

(19) C2 (11) 44281 (13) UA

(98) вул.Мечнікова, 20, м.Київ-021, 01021

(85) 1997-02-21

(74) Міхашина Людмила Михайлівна, (UA)

(45) [2002-02-15]

(43) null

(24) 2002-02-15

(22) 1995-07-13

(12) null

(21) 97020753

(46) 2002-02-15

(86) 1995-07-13 PCT/FR95/00944

(30) 94/09253 1994-07-21 FR

(54) СПОСІБ РЕЦИРКУЛЮВАННЯ КОБАЛЬТОВМІСНОГО КАТАЛІЗАТОРА, СПОСІБ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ (ВАРІАНТИ)

(56)

(71)

(72) FR Константіні Мішель FR Константіні Мішель FR Константіні Мішель FR Фаше Ерік FR Фаше Ерік FR Фаше Ері

к FR Ніверт Даніель FR Ніверт Даніель FR Ніверт Даніель

(73) FR РОН ПУЛЕНК ФАЙБЕР ЕНД РЕЗІН ІНТЕРМЕДІЕЙТС FR РОН ПУЛЕНК ФАЙБЕР ЕНД РЕЗІН ІНТЕРМЕДІЕЙТС FR
РОН ПУЛЕНК ФАЙБЕР ЕНД РЕЗІН ІНТЕРМЕДІЕЙТС

Настоящее изобретение касается способа рециркуляции кобальтсодержащего катализатора в реакции прямого окисления циклогексана до адипиновой кислоты посредством кислородсодержащего газа. Этот способ заключается в том, что реакционную смесь, полученную в ходе операции окисления циклогексана до адипиновой кислоты, из которой выделена по меньшей мере часть промежуточных продуктов окисления, в частности, циклогексанол, циклогексанон, растворитель - карбоновая кислота и вода, и из которой по меньшей мере часть образовавшейся адипиновой кислоты выделено посредством кристаллизации, подвергают по меньшей мере одному экстрагированию с помощью по меньшей мере одного соразтворителя или смеси соразтворителя и карбоновой кислоты. Способ также характеризуется выделением, с одной стороны, смеси, содержащей по меньшей мере часть кобальтового катализатора, часть карбоновой кислоты и, возможно, остаточные количества других соединений, и, с другой стороны, раствора, содержащего соразтворитель и по меньшей мере часть образовавшихся в ходе реакции окисления глутаровой и янтарной кислот, а также карбоновую кислоту и смесь, содержащую по меньшей мере часть кобальтового катализатора, используют на новой операции окисления циклогексана.

Пропонується спосіб рециркуляції кобальтового каталізатора в реакції безпосереднього окислення циклогексану для перетворення в адипінову кислоту за допомогою кисневмісного газу. Цей спосіб полягає в тому, що реакційну суміш, одержану на попередньому етапі окислення циклогексану для перетворення в адипінову кислоту, на якому принаймні частка проміжних продуктів, таких як циклогексанол і циклогексанон, розчин карболової кислоти і вода були відокремлені, і на якому принаймні частка адипінової кислоти, що утворилася, була відновлена за допомогою кристалізації, обробляють за допомогою принаймні однієї операції екстрагування, використовуючи принаймні один співрозчинник або суміш співрозчинника і карболової кислоти. Запропонований спосіб також характеризується тим, що відокремлюють суміш, що містить принаймні частку кобальтового каталізатора, частку карболової кислоти і, як додатковий варіант, залишки інших компонентів і розчину, що містить співрозчинник і принаймні частку глутарової і бурштинової кислот, від карболової кислоти. Суміш, що містить принаймні частку кобальтового каталізатора, використовують у новому процесі окислення циклогексану для перетворення в адипінову кислоту, причому, згідно з додатковим варіантом, після введення додаткової кількості кобальтового каталізатора.

Method of recycling a cobalt-containing catalyst in a reaction involving the direct oxidation of cyclohexane into adipic acid using an oxygen-containing gas. The method is characterized in that the reaction mixture, obtained in a preceding stage where the cyclohexane was oxidized into adipic acid, of which at least part of the intermediate oxidation products, such as cyclohexanol and cyclohexanone, the carboxylic acid solvent and water has been separated and of which at least part of the adipic acid formed has been recovered by crystallization, undergoes at least one extraction operation using at least one cosolvent or a mixture comprising a cosolvent and a carboxylic acid. The method is also characterized by the separation of a mixture containing at least part of the cobalt catalyst, part of the carboxylic acid and optionally residual quantities of other compounds and a solution containing the cosolvent and at least part of the glutaric and succinic acids formed during the oxidation reaction, and the carboxylic acid. The mixture containing at least part of the cobalt catalyst is involved in a novel operation for oxidizing cyclohexane into adipic acid, optionally after the addition of an additional quantity of the cobalt catalyst.

