



УКРАЇНА

(19) UA (11) 89237 (13) C2

(51) МПК

C07C 51/215 (2007.01)

C07C 55/14 (2007.01)

C07C 55/02 (2007.01)

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

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

1

(21) а200714191
(22) 09.06.2006
(24) 11.01.2010
(86) PCT/FR2006/001308, 09.06.2006
(31) 0506160
(32) 17.06.2005
(33) FR
(46) 11.01.2010, Бюл.№ 1, 2010 р.
(72) БОННЕ ДІДЬЄ, FR, ПЕТРОФФ СЕН-АРРОМА РОМЕН, FR, РІГІНІ СЕБАСТЬЄН, FR, ІРЕЛЯНД ТАНЯ, FR, СІМОНАТО ЖАН-П'ЄР, FR
(73) РОДІА ШІМІ, FR
(56) FR 2 775 685 A, 10.09.1999
FR 2 806 079 A, 14.09.2001
EP 1 101 753 A, 23.05.2001
FR 2 2828 194 A, 07.02.2003
FR 2 791 667 A, 06.10.2000
US 5 294 739 A, 15.03.1994
(57) 1. Спосіб одержання дикарбонних кислот шляхом окислення циклоаліфатичного вуглеводню киснем або кисневмісним газом у присутності розчинника, що включає:
окислення вуглеводню,
вилучення утворених двоосновних кислот з реакційного середовища шляхом рідинно-рідинної екстракції водою або водним розчином кислот як екстракційним розчинником,
вилучення утворених двоосновних кислот кристалізацією з водної фази, одержаної по завершенні рідинно-рідинної екстракції,
рециркулювання на стадію окислення органічної фази, одержаної по завершенні стадії окислення, який **відрізняється** тим, що додатково містить стадію перетворення, видалення або екстракції утворених на стадії окислення α,ω -гідроксикарбонних сполук, які окислюють до одержання двоосновних кислот.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що містить одну або більше стадій кристалізації двоосновних кислот з водної фази.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що окислення α,ω -гідроксикарбонних сполук проводять по завершенні реакції окислення.
4. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що окислення α,ω -гідроксикарбонних сполук проводять

2

шляхом додавання каталізатора в окислювальний реактор на завершальній стадії окислення вуглеводню.

5. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що окислення α,ω -гідроксикарбонних сполук проводять в одному або більше додаткових окислювальних реакторах.

6. Спосіб за п. 4 або 5, який **відрізняється** тим, що каталізатором є розчинний в реакційному середовищі каталізатор.

7. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що утворені кислоти видаляють шляхом рідинно-рідинної екстракції.

8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що екстракційним розчинником є вода.

9. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що окислення α,ω -гідроксикарбонних сполук проводять у водній фазі або фазах, одержаних після стадії вилучення двоосновних кислот шляхом рідинно-рідинної екстракції, та/або у водній маточній рідині, одержаній після кристалізації двоосновних кислот.

10. Спосіб за п. 9, який **відрізняється** тим, що окислення α,ω -гідроксикарбонних сполук проводять при температурі від 50 °C до 150 °C та парціальному тискові кисню від 0,1 до 30 бар.

11. Спосіб за п. 9 або 10, який **відрізняється** тим, що окислення α,ω -гідроксикарбонних сполук проводять у присутності металевого каталізатора.

12. Спосіб за п. 11, який **відрізняється** тим, що металевий каталізатор вибирають з групи, яка складається з 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, лантаноїдів, таких як Ce, та їхніх комбінацій.

13. Спосіб за п. 11 або 12, який **відрізняється** тим, що каталізатор є каталізатором на носії, що містить активну фазу, яка складається з одного або більше компонентів, які належать до групи, яка складається з 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, лантаноїдів, таких як Ce, та їхніх комбінацій, та носія, вибраного з групи, яка склада-

(13) C2

(11) 89237

(19) UA

ється з глинозему, кремнезему, цеолітів та деревного вугілля.

14. Спосіб за п. 12 або 13, який **відрізняється** тим, що дорогоцінні метали вибирають з групи, яка складається із золота, платини, паладію, рутенію або срібла.

Даний винахід стосується способу виробництва карбонових кислот.

Зокрема він стосується способу виробництва карбонових кислот шляхом окислення вуглеводню киснем або газом, що містить кисень, і більш конкретно - окислення циклогексану до адипінової кислоти.

