



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Б. И. 19 95 № 13

660056

ДЛЯ СЛУЖЕБНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ ЭКЗ. №

(19) **SU** (11) **1704401** **A1**

(51) **G 07 C 55/02, 51/27**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ  
ПРИ ГИИТ СССР

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4672629/04  
(22) 04.04.89  
(72) И.Б.Ильенко, И.Я.Лубяницкий,  
В.И.Гапанчук и А.Т.Янковая  
(53) 547.29.07(088.8)  
(56) 1. Техническое предложение  
фирм "ТЕС" и "Asahi" (Япония),  
"Основные технические решения по  
закупаемой АГ соли", март 1985,  
с.3-4-6.

Производство циклогексанона  
и адипиновой кислоты окислением  
циклогексанона. Под ред.Фурмана С.М.,  
Гольдмана А.М., М.: Химия, 1967,  
с.172.

2. Chemistry Engineering Science,  
18, № 1, 1963, p. 271-483.

Van Asselt W.S., Van Krevelen D.W.  
Preparation of adipic acid by oxy-  
dation of cyclohexanol and cyclo-  
hexanone with  $\text{HNO}_3$ .

3. Авторское свидетельство СССР  
№ 433782, кл. С 07 С 51/00, 1971.

Заявка ФРГ № 1919228,  
кл. С 07 С 51/18, опублик. 1977.

Вылож. заявка ФРГ № 2001182,  
кл. С 07 С 51/18, опублик. 1971.

4. Патент США № 3673245,  
кл. С 07 С 51/18, опублик. 27.06.72.

Изобретение относится к области  
химической технологии, а именно к  
способам получения алкандикарбоновых  
кислот  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  окислением смеси цик-  
лоалканолов и циклоалканонов азотной  
кислотой, и может найти применение  
в синтезе полимеров.

1-92

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНДИКАРБО-  
НОВЫХ КИСЛОТ  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$

(57) Изобретение касается производ-  
ства кислот, в частности получения  
алкандикарбоновых кислот  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ ,  
применяемых в синтезе полимеров.  
Цель - повышение степени очистки от-  
ходящего газа и селективности про-  
цесса. Для этого ведут двухстадийное  
окисление циклоалканолов  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  или  
смеси циклоалканолов  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  и цикло-  
алканонов  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  азотной кислотой  
при повышенной температуре в присут-  
ствии медно-ванадиевого катализа-  
тора. Отходящий при этом инертный  
газ смешивают с кислородсодержа-  
щим газом и на первой стадии промы-  
вают при 30-85°C и давлении 1 атм  
абсорбатором, полученным на второй ста-  
дии. В качестве промывного агента на  
второй стадии используют весь исходный  
циклоалканол. Исходный циклоалка-  
нол добавляют к абсорбату, полу-  
ченному после первой стадии промыв-  
ки, или непосредственно в реактор  
окисления первой стадии. Эти усло-  
вия повышают селективность процес-  
са на 0,6-14,5% при исключении в  
отходящих газах оксидов азота. 2 ил.,  
1 табл.

Известен способ получения алканди-  
карбоновых кислот  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ , например  
адипиновой или 1,10-декандикарбо-  
новой, окислением циклоалканолов,  
циклоалканонов или их смесей окис-  
лением азотной кислотой при массо-  
вом соотношении азотной кислоты и

(19) **SU** (11) **1704401** **A1**

органического сырья от 6:1 до 18:1 в пересчете на 100%-ную азотную кислоту. Используемая кислота имеет концентрацию от 40 до 65% и содержит в качестве катализатора растворенные соли меди и ванадия для повышения селективности реакции. Процесс осуществляют в две стадии: на первой стадии идет собственно окисление органического субстрата при температуре от 50 до 80°C; вторая стадия служит для доокисления азотсодержащих промежуточных органических соединений в конечный продукт при температуре от 90 до 110°C. Образующийся при окислении нитрозный газ, содержащий  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ , направляют на абсорбцию водой или разбавленной азотной кислотой для утилизации  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  [1].

