



УКРАЇНА

(19) UA (11) 75681 (13) C2
(51) МПК
C07C 51/31 (2006.01)
C07C 55/14 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

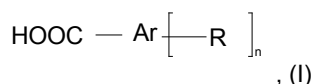
ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОКИСЛЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ ТА/АБО ЦИКЛОГЕКСАНОЛУ, ТА/АБО ЦИКЛОГЕКСАНОНУ ДО АДІПІНОВОЇ КИСЛОТИ

1

(21) 2004020790
(22) 15.07.2002
(24) 15.05.2006
(86) PCT/FR02/02508, 15.07.2002
(31) 01/10427
(32) 03.08.2001
(33) FR
(46) 15.05.2006, Бюл. №5, 2006р.
(72) Бонне Дідье, FR, Фаш Ерік, FR, Сімонато Жан-П'єр, AF
(73) РОДІА ПОЛІАМІД ІНТЕРМІДІЕЙТС, FR
(56) SU 701995, A1, 07.12.1979
FR 2 806 079, A1, 14.09.2001
GB 845 038, A, 17.08.1960
US 4 081 464, A, 28.03.1978
US 6 034 269, A, 07.03.2000
US 2 589 648, A, 26.05.1950
US 4 098 817, A, 04.07.1978
EP 0 519 569, B1, 06.09.1995
EP 0 784 045, A1, 16.07.1997
(57) 1. Спосіб окислення циклогексану та/або циклогексанолу, та/або циклогексанону до адипінової кислоти у рідкому середовищі за допомогою агента окислення, що являє собою молекулярний кисень, який **відрізняється** тим, що реакцію здійснюють у присутності каталізатора на основі марганцю й органічної кислоти наступної загальної формули (I):

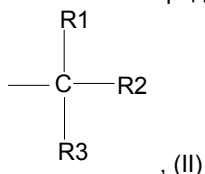


в якій

Ar являє собою ароматичний радикал, що містить ароматичне кільце або декілька ароматичних кілець у конденсованій формі,

n являє собою ціле число, яке може бути рівне 1, 2 або 3,

R являє собою радикал загальної формули (II):



в якій

2

R1, R2 і R3, які є однаковими або різними, являють собою алкільний ланцюг, що містить від 1 до 4 атомів вуглецю або атом фтору, хлору або бром. 2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що циклогексан та/або циклогексанол, та/або циклогексанон є принаймні частково змішуваними з кислотною сполукою за даних умов виконання реакції окислення. 3. Спосіб за будь-яким з пп.1 або 2, який **відрізняється** тим, що кислота вибрана з групи, що включає бензойну кислоту і нафталенову кислоту. 4. Спосіб за п.3, який **відрізняється** тим, що бензойна кислота і нафталенова кислота заміщені трет-алкілом або трифторвуглецевими радикалами. 5. Спосіб за будь-яким з пп.3 або 4, який **відрізняється** тим, що кислота вибрана з групи, що включає 3,5-ди-трет-бутилбензойну кислоту, 3,5-дитрифторметилбензойну кислоту, 4-трифторметилбензойну кислоту і 4-трет-бутилбензойну кислоту. 6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що масовий відсоток кислоти в рідкому середовищі становить від 1 до 99% мас. відповідно до загальної маси рідкого середовища. 7. Спосіб за п.6, який **відрізняється** тим, що вищезгаданий масовий відсоток становить від 2 до 50% мас. 8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що каталізатор є розчинним у рідкому середовищі за даних умов виконання реакції окислення. 9. Спосіб за будь-яким з пп.1-7, який **відрізняється** тим, що каталізатор є нерозчинним у рідкому середовищі за даних умов виконання реакції окислення. 10. Спосіб за п.9, який **відрізняється** тим, що каталізатором є каталізатор на інертному носії, що містить неорганічну або полімерну підкладку. 11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що окислення здійснюють у присутності сполуки, вибраної з групи, яка містить нітрили, гідроксіміди та галогеновані сполуки. 12. Спосіб за п.11, який **відрізняється** тим, що вищезгаданою сполукою є нітрил, вибраний з групи, що містить ацетонітрил і бензонітрил.

(13) C2

(11) 75681

(19) UA

13. Спосіб за п.11, який **відрізняється** тим, що вищезгаданою сполукою є гідроксимід, вибраний з групи, що містить N-гідроксисукцинімід і N-гідроксифталімід.

