



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005116249/04, 28.10.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.10.2003

(30) Конвенционный приоритет:
30.10.2002 FR 02 13576

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2006

(45) Опубликовано: 10.04.2007 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6433220 B1, 13.08.2002. US 6218573
B1, 17.04.2001. DE 4427474 A1, 08.02.1996. US
5900506 A, 04.05.1999. FR 2806079 A,
14.09.2001. RU 97120887 A, 27.10.1999.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
30.05.2005

(86) Заявка РСТ:
FR 03/03198 (28.10.2003)

(87) Публикация РСТ:
WO 2004/041765 (21.05.2004)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):

БОННЕ Дидье (FR),
ИРЕЛАН Танья (FR),
СИМОНАТО Жан-Пьер (FR)

(73) Патентообладатель(и):

РОДИА ПОЛИАМИД ИНТЕРМЕДИЭЙТС (FR)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения адипиновой кислоты, применяемой в различных областях, например, в качестве добавки в различные продукты и при изготовлении бетона, а также в качестве мономера при получении полимеров. Способ заключается в окислении циклогексана кислородом или содержащим кислород газом в присутствии растворителя на основе монокарбоновых кислот, включающих кислоты липофильного характера, содержащих от 7

до 20 атомов углерода, и катализатора окисления, в котором стадию гидролиза образовавшихся сложных эфиров осуществляют путем обработки реакционной среды перед экстракцией карбоновых кислот или путем обработки органической фазы, полученной из реакционной среды, после экстракции образовавшейся адипиновой кислоты, путем добавления в обрабатываемую среду сильной кислоты, при этом указанную среду выдерживают при температуре выше 50°C. Способ позволяет снизить неблагоприятное воздействие образовавшихся сложных эфиров. 15 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07C 51/31 (2006.01)*C07C 51/09* (2006.01)*C07C 55/14* (2006.01)*C07C 55/02* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005116249/04, 28.10.2003**(24) Effective date for property rights: **28.10.2003**(30) Priority:
30.10.2002 FR 02 13576(43) Application published: **27.01.2006**(45) Date of publication: **10.04.2007 Bull. 10**(85) Commencement of national phase: **30.05.2005**(86) PCT application:
FR 03/03198 (28.10.2003)(87) PCT publication:
WO 2004/041765 (21.05.2004)Mail address:
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517**

(72) Inventor(s):

**BONNE Did'e (FR),
IRELAN Tan'ja (FR),
SIMONATO Zhan-P'er (FR)**

(73) Proprietor(s):

RODIA POLIAMID INTERMEDIEhJTS (FR)(54) **ADIPIC ACID PRODUCTION PROCESS**

(57) Abstract:

FIELD: industrial organic synthesis.

SUBSTANCE: invention provides improved process for production of adipic acid finding use in various fields, e.g. as various product additives, in manufacture of concrete, and as monomer in polymer production. Process consists of oxidizing cyclohexane with oxygen or oxygen-containing gas in presence of solvent based on lipophilic-type monocarboxylic acids containing 7 to 20 carbon atoms and oxidation catalyst,

wherein thus formed esters' hydrolysis stage is accomplished by treating reaction medium before extraction of carboxylic acids or treating organic phase obtained from reaction medium after extraction of formed adipic acid, which treatment consists in adding strong acid to medium to be treated, said medium being maintained at temperature above 50°C.

EFFECT: weakened unfavorable effect of esters formed in the process.

16 cl, 5 ex

Настоящее изобретение относится к способу получения карбоновых кислот.

Изобретение, в частности, относится к способу получения карбоновых кислот путем окисления углеводорода кислородом или содержащим кислород газом и, в частности, относится к окислению циклогексана в адипиновую кислоту.

5 Адипиновая кислота является важным химическим соединением, применяемым в различных областях. Так, адипиновую кислоту можно применять в качестве добавки в различные продукты как в пищевой промышленности, так и при изготовлении бетона. Тем не менее, одним из наиболее важных применений является ее использование в качестве мономера при получении полимеров, таких как полиуретаны и полиамиды.

10 Было предложено несколько способов получения адипиновой кислоты. Один из наиболее важных способов, который широко используют в промышленности, заключается в окислении в одну или две стадии циклогексана в смесь циклогексанол/циклогексанон действием содержащего кислород газа или кислорода. После экстракции и очищения смеси циклогексанол/циклогексанон указанные соединения окисляются, в частности, в
15 адипиновую кислоту азотной кислотой.

Тем не менее, указанный способ имеет недостаток, связанный, главным образом, с образованием паров оксида азота.

Были проведены различные исследования с целью разработки способа окисления углеводородов кислородом или содержащим кислород газом, который позволяет
20 непосредственно получить карбоновые кислоты, главным образом, адипиновую кислоту.

Указанные способы описаны, в частности, в патентах Франции 2761984, 2791667, 2765930 и патенте США 5294739.

Обычно реакцию осуществляют в среде растворителя, при этом растворителем является монокарбоновая кислота, такая как уксусная кислота. Были предложены другие
25 растворители, такие как карбоновые кислоты с липофильными свойствами, описанные в патенте Франции 2806079.

