



УКРАЇНА

(19) UA (11) 36134 (13) A

(51) 7 C07C55/14

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ АДІПІНОВОЇ КИСЛОТИ

(21) 99116056

(22) 04.11.1999

(24) 16.04.2001

(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Кравченко Інна Василівна, Дишловий Василь Іванович, Тюпало Микола Федорович, Костилев Герман Іванович, Алексєєва Наталія Павлівна, Калінчук Галина Олексіївна, Запорожець Валентина Павлівна, Старчевський Володимир Людвікович, Пушкарь Ірина Володимирівна, Гандзюк Євген Олександрович, Балаушко Володимир Андрійович

(73) Кравченко Інна Василівна, Дишловий Василь Іванович, Тюпало Микола Федорович, Костилев

Герман Іванович, Алексєєва Наталія Павлівна, Калінчук Галина Олексіївна, Запорожець Валентина Павлівна, Старчевський Володимир Людвікович, Пушкарь Ірина Володимирівна, Гандзюк Євген Олександрович, Балаушко Володимир Андрійович

(57) Спосіб отримання адипінової кислоти, окисленням азотною кислотою циклогексанолу/анону або їх суміші в присутності каталізатора **відзначається** тим, що стадію окислення проводять в присутності багатоатомних спиртів в кількості 1,7–3,6% (в перерахунку на метиленгліколь) від ваги циклогексанолу/анону або їх суміші.

Винахід стосується способів виробництва адипінової кислоти окисленням циклогексанолу/анону або їх суміші азотною кислотою в присутності каталізаторів і може бути використаний в хімічній промисловості.

Відомий спосіб отримання адипінової кислоти окисленням циклогексанолу/анону або їх суміші з 5-12 атомами вуглецю в кільці азотною кислотою в присутності каталізаторів: альдегідів, одноатомних аліфатичних спиртів, кетонів або олефінів з розгалуженими молекулами в кількості 0,05-10% від циклогексанолу/анону [Пат. ЧССР 139129, кл. МКІ C07C 55/4, опубл. 15.11.1970 р.].

Недоліком описаного способу є:

- при використанні як каталізатора нерозчинних або обмежено-розчинних органічних сполук на межі розподілу фаз (циклогексанол/анон - водний розчин азотної кислоти), де проходить реакція окислення циклогексанолу/анону, органічна домішка знаходиться в зоні анолу/анону, що є позитивним для цільових супряжених реакцій. Але більш молекулярні введені органічні домішки з високою температурою кипіння мають занижену швидкість окислення відносно циклогексанолу, що призводить до порушення збалансованості по супряженим реакціям та нерациональному використанню введеної домішки, яка потім доокислюється в реакційному середовищі, при відсутності реакцій окислення анолу/анону і при наявності інших послідовних реакцій. Все це знижує селективність процесу за адипіновою кислотою й потребує до-

даткового очищення адипінової кислоти від висококиплячого баласту;

- при використанні як каталізатора безмежно-розчинних органічних речовин, які розподіляються потім в об'ємі водного розчину азотної кислоти, а не на межі розподілу фаз, зменшується імовірність організації цільових супряжених реакцій. Для підтримки високої селективності виявляється необхідним внесення домішок у великій кількості, наприклад, чистий ацетальдегід або додаткове використання солей кобальту;

- пероксид водню, наведений в таблиці, як в чистому вигляді, так і як компонент оцтової кислоти, при внесенні в реакційну систему, переміщується в зону азотної кислоти, де розщеплюється до води та кисню. Кисень при цьому змінює селективний іонно-молекулярний механізм на радикальний, який являється значно менш селективним.

Найбільш близьким за сукупністю ознак до даного винаходу є спосіб виробництва адипінової кислоти окисленням анолу/анону азотною кислотою в присутності мідно-ванадієвого каталізатору, який реалізовано в хімічній промисловості (Хімія і технологія продуктів органічного синтезу. Полупродукти для синтезу поліамідів. М.: Госхимиздат, 1963. - С. 40).

Недоліками цього способу є:

- низька селективність окислення анолу/анону в адипінову кислоту;

(19) UA (11) 36134 (13) A

- утворення побічних продуктів - суміші низьких дікарбонових кислот (НДК) (щавлевої, глутарової та янтарної), забруднених смолами, солями ванадію та міді, і, в цьому зв'язку, необхідність додаткових енергетичних та інших витрат для їх очищення;

- необхідність енергетичних та інших витрат на стадії приготування суміші каталізатора з азотною кислотою;

- одержання адипінової кислоти з домішками ванадію та міді, що знижує її вартість, та обмежує сфери використання.