14. Спосіб за п.11, який **відрізняється** тим, що вищезгаданою сполукою є галогенована сполука, вибрана з групи, що містить циклічні або ациклічні фторовані або перфторовані аліфатичні вуглеводні або фторовані ароматичні вуглеводні, такі як перфтортолуол, перфторметилциклогексан, перфторгексан, перфторгептан, перфтороктан, перфторнонан, перфтордекалін, перфторметилдекалін, α, α -трифтортолуол або 1,3-біс(трифторметил)бензол; перфторовані або фторовані ефіри, такі як перфтор(алкіл октаноат)и або перфтор(алкіл нонаноат)и; фторовані або перфторовані кетони, такі як перфторацетон; фторовані або перфторовані спирти, такі як перфторгексанол, перфтороктанол, перфторнонанол, перфтордеканол, перфтор-трет-бутанол, перфторізопропанол або 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанол; фторовані або перфторовані нітрили, такі як перфторацетонітрил; фторовані або перфторовані кислоти, такі як трифторметилбензойна кислота, пентафторбензойна кислота, перфторгексанова кислота, перфторгептанова кислота, перфтороктанова кислота, перфторнонанова кислота або перфторадипінова кислота; фторовані або перфторовані галогеніди, такі як перфторйодооктан або перфторбромоктан; фторовані або перфторовані аміни, такі як перфтортрипропіламін, перфтортрибутиламін або перфтортрипентиламін.

15. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що рідке середовище після окислення розділяють за допомогою осадження в принаймні одну органічну фазу, утворену неокис-

леним вуглеводнем і кислотою, згадані органічні фази повторно переробляють при подальшому окисленні, та принаймні одну водну фазу, що містить одержану кислоту.

16. Спосіб відповідно до п.15, який **відрізняється** тим, що кислоту виділяють з водної фази кристалізацією.

17. Спосіб за будь-яким з пп.9 та 15 або 16, який **відрізняється** тим, що каталізатор повторно переробляють з органічною фазою(ами).

18. Спосіб за будь-яким з пп.10 та 15 або 16, який **відрізняється** тим, що каталізатор виділяють з рідкого середовища розділенням за допомогою осадження або твердо/рідким розділенням.

19. Спосіб за будь-яким з п.15 або 17, який **відрізняється** тим, що каталізатор, який є розчинним у водній фазі, виділяють рідинно/рідинною екстракцією за допомогою смол або електродіалізу.

20. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що каталізатор включає домішку елементів, вибраних з кобальту, міді, церію, ванадію, хрому, броду, цирконію, гафнію або комбінації деяких з цих елементів.

21. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що каталізатор включає марганець і кобальт.

22. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що концентрація каталізатора, вираженого як марганець, у середовищі окислення більша, ніж 10м.ч.

23. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що концентрація каталізатора, вираженого як марганець, у середовищі окислення є між 10м.ч. і 5000м.ч.

Даний винахід відноситься до способу окислення вуглеводнів, зокрема розгалужених або лінійних насичених аліфатичних вуглеводнів, циклоаліфатичних або алкілароматичних вуглеводнів та/або спиртів/кетонів, до кислот або полікислот.

Переважно винахід відноситься до окислення агентом окислення, який являє собою молекулярний кисень, циклогексану та/або циклогексанолу, та/або циклогексанону до адипінової кислоти.

Окислення циклогексану до адипінової кислоти - це спосіб, який вивчався протягом багатьох років, тому що адипінова кислота є важливою хімічною сполукою, що використовується як вихідний матеріал в численних виробничих процесах, як наприклад виробництво полімерів, наприклад поліамідів, поліефірів або поліуретанів.

Деякі способи виробництва адипінової кислоти з вуглеводнів, таких як бензол, фенол, циклогексен або циклогексан, були запроваджені.

Окислення циклогексану або безпосередньо, або в дві стадії - це найвигідніший процес для виробництва адипінової кислоти.

Таким чином, [патент US, 2,223,493 публікований в грудні 1940], розкриває окислення циклічних вуглеводнів до відповідних дикислот в рідкій фазі, що загалом охоплює оцтову кислоту при температурі як мінімум 60°C, використовуючи газоподібний

кисень в присутності каталізатору окислення, такого як сполуки кобальту.

