

Sposób zwiększania zawartości kwasu adypinowego w produktach ubocznych procesu utleniania cykloheksanu

Przedmiotem wynalazku jest sposób zwiększania zawartości kwasu adypinowego w produktach ubocznych procesu utleniania cykloheksanu.

Kwas adypinowy jest jednym z ważniejszych dostępnych handlowo alifatycznych kwasów dwukarboksylowych. Monomer kwasu adypinowego jest używany w produkcji poliuretanów, natomiast jego estry są używane jako plastyfikatory przy produkcji PCW. Ponadto kwas adypinowy wykorzystuje się w przemyśle chemicznym do syntezy poliamidów (głównie nylonu), do produkcji środków owadobójczych, klejów, zmiękczaczy, jako składniki smarów oraz jako topnik do cynowania i lutowania.

Z kolei w przemyśle spożywczym kwas adypinowy jest stosowany jako regulator kwasowości (E355) oraz dodatek do proszku do pieczenia, nadzienia i polew, jako środek żelujący w wyrobach ciastkarskich i piekarniczych, wykorzystuje się go również w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym.


Taki szeroki zakres wykorzystania kwasu adypinowego w przemyśle powoduje, że poszukiwane są nowe metody produkcji lub optymalizacji już istniejących procesów wytwarzania tego kwasu.

Kwas adypinowy na skalę przemysłową otrzymywany jest przykładowo w reakcji utleniania kwasem azotowym(V) cykloheksanonu, cykloheksanolu lub ich mieszaniny, które to z kolei otrzymywane są w procesie utleniania cykloheksanu powietrzem, prowadzonym w obecności soli metali przejściowych. W wyniku zachodzących podczas utleniania reakcji chemicznych powstaje wodoronadtlenek cykloheksylu, który następnie rozkłada się do mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu, przy czym w prowadzonej reakcji odwodornienia cykloheksanolu uzyskuje się cykloheksanon o wysokiej czystości. Przemysłowy proces otrzymywania cykloheksanolu i cykloheksanonu z cykloheksanu obejmuje szereg operacji jednostkowych, jak: utlenianie, zateżanie, rozkład wodoronadtlenków, separację alkaliów, odparowywanie, destylację cykloheksanu, rafinację, zmydlanie, destylację cykloheksanolu i cykloheksanonu oraz odbiór i zawrót ciepła i regenerację gazów resztkowych.

W prowadzonym na skalę przemysłową procesie, utlenianie cykloheksanu charakteryzuje się niską konwersją surowca, wynoszącą zaledwie od 4 do 8%, ze względu na postępujący spadek selektywności cykloheksanonu i cykloheksanolu następujący, wraz ze wzrostem stopnia konwersji. Powoduje to konieczność wprowadzania dodatkowych etapów produkcyjnych, jakimi są procesy odparowywania i zawracania do procesu znacznych ilości nieprzereagowanego cykloheksanu. Wzrasta dzięki temu selektywność procesu, która mieści się wówczas w przedziale do 75-85%. Pozostałe 15-25% cykloheksanu przereagowuje w kierunku tworzenia produktów ubocznych.

Głównym produktem ubocznym procesu utleniania cykloheksanu jest mieszanina kwasów karboksylowych, takich jak kwas bursztynowy, mrówkowy, octowy, propionowy, adypinowy, masłowy, izowalerianowy, 6-hydroksykapronowy, walerianowy i kapronowy. W procesach przemysłowych powyższe produkty uboczne, które w praktyce powstają w różnych miejscach instalacji posiadając tym samym różny skład wyjściowy, traktowane są jako odpad przemysłowy, przede wszystkim ze względu na trudności z wyodrębnieniem poszczególnych związków chemicznych, ze strumieni produktów ubocznych, jak i na ograniczony rynek zbytu dla nich. Dodatkowo, ilość powstającego w tym procesie kwasu adypinowego jest niewystarczająca do prowadzenia znanymi metodami, na skalę przemysłową, opłacalnego wyodrębniania z produktów ubocznych tego związku.


