

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

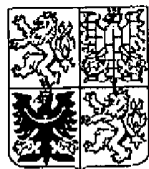
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3962-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **29. 05. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **04.06.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/9607170**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12. 05. 99**
(Věstník č. 5/99)

(86) PCT číslo: **PCT/FR97/00938**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/46509**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 55/14
C 07 C 51/43

(71) Přihlašovatel:

RHODIA FIBER AND RESIN
INTERMEDIATES, Courbevoie Cedex, FR;

(72) Původce:

Henriet Eric B., Lyon, FR;
Leconte Philippe, Meyzieu, FR;
Patois Carl, Lyon, FR;
Perron Robert, Charly, FR;

(74) Zástupce:

Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7,
17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob čištění kyseliny adipové

(57) Anotace:

Způsob čištění kyseliny adipové obsahující stopy katalyzátoru krystalizací nebo rekrystalizací z vody. Zlepšení průběhu krystalizace nebo rekrystalizace kyseliny adipové z vody spočívá v tom, že se uvedená krystalizace nebo rekrystalizace provádí v přítomnosti silné protické kyseliny nebo/a v přítomnosti oxidu uhelnatého. Tato krystalizace nebo rekrystalizace zejména umožňuje snížit obsah stopových množství kovového katalyzátoru v kyselině adipové.

CZ 3962-98 A3

Způsob číštění kyseliny adipové

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu číštění kyseliny adipové obsahující stopy katalyzátoru krystalizací nebo rekrystalizací z vody.

Dosavadní stav techniky

Kyselina adipová je jednou ze dvou základních surovin pro přípravu polyamidu 6-6. Pro aplikace polyamidu 6-6 je nezbytné, aby měl velmi vysokou čistotu, přičemž tato vysoká čistota musí být dodržena již ve stupni jeho prekurzorů, tj. zejména již v úrovni kyseliny adipové.

V závislosti na konkrétním způsobu, který je pro výrobu kyseliny adipové použit, jsou nečistoty obsažené v takto získané kyselině adipové rozličného původu. Způsob podle vynálezu může být použit u kyseliny adipové pocházející z různých syntézních postupů. Ve skutečnosti jednou z nejproblémovějších nečistot, jejíž odstranění je mnohdy velmi nákladné, jsou stopy katalyzátoru použitého v průběhu přípravy kyseliny adipové.

Nicméně v následující části popisu bude způsob podle vynálezu ilustrován specificky v souvislost s kyselinou adipovou získanou dvojí hydroxykarbonylací butadienu nebo oxidací cyklohexanu.

První z uvedených dvou hydroxykarbonylací butadienu vede ke směsi kyselin pentenových, obsahující hlavně kyselinu 3-pentenovou. Druhá hydroxykarbonylace kyselin pentenových získaných při první reakci vede ke kyselině adipové, která rovněž obsahuje určité množství kyseliny 2-methylglutarové,

kyseliny 2-ethyljantarové a ostatních sloučenin pocházejících z první hydroxykarbonylační reakce, mezi které zejména patří gama-valerolakton, nezreagované kyseliny pentenové a kyselina methylbutenová. Tato kyselina adipová rovněž obsahuje stopy katalyzátoru použitého při druhé hydroxykarbonylační reakci, přičemž tímto katalyzátorem je obvykle iridium nebo/a rhodium.

Přímá oxidace cyklohexanu na kyselinu adipovou se obecně provádí v přítomnosti kobaltu a kyselina adipová získaná tímto postupem takto obsahuje stopy kobaltového katalyzátoru.

Vzhledem k tomu, že rozpustnost kyseliny adipové ve vodě je za chladu velmi nízká a za horka mnohem vyšší, používá se toto rozpouštědlo pro krystalizaci kyseliny adipové.

Nicméně vzhledem k velmi vysoké čistotě, která je rostoucí měrou v současnosti u kyseliny adipové žádoucí, a to zejména pokud jde o stopová množství kovů, je velmi často zapotřebí provést velký počet opakovaných rekrystalizací, aby se uvedená velmi vysoká čistota kyseliny adipové dosáhlo.

Kromě potíží, které jsou způsobeny při různých aplikacích kyseliny adipové přítomností stopových množství kovů, je vysoká cena uvedených katalyzátorů, například katalyzátorů na bázi iridia nebo rhodia, a to zejména je-li přihlédnuto ke skutečnosti, že kyselina adipová se používá ve značných množstvích, důvodem k tomu, že je nezbytné tato stopová množství katalyzátorů pokud možno co nejdůkladněji regenerovat a dosáhnout tak ekonomicky životaschopného způsobu výroby kyseliny adipové.

Podstata vynálezu

Způsob podle vynálezu spočívá ve zlepšeném způsobu krystalizace nebo rekrystalizace kyseliny adipové z vody, jehož podstata spočívá v tom, že uvedená krystalizace nebo

rekrytalizace se provádí v přítomnosti silné protické kyseliny nebo/a v přítomnosti oxidu uhelnatého.

V rámci způsobu podle vynálezu je třeba pod pojmem silná protická kyselina rozumět anorganickou kyselinu, která má pK_a nižší než 1.

Jako neomezuující příklady takových silných protických kyselin lze uvést kyselinu jodovodíkovou, kyselinu bromovodíkovou, kyselinu chlorovodíkovou, kyselinu dusičnou a kyselinu sírovou.

Množství silné protické kyseliny se může měnit od 0 do 100 molu na mol katalyzátorového kovu přítomného v kyselině adipové. Výhodně se množství silné protické kyseliny pohybuje od 1 do 50 molů na mol katalyzátorového kovu.

Uvedený oxid uhelnatý může tvořit alespoň část (výhodně alespoň 0,05 MPa, vyjádřeno jako absolutní tlak) atmosféry nad roztokem v krystalizačním nebo rekrytalizačním reaktoru (neboli v horním reaktorovém prostoru) anebo může tvořit v uvedeném reaktoru tlak, který je vyšší než atmosférický tlak.

V praxi bude proto způsob podle vynálezu prováděn za absolutního tlaku 0 až 5 MPa oxidu uhelnatého, přičemž uvedená horní mez není kritická ale vztahuje se pouze k průmyslovému zařízení, které není nadměrně nákladné.

Výhodně se absolutní tlak oxidu uhelnatého pohybuje mezi 0,1 a 5 MPa.

Surovou kyselinou adipovou, která má být rekrytalizována způsobem podle vynálezu, je obvykle kyselina adipová, která již podstoupila jedno nebo několik zpracování provedených za účelem jejího čistění, zejména krystalizaci z vody, rafinaci nebo destilaci, k dosažení minimální čistoty přibliž-

ně rovné 95 %.

Kyselina adipová rekrystalizovaná způsobem podle vynálezu má čistotu od 95 do 99,95 %.

Tato rekrystalizace spočívá v tom, že se kyselina adipová, která má být čistěna, rozpustí v minimálním množství horké vody, tj. obvykle při teplotě 80 až 250 °C, v přítomnosti silné protické kyseliny nebo/a pod alespoň parciálním tlakem nebo atmosférou oxidu uhelnatého, načež se dosáhne krystalizace rozpuštěné kyseliny adipové ochlazením jejího roztoku, případně po iniciaci krystalizace roztoku přidáním zárodečných krystalů čisté kyseliny adipové.

Obecně se použije takové množství vody, které vede k nasycenému roztoku kyseliny adipové při zvolené teplotě. Pro ilustraci lze uvést, že při teplotě 80 °C uvedený nasycený roztok obsahuje hmotnostně přibližně 40 % kyseliny adipové.

Způsob podle vynálezu rovněž zahrnuje krystalizaci kyseliny adipové z reakčních směsí, ve kterých je přítomna.

Takto je například možné ponechat krystalizovat kyselinu adipovou ze směsi získané hydroxykarbonylací kyseliny pentenové v přítomnosti vody a oxidu uhelnatého. Tato reakční směs může být smísená s vodou v přítomnosti silné protické kyseliny nebo/a pod alespoň částečným tlakem nebo atmosférou oxidu uhelnatého a veškerá směs se za účelem rekrystalizace uvede na teplotu 80 až 250 °C, jak již bylo uvedeno výše.

Vzhledem k tomu, že promotorem použitým při hydroxykarbonylační reakci může být kyselina jodovodíková nebo kyselina bromovodíková, nemusí být v tomto případně nezbytné přidávat silnou protickou kyselinu. Nicméně v případě, že je to žádoucí, může být množství silné protické kyseliny přítomné v reakční směsi zvětšeno dodatečným přidáním této kyseliny k reakční směsi.