Известно, что селективность реакции окисления циклоалканолов и циклоалканонов зависит от наличия в сфере реакции растворенных оксидов азота. Полное удаление из реакционной смеси указанных оксидов приводит к полному прекращению процесса [2]. К числу недостатков известных способов относится невозможность регулирования концентрации оксидов в сфере реакции.

Известны способы получения алкандикарбоновых кислот, в которых очистка отходящих газов достигается при пропускании газовой смеси после смешения с кислородсодержащим газом через органическое сырье, используемое для получения дикарбоновых кислот, получении абсорбата, который затем направляют в реактор окисления [3]. Эти способы позволяют, наряду с очисткой нитрозного газа от токсичных оксидов  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ , устранить дефицит оксидов азота в реакторе, и таким образом получаемый абсорбат является средством доставки растворенного  $\text{NO}_2$  в зону смешения и способствует активизации процесса окисления.

Недостатком описанных способов, в которых окислению подвергают смеси циклоалканолов и циклоалканона, является снижение селективности окисления исходного органического сырья в соответствующую алкандикарбоновую кислоту, связанное с тем, что реакционноспособные оксиды азота взаимодействуют с циклоалканолом и образуют продукты, дальнейшее окисле-

ние которых азотной кислотой приводит к увеличению выхода низших алкандикарбоновых кислот.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ получения алкандикарбоновых кислот, в частности адипиновой кислоты, окислением циклогексанола и/или циклогексанола 40-60%-ной азотной кислотой в присутствии медно-ванадиевого катализатора в две стадии по проточной схеме: в первом реакторе температуру поддерживают от 60 до 90°C, во второй - от 90 до 120°C. Отходящий газ смешивают с кислородсодержащим газом, которым может быть воздух или кислород. Полученную газовую смесь барботируют через жидкое органическое сырье в скруббере при 25-75°C. Полученный абсорбат подают в реактор окисления. Выходящий из скруббера промытый газ выводят из системы [4].

Недостатком известного способа является снижение селективности окисления получаемого абсорбата азотной кислотой в алкандикарбоновую кислоту в случае использования в качестве абсорбента нитрозного газа циклогексанола или его смеси с циклогексаноном, приводящим к образованию побочных продуктов окисления - низших дикарбоновых кислот, наблюдается загрязнение отходящего после промывки газа продуктом взаимодействия оксидов азота с циклоалканолом циклоалкилнитритом, являющимся довольно летучим соединением и обладающим высокими токсичными свойствами. Это требует организации дополнительной очистки отходящего газа.

Целью изобретения является повышение селективности процесса окисления.

Поставленная цель достигается предлагаемым способом, заключающимся в том, что алкандикарбоновые кислоты  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$  получают путем двухстадийного окисления смеси соответствующего циклоалканолов и циклоалканона азотной кислотой при повышенной температуре в присутствии медно-ванадиевого катализатора, включающим смешение отходящего нитрозного газа с кислородсодержащим газом, промывку полученной газовой смеси исходным

органическим сырьем при 30-85°C и давлении 1 ати, направление полученного абсорбата на двухстадийное окисление с последующим выделением целевого продукта известными приемами. Причем, отличие предлагаемого способа заключается в том, что промывку полученной газовой смеси осуществляют исходным циклоалканолом, полученный при этом абсорбат направляют в реактор окисления, а весь исходный циклоалканон добавляют к абсорбату или непосредственно в реактор окисления первой стадии.

Отличительные признаки процесса заключаются в том, что промывку газовой смеси осуществляют исходным циклоалканолом при 30-85°C и давлении 1 ати, полученный при этом абсорбат направляют в реактор окисления, а весь исходный циклоалканон добавляют к абсорбату или непосредственно в реактор окисления первой стадии, что позволяет повысить селективность процесса.

