

Даний винахід стосується обробки реакційних сумішей, які одержують при проведенні реакції окислення циклогексанону до адипінової кислоти, зокрема, виділення різних складових вказаних сумішей та очищення адипінової кислоти.

Пряме окислення циклогексану до адипінової кислоти є способом, який використовувався протягом тривалого часу, зокрема, внаслідок незаперечних переваг, які мають бути при одностадійному перетворенні циклогексанону на адипінову кислоту без використання окисника, такого як азотна кислота, оскільки ця сполука утворює оксиди нітрогену, які потребують подальшої обробки для запобігання забрудненню.

Патент WO-A-94/07834 описує окислення циклічних вуглеводнів до відповідних дикислот у рідкій фазі, яка включає розчинник, з використанням газу, який включає кисень, в присутності каталізатора окислення, такого як сполука кобальту, причому вказаний розчинник включає органічну кислоту, яка має лише первинні чи вторинні атоми гідрогену. Цей патент описує більш детально стадії обробки кінцевої реакційної суміші. Ця обробка полягає у виділенні дикислоти, що утворилась, шляхом охолодження суміші для того, щоб спричинити осадження вказаної дикислоти, та у відокремленні дикислоти шляхом фільтрації від двох рідких фаз - неполярної, яка рециркулює, та полярної, яка також рециркулює після необов'язкового гідролізу та відокремлення додаткової кількості дикислоти.

Цей патент пропонує рішення, яке дозволяє проведення окислення циклогексанону до адипінової кислоти в одну стадію з промислово прийнятною селективністю, але не дає промислово прийнятного рішення щодо обробки реакційної суміші, одержаної в результаті окислення, маючи на увазі відокремлення різних продуктів реакції та побічних продуктів, неперетвореного матеріалу та каталізатора.

Крім того, на практиці виявляється, що такий поверховий спосіб обробки не дозволяє одержати адипінову кислоту з чистотою, потрібною в дуже багатьох галузях застосування цього надзвичайно важливого вихідного матеріалу.

Це пов'язане з тим, що чистота адипінової кислоти, що використовується для виготовлення поліаміду-6,6 або в інших галузях використання, таких як одержання деяких поліуретанів, має бути надзвичайно високою як за вмістом органічних побічних продуктів, які можуть призвести до появи небажаного забарвлення, так і за вмістом залишкових кількостей металів, зокрема, слідових кількостей каталізатора, що використовується.

Отже, даний винахід стосується удосконаленого способу обробки реакційної суміші, одержаної внаслідок прямого окислення циклогексану до адипінової кислоти молекулярним киснем в органічному розчиннику в присутності каталізатора, який відрізняється тим, що вказаний спосіб включає:

- розділення на дві рідкі фази шляхом відстоювання: верхню фазу, яка по суті є циклогексаном, і нижню фазу, яка по суті складається з розчинника, дикислот, що утворились, каталізатора та частки інших продуктів реакції і неперетвореного циклогексану,
- дистиляцію вказаної нижньої фази, яка дає змогу розділити, з одного боку, дистилят, який включає принаймні частину найбільш летких сполук, таких як органічний розчинник та вода, а також неперетворений циклогексан, циклогексанон, циклогексанол, циклогексиллові складні ефіри та лактони, що можуть бути присутніми, а з іншого боку, залишки від дистиляції, які включають дикислоти, що утворились, та каталізатор,
- відокремлення каталізатора від залишків від дистиляції шляхом кристалізації з води, електродіалізу або пропускання над іонообмінною смолою після розчинення вказаних залишків від дистиляції у воді, або, за іншим варіантом, шляхом промивання водою чи рідинно-рідинної екстракції,
- очищення адипінової кислоти у водному розчині шляхом відновлення та/або окислення,
- кристалізацію, яка проводиться до очищення чи після нього, якщо кристалізація не проводилась раніше для відокремлення каталізатора,
- перекристалізацію адипінової кислоти з води.

Фазу циклогексану, одержану на стадії розділення шляхом відстоювання, звичайно повертають до процесу окислення циклогексану.

Органічний розчинник, що використовується для окислення циклогексану, краще обирають з аліфатичних карбонових кислот. Звичайно це оцтова кислота.