Адипінова кислота є важливою хімічною сполукою, що застосовується в багатьох галузях. Так наприклад, адипінова кислота може застосовуватись як добавка в багатьох продуктах, як в харчових так і в конкретних. Проте, одним з найбільш важливих застосувань є її використання як мономеру у виробництві полімерів, включаючи поліуретани та поліаміди.

Було запропоновано декілька способів для виробництва адипінової кислоти. Один з найбільш важливих, що широко застосовується в індустрії, полягає в окисленні циклогексану кисневмісним газом або киснем в одну або дві стадії з одержанням суміші циклогексанол/циклогексанон. Після екстрагування та очищення циклогексанол/циклогексанонів суміші ці сполуки окислюють азотною кислотою, зокрема до адипінової кислоти.

Проте, цей спосіб демонструє головний недолік, який стосується утворення азотних випаровувань.

Чисельні дослідження були здійснені для того, щоб розробити спосіб для окислення вуглеводнів киснем або газом, що містить кисень, який робить можливим безпосереднє отримання карбонових кислот, зокрема адипінової кислоти.

Ці способи описані, зокрема, в Патентах FR 2 761 984, FR 2 791 667, FR 2 765 930 та US 5 294 739.

Зазвичай, реакцію здійснюють в середовищі розчинника, а розчинником є монокарбонова кислота, така як оцтова кислота. Були запропоновані інші розчинники, такі як карбонові кислоти ліпофільної природи, розкриті в Патенті FR 2 806 079.

Чисельні патенти розкрили робочі умови для цієї реакції, описали різноманітні стадії екстрагування утворених кислот, їх очищення а також переробки неокислених вуглеводнів, та описали каталізатор.

Проте, в цій реакції окислення побічні продукти, що утворюються, можуть до деякої міри істотно знизити вихід процесу. Деякі з них, такі як спирти, реагують з утвореними кислотами до одержання ефірів, які доведеться екстрагувати з реакційного середовища для запобігання їх накопичення або продукування небажаних домішок, які важко відділяються від утворених кислот.

15. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що вуглеводень вибирають з групи, яка складається з циклогексану та циклодекану.

16. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що розчинник є кислотою ліпофільної природи.

Інші проміжні продукти окислення, такі як α,ω -гідроксикарбонові сполуки, також створюють проблеми, якщо їх не видалити з реакційного середовища або не переробити. Це тому, що ці сполуки часто важко відділити від двоосновних кислот, що створює труднощі в отриманні чистої кислоти, яка зокрема демонструє ступінь чистоти, необхідний для її застосування як мономеру у виробництві поліамідів.

Важливим для економіки способу, а також для виробництва двоосновних кислот з високим ступенем чистоти, є зниження концентрації побічних продуктів в реакційному середовищі та відновлення двоосновних карбонових кислот, зокрема.

Однією із задач даного винаходу є забезпечення способу для виробництва двоосновних кислот, який робить можливим видалення, екстрагування або переробку побічних продуктів, що утворюються в результаті реакції окислення.

Для цієї мети винахід забезпечує спосіб виробництва двоосновних карбонових кислот шляхом окислення циклоаліфатичного вуглеводню молекулярним киснем або газом, що містить молекулярний кисень, в присутності розчинника.

Згідно з винаходом спосіб включає стадію окислення вуглеводню та принаймні одну стадію екстрагування двоосновної карбонової кислоти, утвореної з реакційного середовища, та необов'язково переробку неперетвореного вуглеводню з побічними продуктами окислення, такими як спирти та кетони, що можуть утворитись.

Спосіб за винаходом також включає стадію перетворення, видалення або екстрагування α,ω -гідроксикарбонових сполук, утворених протягом стадії окислення.

Ця стадія перетворення, видалення або екстрагування α,ω -гідроксикарбонових сполук полягає в тому, що середовище, яке містить ці сполуки, окисляють з метою їх перетворення в двоосновні кислоти. Цю реакцію окислення необов'язково проводять в присутності каталізатора, що містить як каталітично активний компонент метал або сполуку металу, вибрані з групи, яка складається з 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, лантановідів, таких як Ce, та їх комбінації, переважно дорогоцінних металів, таких як платина, золото, срібло, рутеній, реній, паладій, або їх суміші. Переважно, цей каталітично активний метал або сполука металу є депоновані на, просочені в або прищеплені до пористого носія, такого як вуглецева сажа, глинозем, цеоліти, кремнезем, графіт, або в більш

загальному змісті, носія, що застосовується в галузі каталізу.

