

Даний винахід стосується способу кристалізації карбонової кислоти, зокрема, адипінової кислоти, та способу виробництва кристалічної карбонової кислоти, більш конкретно, способу обробки реакційного середовища з прямого окислення вуглеводню до карбонової кислоти, такої як, наприклад, адипінової кислоти.

Адипінова кислота є одним з двох вихідних матеріалів для одержання поліамідів, таких як поліамід 6-6, та різних інших полімерів. Застосування поліаміду 6-6 вимагає дуже суворого контролю властивостей за показниками як хімічного, так і фізико-хімічного складу. Для одержання такого полімеру треба мати дуже високу чистоту на стадії мономерів, таких як адипінова кислота чи дикарбонові кислоти.

Адипінова кислота є також одним з важливих вихідних матеріалів у виробництві поліуретанів.

Очевидно, що у залежності від способу синтезу адипінової кислоти домішки, які вона містить, будуть відрізнятися. Однак завжди треба включати стадію очищення одержаної адипінової кислоти.

Способи очищення, що звичайно використовуються, є способами кристалізації з використанням як розчинника води. Такий спосіб описаний, наприклад, у французькій патентній заявці №2749299.

Однак у залежності від способу синтезу, що використовується, та природи продукту, який має бути очищеним, відомий розчинник кристалізації, а саме вода, не дозволяє видалити певні домішки, такі як, наприклад, органічні домішки.

Однією з цілей даного винаходу є створення способу кристалізації карбонової кислоти, зокрема, адипінової кислоти, у розчинниках, придатних для видалення вказаних органічних домішок.

З цією метою, винахід пропонує спосіб кристалізації карбонової кислоти, який відрізняється тим, що вказана кристалізація чи перекристалізація проводиться з органічного розчинника чи суміші розчинників, принаймні один з яких є органічним розчинником, у якому карбонова кислота має розчинність не більш ніж приблизно 15% мас. при температурі 20°C, а також тим, що вказаний розчинник обирають з класів органічних сполук, які включають просту ефірну, спиртову, кетонну, складноефірну, нітрильну, амідну, сульфоксидну чи карбонатну функції, та галогенвмісних, нітро- чи фосфорвмісних органічних розчинників.

Згідно з кращою ознакою винаходу, органічний розчинник вважається придатним, якщо розчинність карбонової кислоти у вказаному розчиннику при температурі 100°C або при його точці кипіння, якщо вона нижча за 100°C, є принаймні на 5% вищою, ніж у тому самому розчиннику при 20°C, краще на 10% вищою. Крім того, розчинність при 100°C має краще становити принаймні 15 % мас.

Термін «вища розчинність» слід розуміти як такий, що позначає різницю у абсолютному значенні розчинності.

Карбонові кислоти, які можуть бути зручно кристалізовані способом за винаходом, є краще дикарбоновими кислотами, такими як адипінова кислота, бурштинова кислота, глутарова кислота, терефталева кислота та ізофталева кислота. Кращою карбоною кислотою за винаходом є адипінова кислота.

Як розчинники, придатні для використання у способі за винаходом, можуть бути згадані, наприклад, 1,4-діоксан, диглім (диметилловий ефір діетилгліколю), аліфатичні, циклоаліфатичні, ароматичні чи арилаліфатичні кетони, такі як ацетон, метил ізобутил кетон, метилетилкетон, метилізопропілкетон, метилфенілкетон, циклогексанон, тетрагідрофуран, н-бутанол, ізопропанол, 3-метоксіетанол, ацетонітрил, диметилформамід, ацетамід, дихлорметан, етилацетат, 1,2-дихлоретан, диметилсульфоксид, нітрометан, N-метилпіролідон. Цей перелік не є виключним, і до контексту даного винаходу включено використання інших органічних розчинників, що задовольняють загальним критеріям розчинності кислот.

Органічні розчинники можуть бути використані самі або як суміші з іншим розчинником згідно з винаходом чи ні. Так, ці органічні розчинники можуть бути використані з водою.

Переважно органічний розчинник за винаходом має точку кипіння, сумісну з проведенням кристалізації за умов експлуатації, придатних для промислового використання. Отже, придатні розчинники краще мають точку кипіння від 40°C до 250°C, краще від 80°C до 120°C. Кристалізація може бути проведена при атмосферному тиску чи зниженому тиску.

