



УКРАЇНА

(19) UA (11) 31469 (13) A

(51) 6 C07C55/14

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА АДІПІНОВОЇ КИСЛОТИ

(21) 98094792

(22) 11.09.1998

(24) 15.12.2000

(33) UA

(46) 15.12.2000, Бюл. № 7, 2000 р.

(72) Кашеев Сергій Вікторович, Мацаєв Володимир Васильович, Шевченко Юрій Володимирович, Фьодоров Олександр Миколайович, Голубєв Валентин Валентинович, Ільєнко Ігор Борисович, Роменський Олександр Володимирович, Рязанцев Микола Іванович

(73) СЕВЕРОДОНЕЦЬКЕ ДЕРЖАВНЕ ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО "ОБ'ЄДНАННЯ АЗОТ"

(57) Спосіб виробництва адипінової кислоти шляхом окислення циклогексанолу та/або циклогексанону азотною кислотою в присутності мідно-вана-

дієвого каталізатора при температурі 72-90°C і циркуляції через реактор окислення більшої частини реакційного розчину, звільненого від оксидів азоту отдувкою і сконцентрованою по азотній кислоті шляхом вакуумування, з відбором меншої частини циркуляційного розчину для виділення адипінової кислоти та маточного розчину, повернення його на стадію концентрування по азотній кислоті та/або з'єднання його з циркуляційним розчином, який відрізняється тим, що циркуляційний розчин, що поступає в реактор окислення, попередньо нагрівають до температури, яка вище температури вакуумконцентрування, але нижче температури окислення.

Запропонований винахід відноситься до хімічної технології, а саме: до способів виробництва адипінової кислоти, - та може бути використаний для покращення його виробництва.

Відомий спосіб виробництва адипінової кислоти, в якому циклогексаном та/або циклогексанон окислюють азотною кислотою з контролем температури реакційної суміші шляхом рециркуляції частини розчину через зовнішній охолоджувальний цикл. За холодоагент використовують вихідну органічну сировину.

Недоліком відомого способу є недостатньо стійка робота реактора в умовах відводу тепла на охолоджуючих поверхнях. Для запобігання цього процесу необхідні апарати з розвинутою поверхнею теплообміну, що значно ускладнює конструкцію апарату та збільшує його вагу. Крім цього, це потребує витрат значної кількості охолоджуючої води.

Відомий також спосіб одержання аліфатичних дикарбонованих кислот [1], в якому окислення циклоалканолів та циклоалканонів азотною кислотою проводять в вакуумі в присутності мідно-ванадієвого каталізатору. При цьому тепло реакції відводиться шляхом випарювання частини реакційної суміші при температурі її кипіння. Це дозволяє використовувати низькопотенційне тепло реакції для виділення із реакційної суміші значної частини води, що з'явилася внаслідок реакції, та одночасно

виключає необхідність охолодження через поверхню кристалізуючих середовищ.

Недліком цього способу є використання вакууму, який сприяє дегазації реакційної суміші. При цьому значна частина розчинених оксидів азоту виходить з розчину, що призводить до зниження ступеня окислення органічної сировини. Це також знижує селективність реакції, а при безперервному його проведенні є фактором, дестабілізуючим процес окислення.

Відомий також спосіб одержання адипінової кислоти [2] окисленням циклогексанолу, циклогексанона або їх суміші молекулярним киснем в присутності каталізатору та в середовищі насиченої C2-C6 кислоти, як розчинника, в основному реакторі при температурі 38-66°C.

Для підтримання високої швидкості реакції в основному реакторі запропоновано періодично чи безперервно вводити малі порції тієї реакційної суміші, нагрітої хоча б на 14°C більше, ніж температура, яка підтримується в реакторі, з одночасною обробкою цієї суміші молекулярним киснем.

Але цей спосіб надто ризикований з точки зору пожежної та вибухової безпеки процесу окислення та зовсім не може бути використаний в процесах окислення циклогексанолу, циклогексанону або їх суміші, що проводяться без розчинника, внаслідок можливого виникнення цепної, місцями некерованої реакції, яка супроводжується вибухом.

(19) UA (11) 31469 (13) A

Найбільш близьким за сукупністю істотних ознак є спосіб виробництва адипінової кислоти шляхом окислення циклогексанолу та/або циклогексанону азотною кислотою в присутності мідно-ванадієвого каталізатора при температурі 72-90°C і циркуляції через реактор окислення більшої частини реакційної суміші, звільненої від оксидів азоту та сконцентрованої по азотній кислоті в вакуумі, з відбором із циркуляційного потоку меншої його частини для виділення адипінової кислоти та маточного розчину, повернення його на стадію концентрування по азотній кислоті та/або єднання його з циркуляційним розчином [3].