В многочисленных патентах описаны рабочие условия указанной реакции, а также различные стадии экстракции образовавшихся кислот, их очистки, а также рециркуляции неокисленного углеводорода и катализатора.

30 Тем не менее, в указанной реакции окисления образуются побочные продукты, которые могут уменьшить в той или иной степени выход по указанному способу. Из побочных продуктов наиболее вредными являются побочные продукты со спиртовой группой, такие как циклогексанол. Действительно, они могут реагировать с полученными кислотами с образованием сложных эфиров и, таким образом, могут значительно уменьшить выход
35 извлекаемых карбоновых кислот. В соответствии со способом экстракции и отделения кислот сложные эфиры либо рециркулируют вместе с неокисленным углеводородом, либо выделяют вместе с извлекаемыми кислотами. Присутствие сложных эфиров в реакционной смеси может вызвать снижение активности катализатора и особенно привести к образованию нежелательных побочных продуктов, полученных окислением указанных
40 сложных эфиров.

Проблема, связанная с образованием сложных эфиров, важна, так как реакция окисления менее избирательна по отношению к кислотам.

Одной из задач настоящего изобретения является способ получения карбоновых кислот окислением углеводородов с помощью кислорода или содержащего кислород газа, в
45 котором неблагоприятное воздействие образовавшихся сложных эфиров снижено.

С этой целью в данном изобретении заявляется способ получения карбоновых кислот окислением углеводорода кислородом или содержащим кислород газом в присутствии растворителя на основе монокарбоновой кислоты и катализатора окисления, отличающийся тем, что реакционную среду обрабатывают для отделения и экстракции
50 карбоновых кислот, образовавшихся в процессе окисления, и тем, что гидролиз сложных эфиров, образовавшихся в процессе реакции окисления, осуществляют обработкой реакционной среды либо перед разделением указанных образовавшихся кислот, либо после разделения указанных образовавшихся кислот путем обработки органической фазы,

полученной из реакционной среды.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения гидролиз проводят добавлением в обрабатываемую среду сильной кислоты, и указанную среду поддерживают при температуре более 50°C; предпочтительно в интервале от 80°C до 200°C.

Продолжительность термической обработки зависит от количества подвергаемых гидролизу сложных эфиров и определяется специалистом обычным способом во время регулирования параметров осуществляемого способа.

Для проведения гидролиза в обрабатываемую среду можно добавить воду. Тем не менее, указанную стадию можно опустить, если количество воды, присутствующее в среде, или количество воды, добавляемой вместе с сильной кислотой, является достаточным.

В качестве сильной кислоты, подходящей для настоящего изобретения, предпочтительными являются кислоты, имеющие рКа менее 2. В качестве примера, можно привести сульфоновую, серную, азотную, хлористоводородную, бромистоводородную, ортофосфорную, трифторуксусную кислоту или аналоги.

Обычно, количество добавляемой сильной кислоты определяют с тем, чтобы массовая концентрация приблизительно составляла менее 10% по отношению к массе реакционной среде, предпочтительно, в интервале от 0,1 до 10%, еще более предпочтительно, от 0,1 до 4%.

В способе осуществления настоящего изобретения сильную кислоту добавляют в чистом виде, предпочтительно, в форме концентрированного раствора.

В соответствии с другим способом осуществления настоящего изобретения сильную кислоту наносят на или фиксируют на инертном материале, таком как смола. Указанный способ осуществления позволяет провести гидролиз в идеальных условиях и отделить и легко рекуперировать сильную кислоту. В качестве примера кислотных соединений, подходящих для настоящего изобретения, можно привести сульфоновые смолы. Тем не менее, может быть использована любая другая эквивалентная смола или смола, обладающая функциями сильной кислоты, так как настоящее изобретение не ограничено применением сульфоновых смол.

В способе осуществления настоящего изобретения экстракцию или отделение реакционной среды от образовавшихся карбоновых кислот осуществляют декантацией реакционной среды с разделением на две фазы, водную фазу и органическую фазу. Указанную декантацию предпочтительно осуществляют путем непосредственного охлаждения реакционной смеси в том случае, когда концентрации воды, имеющейся в указанной среде, достаточно для образования двух фаз. В случае, когда количества имеющейся воды недостаточно, то до или после охлаждения перед осуществлением декантации в реакционную среду добавляют дополнительное количество воды.

В другом способе осуществления настоящего изобретения экстракцию образовавшихся карбоновых кислот можно осуществить экстракцией жидкостью/жидкостью обработкой реакционной среды, полученной из реактора, с помощью жидкости для экстракции.

Растворитель монокарбоновой кислоты, имеющийся в реакционной среде, предпочтительно, нерастворим в применяемой для экстракции жидкости.

В рамках настоящего изобретения продукты рассматриваются как нерастворимые в жидкости для экстракции, если их растворимость в указанной жидкости, измеренная при температуре 90°C и при атмосферном давлении, менее или равна 10 мас.% по отношению к жидкости.