Особенностью предлагаемого способа получения алкандикарбоновых кислот  $C_6-C_{12}$  является то, что для исключения отрицательного влияния использования циклоалканолов на стадии абсорбции нитрозных газов на селективность окисления смеси кетона и спирта в целевой продукт предложено исключить непосредственный контакт кетона с оксидами азота путем подачи его к аномальному абсорбату либо непосредственно в реактор окисления. Это позволило повысить селективность процесса окисления.

Предлагаемое изобретение осуществляют по схеме, представленной на чертеже (фиг.1).

В реактор 1 окисления первой стадии потоком I непрерывно подают азотную кислоту с растворенным катализатором и органическое сырье потоками II, III и IV. Затем реакционный раствор направляют на доокисление в реактор 2 окисления второй стадии и отсюда потоком V — на выделение соответствующей алкандикарбоновой кислоты в качестве целевого продукта кристаллизацией. Образующийся нитрозный газ (поток VI) смешивают с кислородосодержащим газом (поток VII) и направляют на двухстадийную промывку последовательно в абсорберы 3 и 4, при этом на орошение абсорбе-

ра 3 подают абсорбат, выходящий из абсорбера 4, а на орошение абсорбера 4 потоком II подают свежий циклоалканол. Промытый газ потоком VIII выводят из системы, а образующийся абсорбат из абсорбера 3 потоком IX после смешения со свежим циклоалканолом (поток III) направляют потоком IV в реактор 1 окисления первой стадии. Возможен вариант подачи циклоалканона (поток III) непосредственно в реактор.

Пример 1. (Сравнительный по прототипу).

Процесс осуществляют по схеме, представленной на фиг.2. В реактор 1 окисления первой стадии объемом 60 см<sup>3</sup>, представляющий собой термостатированный сосуд с мешалкой, снабженный обратным холодильником и термометром, непрерывно подают 65%-ную азотную кислоту (поток I), содержащую растворенный медно-ванадиевый катализатор (к 2000 г исходной кислоты добавляют 0,15 мас.% меди в виде нитрата меди и 0,05 мас.% ванадия в виде метаванадата аммония), со скоростью 48 г/ч, циклоалканол (поток II) и циклоалканон (поток III) или абсорбат (поток IV) со скоростью 6 г/ч. Окисление осуществляют в течение 30 мин. Выходящий из реактора 1 реакционный раствор непрерывно подают в реактор 2 окисления второй стадии (аналогичный реактору 1 окисления), в котором проводят доокисление при времени пребывания 30 мин. Реакционный раствор потоком V выводят из реактора 2 и направляют на выделение целевого продукта кристаллизацией. Нитрозный газ, выходящий из реакторов 1 и 2 (поток VI) смешивают с кислородом (поток VII) и подают на однослойную промывку, в термостатированную при 30°C абсорбционную колонну 3. В верхнюю часть колонны 3 подают циклоалканол (поток II), циклоалканон (поток III) или смесь циклоалканола-циклоалканона (потoki II и III) со скоростью 6 г/ч. Полученный абсорбат потоком IV непрерывно подают в реактор 1 окисления, а промытый газ выводят из системы потоком VIII.

Результаты опытов приведены в таблице (опыты 1-4). Состав газов до промывки и после нее определяли хро-

матографически. Содержания  $\text{NO}_2$  определяли спектральным анализом.

