



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77771 (13) C2  
(51) МПК (2006)

C07C 51/31 (2006.01)

C07B 61/00

C07C 51/23 (2006.01)

C07C 55/14 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АДІПІНОВОЇ КИСЛОТИ

1

(21) 20041008177

(22) 28.03.2003

(24) 15.01.2007

(86) PCT/FR03/00984, 28.03.2003

(31) 02/04332

(32) 08.04.2002

(33) FR

(46) 15.01.2007, Бюл. № 1, 2007 р.

(72) Бонне Дідье, FR, Фаш Ерік, FR, Сімонато Жан-П'єр, FR, Верасіні Серж, FR

(73) РОДІА ПОЛІАМІД ІНТЕРМІДІЕЙТС, FR

(56) DE, 19941315, A1, 01.03.2001

US, 3726917, A, 14.06.1994

EP, 0784045, A1, 23.12.1992

US, 5321157, A, 14.06.1994

EP, 0519569, A2, 23.12.1992

(57) 1.Спосіб одержання адипінової кислоти шляхом взаємодії циклогексилгідропероксиду з окислювальним агентом, який містить молекулярний кисень, і у присутності каталізатора окислення, вибраного з групи: манган, кобальт, ~~железо~~ та інші.

2.Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що каталізатор є розчинним у рідкому середовищі за умов здійснення реакції окислення.

3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що каталізатор є нерозчинним у рідкому середовищі за умов здійснення реакції окислення.

4. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що каталізатор є каталізатором на підложці, яка є неорганічною або полімерною підложкою.

5. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що реакцію окислення здійснюють у присутності розчинника.

6. Спосіб за п. 5, який відрізняється тим, що розчинник вибраний з групи, яка складається з алканів, циклоalkanів, ароматичних вуглеводнів, галогенованих вуглеводнів, спиртів, кетонів, ефірів та сумішей цих розчинників.

7. Спосіб за п. 5, який відрізняється тим, що розчинник вибраний з групи, що складається з гексану, гептану, ізооктану, циклогексану, циклооктану, бензолу, толуолу та ксилолу.

2

8. Спосіб за п. 5, який відрізняється тим, що розчинником є вуглеводень, що відповідає гідропероксиду, який має бути окислений.

9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що рідке середовище після окислення поділяють осадженням на принаймні одну органічну фазу, утворену неокисленим гідропероксидом і розчинником, і водну або тверду фазу, причому згадані органічні фази рециклізують у новому окисленні, й утворену кислоту екстрагують з водної фази.

10. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що кислоту екстрагують з водної фази шляхом кристалізації.

11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що каталізатор рециклізують органічною фазою або фазами.

12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що каталізатор відокремлюють з рідкого середовища сепарацією осадженням або сепарацією тверда речовина/рідина.

13. Спосіб за будь-яким з пп. 7 або 8, який відрізняється тим, що каталізатор, розчинний у водній фазі, екстрагують екстракцією рідина/рідина, сепарацією через смоли або електродіалізом.

14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що каталізатор містить марганець як каталітично активний елемент.

15. Спосіб одержання адипінової кислоти з вуглеводнів, який включає:

першу стадію окислення вуглеводнів до циклогексилгідропероксидів киснем або газом, що містить кисень,

другу стадію концентрування циклогексилгідропероксиду в реакційному середовищі шляхом екстракції принаймні частини неокислених вуглеводнів, третю стадію окислення циклогексилгідропероксидів до карбонових кислот за будь-яким з пунктів, причому вуглеводнем є циклогексан.

16. Спосіб за п. 15, який відрізняється тим, що середовище окислення, одержане після другої стадії, піддають обробці, щоб екстрагувати супутні продукти, інші ніж циклогексилгідроперокси.

(13) C2

(11) 77771

(19) UA

Даний винахід стосується способу виробництва карбонових кислот шляхом окислення сполуки алкіл гідропероксиду.

Більш конкретно він стосується окислення циклогексил гідропероксиду до адипінової кислоти окислювальним агентом, що вміщує молекулярний кисень.

