



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **101215** (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**

|   |   |
|---|---|
| <b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2015 03414</b>                                     | <b>(72)</b> Винахідник(и):<br><b>Козуб Павло Анатолійович (UA),<br/>Присяжний Олександр Васильович (UA),<br/>Козуб Світлана Миколаївна (UA)</b> |
| <b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>10.04.2015</b>                                |   |
| <b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.08.2015</b>     | <b>(73)</b> Власник(и):<br><b>Козуб Павло Анатолійович,<br/>вул. Барнаульська, 27, м. Харків, 61013 (UA)</b>                                    |
| <b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.08.2015, Бюл.№ 16</b> |   |

**(54) СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ КАТАЛІЗАТОРА ВИРОБНИЦТВА АДІПІНОВОЇ КИСЛОТИ**

**(57)** Реферат:

Спосіб регенерації каталізатора виробництва адипінової кислоти шляхом осадження сполук міді елементарною сіркою. Осад обробляють розчином нітратної кислоти з концентрацією 15-58 % при температурі 90-105 °С, часу реакції 30-60 хвилин та співвідношенні кислота:мідь (1,55÷1,75):1 г/г.

UA 101215 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 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.

Реалізований у виробництві спосіб вилучення сполук міді та ванадію із водних розчинів суміші низьких дикарбонових кислот іонообмінними смолами [8, 9] також має багато недоліків, таких як велика кількість неконцентрованих розчинів сполук міді та ванадію, великі площі під обладнання, значні втрати енергії на повторне випарювання очищених розчинів низьких дикарбонових кислот.

Найбільш близьким за технічною суттю до способу, що заявляється, є спосіб, в якому вилучення сполук міді проводять у плаві низьких дикарбонових кислот при температурах 140-210 °C шляхом додаванням елементарної сірки з наступним відділенням продуктів реакції та залишків сірки. Цей спосіб не потребує великої кількості води для робочих та регенераційних розчинів, дозволяє зменшити затрати енергії на випарювання розчинів та використовувати більш простіше обладнання [10].

Основними недоліками способу-прототипу є утворення суміші нерозчинних сульфідів міді та сірки, які не можуть безпосередньо бути повернені до технологічного циклу, оскільки є нерозчинними у робочих розчинах та містять сірку, яка може негативно впливати на основний технологічний процес.

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

В основу запропонованого способу поставлено задачу переведення сполук міді з осаду, отриманого після осадження сіркою, до стану, придатного для повторного використання їх у виробничому циклі. При цьому пропонується спосіб дозволяє:

- повернути у технологічний цикл до 99,9 % сполук міді;
- зменшити кількість відходів та проміжних речовин;
- спростити технологію повернення сполук міді у виробничий цикл;
- підвищити ефективність виробництва адипінової кислоти.

Істотною відмінністю запропонованої корисної моделі від способу-прототипу, що забезпечує технічний результат, є те, що сполуки міді, осаджені елементарною сіркою у вигляді суміші сульфідів міді та елементарної сірки, обробляють розчином нітратної кислоти, осад фільтрують і направляють на стадію осадження сполук міді сіркою, а фільтрат у вигляді розчину нітрату міді повертають на стадію отримання адипінової кислоти або нітрату міді. Оптимальні умови процесу забезпечуються при концентрації нітратної кислоти у розчині в рамках 15-58 %, температури - 90-105 °C та часу реакції - 30-60 хвилин при співвідношенні кислота:мідь (1,55÷1,75):1 г/г.

Авторами встановлено, що обробка осаду після осадження сіркою сполук міді з плаву низьких дикарбонових кислот дозволяє отримати розчин нітрату міді з концентрацією до 500 г/л та вмістом сірчанних сполук менше ніж 0,001 г/л, що дозволяє їх використовувати як каталізатор на стадії синтезу адипінової кислоти, а відфільтрований осад складається з дрібнодисперсної елементарної сірки і містить до 2 % сульфідів міді, що дозволяє його використовувати для вилучення сполук міді.

Позитивний ефект, що спостерігається в запропонованому способі, можна пояснити такими чинниками.

По-перше, осад, який утворюється при взаємодії неочищеної суміші низьких дикарбонових кислот, складається з сульфідів міді (переважно у двовалентному стані) та елементарної сірки і не містить інших елементів.

По-друге, сульфіді міді є нестійкими у розчинах нітратної кислоти, і при взаємодії з ними утворюють нітрат міді та елементарну сірку.

По-третє, елементарна сірка при температурах, близьких до температури кипіння водних розчинів, переходить у пластичний і навіть рідкий стан, що призводить до утворення дисперсій з відносно великими частками, які добре осаджуються та фільтруються.

По-четверте, як сірка, так і сульфід міді є нерозчинними у водних розчинах і тому дозволяють отримувати розчини нітрату міді з надзвичайно низьким вмістом сірки, що дозволяє використовувати їх як каталізатор у виробництві адипінової кислоти.

У такий спосіб температурний інтервал, концентрація кислоти та час реакції визначаються хімізмом процесу і фізико-хімічних властивостей реагентів.

Авторами встановлено, що реакція утворення нітрату міді відбувається за рахунок окиснення сірки у сульфіді до елементарної сірки воднем нітратної кислоти, що вимагає підтримання необхідної її концентрації. Експериментально встановлено, що зменшення концентрації кислоти менше ніж 15 % процес утворення нітрату міді майже повністю припиняється. У той же час, підвищення концентрації більше, ніж 58 %, є недоцільним, оскільки при цьому в результаті хімічного процесу утворюються переважно оксиди азоту, а не елементарний нітроген.