1. Способ рециркулирования кобальтсодержащего катализатора в процессах прямого окисления циклогексана до адипиновой кислоты, **отличающийся** тем, что он включает стадию обработки реакционной смеси, полученной при окислении циклогексана до адипиновой кислоты, заключающуюся в экстрагировании по меньшей мере части образовавшихся в ходе реакции глutarовой и янтарной кислот.
2. Способ по п. 1 рециркулирования кобальтсодержащего катализатора в процессах прямого окисления циклогексана до адипиновой кислоты в растворителе, содержащем по меньшей мере одну алифатическую карбоновую кислоту с содержанием только первичных или вторичных атомов водорода, посредством кислородсодержащего газа, **отличающийся** тем, что
 - реакционную смесь, полученную в результате операции окисления циклогексана до адипиновой кислоты, обрабатывают с целью удаления наиболее летучих соединений, после возможной кристаллизации и выделения по меньшей мере части содержащейся в ней адипиновой кислоты,
 - полученный остаток экстрагируют с помощью растворителя, выбираемого среди кетонов, спиртов, сложных эфиров, их разных смесей или смесей из углеводорода и карбоновой кислоты и способного растворить все количество или значительную часть содержащихся в указанном остатке двухосновных кислот,
 - полученный при экстрагировании остаток, содержащий наибольшую часть кобальтового катализатора используют на новой операции окисления циклогексана до адипиновой кислоты, после введения необходимых добавок циклогексана, карбоновой кислоты и, при необходимости, кобальтового катализатора.
3. Способ по п. 2, **отличающийся** тем, что обработку реакционной смеси проводят путем отгонки при атмосферном или пониженном давлении наиболее летучих соединений, которыми являются, в частности, непрореагировавший циклогексан, карбоновая кислота, являющаяся растворителем в реакции окисления, образовавшаяся вода и некоторые промежуточные соединения, такие как циклогексанол и циклогексанон.
4. Способ по п. 2, **отличающийся** тем, что растворитель, используемый при экстрагировании катализатора из полученного остатка, выбирают из ацетона, метилэтилкетона, циклогексанона, 1-пропанола, 2-пропанола, 1-бутанола, 2-бутанола, третбутанола, циклогексанола, сложных эфиров, являющихся производными указанных выше спиртов с алифатическими карбоновыми кислотами, имеющими только первичные или вторичные атомы водорода, такие как те, которые используются в реакции окисления циклогексана, и из смесей указанных растворителей, смесей алифатических или циклоалифатических углеводородов и карбоновых кислот.
5. Способ по п. 1 рециркуляции кобальтсодержащего катализатора в реакции прямого окисления циклогексана до адипиновой кислоты посредством кислородсодержащего газа, **отличающийся** тем, что реакционную смесь, полученную в ходе предыдущей операции окисления циклогексана до адипиновой кислоты, из которой выделена по меньшей мере часть промежуточных продуктов окисления, таких как, в частности, циклогексанол, циклогексанон, карбоновая кислота как растворитель, и вода, и из которой по меньшей мере часть образовавшейся адипиновой кислоты выделена посредством кристаллизации, подвергают по меньшей мере одному экстрагированию с помощью по меньшей мере одного соразтворителя или смеси соразтворителя и карбоновой кислоты,
 - выделяют, с одной стороны, смесь, содержащую по меньшей мере часть кобальтового катализатора, часть карбоновой кислоты и возможно остаточные количества других соединений, и, с другой стороны, раствор, содержащий соразтворитель и по меньшей мере часть образовавшихся в ходе реакции окисления глutarовой и янтарной кислот, а также карбоновую кислоту;
 - смесь, содержащую по меньшей мере часть кобальтового катализатора, используют на новой стадии окисления циклогексана до адипиновой кислоты, после возможного введения добавки кобальтового катализатора.
6. Способ по п. 5, **отличающийся** тем, что применяемый соразтворитель выбирают среди алифатических или циклоалифатических углеводородов, кетонов и спиртов, предпочтительно используют циклогексан.
7. Способ по одному из пунктов 2-5, **отличающийся** тем, что применяемой алифатической карбоновой кислотой является уксусная кислота.
8. Способ по одному из пунктов 5-7, **отличающийся** тем, что сырую реакционную смесь подвергают охлаждению до температуры от 16°C до 30°C с целью кристаллизации по меньшей мере части образовавшейся адипиновой кислоты, с образованием либо трехфазной среды, содержащей твердую фазу, образованную преимущественно адипиновой кислотой, верхнюю циклогексановую жидкую фазу и нижнюю уксуснокислую жидкую фазу, либо двухфазной среды, содержащей твердую фазу, образованную преимущественно адипиновой кислотой, и уксуснокислую фазу, затем, после фильтрации или центрифугирования твердого продукта, разделяют декантацией жидкие фазы, если таковые имеются.
9. Способ по п. 5 или 8, **отличающийся** тем, что перед кристаллизацией адипиновой кислоты проводят концентрирование реакционной смеси.
10. Способ по одному из пунктов 5-7, **отличающийся** тем, что используют сырую конечную реакционную смесь в горячем состоянии, причем данная реакционная смесь является двух- или однофазной, при необходимости проводят разделение обеих жидких фаз отстаиванием на верхнюю циклогексановую фазу и нижнюю уксуснокислую жидкую фазу, при этом жидкую уксуснокислую фазу или единственную уксуснокислую фазу охлаждают до температуры от 16°C до 30°C в целях кристаллизации по меньшей мере части образовавшейся адипиновой кислоты, которую затем выделяют фильтрацией или центрифугированием из уксусной фазы.
11. Способ по п. 8 или 10, **отличающийся** тем, что очищают адипиновую кислоту посредством перекристаллизации из соответствующего растворителя, такого как, например, уксусная кислота или вода, затем, при необходимости, добавляют в полученную ранее уксуснокислую фазу.
12. Способ по одному из пунктов 2-5, **отличающийся** тем, что отгоняют азеотропную смесь воды и циклогексана во время реакции окисления, затем после декантации указанной смеси циклогексан снова вводят в реактор и обрабатывают конечную сырую реакционную смесь.
13. Способ по одному из пунктов 7-12, **отличающийся** тем, что полученную при обработке конечной сырой реакционной смеси уксуснокислую фазу подвергают экстрагированию циклогексаном либо в том виде, в каком

она получена после декантации, либо, предпочтительно, после концентрирования при температуре от 30°C до 80°C и пониженном давлении.

14. Способ по п. 13, **отличающийся** тем, что концентрирование уксуснокислой фазы уменьшает ее объем до 80%-10% от первоначального.

15. Способ по п. 13, **отличающийся** тем, что осуществляют концентрирование уксусной фазы досуха, т.е. удаляют все количество содержащейся уксусной кислоты.

16. Способ по одному из пунктов 13-15, **отличающийся** тем, что соединения, выделенные из уксуснокислой фазы при концентрировании, рециркулируют на стадию окисления циклогексана либо полностью, либо после отделения по меньшей мере части содержащейся в них воды.

17. Способ по одному из пунктов 7-16, **отличающийся** тем, что экстрагирование уксусной фазы, концентрированной или нет, проводят либо только циклогексаном, либо смесью циклогексана и уксусной кислоты, таким образом, чтобы смесь уксуснокислой фазы, подвергнутой экстрагированию, с циклогексаном, имела в целом весовое соотношение "циклогексан - уксусная кислота" в диапазоне от 1/1 до 50/1, предпочтительно от 2/1 до 15/1.

18. Способ по п. 17, **отличающийся** тем, что экстрагирование осуществляют один или несколько раз или непрерывно с применением известных промышленных методов при температуре, доходящей до температуры кипения одного или более растворителей, предпочтительно при температуре от 10°C до 80°C.

19. Способ по п. 17 или 18, **отличающийся** тем, что операцию по экстрагированию проводят, с одной стороны, до получения раствора, содержащего по меньшей мере часть глутаровой и янтарной кислот и остаточные количества других побочных продуктов и, с другой стороны, до получения смеси, содержащей в основном кобальтовый катализатор, причем полученную смесь разделяют отстаиванием.