За даним способом через реактор окислення циркулюють 90-93% реакційної суміші, звільненої від оксидів азоту шляхом віддувки та вакуумування. Відтік тепла реакції з розчину, який виходить з реактору, здійснюють шляхом випарювання частини реакційного розчину вакуумом в вакуум-ректифікаційній колоні. При цьому концентрацію азотної кислоти доводять до рівня, який відповідає її концентрації в реакторі окислення. Температура циркуляційного розчину, що повертається в реактор окислення дорівнює або трохи нижча за температуру куба вакуум-ректифікаційної колоні. Температуру в реакторі окислення підтримують шляхом зміни навантаження за органічною сировиною та циркуляційним розчином. Вихідну сировину подають в циркуляційний потік реакційної суміші, в якому розчинені компоненти каталізатору. Циркуляційний контур зв'язує в одну реакційну систему реактор, віддувну колону та вакуум-ректифікаційну колону. Меншу частину (7-10% загальної маси) концентрованої реакційної суміші виводять з куба вакуум-ректифікаційної колоні і направляють на виділення адипінової кислоти методом кристалізації з розчину та центрифугування. Під маточним розчином розуміють також промивні води, що використовують при промивці кристалів адипінової кислоти.

Недоліком цього способу є дестабілізація стійкої роботи реактора окислення.

Це обумовлено нестабільністю температури розчину, який виходить з кубу вакуум-ректифікаційної колоні, зміною навантаження та складу вихідної органічної сировини, навантаження маточного розчину та наявності єдиного циркуляційного контуру, що зв'язує в єдину реакційну систему в прямому та зворотному порядку реактор, віддувну та вакуум-ректифікаційну колону. Воду з реакційного розчину в вакуум-ректифікаційній колоні випарюють тільки за рахунок зменшення тиску без допомоги зовнішнього тепла. Спроба хоча б незначно підвищити температуру в цьому середовищі викликає значне збільшення корозії та підвищення розчину на ректифікаційних тарілках колоні, що значно (до 60%) знижує ефективність роботи колоні. В вакуум-ректифікаційну колону та/або безпосередньо в циркуляційний розчин, що поступає в реактор окислення, поступає також маточний розчин із стадії виділення адипінової кислоти, кількість якого може змінюватись як за рахунок порушення технологічного режиму, так і при необхідності періодичної промивки технологічного обладнання від кристалів адипінової кислоти. При зміні навантаження за вихідною органічною сировиною та/або її складу, зміні навантаження на вакуум-

ректифікаційну колону температура розчину, який виходить з кубу колоні і поступає в реактор окислення, може бути недостатньою для інтенсифікації процесу окислення. Такий зворотний зв'язок поміж апаратами за температурою дестабілізує стійку роботу реактора окислення та призводить до зниження селективності процесу окислення за рахунок розвитку побічної реакції етерифікації спирту, що виявляється в наявності органіки у вигляді циклогексилнітрату в дистилляті вакуум-ректифікаційної колоні.

В основу винаходу поставлена задача створення способу виробництва адипінової кислоти, у якому шляхом введення додаткової операції забезпечується стабілізація стійкої роботи реактора окислення.

Ця задача вирішується тим, що у відомому способі виробництва адипінової кислоти шляхом окислення циклогексанолу та/або циклогексанону азотною кислотою в присутності мідно-ванадієвого каталізатора при температурі 72-90°C і циркуляції через реактор окислення більшої частини реакційного розчину, звільненого від оксидів азоту віддувкою і сконцентрованою по азотній кислоті шляхом вакуумування, з відбиранням меншої частини циркуляційного розчину для виділення адипінової кислоти та маточного розчину, повернення його на стадію концентрування по азотній кислоті та/або єднання його з циркуляційним розчином, циркуляційний розчин, що поступає в реактор окислення, попередньо нагрівають до температури, яка вище температури вакуум-концентрування, але нижче температури окислення.

Особливістю запропонованого способу є додаткова операція нагрівання циркуляційного розчину до необхідної температури перед його поданням в реактор окислення.

Відомо, що стабільність окислення обумовлена загальною конверсією органічної сировини, її селективністю, відсутністю органіки в дистилляті, достатньою якістю адипінової кислоти та залежить від складу та наважки органічної сировини, температури окислення, наважки та температури циркуляційного розчину та багатьох інших факторів, наприклад, часу перебування в реакторі окислення, часу та інтенсивності змішування, але авторами експериментально встановлено, що саме додаткове нагрівання циркуляційного розчину, що поступає в реактор окислення, до температури, яка вище за температуру куба вакуум-реакційної колоні, але нижча за температуру в реакторі окислення, дозволяє змінити залежність процесів зворотного зв'язку єдиної реакційної системи та стабілізувати цим самим стійку роботу реактора окислення.

