



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45307

Kl. 12 o, 11

Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy*)

Bydgoszcz, Polska

Sposób otrzymywania kwasu adypinowego przez utlenianie cykloheksanolu kwasem azotowym

Patent trwa od dnia 15 października 1959 r.

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania kwasu adypinowego przez utlenianie cykloheksanolu kwasem azotowym.

Dotychczas znane sposoby otrzymywania kwasu adypinowego wykazują tę niedogodność, że w czasie prowadzenia procesu powstają duże ilości ługów macierzystych, zawierających do 8% kwasu adypinowego. Ługi te muszą być przy tych znanych sposobach poddawane zagęszczaniu przez odparowanie i powtórna krystalizację, co jest bardzo kłopotliwe i pracochłonne.

Niedogodności te usuwa sposób według wynalazku polegający na tym, że 96% roztwór

cykloheksanolu w lodowatym kwasie octowym utlenia się kwasem azotowym 40–60%, który wprowadza się do środowiska reakcji w ilości 4–6 mola na 1 mol cykloheksanolu w obecności powietrza, wywiązujące się zaś tlenki azotu kieruje się do wież absorbcyjnych, które zrasza się ługami macierzystymi pochodzącymi z filtracji gotowego produktu aż do uzyskania pożądanego stężenia kwasu azotowego w ługach, po czym stosuje się je do utleniania nowych, dozowanych w sposób ciągły, porcji 96%-wego cykloheksanolu w lodowatym kwasie octowym.

Proces ten prowadzi się w sposób ciągły w urządzeniu składającym się z jednego lub kilku reaktorów, do których wprowadza się w odpowiednich stosunkach surowce, z jednego

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr Sylwester Chybowski i mgr Aleksander Erikson.

lub dwóch wygrzewaczy, w których odbywa się dokończenie reakcji utleniania, z urządzenia do krystalizacji oraz z urządzenia do ciągłej filtracji, ustawionych kaskadowo i połączonych przelewami.

Poza tym urządzenie jest zaopatrzone w układ absorbcyjny do wychwytywania tlenków azotu, wywiązujących się w trakcie reakcji utleniania cykloheksanolu kwasem azotowym. W urządzeniu tym ługi macierzyste zawierające 25—40% kwasu azotowego i około 8% kwasu adypinowego zostają zateżone do 56—60%, za pomocą kwasu azotowego, powstającego w czasie zraszania z tlenków azotu zawartych w gazach odlotowych z reaktorów i wody zawartej w ługach macierzystych.

Zateżone w ten sposób ługi kierowane są z powrotem do procesu utleniania zamiast świeżego kwasu azotowego.

Sposób według wynalazku powoduje zwiększenie w wydzielających się podczas reakcji utleniania gazach, zawartości tlenków azotu dających się regenerować do kwasu azotowego ($\text{NO} \div \text{NO}_2$) kosztem gazów nie dających w tych warunkach kwasu azotowego ($\text{N}_2 \div \text{N}_2\text{O}$), co łącznie z wprowadzonym w wynalazku zastosowaniem ługów macierzystych, pochodzących z filtracji kwasu adypinowego do zraszania wież pozwala na prawie całkowite odzyskanie kwasów azotowego, azotowego i adypinowego, zawartych w tych ługach produkcyjnych.

W konsekwencji sposób według wynalazku pozwala na pełniejsze odzyskanie zawartych w odcinkach kwasów azotowego, azotowego i adypinowego z pominięciem stosowanych dotychczas energo — i pracochłonnych operacji związanych z wydzielaniem II frakcji kwasu adypinowego (odparowywanie ługów, druga krystalizacja, filtracja i oczyszczanie drugiej frakcji). Ponadto sposób ten na skutek przesunięcia reakcji w kierunku zwiększonego wytwarzania się $\text{NO} \div \text{NO}_2$ kosztem $\text{N}_2 \div \text{N}_2\text{O}$ oraz wyeliminowania strat kwasu azotowego i adypinowego, powstających w czasie odparowywania ługów macierzystych, pozwala na

zwiększenie wydajności w stosunku do dotychczas stosowanych technologii.

Sposób według wynalazku może być przy tym prowadzony zarówno bez stosowania katalizatorów jak i z dodatkiem różnych znanych i stosowanych w procesie otrzymywania kwasu adypinowego z cykloheksanolu, katalizatorów, np. wanadynianu amonu, soli miedziowych lub kombinowanego katalizatora wanadowo-miedziowego.