**Пример 2.** Предлагаемый способ осуществляют в условиях примера 1, по схеме, представленной на фиг. 1, но отходящий нитрозный газ (поток VI) после смешения с кислородсодержащим газом (поток VII) направляют на двухстадийную промывку последовательно: сначала в термостатированный при  $30-80^\circ\text{C}$  абсорбер 3 барботажного типа, работающий под давлением 1 ати, а затем в термостатированный при  $30-85^\circ\text{C}$  абсорбер 4 барботажного типа, работающий также под давлением 1 ати, причем в абсорбер 4 подают весь исходный необходимый для реакции окисления циклоалканол (поток II), прекращая его подачу в реактор 1 после стабилизации режима окисления, а абсорбер 3 орошают абсорбентом, выходящим из абсорбера 4. Затем выполняют операции, описанные в примере 1, причем циклоалканон (поток III) перед вводом в реактор смешивают с анольным абсорбентом (поток IX) и потоком IV подают в реактор 1.

Результаты опытов представлены в таблице (опыты 5-11).

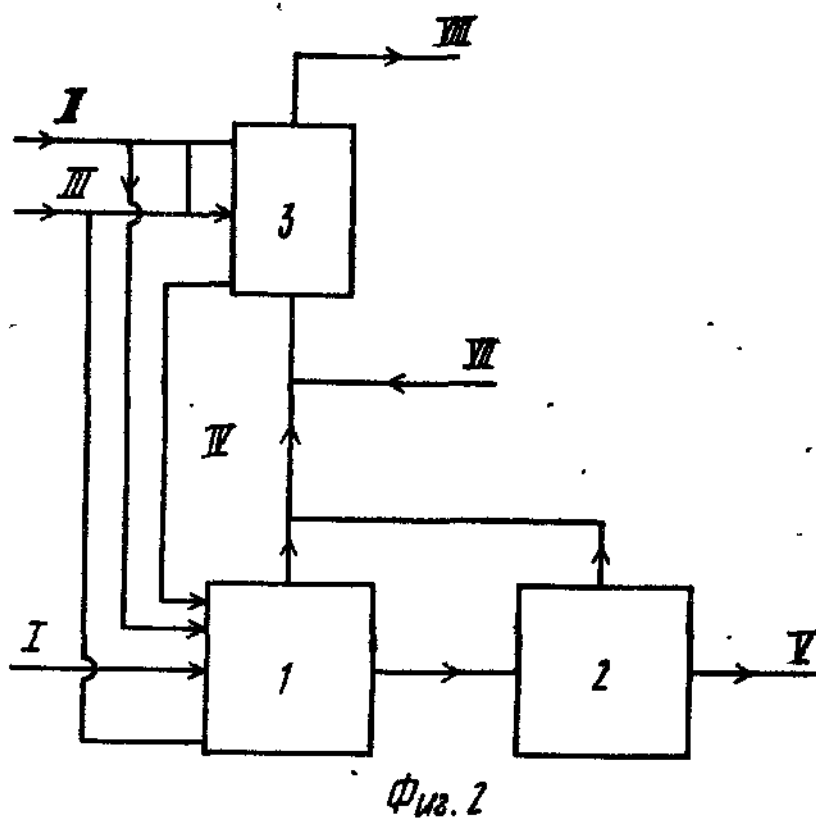
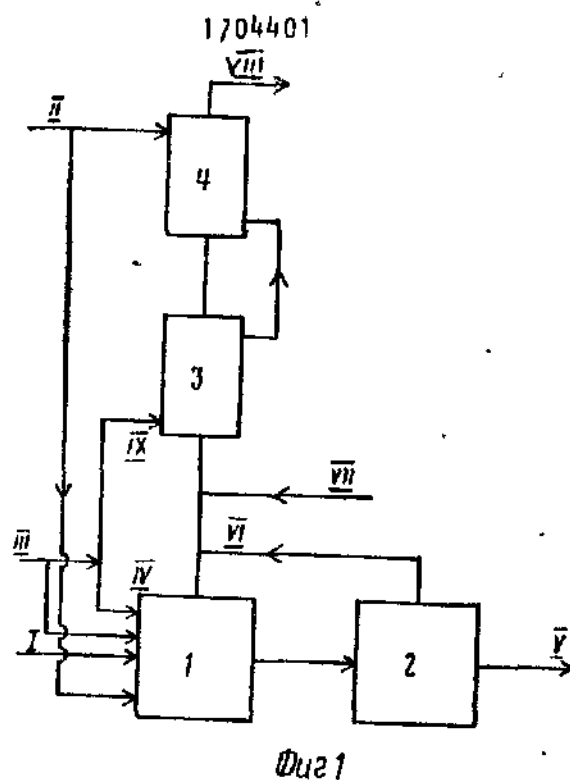
**Пример 3.** Предлагаемый способ осуществляют в условиях примера 2, но циклоалканон (поток III) направляют непосредственно в реактор 1 окисления, не смешивая предварительно с анольным абсорбентом. Результаты опытов представлены в таблице (опыты 12 и 13).