В основу винаходу поставлена задача удосконалення способу виробництва адипінової кислоти шляхом окислення анолу/анону або їх суміші азотною кислотою в присутності каталізатора формаліну, який являє собою водний розчин двоатомного спирту - метиленгліколю, в кількості 2,8-6,0% в перерахунку на метиленгліколь 1,7-3,6% або інших багатоатомних спиртів: сорбіту, цукру, меласи від ваги анолу/анону або їх суміші при ваговому співвідношенні анол:анон 1:0-0:1, внаслідок чого збільшується селективність окислення анолу/анону до адипінової кислоти, виключається можливість попадання солей міді та ванадію в товарні продукти - адипінову кислоту та НДК; виключається необхідність додаткових енергетичних та інших витрат для очищення НДК; виключаються енергетичні та інші витрати на приготування суміші каталізатора із вихідних речовин - міді, метаванадату амонію, азотної кислоти та води.

Поставлена задача вирішується тим, що в зазначеному способі отримання адипінової кислоти окисленням анолу/анону або їх суміші азотною кислотою в присутності каталізатора, відповідно до винаходу, використовують анол/анон або їх суміші при їх ваговому співвідношенні 1:0-0:1 і азотну кислоту з концентрацією 56-57%. Процес ведуть при температурі 65-100°С та мольному співвідношенні анолу/анону або їх суміші до азотної кислоти 4,5:1 і більше. Як каталізатор використовують формалін з кількості 2,8-6,0 (в перерахунку на метиленгліколь – 1,7-3,6%) від ваги анолу/анону або їх суміші [3].

Замість формаліну (метиленгліколю) може бути використаний один із багатоатомних спиртів - сорбіт, цукор, меласа, гліцерин в кількості 1,7-3,6 (на метиленгліколь) від ваги анолу/анону.

Суттєвими відмінними ознаками запропонованого способу є:

- реакція окислення анолу/анону або їх суміші азотною кислотою проводять в присутності формаліну, взятого в кількості 2,8-6,0 (в перерахунку на метиленгліколь 1,7-3,6) від ваги анолу/анону або їх суміші;

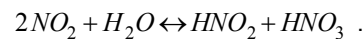
- реакція окислення анолу/анону або їх суміші азотною кислотою можлива в присутності одного з багатоатомних спиртів: сорбіту, цукру, меласи, гліцерину в кількості 1,7–3,6% (на метиленгліколь) від ваги анолу/анону або їх суміші.

Мідно-ванадієвий каталізатор, прийнятий по прототипу, являє собою суміш метаванадату амонію, нерозчинного в водному розчині азотної кислоти та азотнокислої міді, розчиненої в водному розчині азотної кислоти, виконує подвійну дію.

Метаванадат амонію збільшує ступінь окислення анолу/анону азотною кислотою на межі не-

змішуваних компонентів, в ході чого утворюється азотиста кислота в еквівалентній кількості відносно витраченого анолу/анону, яка потім розщеплюється до оксиду та діоксиду азоту. Діоксид азоту ( $NO_2$ ), як більш сильний окислювач, ніж азотна кислота, завдяки автокаталізу, сприяє швидкому проходженню цієї реакції. Із-за значної розчинності в азотній кислоті азотнокисла мідь одразу потрапляє в об'єм реакційної маси, де поглинає оксид азоту ( $NO$ ) з утворенням комплексного нітрозильного іону, який потім дисоціює до іону нітрозилу ( $NO^+$ ), а останній являє собою агента нітрозуювання наявного або утвореного в наступній реакції циклогексанону.

Механізм дії формаліну на цей процес багато в чому подібний до дії мідно-ванадієвого каталізатору. Товарний продукт формалін, що являє собою джерело метиленгліколю, в домішках 1-8% безмежно розчинного метанолу. При надходженні формаліну в зону реакції на межу розподілу фаз незмішуваних рідин, його компоненти, в залежності від ступеню їх розчинності, розподіляються двояко. Вода та метанол, як безмежно розчинні сполуки, потрапляють в об'єм, а метиленгліколь, як обмежено розчинна сполука, окислюється азотною кислотою разом з аном/анонном на межі розподілу фаз. При цьому до діоксиду азоту, утвореному при окисленні анолу/анону або їх суміші, приєднується і діоксид азоту - один з продуктів реакції окислення метиленгліколю азотною кислотою, завдяки чому також збільшується кількість нітролілів-іонів і, згідно реакції (1), укріплюється азотна кислота.



