновую кислоту, также содержащую некоторое количество 2-метил-глутаровой кислоты, 2-этил-янтарной кислоты, а также другие соединения, полученные уже в результате первой реакции гидроксикарбонилирования, такие как γ-валеролактон, нетрансформированные пентеновые кислоты, метилбутеновая кислота. Она содержит также следы катализатора, использованные во второй реакции гидроксикарбонилирования, чаще всего иридия и/или родия.

Прямое окисление циклогексана в адипиновую кислоту обычно осуществляют в присутствии кобальта, и в этом способе получаемая адипиновая кислота содержит следы кобальтового катализатора.

Поскольку адипиновая кислота плохо растворяется в воде в холодном состоянии и гораздо лучше в горячем, этот растворитель обычно используют для кристаллизации указанной кислоты.

Однако, учитывая постоянно растущие требования к чистоте адипиновой кислоты, в частности, в том, что касается следов металлов, одно- или даже многократной перекристаллизации часто бывает недостаточно.

Кроме помех, вызываемых наличием следов металлов при различных видах использования адипиновой кислоты, сама стоимость некоторых катализаторов, таких как иридий или родий, учитывая большие объемы производства адипиновой кислоты, диктует необходимость как можно более полного их извлечения в рамках экономически оправданного промышленного способа.

Настоящее изобретение заключается в улучшенном способе кристаллизации или перекристаллизации адипиновой кислоты, отличающемся тем, что указанную кристаллизацию или перекристаллизацию проводят в, по меньшей мере, одной карбоновой кислоте с температурой плавления ниже 20°C.

Карбоновыми кислотами, используемыми в настоящем способе, являются, в частности, алифатические насыщенные или содержащие одну ненасыщенную этиленовую связь карбоновые кислоты.

Предпочтительно это линейные или разветвленные монокарбоновые кислоты, имеющие от 2 до 6 атомов углерода.

В качестве неограничивающих примеров таких монокарбоновых кислот можно назвать уксусную кислоту, пропионовую кислоту, бутановые кислоты, пентановые кислоты, гексановые кислоты, пентеновые кислоты.

Предпочтение отдают уксусной кислоте и пентеновым кислотам, уксусной кислоте - по причине ее доступности и ее использования в синтезе адипиновой кислоты из циклогексана, а пентеновым кислотам - потому что они являются промежуточными соединениями при получении адипиновой кислоты из бутадиена.

Чистота перекристаллизованной таким образом адипиновой кислоты может быть еще улучшена, если перекристаллизацию проводят в присутствии моноксида углерода.

Моноксид углерода может составлять, по меньшей мере, частично, атмосферу, в которую помещают раствор в реакторе кристаллизации или перекристаллизации (или небо реактора), или создавать в указанном реакторе давление выше атмосферного.

На практике работают при абсолютном давлении от 0 бар (предпочтительно, не менее 0,5 бар) до 50 бар моноксида углерода, при этом верхняя граница не является строгой, но диктуется применением промышленного оборудования, стоимость которого не должна быть очень высокой.

Адипиновая кислота, которую подвергают перекристаллизации по настоящему способу, обычно представляет собой адипиновую кислоту, уже прошедшую один или несколько этапов очистки, в частности, кристаллизацией из воды, рафинированием или дистилляцией и обладающую минимальной чистотой около 95%.

Обычно чистота адипиновой кислоты, которую подвергают перекристаллизации способом по изобретению, составляет от 95 до 99,95%.

Перекристаллизация заключается в том, что очищаемую адипиновую кислоту растворяют в минимальном количестве

RU 2178407 C2

RU 2178407 C2

алифатической карбоновой кислоты при высокой температуре, т. е. , обычно, при температуре от 80°C до 250°C, возможно, в атмосфере или под по меньшей мере частичным давлением моноксида углерода, затем вызывают кристаллизацию растворенной адипиновой кислоты путем охлаждения раствора, возможно, после затравки раствора кристаллами чистой адипиновой кислоты.