20. Способ по п. 19, **отличающийся** тем, что выделенный кобальтовый катализатор повторно используют в новой реакции окисления циклогексана, при необходимости после внесения добавки в целях компенсации потерь при разных видах обработки реакционной смеси, образованной при окислении циклогексана.

21. Способ окисления циклогексана до адипиновой кислоты посредством кислородсодержащего газа в жидкой среде, содержащей в качестве растворителя карбоновую кислоту, в присутствии катализатора, содержащего по меньшей мере кобальт, **отличающийся** тем, что осуществляют следующие этапы:

а) окисление циклогексана до адипиновой кислоты,

б) обработку реакционной смеси, образовавшейся после окисления циклогексана до адипиновой кислоты, с целью удаления наиболее летучих соединений, после возможной кристаллизации и выделения по меньшей мере части содержащейся адипиновой кислоты,

в) экстрагирование полученного остатка с помощью растворителя, выбираемого среди кетонов, спиртов, сложных эфиров, их смесей или смесей углеводорода и карбоновой кислоты и способного растворить все количество или значительную часть содержащихся в названном остатке диосновных кислот,

г) использование остатка, полученного после экстрагирования и содержащего значительную часть кобальтового катализатора, на новой операции окисления циклогексана а).

22. Способ окисления циклогексана до адипиновой кислоты посредством кислородсодержащего газа в жидкой среде, содержащей в качестве растворителя уксусную кислоту, в присутствии катализатора, содержащего по меньшей мере кобальт, **отличающийся** тем, что осуществляют следующие операции по одному из пунктов 5-20:

а) окисляют циклогексан до адипиновой кислоты,

б) либо б1) охлаждают сырую конечную реакционную смесь, при необходимости после концентрирования, с целью кристаллизации по меньшей мере части адипиновой кислоты, отделяют эту кислоту фильтрацией или центрифугированием, затем, при необходимости, разделяют декантацией фильтрат или центрифугат на циклогексановую и уксуснокислую фазы,

либо б2) отбирают сырую конечную реакционную смесь в горячем состоянии, причем данная реакционная смесь является двух- или однофазной, возможно разделяют декантацией на циклогексановую и уксуснокислую фазы, охлаждают декантированную уксусную фазу или, возможно, единственную уксуснокислую фазу с целью кристаллизации по меньшей мере части адипиновой кислоты, разделяют фильтрацией или центрифугированием указанную адипиновую кислоту и уксуснокислую фазу,

либо б3) удаляют воду из реакционной смеси этапа а) окисления путем отгонки азеотропной смеси "циклогексан - вода" и, возможно, повторно вводят в реактор отогнанный циклогексан, затем обрабатывают сырую конечную реакционную смесь согласно варианту б1), причем указанная обработка приводит к образованию единственной уксуснокислой фазы,

в) концентрируют уксуснокислую фазу с целью удаления из нее по меньшей мере большей части воды, если это не проводилось в варианте б3),

г) экстрагируют уксуснокислую фазу с помощью циклогексана или смеси "циклогексан - уксусная кислота" в таком количестве, чтобы в смеси "циклогексан - уксуснокислая фаза", общее весовое соотношение "циклогексан - уксусная кислота" составляло 1/1-50/1, предпочтительно 2/1-15/1,

д) отделяют циклогексановый раствор, содержащий по меньшей мере часть глутаровой и янтарной кислот, с одной стороны, и смесь, содержащую в основном кобальтовый катализатор, с другой стороны,

е) рециркулируют смесь, содержащую кобальтовый катализатор, на новую стадию окисления а).

Настоящее изобретение касается одностадийного способа окисления циклогексана до адипиновой кислоты посредством кислородсодержащего газа в жидкой фазе и в присутствии кобальтсодержащего катализатора.

Прямое окисление циклогексана до адипиновой кислоты представляет собой способ, который применялся на протяжении долгого времени, в частности, в связи с очевидными преимуществами превращения циклогексана в адипиновую кислоту за одну стадию и без использования такого окислителя, как азотная кислота, поскольку данное соединение образует окислы азота, которые затем необходимо удалить для устранения загрязнения окружающей среды.

Так, в американском патенте US – А - 2223493, опубликованном в декабре 1940 года, описывается процесс окисления циклических углеводородов до соответствующих двухосновных кислот в жидкой фазе, содержащей, как правило, уксусную кислоту при температуре не менее 60°C с использованием кислородсодержащего газа и в присутствии катализатора окисления, такого как соединение кобальта. В этом патенте предусматривается выделение адипиновой кислоты, образовавшейся в результате кристаллизации, но ничего не сообщается ни относительно метода рециркуляции катализатора на стадии окисления, ни тем более об активности катализатора после одного или неоднократного рециркулирования.

В заявке на патент WO – А – 94 / 07833 описывается аналогичный способ, но с уточнением, что растворитель содержит менее 1,5 моля в расчете на один моль циклического углеводорода, что указанный растворитель содержит органическую кислоту только с первичными или вторичными атомами водорода и что реакция проводится при наличии не менее 0,002 моля катализатора на основе кобальта в расчете на 100г реакционной смеси. По окончании реакции образовавшуюся двухосновную кислоту отделяют.

В заявке на патент WO – А – 94 / 07834, поданной того же числа, что и предыдущая, описывается тот же способ, но развиваются этапы обработки конечной реакционной смеси. Данная обработка заключается в отделении образовавшейся дикислоты путем охлаждения смеси с целью осаждения упомянутой дикислоты, в отделении путем фильтрации дикислоты от двух жидких фаз, из которых одну неполярную фазу рециркулируют и вторую, полярную, фазу также рециркулируют, но после возможного, гидролиза и выделения дополнительного количества, двухосновной кислоты.

Эти оба патента предлагают окислять за одну операцию циклогексани до адипиновой кислоты с приемлемой для промышленности избирательностью, но они не касаются проблемы, связанной с возрастающей и относительно быстрой потерей активности катализатора в процессе его рециркуляции.

В самом деле, когда охлаждают реакционную смесь, полученную в результате реакции окисления циклогексана, с целью кристаллизации части адипиновой кислоты, а затем фильтруют для отделения выпавшей в осадок адипиновой кислоты, то в полученном фильтрате содержится катализатор, остаточная адипиновая кислота, побочные продукты реакции (в частности глутаровая кислота, янтарная кислота, циклогексанол, циклогексанон, оксикапроновая кислота, сложные эфиры циклогексила), не прореагировавший циклогексан, растворитель - уксусная кислота и образовавшаяся вода.