Багато інших патентів та статей розкривають цю реакцію прямого окислення циклогексану до адипінової кислоти. Проте, щоб отримати прийнятні виходи при виробництві адипінової кислоти, ці документи розкривають використання оцтової кислоти як розчинника в присутності або гомогенного каталізатора, або гетерогенного каталізатора. Посилання може робитися за допомогою прикладу статті, яка з'явилася в журналі ["Chemtech", 555-559 (вересня 1974)], автором якої є K. Tanaka, який підсумовує і коментує спосіб прямого окислення циклогексану. Можна також посилатися на [патенти US, 3,231,608, 4,032,569, 4,158,73, 4,263,453 і 5,321,157 і Європейський патент №870 751], які розкривають різні гомогенні каталітичні системи.

Способи прямого окислення циклогексану в присутності гетерогенного каталізатора, такого як алюмофосфати, заміщені кобальтом, бути також запропоновані в [Європейському патенті №519 569].

Вибір розчинника, а саме оцтової кислоти, є важливою характеристикою при отриманні прийняттого ступеня конверсії циклогексану і прийняттого виробництва адипінової кислоти. Використання

такого розчинника показує численні недоліки, зокрема, наприклад, його корозійна природа при використуваннях температурних умовах та умовах тиску. До того ж, використання цього розчинника представляє численні проблеми в стадіях розділення і виділення одержаної адипінової кислоти та при переробці вторинної сировини.

Тому що в присутності оцтової кислоти важко розділити та виділити з реакційної суміші утворені побічні продукти окислення, такі як циклогексанон і циклогексанол.

Крім того, виділення адипінової кислоти кристалізацією і її очищення здійснюються важко, тому що розчинність цієї кислоти при холодних умовах при 25°C вище в оцтовій кислоті і при 80°C розчинність в оцтовій кислоті нижче, ніж у воді.

Розділення і повторне використання гомогенного каталізатора є також важкими в присутності оцтової кислоти. Фактично, з одного боку, повторне використання каталізатора без виділення останнього не дозволяє зберігати достатню каталітичну активність і, з іншого боку, операції розділення каталізатора перед повторним використанням, як розкрито зокрема у [Французьких патентах № 722 783 і 2 746 671], є комплексними і Дорогими.

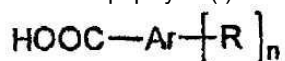
До того ж, цей розчинник потребує здійснення важкого та дорогого зневоднення реакційної суміші.

Декілька способів окислення циклогексану до адипінової кислоти в одну стадію без використання оцтової кислоти були також здійснені. Деякі передбачають здійснення цієї реакції у відсутності розчинників і інші з розчинниками, такими як органічні ефіри, наприклад ацетати [US 4,098,817], ацетон [US 2,589,648] або спирти, такі як бутанол, метанол, циклогексанол або ацетонітрил [EP №784 045].

Ці способи загалом приводять до селективності адипінової кислоти, яка є дуже низькою. До того ж, розчинники, що використовуються, часто демонструють низьку стабільність за даних умов окислення вуглеводня, такого як циклогексан. Ця низька стабільність приводить до високого розходу розчинника, що робить ці способи непридатними.

Однією з цілей даного винаходу є забезпечення способу окислення вуглеводнів в одну стадію для одержання кислот або полікислот в середовищі, яке є рідким за умов реакції окислення, що робить можливим розділення одержаної кислоти і повторне використання каталізатора за допомогою простих операцій з прийнятними виходами.

З цією метою винахід забезпечує спосіб окислення заміщених або незаміщених насичених аліфатичних або циклоаліфатичних вуглеводнів або алкілароматичних вуглеводнів до кислот або полікислот в рідкому середовищі за допомогою агента окислення, що являє собою молекулярний кисень, який відрізняється тим, що одним з компонентів рідкого середовища є органічна кислота наступної загальної формули (I):



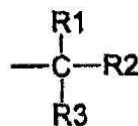
в якій:

- Ar являє собою ароматичний радикал, що містить ароматичне кільце або декілька ароматич-

них кілець в конденсованій формі,

- n являє собою ціле число, яке може бути рівне 1, 2 або 3,

- R являє собою радикал наступної загальної формули (II):



в якій:

R1, R2 і R3, які є однаковими або різними, представляють собою алкільний ланцюг, що містить від 1 до 4 атомів вуглецю, або атом фтору, хлору або броду.

