

(19) C2 (11) 52660 (13) UA

(98) Юридична та Патентна фірма "Грищенко та Партнери", вул. Мечникова, 20, 01021, м. Київ

(85) 1999-01-04

(74) Міхашина Людмила Михайлівна, (UA)

(45) [2003-01-15]

(43) null

(24) 2003-01-15

(22) 1997-05-29

(12) null

(21) 98126374

(46) 2003-01-15

(86) 1997-05-29 PCT/FR97/00938

(30) 96/07.170 1996-06-04 FR

(54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ АДІПІНОВОЇ КИСЛОТИ У ВОДІ СПОСОБ ОЧИЩЕНИЯ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ a method for purifying adipic acid in water

(56) FR-A-901 841 2 EP-A-0 502 384 2 DE-C-737 691 2 EP-A-0 712 830 2

(71)

(72) FR Хенріт Ерік Б. FR Хенріт Ерік Б. FR Хенріт Ерік Б. FR Леконте Філіпп FR Леконте Філіпп FR Леконте Філіпп FR Патоіс Карл FR Патоіс Карл FR Патоіс Карл FR Перрон Роберт FR Перрон Роберт FR Perron Robert

(73) FR РОДІА ФАЙБЕР ЕНД РЕЗІН ІНТЕРМЕДІЕЙТС FR РОДІА ФАЙБЕР ЕНД РЕЗІН ІНТЕРМЕДІЕЙТС FR РОДІА ФАЙБЕР ЕНД РЕЗІН ІНТЕРМЕДІЕЙТС

Изобретение раскрывает способ очищения адипиновой кислоты в воде. Более конкретно, оно раскрывает усовершенствованный способ кристаллизации или перекристаллизации адипиновой кислоты в воде, которую проводят в присутствии сильной протонной кислоты и/или в присутствии монооксида углерода. Такая кристаллизация или перекристаллизация позволяет, в частности, уменьшить содержание следов металлического катализатора в адипиновой кислоте.

Винахід розкриває спосіб очищення адипінової кислоти у воді. Більш конкретно, він розкриває поліпшений спосіб кристалізації або перекристалізації адипінової кислоти у воді, яку проводять в присутності сильної протонної кислоти та/або в присутності монооксиду вуглецю. Така кристалізація або перекристалізація дозволяє, зокрема, зменшити вміст слідів металевого каталізатора в адипіновій кислоті.

The invention discloses a method for purifying adipic acid in water. More precisely it discloses an improvement in adipic acid crystallization or recrystallization in water, characterised in that the said crystallization or recrystallization is effected in presence of a strong proton acid and/or in the presence of carbon monoxide. This crystallization or recrystallization particularly enables the content of metal catalyst traces in the adipic acid to be reduced.

1. Спосіб очищення адипінової кислоти, що містить сліди каталізатора, шляхом кристалізації або перекристалізації у воді, який **відрізняється** тим, що згадана адипінова кислота має мінімальну чистоту приблизно 95% та вказану кристалізацію або перекристалізацію здійснюють за наявності сильної протонної кислоти та/або за наявності монооксиду вуглецю.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що сильну протонну кислоту вибирають серед йодоводневої кислоти, бромоводневої кислоти, соляної кислоти, азотної кислоти та сірчаної кислоти.
3. Спосіб за будь-яким з пп. 1 та 2, який **відрізняється** тим, що кількість сильної протонної кислоти змінюється від 0 до 100 моль на моль металу каталізатора, що міститься в адипіновій кислоті, та бажано змінюється від 1 до 50 моль на моль металу каталізатора.
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що монооксид вуглецю становить принаймні частину атмосфери над розчином в реакторі кристалізації чи перекристалізації або створює всередині цього реактора тиск, більший за атмосферний.
5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що його здійснюють при абсолютному тиску монооксиду вуглецю від 0 бар до 50 бар.
6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що його здійснюють при абсолютному тиску від 1 бар до 50 бар монооксиду вуглецю.

Винахід стосується способу очищення адипінової кислоти у воді.

Адипінова кислота - один із двох основних матеріалів для отримання поліаміду 6-6. Для застосування поліаміду 6-6 необхідно, щоб він мав дуже високу чистоту, і ця чистота повинна існувати вже на стадії попередників, особливо на стадії адипінової кислоти.

В залежності від способу, яким отримують адипінову кислоту, очевидно відрізняються домішки, які вона містить. Даний спосіб може бути застосований до адипінової кислоти, що походить з різних способів синтезу. Фактично, одним із найбільш неприємних і іноді найбільш дорогих домішок, є присутність слідів каталізатора, який використовували в процесі отримання адипінової кислоти.

Однак, в подальшому описі спосіб буде застосовано зокрема до адипінової кислоти, отриманої шляхом подвійного гідроксикарбонілування бутадієну або шляхом окислення циклогексану.

