



(19) **UA** (11) **31 469** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 55/14**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 98094792, 11.09.1998

(24) Дата начала действия патента: 15.01.2003

(46) Дата публикации: 15.01.2003

(72) Изобретатель:

Кащеев Сергей Викторович, UA,
Мацаев Владимир Васильевич, UA,
Шевченко Юрий Владимирович, UA,
Федоров Александр Николаевич, UA,
Голубев Валентин Валентинович, UA,
Ильенко Игорь Борисович, UA,
Роменский Александр Владимирович, UA,
Рязанцев Николай Иванович, UA

(73) Патентовладелец:

Северодонецкое государственное предприятие
"Объединение "Азот", UA

(54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА АДПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Способ получения адипиновой кислоты путем окисления циклогексанола и/или циклогексанона азотной кислотой в присутствии медно-ванадиевого катализатора при температуре 72-90⁰С. Для осуществления способа используют технологическую установку, циркуляционный раствор, который поступает в реактор окисления, предварительно нагревают до необходимой

температуры, что обеспечивает стабилизацию устойчивой работы реактора окисления.

Официальный бюлетьень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 1, 15.01.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **31 469** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07C 55/14**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 98094792, 11.09.1998

(24) Effective date for property rights: 15.01.2003

(46) Publication date: 15.01.2003

(72) Inventor:

Kascheev Serhii Viktorovych, UA,
Matsaiev Volodymyr Vasyliovych, UA,
Shevchenko Yurii Volodymyrovych, UA,
Fiodorov Oleksandr Mykolaiovych, UA,
Holubiev Valentyn Valentynovych, UA,
Iliencko Ihor Borysovych, UA,
Romenskyi Oleksandr Oleksandrovych, UA,
Riazantsev Mykola Ivanovych, UA

(73) Proprietor:

Sieverodonetsk State Production Enterprise
"Association "Azot"", UA

(54) **A PROCESS FOR THE ADIPIC ACID PREPARATION**

(57) Abstract:

A process for preparation of adipic acid by oxidizing cyclohexanone and/or cyclohexanole by nitric acid in the presence of copper vanadium catalyst at the temperature 72-90°C. A process is realized using a technological installation, a recycling solution delivered to the reactor of oxidation is heated previously to a required

temperature, thus providing a stabilization of a steady work of a reactor of oxidation.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 1, 15.01.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **31 469** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 55/14**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
98094792, 11.09.1998

(24) Дата набуття чинності: 15.01.2003

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.01.2003

(72) Винахідник(и):

Кащеев Сергій Вікторович, UA,
Мацаєв Володимир Васильович, UA,
Шевченко Юрій Володимирович, UA,
Фьодоров Олександр Миколайович, UA,
Голубєв Валентин Валентинович, UA,
Ільєнко Ігор Борисович, UA,
Роменський Олександр Володимирович, UA,
Рязанцев Микола Іванович, UA

(73) Власник(и):

Сєвєродонецьке державне виробниче
підприємство "Об'єднання Азот", UA

(54) СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА АДІПІНОВОЇ КИСЛОТИ

(57) Реферат:

Спосіб одержання адипінової кислоти шляхом окислення циклогексанолу та/або циклогексанону азотною кислотою в присутності мідно-ванадієвого каталізатора при температурі 72-90⁰С. Для

здійснення способу використовують технологічну установку, циркуляційний розчин, що надходить в реактор окислення, попередньо нагрівають до необхідної температури, що забезпечує стабілізацію стійкої роботи реактора окислення.

Опис винаходу

Запропонований винахід відноситься до хімічної технології, а саме – до способів виробництва адипінової кислоти, та може бути використаний для покращення його виробництва.

Відомий спосіб виробництва адипінової кислоти в якому циклогексанол та/або циклогексанон окислюють азотною кислотою з контролем температури реакційної суміші шляхом рецикла частини розчину через зовнішній охолоджувальний цикл. Холодоагентом використовують вихідну органічну сировину.

Недостатком відомого способу є недостатньо стійка робота реактору в умовах відводу тепла на охолоджуючих поверхнях. Для запобігання цього процесу необхідні апарати з розвинутою поверхнею теплообміну, що значно ускладнює конструкцію апарату та збільшує його вагу. Крім цього, це потребує розходу значної кількості охолоджуючої води.

Відомий також спосіб одержання аліфатичних дикарбонових кислот [1] в якому окислення циклоалканолів та циклоалканонів азотною кислотою проводять в вакуумі в присутності мідно-ванадієвого каталізатору, При цьому тепло реакції відводиться шляхом випарювання частини реакційної суміші при температурі її кипіння. Це дозволяє, використовувати низькопотенційне тепло реакції для виділення із реакційної суміші значної частини води, що заявилася в наслідок реакції, та одночасно виключає необхідність охолодження через поверхню кристалізуючих середовищ.

