



УКРАЇНА

(19) UA (11) 55693 (13) U
(51) МПК (2009)
C07C 51/16
C07C 51/42

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АДІПІНОВОЇ КИСЛОТИ

1

(21) u201006178
(22) 21.05.2010
(24) 27.12.2010
(46) 27.12.2010, Бюл.№ 24, 2010 р.
(72) МУДРИЙ СЕРГІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ, РЕУТ-
СЬКИЙ ВІКТОР ВОЛОДИМИРОВИЧ, ІВАЩУК
ОЛЕКСАНДР СЕРГІЙОВИЧ
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА
ПОЛІТЕХНІКА"

2

(57) Спосіб одержання адипінової кислоти, що включає рідиннофазне окиснення циклогексану в присутності каталізатора при нагріванні під тиском, який **відрізняється** тим, що окиснення циклогексану здійснюють киснем повітря, а як каталізатор використовують нафтенат кобальту з добавкою 2-біс-ціанетиллового етеру при масовому співвідношенні 1:0,85÷1,15.

Корисна модель належить до способу одержання адипінової кислоти (АК) рідиннофазним каталітичним окисненням циклогексану (ЦГ), яка має широке застосування як сировина для виробництва поліамідів та поліуретанів.

Відомий спосіб одержання АК рідиннофазним окисненням ЦГ. На першій стадії ЦГ окиснюють до суміші циклогексанолу (ЦОЛ), циклогексанону (ЦОН) та продуктів більш глибокого окиснення. Як окисник виступає молекулярний кисень. Температура 135 °С, тиск 3,5 атм. (для підтримки ЦГ в рідкому стані), тривалість процесу 30 хв. Друга стадія окиснення оксидату проходить в присутності азотної кислоти та солей Cu, Mn при температурі 135 °С та тиску 10,5 атм. Конверсія ЦГ близька до 10 %. Селективність за АК сягає 70 %. Загальна тривалість окиснення 450 хвилин. [Пат. США № 3361806, опубл.02.01.1968].

Проте, висока тривалість процесу веде до зниження коефіцієнту корисного використання обладнання. Багатостадійність процесу ускладнює його організацію у виробничих умовах. Не менш важливим є те, що окиснення на першій стадії здійснюють молекулярним киснем (99 %), собівартість якого є вища в порівнянні з використанням повітря.

Відомий спосіб одержання адипінової кислоти, що включає рідиннофазне окиснення циклогексану в присутності каталізатора при нагріванні під тиском. Як каталізатор використовують ацетати кобальту та заліза, які попередньо активують барботуванням кисню через їх розчини в оцтовій кислоті. Конверсія ЦГ знаходиться в межах 24÷26 %. Селе-

ктивність за АК близька до 69 %. [Пат. США № 6235932, опубл. 22.05.2001].

Проте, для приготування каталітичної системи ацетатів заліза і кобальту та її активації, барботуванням кисню через їх розчини в оцтовій кислоті при 90 °С, вимагає встановлення додаткового обладнання. Використання молекулярного кисню як окисника створює підвищену вибухонебезпечність на виробництві за рахунок підвищеного вмісту кисню у віддувних газах з реактора окиснення. Процес триває не менше 2 годин.

В основу корисної моделі поставлене завдання удосконалити спосіб одержання АК, в якому використання нового каталізатора забезпечило би скорочення часу реакції, можливість окиснення ЦГ під дією кисню повітря за меншого тиску, що знижує вибухонебезпечність виробництва, спрощення технологічного оформлення процесу у виробничих умовах завдяки відсутності стадії активації каталізатора.

Поставлене завдання вирішується тим, що у способі одержання адипінової кислоти, що включає рідиннофазне окиснення циклогексану в присутності каталізатора при нагріванні під тиском, згідно з корисною моделлю, окиснення циклогексану здійснюють киснем повітря, а як каталізатор використовують нафтенат кобальту з добавкою 2-біс-ціанетиллового етеру при масовому співвідношенні 1:0,85÷1,15.

Введення добавки підвищує активність кобальту за рахунок утворення проміжних комплексів між добавкою та нафтенатом кобальту за участі кисневмісних сполук і забезпечує проведення процесу при нижчому тиску з використанням кисню

(19) UA (11) 55693 (13) U

повітря, зниження вибухонебезпечності, скорочення часу проходження реакції окиснення та спрощення апаратурного оформлення процесу у виробничих умовах.

Для одержання каталізатора і проведення окиснення ЦГ використовували: циклогексан (ГОСТ 14198-78), нафтенат кобальту [ТУ 6-09-1024-76], та 2-біс-ціанетилловий етер [ТУ 6-09-3583-74].

Каталізатор готували розчиненням в ЦГ нафтенату кобальту з 2-біс-ціанетилловим етером. Каталітичне рідиннофазне окиснення ЦГ проводили киснем повітря в реакторі з нержавіючої сталі автоклавного типу ємністю 150 см³ при нагріванні та надлишковому тиску. Після закінчення досліду реактор охолоджували і визначали склад продуктів окиснення: вміст гідропероксиду циклогексилу (ГПЦГ), дикарбонових кислот і складних етерів - титриметрично, ЦОЛ і ЦОН - методом газорідинної хроматографії. Конверсію ЦГ визначали хроматографічно за витратою вуглеводню.

Суть корисної моделі підтверджується прикладом конкретного виконання.

Приклад 1: Проводили окиснення 100 мл ЦГ з використанням як каталізатора суміші 0,0358 г НК та 0,0358 г ЦЕЕ (масове співвідношення НК:ЦЕЕ=1:1) при температурі 145 °С і тиску 10 атм. протягом 50 хв., після чого реактор охолоджували і аналізували оксидат на вміст ГПЦГ, ЦОЛ, ЦОН, (АК), дициклогексил адипінату (ДЦГА).

Визначено:

ГПЦГ	0,003 моль/л (0,035 г);
ЦОЛ	0,166 моль/л (1,660 г);

ЦОН	0,160 моль/л (1,57 г);
АК	0,2 моль/л (2,36 г);
ДЦГА	0,05 моль/л (1,55 г).

Конверсія ЦГ - 7,4 %, селективність за адипіновою кислотою - 30,1 %.

Приклад 2: аналогічно першому прикладу, проводили окиснення 100 мл циклогексану при тих самих умовах та тривалості процесу. Співвідношення НК: ЦЕЕ - 1:0,85.

Визначено:

ГПЦГ	0,0036 моль/л (0,042 г);
ЦОЛ	0,172 моль/л (1,720 г);
ЦОН	0,170 моль/л (1,666 г);
АК	0,195 моль/л (2,301 г);
ДЦГА	0,049 моль/л (1,519 г).

Конверсія ЦГ - 7,2 %, селективність за адипіновою кислотою - 28,9 %.

Приклад 3: згідно першому прикладу, проводили окиснення 100 мл циклогексану при тих самих умовах та тривалості процесу. Співвідношення НК:ЦЕЕ=1:1,15.

Визначено:

ГПЦГ	0,003 моль/л (0,035 г);
ЦОЛ	0,165 моль/л (1,650 г);
ЦОН	0,157 моль/л (1,539 г);
АК	0,205 моль/л (2,419 г);
ДЦГА	0,051 моль/л (1,581 г).

Конверсія ЦГ - 7,5 %, селективність за адипіновою кислотою - 30,6 %.

Зменшення вмісту добавки нижче заявленого співвідношення призводить до значного зниження селективності за АК, а при збільшенні вмісту добавки - незначне підвищення селективності за АК.