Розчинники, які є придатними для використання за винаходом, краще мають також певну спорідненість до води, що дає змогу промивати кристалічну адипінову кислоту водою для видалення слідових домішок органічного розчинника кристалізації.

Спосіб за винаходом проводять згідно з відомими методиками проведення процесів кристалізації. Стисло, цей процес включає стадію розчинення карбонової кислоти, яку слід кристалізувати, за умов підвищеної температури, з наступною стадією охолодження після необов'язкового фільтрування гарячого розчину кислоти. Можна також концентрувати гарячий розчин кислоти перед його охолодженням. Ця може бути поліпшена будь-якими відомими засобами, зокрема, використанням мікрохвильового випромінювання.

Немає потреби наголошувати, що процес кристалізації може повторюватися. Аналогічно, розчин, одержаний після кристалізації, може бути концентрований у гарячому стані, а потім охолоджений для одержання додаткового виходу кислоти.

Даний спосіб може бути застосований до карбонових кислот, зокрема, до адипінової кислоти, одержаної за різними методиками синтезу, такої як, наприклад, адипінової кислоти, одержаної шляхом окислення циклогексанолу та/або циклогексанону азотною кислотою, шляхом подвійного карбоксилювання бутадієну або, за іншим варіантом, прямим окисленням циклогексану на повітрі.

Спосіб за винаходом є застосовним, зокрема, до процесу карбоксилювання бутадієну, який складається з першого карбоксилювання бутадієну, яке приводить до утворення суміші пентенових кислот, переважно 3-пентенової кислоти, та другого карбоксилювання з використанням пентенових кислот, одержаних у першій реакції, яке приводить до одержання адипінової кислоти, що містить певну кількість 2-метилглутарової кислоти та 2-етилбурштинової кислоти, а також інші сполуки, вже одержані в результаті першої реакції

карбоксилювання, такі як γ -валеролактон, неперетворені пентенові кислоти та метилбутенова кислота. Ці органічні домішки краще видаляють методом кристалізації за винаходом.

Спосіб за винаходом також стосується, більш конкретно, обробки та виділення карбонової кислоти, такої як адипінова кислота, синтезована шляхом прямого окислення вуглеводню, такого як циклогексан, повітрям. Цей спосіб описаний, зокрема, у патентній заявці WO-A-94/07834.

Цей документ описує окислення циклічних вуглеводнів до відповідних дикислот, у рідкій фазі, що включає розчинник, з використанням газу, що містить кисень, у присутності каталізатора окислення, такого як сполука кобальту, причому вказаний розчинник включає органічну кислоту, яка містить лише первинні чи вторинні атоми гідрогену. Більш конкретно, цей патент описує фази для обробки кінцевої реакційної суміші. Ця обробка полягає у відокремленні дикислоти, що утворилась, шляхом охолодження суміші для того, щоб викликати осадження вказаної дикислоти, у виділенні дикислоти шляхом фільтрування з двох рідких фаз - неполярної фази, яка повертається на повторну переробку, та полярної фази, яка також принаймні частково повертається на повторну переробку після необов'язкового гідролізу та виділення додаткової кількості дикислоти.

Більш конкретно, цей патент пропонує спосіб одностадійного окислення циклогексану до адипінової кислоти з прийнятною для промислових умов селективністю, але він не пропонує промислово застосовного способу обробки реакційної суміші, одержаної в результаті окислення, з урахуванням відокремлення різних продуктів та побічних продуктів реакції, неперетворених матеріалів і, зокрема, рециркуляції каталізатора.

Патент EP-A-0772581 описує більш повний процес обробки реакційної суміші, одержаної в результаті прямого окислення циклогексану до адипінової кислоти, а також рециркуляцію каталізатора. Однак у цьому процесі адипінову кислоту кристалізують з оцтової кислоти, яка є агресивним та дорогим розчинником, який вимагає операцій виділення та регенерації, що істотно впливають на загальні економічні показники процесу виробництва адипінової кислоти.

