

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

74105

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 12o, 11

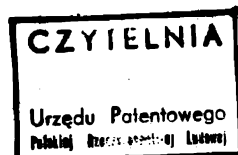
Zgłoszono: 20.07.1970 (P. 142163)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 55/04

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1975



Twórcy wynalazku: Stanisław Ciborowski, Krystyna Magielko, Anna Krasuska, Anna Szczygierska, Marta Zębalska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wyodrębniania czystych kwasów adypinowego, glutarowego i bursztynowego lub ich mieszanin z produktów utleniania kwasem azotowym tlenowych pochodnych cykloheksanu i/lub mieszaniny ubocznych produktów reakcji utleniania cykloheksanu powietrzem

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyodrębniania czystych kwasów adypinowego, glutarowego i bursztynowego lub ich mieszanin z produktów utleniania kwasem azotowym tlenowych pochodnych cykloheksanu i/lub mieszaniny ubocznych produktów reakcji utleniania cykloheksanu powietrzem. Do grupy pochodnych tlenowych cykloheksanu należą cykloheksanol, cykloheksanon i wodorotlenek cykloheksylu.

Uboczne produkty utleniania cykloheksanu powietrzem obejmują głównie takie związki, jak kwasy adypinowy, glutarowy i bursztynowy, hydroksykwasy (głównie kwas ϵ -hydroksykapronowy), polikondensaty hydroksykwasów oraz połączenia typu estrów hydroksykwasów i kwasów dwukarboksylowych.

Produkty utleniania kwasem azotowym tlenowych pochodnych cykloheksanu i/lub mieszaniny ubocznych produktów reakcji utleniania cykloheksanu powietrzem stanowią mieszaninę kwasów dwukarboksylowych — adypinowego, glutarowego i bursztynowego oraz zanieczyszczeń o niezidentyfikowanej budowie chemicznej o różnej zawartości tych składników, zależnie od użytego surowca. Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania i ewentualnie rozdzielania mieszaniny wymienionych kwasów zawierającej poszczególne składniki w szerokim zakresie ilościowym.

Znanymi sposobami oczyszczania i rozdzielania kwasów adypinowego, glutarowego i bursztynowe-

2

go są sposoby polegające na krystalizacji, najkorzystniej z roztworów wodnych, z roztworów w kwasie octowym lub w kwasie azotowym. Tą drogą można wydzielić kwas adypinowy i w pewnym stopniu kwas bursztynowy. Kwas glutarowy z uwagi na znacznie większą rozpuszczalność w wodzie lub w kwasie octowym pozostaje w zanieczyszczonych ługach pokrystalicznych, z których drogą krystalizacji nie można go wyodrębnić. Ponadto metodami krystalizacyjnymi uzyskuje się dobre wyniki przy oczyszczaniu kwasu adypinowego tylko w przypadku mieszanin zawierających głównie kwas adypinowy.

Rozdzielanie przez krystalizację mieszanin, zawierających na przykład 50% kwasu adypinowego w stosunku do sumy wspomnianych trzech kwasów nie daje efektu, zwłaszcza gdy mieszanina wyjściowa posiada zanieczyszczenia, których obecność często przeciwdziała krystalizacji wskutek tendencji do tworzenia się roztworów przesyconych. Powyższe uwagi w jeszcze większym stopniu dotyczą kwasu bursztynowego.

Inna grupa sposobów oczyszczania i rozdzielania mieszaniny zawierającej kwasy adypinowy, glutarowy i bursztynowy oraz zanieczyszczenia oparta jest na metodach destylacyjnych. Z uwagi na to, że wspomniane kwasy są bardzo mało lotne, zwykła rektyfikacja nie jest możliwa. Niekiedy, na przykład przeprowadza się kwas bursztynowy

nowy w bezwodnik tego kwasu wykorzystując jego znacznie większą prężność par w porównaniu do kwasu. W innych przypadkach prowadzi się destylację kwasów z przegrzaną parą wodną w stosunkowo wysokiej temperaturze, na przykład powyżej 200°C. Omówione tu metody są bardzo złożone, obejmują szereg operacji destylacji i krystalizacji i z tych przyczyn nie są stosowane szerzej w praktyce przemysłowej.