Wyodrębnianie kwasu adypinowego z produktów ubocznych utleniania cykloheksanu opisano przykładowo w europejskim opisie patentowym **EP 1 016 645**, gdzie przedstawiono sposób prowadzenia wieloetapowego wydzielania kwasu adypinowego i 6-hydroksykapronowego z alkalicznych, metalicznych soli kwasów organicznych pochodzących z procesu utleniania cykloheksanu. W pierwszym etapie mieszaninę poreakcyjną, pochodzącą z procesu utleniania cykloheksanu alkalizuje się wodnym roztworem ługu sodowego, zmydlając kwasy organiczne zawierające zasadniczo kwas adypinowy i kwas 6-hydroksykapronowy, następnie powstałe kwasy ekstrahuje się wodą w celu otrzymania wodnego ekstraktu zawierającego sole kwasów organicznych. Wodny ekstrakt zakwasza się roztworem kwasu nieorganicznego do wartości pH 3 lub niższej, np. wodnym roztworem kwasu siarkowego (VI), w celu uzyskania 2 warstw: warstwy oleistej i wodnej. W drugim etapie kwas organiczny ekstrahuje się z warstwy oleistej wodnym roztworem kwasu nieorganicznego, otrzymując wodny ekstrakt, z którego następnie ekstrahuje się kwas organiczny rozpuszczalnikiem organicznym wybranym spośród alkoholi, ketonów, estrów lub ich mieszanin, otrzymując oleisty ekstrakt. W trzecim etapie



kwas organiczny jest ekstrahowany z warstwy wodnej otrzymanej w pierwszym etapie rozpuszczalnikiem organicznym, otrzymując oleisty ekstrakt. W ostatnim etapie otrzymane w powyższy sposób oleiste ekstrakty łączy się i destyluje z nich kwas organiczny. W wyniku tak prowadzonego procesu otrzymuje się kwas adypinowy i 6-hydroksykapronowy z wydajnością rzędu 60%. Proces opisany powyżej, prowadzony jest wieloetapowo, przy użyciu szeregu różnych procesów chemicznych (ługowanie, ekstrahowanie, zakwaszanie, destylacja). Jest więc nie tylko długotrwały, ale wymaga również skomplikowanej aparatury chemicznej, co podraża proces i wpływa na opłacalność jego prowadzenia.

W amerykańskim patencie nr **US 3 859 335** opisano z kolei wieloetapowy proces wydzielania kwasów organicznych z odpadowych produktów utleniania cykloheksanu. Wstępnie strumień produktów odpadowych zakwasza się kwasem siarkowym (VI) do pH od 1 do 2,5, przy obecności wodnego roztworu kwasów monokarboksylowych pochodzących z oddzielonej fazy wodnej z destylatu wytworzonego w dalszej części procesu. Otrzymuje się fazę wodną (stężony roztwór soli siarczanowej) i fazę organiczną, zawierającą wodę i wolne kwasy karboksylowe. Fazy te rozdziela się, przy czym fazę organiczną poddaje się ekstrakcji przeciwprądowej nasyconym wodnym destylatem, a fazę wodną zwraca się do procesu zakwaszania. Etap destylacji przeprowadza się na zawierającej wodę mieszaninie kwasu karboksylowego, otrzymanej po wspomnianej ekstrakcji przeciwprądowej, prowadząc go w cienkowarstwowej wyparce próżniowej, gdzie następuje odparowanie wody i kwasów monokarboksylowych od ciekłej pozostałości składającej się głównie z kwasów dikarboksylowych i jednego lub więcej hydroksykwasów. Kondensując pary destylatu, a następnie rozdzielając kondensat, otrzymuje się wodny nasycony roztwór kwasów monokarboksylowych, zwracany do układu do powtórnego przetwarzania i fazę organiczną zawierającą kwas monokarboksyłowy. W powyższym procesie wykorzystywane są takie etapy jak zakwaszanie, destylacja, estryfikacja, neutralizacja i inne, które powodują, że cały ten proces z przyczyn energetycznych i kosztowych staje się w przemyśle prowadzonym procesie nieekonomiczny.