Каталізатор краще включає кобальт, манган або суміш кобальту з одним чи кількома іншими металами, такими як манган, хром, ферум, цирконій, гафній чи купрум. Найбільш придатними каталізаторами з сумішей на основі кобальту є ті, що включають кобальт та хром, або кобальт, хром та цирконій, або кобальт та ферум або кобальт та манган, або кобальт та цирконій та/або гафній. Цей каталізатор використовується для окислення циклогексану в формі сполук цих металів, які є розчинними в реакційній суміші.

Стадія дистиляції нижньої фази проводиться таким чином, щоб більша частина неперетвореного циклогексану, а наскільки це можливо, практично весь, що ще може бути присутнім в цій нижній фазі, та розчинника, зокрема, карбонової кислоти, що краще використовується, були відокремлені від адипінової кислоти. Ця стадія дає можливість відокремити легкі органічні сполуки (більш леткі, ніж дикислоти), які доцільно повернути до стадії окислення циклогексану, необов'язково після обробки, яка має видалити з них воду.

Як приклади таких легких органічних сполук можна вказати адипогенні сполуки (здатні до перетворення на адипінову кислоту), такі як циклогексанол, циклогексанон чи циклогексилацетат, та інші сполуки, такі як лактони (переважно бутіролактон та валеролактон).

Стадія дистиляції звичайно проводиться при температурі від 25°C до 250°C під абсолютним тиском від 10Па до атмосферного тиску. Температурна суміші під час дистиляції краще підтримується у межах від 70°C до 150°C.

Дистиляція може, якщо потрібно, бути проведена в кілька послідовних стадій, зокрема, в кращому варіанті втілення винаходу, коли бажано видалити більшу частину, наприклад, більш ніж 90%, і навіть більш ніж 99%, розчинника, такого як аліфатична карбонова кислота.

З метою забезпечення відокремлення легких органічних сполук, згаданих вище, для проведення дистиляції може бути використаний інертний азеотропоутворювач, який може бути водою у формі пари або інертним газом, таким як азот.

Стадія дистиляції може необов'язково бути завершена екстракцією залишку від дистиляції з використанням органічного розчинника, який не змішується з водою. Ця екстракція може бути використана для відокремлення складних ефірів, зокрема, циклогексильових складних ефірів, які можуть бути присутніми в залишку від дистиляції. Можуть бути використані, як необмежувальні приклади таких органічних розчинників, аліфатичні, циклоаліфатичні чи ароматичні вуглеводні, складні ефіри аліфатичних, циклоаліфатичних чи ароматичних карбонових кислот або кетони. Оскільки краще уникати, наскільки це можливо, введення нових сполук до способу за винаходом, як розчинник для екстракції доцільно використовувати циклогексан. Екстракт може бути рециркульованим до нової реакції окислення, негайно або після гідролізу складних ефірів.

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

Залишки від дистиляції, одержані наприкінці дистиляції, які були, якщо треба, піддані операції екстракції, обробляють з метою відокремлення каталізатора, який вони включають.

Це відокремлення може бути проведене, за першим альтернативним варіантом втілення, шляхом використання способу кристалізації, який складається по суті з розчинення вказаного залишку від дистиляції у мінімальній кількості води, звичайно ще в гарячому стані, і потім кристалізації переважно адипінової кислоти. Після цього водний розчин, що включає каталізатор, може бути оброблений з метою виділення вказаного каталізатора, який може бути рециркульований до нової операції окислення.

Відокремлення може бути також здійснене шляхом використання інших відомих методик, наприклад, після розчинення вказаного залишку від дистиляції у воді, шляхом проведення електродіалізу одержаного розчину або шляхом пропускання вказаного розчину над іонообмінною смолою. Електродіаліз може бути проведений у спосіб, описаний в патентній заявці WO-A-97/36673. Іонообмінні смоли є смолами, здатними зв'язувати катіони металу каталізатора. Вони звичайно мають функціональні групи кислотної природи або функціональні групи, здатні до комплексоутворення. Функціональні групи кислотної природи є звичайно групами сульфонових кислот чи карбонових кислот. Функціональні групи, здатні до комплексоутворення, є звичайно групами типу імінодіоцтового чи амінофосфонового типу.

