

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. April 2009 (30.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/053341 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 51/31 (2006.01) *C07C 55/14* (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/064160

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Oktober 2008 (21.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 050 713.7
22. Oktober 2007 (22.10.2007) DE
10 2008 009 992.9
19. Februar 2008 (19.02.2008) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MILLER, Christian [DE/DE]; Siebenbauernhof 3, 67146 Deidesheim (DE).
JAWOREK, Thomas [DE/DE]; Am Kleisinger 4, 67169 Kallstadt (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: METHOD FOR THE OXIDATION OF CYCLOALIPHATIC ALCOHOLS, CYCLOALIPHATIC KETONES, OR MIXTURES THEREOF WITH AQUEOUS NITRIC ACID AND TREATMENT OF THE DICARBOXYLIC ACIDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR OXIDATION VON CYCLOALIPHATISCHEN ALKOHOLEN, CYCLOALIPHATISCHEN KETONEN ODER DEREN GEMISCHE MIT WÄSSRIGER SALPETERSÄURE UND AUFARBEITUNG DER DICARBONSÄUREN

(57) Abstract: A method for producing dicarboxylic acids by oxidation of cycloaliphatic alcohols, cycloaliphatic ketones, or mixtures thereof with nitric acid, in that the reaction and separation of the components is performed in a fractionation or rectification column.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäuren durch Oxidation von cycloaliphatischen Alkoholen, cycloaliphatischen Ketonen oder deren Gemische mit Salpetersäure, indem man die Umsetzung und Trennung der Komponenten in einer Fraktionier- oder Rektifikationskolonne durchführt.



WO 2009/053341 A2

Verfahren zur Oxidation von cycloaliphatischen Alkoholen, cycloaliphatischen Ketonen oder deren Gemische mit wässriger Salpetersäure und Aufarbeitung der Dicarbonsäuren

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oxidation von cycloaliphatischen Alkoholen, cycloaliphatischen Ketonen oder deren Gemische mit wässriger Salpetersäure und Aufarbeitung der Dicarbonsäuren durch Destillation.

10

Die Synthese von Dicarbonsäuren kann durch Oxidation von cycloaliphatischen Alkoholen, cycloaliphatischen Ketonen oder deren Gemische in wässriger Salpetersäure mit Hilfe von sauerstoffhaltigen Gasen erfolgen.

15 Aus der US-A-3 754 024 ist ein semikontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäuren durch Oxidation von cycloaliphatischen Alkoholen, cycloaliphatischen Ketonen oder deren Gemische in wässriger 40 bis 70 %-iger Salpetersäure bekannt, bei dem die Reaktion in einer Verdampferapparatur unter siedenden Bedingungen bei Temperaturen von 70 bis 80°C bei 150 bis 200 mbar durchgeführt wird. Mit der Ver-
20 dampferapparatur verbunden ist ein Kolonnenaufsatz, in der die flüchtigen Komponenten Salpetersäure und Wasserdampf destillativ getrennt werden. Die Abdampfrate wird dabei durch die Zufuhr an Eduktlösung kontrolliert.

25 Aus der DE-A-30 35 809 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von gesättigten, aliphatischen Polycarbonsäuren durch Oxidation von cycloaliphatischen Alkoholen, cycloaliphatischen Ketonen oder deren Gemische mit Salpetersäure in Gegenwart eines Oxidationskatalysators bei erhöhter Temperatur und Unterdruck in einem Siede- reaktor mit aufgesetzter Rektifizierkolonne und stickoxidhaltigem Schleppegas bekannt.

30 Die zuvor genannten Verfahren ließen zu wünschen übrig.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zu entwickeln.

35 Demgemäss wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäuren durch Oxidation von cycloaliphatischen Alkoholen, cycloaliphatischen Ketonen oder deren Gemische mit Salpetersäure gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Umsetzung und Trennung der Komponenten in einer Fraktionier- oder Rektifikationskolonne durchführt.

40

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich wie folgt durchführen:

Figur

Bei einer Temperatur von 40 bis 120°C, bevorzugt 60 bis 90°C, besonders bevorzugt 70 bis 80°C und einem Druck von 1 bis 2000 mbar, bevorzugt 50 bis 300 mbar, besonders bevorzugt 100 bis 200 mbar können cycloaliphatische Alkohole, cycloaliphatische Ketone oder deren Gemische mit Salpetersäure in Gegenwart eines Katalysators in einer Fraktionier-, Reaktions- und/oder Rektifikationskolonne umgesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden.

Als Fraktionier-, Reaktions- und/oder Rektifikationskolonnen eignen sich in der Regel solche Kolonnen mit oder ohne, bevorzugt mit Einbauten, die 1 bis 150, bevorzugt 2 bis 100, besonders bevorzugt 3 bis 50, insbesondere 4 und 20 theoretischen Trennstufen (Böden) enthalten. Die Fraktionier-, Reaktions- und/oder Rektifikationskolonnen enthalten in der Regel mindestens drei (3), also 3 bis 20, bevorzugt 3 bis 10, besonders bevorzugt 3 bis 6, insbesondere 3 mit Einbauten versehene Segmente, die direkt aufeinander folgen oder bevorzugt mit Zwischenräumen versehen sind. Die einzelnen Segmente können in sich noch unterteilt sein und verschiedene Einbauten enthalten. Die Zwischenräume haben in der Regel ein Längenverhältnis zu dem darunter liegenden Segment von 0,01:1 bis 10:1, bevorzugt 0,1:1 bis 5:1, besonders bevorzugt 0,2:1 bis 1:1. In der Regel enthalten die Fraktionier-, Reaktions- und/oder Rektifikationskolonnen einen Sumpf- und einen Kopfbereich, der in der Regel keine Einbauten enthält.

Bei der Destillation handelt es sich um ein thermisches Trennverfahren. Dabei wird die Trennung eines Flüssigkeitsgemisches durch Teilverdampfung des Gemisches und anschließender Kondensation des Gemischdampfes erreicht. Der Dampf über dem siedenden Flüssigkeitsgemisch enthält mehr leichtsiedende Komponenten als das Flüssigkeitsgemisch. Wird der Dampf abgezogen und kondensiert, dann ist das Destillat reicher an Leichtersiedendem als das eingesetzte Flüssigkeitsgemisch. Das Destillationsverfahren besteht aus Verdampfen und Kondensieren. Im einfachsten Fall besteht der Prozess aus einem einfachen diskontinuierlichen Verdampfen und dem räumlich getrennten Kondensieren des abgedampften Gemischdampfes. Das Grundprinzip der destillativen Trennung sind die unterschiedlichen Dampfdrücke der Gemischkomponenten. Die Stoffe mit dem höheren Dampfdruck halten sich bevorzugt in der Dampfphase auf. Durch einfache Destillation erhält man so eine Anreicherung der leichtflüchtigen Komponente im Destillat. Durch einfache Destillation erhält man so eine Aufkonzentrierung. Um eine bessere Trennung zu bekommen, wird die Destillation wiederholt durchgeführt und dabei Dampf und Flüssigkeit im Gegenstrom geführt. Dieser Prozess wird auch Rektifikation oder auch fraktionierte Destillation genannt. Wird dem Trennprozess gleichzeitig eine chemische Reaktion überlagert, handelt es sich um eine Reaktivdestillation, auch genannt Reaktivrektifikation.

Die wichtigsten Bestandteile einer Rektifikationskolonne ist die Rektifiziersäule oder auch Kolonne, genannt sowie der Kolonnenkopf und der Kolonnensumpf. Die Kolonne besteht in der Regel aus einem Kolonnenmantel und Kolonneneinbauten, die für einen möglichst intensiven Stoff- und Wärmeübergang sorgen. Jede kontinuierlich betriebene

5 Kolonne hat mindestens einen Zulauf, einen Kopfabzug und einen Sumpfabzug. Der Kolonnenteil oberhalb des Zulaufs wird als Verstärkungsteil, der unterhalb des Zulaufs als Abtriebsteil bezeichnet. Außerdem können bei Bedarf an unterschiedlichen Stellen zwischen Kopf und Sumpf weitere Seitenströme entnommen werden. Der unterste

10 Teil der Kolonne unterhalb der Kolonneneinbauten wird als Kolonnensumpf und der oberste Teil oberhalb der Einbauten als Kolonnenkopf bezeichnet. Als wichtigste Zusatzapparate werden zur Beheizung bzw. zum Erzeugen der Dampfphase ein Verdampfer und zum Abkühlen bzw. Kondensieren der Brüden ein oder auch mehrere Kondensatoren benötigt. Um in der Kolonne den Gegenstrom von Gas und Flüssigkeit zu erzielen, muss ein Teil der Brüden in kondensierter Form zum Kolonnenkopf zu-

15 rückgeführt werden.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 theoretische Trennstufen, in der Reaktionszone oberhalb des Sumpfes, 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 theoretische Trennstufen, in der mittleren Zone und 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 7 theoretische Trennstufen, im oberen Teil der Kolonne unterhalb des Kolonnenkopfes oberhalb des Zulaufstroms, vorgesehen werden.

20

Als Einbauten eignen sich in der Regel Füllungen aus Raschig-Ringen, Pall-Ringen, Berl-Sättel (verschiedene Hersteller, wie z.B. Fa. Raschig), sowie Hy-Pak und Intalox-Füllkörper (Fa. Norton), Top-Pak und VSP-Füllkörper (Fa. Vereinigte Füllkörper-Fabriken) bzw. Hiflow Ringe (Fa. Reuscher) sowie jede andere Art von Füllkörpern. Packungen wie die SULZER Mellapak, CY, BX, DX oder EX Packung, Montz Pak in der A, B oder C Ausführung, Koch Flexipak, Rombopak, oder jede andere Art von Packungen sowie Trennböden wie zum Beispiel Lochböden, Glockenböden, Ventilböden, Dualflowböden, Tunnelböden in ein- oder mehrflutiger Ausführung, bevorzugt Glocken- oder Tunnelböden, besonders bevorzugt Tunnelböden in der Ausführung der Thor-

25

30 mann®-Böden der Firma Montz.

Als Dicarbonsäuren eignen sich Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Heptandisäure, Octandisäure, Nonandisäure, Decandisäure Undecandisäure, Dodecandisäure., bevorzugt Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und Dodecandisäure, besonders bevorzugt Adipinsäure und Dodecandisäure.

35

Als cycloaliphatische Ketone eignen sich Cyclobutanon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Cyclooctanon, Cyclononanon, Cyclodecanon, Cycloundecanon, Cyclododecanon, bevorzugt Cyclobutanon, Cyclopentanon, Cyclohexanon und Cyclododecanon, besonders bevorzugt Cyclohexanon und Dyclododecanon.

40

Als cycloaliphatische Alkohole eignen sich Cyclobutanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Caclononanol, Cyclodecanol, Cycloundecanol, Cyclododecanol, bevorzugt Cyclobutanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol und Cyclododecanol, besonders bevorzugt Cyclohexanol und Cyclododecanol.

Als Katalysatoren eignen sich Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer und Vanadin, bevorzugt Cobalt, Kupfer und Vanadin, besonders bevorzugt Kupfer und Vanadin.

10 Als Salpetersäure eignet sich wässrige Salpetersäure wie 20 bis 98 gew.-%ige, bevorzugt 30 bis 80 gew.-%ige, besonders bevorzugt 40 bis 70 gew.-%ige, insbesondere 55 bis 65 gew.-%ige Salpetersäure.

15 Eine vorteilhafte Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nachfolgend anhand der Figur 1 beschrieben. Die darin beschriebenen Apparate, Parameter und Randbedingungen gelten auch für die allgemeine Beschreibung der vorliegenden Erfindung.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren kann zweckmäßigerweise so durchgeführt werden, dass man die wässrige Salpetersäure zusammen mit einem Katalysator über den Zulauf (1) und oder Zulauf (2) auf die Einbauten des Bereiches (II) einer als Reaktions- und Rektifikationskolonne fungierenden Fraktionierkolonne (A) dosiert. Zusätzlich kann ein Teil der Salpetersäure über den Zulauf (3) unterhalb des Bereiches (II) der Kolonne oder über den Zulauf (4) in den Sumpf der Kolonne gegeben werden. Über die Zuläufe 25 (1) bis (4) kann es ebenfalls von Vorteil sein Rückführströme, die ggf. Produkt und Nebenprodukte, Salpetersäure, Wasser und Katalysator in unterschiedlicher Zusammensetzung enthalten, der Kolonne zuzuführen.

30 Das Edukt bestehend in der Regel aus Cycloalkanon(en), Cycloalkohol(en) oder deren Gemische in unterschiedlicher Zusammensetzung und kann vorzugsweise getrennt von der Salpetersäure über die Zulaufströme (5.n) mit $n = 1$ bis unendlich ebenfalls auf die Einbauten des Bereiches (II) bzw. ganz oder teilweise direkt unterhalb des Bereiches (II) der Kolonne zugeführt werden. Dabei kann es von Vorteil sein, Cycloalkon(e), Cycloalkohol(e) oder bevorzugt deren Gemische von ganz oder teilweise gasförmig 35 oder flüssig über die Zulaufströme (5.n) mit $n = 1$ bis unendlich zuzugeben. Die Zahl der Zugabestellen von Cycloalkon(en), Cycloalkohol(en) oder deren Gemische im Bereich (II) der Kolonne beträgt in der Regel zwischen 1 und unendlich, also 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 30, besonders bevorzugt 1 bis 8, insbesondere 1 und 3 Zugabestellen. Die Zugabe kann ganz oder teilweise in die Flüssigphase oder Gasphase im Bereich 40 der Einbauten (II) erfolgen. Dabei ist es von Vorteil Cycloalkon(e), Cycloalkohol(e) oder deren Gemische möglichst feinverteilt z. B. über Düsen, Rohre mit Löchern mit geeigneten Vorrichtungen wie Düsen, Flüssigkeitsverteiler, Düsenrohre mit Löchern in die

Kolonne einzubringen. Als geeignete Vorrichtungen haben sich Ring- oder Stabverteiler mit feinverteilten Bohrungen unterschiedlichen Durchmessers in Abhängigkeit des Durchsatzes zwischen 10 µm und 20 mm, bevorzugt zwischen 100 µm und 5 mm, besonders bevorzugt zwischen 200 µm und 1 mm erwiesen. Ebenso geeignet sind Düsen in bekannten Ausführungsformen, wie z.B. Einstoff-, Zweistoff- oder Mehrstoffdüsen, Hohlkegel, Vollkegel, Flachstrahl oder Glasstrahldüsen der Firma Lechler, Schlick, Spraying Systems oder andere Hersteller oder jede andere Art an Verteilerkonstruktionen, die für eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung des flüssig oder gasförmigen Eduktgemisches sorgen, wie Düsenverteiler, Lochverteiler mit und ohne Vor-
10 druck, Überlaufverteiler, Lochbodenverteiler, Lochkanalverteiler mit und ohne Vorverteilung, Verteiler mit Abtropffingern, Kanalrinnenverteiler. Dabei kann es von Vorteil sein die Dosierelemente mit statischen Mischelementen zu kombinieren.

Auf den Einbauten des Bereiches (II) der Fraktionierkolonne kann die Reaktion der
15 Cycloalkanon(e), Cycloalkohol(e) oder deren Gemische mit der Salpetersäure stattfinden. Durch die Destillation in der Kolonne werden in der Regel die gebildeten Reaktionsprodukte dem Reaktionsbereich (II) kontinuierlich entzogen. Die dabei entstehenden Dicarbonsäuren gelangen in der Regel zusammen mit einem Teil der Salpetersäure als schwersiedende Komponenten in den Sumpf (D) der Fraktionierkolonne und
20 können über den Strom (8) abgezogen werden. Durch Einstellen eines geeigneten Rückflussverhältnisses durch Anpassen des Energieeintrages über den Verdampfer (B) und Kondensator (C) und des Verhältnisses zwischen Rücklauf (6) und Destillatstrom (7) kann durch die destillative Wirkung der Kolonne die gewünschte Salpetersäurekonzentration im Reaktionsbereich (II) der Kolonne eingestellt werden. Durch Variati-
25 on der Abzugsströme (7) und (8) kann zudem die Konzentration des Reaktionsproduktes im Sumpf eingestellt werden. Die leichtsiedenden Komponenten Wasser und ein Teil der Salpetersäure gelangen durch die destillative Wirkung in den oberen Bereich (I) der Kolonne.

30 Dabei ist es von Vorteil, aber nicht zwingend, wenn man den bei höheren Temperaturen siedenden Reaktanten Salpetersäure getrennt oder zusammen mit dem Katalysator oberhalb des bei niedrigeren Temperaturen siedenden Gemisches aus Cycloalkanen und Cycloalkoholen durch geeignete Aufteilung z.B. in gleichen Teilen bzw. unterschiedlichen Mengen über Regelarmaturen und Mengen- bzw. Volumenmessungen
35 und den entsprechenden Regeleinrichtungen auf die Zulaufströme (1) bis (5) diskontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich in die Fraktionierkolonne (A) einspeist und auf diese Weise einen Gegenstrom der Reaktanten einstellt. Der Druck am Kolonnenkopf (E) wird zwischen 10 und 1000 mbar Absolutdruck, bevorzugt zwischen 100 und 200 mbar Absolutdruck eingestellt. Je nach Stoffsystem kann dies beispielsweise mit einer Vakuumpumpe (G) und/oder einer Druckregeleinrichtung (F) geschehen.
40

- Die Kolonne (A) besteht in der Regel aus mehreren Zonen mit unterschiedlichen Funktionen. Auf den Kolonneneinbauten der oben beschriebenen Reaktionszone (II) erfolgt im wesentlichen die Umsetzung der Reaktanten mit simultaner destillativer Entfernung der entstehenden Produkte. Oberhalb des Segments (II) befinden sich die Destillationszone (I) die mit destillativ wirkenden Trennelementen wie Füllkörper, Packungen oder Böden versehen sind. In dieser Zone wird Salpetersäure von Wasser getrennt. Aufgrund des thermodynamischen Siedeverhaltens gelangt die Salpetersäure zurück in den Bereich (II) der Kolonne (A), während das Wasser am Kopf der Kolonne (E) gasförmig anfällt, im Kondensator (C) kondensiert und zum Teil über den Rücklaufstrom (6) in die Kolonne (A) zugeführt und zum Teil über den Abzugstrom (7) ausgetragen wird. Auf diese Weise kann durch den internen Rücklauf in der Kolonne ein vorteilhaftes Konzentrationsprofil eingestellt werden. Es sollte ein Rücklaufverhältnis zwischen 0:1 und 100:1, vorzugsweise zwischen 0,1:1 und 5:1 eingestellt werden.
- Je nach Anzahl, Größe und Art der Einbauten wie Füllkörper, Packungen oder Böden sowie durch Einstellen eines geeigneten Rückflussverhältnisses in der Regel zwischen 0,01 und 100 durch Anpassen des Energieeintrages über den Verdampfer (B) und Kondensator (C) enthält der abgezogene Strom (7) mehr oder weniger Restkonzentrationen an Salpetersäure. Andere schwersiedende Komponenten wie Katalysator oder Reaktionsprodukte, die aufgrund einer hohen Gasgeschwindigkeit in Teilen der Kolonne (A) von der Zone (II) in die Zone (I) mitgerissen werden könnten, werden ebenfalls in der Zone (I) niedergeschlagen und wieder in den unteren Teil der Kolonne rückgeführt. Oberhalb oder auch zum Teil innerhalb kann über die Seitenabzugströme (14) und (15) gasförmig oder flüssig ein Teilstrom aus der Kolonne entnommen werden. Ein gasförmiger Abzug ist insbesondere dann von Vorteil, wenn sehr hochkonzentrierte Salpetersäure eingesetzt wird oder wenn das Sumpfprodukt sehr hohe Konzentrationen an Produkt enthalten soll. Dann kann über einen gasförmigen Abzug Salpetersäure in sehr reiner Konzentration abgezogen werden. Der gasförmige Strom (15) wird in einem Kondensator (K) kondensiert, im Behälter (L) aufgefangen und über die Pumpe (M) abgezogen. Anstelle des gasförmigen Seitenabzugs kann die Salpetersäure auch über den mittleren Abzug einer Trennwandkolonne erfolgen. Die Reaktion findet dann auf dem Zulaufteil der Trennwandkolonne statt, während im Abzugsteil die Salpetersäure aufkonzentriert und abgezogen wird.
- Unterhalb des Segmentes (II) befinden sich die Zone (III) die wie die Zone (I) mit destillativ wirkenden Trennelementen beispielsweise Füllkörper, Packungen oder Böden versehen sind. In dieser Zone wird erfolgt die Aufkonzentrierung des Reaktionsproduktes, so dass im Sumpf (D) der Kolonne (A) die für die weitere Aufarbeitung erwünschte Produktkonzentration erreicht wird. Dabei können Produktkonzentrationen zwischen 0 und 90 Gew.-%, bevorzugt zwischen 10 und 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 40 Gew.-% erreicht werden. Überschüssige Salpetersäure gelangt durch

die destillative Wirkung wieder in die Zone (II) der Kolonne (A) und kann dort wieder mit dem zugeführten Reaktionsedukt Cycloalkon und Cycloalkan reagieren.

- Das schwersiedende Reaktionsprodukt aus dem Sumpf (D) der Kolonne (A) kann mittels einer Pumpe (H) zusammen mit Salpetersäure über den Sumpfstrom (9) abgezogen werden. Ein Teil des Sumpfstroms (9) kann mit einem Verdampfer (B) verdampft und über die Brüdenleitung (10) in die Kolonne geführt werden. Hierdurch wird der für die Destillation erforderliche Brüden erzeugt.
- Die bei der Reaktion in der Zone (II) entstehenden Stickoxide gehen als leichtflüchtiges Gas augenblicklich in die Gasphase über die Zone (I) der Kolonne nach oben in den Kopf (E) der Kolonne (A). Das Stickoxid wird bei geeigneter Wahl der Wärmeträgertemperatur (Temperatur bei der beim gewählten Druck das NO nicht in die flüssige Phase übergeht, sondern gasförmig bleibt) im Kondensator (C) der Kolonne (A) nicht auskondensiert und gelangt zusammen mit anderen Gasen (insbesondere Stickstoff) zur Vakuumpumpe (G). Das Abgas enthält dann Stickoxide wie zum Beispiel Stickstoffdioxid, Sauerstoff und gegebenenfalls Stickstoff. Über die Vakuumpumpe (G) kann das Abgas dann ganz oder teilweise in die Kolonne (A) zurückgeführt werden. Als geeignete Zuführungsstellen ergaben sich die Zufuhrströme (11), (12) und (13). Durch diese Rückführung gelangt das nitrose Gas in die Zone (II) des Reaktors. Hier bildet sich neben salpetriger Säure aus dem Stickstoffdioxid des rückgeführten Gases laufend Salpetersäure, die ihrerseits wieder die jeweilige Cycloverbindung oxidiert. Durch Zugabe von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen über die Zufuhrströme (16), (17) und oder (18), kann die Aufoxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid beschleunigt werden. Durch die Zufuhr über die Zufuhrströme (11) und (16), die sich zwischen Zone (II) und Zone (III) der Kolonne (A) befinden, wird verhindert dass das entstehende Produkt noch gelöstes Gas enthält. Je nach Menge des zurückgeführten Gases bewirkt die Zone (III) bzw. der Sumpf (D) der Kolonne (A), dass Gase im flüssigen Produkt gelöst bleiben. Je nach Betriebsbedingungen reicht es aber auch aus, die rückgeführten nitrosen Gase bzw. die sauerstoffhaltigen Gase über die Zufuhrströme (18) und (12) in die Gasphase des Sumpfes (D) der Kolonne (A) zu geben ohne dass es zu einer Einlösung von Gas in der Flüssigkeit im Sumpf (D) der Kolonne (A) kommt. Vorteilhaft bei der Zugabe über diese Stelle ist, dass schon in der Zone (III) Salpetersäure und oder NO₂ aus NO entstehen kann. In diesem Fall findet in der Zone (III) neben der Destillation ebenfalls eine Reaktion statt. Die Ausbeute an Salpetersäure kann damit gesteigert werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit über die Ströme (13) bzw. (17) Gas (Luft oder rückgeführte nitrose Gase) in die Kolonne einzuleiten. In diesem Fall ist jedoch eine nachgeschaltete Entgasung nötig. Eine Verbesserung der Durchmischung wird nicht erreicht, da der Sumpf durch den Zwangsumlauf der Pumpe (H) über den Verdampfer (B) von vornherein gut vermischt ist. Der Umlauf kann auch ohne Pumpe (H) mit einem Naturumlauf erfolgen. Alternativ kann natürlich auch ein beheizter Rührkessel eingesetzt werden.

- In der Reaktionszone (II) werden als Einbauten vorteilhaft Destillationsböden wie Siebböden oder Böden mit hoher Verweilzeit der Flüssigkeit wie beispielsweise Ventilböden, bevorzugt Glockenböden oder verwandte Bauarten wie zum Beispiel Tunnelböden oder Thormannböden, verwendet. Alternativ können Metallgewebepackungen oder Blechpackungen mit geordneter Struktur oder aber Füllkörperschüttungen als Kolonneneinbauten verwendet werden. Mit diesen Einbauten werden die oben beschriebenen Vorrichtungen zum Eindosieren der Cycloalkanone bzw. -Alkoholen kombiniert. Dies kann zwischen den Einbauten oder direkt auf den Einbauten in der Gas- oder der Flüssigphase erfolgen. Vorteilhaft ist zum Beispiel die Verwendung von Reaktionsböden mit langer Verweilzeit und definierter Strömungsrichtung (z.B. Thormann-Böden) auf die mit Düsenlanzen und/oder Kühl- bzw. Heizschlangen (JI) kombiniert sind. Die Wärmeträgerschlangen können zur zusätzlichen Abfuhr der Reaktionswärme eingesetzt werden, bzw. für An- und Abfahrvorgänge eingesetzt werden. Bei ausreichendem Flüssigkeitshold auf den Einbauten im Bereich der Reaktion ist dies jedoch generell nicht notwendig. Der Flüssigkeitsholdup sollte immer größer sein als die Flüssigkeitsmenge, durch die bei der Reaktion freiwerdende Reaktionswärme in einem definierten Zeitraum (z.B. Verweilzeit) verdampfen kann.
- Es ist von Vorteil das Eduktgemisch möglichst feinverteilt und gleichmäßig über den Kolonnenboden einzudosieren. Dies kann z.B. dadurch erfolgen, dass die Düsenlanzen Löcher mit unterschiedlichen Bohrungsdurchmessern gefertigt sind. Dabei kann es für die Vermischung von Vorteil sein, die Düsenlanzen mit statischen Mischelementen zu versehen.
- Zur Durchführung der Umsetzung verwendet man mit Vorteil Fraktionierkolonnen, die mit ihren Einbauten 1 bis 150 theoretische Trennstufen, bevorzugt 2 bis 100 theoretische Trennstufen, besonders bevorzugt 3 bis 50 theoretische Trennstufen, insbesondere 4 und 20 theoretische Trennstufen aufweisen. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn 1 bis 5 theoretische Trennstufen, vorzugsweise 2 bis 4 theoretische Trennstufen, in der Reaktionszone (III), 1 bis 5 theoretische Trennstufen, vorzugsweise 2 bis 4 theoretische Trennstufen, in der Zone (II) und 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 7 theoretische Trennstufen, im oberen Teil der Kolonne (I) überhalb des Zulaufstroms (1), vorgesehen werden.
- Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich prinzipiell auf alle chemischen Synthesen für die Herstellung von Dicarbonsäuren ausgehend von Cycloalkanonen und/oder Cycloalkoholen mit wässriger Säure anwenden. Besondere Bedeutung besitzt das Verfahren jedoch für die Oxidation von Cyclohexanon und Cyclohexanol zu Adipinsäure.
- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Produkte bei vollständigem Umsatz der Cycloalkone und oder Cycloalkane in hoher Selektivität bei gleichzeitiger Abtren-

nung von überschüssigem nitrosen Gasen, Wasser und oder Salpetersäure erhalten werden.

Beispiele

5

Beispiel 1

Oxidation eines Gemischs von Cyclohexanol und Cyclohexanon

Beschreibung der Apparatur

10

Die Versuchsanordnung bestand aus einem beheizbaren 2-Liter-Reaktionskolben aus Edelstahl, auf den eine Destillationskolonne (Länge: 1,5 m, Durchmesser: 50 mm) aufgesetzt war. Die Kolonne war im unteren Bereich (Zone (III)) mit 3 Glockenböden, im mittleren Bereich (Zone (II)) mit 5 Glockenböden und im oberen Bereich (Zone (I)) mit 6
15 Glockenböden gefüllt. Die Zuführung der Reaktionslösung (Gemisch aus Cyclohexanol und Cyclohexanon) erfolgte über ein mit mehreren Löchern versehenes Einsteckrohr auf den 4. Glockenboden (von unten betrachtet). Die Kolonne war mit drei Thermoelementen bestückt, so dass außer im Sumpf (in der Flüssigkeit) und am Kopf der Kolonne (Gasbereich vor dem Kondensator) im Reaktionsbereich (II) die Temperatur in der
20 Flüssigphase gemessen werden konnte.

Die Reaktanten wurden aus auf Waagen stehenden Vorlagebehältern mit einer Pumpe massenstromgeregt in die Kolonne dosiert. Der Verdampfer (B) wurde mit Hilfe eines Thermostaten beheizt. Der Sumpfstrom (8) wurde aus dem Verdampfer mit einer
25 Pumpe standgeregt in einen auf einer Waage stehenden Behälter gefördert. Der Kopfstrom der Kolonne wurde in einem Kondensator (C) bei Temperaturen zwischen 40 und 60°C, auskondensiert. Ein Teil (7) des Kondensats wurde mit einer Pumpe in einen auf einer Waage stehenden Destillatbehälter gefördert, während der andere Teil
30 (6) als Rücklauf auf die Kolonne gegeben wurde. Die Apparatur war mit einer Druckregelung (F1) ausgestattet die ein Druck von 50 bis 300 mbar regeln konnte. Die Temperatur im Reaktionsbereich (II) der Kolonne wurde durch Anpassen der Heizleistung und der Rücklaufmenge auf eine vorgegebene Temperatur geregelt. Damit wurde die Salpetersäurekonzentration im Reaktionsbereich eingestellt. Alle ein- und austretenden Stoffströme wurden während des gesamten Versuchs mit einem PLS kontinuierlich
35 erfasst und registriert. Die Apparatur wurde im 8-Stunden-Betrieb gefahren (Stationarität). Nach ca. 4 Stunden stellte sich ein stationärer Zustand ein.

Versuchsdurchführung

40 Auf den 8. Boden (von unten) der Kolonne wurden kontinuierlich 1000 g/h einer wässrigen Salpetersäurelösung (37 %ig) gegeben. In dieser Lösung war ein Kupfer/Vanadium-Katalysator gelöst. Auf den 4. Boden wurden kontinuierlich 22 g/h eines

Gemisches aus 15 Gew.-% Cyclohexanon und 85 Gew.-% Cyclohexanol gepumpt. Es wurde ein Systemdruck von 195 mbar und ein Rücklaufmenge von ca. 429 g/h eingestellt. Die Temperatur im Reaktionsbereich (II) der Kolonne wurde durch Anpassen der Heizleistung und der Rücklaufmenge auf 75°C geregelt. Der somit erzielte HNO₃-Gehalt auf dem Reaktionsboden betrug ca. 47 Gew.-%. Die Sumpftemperatur betrug 82°C. Die Gastemperatur vor dem Kondensator betrug 59°C. Als Sumpfstrom der Kolonne wurden 551 g/h Rohprodukt mit 59,6 Gew.-% HNO₃, 5,2 Gew.-% Adipinsäure (ADS), 0,5 Gew.-% Glutarsäure, Spuren (<0,1 Gew.-%) an Bernsteinsäure sowie Wasser gewonnen. Am Kopf der Kolonne wurden 449 g/h Destillat bestehend aus Wasser abgezogen. Die nitrosen Gase wurden gasförmig über eine Fackel abgeleitet. Es wurde ADS mit einer Selektivität von 90 % bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol und Glutarsäure mit einer Selektivität von 10% bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol erhalten. Das Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanon wurde vollständig umgesetzt.

15

Beispiel 2

Oxidation eines Gemischs von Cyclohexanol und Cyclohexanon

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurde auf den 8. Boden (von unten) der Kolonne kontinuierlich 1021 g/h einer wässrigen Salpetersäurelösung (37 %ig) gegeben. In dieser Lösung war ein Kupfer/Vanadium-Katalysator gelöst. Auf den 4. Boden wurden kontinuierlich 25 g/h eines Gemisches aus 15 Gew.-% Cyclohexanon und 85 Gew.-% Cyclohexanol gepumpt. Es wurde ein Systemdruck von 153 mbar und ein Rücklaufmenge von ca. 667 g/h eingestellt. Die Temperatur im Reaktionsbereich (II) der Kolonne wurde durch Anpassen der Heizleistung und der Rücklaufmenge auf 74°C geregelt. Der somit erzielte HNO₃-Gehalt auf dem Reaktionsboden betrug ca. 56 Gew.-%. Die Sumpftemperatur betrug 77°C. Die Gastemperatur vor dem Kondensator betrug 50°C. Als Sumpfstrom der Kolonne wurden 560 g/h Rohprodukt mit 59,0 Gew.-% HNO₃, 6,2 Gew.-% Adipinsäure (ADS), 0,4 Gew.-% Glutarsäure, 0,03 Gew.-% an Bernsteinsäure sowie Wasser gewonnen. Am Kopf der Kolonne wurden 461 g/h Destillat bestehend aus Wasser abgezogen. Die nitrosen Gase wurden gasförmig über eine Fackel abgeleitet. Es wurde ADS mit einer Selektivität von 93,3 % bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol, Glutarsäure mit einer Selektivität von 6,2% bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol und Bernsteinsäure mit einer Selektivität von 0,5% bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol erhalten. Das Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol wurde vollständig umgesetzt.

40

Beispiel 3

Oxidation eines Gemischs von Cyclohexanol und Cyclohexanon

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurde auf den 8. Boden (von unten) der Kolonne kontinuierlich 1000 g/h einer wässrigen Salpetersäurelösung (37 %ig) gegeben. In dieser Lösung war ein Kupfer/Vanadium-Katalysator gelöst. Auf den 4. Boden wurden kontinuierlich 23 g/h eines Gemisches aus 40 Gew.-% Cyclohexanon und 60 Gew.-% Cyclohexanol gepumpt. Es wurde ein Systemdruck von 126 mbar und ein Rücklaufmenge von ca. 429 g/h eingestellt. Die Temperatur im Reaktionsbereich (II) der Kolonne wurde durch Anpassen der Heizleistung und der Rücklaufmenge auf 71°C geregelt. Der somit erzielte HNO₃-Gehalt auf dem Reaktionsboden betrug ca. 60 Gew.-%. Die Sumpftemperatur betrug 74°C. Die Gastemperatur vor dem Kondensator betrug 47°C. Als Sumpfstrom der Kolonne wurden 553 g/h Rohprodukt mit 59,0 Gew.-% HNO₃, 5,8 Gew.-% Adipinsäure (ADS), 0,34 Gew.-% Glutarsäure, 0,03 Gew.-% an Bernsteinsäure sowie Wasser gewonnen. Am Kopf der Kolonne wurden 447 g/h Destillat bestehend aus Wasser abgezogen. Die nitrosen Gase wurden gasförmig über eine Fackel abgeleitet. Es wurde ADS mit einer Selektivität von 93,3 % bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol, Glutarsäure mit einer Selektivität von 6,1% bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol und Bernsteinsäure mit einer Selektivität von 0,6% bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol erhalten. Das Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol wurde vollständig umgesetzt.

Beispiel 4

Oxidation eines Gemischs von Cyclohexanol und Cyclohexanon

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurde auf den 8. Boden (von unten) der Kolonne kontinuierlich 1003 g/h einer wässrigen Salpetersäurelösung (37 %ig) gegeben. In dieser Lösung war ein Kupfer/Vanadium-Katalysator gelöst. Auf den 4. Boden wurden kontinuierlich 23 g/h eines Gemisch aus 15 Gew.-% Cyclohexanon und 85 Gew.-% Cyclohexanol gepumpt. Es wurde ein Systemdruck von 125 mbar und ein Rücklaufmenge von ca. 2114 g/h eingestellt. Die Temperatur im Reaktionsbereich (II) der Kolonne wurde durch Anpassen der Heizleistung und der Rücklaufmenge auf 71°C geregelt. Der somit erzielte HNO₃-Gehalt auf dem Reaktionsboden betrug ca. 60 Gew.-%. Die Sumpftemperatur betrug 74°C. Die Gastemperatur vor dem Kondensator betrug 47°C. Als Sumpfstrom der Kolonne wurden 557 g/h Rohprodukt mit 59,0 Gew.-% HNO₃, 5,9 Gew.-% Adipinsäure (ADS), 0,15 Gew.-% Glutarsäure, 0,03 Gew.-% an Bernsteinsäure sowie Wasser gewonnen. Am Kopf der Kolonne wurden 448 g/h Destillat bestehend aus Wasser abgezogen. Die nitrosen Gase wurden gasförmig über eine Fackel abgeleitet. Es wurde ADS mit einer Selektivität von 96,6 % bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol, Glutarsäure mit einer Selektivität von 2,8% bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol und Bernsteinsäure

mit einer Selektivität von 0,6% bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol erhalten. Das Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol wurde vollständig umgesetzt.

5 Beispiel 5

Oxidation eines Gemischs von Cyclohexanol und Cyclohexanon

Die in Beispiel 1 beschriebene Apparatur wurde mit zusätzlichen Heizelementen im Sumpfbereich der Kolonne ausgestattet. Zusätzlich wurden alle Rohrleitungen und
10 Armaturen im unteren Teil der Kolonne begleitbeheizt, um ein Ausfall an Feststoff zu vermeiden.

Auf den 8. Boden (von unten) der Kolonne wurden kontinuierlich 942 g/h einer wässrigen Salpetersäurelösung (37 %ig) gegeben. In dieser Lösung war ein Kupfer/
15 fer/ Vanadium-Katalysator gelöst. Auf den 4. Boden wurden kontinuierlich 38 g/h eines Gemisches aus 15 Gew.-% Cyclohexanon und 85 Gew.-% Cyclohexanol gepumpt. Es wurde ein Systemdruck von 125 mbar und eine Rücklaufmenge von ca. 482 g/h eingestellt. Die Temperatur im Reaktionsbereich (II) der Kolonne wurde durch Anpassen der Heizleistung und der Rücklaufmenge auf 71°C geregelt. Der somit erzielte HNO₃-
20 Gehalt auf dem Reaktionsboden betrug ca. 60 Gew.-%. Die Sumpftemperatur betrug 74°C. Die Gastemperatur vor dem Kondensator betrug 47°C. Als Sumpfstrom der Kolonne wurden 497 g/h Rohprodukt mit 56,0 Gew.-% HNO₃, 10,7 Gew.-% Adipinsäure (ADS), 0,32 Gew.-% Glutarsäure, 0,07 Gew.-% an Bernsteinsäure sowie Wasser gewonnen. Am Kopf der Kolonne wurden 446 g/h Destillat bestehend aus Wasser abge-
25 zogen. Die nitrosen Gase wurden gasförmig über eine Fackel abgeleitet. Es wurde ADS mit einer Selektivität von 95,8 % bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol, Glutarsäure mit einer Selektivität von 3,5% bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol und Bernsteinsäure mit einer Selektivität von 0,7% bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol erhalten. Das Gemisch
30 aus Cyclohexanon und Cyclohexanol wurde vollständig umgesetzt.

Beispiel 6

Oxidation eines Gemischs von Cyclohexanol und Cyclohexanon

35 Die in Beispiel 1 beschriebene Apparatur wurde mit zusätzlichen Heizelementen im Sumpfbereich der Kolonne ausgestattet. Zusätzlich wurden alle Rohrleitungen und Armaturen im unteren Teil der Kolonne begleitbeheizt, um ein Ausfall an Feststoff durch Abkühlung und Kristallisation zu vermeiden.

Auf den 8. Boden (von unten) der Kolonne wurden kontinuierlich 942 g/h einer wässrigen Salpetersäurelösung (37 %ig) gegeben. In dieser Lösung war ein Kupfer/
40 fer/ Vanadium-Katalysator gelöst. Auf den 4. Boden wurden kontinuierlich 89 g/h eines Gemisches aus 15 Gew.-% Cyclohexanon und 85 Gew.-% Cyclohexanol gepumpt. Es

wurde ein Systemdruck von 125 mbar und eine Rücklaufmenge von ca. 495 g/h eingestellt. Die Temperatur im Reaktionsbereich (II) der Kolonne wurde durch Anpassen der Heizleistung und der Rücklaufmenge auf 71°C geregelt. Der somit erzielte HNO₃-Gehalt auf dem Reaktionsboden betrug ca. 57 Gew.-%. Die Sumpftemperatur betrug 75°C. Die Gastemperatur vor dem Kondensator betrug 47°C. Als Sumpfstrom der Kolonne wurden 420 g/h Rohprodukt mit 43,5 Gew.-% HNO₃, 29,8 Gew.-% Adipinsäure (ADS), 1,6 Gew.-% Glutarsäure, 0,2 Gew.-% an Bernsteinsäure sowie Wasser gewonnen. Am Kopf der Kolonne wurden 520 g/h Destillat bestehend aus Wasser abgezogen. Die nitrosen Gase wurden gasförmig über eine Fackel abgeleitet. Es wurde ADS mit einer Selektivität von 93,7% bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol, Glutarsäure mit einer Selektivität von 5,6% bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol und Bernsteinsäure mit einer Selektivität von 0,8% bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol erhalten. Das Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol wurde vollständig umgesetzt.

15

Beispiel 7

Oxidation eines Gemischs von Cyclohexanol und Cyclohexanon

Die in Beispiel 1 beschriebene Apparatur wurde mit zusätzlichen Heizelementen im Sumpfbereich der Kolonne ausgestattet. Zusätzlich wurden alle Rohrleitungen und Armaturen im unteren Teil der Kolonne begleitbeheizt, um ein Ausfall an Feststoff durch Abkühlung und Kristallisation zu vermeiden.

Auf den 8. Boden (von unten) der Kolonne wurden kontinuierlich 987 g/h einer wässrigen Salpetersäurelösung (37 %ig) gegeben. In dieser Lösung war ein Kupfer/Vanadium-Katalysator gelöst. Auf den 4. Boden wurden kontinuierlich 97 g/h eines Gemisches aus 15 Gew.-% Cyclohexanon und 85 Gew.-% Cyclohexanol gepumpt. Es wurde ein Systemdruck von 125 mbar und eine Rücklaufmenge von ca. 2185 g/h eingestellt. Die Temperatur im Reaktionsbereich (II) der Kolonne wurde durch Anpassen der Heizleistung und der Rücklaufmenge auf 72°C geregelt. Der somit erzielte HNO₃-Gehalt auf dem Reaktionsboden betrug ca. 61 Gew.-%. Die Sumpftemperatur betrug 75°C. Die Gastemperatur vor dem Kondensator betrug 47°C. Als Sumpfstrom der Kolonne wurden 435 g/h Rohprodukt mit 43,0 Gew.-% HNO₃, 31,6 Gew.-% Adipinsäure (ADS), 0,8 Gew.-% Glutarsäure, 0,2 Gew.-% an Bernsteinsäure sowie Wasser gewonnen. Am Kopf der Kolonne wurden 551 g/h Destillat bestehend aus Wasser abgezogen. Die nitrosen Gase wurden gasförmig über eine Fackel abgeleitet. Es wurde ADS mit einer Selektivität von 96,5% bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol, Glutarsäure mit einer Selektivität von 2,7% bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol und Bernsteinsäure mit einer Selektivität von 0,8% bezogen dem Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol erhalten. Das Gemisch aus Cyclohexanon und Cyclohexanol wurde vollständig umgesetzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäuren durch Oxidation von cycloaliphatischen Alkoholen, cycloaliphatischen Ketonen oder deren Gemische mit Salpetersäure, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung und Trennung der Komponenten in einer Fraktionier-, Reaktions- und/oder Rektifikationskolonne durchführt.
5
2. Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäuren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Fraktionier-, Reaktions- und/oder Rektifikationskolonne 1 bis 150 theoretische Trennstufen enthält.
10
3. Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäuren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Fraktionier-, Reaktions- und/oder Rektifikationskolonne 3 bis 20 Segmente mit Einbauten enthält.
15
4. Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäuren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Fraktionier-, Reaktions- und/oder Rektifikationskolonne die Segmente mit Einbauten von Zwischenräumen getrennt sind.
20
5. Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäuren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der Fraktionier-, Reaktions- und/oder Rektifikationskolonne das Längenverhältnis von Zwischenraum zu dem darunter liegenden Segment 0,01:1 bis 10:1 beträgt.
25

111

FIG. 1