Dotychczas znane rozwiązania zagospodarowania frakcji odpadowych pochodzących z procesu utleniania cykloheksanu lub otrzymywania z nich kwasu adypinowego, 6-hydroksykapronowego lub innych związków prowadzone są wieloetapowo, wymagają różnych parametrów procesowych do realizacji szeregu odmiennych procesów chemicznych, oraz skomplikowanej aparatury chemicznej. Podraża to ekonomikę procesową, wydłuża czas do przeprowadzenia koniecznych operacji, jak i wpływa na



opłacalność prowadzenia całego procesu. Dodatkowo, procesy te powodują powstawanie trudno usuwalnych odpadów, często toksycznych, których zagospodarowanie jest znacznie utrudnione.

Przedmiotem wynalazku jest nieskomplikowany technologicznie sposób zwiększania zawartości kwasu adypinowego w produktach ubocznych procesu utleniania cykloheksanu, umożliwiający jego dalsze ekonomiczne zagospodarowanie jako kolejnego produktu z instalacji utleniania cykloheksanu.

Istota sposobu zwiększania zawartości kwasu adypinowego w produktach ubocznych procesu utleniania cykloheksanu, zawierających głównie kwasy karboksylowe, aldehydy, ketony, węglowodory polega według wynalazku na tym, że strumień produktów ubocznych z procesu utleniania cykloheksanu, zawierający zasadniczo kwas adypinowy, 6-hydroksykapronowy, poddaje się, w przypadku występowania w strumieniu fazy stałej, homogenizacji poprzez ogrzewanie strumienia w zakresie temperatur od 30°C do 80°C, aż do uzyskania jednorodnej cieczy, przy czym ciekły strumień produktów ubocznych poddaje się utlenianiu gazami zawierającymi tlen, w obecności polarnego, protonowego rozpuszczalnika dodawanego do reakcji utleniania w stosunku masowym rozpuszczalnika do strumienia od 0:100 do 100:1 i w zakresie temperatur od 40°C do 200°C, oraz pod zwiększonym ciśnieniem w zakresie od 0,2 do 5,0 MPa i przy ewentualnej obecności katalizatora w postaci związków chemicznych zawierających jony metali przejściowych, a dodawanego w stosunku masowym katalizatora do strumienia produktów ubocznych w zakresie od 0:1 do 0,01:1.

Według wynalazku, utlenianie strumienia produktów ubocznych prowadzi się korzystnie powietrzem, lub powietrzem wzbogaconym w tlen, w następujących korzystnych warunkach procesowych: w temperaturze 120°C i przy ciśnieniu w zakresie od 0,2 do 1 MPa, korzystnie przy ciśnieniu wynoszącym 0,5 MPa.

Jako rozpuszczalnik w procesie utleniania strumienia produktów ubocznych stosuje się według wynalazku korzystnie polarne rozpuszczalniki, zasadniczo kwas octowy lub benzonitryl, lub acetonitryl, przy czym stosunek masowy dodawanego rozpuszczalnika do strumienia wynosi korzystnie 1:4.

Według wynalazku, proces utleniania korzystnie prowadzi się przy obecności katalizatora w postaci soli i, lub kompleksów metali przejściowych, zasadniczo występujących w postaci acetyloacetonianów, octanów, 2-etylokapronianów, chlorków, naftenianów, stearynianów.

Korzystnie według wynalazku stosuje się układy dwóch lub trzech związków chemicznych zawierających jony metali przejściowych, przy czym korzystnym jest stosowanie jako katalizatora acetyloacetonianu manganu(II). Jako metale przejściowe korzystnie stosuje się kobalt i, lub mangan i, lub miedź i, lub chrom i, lub żelazo.

Korzystnie stosunek masowy katalizatora do strumienia produktów ubocznych wynosi według wynalazku 0,0001:1.