Згідно з нашими дослідженнями, процес взаємодії сульфідів міді з нітратною кислотою залежить від концентрації кислоти і починається при температурі 90 °С для концентрації нітратної кислоти 58 %. При концентрації кислоти 15 % температура процесу повинна підтримуватися на рівні 98-101 °С. Підвищення температури пришвидшує процес і може бути зроблено за допомогою додавання нітрату міді до початкового розчину для підвищення температури кипіння.

Експериментально встановлено, що процес розчинення осаду при наведених вище умовах становить від 30 до 90 хвилин. І майже не залежить від гідродинамічних умов, оскільки суспензія постійно перемішується за рахунок виділення газу на поверхні твердої фази.

Також з теоретичних розрахунків випливає, що стехіометричним співвідношенням кількості сульфідів міді до нітратної кислоти є 2,4:1. Експериментальні дослідження підтверджують ці розрахунки, і дозволяють рекомендувати граничні значення концентрацій у межах від (1,55÷1,75):1 г 100 % нітратної кислоти / г сульфідів міді.

При менших кількостях кислоти частина сульфідів міді залишається неповністю переробленою і загальний ступінь регенерації сполук міді знижується. При більшому співвідношенні частина нітратної кислоти залишається невикористаною, а розчин нітрату міді з надто низьким значенням рН, що ускладнює технологічну схему.

Спосіб здійснюють таким чином.

Після осадження сіркою сполук міді суміш низьких дикарбонових кислот розчиняється у органічному розчиннику та фільтрується. Осад сірки та сульфідів міді відправляють на регенерацію сірки та міді.

Для цього до осаду додають розчин нітратної кислоти із розрахунку (1,55÷1,75):1 г 100 % нітратної кислоти / г сульфідів міді з концентрацією від 15 до 60 %, нагрівають до температури кипіння, витримують протягом 30-90 хвилин. Суспензію після реакції фільтрують. Фільтрат повертають на стадію приготування каталізатора адипінової кислоти, а осад сірки на стадію осадження сполук міді із суміші низьких дикарбонових кислот.

Приклад 1. До апарату випарювання суміші низьких дикарбонових кислот додається сірка 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, відфільтровують осад, який містить мідь та сірку та направляють його на стадію регенерації. Маса осаду становить 20 кг.

До осаду додають 22 кг 58 % нітратної кислоти з температурою 95 °С і витримують при цій температурі 30 хвилин. Осад дрібнодисперсної сірки з незначним вмістом сульфідів міді в кількості 13 кг відфільтровують і направляють на стадію очистки низьких дикарбонових кислот. Фільтрат з концентрацією міді 480 г/л подається на стадію приготування каталізатора адипінової кислоти або на отримання нітрату міді.

Приклад 2. 100 кг сухої суміші низьких дикарбонових кислот із вмістом міді 1.2 % змішують з 2,4 кг сірки, нагрівають, після завершення реакції осадження сполук міді суспензію вливають у ємність з концентрованим розчином низьких дикарбонових кислот у кетоні або їх суміші. Осад, який містить мідь та сірку, відділяють фільтрацією. Маса осаду становить 3,6 кг.

До осаду додають 14 кг 15 % нітратної кислоти, доводять температуру суспензії до кипіння і витримують при цій температурі 90 хвилин. Осад дрібнодисперсної сірки з незначним вмістом сульфідів міді в кількості 2,5 кг відфільтровують і направляють на стадію очистки низьких

дикарбонових кислот. Фільтрат, з концентрацією міді 120 г/л подається на стадію приготування каталізатора адипінової кислоти або на отримання нітрату міді.

5 Приклад 3. До 100 кг сухої суміші низьких дикарбонових кислот із вмістом міді 0,6 % додають 1,2 кг сірки. Плав після реакції охолоджують та розчиняють у кетоні або їх суміші. Освітлену частину подають у кристалізатор або на стадію подальшої очистки від сполук ванадію. Осад в кількості 1,8 кг подається на регенерацію нітратною кислотою.

10 До осаду додають 3,2 кг 30 % нітратної кислоти, доводять температуру суспензії до кипіння і витримують при цій температурі 40 хвилин. Осад дрібнодисперсної сірки з незначним вмістом сульфідів міді в кількості 1,25 кг відфільтровують і направляють на стадію очистки низьких дикарбонових кислот.

Фільтрат з концентрацією міді 240 г/л подається на стадію приготування каталізатора адипінової кислоти або на отримання нітрату міді.

Джерела інформації:

- 15 1. Пат. США № US5723098. С07С 55/00, опубл. 03.03.1998.
2. Пат. РФ № 2070828. В01J 23/94, опубл. 27.07.2010.
3. Межд. Пат. № WO 96/14288. С07С 51/493, опубл. 17.05.1996.
4. Пат. РФ № 98119719. В01D 61/44, опубл. 27.08.2000.
5. Пат. РФ № 2395486. С07С 63/28, опубл. 27.07.2010.
- 20 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.
10. Пат. України № 97107. С22В 15/00, опубл. 25.02.2015.

25

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

30 Спосіб регенерації каталізатора виробництва адипінової кислоти шляхом осадження сполук міді елементарною сіркою, який **відрізняється** тим, що осад обробляють розчином нітратної кислоти з концентрацією 15-58 % при температурі 90-105 °С, часу реакції 30-60 хвилин та співвідношенні кислота:мідь (1,55÷1,75):1 г/г.

---

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

---

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

---

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