В соответствии с настоящим изобретением гидролиз сложных эфиров проводят предпочтительно в среде, полученной после экстракции карбоновых кислот в соответствии с одним из способов осуществления изобретения, который описан ранее, или фильтрацией в том случае, когда полученная карбоновая кислота кристаллизуется после охлаждения реакционной среде.

Тем не менее, в соответствии с настоящим изобретением, гидролиз сложных эфиров можно также осуществить в реакционной среде перед экстракцией или отделением

образовавшихся карбоновых кислот. В указанном способе осуществления изобретения кислоты экстрагируют или рекуперируют в соответствии с методами, описанными ранее, из среды, образовавшейся после гидролиза сложных эфиров.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения
5 обработку сильной кислотой осуществляют, предпочтительно, после удаления
выпариванием или дистилляцией органических соединений, имеющих температуру кипения
меньше или равную температуре кипения спиртов и/или кетонов, образовавшихся во время
реакции окисления. Таким образом, для случая окисления циклогексана, не
прореагировавший циклогексан и все образовавшиеся органические соединения, имеющие
10 температуру кипения меньше температуры кипения спирта и кетона (циклогексанол или
циклогексанон в случае окисления циклогексана), отделяют от среды дистилляцией и,
предпочтительно, возвращают на стадию окисления. На указанной стадии также отделяют
и рециркулируют спирт и кетон (циклогексанол или циклогексанон). Тем не менее,
обработку реакционной среды сильной кислотой можно также осуществлять перед
15 отделением дистилляцией органических соединений, описанных ранее.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения обработку
сильной кислотой для проведения гидролиза сложных эфиров осуществляют после
удаления дистилляцией органических соединений, имеющих температуру кипения меньше
или равную температуре кипения растворителя на основе монокарбоновой кислоты,
20 который применяют для осуществления окисления, такой как, например, ароматические
карбоновые кислоты. Указанный вариант осуществления способа позволяет
рециркулировать кислотный растворитель с углеводородом и кетонами и спиртами на
стадии окисления перед любым взаимодействием с сильной кислотой.

В соответствии с другой особенностью настоящего изобретения реакционную среду
25 после гидролиза сложных эфиров обрабатывают, с одной стороны, чтобы отделить
образовавшиеся спирты, а с другой стороны, чтобы рекуперировать образовавшиеся
кислоты и, возможно, растворитель на основе монокарбоновой кислоты. Отделение
образовавшихся спиртов, таких как циклогексанол в случае окисления циклогексана,
проводят, преимущественно, дистилляцией. Растворитель на основе монокарбоновой
30 кислоты рециркулируют после отделения образовавшихся кислот в процессе гидролиза.
Указанное разделение проводят, преимущественно, экстракцией соединением,
являющимся растворителем для указанных образовавшихся кислот, таким как вода.
Разделение осуществляют либо добавлением растворителя для экстракции и разделением
водной и органической фаз декантацией, либо способом с использованием устройства
35 экстракции жидкость/жидкость, при этом растворитель, применяемый при окислении,
образует органическую фазу.

Выделенный спирт (циклогексанол), преимущественно, возвращают на стадию
окисления. Смесь, полученную после отделения спиртов, можно обработать для
рекуперации имеющихся карбоновых кислот с использованием методов осаждения,
40 кристаллизации или любым другим методом.

Растворитель, применяемый при окислении, имеющийся в среде, полученной после
выделения спирта, преимущественно, отделяют от дикарбоновых кислот или имеющейся
водной фазы, в частности, с помощью способов, описанных ранее. Выделенный указанным
образом растворитель, применяемый при окислении, возвращают на стадию окисления
45 преимущественно после его очистки, например, дистилляцией. Водную фазу, содержащую
кислоты, образовавшиеся во время гидролиза, после экстракции или отделения
растворителя, применяемого при окислении, преимущественно, смешивают с водной
фазой, содержащей дикислоты, образовавшиеся во время окисления, которые
экстрагируют на выходе стадии окисления, или получают на стадии экстракции указанных
50 дикислот, или обрабатывают непосредственно для рекуперации имеющихся кислот.
Указанную водную фазу, содержащую дикислоты, образовавшиеся во время гидролиза,
можно также смешать со средой для окисления, выходящей со стадии окисления перед
экстракцией образовавшихся дикислот.

Смесь, полученную после отделения спиртов, можно также ввести на стадии экстракции жидкость/жидкость карбоновых кислот, образовавшихся, в частности, когда сильная кислота, используемая для осуществления гидролиза, находится в связанной форме на носителе и, таким образом, легко может быть отделена от среды перед ее введением на стадии экстракции жидкость/жидкость.

В предпочтительном способе осуществления настоящего изобретения, когда сильной кислотой является азотная кислота, спирт, полученный гидролизом сложных эфиров, окисляют в кислоту в среде гидролиза. Для этого катализатор окисления можно добавить в смесь для гидролиза, и количество добавленной сильной кислоты может превышать 10 мас.%. Полученную среду, содержащую кислоты, добавляют непосредственно на стадии кристаллизации карбоновой дикислоты без стадии отделения и рекуперации спирта.