Відповідно до даного винаходу реакцію окислення здійснюють в присутності каталізатора на основі марганцю.

Відповідно до даного винаходу, сполуки загальної формули (I) переважно вибирають з бензойної і нафталенової кислот, які переважно заміщені трет-алкільними групами, як наприклад трет-бутил, або трифторвуглецевими радикалами. Переважними кислотами відповідно до даного винаходу є 3,5-ди-трет-бутилбензойна кислота, 3,5-ди-трифторметилбензойна кислота, 4-трифторметилбензойна кислота, 4-трет-бутилбензойна кислота.

Ці кислоти можуть бути принаймні частково змішаними з вуглеводнем(ями), який окислюють при температурних умовах і умовах тиску для здійснення реакції окислення, і переважно можуть бути слабо розчинними у воді, згадана розчинність менше ніж 10% ваг. при кімнатній температурі (10°C-30°C).

Термін "принаймні частково змішані" потрібно розуміти, як значення, що, за даних умов реакції окислення, розчинність однієї сполуки в іншій є принаймні більшою, ніж 2% ваг., і що гомогенна рідка фаза містить принаймні частину вуглеводнів, які окислюють, та частину одержаної кислоти.

Переважно до даного винаходу, змішування вуглеводня і згаданої вище кислоти є таким, що, за даних умов здійснення винаходу, ці дві суміші утворюють єдину гомогенну рідку фазу.

Проте можливо, без здійснення в межах даного винаходу, використання органічних сполук, що мають вищу розчинність в воді, ніж вказано вище, якщо коефіцієнт розділення цієї сполуки між органічною фазою(ами) реакційного середовища, яке по суті складається з вуглеводня, який окислюють, проміжних сполук окислення і неорганічної фази, що містить воду, одержану протягом реакції окислення, робить можливим визначення концентрації органічної сполуки загальної формули (I) в згаданій водній фазі менше ніж 10% ваг.

Відповідно до іншої особливості винаходу, концентрацію кислоти в реакційному середовищі визначають відповідно до одержаного молярного співвідношення між кількістю моль кислоти і кількістю моль марганцю, одержаного каталізатору, між 0,5 і 100 000, переважно між 1 і 5 000.

Концентрація кислоти в рідкому середовищі окислення може змінюватися в широких межах. Тому вона може бути між 1 і 99% ваг. щодо загальної ваги рідкого середовища та переважно може

бути між 2 і 50% ваг. рідкого середовища.

Проте також можливо, без здійснення в межах даного винаходу, використання кислоти в комбінації з іншою складовою, яка може зокрема мати ефект покращення селективності та/або продуктивності реакції окислення до адипінової кислоти, і зокрема розчинення кисню.

Посилання, зокрема, може бути зроблено на приклади таких сполук, як нітрили, гідроксіміди, галогеновані сполуки, переважно фторовані. Посилання може робитися, зокрема, на відповідні сполуки нітрилів, такі як ацетонітрил, бензонітрил, іміди, що належать до групи, описаної в [заявці на патент EP №0 824 962], і переважно N-гідроксисукцинімід (NHS) або N-гідроксифталімід (NHPI), галогеновані похідні, такі як дихлорметан, фторовані сполуки, такі як:

- циклічні або ациклічні фторовані або перфторовані аліфатичні вуглеводні або фторовані ароматичні вуглеводні, такі як перфтортолуол, перфторметилциклогексан, перфторгексан, перфторгептан, перфтороктан, перфторнонан, перфтордекалін, перфторметилдекалін, α, α, α -трифтортолуол або 1,3-біс(трифторметил)бензол;

- перфторовані або фторовані ефіри, такі як перфтор(алкіл октаноат)и або перфтор(алкіл наноат)и;

- фторовані або перфторовані кетони або ефіри, такі як перфторацетон;

- фторовані або перфторовані спирти, такі як перфторгексанол, перфтороктанол, перфторнонанол, перфтордеканол, перфтор-трет-бутанол, перфторізопропанол або 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанол;

- фторовані або перфторовані нітрили, такі як перфторацетонітрил;

- фторовані або перфторовані кислоти, такі як трифторметилбензойна кислота, пентафторбензойна кислота, перфторгексанова кислота, перфторгептанова кислота, перфтороктанова кислота, перфторнонанова кислота або перфторадипінова кислота;

- фторовані або перфторовані галогеніди, такі як перфторйодооктан або перфторбромоктан;

- фторовані або перфторовані аміни, такі як перфтортрипропіламін, перфтортрибутиламін або перфтортрипентиламін.

Окислення здійснюється в присутності каталізатора. Цей каталізатор включає марганець як каталітично активний метал.

Цей каталізатор застосовується або у формі сполук, переважно принаймні частково розчинних в рідкому середовищі окислення за даних умов проведення реакції окислення (гомогенний каталізатор), або нанесений, абсорбований або зв'язаний з інертною підложкою, такою як кремнезем або глинозем, наприклад (гетерогенний каталізатор).

Каталізатор переважно є, зокрема за даних умов проведення реакції окислення:

- або розчинний в вуглеводні, що окислюють;

- або розчинний в кислоті;

- або розчинний в суміші вуглеводень/кислота, одержуючи гомогенну рідку фазу за даних умов проведення реакції.

Відповідно до переважного втілення винаходу,

каталізатор, що використовується, є розчинним в одному з цих середовищ при кімнатній температурі або при температурі повторного використання цих середовищ при новому окисленні.

Термін "розчинний" слід розуміти, що каталізатор є принаймні частково розчинним у вказаному середовищі.

У випадку гетерогенного каталізу каталітично активний метал є на інертному носії або об'єднується в мікро- або мезопорові неорганічні матриці або в полімерні матриці, або знаходиться у формі органометалічних комплексів, привитих до органічної або неорганічної підложки. Термін "об'єднується" слід розуміти, що метал є елементом підложки, або що операцію здійснюють з комплексами, які є стерично замкненими в пористих структурах за даних умов окислення.

Відповідно до переважного втілення винаходу гомогенний або гетерогенний каталізатор складається із солей або комплексів марганцю. Концентрація за вагою металу виражається як вага марганцю в рідкому середовищі окислення, і є переважно більшою, ніж 10м.ч., переважно між 50м.ч. і 25000м.ч., і більш переважно між 50м.ч. і 5000м.ч.

Винахід застосовується більш переважно до окислення циклоаліфатичних сполук, таких як циклогексан або циклододекан, до відповідних лінійних дикислот, адипінової кислоти та додеканової кислоти.

Переважне втілення винаходу стосується прямого окислення циклогексану до адипінової кислоти газоподібним киснем в рідкому середовищі і в присутності каталізатора марганцю.

Реакція окислення здійснюється при температурі між 50°C і 200°C, переважно між 70°C і 180°C. Її можуть здійснювати при атмосферному тиску. Проте, цю реакцію загалом проводять під тиском для того, щоб утримувати компоненти реакційного середовища в рідкому стані. Тиск може бути між 10кПа (0,1бар) і 20000кПа (200бар), переважно між 100кПа (1бар) і 10000кПа (100бар).

Кисень, що використовується, може знаходитися в чистій формі, або у вигляді суміші з інертним газом, таким як азот або гелій. Також може використовуватися повітря, що збагачено киснем. Кількість кисню, що додається в середовище, є переважно між 1 і 1000 моль на моль сполук, які окислюють.

Спосіб окислення може бути здійснений безперервно або постадійно. Рідке реакційне середовище, що виходить з реактора, переважно оброблюють відповідно до відомих способів, що робить можливим, з одного боку, розділення та виділення одержаних дикислот та, з іншого боку, повторне використання неокислених або частково окислених органічних сполук, таких як циклогексан, циклогексанол та/або циклогексанон, каталізатору та кислот.

Каталізатор, на додаток до марганцю, також може включати в себе інші сполуки, основані на металах, вибрані із групи, що складається з кобальту, міді, церію, брому, ванадію, хрому, цирконію, гафнію і комбінації деяких з цих елементів. Зокрема переважно об'єднують марганець з елементом, таким як кобальт.

Переважно також використовують сполуки, які ініціюють реакцію окислення, такі як, наприклад, кетон, альдегід або гідроперексид. Циклогексанон і циклогексилгідроперексид, які є проміжними сполуками у випадку окислення циклогексану, вказуються більш детально. Ініціатор в основному представляє від 0,01% до 20% ваг. від ваги задіяної реакційної суміші, без цих пропорцій, що мають критичне значення. Ініціатор є корисним, зокрема протягом початку окислення. Його можуть вводити на початку реакції.