Для подолання цих недоліків заявник запропонував у своєму патенті EP 0847980 спосіб відокремлення адипінової кислоти від оцтової кислоти, а потім кристалізації цієї кислоти з води. Однак було помічено, що кристалізація адипінової кислоти з води не видаляє повністю сліди органічного розчинника, використаного для проведення реакції окислення, зокрема, якщо цей розчинник є змішуваною з водою карбоновою кислотою, такою як оцтова кислота.

Така присутність слідових кількостей розчинника може ускладнити другу перекристалізацію адипінової кислоти, зокрема, у тому, що стосується форми одержаних кристалів.

Крім того, заявник також знайшов, що присутність проміжних сполук реакції окислення, таких як циклогексанон, циклогексанол, циклогексильні складні ефіри, оксикарбонові кислоти та лактони, може перешкоджати виділенню та очищенню адипінової кислоти. Заявник запропонував, зокрема, у своїй французькій патентній заявці 98/02928, яку ще не опубліковано, додаткові процеси обробки для видалення органічних домішок.

Процес кристалізації, запропонований у даному винаході, видаляє більшу частину цих органічних домішок, не вимагаючи використання агресивного розчинника кристалізації, такого як оцтова кислота, або додаткових стадій обробки. Таким чином, кислота, кристалізована згідно зі способом за винаходом, може бути легше очищена подальшою кристалізацією з води, якщо це треба для забезпечення високих показників чистоти, потрібних у галузях застосування, пов'язаних з виробництвом поліаміду чи поліуретану.

Предметом винаходу є також спосіб одержання карбонових кислот шляхом окислення вуглеводню методом прямого окислення та обробка одержаної реакційної суміші.

Більш конкретно, предметом винаходу є спосіб обробки реакційної суміші, одержаної в результаті прямого окислення вуглеводнів до карбонової кислоти, зокрема, з використанням молекулярного кисню чи газу, що містить його, у рідкій фазі, у розчиннику та у присутності каталізатора, розчиненого у реакційному середовищі, який відрізняється тим, що вказаний спосіб включає:

якщо склад реакційної суміші дозволяє, то розділення фаз шляхом відстоювання до розшарування на дві рідкі фази: неполярну верхню фазу, яка містить по суті неперетворений вуглеводень, та полярну нижню фазу, яка по суті включає розчинник, утворені кислоти, каталізатор та деякі інші продукти реакції і неперетворений вуглеводень,

дистиляцію полярної нижньої фази або, якщо треба, усієї реакційної суміші, з виділенням при цьому, з одного боку, дистиляту, що включає принаймні частину найлеткіших сполук, таких як неперетворений вуглеводень, розчинник, проміжні продукти реакції та воду, і, з другого боку, залишку від дистиляції, який включає карбонові кислоти, що утворились, та каталізатор,

додавання органічного розчинника за винаходом, або суміші, яка містить принаймні один органічний розчинник за винаходом, до залишку від дистиляції,

виділення каталізатора, який може випасти до осаду під час додавання органічного розчинника, наприклад, шляхом фільтрації середовища,

кристалізацію карбонової кислоти з органічного розчину залишку від дистиляції,

необов'язково, перекристалізацію виділеної карбонової кислоти з такого саме розчинника чи з води.

Розділення реакційної суміші шляхом відстоювання на дві фази згідно зі способом за винаходом залежить по суті від розчинника реакції, що використовується, кількості перетвореного вуглеводню та вмісту води у середовищі.

Вуглеводнями, що використовуються як вихідні матеріали у способі за винаходом, є, більш конкретно, алкани, циклоалкани та алкілароматичні вуглеводні, які містять від 3 до 20 атомів карбону.

Без сумніву, найважливішими з цих вуглеводнів є такі, що мають кільце, яке містить від 5 до 12 атомів карбону, оскільки їх окислення приводить до утворення дикарбонових кислот.

Найкращим вуглеводнем є циклогексан, окислення якого приводить до утворення адипінової кислоти, яка є однією з вихідних сполук для одержання поліаміду 6-6 та однією з дикислот, що використовуються найчастіше.

Для забезпечення простоти опису винахід буде описаний у дуже загальних термінах з посиланням на обробку реакційної суміші, одержаної в результаті окислення циклогексану до адипінової кислоти, але спосіб може також застосований до сумішей, одержаних в результаті окислення інших вуглеводнів, зокрема, інших циклоalkanів.