Реакционную среду обычно получают путем окисления углеводорода кислородом или содержащим кислород газом, в частности, циклоалифатических, ариалифатических углеводородов, таких как циклогексан, циклододекан. Реакцию окисления обычно осуществляют в присутствии растворителя. Указанный растворитель может быть любого типа, лишь бы он не окислялся в условиях реакции. Его можно, в частности, выбрать среди протонных полярных растворителей и апротонных полярных растворителей. В качестве примера протонных полярных растворителей можно привести, например, карбоновые кислоты, имеющие только первичные или вторичные атомы водорода, в частности алифатические кислоты, содержащие от 2 до 9 атомов углерода, такие как уксусная кислота, перфторалкилкарбоновые кислоты, такие как трифторуксусная кислота, спирты, такие как трет-бутанол, галогенсодержащие углеводороды, такие как дихлорметан, кетоны, такие как ацетон. В качестве примера апротонных полярных растворителей можно привести сложные эфиры низших алкилов (= алкильный радикал содержит от 1 до 4 атомов углерода) карбоновых кислот, в частности алифатических карбоновых кислот, содержащих от 2 до 9 атомов углерода, или перфторалкилкарбоновых кислот, тетраметилсульфон (или сульфолан) или ацетонитрил, бензонитрил.

Растворитель можно также выбрать из карбоновых кислот с липофильными свойствами.

Под липофильной кислотой, подходящей для настоящего изобретения, понимают такие соединения как ароматические, алифатические, ариалифатические или алкилароматические кислоты, содержащие, по крайней мере, 6 атомов углеродов, которые могут содержать несколько кислотных групп и обладать низкой растворимостью в воде, т.е. растворимостью менее 10 мас.% при комнатной температуре (10°C-30°C).

В качестве органического липофильного соединения можно привести, например, гексановую, гептановую, октановую, этил-2 гексановую, нонановую, декановую, ундекановую, додекановую, стеариновую (октадекановую) кислоты и их перметилированные производные (полное замещение водородов метиленовых групп метильной группой), 2-октадециллантарную кислоту, 3,5-ди-трет-бутилбензойную, 4-трет-бутилбензойную, 4-октилбензойную кислоты, кислый трет-бутилортофталат, нефтяные или антраценовые кислоты, замещенные алкильными группировками, предпочтительно, трет-бутильного типа, замещенные фталевые кислоты, жирные дикислоты, такие как димер жирной кислоты. Можно также привести кислоты, принадлежащие к классам предшественников или носителей различных электродонорных заместителей (группировки с гетероатомом типа O или N) или электроакцепторных заместителей (галогены, сульфониимиды, нитрогруппа, сульфонатная группа или аналоги).

Обычно растворитель выбирают преимущественно для того, чтобы получить однородную фазу в условиях температуры и давления, в которых осуществляют реакцию окисления. Для этого, преимущественно, растворимость растворителя в углеводороде или реакционной смеси должна быть, по крайней мере, более 2 мас.%, и должна образовываться, по крайней мере, однородная жидкая фаза, содержащая, по крайней мере, часть углеводородов для окисления и часть растворителя.

Растворитель выбирают, преимущественно, среди растворителей, которые мало растворимы в воде, т.е., которые имеют растворимость в воде менее 10 мас.% при

комнатной температуре (10-30°C).

Тем не менее, можно, не выходя за рамки настоящего изобретения, использовать растворитель, имеющий растворимость в воде, превышающую ту, что указана ранее, если коэффициент распределения указанного соединения между органической фазой или органическими фазами реакционной среды, состоящими, главным образом, из подвергаемых окислению углеводов, промежуточных продуктов окисления и неорганической фазой, содержащей воду, образованную во время реакции окисления, позволяет получить концентрацию растворителя в указанной водной фазе менее 10 мас.%.
5

Обычно окисление осуществляют в присутствии катализатора. Указанный катализатор содержит, предпочтительно, металл, который выбирают из группы, содержащей Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Sc, In, Tl, Y, Ga, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, лантаноиды, такие как Ce и комбинации указанных элементов.
10

Указанные элементы, обладающие каталитической активностью, используются либо в форме соединений, преимущественно, по крайней мере, частично растворимых в жидкой среде окисления в условиях проведения реакции окисления, либо нанесены на основу, абсорбированы или связаны с инертной основой, такой как, например, диоксид кремния, гидроксид алюминия.
15

Катализатор в условиях осуществления реакции окисления, предпочтительно:

- либо растворим в окисляемом углеводороде,
- либо растворим в липофильном кислотном соединении,
- либо растворим в смеси углеводород/липофильное кислотное соединение, образующее однородную жидкую фазу в условиях осуществления реакции.
20

В соответствии с предпочтительным способом осуществления настоящего изобретения используемый катализатор растворим в одной из указанных сред при комнатной температуре или при температуре рециркуляции указанных сред при новом окислении.
25

Под термином растворимый понимают, что катализатор, по крайней мере, частично, растворим в рассматриваемой среде.

При гетерогенном катализе каталитически активные металлы нанесены на основу или включены в минеральную матрицу с микро- или мезопорами, или в полимерную матрицу, или представляют собой металлоорганические комплексы, привитые к органической или неорганической основе. Под включением в матрицу понимают, что металл является элементом основы или что используются комплексы, которые в условиях реакции окисления захватываются пористыми структурами за счет стерических затруднений.
30

В предпочтительном способе осуществления настоящего изобретения гомогенный или гетерогенный катализатор состоит из солей или комплексов металлов групп IVb (группа Ti), Vb (группа V), VIb (группа Cr), VIIb (группа Mn), VIII (группа Fe или Co или Ni), Ib (группа Cu) и церия, солей или в смеси. Предпочтительными элементами являются, в частности, Mn и/или Co в сочетании с одним или несколькими элементами, которые выбирают из группы, содержащей Zr, Hf, Ce, Fe. Концентрации металла в жидкой смеси окисления варьируют от 0,00001 до 5% (мас.), предпочтительно, от 0,001% до 2%.
35 40

Кроме того, концентрацию растворителя в реакционной среде, предпочтительно, задают таким образом, чтобы молярное отношение количества молекул растворителя к количеству каталитических элементов металлов находилось в интервале от 0,5 до 100000, предпочтительно, от 1 до 5000.
45

Концентрация растворителя в жидкой смеси окисления может варьировать в больших пределах. Кроме того, она может составлять от 1 до 99 мас.% по отношению к общей массе жидкой среде, более предпочтительно, она может находиться в интервале от 2 до 50% (мас.) жидкой среды.

Можно также, не выходя за рамки настоящего изобретения, использовать растворитель в сочетании с другим соединением, которое может, в частности, повысить производительность и/или селективность реакции окисления адипиновой кислоты и, в частности, улучшить растворимость кислорода.
50

В качестве примера подобных соединений можно привести, в частности, нитрилы, гидроксимиidные соединения, галогенсодержащие соединения, предпочтительно, фторированные соединения. В качестве наиболее подходящих соединений можно привести нитрилы, такие как ацетонитрил, бензонитрил, имиды, принадлежащие к классу, описанному в европейской заявке на патент EP 0824962, и, в частности, N-гидроксисукцинимид (NHS) или N-гидроксифталимид (NHPI), галогенсодержащие производные, такие как дихлорметан, фторированные соединения, такие как:

- циклические или ациклические фторированные или перфторированные алифатические углеводороды,

- ароматические фторированные углеводороды, такие как перфтортолуол, перфторметилциклогексан, перфторгептан, перфтороктан, перфторнонан, перфтордекалин, перфторметилдекалин, α, α, α -трифтортолуол, 1,3-бис(метилтрифтор)бензол),

- перфторированные или фторированные сложные эфиры, такие как алкил перфтороктаноаты, алкил перфторнаноаты,

- фторированные или перфторированные кетоны, такие как перфторацетон,

- фторированные или перфторированные спирты, такие как перфторированные гексанол, октанол, нонанол, перфторированный трет-бутанол, перфторированный изопропанол, гексафтор-1,1,1,3,3,3-пропанол-2,

- фторированные или перфторированные нитрилы, такие как с перфторацетонитрил,

- фторированные или перфторированные кислоты, такие как трифторметилбензойная кислота, пентафторбензойная кислота, перфтор-гексановая, гептановая, октановая, нонановая кислоты, перфторированная адипиновая кислота,

- фторированные или перфторированные галогениды, такие как перфторированный иодооктан, перфторированный бромоктан,

- фторированные или перфторированные амины, такие как перфтортрипропиламин, перфтортрибутиламин, перфтортрипентиламин.

Настоящее изобретение относится, в частности, к окислению циклоалифатических соединений, таких как циклогексан, циклододекан в соответствующие линейные дикислоты, адипиновую кислоту, додекановую кислоту.

В соответствии с предпочтительным способом его осуществления настоящее изобретение относится к прямому окислению циклогексана в адипиновую кислоту содержащим кислород газом в жидкой среде и в присутствии марганца в качестве катализатора.

Реакцию окисления осуществляют при температуре от 50°C до 200°C, предпочтительно, от 70°C до 180°C. Ее можно осуществлять при атмосферном давлении. Тем не менее, ее обычно осуществляют под давлением, с целью поддержания компонентов реакционной среды и в жидкой форме. Давление может находиться в интервале от 10 кПа (0,1 бар) до 20000 кПа (200 бар), предпочтительно, от 100 кПа (1 бар) до 10000 кПа (100) бар.

Используемый кислород может находиться в чистой форме или в среде с инертным газом, таким как азот или гелий. Можно также использовать воздух, более или менее богатый кислородом. Количество кислорода, подаваемое в среду, предпочтительно, находится в интервале от 1 до 1000 моль на один моль окисляемых соединений.

Способ окисления можно осуществить непрерывно или порционно. Предпочтительно, жидкую реакционную среду, выходящую из реактора, обрабатывают в соответствии с известными способами, позволяющими, с одной стороны, отделить и рекуперировать полученную дикислоту, а с другой стороны рециркулировать неокисленные органические соединения или частично окисленные соединения, такие как циклогексан, циклогексанол и/или циклогексанон, катализатор и кислотное соединение.

Предпочтительно используют также инициатор реакции окисления, такой как, например, кетон, спирт, альдегид или гидропероксид. В качестве примера приводятся циклогексанон, циклогексанол и гидропероксид циклогексила, которые являются реакционными посредниками при окислении циклогексана. Обычно инициатор содержит от

0,01% до 20% (мас.) от массы используемой реакционной смеси, но указанные соотношения не являются критическими. Инициатор главным образом используется при подаче кислорода. Его можно ввести в самом начале реакции.

Окисление можно также осуществить в присутствии воды, введенной на первоначальной стадии способа.

Как указано ранее, реакционную смесь, полученную окислением, подвергают различным операциям отделения определенных ее компонентов, например, с целью их рециркуляции на этапе окисления и рекуперации полученных кислот.

В соответствии с первым вариантом осуществления способа по изобретению можно прежде всего подвергнуть неочищенную реакционную смесь охлаждению при температуре, например, от 16°C до 30°C, что приводит к кристаллизации, по крайней мере, части полученной кислоты. Таким образом, получают смесь, содержащую твердую фазу, состоящую, главным образом, из кислоты, при этом, по крайней мере, одна жидкая органическая фаза содержит, главным образом, соединение для окисления, которое не вступило в реакцию, возможно кислотное соединение и промежуточные продукты окисления (или несколько органических фаз, если кислотное соединение и углеводород не являются полностью смешиваемыми при низкой температуре), и жидкую водную фазу, содержащую, главным образом, кислотные побочные продукты окисления и образовавшуюся воду. Катализатор может находиться в одной из органических фаз, если он является растворимым в указанной фазе, или в нижней водной фазе.

После фильтрации или отделения центрифугированием твердого вещества осуществляют, если необходимо, разделение путем декантации жидких органической и водной фаз, содержащих фильтрат или центрифугат: органическая фаза или органические фазы могут быть возвращены в новый процесс окисления.

Перед операцией кристаллизации кислоты можно, предпочтительно, осуществить концентрирование реакционной среды.

В соответствии со вторым вариантом способа можно извлечь при нагревании неочищенную конечную реакционную среду. Таким образом, реакционную среду разделяют декантацией, по крайней мере, на две жидкие фазы: одну или несколько органических фаз, содержащих, главным образом, не вступивший в реакцию углеводород, кислотное соединение, промежуточные продукты окисления и водную жидкую фазу, содержащую, главным образом, образовавшиеся кислоты, выделившуюся и/или добавленную воду. В соответствии с растворимостью и типом катализатора он может находиться в одной или нескольких органических фазах, выделен путем разделения твердой и жидкой фаз перед осаждением или кристаллизацией образовавшейся кислоты в случае гетерогенного катализа или, если он растворим в водной фазе, выделен экстракцией типа жидкость/жидкость, на смоле или путем электролиза.

Как в первом варианте, разделение осуществляют декантацией жидких фаз: органическая фаза или органические фазы могут быть возвращены в новый процесс окисления.

В соответствии с третьим вариантом осуществления способа по настоящему изобретению реакционную среду, извлеченную из реактора при нагревании или после охлаждения, помещают на стадию экстракции жидкость/жидкость образовавшихся карбоновых кислот. Жидкостью при проведении экстракции обычно является вода, в которой растворимы образовавшиеся кислоты, а органические соединения, углеводороды, спирт, кетоны, сложные эфиры нерастворимы, так же как и растворитель, используемый на стадии окисления.

Как и ранее, катализатор может находиться в органической фракции и будет рециркулирован в реакционную среду. Он может также находиться во фракции, содержащей карбоновые кислоты, которую называют для большей простоты водной фазой. Катализатор рекуперировать в соответствии с обычными методами, которые указаны ранее.

В соответствии с настоящим изобретением и первым способом осуществления настоящего изобретения стадию гидролиза путем добавления кислоты и поддержания

нужной температуры осуществляют для реакционной среде перед отделением карбоновой кислоты или для среды, собранной после декантации или фильтрации кристаллизованной кислоты.

В соответствии со вторым способом осуществления настоящего изобретения гидролиз
5 сложных эфиров осуществляют добавлением кислоты в отделенную жидкую органическую фазу перед возвращением в реактор окисления и, возможно, воды.

В указанных двух способах осуществления может быть выгодным перед добавлением сильной кислоты осуществлять отделение органических соединений, таких как
10 непрореагировавший углеводород, спирты и образовавшиеся кетоны, и любые другие продукты, имеющие точку кипения ниже, чем указанные спирты и кетоны, а также растворитель на основе монокарбоновой кислоты в способе предпочтительного осуществления настоящего изобретения.

В указанных различных способах осуществления рекуперации карбоновая кислота может быть очищена в соответствии с обычными методами, описанными в различных
15 документах, например, кристаллизацией и рекристаллизацией в различных растворителях, таких как вода, уксусная кислота или другие органические растворители. Способы очистки, в частности, описаны в патентах Франции 2749299 и 2749300.