Виробництво адипінової кислоти шляхом окислення циклогексану являє собою процес, досліджуваний багато років. Причиною цього є те, що адипінова кислота є важливою хімічною сполукою, що використовується як початковий матеріал у багатьох технологічних операціях, таких як виготовлення полімерів, наприклад поліамідів, складних полієфірів або поліуретанів.

Було забезпечено декілька способів виробництва адипінової кислоти з вуглеводнів, таких як бензол, фенол, циклогексен або циклогексан.

Окислення циклогексану, пряме або у два етапи, є найбільш широко досліджуваним шляхом виготовлення адипінової кислоти.

Так, для ілюстрування способів прямого окислення вуглеводнів до дикарбонових кислот [у патенті США 2223493, опублікованому у грудні 1940р.], розкрито окислення циклічних вуглеводнів до відповідних двоокислот, які у рідкій фазі звичайно містять оцтову кислоту, при температурі принаймні 60°C з використанням газу, що вміщує кисень, та у присутності каталізатора окислення, такого як сполука кобальту.

У багатьох інших патентах і статтях розкрито ця реакція прямого окислення циклогексану до адипінової кислоти. Проте, для одержання прийнятних виходів продукції для виготовлення адипінової кислоти у цих документах розкрито використання оцтової кислоти як розчинника у присутності або гомогенного каталізатора, або гетерогенного каталізатора. Для ілюстрації можна згадати статтю, яка з'явилася [у журналі "Кемтех", 555-559 (вересень 1974р.), автором якої є К. Танка], в якій узагальнено і прокоментовано спосіб прямого окислення циклогексану. Також можна згадати [патенти США 3231608, 4032569, 415873, 4263453 і 5321157 та європейський патент 870751], в яких розкрито різноманітні гомогенні каталітичні системи.

Також були забезпечені способи прямого окислення циклогексану у присутності гетерогенного каталізатора, такого як алюмофосфати, заміщені кобальтом, як [у європейському патенті №519569].

Також було забезпечено декілька способів окислення в одній фазі циклогексану до адипінової кислоти без використання оцтової кислоти. В деяких передбачено проведення цієї реакції у відсутності розчинників, в інших - з розчинниками, такими як органічні складні ефіри, наприклад ацетати [патент США 4098817], ацетон [патент США 2589648], або, як альтернатива, алкоголі, такі як бутанол, метанол або циклогексанол або ацетонітрил [європейський патент 784045]. Нарешті, [в заявці на винахід WO 01/66502] забезпечено спосіб прямого окислення вуглеводнів до дикар-

бонових кислот у присутності карбонової кислоти ліпофільної природи як розчинника. Цей розчинник дозволяє подолати недоліки, що їх проявляє адипінова кислота.

Результатом цих способів здебільшого є дуже низька селективність адипінової кислоти. Крім того, використані розчинники часто проявляють низьку стійкість за умов окислення вуглеводня, такого як циклогексан. Наслідком цієї низької стійкості є високе споживання розчинника, що ускладнює застосування таких способів промисловим шляхом.

Виробничі способи окислення вуглеводнів до дикарбонових кислот за допомогою двох послідовних стадій окислення використовують у промисловості у великому масштабі. Ці способи полягають, на першій стадії, у здійсненні окислення вуглеводнів до алкоголей і кетонів киснем або газом, що містить кисень. На другій стадії алкоголі і/або кетони окислюють до кислот окисленням азотною кислотою. Існують різні втілення цих двох стадій. Так, перша стадія може складатися з двох підстадій: на першій підстадії вуглеводень окислюють до гідропероксиду. Після відокремлення гідропероксиду від непрореагованого вуглеводню гідропероксид розкладають у окремому реакторі на алкоголь і/або кетон. У іншому втіленні, яке також використовують, утворення гідропероксиду і його розклад на алкоголь і/або кетон здійснюють одночасно у одному реакторі.

У даний час окислення алкоголей і/або кетонів здійснюють азотною кислотою. Така реакція призводить до одержання азотистих і азотних окислів як головних відходів, які потребують наявності способу обробки цих окислів, щоб зменшити вплив на навколишнє середовище. Ця обробка відходів має шкідливий економічний вплив на способи двохстадійного окислення.

Однією із цілей даного винаходу є забезпечення способу окислення вуглеводнів для одержання кислот чи полікислот, який не потребує використання як окислювального агента азотної кислоти або однієї із її похідних, і який, таким чином, не призводить до виділення окислу азоту.

З цією метою винахід забезпечує спосіб виробництва карбонових кислот, який відрізняється тим, що він полягає у реагуванні гідропероксиду вуглеводнів з киснем або газом, що містить кисень, в присутності каталізатора окислення, що містить метал, який належить до груп перехідних металів.

Каталізатор може переважно містити елемент метал, вибраний із групи, що складається із Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Sc, In, Tl, Y, Ga, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, лантанідів, таких, як Ce, та їх комбінацій.

Ці каталітичні елементи використовують або у формі сполук, переважно принаймні частково розчинних у рідкому окислювальному середовищі за умов здійснення реакції окислення, або у вигляді укріплених на підложці, абсорбованих підложкою

або прикріплених до інертної підложки, такої, наприклад, як окис кремнію або окис алюмінію.

У випадку гетерогенного каталізу каталітично активні металеві елементи укріплені на або включені у мікро- або мезопористу неорганічну матрицю або у полімерну матрицю, або перебувають у формі органометалевих комплексів, привитих до органічної чи неорганічної підложки. Термін "включений" означає, що метал є елементом підложки або що операцію здійснюють з комплексами, стерично захищеними в пористих структурах за умов окислення.

У кращому втіленні винаходу гомогенний або гетерогенний каталізатор складений із солей або комплексів металів груп IVb (Ti група), Vb (V група), Vb (Cr група), VIb (Mn група), VIII (Fe або Co або Ni група) та Ib (Cu група), і церію, одного або у вигляді сумішей. Кращими елементами є, зокрема, Co і/або Mn і/або Cr і/або Zr, Hf, Ce і/або Zr, Hf. Концентрація металу у рідкому окислювальному середовищі коливається від 0,00001 до 5% (вагові %), переважно від 0,0001% до 2%.

Відповідно до винаходу, гідропероксида, які використовуються у способі винаходу, є звичайно первинними або вторинними гідропероксидами, які походять від алканів, циклоalkanів, алкілароматичних вуглеводнів, ароматичне кільце яких не обов'язково містить один або більше замісників, такий, як, зокрема, алкільна група або атом галогену, краще атом хлору, алкени та циклоалкени, що мають від 3 до 20 атомів вуглецю.

Слід зазначити, як приклади таких гідропероксидів, циклогексил гідропероксид, циклододецил гідропероксид, тетралін гідропероксид, етилбензол гідропероксид або пінану гідропероксид.

Серед цих гідропероксидів одним із найкращих є, безперечно, циклогексил гідропероксид, окислення якого призводить до одержання адипінової кислоти як головної дикарбонової кислоти, однієї із базових сполук для виробництва поліамідів, більш конкретно, полі(гексаметилен адипату).

Ці гідропероксида можна одержувати різними способами і можна використовувати у способі винаходу у очищеній формі або у вигляді суміші з іншими сполуками, що утворюються, зокрема, у способах їх виробництва.

Спосіб винаходу можна здійснювати переважно в присутності розчинника, переважно складеного із вуглеводню, використаного для виробництва гідропероксиду. Однак, можна звернутись до різних розчинників, таких як алкани, серед яких слід більш конкретно зазначити гексан, гептан та ізооктан, циклоалкани, серед яких слід зазначити шляхом ілюстрації циклогексан і циклооктан, ароматичні вуглеводні, такі як бензол, толуол та ксилол, галогеновані вуглеводні, алкоholes, кетони, ефіри, нітрили, карбонові кислоти, такі як оцтова кислота, та суміші цих розчинників.

Однак, слід зазначити, що, оскільки гідропероксид звичайно одержують у формі розчину у вуглеводні, наприклад, циклогексані, окисленням останнього, то реакцію окислення переважно здійснюють у розчині, одержаному при окисленні вуглеводню (циклогексану). Цей розчин можна використовувати як такий, або після видалення певних складників шляхом, відомим спеціалістам даної

галузі. Можливо також використовувати розчин гідропероксиду у розчиннику, наприклад, циклогексані, який є по суті чистим.

Так, спосіб винаходу можна здійснювати у розчині, одержаному при окисленні вуглеводню до гідропероксиду, як такому, або після видалення певних супутніх продуктів, наприклад, промиванням розчину водою, щоб видалити, зокрема, водорозчинні кислоти, або у гідропероксиді, очищеному звичайними способами очищення, такими як дистиляція, екстракція або будь-яким іншим звичайним методом.

Реакцію окислення здійснюють при температурі від 50°C до 250°C, переважно від 70°C до 200°C. Її можна здійснювати при атмосферному тиску. Однак, звичайно її здійснюють під тиском, щоб утримати компоненти реакційного середовища у рідкій формі. Тиск може становити від 10кПа (0,1бар) до 20000кПа (200бар), переважно від 100кПа (1бар) до 10000кПа (100бар).

Використаний кисень може бути у чистій формі або у вигляді суміші з інертним газом, таким як азот або гелій. Можна також збагачувати повітря у більшій чи меншій мірі киснем.

Процес окислення можна здійснювати безперервно або відповідно до способу у ванні. Переважно рідке реакційне середовище, яке полишило реактор, обробляють відповідно до відомих способів, які дають можливість, з одного боку, відокремити і відновити одержані кислоти і, з другого боку, рециркулювати неокислені або частково окислені органічні сполуки, такі як циклогексан, циклогексанол і/або циклогексанон, каталізатор і не обов'язково розчинник.

Кількість каталізатора, виражена у процентах за вагою металу відносно реакційної суміші, звичайно становить від 0,00001% до 5%, і переважно від 0,0001% до 2%, але ці значення не є критичними. Однак, це є важливим для того, щоб мати достатню активність, не використовуючи надмірно великих кількостей каталізатора, який потім має бути відокремлений від кінцевої реакційної суміші і рециркульований.

Може бути кращим використовувати сполуку, яка ініціює реакцію окислення, таку, як, наприклад, кетон, альдегід або гідропероксид. Циклогексанон, який є проміжним продуктом реакції у випадку окислення циклогексану, є дуже конкретно показаним. Звичайно ініціатор становить від 0,01% до 20% за вагою від ваги використаної реакційної суміші, але ці пропорції не мають критичного значення. Ініціатор використовують, зокрема, на початку окислення і коли окислення здійснюють при температурі меншій, ніж 120°C. Він може бути уведений від початку реакції.

Також можливо, не відхиляючись від рамок винаходу, додати до реакційного середовища іншу сполуку, яка може мати, зокрема, вплив на покращання виходу продукції і/або селективність (вибірковість) реакції окислення для адипінової кислоти, таку як, наприклад, покращання розчинення кисню.

Слід зазначити, зокрема, як приклади таких сполук, нітрили, карбонові кислоти, більш конкретно, ліпофільні кислоти, галогеновані сполуки, більш переважно фторовані сполуки, і прекурсори

цих сполук. Слід відзначити, як сполуки, які є більш конкретно зручними, нітрили, такі як ацетонітрил або бензонітрил, галогеновані похідні, такі як дишлорметан, або фторовані сполуки, такі як:

- циклічні або ациклічні фторовані або перфторовані аліфатичні вуглеводні або фторовані ароматичні вуглеводні, такі як перфтортолуол, перфтор метилциклогексан, перфторгексан, перфторгептан, перфтороктан, перфторнонан, перфтордекалін, перфформетилдекалін, злд-трифтортолуол або 1,3-біс(трифформетил)бензол;

- перфторовані або фторовані складні ефіри, такі як перфтор(алкілоктаноат)и або перфтор(алкілнаноат)и

- фторовані або перфторовані кетони, такі як перфторацетон;

- фторовані або перфторовані алкоголі, такі як перфторгексанол, перфтороктанол, перфторнонанол, перфтордеканол, перфтор-і-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 трифформетилбензойні кислоти, пентафторбензойна кислота, перфторгексанова кислота, перфторгептанова кислота, перфтороктанова кислота, перфторнонанова кислота або перфторадипінова кислота;

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

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

- карбонові кислоти, такі як валеріанова кислота, глутарова кислота, сукцинова кислота, похідні амінокапронової кислоти, або кислоти з ліпофільною природою, такі як терт-бутилова або бензойна кислота.

Слід відзначити, як ліпофільні карбонові кислоти, зручні для винаходу, гексанову кислоту, гептанову кислоту, октанову кислоту, 2-етилгексанову кислоту, нонанову кислоту, деканову кислоту, ундеканову кислоту, додеканову кислоту або стеаринову (октадеканову) кислоту та їх перметиловані похідні (повне заміщення воднів метиленових груп метиловою групою), 2-октадецилсукцинову кислоту, 2,5-ди(терт-бутил)бензойну кислоту, 4-(терт-бутил)бензойну кислоту, 4-октилбензойну кислоту, терт-бутил водень ортофталат, нафтенів або антраценові кислоти, заміщені алкільними групами, переважно терт-бутилового типу, заміщені похідні фталових кислот, або жирні дикислоти, такі як димер жирної кислоти. Слід відзначити також кислоти, які належать до попередніх сімейств, які несуть різні електрон-передаючі складники (групи з гетероатомом типу O або N) або електрон-відбираючі складники (галогени, сульфонаміди, нітро- або сульфонат-групи, або подібне).

Його можна також здійснювати в присутності води, уведеної із початкової стадії процесу, або шляхом контролювання кількості води в реакційному середовищі додаванням або відбиранням.

Як зазначено вище, реакційна суміш, одержана окисленням, піддається дії різних операцій для відокремлення частини її складників для того,

щоб, наприклад, зробити можливим їх рециркулювання при окисленні і відновленні одержаних кислот.

Відповідно до першої альтернативної форми способу, неочищену реакційну суміш можна, наприклад, перш за все, охолодити до температури від 16°C до 30°C, яка призводить до кристалізації принаймні частини утвореної кислоти. При цьому утворюється середовище, що містить тверду фазу, складену по суті із кислот, принаймні одну рідку органічну фазу, що містить по суті непрореаговану сполуку, яка має бути окислена, можливо, розчинник і проміжні сполуки окислення або інші продукти, одержані від окислення, і рідку водну фазу, що містить по суті кислотні побічні продукти окислення і утворену воду. Каталізатор може знаходитись в одній із органічних фаз, якщо він розчинний у згаданій фазі, або у нижчій водній фазі.

Після відфільтровування або центрифугування твердої речовини рідка органічна і водна фази, що складаються із фільтрату або центрифугату, відокремлюють осадженням, якщо це відбувається: органічна фаза чи фази можна рециркулювати у новій реакції окислення.

Може бути кращим концентрувати реакційну суміш перед операцією кристалізації кислоти.

Відповідно до другої альтернативної форми способу кінцеву неочищену реакційну суміш можна відібрати у гарячих умовах, наприклад, при температурі, яка може досягати 75°C. Потім реакційну суміш розділяють осадженням принаймні на дві рідкі фази: одну або більше органічних фаз, що містять по суті непрореагований вуглеводень, розчинник і проміжні продукти окислення, і рідку водну фазу, що містить по суті утворені кислоти і утворену воду. В залежності від розчинності і природи каталізатора, останній може бути присутній в органічній фазі чи фазах, відновлених при розділенні твердої речовини/рідина перед осадженням або кристалізацією кислоти, утвореної у випадку гетерогенного каталізатора, або, якщо він розчинний у водній фазі, екстрагований за допомогою екстракції рідини/рідина через смоли або електродіалізом.

Як і в першій альтернативній формі, рідкі фази розділяють: органічна фаза чи фази можна рециркулювати у новій реакції окислення.

У цих прикладах здійснення винаходу воду можна додавати до реакційного середовища, щоб досягти кращого розчинення кислотних супутніх продуктів окислення і кращого відновлення утвореної кислоти.

Кислоту звичайно відновлюють осадженням під час охолодження реакційного середовища. Відновлену таким чином кислоту можна очистити за стандартними методиками, розкритими у численних патентах. Слід відзначити, як приклад, французькі патенти за номерами 2749299 та 2749300.

Якщо рідка неорганічна або водна фаза містить каталізатор, то останній екстрагують або перед кристалізацією утвореної кислоти шляхом осадження чи екстракції за відомими способами, такими, наприклад, як екстракція рідини/рідина, електродіаліз або обробка через іонообмінні смоли, або після кристалізації утвореної кислоти за допомогою методик екстракції, описаних вище, чи

подібного.

Іншим предметом винаходу є спосіб виробництва карбонової кислоти, який полягає, на першій стадії, у окисленні вуглеводню до гідропероксиду киснем або газом, що містить кисень. Одержане середовище, після не обов'язкового концентрування за допомогою випарювання частини непрореагованого вуглеводню, піддають дії другої стадії окислення гідропероксиду до карбонових кислот відповідно до способу винаходу, описаного вище.

Відповідно до кращих втілень винаходу реакційне середовище, одержане на першій стадії окислення, піддають різним видам обробки для відокремлення і видалення супутніх продуктів, щоб очистити гідропероксид. Ці види обробки можуть мати у своєму складі промивання окислювального середовища водою або трохи основним розчином.

Інші переваги і деталі винаходу стануть більш зрозумілими у світлі прикладів, наведених нижче, виключно шляхом вказівки та ілюстрації.

#### Приклад 1

2,9мг Mn(III) ацетилацетонату і 4,51г очищеного розчину циклогексил гідропероксиду, одержаного окисленням циклогексану, з таким складом, вираженим як % за вагою:

|                           |        |
|---------------------------|--------|
| циклогексил гідропероксид | 10,59% |
| циклогексанол             | 2,06%  |

завантажили у автоклав об'ємом 30мл, виготовлений фірмою Hastelloy C22.

Автоклав негайно піддали тиску повітря 100бар при кімнатній температурі і умістили в піч. Суміш нагріли до температури 130°C при перемішуванні збовтуванням.

Після реагування впродовж 180 хвилин автоклав охолодили і потім дегазували. Зібрану реакційну масу аналізували за допомогою газової хроматографії (GC).

Одержали такі результати:

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| DC (циклогексил гідропероксид) | =95%  |
| DC (циклогексан)               | =2,4% |

Адипінова кислота: 42мг

Термін "DC" означає ступінь конверсії продукту, розрахований за співвідношенням різниці між кількістю початкових молекул і кількістю кінцевих молекул відносно кількості початкових молекул.

#### Приклад 2

9,4мг Mn(III) ацетилацетонату і 4,51г розчину циклогексил гідропероксиду, одержаного окисленням циклогексану, такого складу, вираженого у % за вагою головних компонентів:

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| - циклогексил гідропероксид (CHNPO) | 10,76% |
| - циклогексанол/циклогексанон       | 2,58%  |
| - циклогексан                       | 85,61% |
| - карбонові кислоти                 | 0,13%  |

завантажили до автоклаву об'ємом 30мл, виготовленого фірмою Hastelloy C22.

Автоклав негайно піддали тиску повітря 100 бар при кімнатній температурі і умістили в піч. Суміш нагріли до 130°C при перемішуванні збовтуванням.

Після реагування впродовж 180 хвилин автоклав охолодили і потім дегазували. Зібрану реакційну масу аналізували за допомогою газової хроматографії (GC).

Одержали такі результати:

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| DC (циклогексил гідропероксид) | =99,8% |
|--------------------------------|--------|

DC (циклогексан) =0,02%

Адипінова кислота: 489мг

#### Приклад 3

7,6мг  $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і 4,56г розчину циклогексил гідропероксиду, одержаного окисленням циклогексану, такого складу, вираженого в % за вагою головних компонентів:

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| - циклогексил гідропероксид (CHNPO) | 10,93% |
| - циклогексанол/циклогексанон       | 2,29%  |
| - циклогексан                       | 85,67% |
| - карбонові кислоти                 | 0,19%  |

завантажили у автоклав об'ємом 30мл, виготовлений фірмою Hastelloy C22.