Недостатком цього способу є використання вакууму, який сприяє дегазації реакційної суміші. При цьому значна частина розчинених оксидів азоту виходить з розчину, що приводить до зниження ступені окислення органічної сировини. Це також знижує: селективність реакції, а при Безперервному його проведенні являється фактором, дестабілізуючим процес окислення.

Відомий також спосіб одержання адипінової кислоти [2] окисленням циклогексанолу, циклогексанону, або їх суміші молекулярним киснем в присутності каталізатору та в середовищі насиченої C2-C6 кислоти, як розчинника, в основному реакторі, при температурі 38-66°C.

Для підтримання високої швидкості реакції в основному реакторі запропоновано періодично чи безперервно вводили малі порції тієї реакційної суміші, нагрітої, хоча є на 14 градусів Цельсія більше, ніж температура, яка підтримується в реакторі, з одночасною обробкою цієї суміші молекулярним киснем.

Але цей спосіб надто ризиковий з точки зору пожежної та вибухової безпеки процесу окислення та зовсім не може бути використаний в процесах окислення циклогексанолу, циклогексанону або їх суміші, що проводяться без розчинника, внаслідок можливого виникнення цепної, місцями не керованої реакції яка супроводжується вибухом.

Найбільш близьким по сукупності істотних ознак є спосіб виробництва адипінової кислоти шляхом окислення циклогексанолу, та/або циклогексанону азотною кислотою в присутності мідно-ванадієвого каталізатору при температурі 72-90°C і циркуляції через реактор окислення більшої частини реакційної суміші, звільненої від оксидів азоту та зконцентрованої по азотній кислоті в вакуумі, з відбором із циркуляційного потоку меншої його частини для виділення адипінової кислоти та маточного розчину, повернення його на стадію концентрування по азотній кислоті та/або єднання його з циркуляційним розчином [3].

По даному способу через реактор окислення циркулюють 90-93% реакційної суміші, звільненої від оксидів азоту шляхом отдувки та вакуумування. Відток тепла реакції з розчину, який виходить з реактору, здійснюють шляхом випарювання частини реакційного розчину вакуумом в вакуум-ректифікаційній колоні. При цьому концентрацію азотної кислоти доводить до рівня, який відповідає її концентрації в реакторі окислення. Температура циркуляційного розчину, що повертається в реактор окислення дорівнює або трохи нища температури куба вакуум ректифікаційної колоні. Температуру в реакторі окислення підтримують шляхом зміни нагрівки по органічній сировині та циркуляційного розчину. Вихідну органічну сировину подають в циркуляційний потік реакційної суміші, в якому розчинені компоненти каталізатору. Циркуляційний контур зв'язує в одну реакційну систему реактор, отдувочну колону та вакуум-ректифікаційну колону. Меншу частину (7-10% загальної маси) концентрованої реакційної суміші виводять з кубу вакуум-ректифікаційної колоні і направляють на виділення адипінової кислоти методом кристалізації з розчину та центрифугування. Під маточним розчином розуміють також промивні води, що використовують при промивці кристалів адипінової кислоти.

Недостатком цього способу є дестабілізація стійкої роботи реактору окислення.

Це обумовлено нестабільністю температури розчину, який виходить з кубу вакуум-ректифікаційної колоні, зміною нагрівки та складу вихідної органічної сировини, нагрівки маточного розчину та наявності єдиного циркуляційного контуру, що зв'язує в єдину реакційну систему в прямому та зворотньому порядку реактор, отдувочну та вакуум-ректифікаційну колоні. Воду з реакційного розчину в вакуум-ректифікаційній колоні випарюють тільки за рахунок зменшення тиску без допомоги зовнішнього тепла, Спроба хоча б незначно підвищити температуру в цьому середовищі викликає значне збільшення корозії та пінення розчину на ректифікаційних тарілках колоні, що значно (до 60%) знижує ефективність роботи колоні. В вакуум-ректифікаційну колону та/або безпосередньо в циркуляційний розчин, що поступає в реактор окислення, поступає також маточний розчин із стадії виділення адипінової кислоти, кількість якого може змінюватись як за рахунок порушення технологічного режиму, так і при необхідності періодичної промивки технологічного обладнання від кристалів адипінової кислоти. При зміні нагрівки по вихідній органічній сировині та/або її складу, зміні нагрівки на вакуум-ректифікаційну колону температура розчину, який виходить з кубу колоні і поступає в реактор окислення, може бути недостатньою для інтенсифікації процесу окислення. Такий зворотній зв'язок між апаратами по температурі дестабілізує стійку роботу реактору окислення та приводить до

зниження селективності процесу окислення за рахунок розвитку побочної реакції етерифікації спирту, що проявляється в наявності органіки у вигляді циклогексилнітрату в дистилляті вакуум-ректифікаційної колони.