Окислення може бути також здійсненим в присутності води, введеної на початковій стадії способу.

Як вказано вище, реакційну суміш, яку одержують в результаті окислення, піддають різним операціям для розділення деяких її складових відповідно, наприклад, щоб дозволити її повторне використання для окислення і відновлення одержаних кислот.

Відповідно до першої альтернативної форми способу, неочищену реакційну суміш можуть перш за все піддавати охолодженню, наприклад до температури від 16°C до 30°C, яка призводить до кристалізації принаймні частини одержаної кислоти. Таким чином, одержують середовище, яке містить тверду фазу, яка складається по суті з кислоти, принаймні одну рідку органічну фазу, що містить сполуку, яка по суті не прореагувала, що окислюють, необов'язково розчинену кислоту і проміжні сполуки окислення (або декілька органічних фаз, якщо кислота та вуглеводень не повністю змішані при низькій температурі) та рідку водну фазу, що містить по суті кислотні побічні продукти окислення і утворену воду. Каталізатор може знаходитися в одній з органічних фаз, якщо він є розчинним в згаданій фазі, або в більш низькій водній фазі.

Після фільтрації або центрифугування твердої фази розділення за допомогою осадження органічної і водної рідких фаз, які складають фільтрат або центрифугат, продовжують, якщо необхідно; органічну фазу або фази можуть повторно переробляти в подальшій реакції окислення.

Це може бути переважно до операції кристалізації кислоти, щоб сконцентрувати реакційну суміш.

Відповідно до другої альтернативної форми способу, кінцеву неочищену реакційну суміш може бути відведена при нагріванні, наприклад при температурі, яка може досягати 75°C. Реакційна суміш потім розділяється за допомогою осадження в принаймні двох рідких фазах: одна або більше органічних фаз, що містить вуглеводень, який по суті не прореагував, кислоту та проміжні сполуки окислення і рідку водну фазу, що містить по суті одержану кислоту і одержану воду. Відповідно до розчинності і природи каталізатора, останній може бути присутній в органічній фазі або фазах і може бути відновлений твердо/рідким розділенням перед висаджуванням або кристалізацією одержаної кислоти, у випадку гетерогенного каталізатора, або виділенням рідини/рідинною екстракцією за допомогою смол або електродіалізу, якщо каталізатор є розчинним у водній фазі.

Як і в першій альтернативній формі, рідкі фази розділяють за допомогою осадження; органічну

фазу або фази можуть повторно переробляти в подальшій реакції окислення.

В цих втіленнях, кислоту, що використовують відповідно до винаходу, в основному представляє в або утворює основний складовий елемент органічної фази або фаз. Тому, після розділення одержаної кислоти і необов'язково рідкої фази, що містить утворену воду, побічні продукти окислення, каталізатор і кислоту повторно переробляють при стадії окислення з неокисленим вуглеводнем і проміжними сполуками окислення.

До того ж, якщо кислота є твердою у фазі обробки реакційного середовища, її будуть переважно відокремлювати і відновлювати за допомогою використання твердих/рідкого способів розділення або перед обробкою реакційного середовища для того, щоб відновити одержану кислоту, або з одержаною кислотою. В останньому випадку, одержана кислота може бути відновлена за допомогою екстракції з води.

Слід відмітити, що відновлення кислоти повинне бути майже повним, потрібно сказати, що дуже незначну кількість кислоти, яку практично неможливо виміряти, перетворюють протягом реакції або проводять розділення з адипіною кислотою. Тому, відсоток відновлення кислоти є вищим, ніж 97%.

В цих ілюстративних втіленнях винаходу, вода може додаватися до реакційного середовища, щоб отримати кращу розчинність побічних кислотних продуктів окислення і кращого відновлення одержаної кислоти.

Кислоту загалом відновлюють за допомогою висаджування протягом охолодження реакційного середовища. Таким чином відновлена кислота може бути очищена відповідно до відомих методів, які розкриті в численних патентах. Посилання може бути зроблено за допомогою прикладів, [Французьких патентів №2 749 299 і 2 749 300].