Відокремлення може бути також здійснене, за іншим варіантом втілення, шляхом проведення однієї чи кількох операцій промивки залишку від дистиляції водою. При такій операції промивки розчиняється, зокрема, каталізатор, а також частина диоксидів, зокрема, глутарова кислота та, у меншому ступеню, бурштинова кислота. Для того, щоб запобігти чи в значному ступеню обмежити розчинення адипінової кислоти, використовують таку кількість води або води, насиченої адипіновою кислотою, яка становить, за вагою, від 1% до 100% від ваги залишку від дистиляції, краще від 10% до 50%.

За стадією відокремлення каталізатора йде операція очищення адипінової кислоти, яку було поміщено до водного розчину.

Це очищення може бути здійснене шляхом гідрування та/або обробки азотною кислотою та/або окислення молекулярним киснем або будь-яким іншим окисником, таким як озон та гідропероксиди (включаючи перекис водню).

Гідрування краще проводять з використанням водню в присутності каталізатора. Як необмежувальні приклади каталізаторів можуть бути згадані ті, що включають принаймні один метал з VIII групи періодичної системи елементів, такий як паладій, платина, рутеній, осмій, родій, іридій, нікель чи кобальт. Ці метали краще знаходяться в металевій формі і краще нанесені на твердий носій. Як твердий носій можуть бути використані, без обмеження, вугілля, глини, цеоліти або оксиди, такі як оксиди силіцію, оксиди алюмінію, оксиди силіцію/алюмінію чи оксид магнію. Каталізатор може використовуватись у вигляді нерухомого шару або зрізженого чи рухомого шару. Гідрування може бути проведене в безперервному режимі чи періодично, але безперервний режим є кращим для установки промислового типу.

Обробка азотною кислотою може бути проведена з використанням водного розчину, який звичайно включає від 20% до 80% мас. чистої азотної кислоти від ваги розчину. Ця обробка звичайно здійснюється шляхом нагрівання суміші при температурі від 25°C до 120°C, краще від 40°C до 100°C, протягом періоду часу від кількох хвилин до кількох годин. Нагрівання доцільно може бути проведене з кількома послідовними стаціонарними фазами при температурі в межах діапазону значень, вказаного вище. Кількість азотної кислоти, що використовується, може змінюватись в широких межах. З одного боку, вона, зрозуміло, має бути достатньою для бажаного окислення, а з іншого боку, бути не надто високою як з технічних, так і з економічних міркувань. Звичайно використовують від 0,8 моль до 4 моль, краще від 1 моль до 2 моль, азотної кислоти на 100г розчину адипінової кислоти, що підлягає обробці. Ця обробка звичайно здійснюється без використання каталізатора. Вона може бути також проведена в присутності каталізатора, який включає одну чи кілька сполук кобальту, купруму та/або ванадію. Оскільки обробка може привести до утворення азотистих парів, вона краще завершується видаленням, у ще гарячому стані, вказаних азотистих парів, що утворились, шляхом пропускання скрізь рідку суміш інертного газу, такого як азот.

Окислення молекулярним киснем краще здійснюється повітрям, повітрям, збагаченим на кисень, або повітрям із зниженим вмістом кисню, в присутності каталізатора. Описані вище каталізатори для проведення гідрування є придатними для цієї обробки молекулярним киснем. Краще використовують метал, обраний з паладію, платини, рутенію, осмію, родію чи іридію.

Окислення гідропероксидами, яке краще здійснюється з використанням перекису водню, може бути некаталізованим або може бути каталізованим каталізаторами, які звичайно використовуються з окисником цього типу. Зокрема, перевага надається гетерогенним каталізаторам типу молекулярних сит. Можна зробити посилення, наприклад, на каталізатори, описані в патентній заявці WO-A-96/31455 чи в патенті FR-A-2744719. Зокрема, доцільно можуть бути використані такі, що включають титан.

До чи після очищення гідруванням та/або азотною кислотою та/або окисленням з використанням молекулярного кисню, озону чи гідропероксиду може бути проведена обробка з метою адсорбції домішків

тонкодисперсними твердими речовинами, такими як, наприклад, вуглецева сажа чи оксид алюмінію. Ця обробка принципово включає додання вуглецевої сажі чи оксиду алюмінію до гарячого водного розчину, який включає адипінову кислоту, та фільтрацію в ще гарячому стані вказаного розчину для відокремлення вуглецевої сажі та адсорбованих домішок. Ця обробка може бути також здійснена в безперервному режимі на нерухомому шарі.