Кроме того, если катализатор не полностью рециркулируют с органической фазой и частично или полностью экстрагируют с водной фазой, то он будет преимущественно
20 экстрагироваться из водной фазы различными способами, такими как, например, экстракция жидкость/жидкость, электродиализ, обработка ионообменной смолой.

Способ по настоящему изобретению позволяет ограничить образование побочных продуктов, если они не удалены перед рециркуляцией, в частности побочных продуктов, образованных путем окисления сложных эфиров. Кроме того, удаление сложных эфиров и
25 ограничение образования побочных продуктов позволяет, в частности, поддерживать активность катализатора окисления и облегчить экстракцию дикислот, образованных из смеси окисления.

Другие преимущества и особенности настоящего изобретения станут более очевидными из примеров, которые приводятся ниже лишь в качестве пояснения.

30 Пример 1-А и 1-В:

- *Окисление:*

В реактор объемом 1,5 л помещают 4 г тетрагидрата кобальта, 357 г уксусной кислоты, 290 г циклогексана и 3,6 г циклогексанона (инициатор). Смесь перемешивают при
35 температуре 105°C при давлении 20 бар и в непрерывном потоке газа, содержащего азот и кислород. После потребления 50 л кислорода непрерывно впрыскивают циклогексановый раствор и раствор уксусной кислоты, содержащий 1,1% (мас.) кобальта, при этом уровень в реакторе поддерживают постоянным. Реакционную смесь рекуперировать в стеклянный приемный бак, температуру которого поддерживают на уровне 70°C.

Полученную по непрерывному способу реакционную смесь дистиллируют в вакууме
40 (120-145°C, давление от 0,6 до 0,3 бар). Из исходной массы 2340 г, которую подвергают дистилляции, выделяют нижнюю фракцию дистилляции, составляющую 510 г. Указанная нижняя фракция состоит из "реакционной смеси после дистилляции легких фракций", которая приведена далее в примере 1-А.

Для примера 1-В используемой реакционной смесью является указанная ранее
45 "реакционная смесь после дистилляции легких фракций", из которой дополнительно удаляют циклогексанол/циклогексанон (далее обозначается "olone") с помощью азеотропной дистилляции в присутствии воды.

1-А Гидролиз без катализатора

Гидролиз реакционной смеси после дистилляции легких фракций, (18,6 г) осуществляют
50 в присутствии H₂O (7,2 г), т.е., молярное отношение вода/сложные эфиры = 77,5. Смесь перемешивают при температуре 115°C в течение 18 час при непрерывном удалении циклогексанола с помощью насадки Дина-Старка.

В указанных условиях гидролизуется 20% сложных циклогексильных эфиров.

1-В Гидролиз в присутствии катализатора

Гидролиз реакционной смеси после дистилляции легких фракций и азеотропной дистилляции *olone* (15,3 г) осуществляют в присутствии H_2O (12,1 г, 4,8 г из которых приходится на 2N азотный раствор). Смесь перемешивают при температуре 127°C в течение 18 час при непрерывном удалении циклогексанола с помощью насадки Дина-Старка. В указанных условиях гидролизуется 90% сложных циклогексильных эфиров.

Примеры 2-А и 2-В:

В указанных примерах "реакционную смесь на выходе из реактора" получают следующим образом:

В реактор объемом 1,5 л помещают 522 г циклогексана, 55 г трет-бутилбензойной кислоты и 6 г циклогексанона (инициатор). Марганец и кобальт добавляют, соответственно, в количествах 50 и 20 млн.д.

Смесь перемешивают при температуре 130°C при давлении 20 бар в течение 150 мин в непрерывном потоке газа, который содержит азот и кислород. После потребления 63 л кислорода газовый поток останавливают, смесь охлаждают и в реакторе сбрасывают давление. При слабом перемешивании в реактор добавляют 300 г воды. Оставшееся содержимое реактора направляют на декантацию. После декантации выделяют две фазы: нижнюю фазу, названную водной, которая содержит, главным образом, полученные диокислоты и металлы, применяемые в качестве катализаторов, и верхнюю фазу, названную органической, которая содержит, главным образом, циклогексан, трет-бутилбензойную кислоту, циклогексанон, циклогексанола и другие побочные продукты реакции, в том числе сложные эфиры.

2-А Гидролиз со смолами PUROLITE NRW 160

Гидролиз реакционной смеси на выходе из реактора (5,37 г) осуществляют в присутствии H_2O (5,14 г) и сульфоновой смолы, выпускаемой компанией ALDRICH под торговым названием PUROLITE NRW 160 (1,01 г). Смесь нагревают до температуры 80°C в течение 4 час.

В указанных условиях гидролизуется 30% сложных циклогексильных эфиров.

2-В Гидролиз со смолами PUROLITE NRW 160

Гидролиз реакционной смеси на выходе из реактора (5,28 г) осуществляют в присутствии H_2O (5,07 г) и сульфоновой смолы PUROLITE NRW 160 (5,03 г). Смесь нагревают до температуры 100°C в течение 4 час.