Переважаючим каталізатором за винаходом є зокрема каталізатор, що містить сполуку платини, депоновану на вуглецевій сажі.

Реакцію окислення α,ω -гідрокарбонових сполук переважно проводять при температурі між 50-150°C.

Окислювальним агентом, придатним для цієї стадії, переважно є молекулярний кисень або газ, який містить молекулярний кисень. Можливим є також застосування інших окислювальних агентів, таких як водний розчин пероксиду азоту, озон або азотна кислота.

Згідно з першим втіленням винаходу, стадію перетворення, видалення та екстрагування гідроксикарбонових сполук проводять в середовищі, що виходить з реактора окислення, перед виділенням утворених двоосновних кислот та непрореагованого вуглеводню, інакше кажучи, в присутності органічної фази.

Згідно з другим втіленням винаходу, стадію перетворення гідроксикарбонових сполук проводять в середовищі, що містить двоосновні кислоти, що утворилися після екстрагування останніх з окислювального реакційного середовища або після кристалізації двоосновних кислот у водному кристалізаційному маточному розчині, іншими словами кажучи, в середовищі, що складається з водної фази.

Таким чином, в першому втіленні винаходу гомогенний або гетерогенний каталізатор окислення додають або до реакційного середовища, або в окислювальний реактор після закінчення реакції для окислення вуглеводню або до одного або більше окремих реакторів, до яких реакційне середовище подається. В цьому втіленні каталізатором, що застосовується, переважно є гомогенний металічний каталізатор або суміш гомогенних каталізаторів. Температурний режим визначений і знаходиться, наприклад, між 50 і 150°C.

Окислюючим агентом переважно є кисень або газ, що містить кисень, такий як, наприклад, повітря. В цьому випадку парціальний тиск кисню становить від 0,1 до 30 бар.

В другому втіленні винаходу, окислення α,ω -гідрокарбонових сполук здійснюють у водному середовищі в присутності або за відсутності каталізатора, як визначено нижче. Переважно, каталізатор є гетерогенним каталізатором та окислюючий агент є киснем, кисневмісним газом, азотною кислотою, водним розчином пероксиду водню або, наприклад, озоном.

Спосіб за винаходом зокрема використовують для окислення циклогексану для виробництва адипінової кислоти. Він також може використовуватись для окислення інших вуглеводнів, таких як циклододекан.

Реакцію окислення вуглеводню, наприклад, циклогексану, в основному проводять в присутності розчинника. Цей розчинник може широко змінюватися за природою, оскільки він не повинен окислюватися в умовах реакції. Він, зокрема, може бути вибраний з полярних протонних розчинників та полярних апротонних розчинників. Як полярні

протонні розчинники можна назвати, наприклад, карбонові кислоти, що мають тільки первинний або вторинний атоми водню, зокрема аліфатичні кислоти, що мають від 2 до 9 атомів вуглецю, такі як оцтова кислота, перфтороалканкарбонові кислоти, такі як трифтороцтова кислота, спирти, такі як трет-бутанол, галогеновані вуглеводні, такі як дихлорметан, кетони, такі як ацетон. Як полярні апротонні розчинники можуть бути названі, наприклад, естери нижчих алкілів (алкільний радикал має від 1 до 4 атомів вуглецю) з карбоновими кислотами, зокрема карбоновими кислотами, що мають від 2 до 9 атомів вуглецю, або перфтороалканкарбоновими кислотами, тетраметилсульфоном (сульфоланом), ацетонітрилом або бензонітрилом.

Розчинник також може бути вибраний з карбонових кислот, що мають ліпофільну природу.

Термін "придатна для винаходу сполука ліпофільної кислоти" означає ароматичні, аліфатичні, арилаліфатичні або алкілароматичні кислоти, що мають принаймні 6 атомів вуглецю і можуть містити декілька кислотних функціональних груп і демонструють низьку розчинність у воді, тобто розчинність меншу ніж 10% за вагою при температурі зовнішнього середовища (10°C-30°C).

Як ліпофільні органічні сполуки можна назвати, наприклад, гексанові, гептанові, октанові, 2-етилгексанові, нонанові, деканові, ундеканові, додеканові або стеаринові (октадеканові) кислоти та їхні перметильовані похідні (повне заміщення воднів метиленових груп металічними групами), 2-октадецилбурштинова кислота, 3,5-ди(третбутил)бензойна кислота, 4-(третбутил)бензойна кислота, 4-октилбензойна кислота, третбутилгідрогенортофталат, нафтенінова або антраценінова кислоти, заміщені алкільними групами, переважно третбутилового типу, заміщені похідні фталевих кислот або жирні двоосновні кислоти, такі як димер жирної кислоти. Можна також назвати кислоти, що належать до попередніх сімейств, які несуть різноманітні електронодонорні замісники (групи з гетероатомами типу O або N) або електронакцепторні замісники (галогени, сульфоніміди, нітро або сульфонато групи, або їм подібні). Заміщені ароматичні кислоти є переважними.

Зазвичай розчинник вибирають переважно з метою одержання фази, яка є гомогенною при температурі та тискові, при яких проводиться реакція окислення. Для цього корисним є те, щоб розчинність розчинника у вуглеводні або реакційному середовищі була б принаймні більшою ніж 2% за вагою, та щоб принаймні одна гомогенна рідка фаза складалася з принаймні порції вуглеводнів, що будуть окислені, та порції розчинника, який утвориться.

Переважно, розчинник вибирають з таких, що не є добре розчинними у воді, тобто, які демонструють розчинність у воді не більшу ніж 10% за вагою при температурі навколишнього середовища (10-30°C).

Проте, без відступу від контексту винаходу, можливим є застосування розчинника, що демонструє розчинність у воді більшу, ніж це визначено вище, якщо коефіцієнт розділення цієї сполуки між

органічною фазою або фазами реакційного середовища, яке по суті складається з окисленого вуглеводню і проміжних сполук окислення, та неорганічною фазою, яка складається з води, що утворилася протягом реакції окислення, робить можливим одержання концентрації розчинника у вказаній водній фазі меншої ніж 10% за вагою.

Окислення в основному проводять в присутності каталізатора. Цей каталізатор переважно містить метал, вибраний з групи, яка складається з 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, лантаноїдів, таких як Ce, та їх комбінації.

Ці каталітичні компоненти використовуються або у формі сполук, переважно частково розчинних в рідкому окислювальному середовищі в умовах проведення реакції окислення, або підтримуваних на, абсорбованих або зв'язаних з інертним носієм, таким як, наприклад, кремнезем або глинозем.

Каталізатором, зокрема в умовах проведення реакції окислення, переважно є:

- будь-який каталізатор, розчинний у вуглеводні, що буде окислений,
- або каталізатор, розчинний в розчиннику,
- або каталізатор, розчинний у суміші вуглеводню та розчинника, яка утворює гомогенну рідку фазу в умовах проведення реакції.

Згідно з переважним втіленням винаходу каталізатор, що застосовується, є розчинним в одному з цих середовищ при температурі навколишнього середовища або при температурі переробки цього середовища для наступного окислення.

Термін "розчинний" означає, що каталізатор є принаймні частково розчинним в середовищі, що розглядається.

У випадку гетерогенного каталізу каталітично активні компоненти металів є підтримуваними на або інкорпорованими в мікро- або мезопоровий неорганічний матрикс або в полімерний матрикс, або присутні в формі органометалічних комплексів, прищеплених до органічного або неорганічного носія. Термін "інкорпорований" означає, що метал є компонентом носія або що операція здійснюється з комплексами, просторово захопленими в пористих структурах в умовах окислення.

В переважному втіленні винаходу гомогенний або гетерогенний каталізатор складається з солей або комплексів металів, що належать до груп IVb (група Ti), Vb (група V), VIb (група Cr), VIIb (група Mn), VIII (група Fe або Co або Ni), Ib (група Cu) та церію, індивідуально або як суміш. Переважними компонентами є зокрема Mn та/або Co, в комбінації з одним або більше металічними компонентами, такими, як наприклад, Zr, Hf, Ce, Hf або Fe. Концентрація металу в рідкому окислювальному середовищі становить від 0,00001 до 5% (% за вагою), переважно між 0,001% та 2%.

Крім того, концентрація розчинника в реакційному середовищі переважно визначається такою, щоб забезпечити співвідношення числа молекул розчинника до числа атомів металу-каталізатора між 0,5 та 100 000, переважно між 1 та 5000.