Якщо неорганічна або водна рідка фаза містить каталізатор, останній виділяють або перед кристалізацією одержаної кислоти за допомогою осадження, або екстракцією відомими способами, такими як рідинно/рідинна екстракція, електродіаліз або обробка, наприклад, іонно-обмінними смолами, або після кристалізації одержаної кислоти методами екстракції, описаними вище або подібними методами.

Інші переваги і деталі винаходу стануть більш зрозумілими при розкритті прикладів, наведених нижче. Однак слід розуміти, що винахід не обмежується деталями цих прикладів.

Приклад 1

Наступні матеріали:

- 0,0344г $Mn(acac)_3$ (107м.ч. виражений через Mn) (Acac: ацетил ацетонат);
- 0,5594г (5,71ммоль) циклогексанону;
- 45,0965 (536,9ммоль) циклогексану;
- 5,0157г (28,17ммоль) 4-трет-бутилбензойної кислоти;

завантажують в 125мл титановий автоклав, обладнаний засобами нагрівання за допомогою кільцевого нагрівача з турбіною та пристроями введення газу та регулювання тиску.

Після закриття реактора проводять перемішування при 1000 обертів за хвилину, нагнітають

125бар повітря (при 20°C) та проводять нагрівання. Загальна температура досягає 140°C за 10 хвилин і підтримується протягом 25 хвилин.

Після охолодження та зняття тиску, реактор відкривають. Реакційна суміш складається з фази, що містить циклогексан та осад. Це все розчиняють в оцтовій кислоті і органічних продуктах та проводять кількісний аналіз за допомогою газового хроматографу із застосуванням внутрішнього стандарту.

Ступінь конверсії циклогексану (DC) складає 7,17%.

Результати аналізів наводяться в Таблиці I нижче.

Таблиця I

Продукти	ST%
Адипінова кислота	53,6
Глутарова кислота	11,8
Бурштинова кислота	3,5

Трет-бутилбензойну кислоту кількісно визначають наприкінці експерименту.

ST % = вибірковість для сполук, зазначених в першій колонці відповідно до перетворювання циклогексану.

DC % = ступінь конверсії циклогексану.

Приклади 2-6

Наступні матеріали:

- 0,0033г Mn(асас)₃ (106м.ч. виражений через Mn) (Асас: ацетил ацетонат);

- 0,0585г (0,597ммоль) циклогексанону;

- 5,00 (58,9ммоль) циклогексану;

- 2% мол. кислоти відповідно до циклогексану; завантажують в 30мл автоклав сплаву С22, обладнаний засобами нагрівання і системою змішування за допомогою струшування.

Після закриття реактор розміщують в системі змішування, нагнітають 100бар повітря (при 20°C) та починають нагрівання. Реактор, таким чином, заходить в систему змішування протягом 3 годин при 120°C. Після охолодження та зняття тиску, реактор відкривають. Реакційна суміш складається з фази, що містить циклогексан та осад. Це все розчиняють в оцтовій кислоті і органічних продуктах та проводять кількісний аналіз за допомогою газового хроматографу із застосуванням внутрішнього стандарту.

Ступінь конверсії циклогексану (DC) основана на кількісному визначенні продуктів наприкінці експерименту та представлена в Таблиці II, для кожної кислоти, що використовується.

Таблиця II

Експ.	Кислота	DC циклогексан %
2	немає	0,48
3	4-трифторметилбензойна кислота	2,32
4	4-трет-бутилбензойна кислота	3,64
5	Нафтанова кислота	0,94
6	Бензойна кислота	1,65

Приклади 7-10

Наступні матеріали:

- х г Mn(асас)₃, щоб отримати концентрацію каталізатора, виражену в м.ч. Mn зазначену в Таблиці III нижче;

- 0,0525г циклогексанону;

- 4,5г циклогексану;

- 0,500г 4-трет-бутилбензойної кислоти завантажують в 30мл автоклав сплаву С22, обладнаний засобами нагрівання і системою змішування за допомогою струшування.

Після закриття реактор розміщують в системі змішування, нагнітають 100бар повітря (при 20°C) та починають нагрівання. Реактор, таким чином, заходить в систему змішування протягом 3 годин при 120°C. Після охолодження та зняття тиску, реактор відкривають. Реакційна суміш складається з фази, що містить циклогексан та осад. Це все розчиняють в оцтовій кислоті і органічних продуктах та проводять кількісний аналіз за допомогою газового хроматографу із застосуванням внутрішнього стандарту.