Крім цього запропонований спосіб дозволяє:

- підвищити селективність процесу окислення суміші з підвищеним вмістом анону;
- більш ефективно використовувати вихідну сировину;
- змінювати навантаження реактора окислення за органічною сировиною та окислювати суміші циклогексанолу з підвищеною кількістю циклогексанону без зниження селективності процесу окислення;

- змінювати навантаження вакуум-ректифікаційної колони незалежно від температури розчину, що виходить з куба колони.

Пошук, проведений по джерелах патентної та науково-технічної інформації показав, що сукупність всіх істотних ознак запропонованого способу виробництва адипінової кислоти не відома. Отже, запропонований спосіб відповідає вимогам новизни, тому що невідомий з рівня техніки.

Запропонований спосіб має винахідницький рівень, тому що запропонована нова сукупність відомих у техніці дій, що дозволяють досягти несподіваного результату, явно не витікаючого з очевидності з відомих властивостей та характеристик цих дій.

Запропонований спосіб включає такі стадії:

- окислення циклогексанолу та/або циклогексанону азотною кислотою в присутності мідно-ванадієвого каталізатора при температурі 72-90°C;
- циркуляція через реактор окислення більшої частини реакційного розчину, звільненого від оксидів азоту та скоцентованого по азотній кислоті,
- віддувка оксидів азоту з реакційного розчину;
- вакуум-ректифікаційне концентрування по азотній кислоті реакційного розчину при температурі 65-71°C, вакуумі 100 мм рт. ст.;
- відбір меншої частини циркуляційного розчину для виділення адипінової кислоти та маточного розчину;
- повернення маточного розчину на стадію концентрування по азотній кислоті та/або єднання його з циркуляційним розчином;
- причому циркуляційний розчин, який направляють в реактор окислення, попередньо нагрівають до температури, яка вища температури вакуум концентрування, але нижча температури окислення.

Для здійснення запропонованого способу використовують технологічну установку окислення циклогексанолу та його суміші з циклогексаном азотною кислотою в адипінову кислоту, схематично представлену на фігурі.

Згідно з цією схемою реакційний розчин після виходу з реактора 1 направляють по контуру циркуляції у віддувну колону 2, куди через фільтр 3 подають повітря для віддувки оксидів азоту, а потім реакційний розчин направляють в вакуум-ректифікаційну колону 4. Із куба колони 4 меншу частину реакційного розчину направляють для виділення з неї адипінової кислоти, а більшу частину, що залишилася направляють в теплообмінник 5, після якого реакційний розчин поступає в реактор окислення 1. На схемі (фіг.) також показані холодильник 6 та збірник флегми 7.

Запропонований спосіб пояснюється прикладами.

Приклади 1-2 (наведені для порівняння за прототипом)

Процес здійснюється за схемою, представленою на фіг. В реактор окислення 1 подають 57% азотну кислоту масою 5,3 т/ч, циркулюючий реак-

ційний розчин масою 609,8 т/ч з розчиненим в ньому каталізатором і 2,3 т/ч циклогексанолу або його суміші з циклогексаном. Окислення проводять при температурі на виході 72-90°C, Р - до 700 мм вод. ст.

Отриманий реакційний розчин з реактору 1 направляють в віддувну колону 2, куди через фільтр 3 подають 2789,0 кг повітря для віддувки з реакційного розчину оксидів азоту. Реакційний розчин, звільнений від основної кількості оксидів азоту, направляють в вакуум-ректифікаційну колону 4 для випарювання води при залишковому тиску у верхній частині колони 100 мм рт. ст. Одержаний реакційний розчин масою 660,5 т/ч розділяють на два потоки, один з яких направляють на окислення в реактор 1 у вигляді циркуляційного потоку, а другий - масою 50,8 т/ч - направляють на виділення адипінової кислоти кристалізацією та центрифугуванням. Крім реакційного розчину, в вакуум-ректифікаційну колону подають також маточний розчин, після виділення з нього адипінової кислоти, та воду для зрошення верхніх тарілок колони для зниження виносу продукту з парами. Ряд показників роботи окислювального вузла наведений у прикладах 1-2 таблиці.

Приклади 3-5 характеризують роботу установок виробництва адипінової кислоти за запропонованим способом.

Процес здійснюють за схемою, представленою на фігурі.