Перше гідроксикарбонілування бутадієну веде до утворення суміші пентенових кислот, переважно 3-пентенової кислоти. Друге гідроксикарбонілування впливає на пентенові кислоти, отримані в першій реакції, і призводить до утворення адипінової кислоти, що також включає деяку кількість 2-метилглутарової кислоти, 2-етилсукцинової кислота та інших сполук, що утворюються в першій реакції гідроксикарбонілування, таких як гама-валеролактон, неперетворені пентенові кислоти і метилбутенова кислота. Вона також містить сліди каталізатора, який використовували у другій реакції гідроксикарбонілування, звичайно іридій та/або родій.

Пряме окислення циклогексану до адипінової кислоти взагалі здійснюється в присутності кобальту, і отримана в цьому способі адипінова кислота містить сліди каталізатора - кобальту.

Зважаючи на те, що адипінова кислота має низьку розчинність у холодній воді, але набагато кращу розчинність у гарячій, цей розчинник звичайно використовується для кристалізації названої кислоти.

Однак, внаслідок вимоги все вищої і вищої чистоти адипінової кислоти, що особливо стосується слідів металів, однієї або навіть більшої кількості перекристалізацій з води часто виявляється замало.

Крім проблем, що можуть бути викликані присутністю слідів металів при різних використаннях адипінової кислоти, собівартість деяких каталізаторів, таких як іридій або родій, зважаючи на великий тоннаж адипінової кислоти, означає, що необхідно відновлювати їх настільки повно, наскільки це можливо в контексті економічно життєздатного промислового процесу.

Даний винахід полягає в поліпшеному способі кристалізації або перекристалізації адипінової кислоти у воді, який відрізняється тим, що згадану кристалізацію або перекристалізацію проводять в присутності сильної протонної кислоти та/або в присутності монооксиду вуглецю.

У цьому тексті під сильною протонною кислотою розуміють неорганічну протонну кислоту, що має рКа менше ніж 1.

Як приклади такої сильної протонної кислоти, що не обмежують застосування, можна навести йодоводневу кислоту, бромоводневу кислоту, соляну кислоту, азотну кислоту і сірчану кислоту.

Кількість сильної протонної кислоти може змінюватися від 0 до 100 моль на моль каталізаторного металу, що знаходиться в адипіновій кислоті.

Переважно, кількість протонної кислоти змінюється від 1 до 50 моль на моль каталізаторного металу.

Тиск монооксиду вуглецю над розчином у реакторі кристалізації або перекристалізації (або вільний простір реактора) може становити принаймні частину (переважно, абсолютне значення принаймні 0,5 бар) атмосферного, або може створювати в середині згаданого реактора тиск, що є більшим за атмосферний тиск.

Таким чином, на практиці спосіб буде здійснюватися при абсолютному тиску монооксиду вуглецю від 0 до 50 бар, верхня границя не є критичною за характером, але є показником не надмірно дорогого промислового приладу.

Переважно, абсолютний тиск монооксиду вуглецю становитиме від 1 бар до 50 бар.

Сировина адипінової кислоти, яка підлягає перекристалізації відповідно до даного способу, звичайно є адипіновою кислотою, що вже пройшла одну або більшу кількість обробок по очищенню, зокрема шляхом кристалізації з води, рафінування або дистиляції, з утворенням мінімальної чистоти приблизно 95%.

Взагалі, перекристалізована адипінова кислота за способом згідно даного винаходу має чистоту від 95 до 99,95%.

Така перекристалізація полягає в розчиненні адипінової кислоти, що очищується, в мінімальній кількості гарячої води, тобто звичайно при температурі від 80 до 250°C, в присутності сильної протонної кислоти та/або при принаймні частковому тиску або в атмосфері монооксиду вуглецю, і в подальшому стимулюванні кристалізації розчиненої адипінової кислоти шляхом охолодження розчину, необов'язково додаючи в розчин затравку у вигляді кристалів чистої адипінової кислоти.

Загалом, кількість води, що використовується, є такою, що призводить до утворення насиченого розчину адипінової кислоти при обраній температурі. Для ілюстрації, при 80°C насичений розчин містить приблизно 40% за вагою адипінової кислоти.

Спосіб згідно даного винаходу також охоплює кристалізацію адипінової кислоти з реакційних сумішей, в яких вона присутня.

В такий спосіб можливо, наприклад, кристалізувати адипінову кислоту з суміші, отриманої шляхом гідроксикарбонілування пентенової кислоти з водою і монооксидом вуглецю. Ця реакційна суміш може бути змішана з водою в присутності сильної протонної кислоти та/або при принаймні частковому тиску або в атмосфері монооксиду вуглецю, та вся суміш може витримуватися при температурі від 80 до 250°C, як зазначено вище для перекристалізації.

Якщо промотором, що використовується в реакції гідроксикарбонілування, може бути йодоводнева кислота або бромоводнева кислота, може бути необов'язковим додавати сильну протонну кислоту. Однак, якщо бажано, кількість сильної протонної кислоти в реакційній суміші може бути підвищена.

Так само, якщо реакція гідроксикарбонілування здійснюється в присутності монооксиду вуглецю, може бути необов'язковим додавання цієї сполуки для кристалізації, хоча ця можливість не виключена, в разі потреби. Що стосується перекристалізації адипінової кислоти, її також можливо здійснювати за відсутності монооксиду вуглецю, шляхом очищення атмосфери суміші гідроксикарбонілування до кристалізації.