В указанных условиях гидролизуется 70% сложных циклогексильных эфиров.

Пример 3: Гидролиз в присутствии H_2SO_4

Гидролиз реакционной смеси после дистилляции легких фракций, которая приведена в примере 1-А (2,6 г, 0,55 г из которых приходится на сложные эфиры), осуществляют в присутствии H_2O и H_2SO_4 (1 г, из которых 1% (мас.) составляет H_2SO_4). Смесь перемешивают при температуре 160°C в течение 12 час.

В указанных условиях гидролизуется порядка 85% сложных циклогексильных эфиров.

Пример 4 - Гидролиз со смолой Amberlyst A 31.

Гидролиз реакционной смеси (10 г), которая приведена в примере 2А и которая после дистилляции соединений имеет температуру кипения меньше или равную температуре кипения кислотного растворителя tBBA, осуществляют в присутствии 20 мл смолы Amberlyst A 31 (выпускается компанией Rohm & Haas) и 90 г H_2O . Смесь нагревают до 100°C с непрерывным удалением циклогексанола, полученного с помощью насадки Дина-Старка. Смесь перемешивают при температуре 100°C в течение 4 час.

В указанных условиях гидролизуется порядка 95% сложных эфиров, при этом выделяют полученный циклогексанола.

Пример 5 - Гидролиз в присутствии NH_4NO_3 .

Гидролиз реакционной смеси (1,4 г), которая приведена в примере 2А после дистилляции легких фракций и tBBA, осуществляют в присутствии 60%-ной NH_4NO_3 в воде (10,1 г) и в присутствии катализатора, который состоит из небольшого количества $Cu(NO_3)_2$, VO_3NH_4 и $NaNO_2$.

Смесь перемешивают в течение 1 час при температуре 70°C.

В указанных условиях сложные эфиры полностью гидролизуются, и полученный циклогексанол полностью превращается в адипиновую кислоту.

5

Формула изобретения

1. Способ получения адипиновой кислоты окислением циклогексана кислородом или содержащим кислород газом в присутствии растворителя на основе монокарбоновых кислот, включающих кислоты липофильного характера, содержащих от 7 до 20 атомов углерода, и катализатора окисления, отличающийся тем, что стадию гидролиза образовавшихся сложных эфиров осуществляют путем обработки реакционной среды перед экстракцией карбоновых кислот или путем обработки органической фазы, полученной из реакционной среды, после экстракции образовавшейся адипиновой кислоты, путем добавления в обрабатываемую среду сильной кислоты, при этом указанную среду выдерживают при температуре выше 50°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что стадию гидролиза осуществляют добавлением в обрабатываемую среду сильной кислоты, при этом указанную среду поддерживают при температуре от 80 до 200°C.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что сильную кислоту выбирают из кислот, имеющих рКа меньше или равно 2.

4. Способ по п.2 или 3, отличающийся тем, что сильную кислоту наносят на или фиксируют на инертном материале, таком как смола.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что смолы, содержащие сильную кислоту, выбирают из группы, содержащей сульфоновые кислоты.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что после экстракции отделение адипиновой кислоты, образовавшейся в реакционной среде, осуществляют декантацией.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что экстракция представляет собой экстракцию жидкость/жидкость.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что органическую фазу, полученную после отделения адипиновой кислоты и гидролиза сложных эфиров, возвращают на стадию окисления.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что перед стадией гидролиза из органической фазы, выделенной после отделения образовавшейся адипиновой кислоты, дистилляцией удаляют соединения, температура кипения которых равна или меньше температуры кипения спирта, образовавшегося во время стадии окисления.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что перед стадией гидролиза из органической фазы, выделенной после отделения образовавшейся адипиновой кислоты, дистилляцией удаляют соединения, температура кипения которых равна или меньше температуры кипения кислотного растворителя, который используется на стадии окисления.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что растворитель, применяемый при окислении, который содержится в среде гидролиза, экстрагируют и очищают перед рециркуляцией на стадию окисления.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что перед экстракцией образовавшейся адипиновой кислоты выделенные из среды гидролиза кислоты смешивают с дикислотами, экстрагированными из среды окисления, или со средой окисления.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что липофильные кислоты выбирают из группы, содержащей гексановую, гептановую, октановую, этил-2-гексановую, нонановую, декановую, ундекановую, додекановую, стеариновую (октадекановую) кислоты и их перметилированные производные, 2-октадецилгексановую кислоту, 3,5-ди-трет-бутилбензойную, 4-трет-бутилбензойную, 4-октилбензойную кислоты, кислый трет-бутилортофталат, нафтенновые или антраценовые кислоты, замещенные алкильными группами, замещенные фталевые кислоты.

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что липофильную кислоту выбирают из группы, содержащей димеры жирных кислот или нафтенновые или антраценовые кислоты,

замещенные трет-бутильными группами.

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор выбирают из группы переходных металлов.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что основу катализатора составляет марганец в
5 сочетании с сокатализатором, который выбирают из группы, содержащей кобальт, цирконий, церий, гафний, железо.

10

15

20

25

30

35

40

45

50