Обычно используют такое количество карбоновой кислоты, чтобы получить насыщенный раствор адипиновой кислоты при выбранной температуре. Например, при 90°C насыщенный раствор в 3-пентеновой кислоте содержит около 33% вес. адипиновой кислоты.

Содержание катализатора в адипиновой кислоте можно также снизить, если проводить перекристаллизацию в присутствии сильной протонной кислоты.

Под сильной протонной кислотой в настоящем тексте подразумевают неорганическую протонную кислоту с pKa ниже 1.

В качестве примеров таких сильных протонных кислот можно назвать иодистоводородную кислоту, бромистоводородную кислоту, хлористоводородную кислоту, азотную кислоту, серную кислоту.

Количество сильной протонной кислоты может составлять от 0 моль до 100 моль на 1 моль металла-катализатора, содержащегося в адипиновой кислоте. Предпочтительно количество протонной кислоты составляет от 0 моль (лучше от 1 моль) до 50 моль на 1 моль металла-катализатора.

В способ по изобретению также входит кристаллизация адипиновой кислоты из содержащих ее реакционных смесей.

Так, например, можно кристаллизовать адипиновую кислоту из смеси, полученной гидроксикарбонилированием пентеновой кислоты водой и моноксидом углерода. Эта реакционная смесь может быть смешана с карбоновой кислотой, в присутствии или отсутствие используемого в реакции гидроксикарбонилирования моноксида углерода, и температуру такой смеси поддерживают в пределах от 80°C до 250°C, как указано выше для перекристаллизации.

Кристаллизацию также можно проводить в реакторе гидроксикарбонилирования, давая остыть реакционной смеси, предпочтительно под давлением моноксида углерода. Этот вариант может применяться, в частности, когда гидроксикарбонилирование проводят в карбоновой кислоте или когда его проводят в 3-пентеновой кислоте с неполным превращением последней.

Если реакцию гидроксикарбонилирования проводят в присутствии моноксида углерода, обычно не требуется добавлять это соединение для кристаллизации, но такая возможность не исключается.

Также, если промотором, используемым в реакции гидроксикарбонилирования, является иодистоводородная кислота или бромистоводородная кислота, добавление сильной протонной кислоты может не потребоваться. Однако по желанию можно дополнить количество сильной протонной кислоты, входящей в состав реакционной смеси. Так же можно, как и при перекристаллизации адипиновой кислоты, не использовать сильную протонную кислоту, но этот вариант не является предпочтительным.

Перекристаллизацию адипиновой кислоты по изобретению можно проводить последовательно несколько раз, чтобы еще больше снизить содержание металла-катализатора. Также можно после кристаллизации или перекристаллизации по изобретению проводить один или несколько раз перекристаллизацию в воде.

Следующие примеры являются наглядной демонстрацией изобретения.

ПРИМЕР 1

В стеклянную ампулу вводят 5,2 г адипиновой кислоты, содержащей 31,2 мкг Co (0,0006% вес. по отношению к весу адипиновой кислоты) и 7,5 мл уксусной кислоты. Адипиновая кислота была получена прямым окислением циклогексана в присутствии ацетата Co и очищена перекристаллизацией в воде. Она не содержит органических примесей в определимых количествах.

Открытую ампулу помещают в автоклав емкостью 125 мл и автоклав закрывают.

Создают в холодном виде атмосферу азота (около 1 бар).

Нагревают до 185°C и поддерживают эту температуру в течение, приблизительно, 30 минут.

После охлаждения и продувки автоклава азотом фильтруют адипиновую кислоту и промывают автоклав уксусной кислотой (несколько мл).

Профильтрованную адипиновую кислоту промывают 2x5 мл уксусной кислоты, затем 3x8 мл уксусной кислоты.

Высушивают адипиновую кислоту в течение ночи в сушильном шкафу (60°C). Определяют количество кобальта, содержащегося в конечной адипиновой кислоте, при помощи плазменной индукции и масс-спектрометрическим анализом (IPC/Masse). Это количество составляет 0,00008% вес. Co.

