



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 02.III.1964 (P 103 909)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 20.VII.1966

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c 51/42

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr Leon Dworakowski, dr Czesław Korzeniowski, Radosław Szafraniak

Właściciel patentu: Spółdzielnia Pracy Chemików „Argon”, Łódź (Polska)



Sposób wydzielania kwasu glutarowego i kwasu bursztynowego z ługów macierzystych przy produkcji kwasu adypinowego z cykloheksanolu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania kwasu glutarowego i kwasu bursztynowego zawartych w ługach macierzystych przy produkcji kwasu adypinowego z cykloheksanolu.

Wydzielanie kwasu glutarowego zawartego w ługach macierzystych przy produkcji kwasu adypinowego z cykloheksanolu jest znane. W tym celu ługi macierzyste odparowuje się do sucha, a suchą pozostałość ługuje na gorąco chloroformem lub innym rozpuszczalnikiem organicznym, przy czym chloroform wylugowuje głównie kwas glutarowy, a pozostała masa zawiera kwas bursztynowy, nieco kwasu adypinowego oraz różne produkty uboczne. Po ostudzeniu wyciągu chloroformowego krystalizuje z niego surowy kwas glutarowy. W celu oczyszczenia surowego kwasu glutarowego, poddaje się go estryfikacji, a wytworzony ester rektyfikuje się na wysokosprawnej kolumnie frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Czystą już frakcję estrową rozkłada się następnie jednym ze znanych sposobów na kwas glutarowy, który ostatecznie oczyszcza się przez krystalizację w chloroformie.

Przy stosowaniu tej metody nie wykorzystuje się kwasu bursztynowego zawartego w suchej pozostałości po jej pierwszym traktowaniu chloroformem.

Opisany wyżej sposób otrzymywania czystego kwasu glutarowego jest bardzo skomplikowany, pracochłonny i wymaga stosowania kosztownej aparatury.

2

Wynalazek umożliwia wydzielanie z ługów macierzystych przy produkcji kwasu adypinowego w łatwy i tani sposób kwasu glutarowego i jednocześnie kwasu bursztynowego, ewentualnie w postaci ich bezwodników kwasowych, oraz umożliwia otrzymywanie tych kwasów również z pozostałości destylacyjnych przy produkcji cykloheksanolu z cykloheksanolu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że suchą pozostałość po odparowaniu ługów macierzystych przy produkcji kwasu adypinowego z cykloheksanolu traktuje się na gorąco bezwodnikiem kwasu octowego, przy czym zawarte w suchej pozostałości kwas glutarowy i kwas bursztynowy ulegają przemianom na ich bezwodniki kwasowe. Po ochłodzeniu roztworu wykrystalizowuje z niego surowy bezwodnik kwasu bursztynowego, który odsącza się i przekrystalizowuje z bezwodnika kwasu octowego, przy czym otrzymuje się czysty bezwodnik kwasu bursztynowego, który znanymi metodami ewentualnie przeprowadza się w czysty kwas bursztynowy.

Z roztworu, pozostałego po oddzieleniu bezwodnika kwasu bursztynowego, oddestylowuje się bezwodnik kwasu octowego i wytwarzający się podczas reakcji kwas octowy, przy czym pozostałość stanowi surowy bezwodnik kwasu glutarowego. Pozostałość tę przekrystalizowuje się z rozpuszczalnika organicznego, np. toluenu lub benzenu, przy czym otrzymuje się czysty bezwodnik kwasu gluta-

rowego. Otrzymywany w ten sposób czysty bezwodnik kwasu glutarowego ewentualnie przeprowadza się w czysty kwas glutarowy przez uwodnienie znanymi metodami.

Według wynalazku wydzielanie z suchej pozostałości kwasów glutarowego i bursztynowego oraz ich rozdzielanie w postaci czystej przeprowadza się również w ten sposób, że suchą pozostałość traktuje się na gorąco bezwodnikiem kwasu octowego, a po przemianie kwasu glutarowego i bursztynowego w ich bezwodniki kwasowe, oddestylowuje się bezwodnik kwasu octowego i powstały w wyniku reakcji kwas octowy. Pozostałość poddaje frakcjonowanej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem na małosprawnej kolumnie rektyfikacyjnej, przy czym otrzymuje się dokładnie rozdzielone bezwodniki kwasu glutarowego i bursztynowego, co staje się możliwe ze względu na stosunkowo dużą różnicę temperatur wrzenia tych bezwodników.