Stejně tak vzhledem k tomu, že se hydroxykarbonylační reakce provádí v přítomnosti oxidu uhelnatého, nemusí být nezbytné při krystalizaci přidávat tuto sloučeninu, i když tato možnost není vyloučena v případech, kdy je to žádoucí. Pokud jde o rekrystalizaci kyseliny adipové, je rovněž možné pracovat v nepřítomnosti oxidu uhelnatého, čehož se dosáhne vypláchnutím atmosféry hydroxykarbonylační směsi před její krystalizací.

V následující části popisu bude způsob podle vynálezu blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují vlastní rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen definicí patentových nároků.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Do skleněné baňky se předloží 5,16 g kyseliny adipové obsahující 31,0 μ g Co (0,0006 hmotnostních %, vztaženo na hmotnost kyseliny adipové) a 7,5 ml vody. Tato kyselina adipová byla připravena přímou oxidací cyklohexanu v přítomnosti octanu kobaltnatého, přičemž takto získaná kyselina adipová byla přečistěna rekrystalizací z vody. Takto přečistěná kyselina adipová neobsahovala měřitelná množství organických nečistot.

Otevřená baňka se uloží do 125 ml autoklávu, který se potom uzavře.

Horní část autoklávu se za chladu naplní oxidem uhelnatým (přibližně 0,1 MPa).

Teplota se zvýší na 185 °C a udržuje se na této výši po dobu přibližně 30 minut.

Po ochlazení autoklávu a jeho propláchnutí dusíkem

se kyselina adipová odfiltruje a autokláv se propláchne několika mililitry vody.

Odfiltrovaná kyselina adipová se dvakrát promyje 5 ml vody a potom ještě třikrát 8 ml vody.

Kyselina adipová se potom vysuší přes noc v sušárně (při teplotě 60 °C). Potom se provede stanovení obsahu kobaltu ve finální kyselině adipové indukčně spřaženou plasmou ve spojení s hmotovou spektrometrií (ICP/hmot.). Takto bylo zjištěno, že kyselina adipová obsahuje 0,00012 % Co.

Příklad 2

Opakuje se postup popsáný v příkladu 1, přičemž se do baňky předloží 5,21 g stejné šarže kyseliny adipové obsahující 31,2 µg Co (0,0006 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost kyseliny adipové), 7,5 ml vody a 1 ml roztoku 96,7 mg HCl v 50 ml vody. Molární poměr HCl k Co činí 10.

Provozní podmínky jsou stejné jako v příkladu 1 s výjimkou spočívající v tom, že atmosféra CO nad roztokem je nahrazena atmosférou dusíku (absolutní tlak 0,1 MPa).

Po promytí a vysušení se stanoví obsah kobaltu ve finální kyselině adipové. Bylo zjištěno, že finální kyselina adipová obsahuje v tomto případě 0,00009 hmotnostního % Co, vztaženo na hmotnost kyseliny adipové.

Příklady 3 až 7

Opakuje se postup popsáný v příkladu 1 avšak za použití kyseliny adipové obsahující iridium. Tato kyselina adipová byla připravena hydroxykarbonylací kyseliny 3-pentenové v přítomnosti katalyzátoru na bázi iridia a byla přečištěna rekrystalizací z vody. Tato kyselina adipová neobsahuje měřitelná množství organických nečistot.

V následující tabulce 1 jsou uvedeny podmínky, za jakých

02.12.90

byly jednotlivé pokusy prováděny, jakož i výchozí a finální obsah iridia, vyjádřený v mikrogramech na gram použité kyseliny adipové (adOH).