Несомненно, часть этих разных соединений влияет на дезактивацию катализатора. В способе согласно заявке на патент WO – А – 94 / 07834 большая часть упомянутых различных соединений рециркулируется на стадию окисления, при необходимости, после добавления дополнительного количества циклогексана и при необходимости после выделения дополнительного количества адипиновой кислоты, остающейся в смеси. Оказалось, что при повторном использовании катализатора и разных побочных продуктов на новой реакции окисления наблюдается быстрая потеря активности катализатора. Таким образом в разных примерах по заявке WO – А – 94 / 07834 скорость образования адипиновой кислоты снижалась на 26% - 43% после четырехкратного применения катализатора.

Одной из задач настоящего изобретения является рециркуляция кобальтового катализатора при незначительной потере активности или ее полном отсутствии.

Указанная задача решается с помощью способа согласно изобретению, который содержит операцию обработки реакционной смеси, полученной в результате прямого окисления циклогексана до адипиновой кислоты, заключающуюся в экстракции, по меньшей мере, части глутаровой и янтарной кислот, образующихся в ходе реакции.

Первым объектом изобретения является способ рециркуляции кобальтсодержащего катализатора, используемого в реакции прямого окисления кислородсодержащим газом циклогексана до адипиновой кислоты, в среде растворителя, содержащего, по меньшей мере, одну алифатическую карбоновую кислоту, имеющую только первичные или вторичные атомы водорода, причем указанный способ отличается тем, что:

реакционную смесь, выходящую после операции окисления циклогексана до адипиновой кислоты, обрабатывают с целью удаления наиболее летучих соединений, после возможной кристаллизации, и отделения по меньшей мере части, содержащейся в реакционной смеси адипиновой кислоты,

получаемый остаток экстрагируют посредством растворителя, выбираемого среди кетонов, спиртов, сложных эфиров и их различных смесей или смесей из углеводорода и карбоновой кислоты и способного растворить полностью или значительную часть двухосновных кислот, содержащихся в указанном остатке,

полученный посредством указанной экстракции остаток, содержащий значительную часть кобальтового катализатора, используют на новой операции окисления циклогексана до адипиновой кислоты, после дополнительного введения циклогексана, карбоновой кислоты и при необходимости кобальтового катализатора.

Под выражением "значительная часть" в настоящем контексте понимается 50вес. % от общего количества рассматриваемого компонента или компонентов.

Обработку реакционной смеси можно осуществлять посредством отгонки при атмосферном давлении или при пониженном давлении наиболее летучих компонентов, которыми являются, в частности, не прореагировавший циклогексан, карбоновая кислота, используемая в качестве растворителя в реакции окисления, образовавшаяся вода и некоторые промежуточные соединения, как, например, циклогексанол и

циклогексанон. Как выше уже указывалось, такой обработке могут предшествовать кристаллизация части или всего количества адипиновой кислоты путем охлаждения реакционной, смеси и ее выделение, например, фильтрацией или центрифугированием.

Кетонами, которые могут использоваться при экстракции катализатора из полученного остатка, являются, в частности, ацетон, метилэтилкетон, циклогексанон, последний является предпочтительным, поскольку при необходимости он может быть повторно использован на других этапах способа, например, он может быть рециркулирован на стадии окисления.

Спиртами, которые могут использоваться при экстракции катализатора из полученного остатка, являются, в частности, 1-пропанол, 2-пропанол, 1-бутанол, 2-бутанол, третичный бутанол, циклогексанол, последний предпочтителен, так как при необходимости он может быть повторно использован на других стадиях способа, например, рециркулирован на стадии окисления.

Сложными эфирами, которые могут использоваться при экстракции катализатора из полученного остатка, являются, в частности, сложные эфиры, производные указанных выше спиртов, с алифатическими карбоновыми кислотами, содержащими лишь первичные или вторичные атомы водорода, например, такие, которые используются в реакции окисления циклогексана.

Можно также применять смеси нескольких указанных экстрагирующих растворителей, в частности, смеси циклогексанола и циклогексанона (называемой иногда олоном). Подходят для этой цели и другие смеси растворителей, например, смеси алифатических или циклоалифатических углеводородов, и карбоновых, кислот, о которых еще речь пойдет ниже.

Изобретение относится также к способу рециркуляции кобальтсодержащего катализатора, применяемого в реакции прямого окисления циклогексана до адипиновой кислоты с использованием кислородсодержащего газа, заключающемуся в том, что:

реакционную смесь, выходящую после операции окисления циклогексана до адипиновой кислоты, из которой выделена по меньшей мере часть промежуточных продуктов окисления, таких как, в частности, циклогексанол и циклогексанон, растворитель - карбоновая кислота и вода, и по меньшей мере часть образовавшейся адипиновой кислоты выделена посредством кристаллизации, подвергают по меньшей мере одной экстракции посредством по меньшей мере одного соразтворителя или смеси, состоящей из соразтворителя и карбоновой кислоты,

выделяют, с одной стороны, смесь, содержащую, по меньшей мере, часть кобальтового катализатора, часть карбоновой кислоты и возможно остаточные количества других соединений, и, с другой стороны, раствор, содержащий соразтворитель и по меньшей мере часть глутаровой и янтарной кислот, образовавшихся в ходе реакции окисления, а также карбоновую кислоту,

смесь, содержащую, по меньшей мере, часть кобальтового катализатора, используют на новой операции окисления циклогексана до адипиновой кислоты, при необходимости с дополнительным выделением кобальтового катализатора.

Соразтворители, используемые во втором варианте способа согласно изобретению, выбирают, как правило, среди углеводородов, преимущественно алифатических и циклоалифатических, кетонов и спиртов.

К углеводородам можно отнести гексан, гептан, октан, нонан, декан, ундекан, додекан, циклогексан.

К кетонам могут быть отнесены те из них, которые были названы для экстракции остатка согласно первому варианту способа изобретения, причем предпочтение отдается циклогексанону.

К спиртам можно отнести те из них, которые были указаны для экстрагирования остатка по первому варианту способа согласно изобретению, предпочтительно используют циклогексанол.

Предпочтительно использовать циклогексан в качестве соразтворителя в способе согласно второму варианту, поскольку этим облегчается обработка различных растворов, получаемых при осуществлении способа, и их возможная рециркуляция на стадии окисления.

Необработанную реакционную смесь, которую после некоторых операций разделения, используют в способе согласно изобретению, получают после известного само по себе окисления циклогексана кислородсодержащим газом в жидкой среде, содержащей карбоновую кислоту, в присутствии кобальтсодержащего катализатора.