Таким чином, забезпечуються сприятливі умови для прискорення переходу ( $NO$ ) в ( $NO_2$ ), який має межу розчинності в азотній кислоті на рівні 45%. А так як весь час концентрація азотної кислоти в зоні реакції і в об'ємі реакційної маси вище зазначеної величини, то надлишок діоксиду азоту підлягає дисоціації до нітрозил-іону ( $NO^+$ ) та нітрат-іону ( $NO_3^-$ ). Перший з них реагує у наступній реакції з циклогексаноном, а нітрат-іон утворює з азотною кислотою комплекс  $NO_3^-$  ( $HNO_3$ ), який взаємодіє з протоном водню ( $H^+$ ), утвореним при окисленні циклогексанолу та при взаємодії метиленгліколю з азотною кислотою. При цьому, крім часткової регенерації азотної кислоти протікає ще реакція гідрогенізації циклогексанону до циклогексанолу при роботі з їх сумішшю, що сприяє збільшенню селективності.

З приведенного механізму видно, що витрата формаліну витікає з потреби по нітрозил-іону ( $NO^+$ ), надлишок якого в системі сприяє утворенню через динітросоциклогексанон побічних сполук і, як слідство, зниженню селективності процесу по адипіновій кислоті. При нестачі формаліну кількість нітрозил-іону ( $NO^+$ ) в реакційній системі знижується напроти стехіометрії і селективність процесу визначається на рівні показників по прототипу. При внесенні в систему формаліну в кількості 2,8-6,0% (в перерахунку на метиленгліколь 1,7-3,6%) від ваги циклогексанолу утворюється оптимальна концентрація нітрозил-іону і спостерігається адек-

ватне збільшення селективності окислення циклогексанолу до адипінової кислоти.

Формалін в умовах синтезу окислюється до вуглекислого газу ( $CO_2$ ) та води ( $H_2O$ ), які без додаткових енерговитрат десорбуються на стадіях віддувки газів та концентрування, що можливі при ліквідації недоокислених сполук з більшими молекулярною вагою та температурою кипіння, зазначених в аналогах. Крім того, утворений діоксид вуглецю сприяє розмішуванню (гомогенізації) реакційної маси на молекулярному рівні, що також впливає на підвищення селективності процесу. Адипінова кислота та побічні продукти НДК не мають в собі домішок металів та смол, які мають місце при використанні мідно-ванадієвого каталізатора за прототипом.

Технологія спрощується також завдяки виключенню із неї стадії приготування каталізатору із міді, метаванадату амонію, азотної кислоти та води.

При використанні цукру або меласи як домішок сорбіту початкова частина механізму технології виглядає інакше. Зазначені домішки при взаємодії з азотною кислотою розщеплюються до щавелевої кислоти, яка далі веде себе подібно до метиленгліколю.

Доказом здійснення запропонованого способу являються приведені нижче приклади.

Приклад 1 (за способом прототипу).

В круглдонну колбу з мішалкою, зворотним холодильником та краплевою лійкою вносять 300 мл 57%-ї азотної кислоти, 0,31 г міді та 0,09 г метаванадату амонію.

Розчин підігрівують до  $70^\circ C$ , після чого подають циклогексанол, підтримуючи температуру на рівні  $65-75^\circ C$ . Після введення 44,4 г циклогексанолу температуру реакційного розчину підіймають до  $95-100^\circ C$  і витримують систему на протязі 30 хвилин. Після охолодження розчину кристали відфільтровують, а потім двічі перекристалізують з води, згідно умов, реалізованих в промисловості (подвійна кількість води відносно ваги осадку), сушать при температурі  $110-130^\circ C$  до постійної ваги, зважують та визначають температуру плавлення. Вихід - 51,16 г сухої адипінової кислоти з температурою плавлення  $152,5^\circ C$ , що відповідає стандарту (ГОСТ 10558-80). Фільтрат та промивні води зважують і хроматографічним методом визначають вміст адипінової кислоти. Кількість її в розчині - 6,11 г, а загальна кількість відповідає селективності окислення циклогексанолу до адипінової кислоти на рівні 88,4%.