Автоклав негайно піддали тиску повітря 100бар при кімнатній температурі і умістили в піч. Суміш нагріли до температури 130°C при перемішуванні збовтуванням.

Після реагування впродовж 180 хвилин автоклав охолодили, а потім дегазували. Зібрану реакційну масу аналізували за допомогою газової хроматографії (GC).

Одержали такі результати:

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| DC (циклогексил гідропероксид) | =86,8% |
| DC (циклогексан)               | =0%    |

Адипінова кислота: 105мг

#### Приклад 4

0,4мг кобальт(II) хлориду тетрагідрата та 4,50г розчину циклогексил гідропероксиду, одержаного при окисленні циклогексану, такого складу, вираженого в % за вагою для головних компонентів:

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| - циклогексил гідропероксид (CHNPO) | 10,93% |
| - циклогексанол/циклогексанон       | 2,29%  |
| - циклогексан                       | 85,67% |
| - карбонові кислоти                 | 0,19%  |

завантажили до автоклаву об'ємом 30мл, виготовленого фірмою Hastelloy C22.

Автоклав негайно піддали тиску повітря 100бар при кімнатній температурі і умістили в піч. Суміш нагріли до 130°C при перемішуванні збовтуванням.

Після реагування впродовж 180 хвилин автоклав охолодили, а потім дегазували. Зібрану реакційну масу аналізували за допомогою газової хроматографії (GC).

Одержали такі результати:

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| DC (циклогексил гідропероксид) | =93,3% |
| DC (циклогексан)               | =1,3%  |

Адипінова кислота: 98мг

#### Приклад 5

3мг Mn(III) ацетилацетонату, 142мг валеріанової кислоти та 4,57г промитого водою розчину циклогексил гідропероксиду, одержаного від окислення циклогексану, такого складу, вираженого в % за вагою для головних компонентів:

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| - циклогексил гідропероксид (CHNPO) | 9,85%  |
| - циклогексанол/циклогексанон       | 5,35%  |
| - циклогексан                       | 84,80% |

завантажили до автоклаву об'ємом 30мл, виготовленого фірмою Hastelloy C22.

Автоклав негайно піддали тиску повітря 100бар при кімнатній температурі і умістили в піч. Суміш нагріли до температури 130°C при перемішуванні збовтуванням.

Після реагування впродовж 180 хвилин автоклав охолодили, а потім дегазували. Зібрану реак-

ційну масу аналізували за допомогою газової хроматографії (GC).

Одержали такі результати:  
 DC (циклогексил гідропероксид) =93,5%  
 DC (циклогексан) =0,6%

Адипінова кислота: 527мг

Приклад 6

3мг Mn(III) ацетилацетонату, 455мг пара-(терт-бутил)бензойної кислоти та 4,5г розчину циклогексил гідропероксиду, одержаного від окислення циклогексану, такого складу, вираженого в % за вагою для головних компонентів:

- циклогексил гідропероксид (CHHPPO) 10,76%  
 - циклогексанол/циклогексанон 2,58%  
 - циклогексан 85,61%  
 - карбонові кислоти 0,13%

завантажили до автоклава об'ємом 30мл, виготовленого фірмою Hastelloy C22.

Автоклав негайно піддали тиску повітря 100бар при кімнатній температурі і умістили в піч. Суміш нагріли до температури 130°C при перемішуванні збовтуванням.

Після реагування впродовж 180 хвилин автоклав охолодили, а потім дегазували. Зібрану реакційну масу аналізували за допомогою газової хроматографії (GC).

Одержали такі результати:  
 DC (циклогексил гідропероксид) =95,4%  
 DC (циклогексан) =3,2%

Адипінова кислота: 540мг

Приклад 7

32мг Mn(III) ацетилацетонату і 41,4г розчину циклогексил гідропероксиду, одержаного від окислення циклогексану, такого складу, вираженого в % за вагою для головних компонентів:

- циклогексил гідропероксид (CHHPPO) 10,76%  
 - циклогексанол/циклогексанон 2,58%  
 - циклогексан 85,61%  
 - карбонові кислоти 0,13%

завантажили до автоклава об'ємом 180мл, виготовленого з титану.