Получение и состав такой реакционной смеси описаны, в частности, в упомянутом выше документе US - A - 2223493. Так, исходное весовое соотношение циклогексан-карбоновая кислота может составлять, например, от 0,1 / 1 до 10 / 1, предпочтительно 0,5 / 1 - 3 / 1. Кобальтовый катализатор содержит предпочтительно соединение кобальта, растворимое в реакционной среде и выбирается из карбоксилатов кобальта, например, тетрагидратацетата кобальта, хлорид кобальта, бромид кобальта, нитрат кобальта.

Количество катализатора, выражаемое в весовых процентах кобальта от реакционной смеси, составляет, как правило, от 0,01% до 5%, предпочтительно от 0,05% до 2%, однако это не критические величины. При этом необходимо обеспечить достаточную активность, не прибегая к слишком большим количествам катализатора, который впоследствии требуется выделять из конечной реакционной смеси и рециркулировать.

В катализаторе могут содержаться помимо кобальта и другие соединения на основе таких металлов, как: марганец и/или медь и/или ванадий, и/или церий.

Предпочтительно использовать также соединение, инициирующее реакцию окисления, например, кетон или альдегид. В частности, им может быть циклогексанон, являющийся промежуточным реакционным продуктом. Как правило, инициатор содержится в количестве от 0,01% до 20% вес. в реакционной смеси, при этом данные значения не являются критическими. Инициатор особенно важен в момент запуска реакции окисления, и в случае, когда окисление циклогексана осуществляют при температуре ниже 120°C. Его можно вводить в начале реакции.

В качестве карбоновой кислоты, используемой в реакции окисления циклогексана, используют преимущественно насыщенную алифатическую карбоновую кислоту с 2 - 9 атомами углерода и имеющую

только первичные или вторичные атомы водорода.

Уксусная кислота применяется преимущественно в качестве растворителя при реакции окисления циклогексана. В настоящем описании для удобства будет фигурировать уксусная кислота в качестве карбоновой кислоты, используемой на разных этапах способа.

Окисление может проводиться в присутствии воды, вводимой на начальной стадии способа.

Реакция окисления циклогексана проводится, как правило, при температуре от 60°C до 180°C, предпочтительно при 70°C - 120°C.

Давление не является критическим параметром для протекания реакции и составляет, как правило, от 10кПа (0,1бара) до 10000кПа (100бар).

Перед операцией экстрагирования согласно изобретению, сырую реакционную смесь, полученную в результате окисления циклогексана, подвергают разным операциям выделения некоторых ее компонентов.

При первом варианте осуществления второго способа сырую реакционную смесь сначала охлаждают, до температуры, например, 16°C - 30°C, что вызывает кристаллизацию по меньшей мере части образовавшейся адипиновой кислоты. В результате получают трехфазный слой, содержащий твердую фазу, образованную преимущественно адипиновой кислотой, верхнюю жидкую циклогексановую фазу, содержащую преимущественно не прореагировавший циклогексан, и нижнюю жидкую уксусную фазу, содержащую преимущественно уксусную кислоту, образовавшуюся воду, адипиновую кислоту, промежуточные продукты окисления циклогексана, например, циклогексанол, циклогексанон, оксикапроновую кислоту, побочные продукты реакции, например, глутаровую и янтарную кислоту, и кобальтовый катализатор. Среда, полученная в результате охлаждения реакционной смеси, может быть при желании двухфазной, т.е. содержать только осажденную адипиновую кислоту и уксусную фазу, но в случае, когда превращение циклогексана в процессе окисления происходит полностью или почти полностью.

После фильтрации или центрифугирования твердого продукта при необходимости осуществляют разделение путем декантации двух жидких фаз, образующих фильтрат или центрифугат, при этом циклогексановую фазу, в которой содержатся в небольших количествах продукты окисления циклогексана, можно рециркулировать на стадию окисления. Предпочтительно, перед операцией кристаллизации адипиновой кислоты осуществлять концентрирование реакционной смеси, тогда, при осаждении адипиновой кислоты, остается только уксуснокислая жидкая фаза.

По второму варианту осуществления второго способа можно использовать в горячем состоянии сырую конечную реакционную смесь, например, при температуре 75°C. Реакционная смесь отстаивается с образованием двух жидких фаз: верхней циклогексановой фазы, содержащей преимущественно не прореагировавший циклогексан, и нижней уксуснокислой жидкой фазы, содержащей преимущественно уксусную кислоту, адипиновую кислоту, образовавшуюся воду, промежуточные продукты окисления циклогексана, например, циклогексанол, циклогексанон, оксикапроновую кислоту, побочные продукты, например, глутаровая и янтарная кислоты и кобальтовый катализатор.

Как и в первом варианте, осуществляют разделение путем декантации двух жидких фаз, при этом циклогексановую фазу, содержащую в небольших количествах продукты окисления циклогексана, можно рециркулировать на стадию окисления.

Замечание, приведенное выше по поводу первого варианта, действительно также и для других вариантов, т.е. когда используемый для окисления циклогексан превращен практически полностью, то в ней не содержатся две жидкие фазы, а всего лишь одна уксусная фаза.

После возможного концентрирования уксусной фазы ее охлаждают до температуры, например, от 16°C до 30°C, что приводит к кристаллизации по меньшей мере части образовавшейся адипиновой кислоты, отделяемой, затем фильтрацией, или, центрифугированием. Указанную адипиновую кислоту можно очистить перекристаллизацией в ей соответствующем растворителе, в качестве которого предпочтительно применять уксусную кислоту или воду. В том случае, если в качестве растворителя для перекристаллизации используют уксусную кислоту, то ее можно добавлять к полученной выше уксусной фазе.

По третьему варианту осуществления второго способа во время реакции окисления отгоняют азеотропную смесь "вода - циклогексан", затем после отстаивания указанной смеси повторно вводят, при желании, в реактор циклогексан. Благодаря этому удаляется, по меньшей мере, частично, вода из реакционной смеси. Затем осуществляют обработку сырой конечной реакционной смеси согласно первому варианту, описанному выше, т.е. охлаждают для осаждения адипиновой кислоты, фильтруют или центрифугируют. Удаление воды позволяет устранить декантирование жидкой части с образованием двух разных фаз. Полученная единственная жидкая фаза обрабатывается как уксуснокислая фаза.

Уксуснокислую фазу, полученную по любому из трех вариантов обработки конечной сырой реакционной смеси, подвергают экстрагированию циклогексаном, либо в том виде как ее получают после декантации (в том случае, когда из нее удалена вода), либо полученную желательно после концентрирования при нагревании при температуре 30°C - 80°C при пониженном давлении. Такое концентрирование позволяет удалить часть уксусной кислоты, по меньшей мере, большую часть воды и часть присутствующих легких соединений, таких как циклогексан, циклогексанол или циклогексанон. Выделенные таким способом из уксусной фазы соединения, могут быть рециркулированы на стадию окисления циклогексана, либо полностью, либо после отделения по меньшей мере части содержащейся в них воды. Как правило, концентрирование ведет к уменьшению уксуснокислой фазы до объема, составляющего 80% - 10% от ее первоначального объема, эти данные приводятся только в качестве примеров.

Следующий вариант заключается в концентрировании до сухого состояния уксуснокислой фазы, т.е. в полном удалении содержащейся уксусной кислоты.

Частичное концентрирование уксуснокислой фазы, позволяет в случае, если затем идет охлаждение, при соблюдении приведенных выше условий кристаллизации адипиновой кислоты, осадить

дополнительное количество этой кислоты.

Экстрагирование уксуснокислой фазы, концентрированной или неконцентрированной, проводят либо одним циклогексаном, либо смесью циклогексана и уксусной кислоты. Важным является то, чтобы смесь, состоящая из уксуснокислой фазы, подвергнутой экстракции, и циклогексана, имела весовое соотношение "циклогексан - уксусная кислота", равное $1 / 1 - 50 / 1$, предпочтительно $2 / 1 - 15 / 1$. Это означает, что в зависимости от состава уксуснокислой фазы, полученной после различных видов обработок реакционной смеси, уксусная кислота, необходимая, для проведения экстрагирования смесью "циклогексан - уксусная кислота" указанного выше состава, будет частично или полностью состоять из уксусной кислоты, содержащейся в уксуснокислой фазе, или будет введена в циклогексан, если из указанной уксуснокислой фазы, удалена уксусная кислота.

Экстрагирование может быть проведено один или несколько раз или осуществляться непрерывно с использованием традиционных промышленных приемов. Оно может проводиться при температуре, доходящей до температуры кипения используемого растворителя или растворителей. Как правило, процесс ведут при температуре $10^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$, предпочтительно при $50^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$. Операция по экстрагированию приводит с одной стороны к образованию раствора, содержащего по меньшей мере часть глутаровой и янтарной кислот, которые желателно отделить, а также возможное остаточное количество других побочных продуктов, например, лактоны, сложные эфиры и продукты переокисления, с другой же стороны к образованию смеси, содержащей, в основном, кобальтовый катализатор. Такая смесь отделяется, как правило, отстаиванием.

Приготовленный таким способом кобальтовый катализатор повторно используется в новой реакции окисления циклогексана, при необходимости с введением добавки для восполнения потерь в ходе разных видов обработки реакционной смеси, образовавшейся при окислении циклогексана.

Катализатор остается таким же активным, как и новый катализатор на первой операции окисления циклогексана и. может быть рециркулирован множество раз без значительного снижения своей активности и селективности реакции по адипиновой кислоте.

Третьим объектом изобретения является непрерывный способ окисления циклогексана до адипиновой кислоты с помощью кислородсодержащего газа в жидкой среде, содержащей карбоновую кислоту в качестве растворителя и в присутствии катализатора, содержащего, по меньшей мере, кобальт, отличающийся тем, что он содержит следующие этапы:

- а) собственно окисление циклогексана до адипиновой кислоты,
- б) обработка реакционной смеси, образовавшейся при окислении циклогексана до адипиновой кислоты, с целью удаления наиболее летучих соединений, после возможной кристаллизации и выделения, по меньшей мере, части содержащейся адипиновой кислоты,
- в) экстрагирование полученного остатка с помощью растворителя, выбираемого среди кетонов, спиртов, сложных эфиров, их различных смесей или смесей из углеводорода и карбоновой кислоты и способного растворить все количество или большую часть содержащихся в названном остатке диосновных кислот,
- г) использование полученного при экстрагировании остатка с содержанием значительной, части кобальтового катализатора на новой операции окисления циклогексана а).

Каждый этап данного непрерывного способа подробно описан выше, поэтому со ссылкой на него ниже даются частные формы осуществления этого способа.

Четвертым объектом изобретения является непрерывный способ окисления циклогексана до адипиновой кислоты посредством кислородсодержащего газа в жидкой среде, содержащей уксусную кислоту в качестве растворителя и в присутствии катализатора, содержащего, по меньшей мере, кобальт, отличающийся тем, что осуществляют следующие этапы:

- а) окисляют циклогексан до адипиновой кислоты,
- б) либо б1) охлаждают сырую конечную реакционную смесь, при необходимости после концентрирования, с кристаллизацией, по меньшей мере, части адипиновой кислоты, отделяют эту кислоту путем фильтрации или центрифугирования, затем, при необходимости, отделяют декантацией полученного фильтрата или центрифугата с получением циклогексановой и уксуснокислой фаз, либо б2) извлекают сырую конечную реакционную смесь в горячем состоянии, причем данная реакционная смесь является двух- или однофазной, отделяют, при необходимости, декантацией циклогексановую и уксуснокислую фазы, охлаждают декантированную уксусную фазу или, при необходимости, единственную уксуснокислую фазу с целью кристаллизации по меньшей мере части адипиновой кислоты, разделяют фильтрацией, или, центрифугированием адипиновую кислоту и уксуснокислую фазу, либо б3) удаляют воду из реакционной смеси на этапе а) окисления путем отгонки азеотропной смеси "циклогексан - вода" и повторно вводят, при необходимости, отогнанный циклогексан в реактор, затем обрабатывают сырую конечную реакционную смесь по варианту б1), причем указанная обработка приводит в данном случае к образованию единственной жидкой фазы, обрабатываемой в дальнейшем как уксусная фаза,
- в) концентрируют уксуснокислую фазу с целью удаления из нее по меньшей мере большей части воды при условии, что это не проводилось в варианте б3),
- г) экстрагируют уксуснокислую фазу с помощью циклогексана или смеси "циклогексан - уксусная кислота" в таком количестве, чтобы в смеси "циклогексан - уксуснокислая фаза" общее весовое соотношение "циклогексан - уксусная кислота" составляло $1 / 1 - 50 / 1$, преимущественно $2 / 1 - 15 / 1$,
- д) отделяют циклогексановый раствор, содержащий, по меньшей мере, частично глутаровую и янтарную кислоты, с одной стороны, и смесь, содержащую в основном кобальтовый катализатор, с другой стороны,
- е) рециркулируют смесь, содержащую кобальтовый катализатор, на новую стадию окисления а).

Каждый этап данного непрерывного способа описан подробно выше, поэтому в случае осуществления конкретных этапов данного способа можно использовать, описание.

Приводимые ниже примеры поясняют настоящее изобретение.

Примеры 1 - 5

В автоклав емкостью 1,5л, выполненный с титановым корпусом и оснащенный спаренной турбиной с шестью лопастями, имеющими отдельные отверстия для ввода реактивов и жидкостей и для удаления продуктов реакции и жидкостей, предварительно подвергнутый продувке азотом, вводят при температуре окружающей среды:

тетрагидрат ацетата кобальта:	4,0г (16ммоль)
уксусная кислота:	359г (5,98ммоль)
циклогексан:	289,7г (3,45моль)
ацетальдегид:	1,2г (27,3ммоль)

После закрытия автоклава давление азота доводят до 20бар, перемешивание начинают при скорости 800 об/мин, температуру доводят до 102°C в течение 29 минут. Затем азот заменяют воздухом, обедненным кислородом (5,85% кислорода) при том же давлении 20бар. Расход газа на выходе составляет 250л/ч.

После периода индукции, длившегося около 10 минут, в течение которого кислород не потреблялся, температура резко поднимается до 106°C, при этом начинается потребление кислорода. Когда содержание кислорода в воздухе на выходе из автоклава достигает 1%, подачу обедненного воздуха с содержанием кислорода 5,85% заменяют на подачу воздуха с содержанием 11,35% O₂. Содержание O₂ на выходе из реактора остается менее 1% на протяжении всего опыта. Средняя температура внутри автоклава поддерживается на уровне 106°C - 107°C.

После потребления 50 литров кислорода, закрывают выходной клапан и прекращают подачу воздуха. Одновременно, температура внутри автоклава постепенно доходит до 75°C.

Реакционную смесь отбирают через вентиль, соединенный с погружной трубой, затем быстро охлаждают до 20°C.

Получают трехфазную среду, состоящую из сырой выпавшей в осадок адипиновой кислоты (49г), уксуснокислой фазы (451,4г) и циклогексановой фазы (143,2г). Автоклав промывают уксусной кислотой и промывную жидкость вводят в уксусную фазу. Содержимое ловушки (5,5г), установленной после конденсаторного холодильника, добавляют в циклогексановую фазу.

В результате перекристаллизации из уксусной кислоты получают 294,5ммоль перекристаллизованной адипиновой кислоты, 38,5ммоль растворенной адипиновой кислоты, 2,6ммоль растворенной глутаровой кислоты и 1,2ммоль растворенной янтарной кислоты. Приблизительно 5% катализатора, перешедших в осадок адипиновой кислоты, рециркулируют уксусной кислотой, используемой для перекристаллизации, и полученный уксуснокислый раствор добавляют к уксуснокислой фазе.

Уксуснокислую и циклогексановую фазы анализируют путем хроматографии в паровой фазе.

Результаты, полученные в примере 1 и в сравнительных, приводимых ниже примерах или опытах, представлены в следующем виде:

степень конверсии (ТТ) циклогексана: % молей циклогексана, превращенных в разные соединения конечной реакционной смеси;

селективность (RT) продукта Р: моли продукта Р x 100 / моли превращенного циклогексана;

линейность образовавшихся двухосновных кислот (Lt): моли образовавшейся адипиновой кислоты x 100 / сумма молей образовавшихся адипиновой, глутаровой и янтарной кислот.

В уксуснокислой фазе содержится почти все количество образовавшихся кислот и лактонов и наибольшая часть образовавшихся циклогексанола, циклогексанона, циклогексилацетата, воды, почти все количество катализатора.

Уксуснокислую фазу концентрируют путем нагревания при температуре 50°C при пониженном давлении (4кПа) в целях удаления воды, части уксусной кислоты, циклогексана, циклогексанола и циклогексанона до получения раствора с содержанием 110г уксусной кислоты и 35г продуктов (преимущественно) двухосновных кислот и кобальтового катализатора).

Полученную концентрированную уксуснокислую фазу обрабатывают 1300г циклогексана при 70°C. Образуются осадок красного цвета и надосадочная бесцветная жидкость, удаляемая при нагревании (60°C).

Надосадочная жидкость содержит в основном продукты окисления (дикислоты, циклогексанол, циклогексанон, сложные эфиры, лактоны), а в осадке содержатся более 95% кобальта (это количество определили количественным анализом образца), который направляют в реактор вместе с необходимыми добавками кобальта, циклогексана и уксусной кислоты, чтобы довести соотношения компонентов до указанных выше для первого опыта.

Последовательно осуществляют 4 рецикла катализатора (примеры 2 - 5).

Результаты, полученные в ходе опытов 1 - 5, указаны в приводимой ниже таблице 1.

В указанной таблице использованы следующие дополнительные сокращения:

AdOH: адипиновая кислота; - олон: смесь из циклогексанола и циклогексанона;

O₂ : максимальное количество израсходованного кислорода в л/ч (данная величина указана при максимальной скорости окисления);

Pt_{AdOH}: выход образовавшейся адипиновой кислоты в г / л - ч.

Таблица 1

Примеры	Продолжительность реакции	O ₂ , л / мин	ТТ циклогексана	RT% AdOH	Ptè в AdOH	RT% в олоне	Ltè%
Пример 1	125мин	0,45	23,2	68,5	54,7	15,2	87,7
Пример 2	130мин	0,45	23,9	67,9	53,8	14,9	86,9
Пример 3	133мин	0,44	23,5	68,3	52,0	14,5	87,1
Пример 4	130мин	0,44	22,9	67,9	51,5	14,8	86,8
Пример 5	130мин	0,44	24,6	68,3	55,7	13,9	86,4

Можно видеть, что каталитическая активность, селективность по адипиновой кислоте и олонам (смеси адипогенных соединений) и линейность сохраняются после 5 последовательных циклов окисления.

Сравнительные опыты а - д

Первый опыт с окислением проводили с использованием тех же количеств реактивов и катализатора и при тех же условиях, что и в примере 1, отличие было только в обработке конечной реакционной смеси.

Как и в примере 1, уксуснокислая фаза содержала почти полное количество кислот и образовавшихся лактонов, наибольшее количество образовавшихся циклогексанола, циклогексанона, циклогексилацетата, а также воду и почти все количество катализатора (около 5% катализатора, которые перешли в осадок адипиновой кислоты, были рекуперированы уксусной кислотой, использованной для перекристаллизации адипиновой кислоты, и полученный уксусный раствор добавили в уксусную фазу).