W zależności od sposobu prowadzenia przemysłowego procesu utleniania cykloheksanu, otrzymywanych jest szereg strumieni produktów ubocznych, posiadających różne składy wyjściowe zależne w głównej mierze od warunków prowadzenia danego etapu procesu, oraz od miejsca ich pobrania. Strumienie te składają się głównie z kwasów karboksylowych, aldehydów, ketonów, węglowodorów oraz innych związków, przy czym ich skład jest na tyle złożony, że wydzielanie i oczyszczanie jego poszczególnych składników jest mocno utrudnione i często nieuzasadnione ekonomicznie.

Jednak zawartość kwasu adypinowego w tych strumieniach osiągać może nawet do 25%, stąd nieskomplikowany i tani sposób wyodrębniania kwasu adypinowego z tych strumieni jest istotny z punktu widzenia ekonomiki całego procesu produkcyjnego.

Strumień produktów ubocznych z przemysłowego procesu utleniania cykloheksanu, to mieszanina składająca się głównie z kwasów karboksylowych, aldehydów, ketonów, węglowodorów i innych.

Strumień ten w temperaturze otoczenia stanowi zazwyczaj układ dwufazowy (ciecz/osad) i zgodnie z wynalazkiem wymaga on wówczas wstępnego ogrzania, w celu przeprowadzenia homogenizacji mieszaniny, czyli rozpuszczenia znajdujących się tam osadów w fazie ciekłej.

Uzyskany jednolity ciekiły roztwór poddaje się utlenianiu, gazami zawierającymi tlen, przy czym obecne w mieszaninie związki, takie jak aldehydy, nadtlenki, inicjują utlenianie, dzięki czemu proces biegnie w sposób autokatalityczny.

Ze względów czysto ekonomicznych korzystnym jest, aby czynnikiem utleniającym było powietrze lub powietrze wzbogacone w tlen.

Według wynalazku, w zależności od wyjściowego składu roztworu poddawanego utlenianiu, można prowadzić reakcję utleniania wobec:

a) rozpuszczalnika protonowego, takiego jak kwas octowy, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie wyższego wzrostu zawartości kwasu adypinowego w roztworze, w porównaniu do procesu prowadzonego bez takiego udziału,

b) katalizatora, lub kombinacji dwóch lub trzech katalizatorów w postaci soli, lub kompleksów metali przejściowych takich jak kobalt, mangan, miedź, chrom, żelazo, zasadniczo w postaci acetyloacetonianów, octanów, 2-etylokapronianów, chlorków, naftenianów, stearynianów lub innych związków chemicznych, w skład których wchodzi związek posiadający jony metali przejściowych, korzystnie acetyloacetonianu manganu(II).

Obecność rozpuszczalnika w trakcie utleniania produktów ubocznych wpływa przede wszystkim na zwiększenie polarności, na zwiększenie rozpuszczalności tlenu w fazie ciekłej, co skutkuje zwiększeniem szybkości reakcji utleniania. Dzięki temu skraca się czas prowadzenia reakcji. Dzięki obecności rozpuszczalnika wzrasta bezpieczeństwo procesowe, ponieważ jego obecność ułatwia odbiór ciepła z silnie egzotermicznej reakcji. W procesie utleniania według wynalazku korzystnym jest stosowanie kwasu octowego w stosunku masowym do surowca w ilości 1:4.

Możliwe jest przeprowadzenie utleniania produktów ubocznych bez udziału rozpuszczalnika, jednakże nie uzyska się wówczas korzystnych efektów procesowych, o których mowa powyżej.