Приклад 2 (порівнювальний).

Умови дослідів ті ж, що в прикладі 1, але для приближення лабораторного дослідів до промислових параметрів за складом початкового реакційного середовища в вихідний розчин азотної кислоти вводили 6,4% глутарової та 3,2% янтарної кислоти.

Результати наведені в таблиці.

Приклади 3-8.

Умови дослідів ті ж, що в прикладі 2, але замість міді та метаванадату амонію вносили різну кількість формаліну (двоамтомний спирт)

Умови проведення дослідів та їх результати наведені в таблиці.

Приклади 9-13.

Умови дослідів ті ж, що в прикладах 3-8, але замість циклогексанолу використовували суміш циклогексанолу та циклогексанону в різних пропорціях.

Результати наведені в таблиці.

Приклад 14.

Умови дослідів ті ж, що в прикладі 3, але замість формаліну вносили цукор (п'ятиатомний альдегідоспирт).

Результати наведені в таблиці.

Приклад 15.

Умови дослідів ті ж, що в прикладі 3, але замість формаліну використовували сорбіт (шестиатомний спирт).

Результати наведені в таблиці.

Приклад 16.

Умови дослідів ті ж, що в прикладі 3, але замість формаліну використовували меласу (промідна сировина в виробництві спиртів).

Результати наведені в таблиці.

Приклад 17.

Умови дослідів ті ж, що в прикладі 3, але замість формаліну використовували гліцерин (трьохатомний спирт).

Результати наведені в таблиці.

З прикладів, пояснюючих даний спосіб, видно, що введення домішки формаліну сприяє збільшенню селективності процесу окислення циклогексанолу відносно подібного показника за прототипом на 2,4% відн., а при використанні як вихідної сировини суміші циклогексанолу та циклогексанону селективність процесу при цьому зростає на 6,5% відн.

Даний спосіб отримання адипінової кислоти дозволить збільшити потужність технологічної установки по виробництву адипінової кислоти без додаткових капітальних витрат з ступінню чистоти товарної продукції на міжнародному рівні. При використанні приведеної технології економічний ефект приблизно може бути на рівні 3627395 дол. США/рік.

Використані науково-патентні джерела ін формації:

1 Патент ЧССР 139129, кл. МКИ СЩ7 с55/4 оп. 15.11.1970 р. (аналог).

2. Химия и технология продуктов органического синтеза. Полупродукты для синтеза полиамидов. М.: Госхимиздат, 1963. - С. 36. (прототип).

3. Огородников С. К. Формальдегид. - Л.: Химия, 1984. - С. 80.

№ прикладу	Вихідна сировина	Вміст домішки, % від ваги циклогексанолу	Знайдено ад. кислоти	
			г	Селективність, %
1	За прототипом Циклогексанол	Cu-0,7; V-0,2	57,27	88,4
2	Циклогексанол+6,4% глутарової та 3,2% янтарної кислот від ваги водної азотної кислоти	Cu-0,7; V-0,2	59,60	92,0
3	Приклади з формаліном без Cu-V каталізатору Циклогексаном	2,5	58,04	89,6
4	Циклогексаном	2,8	58,89	90,9
5	Циклогексаном	4,0	60,70	93,7
6	Циклогексаном	5,5	61,15	94,4
7	Циклогексаном	6,0	58,56	90,4
8	Циклогексаном	6,3	58,04	89,6
9	Суміш циклогексанолу та циклогексанону у ваг. співвідношенні: 4,5:1	4,0	61,18	94,1
10	4:1	4,0	63,09	97,0
11	1:1	4,0	64,46	98,5
12	0,5:1	4,0	63,95	97,4
13	0:1	4,0	61,48	93,0
14	Приклади з багатоатомними спиртами без домішки формаліну та Cu-V каталізатору Циклогексаном	Цукор-1,8	61,02	94,2
15	Циклогексаном	Сорбіт-1,8	60,89	94,0
16	Циклогексаном	Меласа-1,8	60,96	94,1
17	Циклогексаном	Гліцерин-3,0	60,83	93,9

---

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
(044) 295-81-42, 295-61-97

---

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60x84 1/8.  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

---

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
(044) 268-25-22

---