Концентрировали уксуснокислую фазу нагреванием при 50°C при пониженном давлении (4кПа) в целях удаления воды, части уксусной кислоты, циклогексана, циклогексанола и циклогексанона, до получения раствора с содержанием 110г уксусной кислоты и 35г продукта (главным образом дикислот и кобальтового катализатора).

Полученный концентрированный уксуснокислый раствор подавали в реактор вместе с необходимыми добавками кобальта, циклогексана и уксусной кислоты для получения соотношений компонентов, приведенных выше, для первого испытания "а".

Производили 4 последовательных рецикла катализатора (сравнительные опыты б, в, г, д).

Результаты, полученные в ходе опытов а - д, представлены в таблице 2.

Таблица 2

Сравнительное испытание	Продолжительность реакции	O ₂ л / мин	ТТ циклогексана	RT% AdOH	Ptè AdOH	RT%, олонов	Ltè %
Опыт а	122мин	0,46	21,7	65,4	50,1	15,0	86,8
Опыт б	125мин	0,44	21,3	69,0	50,6	9,1	84,7
Опыт в	130мин	0,36	13,8	71,0	32,5	7,0	84,3
Опыт г	181мин	0,30	16,2	71,1	27,4	7,6	87,7
Опыт д	223мин	0,21	15,2	69,7	20,5	9,1	85,3

Можно видеть, что общая селективность по адипиновой кислоте и олонам и линейность сохраняются на протяжении 5 последовательных циклов окисления. И наоборот, хотя активность сохраняется в течение первого рецикла катализатора, то наблюдается прогрессирующая дезактивация этого катализатора.

Кроме того, сырая адипиновая кислота, выпадающая в осадок при охлаждении конечной реакционной смеси, все больше и больше загрязняется продуктами окисления, концентрация которых возрастает в ходе рециркулирования, и выпавшая в осадок адипиновая кислота уносит с собой все больше и больше кобальта.

Пример 6

Раствор, гомогенизированный при температуре 100°C с содержанием 120г уксусной кислоты, 3,7г янтарной кислоты (31,6ммоль) 7,3г глутаровой кислоты (55,3ммоль) и 29,2г адипиновой кислоты (200ммоль), а также 4г тетрагидрата ацетата кобальта (16ммоль) постепенно доводят до температуры окружающей среды.

Посредством фильтрации отделяют твердый продукт, содержащий 21г адипиновой кислоты, и получают фильтрат, состоящий из 116г уксусной кислоты, 3,0г янтарной кислоты (25,4ммоль), 7,0г глутаровой кислоты (53ммоль), 8,2г адипиновой кислоты (56ммоль), а также из 4г тетрагидрата ацетата кобальта (16ммоль).

Фильтрат концентрируют досуха и обрабатывают горячим ацетоном (56°C) дважды по 50мл каждый раз.

Распределение соединений в ацетоновом экстракте и в твердом остатке представлено на таблице 3.

Таблица 3

Соединения	Сухой фильтрат	Ацетоновый экстракт	Твердый остаток после экстрагирования
Янтарная кислота	25,4ммоль	18ммоль (70,9%)	7,1ммоль (28%)
Глутаровая кислота	53ммоль	36,4ммоль (68,7%)	16,1ммоль (30,4%)
Адипиновая кислота	56ммоль	41,5ммоль (80,5%)	10,7ммоль (19,1%)
Кобальт	16ммоль	<0,016ммоль (<0,1%)	15,9 ммоль (99,4%)

Пример 7

Раствор того же состава, что и в примере 6, обрабатывают аналогичным образом с целью отделения большей части адипиновой кислоты путем кристаллизации и фильтрации.

Полученный фильтрат содержит 115г уксусной кислоты, 3,7г янтарной кислоты (31ммоль), 7,3г глутаровой кислоты (55ммоль), 8,8г адипиновой кислоты (60ммоль) и 4г тетрагидрата ацетата кобальта (16ммоль).

Фильтрат концентрируют досуха и затем обрабатывают пятикратно 100мл смеси, состоящей из циклогексана и уксусной кислоты (82 / 18вес.) в горячем состоянии (70°C).

Распределение соединений в экстракте смеси растворителей и в твердом остатке показаны на таблице 4.

Таблица 4

Соединения	Сухой фильтрат	Экстракт растворителей	Твердый остаток после экстрагирования
Янтарная кислота	31ммоль	16,4ммоль (52,9%)	14,5ммоль (46,7%)
Глутаровая кислота	55ммоль	44,8ммоль (81,5%)	10,1ммоль (18,4%)
Адипиновая кислота	60ммоль	42,9ммоль (71,5%)	17,1ммоль (28,5%)
Кобальт	16ммоль	0,9ммоль (5,6%)	15ммоль (93,8%)

Пример 8

Раствор, гомогенизированный при температуре 100°C с содержанием 120г уксусной кислоты, 3,4г янтарной кислоты, 6,3г глутаровой кислоты и 4,1г тетрагидрата ацетата кобальта постепенно доводят до температуры окружающей среды.

Посредством фильтрации отделяют твердый продукт с содержанием 21,2г адипиновой кислоты и получают фильтрат, содержащий 116г уксусной кислоты (27,1ммоль), 6,2г глутаровой кислоты (47ммоль), 8,7г адипиновой кислоты (60ммоль) и 4,1г тетрагидрата ацетата кобальта (16,4ммоль).

Фильтрат частично концентрируют до получения горячего раствора в количестве 52г. Полученный горячий концентрированный раствор обрабатывают путем вливания 168,5г ацетона. Температуру смеси доводят до 60°C. Смесь содержит твердый продукт и надосадочную жидкость, разделение которых проводят в горячем состоянии.

Распределение соединений в надосадочной жидкости и в твердом выделенном остатке представлено на таблице 5.

Таблица 5

Соединения	Исходный фильтрат	Надосадочная жидкость	Выделенный твердый остаток
Янтарная кислота	27,1ммоль	17,2ммоль (63,5%)	9,5ммоль (35%)
Глутаровая кислота	47ммоль	42,5ммоль (90,4%)	4,5ммоль (9,6%)
Адипиновая кислота	60ммоль	55,5ммоль (92,5%)	17,1ммоль (28,5%)
Кобальт	16ммоль	0,25ммоль (1,5%)	15ммоль (98,2%)