Na rysunku przedstawione jest schematycznie urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku, którego dwa przykłady są podane poniżej.

Przykład I. Do reaktora 1 wprowadza się w sposób ciągły 96%-wy roztwór cykloheksanolu w lodowatym kwasie octowym oraz 40—60%-wy kwas azotowy. Doprowadzona do tego reaktora 1 masa reakcyjna spływa przelewem do reaktora 2, do którego w sposób ciągły dozuje się następną porcję 96%-wego roztworu cykloheksanolu. Jednocześnie do obu tych reaktorów doprowadza się przez belkotkę powietrze. Masa reakcyjna spływa następnie z reaktora 2 przelewem do wygrzewacza 3, w którym zachodzi dokończenie procesu utleniania. Następnie masa reakcyjna spływa samotkiem z tego wygrzewacza 3 do pracującego w sposób ciągły krystalizatora 4, w którym na skutek ochłodzenia następuje krystalizacja kwasu adypinowego. Zawieszinę kryształów przelewa się do układu filtracyjnego, w którym odsacza się i przemywa kwas adypinowy. Kwas adypinowy kieruje się do suszarni, natomiast przesącz, zawierający 25—40% kwasu azotowego i około 8% kwasu adypinowego kieruje się do zraszania wież absorbcyjnych, do których jednocześnie doprowadza się wydzielające się w czasie utleniania w reaktorach tlenki azotu. W wyniku procesu absorpcji ługi macierzyste, kierowane do zraszania, zostają wzbogacone w kwas azotowy do 45—60% i jako takie są używane do utleniania nowych porcji cykloheksanolu zamiast świeżego kwasu azotowego. Świeży zaś kwas azotowy może

być dzięki temu używany w niewielkich jedynych ilościach do pokrycia strat. Chłodzenie w układzie reguluje się tak, aby w poszczególnych zespołach urządzenia temperatura kształtowała się jak następuje:

w układzie reaktorów	60—90° C
w wygrzewaczu	70—90° C
w krystalizatorze	15—20° C

Wydajność produktu wynosi około 80%, wydajności teoretycznej, gotowy zaś produkt zawiera 99,9% kwasu adypinowego.

Przykład II. Do reaktora 1 doprowadza się w sposób ciągły 40—60% kwas azotowy i cykloheksanol w stosunku 4—6 moli HNO_3 na 0,5 mola cykloheksanolu, przy czym jednocześnie doprowadza się jeden z wyżej wymienionych katalizatorów w ilości 0,2—0,3% w stosunku do ilości masy reakcyjnej. Z reaktora 1 masa reakcyjna spływa w sposób ciągły do reaktora 2, do którego jednocześnie doprowadza się w sposób ciągły drugą porcję cykloheksanolu dozowaną w ilości 0,5 mola. Do obu reaktorów doprowadza się przy tym poprzez belkotkę powietrze, regulując chłodzenie w obu tych reaktorach tak, aby temperatura w reaktorze 1 wynosiła 55—65° C, a w reaktorze 2 — 60—70° C.

Z reaktora 2 masę reakcyjną przelewa się do wygrzewacza 3, w którym zachodzi zakoń-

czenie reakcji, przy czym temperaturę w tym wygrzewaczu utrzymuje się na poziomie 70—90° C. Dalszy przebieg procesu i pozostałe parametry są analogiczne do podanych w przykładzie I. Wydajność gotowego produktu przy użyciu katalizatora wanadowo-miedziowego wynosi około 90% wydajności teoretycznej, czystość zaś produktu wynosi 99,9%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kwasu adypinowego przez utlenianie cykloheksanolu kwasem azotowym, znamieny tym, że 96%-wy roztwór cykloheksanolu w lodowatym kwasie octowym utlenia się kwasem azotowym 40—60%-owym, który wprowadza się do środowiska reakcji w ilości 1 mola na 4—6 moli cykloheksanolu w obecności powietrza, przy czym wywiązujące się tlenki azotu kieruje się do wież absorbcyjnych, które zrasza się ługami macierzystymi, pochodzącymi z filtracji gotowego produktu aż do uzyskania pożądanego stężenia kwasu azotowego w ługach, po czym stosuje się je do utleniania nowych, dozowanych w sposób ciągły, porcji 96%-wego roztworu cykloheksanolu w lodowatym kwasie octowym.

Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy

Zastępca: inż. Józef Felkner
rzecznik patentowy