Циклогексанова фаза, одержана на необов'язковій стадії розділення фаз шляхом відстоювання, звичайно повертається до процесу окислення циклогексану.

Розчинник, що використовується у окисненні вуглеводню, краще циклогексан, є принаймні частково розчинником для карбонової кислоти, яку треба одержати. Це можуть бути розчинники дуже різної природи, за умови, що вони по суті не окислюються за умов проведення реакції. Він може бути обраний, зокрема, з полярних протонних розчинників та полярних апротонних розчинників. Як полярні протонні розчинники можна згадати, наприклад, карбонові кислоти, які містять лише первинні чи вторинні атоми гідрогену, зокрема, аліфатичні кислоти, які містять від 1 до 9 атомів карбону, перфторалкілкарбонові кислоти, такі як трифтороцтова кислота, воду та спирти. Як полярні апротонні розчинники можна згадати, наприклад, складні ефіри карбонових кислот з нижчими алкільними радикалами (алкільний радикал краще містить від 1 до 4 атомів карбону), зокрема, аліфатичних карбонових кислот, які містять від 1 до 9 атомів карбону, або перфторалкілкарбонових кислот, тетраметиленсульфон (чи сульфолан), та аліфатичні нітрили, такі як ацетонітрил.

Загалом кращою є оцтова кислота, зокрема, якщо субстратом, який треба окислити, є циклогексан.

Каталізатор краще містить кобальт, манган, суміш кобальту з одним чи кількома іншими металами, такими як манган, хром, ферум, цирконій, гафній чи купрум, або суміш мангану з одним чи кількома іншими металами, такими як хром, ферум, цирконій, гафній чи купрум. Поміж сумішей на основі кобальту особливо кращими є каталізатори, які включають кобальт та хром, кобальт, хром та цирконій, кобальт та ферум, кобальт та манган чи кобальт та цирконій та/або гафній. Цей каталізатор використовують для окислення циклогексану у формі сполук цих металів, які є розчинними у реакційному середовищі.

Реакційна суміш, призначена для обробки способом за винаходом, містить, як приклад, у ваговому співвідношенні, від 1% до 99% неперетвореного вуглеводню, від 1% до 40% карбонових кислот, що утворились, від 0,1% до 10% води, від 0,001% до 5% металу (металів), які входять до каталізатора, та від 0,1% до 10% інших продуктів реакції окислення, а решта складається з розчинника.

Стадію дистиляції нижньої фази або, якщо треба, реакційної суміші, проводять таким чином, щоб відокремити від адипінової кислоти більшу частину, а якщо можливо, увесь неперетворений циклогексан, який ще може знаходитись у нижній фазі. Проміжні продукти реакції, такі як циклогексанол, циклогексанон, циклогексилацетат та лактони (переважно бутиролактон та валеролактон) також відокремлюють, як і розчинник, що краще включає карбонову кислоту.

Стадію дистиляції звичайно проводять при температурі від 25°C до 250°C та при абсолютному тиску від 10Па до атмосферного тиску. Краще, температуру суміші під час дистиляції підтримують між 70°C та 150°C.

Якщо треба, дистиляція може бути проведена у кілька послідовних стадій, зокрема, у кращому режимі, у якому бажано видалити більшу частину, наприклад, більш ніж 90% і навіть більш ніж 99% розчинника на основі аліфатичної карбонової кислоти.

Один з кращих варіантів способу за винаходом полягає у подачі пари до реакційної суміші перед дистиляцією чи на стадії дистиляції.

Ця операція може забезпечити краще азеотропне витіснення певних сполук, що входять до суміші, яку піддано дистиляції. Вона може також забезпечити частковий чи повний гідроліз ефірів карбонових кислот, що також можуть бути присутніми у суміші, яку слід піддати дистиляції.

Дистилат, одержаний в результаті описаної вище операції дистиляції, включає різні леткі сполуки та воду. Ці леткі сполуки є досить цінними і тому рециркулюються до нової реакції окислення циклогексану після принаймні часткового видалення води будь-якими відомими засобами, зокрема, азеотропною дистиляцією.

