



Государственный комитет
СССР

по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(11) 973017

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 28.12.78(21) 2704545/23-04

(23) Приоритет - (32) 29.12.77

(31) Р-203478 (33) ПНР

Опубликовано 07.11.82 Бюллетень №41

Дата опубликования описания 07.11.82

(51) М. Кл.³

С 07 С 35/08
С 07 С 49/403

(53) УДК 547.593.
.211:547.594.
.3(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Михал Зылберштейн, Тадеуш Вевергер, Войцех Вележньски,
Станислав Циборовски, Казимеж Бальцерзак, Марек Похвалски,
Ежи Особа и Александр Ушински (ПНР)

(71) Заявители

Иностранные предприятия
"Институт Хэмии Пшемислоэй" и "Заклады Азотове "Пулавы"
(ПНР)

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА
И ЦИКЛОГЕКСАНОНА

1

Изобретение относится к нефтехимической промышленности, а именно к усовершенствованному способу очистки циклогексанола и циклогексанона от примеси сложных эфиров и кислот.

Известен способ очистки циклогексанола и циклогексанона путем обработки реакционной массы окисления циклогексана 20-30 вес. %-ным водным раствором карбоната натрия или калия, а затем 5-30 вес. %-ным водным раствором гидроксида натрия или калия при 70-96°С. Содержание сложных эфиров в органическом слое 0,01-0,07 мг-экв/г [1].

Недостатком способа является высокое содержание сложных эфиров в органическом слое (0,01-0,07 мг-экв/г).

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ очистки циклогексанола и циклогексанона путем обработки реакционной массы окисления циклогексана 1-40 вес. %-ным водным раствором гидроксида натрия при температуре 100-

2

200°С и давлении 1-10 ати. Содержание сложных эфиров в органическом слое 0,01-0,04 мг-экв/г [2].

Недостатком способа является использование в качестве омыляющего агента 1-40 вес. %-ного раствора гидроксида натрия, обладающего коррозионным действием.

Цель изобретения - упрощение процесса.

Поставленная цель достигается тем, что в качестве омыляющего агента используют соль, выбранную из группы: карбонат натрия, бикарбонат натрия, карбонат калия, бикарбонат калия, или их смесь с сульфатом натрия или калия при весовом соотношении сумма карбоната и бикарбоната натрия или калия: сульфат натрия или калия, равном 1-22,4:1.

Преимущественно в качестве омыляющего агента используют остаток после сжигания отработанных щелочных растворов, образующихся в результате омыления примесных сложных эфиров

и кислот в циклогексаноле и циклогексаноне.

Использование предлагаемого изобретения позволяет упростить процесс за счет замены омыляющего агента 1-40 вес.%-ного водного раствора гидроокиси натрия, обладающего коррозионным действием.

Пример 1. В автоклаве диаметром 115 мм помещают 5 кг 7,4 вес.%-ного водного раствора Na_2CO_3 . Через этот слой пропускают при температуре 160°C, под давлением 6,5 ати, пары омыляемого продукта, вес.%, воды 50, циклогексанола 28, циклогексанона 14, циклогексана 2,8, сложных эфиров 1,7 в пересчете на формиат циклогексила, а также 3,5 вес.% кислот и неуставленных соединений, со скоростью около 3 кг/ч. Выходящие из аппарата пары конденсируют и отделяют водный слой от органического. Водный слой не содержит сложных эфиров и циклогексиден-циклогексанона. Органический слой содержит 400 ppm циклогексилацетата, что отвечает 0,0028 мг-экв/г, суммарное содержание сложных эфиров не достигает 0,01 мг-экв/г и циклогексиден-циклогексанона 50 ppm. $d_{20} = 0,915 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1,445$. Органический слой фракционируют на лабораторной дистилляционной колонке при флегмовом числе 20:1 и давлении 50 мм рт. ст. Циклогексановая фракция содержит около 100 ppm циклогексилацетата.

Аналогичные опыты проводят при применении 3,5%-ного водного раствора NaOH в качестве омыляющего вещества при соблюдении идентичных параметров процесса и применении того же самого исходного сырья. Водный слой не содержит сложных эфиров и циклогексиден-циклогексанона. Органический слой содержит 400 ppm циклогексилацетата, что отвечает 0,0028 мг-экв/г, суммарное содержание сложных эфиров не достигает 0,01 мг-экв/г, а содержание циклогексиден-циклогексанона 150 ppm. Органический слой перегоняют при условиях, описанных выше. Циклогексановая фракция содержит около 100 ppm циклогексилацетата.

Органический слой продукта, омыленного раствором карбоната натрия, двукратно промывают одинаковым количеством дистиллированной воды. Из полученного таким образом продукта от-

бирают три одинаковых образца (каждый по 400 мл). К первому образцу прибавляют 100 мл дистиллированной воды, к второму 100 мл 7,4 вес.%-ного раствора карбоната натрия, а к третьему 100 мл 3,5 вес.%-ного раствора гидроокиси натрия. Затем все образцы встряхивают, отделяют водный слой. Органический слой нагревают до температуры кипения в колбах с азеотропными насадками на масляной бане в течение 10 ч. В отобранных после 5 и 10 ч образцах определяют содержание циклогексиден-циклогексанона.