Положительный эффект предлагаемого способа получения алкандикарбоновых кислот  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$  заключается в том, что по сравнению с прототипом он позволяет повысить селективность процесса окисления органического сырья на 0,6-14,5 абс.%, а также исключить наличие оксидов азота в отходящих газах.

#### Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения алкандикарбоновых кислот  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$  путем двухстадийного окисления смеси соответствующего циклоалканол и циклоалканона азотной кислотой при повышенной температуре в присутствии медно-ванадиевого катализатора, включающий смешение отходящего нитрозного газа с кислородсодержащим газом, промывку полученной газовой смеси исходным органическим сырьем при повышенных температуре и давлении, направление полученного абсорбата на двухстадийное окисление с последующим выделением целевого продукта известными приемами, отличающийся тем, что, с целью повышения селективности процесса окисления, промывку полученной газовой смеси осуществляют исходным циклоалканолом при  $30-85^\circ\text{C}$  и давлении 1 ати, полученный при этом абсорбат направляют в реактор окисления, а весь исходный циклоалканон добавляют к абсорбату или непосредственно в реактор окисления первой стадии.

Опыт	Состав исходного сырья, мас. %				Температура окисления, $^\circ\text{C}$		Селективность целевой кислоты, % (выход г)		Температура промывки, $^\circ\text{C}$		Состав газа, об. %				
	цикло-гекса-нол	цикло-доде-канол	цикло-октано-л	цикло-доде-канон	I стандарт	II стандарт	АДК	I, II-АДК	I стандарт	II стандарт	$\text{O}_2$	$\text{NO}_2$	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	цикло-гексил нитрат
1	100	-	-	-	70	95	93,3 (8,17)	-	30	-	18	17	-	0,01	0,4
2	-	-	100	-	70	95	89,1 (7,34)	-	30	-	9	6	-	0,02	-
3	65	-	35	-	70	95	90,9 (8,02)	-	30	-	11	15	-	0,62	0,2
4	-	80	-	20	70	95	-	92,6 (8,92)	80	-	12	13	-	0,01	-
5	100	-	-	-	70	65	96,6 (8,46)	-	30	30	10	16	-	-	-
6	65	-	35	-	80	100	95,9 (8,46)	-	30	30	10	15	-	-	-
7	-	80	-	20	70	100	-	94,8 (7,13)	80	0	12	12	-	-	-
8	65	-	35	-	65	95	95,0 (8,38)	-	30	30	10	14	-	-	-
9	65	-	35	-	85	95	94,5 (8,33)	-	30	30	11	14	-	-	-
10	65	-	35	-	70	80	95,1 (8,33)	-	30	30	10	14	-	-	-
11	65	-	35	-	70	105	97,9 (8,28)	-	30	30	9	16	-	-	-
12	65	-	35	-	75	90	96,0 (8,47)	-	30	30	11	16	-	-	-
13	-	80	-	20	80	95	-	94,6 (7,11)	80	80	11	12	-	-	-



Составитель Е. Уткина  
 Редактор Т. Никольская      Техред А. Кравчук      Корректор Т. Малец

Заказ 78/ЛСП      Тираж      Подписное  
 ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР  
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101