Згідно з винаходом, органічний розчинник чи суміш, яка включає принаймні один органічний розчинник за винаходом, додають до залишку від дистиляції для розчинення утвореної адипінової кислоти і, необов'язково, для осадження каталізаторів. Кількість доданого розчинника становить 0,1-20 від ваги суміші, одержаної після вказаної дистиляції. Краще, кількість доданого розчинника становить 0,5-10 від цієї ваги.

Таким чином, ця операція полягає у розчиненні адипінової кислоти у мінімальній кількості розчинника, який необов'язково дає змогу відокремити каталізатор гарячим фільтруванням розчину. Власне кристалізацію здійснюють за звичайною методикою шляхом поступового охолодження органічного розчину. Звичайно, до розчину вводять затравку з використанням кристалів адипінової кислоти.

Адипінова кислота, яку одержують в результаті цієї кристалізації, може бути потім перекристалізована з води з метою забезпечення показників чистоти, потрібних для основних галузей, у яких вона використовується.

Можуть бути зроблені варіанти, які не виходять за межі контексту даного винаходу. Так, певні операції можуть бути проведені до стадії кристалізації адипінової кислоти з органічного розчинника. Краще, наприклад, проводити додаткове окислення проміжних сполук реакції окислення, які входять до полярної рідкої фази, після відокремлення більшої частини, а краще усього, неперетвореного циклогексану, та до того, як будуть відокремлені інші сполуки та розчинник на основі карбонової кислоти. Це додаткове

окислення може бути здійснене з використанням молекулярного кисню чи газу, що містить його, причому окислення каталізується вихідним каталізатором, який ще знаходиться у вказаній полярній фазі, або, за іншим варіантом, з використанням донора кисню, такого як перекису водню чи органічного гідропероксиду.

За таким додатковим окисленням до стадії кристалізації адипінової кислоти у органічному розчиннику проводиться повне чи часткове відокремлення розчинника на основі карбонової кислоти.

Після цієї необов'язкової додаткової операції окислення адипінову кислоту кристалізують, як вказано вище.

Спосіб за винаходом може бути також завершений шляхом проведення реакції з метою відновлення відновлюваних домішок, які можуть бути присутніми у технічній адипіновій кислоті, одержаній шляхом кристалізації з органічного розчиннику.

Таке відновлення є краще гідруванням з використанням водню, після повторного розчинення технічної адипінової кислоти у розчиннику, такому як вода, якщо треба, у присутності каталізатора гідрування, який не розчиняється у середовищі. Каталізатор гідрування відокремлюють від середовища наприкінці реакції.

Зрештою, перекристалізації з води може також передувати операція окислювального доопрацювання з використанням азотної кислоти або, за іншим варіантом, відомий спосіб обробки шляхом адсорбції та знебарвлення, наприклад, з використанням вуглецевої сажі.

Спосіб за винаходом дає змогу одержати, зокрема, після перекристалізації з води, адипінову кислоту, яка задовольняє вимогам, встановленим для її використання у синтезі поліаміду 6-6 чи поліуретанів.

Інші деталі та переваги винаходу стануть зрозумілішими у світлі прикладів, описаних нижче і наведених тільки як посібник та для ілюстрації.

Приклад 1: ОДЕРЖАННЯ МАС ДЛЯ ОКИСЛЕННЯ

Титановий автоклав на 1,5 л у оболонці, обладнаний шестилопатеvim турбозмішувачем і різними отворами для введення реагентів та рідин або для видалення продуктів реакції та рідин, попередньо продутий азотом, завантажують при кімнатній температурі такими реагентами:

Ацетат кобальту	
тетрагідрат:	4,0г (16 ммоль)
Оцтова кислота:	357г
Циклогексан:	292,5г
Циклогексанон:	3,2г (32,7 ммоль)

Після закриття автоклаву тиск азоту доводять до 20 бар (2000кПа), починають перемішування (1000об/хв) і доводять температуру до 105°C протягом 20хв. Потім азот заміщають збідненим повітрям (5% кисню) при 20бар (2000кПа). Витрату газу, що подається, встановлюють 250 літрів на годину.