ПРИМЕР 2

Действуют как в примере 1, используя такую же загрузку и в таких же операционных условиях, но добавляют к используемой реакционной смеси 10 молярных эквивалентов HCl на 1 молярный эквивалент Co, содержащегося в адипиновой кислоте.

После такой же обработки, как в примере 1, получают конечную сухую адипиновую кислоту, содержащую 0,000009% вес. Co.

ПРИМЕРЫ 3-8

Действуют как в примере 1 и в таких же операционных условиях, но добавляют к используемой реакционной смеси HI (с таким молярным отношением HI/Ir, как указано в таблице 1), используя 3-пентеновую кислоту (P3) в качестве растворителя для перекристаллизации и применяя адипиновую кислоту (AdOH), содержащую иридий. Адипиновая кислота была получена гидроксикарбонилированием 3-пентеновой кислоты в присутствии катализатора на основе Ir и очищена перекристаллизацией в воде. Она не содержит органических примесей в определимых количествах.

После перекристаллизации адипиновую кислоту промывают 3-пентеновой кислотой, которая насыщена адипиновой кислотой, затем водой, насыщенной адипиновой кислотой.

RU 2178407 C2

RU 2178407 C2

В таблице 1 представлены условия, в которых были осуществлены примеры (Тр = температура), а также начальное и конечное содержание Ir (Ir начальный и Ir конечный), выраженное в мкг на г используемой адипиновой кислоты.

ПРИМЕРЫ 9-12

Действуют как в примерах 3-8, но используют адипиновую кислоту (AdOH), содержащую родий. Адипиновая кислота была получена гидроксикарбонилированием 3-пентеновой кислоты в присутствии катализатора на основе Rh и очищена перекристаллизацией в воде. Она не содержит органических примесей в определимых количествах.

После перекристаллизации адипиновую кислоту промывают 3-пентеновой кислотой, которая насыщена адипиновой кислотой, затем водой, насыщенной адипиновой кислотой.

В таблице 2 представлены условия, в которых были осуществлены примеры (Тр = температура), а также начальное и конечное содержание Rh (Rh начальный и Rh конечный), выраженное в мкг на г адипиновой кислоты.

ПРИМЕР 13

В примере 13 повторяют перекристаллизацию, описанную в примерах 3-8, используя перекристаллизованную адипиновую кислоту, полученную в примере 7.

В таблице 3 представлены условия, в которых был осуществлен пример, а также начальное и конечное содержание Ir (Ir начальный и Ir конечный), выраженное в мкг на г адипиновой кислоты.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ОПЫТ 1

Проводят перекристаллизацию в воде адипиновой кислоты, полученной гидроксикарбонилированием 3-пентеновой кислоты в присутствии иридия и HI. Эта адипиновая кислота уже подвергалась кристаллизации и еще содержит 0,00022 % иридия.

Перекристаллизацию проводят обычным способом путем растворения при, примерно, 95°C адипиновой кислоты в минимальном количестве воды, затем постепенным охлаждением полученного раствора, затем фильтрацией и, наконец, промыванием профильтрованной адипиновой кислоты 2x5 мл воды и 3x8 мл воды.

Высушивают адипиновую кислоту в течение ночи в сушильном шкафу (60°C). Определяют количество иридия, содержащегося в конечной адипиновой кислоте. Оно составляет 0,00022% вес. Ir. Таким образом, не удалось снизить содержание иридия в адипиновой кислоте.

ПРИМЕР 14

Осуществляют гидроксикарбонилирование 3-пентеновой кислоты со следующими загрузками:

77,7 г 3-пентеновой кислоты

88,1 мг [IrCl (COD)]

169,6 мг водного раствора 57% вес HI

5,7 г воды при непрерывной инжекции.

Давление монооксида углерода при температуре реакции (185°C) поддерживают на уровне 22 бар и останавливают реакцию через 1 час 05 мин.

После постепенного охлаждения под давлением 22 бар монооксида углерода, извлекают и фильтруют кристаллизованную адипиновую кислоту. Затем, хроматографией в газообразной фазе и жидкостной хроматографией с высоким разрешением соединений фильтрата определяют степень превращения 3-пентеновой кислоты (56,6%).