Концентрація розчинника в рідкому окислювальному середовищі може змінюватися в межах широких границь. Так, вона може знаходитись між 1 та 99% за вагою, що стосується загальної ваги рідкого середовища, то, більш переважно, вона може знаходитись в межах 2-50% за вагою рідкого середовища.

Можливим також є, без відходу від контексту винаходу, застосування розчинника в комбінації з іншою сполукою, що може, зокрема, мати ефект поліпшення виходу та/або селективності реакції окислення до адипінової кислоти та, зокрема, розчинення кисню.

Як приклади таких сполук можуть бути названі нітриди, гідроксидні сполуки або галогеновані сполуки, більш переважно фторовані сполуки. Зокрема як сполуки, що переважно є більш придатними, можуть бути названі нітрили, такі як ацетонітрил або бензонітрил, іміди, що належать до сімейства, розкритого в описі до Патенту EP 0 824 962, та більш конкретно N-гідроксисукцинімід (NHS) або N-гідроксифталімід (NHPI), або галогеновані похідні, такі як дихлорметан або фторовані сполуки, такі як:

- фторовані або перфторовані циклічні або ациклічні аліфатичні вуглеводні,
- фторовані ароматичні вуглеводні, такі як перфторотолуол, перфторометилциклогексан, перфторогептан, перфтороктан, перфторононан, перфтородекалін, перфторометилдекалін, α, α -трифторотолуол або 1,3-біс(трифторметил)бензол, фторовані або перфторовані естери, такі як перфтор(алкілоктаноат)и або перфтор(алкілнаноат)и,
- фторовані або перфторовані кетони, такі як перфторацетон,
- фторовані або перфторовані спирти, такі як перфторгексанол, перфтороктанол, перфторнонанол, перфтордеканол, перфтортретбутанол, 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, перфторокапронова кислота, перфтороктанова кислота, перфторнонанова кислота або перфторадипінова кислота,
- фторовані або перфторовані fluorinated or perfluorinated галогеніди, такі як перфторйодоктан або перфторобромоктан,
- фторовані або перфторовані аміни, такі як перфторотрипропіламін, перфторотрибутиламін або перфторотрипентиламін.

Більш конкретно, винахід застосовують для окислення циклоаліфатичних сполук, таких як циклогексан або циклододекан, до відповідних лінійних двохосновних кислот, адипінової кислоти або додекандіоевої кислоти.

Згідно з переважним втіленням винаходу винахід стосується прямого окислення циклогексану до адипінової кислоти киснем або кисневмісним газом в рідкому середовищі в присутності комбінації марганець/кобальт.

Реакцію окислення проводять при температурі в межах 50°C та 200°C, переважно між 70°C та 180°C. Її можна буде проводити при атмосферно-

му тискові. Крім того, в основному її проводять при тискові для того, щоб компоненти реакційного середовища залишалися в рідкій формі. Тиск може бути в межах 10 кПа (0,1 бар) та 20 000 кПа (200 бар), переважно між 100 кПа (1 бар) та 10 000 кПа (100 бар).

Кисень може бути застосований в чистому вигляді або в суміші з інертним газом, таким як азот або гелій. Можливим також є застосування повітря, більш-менш збагаченого киснем. Кисень переважно подається до середовища в кількості між 1 та 1000 молів на один моль сполук, що будуть окислені.

Процес окислення може здійснюватися безперервно або згідно з постадійним методом. Переважно, рідке реакційне середовище, що виходить з реактора, піддається обробці відомими методами, які, з одного боку, роблять можливим відділення та відновлення двохоосновних кислот, що утворюються, а з іншого боку, роблять можливим повторне використання не окислених або частково окислених органічних сполук, таких як, наприклад, циклогексан, циклогексаном та/або циклогексанон. Також краще, коли застосовують сполуку, яка ініціює реакцію окислення, таку як, наприклад, кетон, спирт, альдегід або гідропероксид. Циклогексанон, циклогексанол та циклогексилгідропероксид, що є проміжними сполуками реакції у випадку окислення циклогексану, переважно є індикаторними. Зазвичай ініціатор складає від 0,01% до 20% від ваги використовуваної реакційної суміші без врахування цих кількостей, що мають критичне значення. Ініціатор, зокрема, є корисним тоді, коли починається окислення. Його можна вводити на початку реакції.