Після індукування протягом приблизно десяти хвилин, протягом яких витрачання кисню немає, температура підвищується на 2-3°C і починається витрачання кисню. Титр кисню на вході поступово підвищують до 21%. Титр кисню на виході реактора залишається менше 5% протягом дослідів. Температура у автоклаві змінюється у межах від 104,9 до 105,1°C.

Після витрачання приблизно 50л кисню (ступінь конверсії приблизно 20%) починають безперервну подачу рідкої фази: подачу розчину оцтової кислоти, що містить 1,1% мас. тетрагідрату ацетату кобальту та 1,45% мас. циклогексанону зі швидкістю подачі 4,6мл/хв (стабілізований режим) та подачу циклогексану зі швидкістю подачі 5мл/хв (стабілізований режим). Рідкий продукт надходить у безперервному режимі до відстійника на 7л при 70°C.

Через 380 хвилин з початку реакції повітря поступово заміняють на азот і вміст автоклаву переносять до відстійника. Відстійник містить двофазову суміш. Верхню фазу, що складається по суті з циклогексану, яка містить лише невелику кількість продуктів та кобальту, відокремлюють. Нижня оцтова фаза (2675г) містить більшу частину продуктів окислення та кобальту.

Оцтову фазу піддають першій дистиляції за таких умов:

тиск:	60кПа
температура:	135°C

Залишок від дистиляції 1 піддають подальшій дистиляції, за більш жорстких умов, призначеній видалити леткі органічні сполуки, що входять до його складу, шляхом інжекції пари при 150°C під тиском 10кПа.

Одержані результати зведені у наведеній нижче таблиці:

Сполука	Вихідний необроблений матеріал	Залишок від дистиляції 1	Залишок від дистиляції 2
Циклогексанон	285 ммоль	90 ммоль	незначна кількість
Циклогексилацетат	19,0 ммоль	37,0 ммоль	незначна кількість
Вільний циклогексанол	245 ммоль	58 ммоль	незначна кількість
Глутарова кислота*	249 ммоль	249 ммоль	249 ммоль
Бурштинова кислота*	164,9 ммоль	164,9 ммоль	164,9 ммоль
Адипінова кислота*	2115 ммоль	2115 ммоль	2115 ммоль
Оксикапронова кислота	50,0 ммоль	50,0 ммоль	50,0 ммоль
3-Оксиадипінова кислота Бутиролактон Валеролактон	104 ммоль 85,3 ммоль 34,0 ммоль	1 04 ммоль 58,0 ммоль 12,2 ммоль	104 ммоль незначна кількість незначна кількість

Загальна маса	2675г	595г	452г
---------------	-------	------	------

*Загальна кислота (вільна та етерифікована)

Приклад 2: КРИСТАЛІЗАЦІЯ З ВОДИ

Частину залишку від дистиляції 2 (112г) піддавали кристалізації з води (250г). Суміш нагрівали до 70°C і потім поступово охолоджували до кімнатної температури.

Після фільтрації та промивання водою одержували 60г адипінової кислоти.

Перекристалізація з води цієї сирової адипінової кислоти давала очищену адипінову кислоту (А), яка містить:

бурштинової кислоти: 0,0003%
 глутарової кислоти: <0,0001%
 кобальту: <0,0002%

Кобальтовий каталізатор знаходиться у воді кристалізації та у промивній воді.

Приклад 3: КРИСТАЛІЗАЦІЯ З АЦЕТОНУ

Іншу частину залишку від дистиляції 2 за Прикладом 1 (225г) розводили у 700мл ацетону і доводили до кипіння зі зворотним холодильником. Органічні матеріали розчиняються. Нерозчинені солі кобальту збирають на фільтрі у гарячому стані і повертають для повторного використання.

Фільтрат поступово охолоджують до кімнатної температури (приблизно 20°C).

Після фільтрації та промивання ацетоном одержують 120г сирової (чи технічної) адипінової кислоти.

Перекристалізація цієї сирової адипінової кислоти з води дає очищену адипінову кислоту (В), яка містить:

бурштинової кислоти: 0,0002%
 глутарової кислоти: <0,0001%
 кобальту: <0,0002%

Порції адипінової кислоти (А) та (В) піддають випробуванню на нагрів. Це випробування полягає у нагріванні 50г з кожної порції до 215°C протягом 205 хвилин з наступним поміщенням кожного з цих зразків до 415мл водного 5% розчину аміаку. Потім вимірюють поглинання при 454nm одержаних розчинів адипату амонію.

