



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **97979** (13) **U**
(51) МПК (2015.01)
C07C 55/02 (2006.01)
C01G 3/00
C01G 3/12 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2014 12145	(72) Винахідник(и): Козуб Павло Анатолійович (UA), Присяжний Олександр Васильович (UA), Козуб Світлана Миколаївна (UA)
(22) Дата подання заявки: 10.11.2014	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.04.2015	(73) Власник(и): Козуб Павло Анатолійович, вул. Барнаульська, 27, м. Харків, 61013 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.04.2015, Бюл.№ 7	

(54) СПОСІБ ОЧИСТКИ СУМІШІ НИЗЬКИХ ДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

(57) Реферат:

Спосіб очистки суміші низьких дикарбонівих кислот розчиненням або перекристалізацією їх у кетонах. Суміш низьких дикарбонівих кислот перед розчиненням у кетонах піддається реакції з елементарною сіркою в діапазоні температур 140-210 °С при співвідношенні сірка:мідь 0,8-2,3 протягом 10-15 хвилин.

UA 97979 U

Корисна модель належить до хімічної галузі, зокрема виробництва і переробки органічних та неорганічних речовин, та знешкодження рідких та твердих токсичних відходів на таких виробництвах, і може бути використана на виробництвах хімічного комплексу України для організації замкнутого циклу виробництва та утилізації гомогенних каталізаторів, що використовується для у виробництві адипінової кислоти, а також для очистки сировини при виробництві пластичних мас, лаків і фарб, виробництва модифікаторів в'язучих матеріалів.

Найбільш поширеним способом виробництва адипінової кислоти є її синтез із застосуванням сполук міді та ванадію як каталізатора, які вилучаються та повертаються до виробничого циклу методами перекристалізації [1, 2]. Основними недоліками цього способу є відносно великі втрати металів-каталізаторів, які залишаються у суміші низьких дикарбонових кислот та наявність у суміші токсичних хімічних елементів (мідь, ванадій).

Тому, для видалення міді та ванадію з суміші низьких дикарбонових кислот, які утворюються після очищення адипінової кислоти, було запропоновано способи виділення міді та ванадію на основі фізичних методів, з використанням різних неорганічних та органічних реагентів та електрохімічних процесів [3-7]. Однак всі вони не знайшли широкого застосування оскільки мають складнощі технологічного виконання для великотонажного виробництва.

Найбільш близьким за технічною суттю до способу, що заявляється, є спосіб, який полягає у розчиненні або перекристалізації суміші низьких дикарбонових кислот у кетонах [8, 9]. Цей спосіб не потребує великої кількості води для робочих та регенераційних розчинів, дозволяє зменшити затрати енергії на випарювання розчинів та використовувати більш простіше обладнання.

Основними недоліками способу-прототипу є досить висока розчинність сполук міді у кетонах при наявності азотної кислоти навіть у невеликих кількостях, що призводить до низького ступеня вилучення міді з суміші низьких дикарбонових кислот та необхідності вносити додаткові реагенти (аміак, гідроксид аміаку або гідрофільні солі амонію) для більш повного вилучення сполук міді, що в свою чергу призводить до появи додаткових відходів виробництва та ускладнень при поверненні сполук міді у виробничий цикл.

Таким чином, зазначені недоліки способу-прототипу об'єктивно закономірні, оскільки вони визначаються хімізмом взаємодії компонентів органічного розчинника та суміші низьких дикарбонових кислот та не можуть бути усунутими в рамках прототипу.

В основу запропонованого способу поставлено задачу шляхом переведення сполук міді у нерозчинний стан підвищити ступінь вилучення сполук міді. При цьому пропонується корисна модель дозволяє:

1. підвищити ступінь вилучення сполук міді до 99,9 %;
2. проводити процес на наявному у виробництві адипінової кислоти обладнанні;
3. проводити очистку плаву низьких дикарбонових кислот, як самостійного виду сировини.
4. зменшити кількість відходів та проміжних речовин;
5. спростити технологію повернення сполук міді у виробничий цикл.

Істотною відмінністю запропонованої корисної моделі від способу-прототипу, що забезпечує технічний результат є те, що суміш низьких дикарбонових кислот перед розчиненням у кетонах піддається реакції з елементарною сіркою в діапазоні температур 140-210 °С при співвідношенні сірка:мідь 0,8-2,3 протягом 10-15 хвилин. Оптимальні умови проведення процесу забезпечуються подрібненням сірки до фракції 0,3-5 мм.