Окислення також можна здійснювати при наявності води, введеної на початковій стадії процесу.

Як вказано вище, реакційну суміш, одержану в результаті окислення, піддають різноманітним операціям для відділення деяких з її компонентів для того, щоб, наприклад, зробити можливим їх повторне окислення або зробити можливим відновлення кислот, що утворилися.

Згідно з першим втіленням винаходу, середовище, яке виходить з окислювального реактора, безпосередньо піддають другій стадії окислення в присутності гомогенного або гетерогенного металічного каталізатора. Температурні умови та тиск можуть бути ідентичними тим, що застосовувались на стадії окислення вуглеводню, або відрізнятися від них. Окислюючим агентом, що застосовується, може бути, наприклад, кисень або кисневмісний газ, водний розчин пероксиду водню, озон, органічний гідропероксид або подібне. На цій стадії окислення α,ω -гідрокарбонів сполуку, таку як гідроксикапронова кислота, що утворюється у випадку окислення циклогексану, перетворюють на дикарбоніву кислоту. Як визначено вище, цю стадію окислення здійснюють або окислювальному реакторі, або в одному або більше додаткових реакторах.

Каталізатором переважно є гомогенний каталізатор, що складається принаймні з однієї сполуки металу, вибраної з групи, до якої входять 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, лантанодиди, такі як Ce, та їхні комбінації.

Також можливим є застосування гетерогенного каталізатора, що містить як каталітичну фазу одну з перелічених вище сполук металу.

На завершення цієї стадії реакційну суміш охолоджують та розділяють відстоюванням принаймні на дві рідкі фази: одну або більше органічних фаз, що по суті містять непрореагований вуглеводень, необов'язково розчинник та декілька проміжних продуктів окислення, таких як спирти та кетони, та водну фазу, що містить двохоосновні кислоти, які утворилися на стадії перетворення α,ω -гідроксикарбонівих сполук.

Переважно, органічну фазу деякий час промивають водою або кислим водним розчином з метою екстрагування максимальної кількості дикарбонівих кислот.

Органічну фазу, яка містить не окислений вуглеводень (циклогексан) та декілька проміжних продуктів окислення, таких як циклогексанон або циклогексаном, повертають на повторну переробку, переважно на стадію окислення вуглеводню.

У випадку, коли кислотний розчинник є розчинником, що має ліпофільну природу, цей розчинник присутній в органічній фазі, оскільки він нерозчинний у воді. З цієї причини його повертають на повторне використання на стадію окислення з не окисленим циклогексаном. Це повторне використання розчинника відбувається зокрема тоді, коли розчинник є вибраним із заміщених або незаміщених ароматичних кислот, таких як третбутилбензойна кислота.

Утворені двохоосновні кислоти, зокрема адипінову кислоту, відновлюють з водної фази, наприклад, кристалізацією.

Таким чином відновлені кислоти переважно очищають згідно зі стандартними методиками, описаними в численних документах. Серед методів очищення перевага віддається очищенню шляхом кристалізації з різноманітних розчинників, таких як вода, водний розчин оцтової кислоти або спирти. Методи кристалізацією розкриті, зокрема, в Патенті FR 2 749 299 та FR 2 749 300.

Більше того, якщо каталізатор для окислення вуглеводню не повністю піддається повторному використанню з органічною фазою і частково або повністю видаляється з водною фазою, він переважно буде видалений з водної фази різними методами, такими як, наприклад, екстрагування рідини рідиною, електродіалізом або обробкою на іонобмінних смолах.

В другому втіленні винаходу, стадію окислення α,ω -гідрокарбонівих сполук, таких як 6-гідроксикапронова кислота, здійснюють у водній фазі, відновленій після стадії охолодження окислювального реакційного середовища та відділеній шляхом відстоювання, та/або у водній фазі, одержаній від промивання органічної фази, а також у водній маточній рідині, відновленій протягом кристалізації двоосновної кислоти.

В цьому другому втіленні, окислення α,ω -гідрокарбонівих сполук киснем або кисневмісним газом, таким як, наприклад, повітря, здійснюють в

присутності каталізатора або без нього. Можливим також є застосування інших окислювальних агентів, таких як азотна кислота, водний розчин пероксиду водню або озон. Реакцію окислення проводять при температурі між 50°C та 150°C та при тискові кисню між 0,1 та 30 бар парціального тиску кисню.