Одержують наведені нижче результати, виражені як відносна оптична густина, причому еталону адипінової кислоти (А) відповідає значення 1 :

адипінова кислота (А): 1
 адипінова кислота (В): 0,25

Очищена адипінова кислота (В) за даним винаходом містить меншу кількість домішок, здатних набувати забарвлення при нагріванні,

Приклад 4: КРИСТАЛІЗАЦІЯ З 1,4-ДІОКСАНУ

Частину залишку від дистиляції 1 (112г) за Прикладом 1 піддають кристалізації з 1,4-діоксану (250г). Суміш нагрівають до 70°C, фільтрують у гарячому стані і поступово охолоджують до кімнатної температури.

Після фільтрації та промивання водою одержують 50г сирової адипінової кислоти.

Перекристалізація з води цієї сирової адипінової кислоти давала очищену адипінову кислоту (С), яка містить:

бурштинової кислоти: 0,0002%
 глутарової кислоти: <0,0001%
 кобальту: <0,0002%

Кобальтовий каталізатор виділяли гарячим фільтруванням діоксанового розчину.

Приклад 5: КРИСТАЛІЗАЦІЯ З АЦЕТОНІТРИЛУ

Частину залишку від дистиляції 1 (112г) за Прикладом 1 піддають кристалізації з ацетонітрилу (450г). Суміш нагрівають до 80°C, фільтрують у гарячому стані, а потім поступово охолоджують до кімнатної температури.

Після фільтрації та промивання водою одержують 65г сирової адипінової кислоти.

Перекристалізація з води цієї сирової адипінової кислоти давала очищену адипінову кислоту (D), яка містить:

бурштинової кислоти: 0,0005%
 глутарової кислоти: <0,0001%
 кобальту: <0,0002%

Кобальтовий каталізатор виділяли гарячим фільтруванням ацетонітрильного розчину.

Приклад 6: КРИСТАЛІЗАЦІЯ З ІЗОПРОПАНОЛУ

Частину залишку від дистиляції 1 (112г) за Прикладом 1 піддають кристалізації з бутилацетату (250г). Суміш нагрівають до 100°C, фільтрують у гарячому стані, а потім поступово охолоджують до кімнатної температури.

Після фільтрації та промивання водою одержують 58г сирової адипінової кислоти.

Перекристалізація з води цієї сирової адипінової кислоти давала очищену адипінову кислоту (Е), яка містить:

бурштинової кислоти: 0,0002%
 глутарової кислоти: 0,0001%
 кобальту: <0,0002%

Порції адипінової кислоти (А) та (С)-(Е) піддавали випробуванням на нагрів.

Це випробування полягає у нагріванні 50 г матеріалу з кожної порції до 215°C протягом 205хвилин з наступним поміщенням кожного з цих зразків до 415мл водного 5% розчину аміаку.

Потім вимірюють поглинання одержаних розчинів адипату амонію при 454нм.

Були одержані такі результати, виражені як відносна оптична густина, причому еталону адипінової кислоти (А) відповідає значення 1:

Очищені адипінові кислоти	Відносне поглинання на 454нм
А (Пр.3)	1
С (Пр.4)	0,3
Д (Пр.5)	0,2
Е (Пр.6)	0,5

Адипінові кислоти (В), (С) та (Д), очищені за даним винаходом, містять меншу кількість домішок, здатних набувати забарвлення при нагріванні, ніж адипінова кислота (А), тим самим демонструючи вплив кристалізації з органічного розчинника.

За іншим варіантом втілення винаходу, кристалізація з органічного розчинника згідно з винаходом може бути проведена з адипіновою кислотою, кристалізованою з води. Ця кристалізація з органічного розчинника також може бути довершена шляхом проведення очисної обробки, як описано вище, та/або іншої кристалізації з води.

Наведені вище приклади можуть бути застосовані до реакційного середовища, одержаного в результаті карбоксилювання бутадієну.