Obecności katalizatora, również wpływa na zwiększenie szybkości reakcji utleniania i skrócenie czasu jej prowadzenia, jednak przy stosowaniu katalizatora zauważalny jest spadek selektywności kwasu adypinowego oraz spadek jakości uzyskiwanego produktu. Korzystny stosunek masowy katalizatora do strumienia odpadowego wynosi zgodnie z wynalazkiem 0,0001:1

Reakcję utleniania według wynalazku należy prowadzić w podwyższonej temperaturze, w zakresie od 40 do 200°C, korzystnie w 120°C. Wyższe temperatury umożliwiają uzyskanie wyższych szybkości reakcji, utrzymanie homogenicznej mieszaniny reakcyjnej oraz wpływają korzystnie na rozpuszczalność tlenu w mieszaninie reakcyjnej - co wpływa na podwyższenie stopnia reakcji. Zgodnie z wynalazkiem wymagane jest również prowadzenie procesu utleniania pod zwiększonym ciśnieniem w zakresie od 0,2 do 5 MPa, korzystnie w zakresie od 0,2 do 1,0 MPa, co umożliwia prowadzenie reakcji utleniania produktów ubocznych w sposób bezpieczny przy wyższych temperaturach.

Dla reakcji utleniania prowadzonych w sposób okresowy, w celu bezpiecznego ustalenia warunków reakcji (temperatury i ciśnienia) zwiększanie ciśnienia mieszaniny reakcyjnej prowadzi się dwustopniowo. Po wprowadzenie wszystkich koniecznych substancji chemicznych do reaktora, oraz ich wstępnym ogrzaniu, zwiększa się ciśnienie i

ogrzewa mieszaninę reakcyjną do temperatury, w której prowadzona jest reakcja utleniania. Następnie po ustaleniu temperatury zwiększa się ciśnienie do tego, pod którym prowadzone będzie utlenianie.


Prowadzenie zgodnie z wynalazkiem procesu homogenizacji, a następnie utleniania takiej mieszaniny gazami zawierającymi tlen, przy ewentualnej obecności rozpuszczalnika i katalizatora, umożliwia przetworzenie części substancji zawartych w mieszaninie do kwasów dwukarboksylowych, takich jak kwas adypinowy, glutarowy i bursztynowy. W wyniku procesu utleniania prowadzonego zgodnie z wynalazkiem, następuje zmiana składu mieszaniny i w konsekwencji możliwe jest przeprowadzenie bardziej efektywnego i ekonomicznego procesu wydzielania kwasu adypinowego z produktów ubocznych utleniania cykloheksanu.

Proces prowadzony zgodnie z wynalazkiem ograniczony jest do jednej operacji jednostkowej i wymaga stosowania jedynie prostych, dostępnych handlowo związków chemicznych, przykładowo kwasu octowego, powietrza, co wpływa na znaczne obniżenie kosztów procesowych. Ponadto, umożliwienie wykorzystania odpadu przemysłowego w celu uzyskania kwasu adypinowego, podnosi ekonomikę procesu wytwarzania kaprolaktamu, jest wysoce proekologiczne i rozwiązuje częściowo problemy z zagospodarowaniem odpadów przemysłowych z tej technologii.

Sposób zwiększania zawartości kwasu adypinowego w produktach utleniania cykloheksanu ilustrują poniższe przykłady wykonania.

Przykład 1

Do reaktora ciśnieniowego o objętości 600 ml, wykonanego ze stali Hastelloy, wprowadzono 150 g produktu odpadowego z procesu utleniania cykloheksanu, o zawartości kwasu adypinowego wynoszącej 23,8%, 150 g kwasu octowego oraz 0,15 g acetyloacetonianu manganu(II). Po ogrzaniu mieszaniny do 60°C do reaktora wprowadzono powietrze, pod ciśnieniem 0,4 MPa. Następnie zawartość reaktora ogrzano do 140°C, wprowadzono powietrze pod ciśnieniem 0,5 MPa. Proces utleniania prowadzono z przepływem 100 l/h powietrza przez 2 h od momentu uzyskania 140°C oraz ciśnienia 0,5 MPa. W wyniku procesu utleniania zwiększono zawartość kwasu adypinowego o 22,1%.