Нами встановлено, що додавання сірки до плаву низьких дикарбонових кислот, дозволяє отримати суміш низьких дикарбонових кислот з концентрацією міді до 0,005%.

Позитивний ефект, що спостерігається в запропонованому способі, можна пояснити цілим рядом взаємозалежних обставин.

По-перше, сульфід сірки є твердою речовиною з дуже низькою розчинністю у водних розчинах та сплаві органічних кислот, що дозволяє досягти дуже низьких концентрацій міді у кінцевому продукті, і видалити його з плаву на існуючому у виробництві обладнанні.

По-друге, сірка у визначеному температурному режимі є рідиною що дозволяє проводити хімічний процес на поверхні розділу фаз при постійному оновленні поверхні, в результаті чого швидкість такої реакції не знижується до повного вичерпання реагенту.

По-третє, температура максимальної швидкості реакції співпадає з температурою утворення плаву суміші низьких дикарбонових кислот, що дозволяє не змінювати обладнання і технологічний режим процесу випарювання плаву.

По-четверте, сірка як і сульфід сірки має низьку розчинність у плаві суміші низьких дикарбонових кислот і відділяється разом з сульфідом, не забруднюючи кінцевий продукт і не вміщують в собі низьких дикарбонових кислот, що дозволяє проводити їх процес регенерації без додаткової очистки.

У такий спосіб температурний інтервал, кількість реагенту та спосіб його введення визначаються фізико-хімічними властивостями плаву низьких дикарбонових кислот, сірки та конкретними особливостями реалізації технологічного процесу, а величина відношення кількості сірки до кількості вихідної сировини (плаву низьких дикарбонових кислот) визначається хімізмом процесу і залежить від концентрації міді у неочищеному плаві.

Нами встановлено, що реакція утворення сульфідів сірки перебігає на поверхні розділу фаз сірка-плав, тому утворення розплавлених часток сірки сильно збільшує швидкість реакції за рахунок постійного оновлення реакційної поверхні. При цьому в'язкість сірки у межах температур 150-230 °С приблизно співпадає із в'язкістю плаву, що забезпечує найкращі умови для утворення дисперсії сірки у плаві. При менших температурах краплі сірки злипаються, що призводить до зменшення реакційної поверхні, а при більш високій температурі недоцільні з точки зору технології (зокрема хімічна деструкція дикарбонових кислот).

Згідно з нашими дослідженнями, дисперсність часток сірки, які вводяться до плаву повинна складати 0,3-5 мм, що визначається фізичними процесами розчинення та перемішування. Менші розміри часток призводять до утворення агломератів, які потім погано розплавляються у основній масі реакційної суміші, а частки більшого розміру утворюють краплі великого розміру, які потім важко розподіляються у масі плаву і тому мають значно меншу питому поверхню.

Також з теоретичних розрахунків випливає, що кількість сірки для осадження міді повинна становити не менше 0,5 кг сірки на 1 кг міді, але експериментально було встановлено, що для забезпечення необхідного ступеню очистки співвідношення сірка:мідь повинно становити 0,8-2,3:1. При менших кількостях сірки, частина її блокується шаром сульфідів, в результаті чого реальна кількість сірки, що реагує є меншою і ступінь очистки знижується. При більшому співвідношенні сірка використовується не повністю, що призводить до утворення в'язкого осаду, який погано піддається видаленню з плаву.

Експериментальні дані щодо часу проведення процесу показали, що він повністю завершується за період від підвищення температури плаву з 150 до 210 °С, що приблизно становить 5-7 хвилин, тому внесення сірки до плаву під час проведення технологічного процесу не потребує в ньому змін. Для гарантованого завершення процесу рекомендований час взаємодії становить 10-15 хвилин.

Спосіб здійснюють таким чином:

До 1 т плаву суміші низьких дикарбонових кислот, який містить 0,3-1,8 % масових міді додають відповідну кількість сірки і доводять до температури 180-210 °С, плав розчиняють у кетоні, або суміші кетонів та відділяють дисперсні частини сульфідів міді та сірки із суспензії одним із відомих методів. З очищеного фільтрату випаровуванням або зниженням температури отримують очищену суміш низьких дикарбонових кислот, а відфільтрований осад відправляють на регенерацію сірки та міді.