В реактор, який працює при параметрах, описаних в прикладах 1-2, подають циклогексанол або його суміш з циклогексаном, свіжу азотну кислоту і циркуляційний реакційний розчин. Циркуляційний розчин перед подачею в реактор 1 направляють в теплообмінник 5, де його нагрівають до необхідної температури. Показники роботи установки наведені в прикладах 3-5 табл.

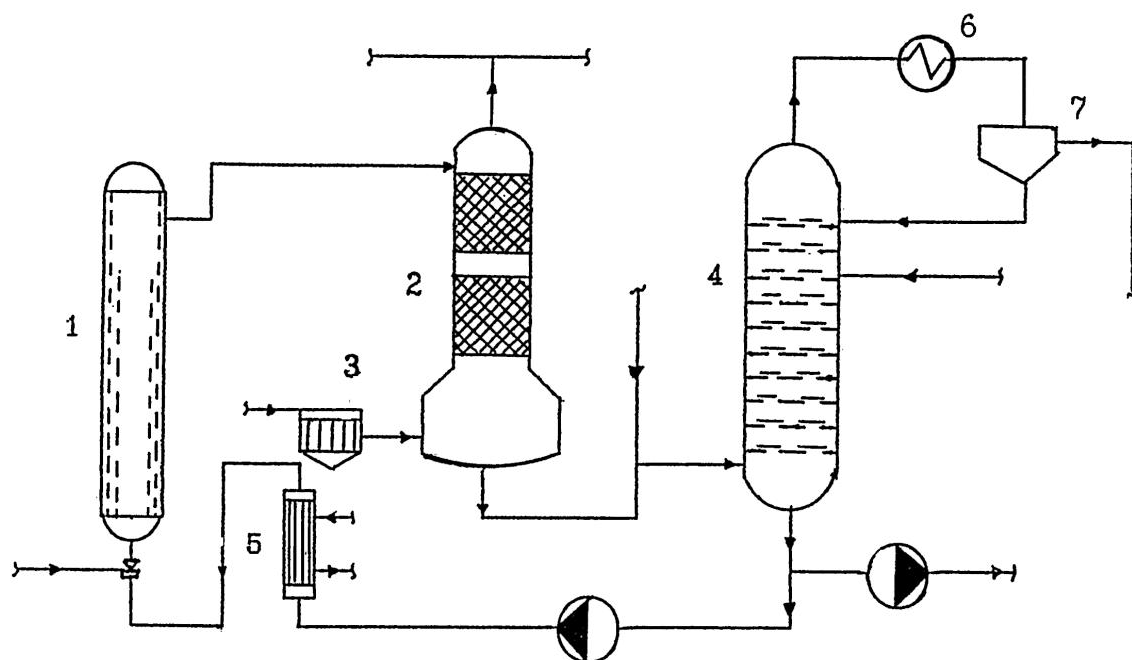
Наведені приклади 3-5 запропонованого способу показують можливість досягнення запропонованого технічного результату при використанні запропонованої сукупності істотних ознак. Корисний ефект запропонованого способу виробництва адипінової кислоти є в тому, що в порівнянні з прототипом запропонований спосіб дозволяє:

- практично повністю виключити витрати вихідної сировини на одержання побічної сполуки циклогексилнітрату;
- підвищити селективність процесу окислення при окисленні суміші циклогексанолу та циклогексанону.

Джерела інформації:

1. Патент ФРГ № 1280840, НКИ 120-11, заявл. 08.09.1965., опубл. 24.10.1968.
2. Патент США № 3869508, кл. МКИ С07С51/18, 55/14, заявл. 13.12.1968, опубл. 04.03.1975.
3. Патент ФРГ № 1238000, МКИ С07С51/18, заявл. 03.11.1964, опубл. 26.06.1980 (аналог - патент Франції № 1428374, заявл. 11.03.1965, опубл. 03.01.1966).

№№ п/п	Найменування показників	Приклади				
		1	2	3	4	5
1	Маса сировини, т/ч	2,3	2,3	2,3	2,3	1,8
2	Склад суміші, % мас. анолу	100	80	100	80	60
3	Циркуляція, м ³ /ч	630	400	550	400	560
4	Селективність, %	93,5	93,1	93,4	94,7	94,8
5	Температура реактора, °С: на вході на виході	69	71	77	76	80
		78	86	87	86	88
6	Температура куба колони, °С	69	71	71	71	71
7	Маса флегми в колону, м ³ /ч	6,5	6,3	6,4	6,5	6,5
8	Маса дистиляту, м ³ /ч	19,0	19,0	20,0	19,0	19,0
9	Наявність органіки в дистиляті	Присутня	Присутні	Відсутня	Відсутня	



Фіг.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 35 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22