В основу винаходу поставлена задача створення способу виробництва адипінової кислоти, у якому шляхом введення додаткової операції забезпечується стабілізація стійкої роботи реактору окислення.

Ця задача вирішується тим, що у відомому способі виробництва адипінової кислоти шляхом окислення циклогексанолу та/або циклогексанону азотною кислотою в присугнісчі мідно-ванадієвого каталізатору при температурі 72-90°C і циркуляції через реактор окислення більшої частини реакційного розчину, звільненого від оксидів азоту отдувкою і сконцентрованого по азотній кислоті шляхом вакуумування, з відбором меншої частини циркуляційного розчину для виділення адипінової кислоти та маточного розчину, повернення його на стадію концентрування по азотній кислоті та/або єднання його з циркуляційним розчином, циркуляційний розчин, що поступає в реактор окислення, попередньо нагрівають до температури, яка вище температури вакуум-концентрування, але нижче температури окислення.

Особливістю запропонованого способу є додаткова операція нагрівання циркуляційного розчину до необхідної температури перед його поданням в реактор окислення.

Відомо, що стабільність окислення обумовлена загальною конверсією органічної сировини, її селективністю, відсутністю органіки в дистилляті, достатньою якістю адипінової кислоти, та залежить від складу та навантаження органічної сировини, температури окислення, навантаження та температури циркуляційного розчину та багатьох інших факторів, наприклад часу перебування в реакторі окислення, часу та інтенсивності змішування, але авторами експериментально встановлено, що саме додаткове нагрівання циркуляційного розчину, що поступає в реактор окислення, до температури, яка вище температури куба вакуум-ректифікаційної колони але нижче температури в реакторі окислення, дозволяє змінити залежність процесів зворотнього зв'язку єдиної реакційної системи та стабілізувати цим самим стійку роботу реактору окислення.

Крім цього запропонований дозволяє:

- підвищити селективність процесу окислення суміші з підвищеним вмістом анону,
- більш ефективно використовувати вихідну сировину,
- змінювати навантаження реактору окислення по органічній сировині та окислювати суміші циклогексанолу з підвищеною кількістю циклогексанону без зниження селективності процесу окислення,
- змінювати навантаження вакуум-ректифікаційної колони незалежно від температури розчину, що виходить з кубу колони.

Пошук, проведений у джерелах патентної та науково-технічної інформації показав, що сукупність всіх істотних ознак заявленого способу виробництва адипінової кислоти не відома. Отже запропонований спосіб відповідає вимогам новизни, тому що не відомий з рівня техніки.

Запропонований спосіб має винахідницький рівень, тому що заявником запропонована нова сукупність відомих у техніці дій, що дозволяють досягнути несподіваного результату, явно не витікаючого з очевидності" з відомих властивостей та характеристик цих дій.

Запропонований спосіб включає наступні стадії:

- окислення циклогексанолу та/або циклогексанону азотною кислотою в присутності мідно-ванадієвого каталізатору при температурі 72-90°C,
- циркуляція через реактор окислення більшої частини реакційного розчину, звільненого від оксидів азоту та сконцентрованого по азотній кислоті,
- отдувка оксидів азоту з реакційного розчину,
- вакуум-ректифікаційне концентрування по азотній кислоті реакційного розчину при температурі 65-71°C, вакуумі 100мм рт. ст.,
- відбір меншої частини циркуляційного розчину для виділення адипінової кислоти, та маточного розчину,
- повернення маточного розчину на стадію концентрування по азотній кислоті та/або єднання його з циркуляційним розчином, причому циркуляційний розчин, який направляють в реактор окислення, попередньо нагрівають до температури, яка вище температури вакуумконцентрування, але нижче температури окислення.

Для здійснення запропонованого способу використовують технологічну установку окислення циклогексанолу та його суміші з циклогексаном азотною кислотою в адипінову кислоту, схематично представлену на фіг.2.

Згідно цієї схеми реакційний розчин після виходу з реактору і направляють по контуру циркуляції в отдувочну колону 2, куди через фільтр 3 подають воздух для отдувки оксидів азоту, а потім реакційний розчин направляють в вакуум-ректифікаційну колону 4. Із кубу колони 4 меншу частину реакційного розчину направляють для виділення з неї адипінової кислоти, а більшу частину, що залишилася направляють в теплообмінник 5, після якого реакційний розчин поступає в реактор окислення і. На схемі також показані холодильник 6 та збірник флегми 7.