Tabulka 1

Příklad	AdOH (g)	Voda (g)	Teplota (°C)	Doba (min)	CO (MPa)	Molární poměr HI:Ir	Výchozí obsah Ir	Finální obsah Ir
3	5,2	7,75	185	30	3	10	2,2	0,86
4	5,2	9,0	185	1200	0,1	10	2,2	0,82
5	5,35	8,2	185	1200	0,1	20	2,2	0,92
6	4,9	7,25	90	30	0(0,1MPa _{N₂})	10	5,0	3,8
7	4,95	8,0	185	1200	0(0,1MPa _{N₂})	20	2,2	1,06

Příklad 8

Do skleněné baňky s kulatým dnem, vybavené v horní části chladičem a opatřené ohřívacím a chladícím prostředkem, se předloží 5,44 g kyseliny adipové obsahující 0,00095 % Rh, 7,5 ml vody a vodný roztok HI (molární poměr HI k Rh přítomnému v kyselině adipové = 10). Tato kyselina adipová byla připravena hydroxykarbonylací kyseliny 3-pentenové v přítomnosti katalyzátoru na bázi Rh a byla přečistěna rekrystalizací z vody. Tato kyselina neobsahuje měřitelná množství organických nečistot.

Nad výše uvedenou směsí se za chladu vytvoří atmosféra dusíku (přibližně 0,1 MPa).

Reakční směs se potom zahřeje na teplotu 90 °C a tato teplota se udržuje po dobu přibližně 30 minut.

Po ochlazení se kyselina adipová odfiltruje a promyje dvakrát 5 ml vody nasycené kyselinou adipovou.

Kyselina adipová se vysuší přes noc v sušárně (při teplotě 60 °C). Stanoví se obsah rhodia ve finální kyselině adipové. Bylo zjištěno, že tato finální kyselina adipová obsahuje 0,00054 hmotnostního % Rh, vztaženo na hmotnost kyseliny adipové.

Srovnávací příklad

Kyselina adipová získaná hydroxykarbonylací kyseliny 3-pentenové v přítomnosti iridia a HI se rekrystalizuje z vody. Tato kyselina adipová již podstoupila jednu krystalizaci a stále ještě obsahuje 0,00022 % iridia.

Rekrystalizace byla provedena konvenčním způsobem rozpouštěním kyseliny adipové v minimálním množství vody při teplotě přibližně 95 °C a potom postupným ochlazováním roztoku a filtrací a nakonec promytím odfiltrované kyseliny adipové dvakrát

5 ml vody a potom ještě třikrát 8 ml vody.

Takto získaná kyselina adipová se přes noc vysuší v sušárně (při teplotě 60 °C). Potom se provede stanovení obsahu iridia ve finální kyselině adipové. Bylo zjištěno, že tato finální kyselina adipová obsahuje 0,00022 hmotnostního % iridia, vztaženo na hmotnost finální kyseliny adipové. Je patrné, že obsah iridia nebyl v tomto případě úspěšně snížen.

P A T E N T O V É

N Á R O K Y

1. Způsob čístení kyseliny adipové obsahující stopy katalyzátoru krystalizací nebo rekrystalizací z vody, v y z n a -
č e n ý t í m , že uvedená kyselina adipová má minimální
čistotu přibližně 95 % a že uvedená krystalizace nebo rekrys-
talizace se provádí v přítomnosti silné protické kyseliny nebo/a
v přítomnosti oxidu uhelnatého.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že
se jako silná protická kyselina použije kyselina, zvolená z
množiny zahrnující kyselinu jodovodíkovou, kyselinu bromovo-
díkovou, kyselinu chlorovodíkovou, kyselinu dusičnou a kyse-
linu sírovou.
3. Způsob podle některého z nároků 1 a 2, v y z n a č e -
n ý t í m , že množství silné protické kyseliny činí 0 až
100 molů na mol katalyzátorového kovu přítomného v kyselině
adipové a výhodně toto množství činí 1 až 50 molů na 1 mol ka-
talyzátorového kovu přítomného v kyselině adipové.
4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č e -
n ý t í m , že oxid uhličitý tvoří alespoň část atmosféry
nad roztokem v krystalizačním nebo rekrystalizačním reaktoru
nebo vytváří v uvedeném reaktoru tlak, který je vyšší, než
atmosférický tlak.
5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č e -
n ý t í m , že se provádí za absolutního tlaku 0 až 5 MPa
oxidu uhelnatého.

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a -
č e n ý t í m , že se provádí za absolutního tlaku 0,1 až
5 MPa oxidu uhelnatého.

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, v y z n a č e -
n ý t í m , že se jako surová kyselina adipová určená k re-
krystalizaci použije kyselina adipová mající čistotu 95 až
99,95 %.

Zastupuje :