Переважаю каталізатором, що використовується, є гетерогенний каталізатор, наприклад, каталізатор на носієві, що як каталітично активну металічну структурну одиницю містить сполуку або суміш сполук металічних компонентів, вибраних з групи, що складається з Au, Pt, Ru, Cr, Ti, V, Mn, Fe, Co, Zn, Mo, Rh, Pd, Ag, W, Re, Os та Bi. Як каталізатор, особливо придатний для винаходу, можуть бути названі каталізатори на основі платини, закріпленої на деревному вугіллі, оксиді алюмінію або оксиді титану, або каталізатор на основі платини та вісмуту, що закріплені на деревному вугіллі.

Цю операцію окислення можна здійснювати на всіх водних фазах, відновлених протягом екстракції та очищення дикарбонових кислот, зокрема в маточних кристалізаційних рідинах. Її також можна проводити одночасно з розділенням на водну та органічну фазу шляхом відстоювання.

Після окислення відновлене водне середовище обробляють так, як вказано вище, з метою екстрагування двохосновних кислот, зокрема, адипінової кислоти.

Переважаю, спосіб за винаходом може включати стадію гідролізу складних ефірів, утворених на стадії окислення. Така стадія гідролізу розкрита, наприклад, в Патенті FR 2 846 651.

Цю стадію гідролізу краще та переважно проводити в органічній фазі, відновленій після стадії охолодження та виділення шляхом відстоювання/відмивання.

Спосіб за винаходом робить можливим виробництво двохосновних кислот за допомогою окислення циклічних вуглеводнів киснем або кисневмісним газом з повторним використанням не окисленого вуглеводню без накопичення різних побічних продуктів, утворених на стадії окислення. Крім того, відновлена двохосновна кислота або кислоти можуть бути легко очищені, так як вони не контамінуються побічними продуктами з реакції окислення вуглеводню.

Інші переваги і деталі винаходу стануть більш явно зрозумілими в світлі прикладів, наданих виключно з метою пояснення.

Приклад 1: порівняльний

600 г водного розчину, одержаного відділенням реакційного середовища, що виникає внаслідок окислення циклогексану повітрям в присутності третбутилбензойної кислоти та каталізатора на основі марганцю та кобальту як описано в Патенті FR 2 828 194, зокрема містить:

- адипінову кислоту: 30%
- бурштинову кислоту: 2,35%
- глутарову кислоту: 5,60%
- 6-гідроксикапронову кислоту: 4,46%

Отриманий водний розчин охолоджують для того, щоб отримати кристалічну адипінову кислоту. Осад, одержаний після фільтрування, промивають

водою а потім поміщають в 300 мл води при нагріванні.

Новий розчин охолоджують для того, щоб зробити можливою кристалізацію адипінової кислоти. Цю операцію повторюють ще раз.

Гідроксикапронову кислоту кількісно визначають в адипінової кислоті, зібраній після кожної кристалізації:

- перша кристалізація: 1986 ppm
- друга кристалізація: 73 ppm
- третя кристалізація: 22 ppm

Цей тест показує, що необхідно проводити принаймні три послідовні кристалізації адипінової кислоти для того, щоб отримати низьку концентрацію гідроксикапронової кислоти в адипінової кислоті відповідно до необхідних нормативів.

Приклад 2:

580 г водного розчину, одержаного протягом окислення циклогексану повітрям в присутності третбутилбензойної кислоти та каталізатора на основі марганцю та кобальту як описано в Патенті FR 2 828 194, відмивають 250 мл води для того, щоб видалити різні водорозчинні сполуки, зокрема кислоти, що утворились, та 6-гідроксикапронову кислоту.

Кінцева водна фаза містить зокрема 1% за вагою мурашиної кислоти, 0,7% за вагою бурштинової кислоти, 3,4% за вагою глутарової кислоти, 7,3% за вагою адипінової кислоти та 1,4% за вагою 6-гідроксикапронової кислоти (НОСаp). 3,65 г цієї водної фази загрузають в автоклав, який перемишують зтрушуванням в присутності Pt, закріпленої на порошкоподібному деревному вугіллі, комерційно доступному від Engelhardt (молярне відношення НОСаp/Pt=15). Реакція відбувається під тиском повітря 25 бар і температурі 90°C протягом 3 годин. Після хроматографічного аналізу результати тестування є такими: перетворення 6-гідроксикапронової кислоти складає 100%, перетворення мурашиної кислоти -100% та реальний вихід адипінової кислоти складає 80% відносно 6-гідроксикапронової кислоти включно. Отриману суміш обробляють загально відомими методами для кристалізації адипінової кислоти. Вміст 6-гідроксикапронової кислоти (НОСаp) в адипінової кислоті після першої кристалізації складає менше ніж 2 ppm.