Запропонований спосіб пояснюється прикладами,

Приклади №1-2 (приведені для порівняння по прототипу).

Процес здійснюють по схемі, представленій на фіг.1. В реактор окислення і подають 57% азотну кислоту масою 5,3т/ч, циркулюючий реакційний розчин масою 609,8т/ч з розчиненим в ньому каталізатором, і 2,3т/ч циклогексанолу або його суміші з циклогексаном. Окислення проводять при температурі на виході 72-90°C, Р до 700мм вод.ст.

Получений реакційний розчин з реактору і направляють в отдувочну колону 2, куди через фільтр 3 подають 2789,0кг воздуха для отдувки з реакційного розчину оксидів азоту. Реакційний розчин, звільнений від основної кількості оксидів азоту, направляють в вакуум-ректифікаційну колону 4 для випарювання води при залишковому тиску у верхній частині колони 100мм рт.ст. одержаний реакційний розчин масою 660,5т/ч розділяють на два

потоки, один з яких направляють на окислення в реактор і у вигляді циркуляційного потоку, а другий масою 50,8т/ч направляють на виділення адипінової кислоти кристалізацією та центрифгонням. Крім реакційного розчину в вакуум-ректифікаційну колону подають також маточний розчин, після виділення з нього адипінової кислоти та воду для зрошення верхніх тарілок колони для зниження виносу продукту з парами. Ряд показників роботи окислювального вузла приведений у прикладах 1-2 таблиці 1.

Приклади 3-5 характеризують роботу установки виробництва адипінової кислоти по запропонованому способу.

Процес здійснюють по схемі, представлений на фіг.2.

В реактор, який працює при параметрах, описаних в прикладах 1-2, подають циклогексанол або його суміш з циклогексаном, свіжу азотну кислоту і циркуляційний реакційний розчин. Циркуляційний розчин перед подачею в реактор і направляють в теплообмінник 5, де його нагрівають до необхідної температура"три. Показники роботи установки приведені в прикладах 3-5 таблиці 1.

Приведені приклади 3-5 запропонованого способу показують можливість досягнення заявляемого технічного результату при використанні запропонованої сукупності істотних ознак. Корисний ефект запропонованого способу виробництва адипінової кислоти є в тому, що в порівнянні з прототипом запропонований спосіб дозволяє:

- практично повністю виключити витрати вихідної сировини на одержання побічної сполуки циклогексилнітрату,
- підвищити селективність процесу окислення при окисленні суміші циклогексанолу га циклогексанону.

Таблиця 1						
№ п/п	Найменування показників	Приклади				
		№1	№2	№3	№4	№5
1	Маса сировини, т/ч	2,3	2,3	2,3	2,3	1,8
2.	Склад суміші, % мас.анолу	100	80	100	80	60
3	Циркуляція, м3/ч	630	400	550	400	560
4.	Селективність, %	93,5	93,1	93,4	94,7	94,8
5.	Температура реактору, °С					
	на вході	69	71	77	76	80
	на виході	78	86	87	86	88
6.	Температура куба колони, °С	69	71	71	71	71
7.	Маса флегми в колону, м3/ч	6,5	6,3	6,4	6,5	6,5
8.	Маса дистиляту, м3/ч	19,0	19,0	20,0	19,0	19,0
9.	Наявність органіки в дистиляті	Присутня	Присутня	Відсутня	Відсутня	Відсутня

Література:

1. Патент ФРГ №1280840, НКИ І2о-11, заявл. 08.09.65г., публ. 24.10.68г.
2. Патент США №3869508, кл. МКИ С07С 51/18, 55/14, заявл. 13.12.68г., публ. 04.03.75г.
3. Патент ФРГ №1238000, МКИ С07С 51/18, заявл. 03.11.64г., публ. 26.06.80г.(аналог – патент Франції №1428374, заявл. 11.03.65, публ. 03.01.66.).

Формула винаходу

Спосіб одержання адипінової кислоти шляхом окислення циклогексанолу та/або циклогексанону азотною кислотою в присутності мідно-ванадієвого каталізатора при температурі 72-90⁰С і циркуляції через реактор окислення більшої частини реакційного розчину, звільненого від оксидів азоту продуванням і сконцентрованого по азотній кислоті шляхом вакуумування, з відбором меншої частини циркуляційного розчину для виділення адипінової кислоти та маточного розчину, повернення маточного розчину на стадію концентрування по азотній кислоті та/або з'єднання його з циркуляційним розчином, який відрізняється тим, що циркуляційний розчин, що надходить в реактор окислення, попередньо нагрівають до температури, яка вище температури вакуумконцентрування, але нижче температури окислення.

Фіг.1

Фіг.2

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 1, 15.01.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