Кристаллизованная таким образом адипиновая кислота содержит 0,000122% иридия.

Эту адипиновую кислоту перекристаллизовывают из 3-пентеновой кислоты в атмосфере монооксида углерода (пузырьковая циркуляция).

После перекристаллизации адипиновую кислоту промывают 3-пентеновой кислотой, которая насыщена адипиновой кислотой, затем водой, насыщенной адипиновой кислотой.

Содержание иридия в перекристаллизованной и высушенной адипиновой кислоте составляет 0,00002% вес.

Полученная адипиновая кислота имеет чистоту, близкую к 100%, что заведомо выше 95%.

Формула изобретения:

1. Способ очистки адипиновой кислоты путем перекристаллизации или кристаллизации в, по меньшей мере, одной карбоновой кислоте с температурой плавления ниже 20°C, отличающийся тем, что очистке подвергают адипиновую кислоту с минимальной чистотой 95%, содержащую следы металлов.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что карбоновую кислоту выбирают из алифатических, насыщенных или содержащих одну ненасыщенную этиленовую связь карбоновых кислот, предпочтительно, из линейных или разветвленных монокарбоновых кислот, имеющих от 2 до 6 атомов углерода.

3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что карбоновую кислоту выбирают из уксусной кислоты, пропионовой кислоты, бутановых кислот, пентановых кислот, гексановых кислот, пентеновых кислот.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что кристаллизацию или перекристаллизацию проводят в присутствии монооксида углерода.

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что монооксид углерода составляет, по меньшей мере, частично, атмосферу, в которую помещают раствор в реакторе кристаллизации или перекристаллизации, или создает в указанном реакторе давление выше атмосферного.

6. Способ по пп. 4 и 5, отличающийся тем, что его осуществляют при абсолютном давлении от 0,5 до 50 бар монооксида углерода.

7. Способ по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что чистота адипиновой кислоты, которую подвергают перекристаллизации или кристаллизации, составляет от 95 до 99,95%.

8. Способ по любому из пп. 1-7, отличающийся тем, что перекристаллизацию или кристаллизацию проводят в присутствии сильной протонной кислоты.

9. Способ по п. 8, отличающийся тем, что сильную протонную кислоту выбирают из иодистоводородной кислоты, бромистоводородной кислоты, хлористоводородной кислоты, азотной кислоты, серной кислоты.

10. Способ по любому из пп. 1-9, отличающийся тем, что количество сильной

RU 2178407 C2

RU 2178407 C2

протонной кислоты составляет от 0 до 100 моль на 1 моль металла-катализатора, содержащегося в адипиновой кислоте, предпочтительно, от 0 до 50 моль на 1 моль металла-катализатора.

RU 2178407 C2

RU 2178407 C2

ТАБЛИЦА 1

Пример	AdOH г	P3 г	Tp °C	Время мин.	CO бар	Молярное отношение HI/ Ir	Ir начальный	Ir конечный
3	2,7	3,9	185	20	30	10	5,0	0,76
4	1,43	2,0	90	120	30	10	5,0	2,6
5	5,2	7,8	185	30	30	20	2,2	0,42
6	6,2	9,3	185	30	1	20	2,2	0,56
7	2,9	4,5	185	1200	1	10	0,46	0,18
8	8,05	13	185	40	1	20	8,0	1,3

ТАБЛИЦА 2

Пример	AdOH г	P3 г	Tp °C	Время мин.	CO бар	Молярное отношение HI/Rh	Rh начальный	Rh конечный
9	4,99	7,5	190	30	30	10	9,5	3,2
10	5,02	7,5	190	30	1	13	9,5	3,1
11	5,04	7,5	190	30	0 (1 бар аргона)	12	9,5	3,8
12	505	7,5	190	600	1	14	9,5	0,46

ТАБЛИЦА 3

Пример	AdOH г	P3 г	Tp °C	Время мин.	CO бар	Молярное отношение HI/Ir	Ir начальный	Ir конечный
13	1,26	2,0	185	30	1	30	0,18	0,14

RU 2178407 C2

RU 2178407 C2