Sposób według wynalazku nadaje się do otrzymywania kwasów glutarowego i bursztynowego również z pozostałości z destylacji cykloheksanonu, wytwarzanego przez odwodornienie cykloheksanolu. Pozostałość ta dotychczas stanowi produkt odpadkowy. W tym celu pozostałość z destylacji cykloheksanonu poddaje się utlenianiu w znany sposób 60–65% -owym kwasem azotowym w temperaturze 80–100°C, przy czym po ochłodzeniu z roztworu wypada wytwarzający się przy tym kwas adypinowy, który odsącza się. Pozostały zaś ług macierzysty zawierający kwas glutarowy i kwas bursztynowy przerabia się dalej sposobem według wynalazku.

Przykład I. 20 kg ługów macierzystych otrzymanych przy produkcji kwasu adypinowego z cykloheksanolu, odparowuje się do sucha. Suchą pozostałość w ilości 2 kg zadaje się 4 kg bezwodnika octowego i ogrzewa w ciągu 15 godzin. Po tym czasie roztwór pozostawia się w spokoju w ciągu 24–30 godzin do wykrystalizowania się z niego bezwodnika kwasu bursztynowego. Wykrystalizowuje około 750 g bezwodnika kwasu bursztynowego, który po odsączeniu przekształca się z 1100 g bezwodnika octowego i otrzymuje około 700 g czystego produktu o temperaturze topnienia 118–120°C. W razie potrzeby przeprowadza się bezwodnik bursztynowy w kwas bursztynowy jednym ze znanych sposobów uwodnienia bezwodników.

Z przesączu, pozostającego po wydzieleniu surowego bezwodnika bursztynowego, oddestylowuje się kwas octowy wraz z resztą nieprzereagowanego bezwodnika octowego, a pozostałą masę w ilości około 1200 g przemycza się dwoma porcjami toluenu po 200 g. Następnie osad w ilości około 1100 g przekształca się z 2200 g toluenu, otrzymując około 950 g bezwodnika kwasu glutarowego o temperaturze topnienia 55–56°C. Tak oczyszczony bez-

wodnik glutarowy przeprowadza się w kwas glutarowy przez powolne wprowadzenie bezwodnika do 285 g wody.

Po ochłodzeniu odsącza się wykrystalizowany czysty kwas glutarowy, który po dokładnym wysuszeniu ma temperaturę topnienia 96–99°C.

Otrzymuje się około 1 kg kwasu glutarowego czystego.

Przykład II. Do naczynia wprowadza się 5 kg kwasu azotowego 60-procentowego i ogrzewa do temperatury 80°C, a następnie wkrapla przy równoczesnym mieszaniu 1 kg pozostałości po destylacji cykloheksanonu, przy czym na skutek utleniania następuje wytwarzanie się kwasu adypinowego, glutarowego oraz bursztynowego. Po wprowadzeniu całej ilości surowca i zakończeniu procesu utleniania mieszaninę poreakcyjną pozostawia się do ostygnięcia, przy czym wykrystalizowuje kwas adypinowy. Kwas ten odsącza się, a przesącz obrabia się dalej sposobem według przykładu I.

Otrzymuje się kwas adypinowy surowy w ilości około 350 g, a po przekształceniu z wody około 300 g czystego kwasu adypinowego, czystego kwasu bursztynowego około 250 g, a czystego kwasu glutarowego około 200 g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania kwasu glutarowego i kwasu bursztynowego, z ługów macierzystych przy produkcji kwasu adypinowego z cykloheksanolu, **znamienny tym**, że suchą pozostałość po odparowaniu ługów macierzystych traktuje się na gorąco bezwodnikiem kwasu octowego, przy czym zawarte w suchej pozostałości kwasy glutarowy i bursztynowy zostają przeprowadzone w ich bezwodniki, odsącza wydzielający się na zimno bezwodnik kwasu bursztynowego, który poddaje się oczyszczaniu przez krystalizację i ewentualnie przeprowadza w czysty kwas bursztynowy przez uwodnienie, z pozostałości zaś po oddzieleniu bezwodnika kwasu bursztynowego oddestylowuje się bezwodnik kwasu octowego i tworzący się podczas reakcji kwas octowy, a pozostały surowy bezwodnik kwasu glutarowego oczyszcza się przez krystalizację w rozpuszczalniku organicznym i ewentualnie przeprowadza w kwas glutarowy przez uwodnienie, w znany sposób.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że mieszaninę bezwodników kwasu glutarowego i bursztynowego, otrzymywaną po traktowaniu suchej pozostałości z ługów macierzystych bezwodnikiem kwasu octowego, rozdziela się na czyste bezwodniki tych kwasów przez frakcjonowaną destylację na kolumnie rektyfikacyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem.