

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242167 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434562**

(22) Data zgłoszenia: **2020.07.03**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.01.10 BUP 02/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.01.23 WUP 04/2023**

(51) MKP:

C07C 51/21 (2006.01)

C07C 51/245 (2006.01)

C07C 51/31 (2006.01)

B01J 27/24 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**GRUPA AZOTY ZAKŁADY AZOTOWE PUŁAWY
SPÓŁKA AKCYJNA, Puławy, PL
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**DAWID LISICKI, Rybnik, PL
BEATA ORLIŃSKA, Gliwice, PL
OLGA KAMIŃSKA, Podchojny, PL
DARIUSZ TADASIEWICZ, Kajetanów, PL
LECH SCHIMMELPFENNIG, Puławy, PL
KRZYSZTOF DZIUBA,
Kolonia Góra Puławska, PL
TOMASZ MARTYNIUK, Puławy, PL**

(74) Pełnomocnik:

Aleksander Suszek, Puławy, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania kwasów dikarboksylowych

PL 242167 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasów dikarboksylowych drogą utleniania cyklicznych ketonów.

Kwasy dikarboksylowe i ich pochodne są związkami o szczególnym znaczeniu przemysłowym. Kwas adypinowy, korkowy oraz dodekano-1,12-diowy wykorzystuje się między innymi w produkcji poliamidów, plastifikatorów oraz poliestrów.

Najważniejszym kwasem dikarboksylowym, pod względem skali produkcji jest kwas adypinowy. Dotychczas znanym sposobem wytwarzania kwasu adypinowego jest utlenianie cykloheksanonu, cykloheksanolu, lub mieszaniny tych związków 50–65%-owym HNO_3 . Typowy, przemysłowy proces prowadzi się wobec soli V(V) (0,05–0,1%) i/lub Cu(I) (0,1–0,5%), w temperaturze w zakresie 60–90°C, pod ciśnieniem od 0,1–0,4 MPa. Reakcja utleniania jest silnie egzotermiczna, dlatego proces prowadzi się w zbiornikowym reaktorze zapewniającym bardzo dobry odbiór ciepła. Możliwe jest również kontrolowanie ilości ciepła, poprzez szybkość dozowania surowców do HNO_3 . Zazwyczaj proces realizuje się w kaskadzie dwóch reaktorów, co umożliwia poprawę wskaźników technologicznych.

W amerykańskim opisie patentowym **US 3 359 308**, opisano proces utleniania cykloheksanolu z wykorzystaniem 55–58% HNO_3 otrzymując kwas adypinowy z 95% selektywnością, a reakcję prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym, w czasie do 1,5 minuty. W brytyjskim opisie patentowym **GB 1 092 603**, oraz niemieckim opisie patentowym DE 1 904 573 opisano proces utleniania mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu za pomocą HNO_3 . Procesy utleniania prowadzono w kaskadzie reaktorów w czasie nie przekraczającym 14 minut, otrzymując kwas adypinowy z wysokimi selektywnościami wynoszącymi ponad 93%. Niedogodnością przemysłowych rozwiązań jest stosowanie jako czynnika utleniającego HNO_3 . Wykorzystanie tego czynnika utleniającego wiąże się z tworzeniem znacznych ilości produktów ubocznych, jakimi są tlenki azotu, głównie trudnego w utylizacji N_2O , gazu cieplarnianego. Silnie korozyjne środowisko reakcji wymusza stosowanie odpornych stali kwasoodpornych, co wpływa na wysokie koszty inwestycyjne.

Znanym rozwiązaniem jest otrzymywanie kwasów dikarboksylowych na drodze utleniania cyklicznych ketonów powietrzem. Takie procesy prowadzi się zazwyczaj w kwasie octowym jako rozpuszczalniku, wobec soli lub kompleksów metali przejściowych, głównie Co(II) i Mn(II). Zastosowanie powietrza w miejsce HNO_3 wiąże się z poprawą wskaźników ekologicznych. Między innymi w amerykańskim opisie patentowym **US 2 005 183**, opisano proces utleniania cykloheksanonu powietrzem w kwasie octowym jako rozpuszczalniku. Niedogodnością rozwiązania wykorzystującego powietrze jako czynnik utleniający jest uzyskiwanie kwasów dikarboksylowych z niższymi selektywnościami w porównaniu do przemysłowego procesu, w którym stosuje się HNO_3 .

W literaturze opisano korzystny wpływ kokatalizatorów lub anionów metali przejściowych na wydajność i selektywność utleniania, ketonów do odpowiednich kwasów karboksylowych, w polarnym rozpuszczalniku, wobec związków Mn jako składnika układu katalitycznego. W opisie patentowym **WO 01/87815**, opisano korzystny wpływ anionu – azotynu metalu przejściowego, takiego jak Mn i/lub Co. W chińskim opisie patentowym **CN 108084012**, przedstawiono sposób utleniania ketonów tlenem w obecności azotynów nieorganicznych, a w polskim zgłoszeniu patentowym **P.429581** utleniania cyklicznych ketonów, wobec azotynów organicznych. W przypadku stosowania azotynów nieorganicznych, niedogodnością jest konieczność ich stosowania w dużych stężeniach, co w efekcie wpływa na jakość otrzymanego produktu. Rozwiązaniem tego problemu jest stosowanie azotynów organicznych, które nie wpływają na jakość produktu, niemniej jednak są to związki relatywnie drogie, a ich wydzielenie z produktów reakcji i ponowne wykorzystanie jest skomplikowane technologicznie i mało wydajne.

Przedmiotem wynalazku jest nieskomplikowany technologicznie sposób selektywnego utleniania cyklicznych ketonów gazami zawierającymi tlen do kwasów dikarboksylowych.

Sposób wytwarzania kwasów dikarboksylowych drogą katalitycznego utleniania cyklicznych ketonów gazami zawierającymi tlen w obecności polarnego rozpuszczalnika polega według wynalazku na tym, że utlenianie prowadzi się w obecności układu katalitycznego zawierającego, w stosunku do cyklicznego ketonu, jony manganu w ilości w zakresie 0,001–5% mol, jony kobaltu w ilości w zakresie 0,001–5% mol, oraz w obecności tlenków azotu, wygenerowanych *in-situ* z 0,1–50% mol kwasu azotowego(V), korzystnie 10% mol i w zakresie temperatur od 40°C do 100°C, korzystnie w 50°C.

Korzystnie generowanie tlenków azotu wykonuje się bezpośrednio przed rozpoczęciem utleniania przez wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej kwasu azotowego(V) w ilości 0,1–50% mol w stosunku do surowca, ogrzanie powstałej mieszaniny powyżej 40°C, jeszcze korzystniej 60°C, i utrzymywanie w tej temperaturze do pojawienia się brunatnego gazu nad mieszaniną.

Korzystnie proces utleniania prowadzi się przy podwyższonym ciśnieniu w zakresie od 0,1 do 2,0 MPa, najkorzystniej 0,5 MPa.

Jako surowiec można stosować cykliczne ketony zawierające od 5 do 20 atomów węgla takie jak cyklopentanon, cykloheksanon, cyklooktanon, cyklodekanon, cyklododekanon lub ich metylowe pochodne takie jak 2-metylocykloheksanon, 3-metylocykloheksanon, 4-metylocykloheksanon, 3,3,5-trimetylocykloheksanon.

Jako czynnik utleniający można stosować powietrze, powietrze wzbogacone w tlen, powietrze zubożone w tlen, tlen lub inny gaz zawierający tlen. Korzystne jest stosowanie powietrza jako czynnika utleniającego, że względu na jego szeroką dostępność, niską cenę oraz znane granice wybuchowości.

Utlenianie prowadzi się w polarnym rozpuszczalniku zawierającym grupę karboksylową (R-COOH), wybranym z grupy obejmującej kwas octowy, propionowy, masłowy, walerianowy, korzystnie w kwasie octowym.

Korzystnie utlenianie prowadzi się przy stosunku objętościowym rozpuszczalnika do cyklicznego ketonu w zakresie od 20:1 do 1:1, korzystnie 10:1.

Stosowane do utleniania związki chemiczne zawierające jony manganu są w postaci acetyloacetonianów, octanów, naftenianów, 2-etylokapronianów, azotanów, azotynów, korzystnie w postaci acetyloacetonianów.

Korzystne jest prowadzenie utleniania wobec związków manganu w ilościach 0,001–5% mol. w stosunku do cyklicznego ketonu, korzystnie 0,2% mol.

Stosowane do utleniania związki chemiczne zawierające jony kobaltu są w postaci acetyloacetonianów, octanów, naftenianów, 2-etylokapronianów, azotanów, azotynów, korzystnie w postaci acetyloacetonianów.

Korzystne jest prowadzenie utleniania wobec związków kobaltu w ilościach 0,001–5% mol. w stosunku do cyklicznego ketonu, korzystnie 0,2% mol.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest otrzymanie kwasów dikarboksylowych z cyklicznych ketonów z wykorzystaniem gazów zawierających tlen w sposób selektywny oraz nieskomplikowany technologicznie. Zastosowany układ katalityczny, składający się ze związków kobaltu, manganu oraz tlenków azotu, głównie NO/NO₂ wygenerowanych *in-situ* z kwasu azotowego(V), umożliwia przeprowadzenie reakcji utleniania w łagodnych warunkach, dzięki którym możliwe jest zminimalizowanie udziału reakcji prowadzących do powstawania produktów ubocznych. Według rozwiązania możliwe jest powstawanie niewielkich ilości podtlenku azotu na skutek przemian wygenerowanego w układzie tlenków azotu. Niemniej jednak ilość powstałego podtlenku azotu jest ponad 90% mniejsza według tego sposobu, niż w klasycznym przemysłowym procesie wykorzystującym kwas azotowy(V) jako czynnik utleniający.

Intensywne mieszanie oraz stosowanie barbotażu, w zasadniczy sposób wpływa na szybkość reakcji. Korzystne jest wprowadzanie czynnika utleniającego poprzez barbotaż pod mieszałko mechaniczne, co umożliwia zwiększenie wymiany masy pomiędzy fazą ciekłą i gazową. Zastosowanie podwyższonego ciśnienia umożliwia zwiększenie rozpuszczalności tlenu w mieszaninie reakcyjnej, co wpływa na wzrost szybkości reakcji, ale również hamuje proces generowania *in-situ* tlenków azotu, głównie NO/NO₂, co wpływa na zmniejszenie szybkości reakcji. Rozwiązaniem tego problemu jest wygenerowanie tlenków azotu, głównie NO/NO₂, w mieszaninie reakcyjnej pod ciśnieniem atmosferycznym i kolejno wprowadzenie takiej mieszaniny do reaktora utleniania pracującego pod zwiększonym ciśnieniem.

Sposób katalitycznego otrzymywania kwasów dikarboksylowych z cyklicznych ketonów gazami zawierającymi tlen, według wynalazku ilustrują poniższe przykłady wykonania.

Przykład 1

Do szklanego reaktora barbotażowego o objętości 120 ml wprowadzono 80 ml kwasu octowego, 0,2% mol. acetyloacetonianu manganu(II), 0,2% mol. acetyloacetonianu kobaltu(II) oraz 10% mol kwasu azotowego(V) w przeliczeniu na surowiec. Mieszaninę ogrzano do 60°C, a następnie utrzymywano temperaturę, aż do momentu powstania brunatnego gazu unoszącego się nad mieszaniną reakcyjną. Następnie do reaktora wprowadzono 8 ml cykloheksanonu, mieszaninę ochłodzono do 50°C i rozpoczęto

wprowadzanie powietrza z przepływem 12 l/h, pod ciśnieniem 0,1 MPa. Proces utleniania prowadzono w 50°C przez 6 h od momentu rozpoczęcia wprowadzania powietrza.

W wyniku utleniania otrzymano kwas adypinowy i glutarowy z wydajnościami odpowiednio 73 i 12% oraz konwersją cykloheksanonu wynoszącą 98%.

Przykład 2 (porównawczy)

Przeprowadzono proces jak w przykładzie 1, ale bez dodawania kwasu azotowego(V) i bez związanego z tym utrzymywaniem mieszaniny w temperaturze 60°C.

W wyniku utleniania otrzymano kwas adypinowy i glutarowy z wydajnościami odpowiednio 23 i 8% oraz konwersją cykloheksanonu wynoszącą 42%.

Przykład 3

Postępując jak w przykładzie 1 do reaktora wprowadzono 80 ml kwasu octowego, 0,2% mol. octanu manganu(II), 0,2% mol. octanu kobaltu(II) oraz 10% mol kwasu azotowego(V) w przeliczeniu na surowiec. Mieszaninę ogrzano do 60°C, a następnie utrzymywano temperaturę, aż do momentu powstania brunatnego gazu unoszącego się nad mieszaniną reakcyjną. Następnie do reaktora wprowadzono 8 ml cykloheksanonu, mieszaninę ochłodzono do 50°C i rozpoczęto wprowadzanie powietrza z przepływem 12 l/h, pod ciśnieniem 0,1 MPa. Proces utleniania prowadzono w 50°C przez 6 h od momentu rozpoczęcia wprowadzania powietrza.

W wyniku utleniania otrzymano kwas adypinowy i glutarowy z wydajnościami odpowiednio 63 i 12% oraz konwersją cykloheksanonu wynoszącą 95%.

Przykład 4

Postępując jak w przykładzie 1 do reaktora wprowadzono 80 ml kwasu octowego, 0,2% mol. acetyloacetonianu manganu(II), 0,2% mol. acetyloacetonianu kobaltu(II) oraz 10% mol kwasu azotowego(V) w przeliczeniu na surowiec. Mieszaninę ogrzano do 60°C, a następnie utrzymywano temperaturę, aż do momentu powstania brunatnego gazu unoszącego się nad mieszaniną reakcyjną. Następnie do reaktora wprowadzono 8 ml cykloheksanonu, mieszaninę ochłodzono do 50°C i rozpoczęto wprowadzanie tlenu z przepływem 12 l/h, pod ciśnieniem 0,1 MPa. Proces utleniania prowadzono w 50°C przez 6 h od momentu rozpoczęcia wprowadzania tlenu.

W wyniku utleniania otrzymano kwas adypinowy i glutarowy z wydajnościami odpowiednio 59 i 18% oraz konwersją cykloheksanonu wynoszącą 97%.

Przykład 5

Postępując jak w przykładzie 1 do reaktora wprowadzono 80 ml kwasu octowego, 0,2% mol. acetyloacetonianu manganu(II), 0,2% mol. acetyloacetonianu kobaltu(II) oraz 10% mol kwasu azotowego(V) w przeliczeniu na surowiec. Mieszaninę ogrzano do 60°C, a następnie utrzymywano temperaturę, aż do momentu powstania brunatnego gazu unoszącego się nad mieszaniną reakcyjną. Następnie do reaktora wprowadzono 8 ml cykloheksanonu, mieszaninę ochłodzono do 40°C i rozpoczęto wprowadzanie powietrza z przepływem 12 l/h, pod ciśnieniem 0,1 MPa. Proces utleniania prowadzono w 40°C przez 6 h od momentu rozpoczęcia wprowadzania powietrza.

W wyniku utleniania otrzymano kwas adypinowy i glutarowy z wydajnościami odpowiednio 64 i 13% oraz konwersją cykloheksanonu wynoszącą 91%.

Przykład 6

Postępując jak w przykładzie 1 do reaktora wprowadzono 80 ml kwasu octowego, 0,2% mol. acetyloacetonianu manganu(II), 0,2% mol. acetyloacetonianu kobaltu(II) oraz 10% mol kwasu azotowego(V) w przeliczeniu na surowiec. Mieszaninę ogrzano do 60°C, a następnie utrzymywano temperaturę, aż do momentu powstania brunatnego gazu unoszącego się nad mieszaniną reakcyjną. Następnie do reaktora wprowadzono 8 ml cyklopentanonu, mieszaninę ochłodzono do 50°C i rozpoczęto wprowadzanie powietrza z przepływem 12 l/h, pod ciśnieniem 0,1 MPa. Proces utleniania prowadzono w 50°C przez 6 h od momentu rozpoczęcia wprowadzania powietrza.

W wyniku utleniania otrzymano kwas glutarowy i bursztynowy z wydajnościami odpowiednio 43 i 11% oraz konwersją cyklopentanonu wynoszącą 78%.

Przykład 7

Postępując jak w przykładzie 1 do reaktora wprowadzono 80 ml kwasu octowego, 0,2% mol. acetyloacetonianu manganu(II), 0,2% mol. acetyloacetonianu kobaltu(II) oraz 10% mol kwasu azotowego(V) w przeliczeniu na surowiec. Mieszaninę ogrzano do 60°C, a następnie utrzymywano temperaturę, aż do momentu powstania brunatnego gazu unoszącego się nad mieszaniną reakcyjną. Następnie

do reaktora wprowadzono 8 ml cykloheptanonu, mieszaninę ochłodzono do 50°C i rozpoczęto wprowadzanie powietrza z przepływem 12 l/h, pod ciśnieniem 0,1 MPa. Proces utleniania prowadzono w 50°C przez 6 h od momentu rozpoczęcia wprowadzania powietrza.

W wyniku utleniania otrzymano kwas pimelinowy i adypinowy z wydajnościami odpowiednio 34 i 9% oraz konwersją cykloheptanonu wynoszącą 54%.

Przykład 8

Postępując jak w przykładzie 1 do reaktora wprowadzono 80 ml kwasu octowego, 0,2% mol. acetyloacetonianu manganu(II), 0,2% mol. acetyloacetonianu kobaltu(II) oraz 10% mol kwasu azotowego(V) w przeliczeniu na surowiec. Mieszaninę ogrzano do 60°C, a następnie utrzymywano temperaturę, aż do momentu powstania brunatnego gazu unoszącego się nad mieszaniną reakcyjną. Następnie do reaktora wprowadzono 8 ml cyklooktanonu, mieszaninę ochłodzono do 50°C i rozpoczęto wprowadzanie powietrza z przepływem 12 l/h, pod ciśnieniem 0,1 MPa. Proces utleniania prowadzono w 50°C przez 6 h od momentu rozpoczęcia wprowadzania powietrza.

W wyniku utleniania otrzymano kwas korkowy i pimelinowy z wydajnościami odpowiednio 68 i 13% oraz konwersją cyklooktanonu wynoszącą 86%.

Przykład 9

Postępując jak w przykładzie 1 do reaktora wprowadzono 80 ml kwasu octowego, 0,2% mol. acetyloacetonianu manganu(II), 0,2% mol. acetyloacetonianu kobaltu(II) oraz 10% mol kwasu azotowego(V) w przeliczeniu na surowiec. Mieszaninę ogrzano do 60°C, a następnie utrzymywano temperaturę, aż do momentu powstania brunatnego gazu unoszącego się nad mieszaniną reakcyjną. Następnie do reaktora wprowadzono 8 ml cyklododekanonu, mieszaninę ochłodzono do 50°C i rozpoczęto wprowadzanie powietrza z przepływem 12 l/h, pod ciśnieniem 0,1 MPa. Proces utleniania prowadzono w 50°C przez 6 h od momentu rozpoczęcia wprowadzania powietrza.

W wyniku utleniania otrzymano kwas dodekano-1,12-diowy i undekano-1,11-diowy z wydajnościami odpowiednio 65 i 23% oraz konwersją cyklododekanonu wynoszącą 83%.

W wyniku procesu utleniania otrzymuje się mieszaninę kwasów dikarboksylowych. Po oczyszczeniu produkty te wykorzystuje się między innymi w produkcji poliamidów, plastyfikatorów lub poliestrów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasów dikarboksylowych drogą katalitycznego utleniania cyklicznych ketonów gazami zawierającymi tlen w obecności polarnego rozpuszczalnika **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się w obecności układu katalitycznego zawierającego, w stosunku do cyklicznego ketonu, jony manganu w ilości 0,001–5% mol, jony kobaltu w ilości 0,001–5% mol oraz w obecności tlenków azotu wygenerowanych in-situ z 0,1–50% mol kwasu azotowego(V), korzystnie 10% mol, i w zakresie temperatur od 40°C do 100°C, korzystnie w 50°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że generowanie tlenków azotu wykonuje się bezpośrednio przed rozpoczęciem utleniania przez wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej kwasu azotowego(V) w ilości 0,1–50% mol w stosunku do surowca, ogrzanie powstałej mieszaniny powyżej 40°C i utrzymywanie w tej temperaturze do pojawienia się brunatnego gazu nad mieszaniną.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się przy podwyższonym ciśnieniu w zakresie 0,1–2,0 MPa, korzystnie 0,5 MPa.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako surowiec stosuje się cykliczne ketony zawierające od 5 do 20 atomów węgla takie jak cyklopentanon, cykloheksanon, cyklooktanon, cyklododekanon, cyklododekanon lub ich metylowe pochodne takie jak 2-metylocykloheksanon, 3-metylocykloheksanon, 4-metylocykloheksanon, 3,3,5-trimetylocykloheksanon.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się w polarnym rozpuszczalniku zawierającym grupę karboksylową.
6. Sposób wg zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się kwas octowy, propionowy, masłowy lub walerianowy.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się przy stosunku objętościowym rozpuszczalnika do cyklicznego ketonu w zakresie od 20:1 do 1:1, korzystnie 10:1.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się wobec związków chemicznych zawierających jony manganu, w postaci acetyloacetonianów, octanów, naftenianów, 2-etylokapronianów, azotanów, azotynów korzystnie w postaci acetyloacetonianów, w ilościach 0,001–5% mol., w stosunku do cyklicznego ketonu, korzystnie 0,2% mol.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się wobec związków chemicznych zawierających jony kobaltu, w postaci acetyloacetonianów, octanów, naftenianów, 2-etylokapronianów, azotanów, azotynów korzystnie w postaci acetyloacetonianów, w ilościach 0,001–5% mol., w stosunku do cyklicznego ketonu, korzystnie 0,2% mol.