Після обробки гідруванням та/або обробки азотною кислотою та/або обробки окисненням з використанням молекулярного кисню, озону чи гідропероксиду звичайно проводять операцію кристалізації адипінової кислоти з води, яка дає змогу, зокрема, відокремити присутні глутарову та бурштинову кислоти, а потім перекристалізацію вказаної адипінової кислоти з метою досягнення потрібної чистоти. Якщо відокремлення каталізатора було проведене шляхом кристалізації, то звичайно достатньо буде провести перекристалізацію.

Ця кристалізація та/або ця перекристалізація може бути проведена за описаних вище умов. Вони по суті складаються з розчинення адипінової кислоти в мінімальній кількості води, звичайно в ще гарячому стані, і подальшої кристалізації чи перекристалізації вказаної адипінової кислоти шляхом охолодження розчину за звичайних умов проведення кристалізації (наприклад, програмоване поступове зниження температури, внесення затравки кристалів адипінової кислоти, якщо потрібно).

Наведені далі приклади ілюструють винахід.

Приклади 1 та 2

До футерованого титаном та обладнаного шестилопатевою турбінною крильчаткою автоклава на 1,5л, який має різні отвори для завантажування реактивів та рідин та для вивантажування продуктів реакції та рідин, продутого заздалегідь азотом, при кімнатній температурі завантажують такі матеріали:

тетрагідрат ацетату

кобальту:	4,0г (16ммоль)
оцтова кислота	357г (5,95ммоль)
циклогексан	292,5г (3,48ммоль)
циклогексанон	3,2г (32,7ммоль)

Після закриття автоклава тиск азоту доводять до 20бар, починають перемішування зі швидкістю 1000обертів/хв. і доводять температуру до 105°C протягом 20хв. Потім азот замінюють повітрям із зниженим вмістом кисню при тиску 20бар (5% кисню). Встановлюють величину об'ємної витрати газу на вхідному отворі 250 літрів/годину.

Після індукційного періоду протягом приблизно 10хв., під час якого витрати кисню не спостерігається, температура підвищується на 2-3°C і кисень починає витрачатись. Вміст кисню у повітрі на вході до автоклава поступово доводять до 21% у відповідності до витрати на окиснення.

Вміст кисню на виході з реактора протягом всього тесту залишається нижче 5%. Температура в автоклаві коливається від 104,9 до 105,1°C.

Після витрати 50л кисню (ступінь перетворення циклогексану приблизно 20%) починають безперервну подачу рідкої фази: подачу розчину оцтової кислоти, який містить 1,1%мас. тетрагідрату ацетату кобальту з витратою 3,7мл/хв, та подачу циклогексану з витратою 4,1мл/хв. Рідкий продукт збирається у безперервному режимі до відстійника на 7л при 70°C.

Після 400 хвилин з початку реакції повітря поступово замінюють азотом і вміст автоклава переносять до відстійника. Вміст відстійника є двофазною сумішшю Верхню фазу, яка є по суті циклогексаном і містить невеличку кількість продуктів реакції та кобальту, відокремлюють. Нижня фаза оцтової кислоти (2340г) включає основну кількість продуктів окиснення та кобальту. Оцтову фазу піддають двостадійній дистиляції за таких умов:

а) дистиляція - стадія 1

- тиск: 60кПа

- температура: 135°C

Одержані результати зведені в Таблиці нижче.

Кількість дистиляту становить 1830г, а залишку від дистиляції - приблизно 510г.

б) дистиляція - стадія 2

Залишки від дистиляції, одержані на стадії 1), звільняють від летких органічних сполук, які входять до їх складу, шляхом продування пари при 150°C та тиску 10кПа (743г пари протягом 7год.).

Одержані результати зібрані в Таблиці нижче.

Таблиця

Сполуки	Вихідна необроблена маса	Залишки від дистиляції, стадія 1	Залишки від дистиляції, стадія 2
циклогексанон	183,3ммоль	75ммоль	0
циклогексилацетат	19,3ммоль	36,3ммоль	0
вільний циклогексанол	217,3ммоль	56,5ммоль	0
глутарова кислота*	184,5ммоль	184,5ммоль	184,5ммоль
бурштинова кислота*	121,1ммоль	121,1ммоль	121,1ммоль
адипінова кислота*	1656,5ммоль	1656,5ммоль	1656,5ммоль
оксиапронова кислота	23,4ммоль	23ммоль	23ммоль
оксиадипінова кислота	76ммоль	76ммоль	76ммоль
бутиролактон	77,9ммоль	64ммоль	0
валеролактон	23,4ммоль	10ммоль	0
оцтова кислота	1830г	кількісно не визначалась	<10ммоль

(*): загальна кислота (вільна та етерифікована)

До залишків від дистиляції зі стадії 2 додавали 1000г води. Об'єднану суміш нагрівали до 70°C і потім поступово охолоджували до кімнатної температури за Таким температурним режимом: 12°C/год. від 70°C до 60°C, 5°C/год. від 60°C до 55°C, 11°C від 55°C до 44°C, 24°C від 44°C до 20°C.