Приклад 1. До апарату випарювання суміші низьких дикарбонових кислот додається сірка з дисперсністю 3-5 мм у зону з температурою плаву 180 °С з розрахунку 1,5 кг сірки на 1 кг міді. При середній концентрації міді у суміші дикарбонових кислот 0,8% це становить 12 кг сірки на 1 т вихідної сировини. Плав розчиняють у кетоні або суміші кетонів, після чого осад, який містить мідь та сірку регенерують або збирають для подальшої переробки, а очищений від міді розчин низьких дикарбонових кислот випарюють. Зміст міді у очищеній суміші низьких дикарбонових кислот становить 0,004 %.

Приклад 2. 100 кг сухої суміші низьких дикарбонових кислот із вмістом міді 1,2 % змішують з 2,4 кг сірки з дисперсністю 0,3-0,7 мм нагрівають, періодично перемішуючи, починаючи з моменту плавлення. При досягненні температури 190 °С, перемішування припиняють, суспензію вливають у ємність з концентрованим розчином низьких дикарбонових кислот у кетоні, або їх суміші. Осад, який містить мідь та сірку відділяють фільтрацією для подальшої регенерації або подальшої переробки, а очищений від міді розчин низьких дикарбонових кислот охолоджують. Маточний розчин після кристалізації розчину очищених низьких дикарбонових кислот повертається у технологічний цикл для повторної операції розчинення в ньому плаву, а тверда фаза звільняється від залишків кетонів випаровуванням. Після кристалізації тверда фаза містить 0,005% міді.

Приклад 3. До 100 кг сухої суміші низьких дикарбонових кислот із вмістом міді 0,6 % при температурі 180 °С додають 1,2 кг сірки з дисперсністю 1-3 мм при періодичному перемішуванні. Температуру доводять до 210 °С. Плав охолоджують до температури не більше 70 °С та розчиняють у кетоні або їх суміші. Осад видаляють відстоюванням. Освітлену частину подають у кристалізатор або на стадію подальшої очистки від сполук ванадію. Зміст міді у суміші низьких дикарбонових кислот після очистки становить 0,003%.

У такий спосіб, застосування сірки для вилучення міді з суміші низьких дикарбонових кислот дозволяє досягти ступеня вилучення не менше ніж 99 %. Спосіб дозволяє проводити процес наявному у виробництві обладнанні адипінової кислоти або проводити очистку неочищеного плаву низьких дикарбонових кислот, як самостійного продукту. Спосіб дозволяє зменшити кількість основних апаратів відділення очищення низьких дикарбонових кислот у порівнянні з відомими способами очистки від сполук міді та знизити кількість стічних, промивних та регенераційних вод у виробництві. Додатково спосіб дозволяє створити замкнутий технологічний цикл і значно зменшити собівартість продукції та значно підвищити екологічну безпеку виробництва.

Джерела інформації:

1. Пат. США № US5723098. С07С 55/00, Опубл. 03.03.1998
2. Пат. РФ № 2070828. В0 1.123/94, Опубл. 27.07.2010
3. Межд. Пат. № WO 96/14288. С07С 51/493, Опубл. 17.05.1996
4. Пат. РФ № 981 19719. В01D 61/44, Опубл. 27.08.2000
5. Пат. РФ № 2395486. С07С 63/28, Опубл. 27.07.2010
6. Пат. США № US3965164. С07С 51/24, Опубл. 22.06.1976
7. Межд. Пат. № O1222349. С07С 54/14, Опубл. 17.05.1996
8. Пат. США № US3983208. С01G 3/00, Опубл. 28.09.1976
9. Пат. США № US4105856. С07С 69/34, Опубл. 08.08.1978

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб очистки суміші низьких дикарбонових кислот розчиненням або перекристалізацією їх у кетонах, який **відрізняється** тим, що суміш низьких дикарбонових кислот перед розчиненням у кетонах піддається реакції з елементарною сіркою в діапазоні температур 140-210 °С при співвідношенні сірка:мідь 0,8-2,3 протягом 10-15 хвилин.

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601