Приклад 3:

Повторюють Приклад 2, але заміняючи повітря перексидом водню H₂O₂ та платиновий каталізатор на носієві - 13 мг вольфрамової кислоти на стадії окислення 6-гідроксикапронової кислоти.

Після нагрівання до 20°C протягом 4 годин 20,4% гідроксикапронової кислоти перетворюється на адипінову кислоту.

Приклад 4:

Повторюють Приклад 2, але на стадії окислення 6-гідроксикапронової кислоти повітря повністю заміняють на 60% розчин азотної кислоти, а як каталізатор застосовують композицію, яка містить 6000 ppm, в перерахунку на вагу міді, нітрату міді (Cu(NO₃)₂·3H₂O) та 300 ppm, в перерахунку на ванадій, VO₃NH₄.

Реакцію проводять при 70°C протягом 3 годин. 6-гідроксикапронову кислоту повністю перетворюють

ють. Вихід адипінової кислоти становить 68% відносно 6-гідроксикапронової кислоти.

Приклад 5:

Повторюють Приклад 2, але платиновий каталізатор на деревному вугіллі замінюють ацетатом паладію, який додають в концентрації 10% за вагою.

Ступінь перетворення 6-гідроксикапронової кислоти складає 100%. Вихід адипінової кислоти складає 63% відносно 6-гідроксикапронової кислоти.

Приклад 6:

Повторюють Приклад 2, але платиновий каталізатор на деревному вугіллі замінюють каталізатором на носії, що як носій містить глинозем, а комбінацію Ag/Pd - як закріплену каталітичну фазу. Концентрація каталітичної фази в перерахунку на вагу металу складає 10% відносно глиноземного носія.

Ступінь перетворення 6-гідроксикапронової кислоти складає 57% та вихід адипінової кислоти складає 59% відносно перетвореної 6-гідроксикапронової кислоти.

Приклад 7:

Повторюють Приклад 2, але платиновий каталізатор на деревному вугіллі замінюють каталізатором на носії, що як носій містить активне деревне вугілля, а як закріплену каталітичну фазу - комбінацію Ru/Fe. Концентрація каталітичної фази в перерахунку на вагу металу складає 10% відносно вугільного носія.

Ступінь перетворення 6-гідроксикапронової кислоти складає 86% та вихід адипінової кислоти складає 46% відносно перетвореної 6-гідроксикапронової кислоти.

Приклад 8:

Повторюють Приклад 2, але платиновий каталізатор на деревному вугіллі замінюють каталізатором на носії, що як носій містить графіт, а як закріплену каталітичну фазу - комбінацію Pt/Bi. Концентрація каталітичної фази в перерахунку на вагу металу складає 10% відносно графітового носія.

Ступінь перетворення 6-гідроксикапронової кислоти складає 96% та вихід адипінової кислоти складає 81% відносно перетвореної 6-гідроксикапронової кислоти.

Приклад 9:

Повторюють Приклад 2, але платиновий каталізатор на деревному вугіллі замінюють каталізатором на носії, що як носій містить глинозем, а комбінацію Pt/Bi - як закріплену каталітичну фазу. Концентрація каталітичної фази в перерахунку на вагу металу складає 10% відносно глиноземного носія.

Ступінь перетворення 6-гідроксикапронової кислоти складає 82% та вихід адипінової кислоти складає 69% відносно перетвореної 6-гідроксикапронової кислоти.

Приклад 10:

Повторюють Приклад 2, але платиновий каталізатор на деревному вугіллі замінюють каталізатором на носії, що як носій містить оксид титану, а як закріплену каталітичну фазу - платину. Концентрація каталітичної фази в перерахунку на вагу металу складає 10% відносно вказаного носія.

Ступінь перетворення 6-гідроксикапронової кислоти складає 100% та вихід адипінової кислоти складає 69% відносно перетвореної 6-гідроксикапронової кислоти.