DC циклогексану і ST для адипінової кислоти представлені в Таблиці III для різних концентрацій каталізатора.

Таблиця III

Експ.	7	8	9	10
Mn (м.ч.)	10	100	1000	10000
ST AdOH %	29,7	39,7	38	26,0
DC цикло %	3,86	4,27	3,03	1,79

м.ч.: мільйоні частки за масою металу марганцю в реакційному середовищі.

Приклад 11

Наступні матеріали:

- 0,0154г Mn(асас)₃ (Асас: ацетил ацетонат);

- 0,0066г Co(асас)₃;

- 0,5089г циклогексанону;

- 45,085г циклогексану;

- 5,002г 4-трет-бутилбензойної кислоти завантажують в 180мл титановий автоклав, обладнаний засобами нагрівання.

Після закриття реактора, проводять перемішування при 1000 обертів за хвилину, нагнітають 106бар повітря (при 20°C) та проводять нагрівання. Загальна температура досягає 130°C за 10 хвилин і підтримується протягом 30 хвилин. Після охолодження та зняття тиску, реактор відкривають. Реакційна суміш складається з фази, що містить циклогексан та осад. Це все розчиняють в оцтовій кислоті і органічних продуктах та проводять кількісний аналіз за допомогою газового хроматографу із застосуванням внутрішнього стандарту.

Ступінь конверсії циклогексану (DC) складає 7,8%.

Кількісне визначення продуктів визначають наприкінці експерименту, та наводять нижче

адипінова кислота: 2,61г;

глутарова кислота: 0,48г;

бурштинова кислота: 0,13г;

циклогексанол: 1,37г;

циклогексанон: 0,61г.

Приклади 12

Експеримент 11 повторюється з наступним завантаженням:

- 0,0158г $Mn(acac)_3$ ($Acac$: ацетил ацетонат);
- 0,0060г $Co(acac)_3$;
- 0,5164г циклогексанону;
- 45,109г циклогексану;
- 5,07г 4-трет-бутилбензойна кислота

Після закриття реактора, проводять перемішування при 1000 обертів за хвилину, нагнітають 75бар повітря (при 20°C) та проводять нагрівання. Тиск реактору підтримується при 100бар з частковим тиском кисню, що підтримуються при 20бар за допомогою балону з чистим киснем. Загальна температура досягає 130°C і підтримується протягом 40 хвилин. Після охолодження та зняття тиску, реактор відкривають. Реакційна суміш складається з фази, що містить циклогексан та осад. Це все розчиняють в оцтовій кислоті і органічних продуктах та проводять кількісний аналіз за допомогою газового хроматографу із застосуванням внутрішнього стандарту.

Ступінь конверсії циклогексан (DC) складає 10,1%.

Кількісне визначення продуктів визначають наприкінці експерименту, та наводять нижче

- адипінова кислота: 3,94г;
- глутарова кислота: 0,71г;
- бурштинова кислота: 0,201г;
- циклогексанол: 1,4г;
- циклогексанон: 0,51г.

Приклади 13

Експеримент 11 повторюється з наступним завантаженням:

- 0,0144г $MnBr_2 \cdot 4H_2O$;
- 0,0095г $Co(acac)_3$;
- 0,5050г циклогексанону;
- 45,018г циклогексану;
- 5,037г 4-трет-бутилбензойна кислота

Після закриття реактора, проводять перемішування при 1000 обертів за хвилину, нагнітають 75бар повітря (при 20°C) та проводять нагрівання. Тиск реактору підтримують при 100бар з частковим тиском кисню, що підтримують при 20бар за допомогою балону з чистим киснем. Загальна температура досягає 130°C і підтримується протягом 30 хвилин. Після охолодження та зняття тиску, реактор відкривають. Реакційна суміш складається з фази, що містить циклогексан та осад. Це все розчиняють в оцтовій кислоті і органічних продуктах та проводять кількісний аналіз за допомогою газового хроматографу із застосуванням внутрішнього стандарту.

Ступінь конверсії циклогексану (DC) складає 7,8%.

Кількісне визначення продуктів визначають наприкінці експерименту, та наводять нижче

- адипінова кислота: 2,71г;
- глутарова кислота: 0,48г;
- бурштинова кислота: 0,13г;
- циклогексанол: 1,38г;
- циклогексанон: 0,74г.