Sposób będący przedmiotem niniejszego wynalazku nie posiada wspomnianych niedogodności i pozwala na wydzielenie i rozdzielenie na czyste składniki mieszaniny o dowolnym składzie zawierającej kwasy adypinowy, glutarowy i bursztynowy oraz zanieczyszczenia. Polega on na tym, że mieszaninę wyjściową, zawierającą kwas adypinowy, glutarowy i bursztynowy w dowolnych stosunkach wagowych oraz do 30% innych zanieczyszczeń, estryfikuje się nadmiarem metanolu w stosunku do ilości stechiometrycznej w celu otrzymania w maksymalnym stopniu estrów dwumetylowych wymienionych kwasów.

Reakcję estryfikacji prowadzi się w temperaturze 70—220°C pod ciśnieniem 1—50 atm, korzystnie w obecności 0,1—5% dodatku kwasu mineralnego, zwłaszcza kwasu azotowego lub siarkowego. Po oddestylowaniu nadmiaru metanolu i powstałej wody mieszaninę poddaje się rektyfikacji pod ciśnieniem 1—50 mm Hg oddzielając frakcje zawierające co najmniej 90% bursztynianu dwumetylowego, co najmniej 90% glutaranu dwumetylowego i co najmniej 80% adypinianu dwumetylowego. Z pozostałości po rektyfikacji oddestylowuje się pod ciśnieniem 1—30 mm Hg resztę związków lotnych, zawierających głównie estry monometylowe tych kwasów, które zwraca się ponownie do procesu estryfikacji. Wyodrębnione frakcje estrów dwumetylowych przerabia się znanymi metodami, na przykład przez hydrolizę, na wolne kwasy glutarowy, bursztynowy i adypinowy.

Przerób wyjściowej mieszaniny można zakończyć również na etapie rozdzielania estrów dwumetylowych wymienionych kwasów, które są cennymi surowcami do dalszych przemian chemicznych.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że z produktu estryfikacji najpierw oddestylowuje się wszystkie lotne związki a następnie destylat poddaje się rektyfikacji, przy czym wyodrębnione czyste estry dwumetylowe przerabia się ewentualnie na wolne kwasy znanymi metodami, zaś resztę kieruje ponownie do procesu estryfikacji.

Poniższe przykłady ilustrują niektóre z możliwych alternatyw realizacji sposobu według wynalazku nie ograniczając w niczym jego zakresu.

Przykład I. Mieszaninę otrzymaną przez utlenianie kwasem azotowym niełatwych produktów utleniania cykloheksanu powietrzem o składzie: 45 części wagowych kwasu adypinowego, 25 części wagowych kwasu glutarowego, 20 części wagowych kwasu bursztynowego oraz 10 części wagowych niezidentyfikowanych zanieczyszczeń ogrzewano z 500 częściami wagowymi metanolu bezwodnego oraz

1 częścią wagową 65%-ego kwasu azotowego w temperaturze 150°C pod ciśnieniem 15 at w ciągu 4 godzin. Produkt ochłodzono do 20°C. Zawierał on: 48,2 części wagowych adypinianu dwumetylowego, 4,9 części adypinianu monometylowego, 27,3 części glutaranu dwumetylowego, 3,8 części wagowych glutaranu monometylowego, 22,3 bursztynianu dwumetylowego, 2,2 części wagowych bursztynianu monometylowego, 459 części metanolu, 23 części wagowe wody.

Z mieszaniny oddestylowano pod normalnym ciśnieniem metanol i wodę a resztę poddano rektyfikacji pod ciśnieniem 4 mm Hg oddzielając w temperaturze 66—68°C frakcję o czystości 94% bursztynianu dwumetylowego, w temperaturze 80—82°C frakcję zawierającą 96% glutaranu dwumetylowego, w temperaturze 92—94°C frakcję zawierającą 90% adypinianu dwumetylowego i 10% bursztynianu monometylowego. Pozostałość poddano destylacji pod ciśnieniem 2 mm Hg wydzielając resztę związków lotnych, wśród nich resztę adypinianu dwumetylowego i bursztynianu monometylowego oraz glutaran monometylowy i adypinian monometylowy. Destylat ten zawrócono do następnej szarży estryfikacji.