Після операцій фільтрації та промивки водою одержували 200г неочищеної адипінової кислоти, яка має середній розмір частинок 300мкм і включає (у ваговому співвідношенні):

бурштинова кислота	0,2000%
глутарова кислота	0,0030%
кобальт	0,0100%.

Перекристалізація з води 65г цієї сирової адипінової кислоти дає адипінову кислоту (А), яка має середній розмір частинок 300мкм і включає (у ваговому співвідношенні):

бурштинова кислота	0,0002%
глутарова кислота	<0,0001%
кобальт	<0,0002%.

Кобальтовий каталізатор був знайдений у водному розчині від кристалізації.

65г сирової адипінової кислоти було піддано обробці гідруванням за такою методикою.

65г сирової адипінової кислоти, одержаної із залишку від дистиляції зі стадії 2, 152г води та 2,8г каталізатора Pd/C, який включав 10%мас. Pd, завантажували до автоклава на 500мл, який перемішували розгойдуванням і нагрівали за допомогою електричної печі. Після продувки автоклава при кімнатній температурі азотом тиск в ньому доводили до 20бар воднем.

Нагрівання здійснювали протягом 2год. при 135°C. Охолоджували до 70°C. тиск обережно скидали і каталізатор відокремлювали на фільтрі при цій температурі. Адипінову кислоту згодом перекристалізовували, як описано вище для кислоти (А). Таким чином одержували очищену адипінову кислоту (В), яка має характеристики, дуже близькі до адипінової кислоти (А) за показниками вмісту бурштинової кислоти, Футарової кислоти та кобальту.

65г сирової адипінової кислоти піддавали обробці азотною кислотою за такою методикою.

158г азотної кислоти з концентрацією 52% мас. нагрівали до 65°C. Протягом 10хв. додавали 32г сирової адипінової кислоти, одержаної, як описано вище, із залишку від дистиляції на стадії 2. Потім додавали 70мг нітриту натрію. Температура підвищувалась до 75°C. Підтримуючи цю температуру, протягом 10хв. додавали 33г сирової адипінової кислоти, одержаної, як описано вище, із залишку від дистиляції на стадії 2. Реакційну суміш витримували при цій температурі протягом 1год., а потім азотисті пари, що утворились, видаляли барботуванням азоту протягом 30хв.

Адипінову кислоту згодом перекристалізовували, як описано вище для кислоти (А), а потім промивали водою доти, доки промивна рідина не ставала нейтральною. Таким чином одержували очищену адипінову кислоту (С), характеристики якої щодо вмісту бурштинової кислоти, глутарової кислоти та кобальту були дуже близькими до адипінової кислоти (А).

Порції (А), (В) та (С) адипінової кислоти були піддані термічним випробуванням. Цей тест полягає в нагріві 50 г кожного матеріалу при 215°C протягом 205хв. з подальшим їх поміщенням до 415мл 5%-вого водного розчину аміаку.

Згодом вимірювали оптичне поглинання при 454nm (жовта область) одержаних адипатів амонію.

Були одержані такі результати, виражені як відносна поглинальна здатність, де еталонній адипіновій кислоті (А) відповідає значення 1:

адипінова кислота (А)	1
адипінова кислота (В)	0,08
адипінова кислота (С)	0,12.

Адипінові кислоти (В) та (С), очищені згідно з даним винаходом, є значно слабше забарвленими, ніж адипінова кислота (А), яка не входить до обсягу винаходу. Оптичне поглинання при 454nm для (В) та (С) є, відповідно, в 12 та в 8 разів менше ніж для (А), яка хоч і має чудові показники чистоти щодо вмісту нижчих дикислот або каталізатору (Со), але, як виявляється, містить більш значні слідові кількості інших забарвлених домішок.