Автоклав негайно піддали тиску повітря 75бар при кімнатній температурі. Після цього реактор нагріли до 130°C, а потім приєднали до постачання кисню, яке забезпечує впродовж часу реагування парціальний тиск кисню, який становить 20бар, до загального тиску у автоклаві, який становить 100бар. Агрегат збовтали при 1000 обертах за хвилину впродовж тривалості перебігу реакції.

Після реагування впродовж 80 хвилин автоклав охолодили, а потім дегазували. Зібрану реакційну масу аналізували за допомогою газової хроматографії (GC).

Одержали такі результати:  
 DC (циклогексил гідропероксид) =99,9%  
 DC (циклогексан) =6,2%

Адипінова кислота: 7,34г

Після охолодження розчину і фільтрування одержали білу тверду речовину, що містить переважно адипінову кислоту. Вихід продукції, пов'язаний з цим тестом, становить порядку 100 грамів адипінової кислоти, виробленої на літр реакційного середовища за годину.

Приклад 8

73мг Mn(III) ацетилацетонату та 42,6г розчину циклогексил гідропероксиду, одержаного від окислення циклогексану, з таким складом, вираженим в % за вагою для головних компонентів:

- циклогексил гідропероксид (CHHPPO) 10,76%  
 - циклогексанол/циклогексанон 2,58%  
 - циклогексан 85,61%  
 - карбонові кислоти 0,13%

завантажили до автоклава об'ємом 180мл, виготовленого з титану.

Автоклав негайно піддали тиску повітря 75бар при кімнатній температурі. Після цього реактор нагріли до температури 130°C, а потім приєднали до постачання кисню, яке забезпечило впродовж часу перебігу реакції парціальний тиск кисню, який становить 20бар, до загального тиску у автоклаві, що становить 100бар. Агрегат збовтували при 1000 обертах за хвилину впродовж тривалості перебігу реакції.

Після реагування впродовж 55 хвилин автоклав охолодили, а потім дегазували. Зібрану реакційну масу аналізували за допомогою газової хроматографії (GC).

Одержали такі результати:  
 DC (циклогексил гідропероксид) =100%  
 DC (циклогексан) =6,3%

Адипінова кислота: 7,32г

Після охолодження розчину і фільтрування одержали білу тверду речовину, яка містить переважно адипінову кислоту. Вихід продукції, пов'язаний з цим тестом, становить порядку 130 грамів адипінової кислоти, одержаної на літр реакційного середовища за годину.

Приклад 9

10мг Mn(II) ацетату (54ppm за вагою), 4,5мг Co(II) ацетату (26ppm за вагою) і 41,7г розчину циклогексил гідропероксиду, одержаного при окисленні циклогексану, такого складу, вираженого в % за вагою для головних компонентів:

- циклогексил гідропероксид (CHHPPO) 7,2%  
 - 6-гідроксигексанова кислота 0,5%  
 - циклогексанол/циклогексанон 8,0%  
 - циклогексан 84,1%  
 - карбонові кислоти 0,2%

завантажили до автоклава об'ємом 180мл, виготовленого з титану.

Автоклав негайно піддали тиску повітря, що становить 75бар, при кімнатній температурі. Після цього реактор нагріли до температури 130°C, а потім приєднали до постачання кисню, яке забезпечує впродовж часу перебігу реакції парціальний тиск кисню, що становить 20бар, до загального тиску в автоклаві, що становить 100бар. Агрегат збовтували при 1000 обертах за хвилину впродовж тривалості перебігу реакції.

Після реагування впродовж 55 хвилин автоклав охолодили, а потім дегазували. Зібрану реакційну масу аналізували за допомогою газової хроматографії (GC).

Одержали такі результати:

DC (циклогексан) = 8,5%

Адипінова кислота: 3,94г.