Наступні приклади ілюструють даний винахід.

Приклад 1

Скляну колбу наповняють 5,16г адипінової кислоти, що містить 31,0мкг Со (0,0006% за вагою на вагу адипінової кислоти), і 7,5мл води. Адипінова кислота була отримана прямим окисненням циклогексану в присутності ацетату Со та була очищена перекристалізацією з води. Вона не містить ніякої вимірної кількості органічних домішок.

Відкриту колбу поміщують у 125 мл автоклав, який потім закривають.

Вільний простір заповнюють холодним монооксидом вуглецю (приблизно 1 бар).

Температуру піднімають до 185°C і підтримують на цьому рівні приблизно 30 хвилин.

Після охолодження автоклаву і його очищення азотом, адипінову кислоту відфільтровують, і автоклав промивають декількома мл води.

Відфільтровану адипінову кислоту промивають 2 рази по 5 мл води і потім 3 рази по 8мл води.

Адипінову кислоту висушують протягом ночі в термостаті (60°C). Кобальт, що міститься в кінцевій адипіновій кислоті визначають шляхом індуктивне зв'язаної плазми в поєднанні з мас-спектрометрією (ІЗП/мас). Визначено 0,000012% за вагою Со.

Приклад 2

Повторюють Приклад 1, наповнюючи колбу 5,21г адипінової кислоти з тієї ж партії, що містить 31,2мкг Со (0,0006% за вагою на вагу адипінової кислоти), 7,5мл води і 1мл розчину 96,7мг НСІ у 50мл води. Молярне співвідношення НСІ до Со дорівнює 10.

Робочі умови - ті ж самі, що й для Прикладу 1, за винятком того, що СО у вільному просторі замінений азотним вільним простором (1 бар абсолютного тиску).

Після миття і висушування, кількісно визначають кобальт, що міститься в кінцевій адипіновій кислоті. Знайдено 0,00009% за вагою Со.

Приклади від 3 до 7

Приклад 1 повторюють з адипіновою кислотою, що містить іридій. Адипінова кислота була отримана шляхом гідроксикарбонілування 3-пентенової кислоти в присутності каталізатора на основі Іг і була очищена шляхом перекристалізації з води. Вона не містить ніякої вимірної кількості органічних домішок.

Таблиця 1 нижче підсумовує умови, за яких були проведені приклади (Тм=температура), а також початковий і кінцевий вміст Іг ("початковий Іг" і "кінцевий Іг"), виражений у мікрограмах на грам адипінової кислоти (AdOH), що використовувалася.

Таблиця 1

Приклад	AdOH, г	Вода, г	Тм, °C	Тривалість, хв	Тиск СО, бар	Молярне співвідн. HI:Ir	Початковий Ir	Кінцевий Ir
3	5,2	7,75	185	30	30	10	2,2	0,86
4	5,2	9,0	185	1200	1	10	2,2	0,82
5	5,35	8,2	185	1200	1	20	2,2	0,92
6	4,9	7,25	90	30	0 (1 бар N ₂)	10	5,0	3,8
7	4,95	8,0	185	1200	0 (1 бар N ₂)	20	2,2	1,06

Приклад 8

Скляну колбу з округлим дном, з приєднаним зверху конденсором і обладнану засобами для нагрівання й охолодження наповняють 5,44г адипінової кислоти, що містить 0,00095% Rh, 7,5г води і водяний розчин HI (молярне співвідношення HI до Rh, що міститься в адипіновій кислоті, дорівнює 10). Адипінова кислота була отримана шляхом гідроксикарбонілування 3-пентенової кислоти в присутності каталізатора на основі Rh і була очищена шляхом перекристалізації з води. Вона не містить ніякої вимірюваної кількості органічних домішок.

Вільний простір наповнюють холодним азотом (приблизно 1 бар).

Реакційну суміш нагрівають до 90°C, і таку температуру підтримують протягом приблизно 30 хвилин.

Після охолодження адипінову кислота відфільтровують і промивають 2 рази по 5мл води, насиченої адипіновою кислотою.

Адипінову кислоту висушують протягом ночі в термостаті (60°C). Визначають кількість родію, що присутній в заключній адипіновій кислоті. Знайдено 0,00054% за вагою Rh.

Порівняльний тест 1

Адипінову кислоту, отриману шляхом гідроксикарбонілування 3-пентенової кислоти в присутності іридію і HI перекристалізують з води. Ця адипінова кислота вже перенесла одну кристалізацію й все ще містить 0,00022% іридію.

Перекристалізацію проводять традиційним способом, розчиняючи адипінову кислоту в мінімальній кількості води при приблизно 95°C і потім поступово охолоджуючи розчин з подальшою фільтрацією і, нарешті, промиваючи відфільтровану адипінову кислоту 2 рази по 5мл води і 3 рази по 8мл води.

Адипінову кислоту висушують в термостаті (60°C) протягом ночі. Визначають іридій, що присутній в заключній адипіновій кислоті. Знайдено 0,00022% Іг за вагою. Таким чином, вміст іридію в адипіновій кислоті не був успішно зменшений.