Przykład 2

Do reaktora ciśnieniowego o objętości 600 ml, wykonanego ze stali Hastelloy, wprowadzono 150 g produktu odpadowego z procesu utleniania cykloheksanu, o zawartości kwasu adypinowego wynoszącej 23,8%, 150 g kwasu octowego oraz 0,15 g acetyloacetonianu manganu(II). Po ogrzaniu mieszaniny do 60°C do reaktora wprowadzono powietrze, pod ciśnieniem 0,4 MPa. Następnie zawartość reaktora ogrzano do 120°C i wprowadzono powietrze pod ciśnieniem 0,5 MPa. Proces utleniania prowadzono z przepływem 100 l/h powietrza przez 2 h od momentu uzyskania 120°C oraz ciśnienia 0,5 MPa. W wyniku procesu utleniania zwiększono zawartość kwasu adypinowego o 38,7%.

Przykład 3

Do reaktora ciśnieniowego o objętości 600 ml, wykonanego ze stali Hastelloy, wprowadzono 300 g produktu odpadowego z procesu utleniania cykloheksanu, o zawartości kwasu adypinowego wynoszącej 23,8% oraz 0,15 g acetyloacetonianu manganu(II). Po ogrzaniu mieszaniny do 60°C do reaktora wprowadzono powietrze, pod ciśnieniem 0,4 MPa. Następnie zawartość reaktora ogrzano do 140°C, wprowadzono powietrze pod ciśnieniem 0,5 MPa. Proces utleniania prowadzono z przepływem 100 l/h powietrza przez 2 h od momentu uzyskania 140°C oraz ciśnienia 0,5 MPa. W wyniku procesu utleniania zwiększono zawartość kwasu adypinowego o 20,5%.

Przykład 4

Do reaktora ciśnieniowego o objętości 600 ml, wykonanego ze stali Hastelloy, wprowadzono 150 g produktu odpadowego z procesu utleniania cykloheksanu, o zawartości kwasu adypinowego wynoszącej 23,8% oraz 150 g kwasu octowego. Po ogrzaniu mieszaniny do 60°C do reaktora wprowadzono powietrze, pod ciśnieniem 0,4 MPa. Następnie zawartość reaktora ogrzano do 140°C, wprowadzono powietrze pod ciśnieniem 0,5 MPa. Proces utleniania prowadzono z przepływem 100 l/h powietrza przez 2 h od momentu uzyskania 140°C oraz ciśnienia 0,5 MPa. W wyniku procesu utleniania zwiększono zawartość kwasu adypinowego o 30,1%.

Przykład 5

Do reaktora ciśnieniowego o objętości 600 ml, wykonanego ze stali Hastelloy, wprowadzono 240 g produktu odpadowego z procesu utleniania cykloheksanu, o zawartości kwasu adypinowego wynoszącej 23,8%, 60 g kwasu octowego oraz 0,15 g acetyloacetonianu manganu(II). Po ogrzaniu mieszaniny do 60°C do reaktora wprowadzono

powietrze, pod ciśnieniem 0,4 MPa. Następnie zawartość reaktora ogrzano do 140°C, wprowadzono powietrze pod ciśnieniem 0,5 MPa. Proces utleniania prowadzono z przepływem 100 l/h powietrza przez 2 h od momentu uzyskania 140°C oraz ciśnienia 0,5 MPa. W wyniku procesu utleniania zwiększono zawartość kwasu adypinowego o 23,1%.

Przykład 6

Do reaktora ciśnieniowego o objętości 600 ml, wykonanego ze stali Hastelloy, wprowadzono 240 g produktu odpadowego z procesu utleniania cykloheksanu, o zawartości kwasu adypinowego wynoszącej 23,8%, 60 g kwasu octowego. Po ogrzaniu mieszaniny do 60°C do reaktora wprowadzono powietrze, pod ciśnieniem 0,4 MPa. Następnie zawartość reaktora ogrzano do 140°C, wprowadzono powietrze pod ciśnieniem 0,5 MPa. Proces utleniania prowadzono z przepływem 100 l/h powietrza przez 2 h od momentu uzyskania 120°C oraz ciśnienia 0,5 MPa. W wyniku procesu utleniania zwiększono zawartość kwasu adypinowego o 31,2%.

RZECZNIK PATENTOWY


mgr inż. *Iwona Schimmelpfennig*