Frakcję estrów dwumetylowych hydrolizowano przez ogrzewanie z wodnym roztworem kwasu siarkowego. Po zakończeniu hydrolizy roztwór oziębiono i krystalizowano z niego kwas adypinowy względnie kwas bursztynowy. Kwas glutarowy otrzymano w postaci roztworu wodnego. Wydajność kwasów wynosiła 95% w stosunku do teoretycznej.

Przykład II. Mieszaninę kwasów dwukarboksylowych i metanolu w ilościach jak podano w przykładzie I ogrzewano w temperaturze 150°C pod ciśnieniem 15 at w ciągu 4 godzin w obecności kwasu azotowego (1% w stosunku do mieszaniny kwasów). Produkt reakcji schłodzono do temperatury pokojowej a następnie pod ciśnieniem atmosferycznym oddestylowano metanol i wodę. Resztę destylowano pod ciśnieniem 4 mm Hg odbierając wszystkie związki lotne. Otrzymany destylat zawierał: 45 części wagowych estru dwumetylowego kwasu adypinowego, 25 części estru dwumetylowego kwasu glutarowego, 20 części wagowych estru dwumetylowego kwasu bursztynowego, 5 części estru jednometylowego kwasu adypinowego, 3 części estru jednometylowego kwasu glutarowego i 2 części wagowe estru jednometylowego kwasu bursztynowego. Destylat ten poddano następnie rektyfikacji pod ciśnieniem 4 mm Hg w celu wyodrębnienia czystych estrów dwumetylowych. W temperaturze 66—68°C odebrano 19 części bursztynianu dwumetylowego, a temperaturze 80—82°C odebrano 24 części glutaranu dwumetylowego i w temperaturze 92—94°C — 46 części wagowych adypinianu dwumetylowego.

Otrzymane estry dwumetylowe kwasu bursztynowego i glutarowego miały czystość 98%, natomiast estry dwumetylowe kwasu adypinowego miały czystość 92%. Estry te poddano następnie hydrolizie jak w przykładzie I uzyskując kwasy z wydajnością 95%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyodrębniania czystych kwasów ady-
pinowego, glutarowego i bursztynowego lub ich
mieszanin z produktów utleniania kwasem azoto-
wym tlenowych pochodnych cykloheksanu i/lub
mieszaniny ubocznych produktów reakcji utlenia-
nia cykloheksanu powietrzem, zawierających głów-
nie wyżej wymienione kwasy dwukarboksylowe
w postaci wolnej, **znamienny tym**, że mieszaninę
wyjściową estryfikuje się nadmiarem metanolu
w stosunku do ilości stechiometrycznej w tempe-
raturze 70—220°C pod ciśnieniem 1—50 at, korzyst-
nie w obecności kwasu mineralnego, mieszaninę
reakcyjną po oddestylowaniu nadmiaru metanolu
i powstałej wody poddaje się rektyfikacji pod ciś-
nieniem 1—50 mm Hg oddzielając frakcję estrów
dwumetylowych poszczególnych kwasów i w tej
postaci stosuje się do różnych przemian chemicz-
nych bądź wydzielone estry poszczególnych kwa-
sów przerabia się znanymi metodami na czyste

kwasy, zaś z pozostałości po destylacji ewentual-
nie oddestylowuje się pod ciśnieniem 1—30 mm Hg
resztę lotnych związków i zwraca je do procesu
estryfikacji.

5 2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że
reakcję estryfikacji prowadzi się w obecności 0,1—
5% kwasu azotowego lub siarkowego.

3. Sposób wyodrębniania czystych kwasów ady-
pinowego, glutarowego i bursztynowego lub ich
mieszanin z produktów utleniania kwasem azoto-
wym tlenowych pochodnych cykloheksanu i/lub
mieszaniny ubocznych produktów reakcji utlenia-
nia cykloheksanu powietrzem, zawierających głów-
nie wyżej wymienione kwasy dwukarboksylowe
w postaci wolnej, **znamienny tym**, że z produktu
estryfikacji oddestylowuje się pod ciśnieniem
1—50 mm Hg wszystkie związki lotne, zaś destylat
poddaje się rektyfikacji przy ciśnieniu 1—50 mm
Hg wyodrębniając poszczególne estry dwume-
tylowe, które ewentualnie przerabia się na wolne
kwasy znanymi metodami.