В таблице даны результаты этих анализов.

20	Время нагревания, ч	Омыляющий реагент	Содержание циклогексиден-гексанона, ppm
25	0	Без добавки омыляющего реагента	50
30	5	То же	900
30	10	"	1100
35	5	7,5 вес.%-ный Na_2CO_3	1100
35	10	То же	1300
40	5	3,5 вес.%-ный NaOH	2800
40	10	То же	3400

Пример 2. В автоклаве диаметром 115 мм помещают 5 кг 7,4 вес.%-ного водного раствора NaHCO_3 , через который пропускают при температуре 160°C и давлении 6,5 ати со скоростью 3 кг/ч пары омыляемого продукта, имеющего состав как в примере 1.

После конденсации паров, выходящих из аппарата, отделяют органический слой от водного. Водный слой не содержит сложных эфиров и циклогексиден-циклогексанона. Органический слой содержит 500 ppm циклогексилацетата, что соответствует 0,0035 мг-экв/г, менее 0,01 мг-экв/г сложных эфиров и менее 50 ppm циклогексиден-циклогексанона.

Пример 3. В автоклаве диаметром 115 мм помещают 5 кг водного раствора, содержащего 7,4 вес.% Na_2CO_3 и 7,4 вес.% Na_2SO_4 . Через этот слой пропускают при температуре 160°C и давлении 6,5 ати со скоростью около 3 кг/ч пары омыляемого продукта, имеющего состав как в примере 1. Выходящие из аппарата пары конденсируют и отделяют водный слой от органического. Водный слой не содержит сложных эфиров и циклогексилиден-циклогексанона. Органический слой содержит 400 ppm циклогексилацетата, что соответствует 0,0028 мг-экв/г, менее 0,01 мг-экв/г сложных эфиров и менее 50 ppm циклогексилиден-циклогексанона.

Пример 4. В автоклаве диаметром 115 мм помещают 5 кг 7,4 вес.%-ного водного раствора NaHCO_3 , через который пропускают при температуре 135°C и давлении 3,5 ати со скоростью около 3 кг/ч пары омыляемого продукта, имеющего состав, указанный в примере 1.

После конденсации паров, выходящих из аппарата, отделяют органический слой от водного. Водный слой не содержит сложных эфиров и циклогексилиден-циклогексанона.

Органический слой содержит 600 ppm циклогексилацетата, затем полученный дистиллат пропускают в тех же самых условиях через слой 7,4 вес.%-ного водного раствора NaHCO_3 в количестве 4 кг. Выходящие из аппарата пары конденсируют и отделяют водный слой от органического. Водный слой не содержит сложных эфиров и циклогексилиден-циклогексанона. Органический слой содержит 400 ppm циклогексилацетата, что соответствует 0,0028 мг-экв/г, менее 0,01 мг-экв/г сложных эфиров и менее 50 ppm циклогексилиден-циклогексанона.

Пример 5. В автоклаве диаметром 115 мм помещают 6 кг 12,4 вес.%-ного водного раствора Na_2CO_3 . Через этот слой пропускают при температуре 135°C и давлении 3,5 ати со скоростью около 3 кг/ч пары омыляемого продукта, имеющего состав, указанный в примере 1. Выходящие из аппарата пары конденсируют и отделяют водный слой от органического. Водный слой не содержит сложных эфиров и циклогексилиден-циклогексанона. Органический слой содержит 450 ppm циклогексилацетата, что соответствует 0,0032 мг-экв/г, менее 0,01 мг-экв/г сложных эфиров и менее 50 ppm циклогексилиден-циклогексанона.

тата, что соответствует 0,032 мг-экв/г менее 0,01 мг-экв/г сложных эфиров и менее 50 ppm циклогексилиден-циклогексанона.

Пример 6. В автоклаве диаметром 115 мм помещают 6 кг 8,9 вес.%-ного водного раствора KHCO_3 , через который пропускают при температуре 135°C и давлении 3,5 ати со скоростью около 3 кг/ч пары омыляемого продукта, имеющего состав, указанный в примере 1. Выходящие из аппарата пары конденсируют и отделяют водный слой от органического. Водный слой не содержит сложных эфиров и циклогексилиден-циклогексанона. Органический слой содержит 500 ppm циклогексилацетата, что соответствует 0,0035 мг-экв/г, менее 0,01 мг-экв/г сложных эфиров и менее 50 ppm циклогексилиден-циклогексанона.

Пример 7. В автоклаве диаметром 115 мм помещают 5 кг 20 вес.%-ного водного раствора Na_2CO_3 , через который пропускают при температуре 105°C и давлении 1 ати со скоростью около 3 кг/ч пары омыляемого продукта, имеющего состав, указанный в примере 1. Выходящие из аппарата пары конденсируют и отделяют водный слой от органического. Водный слой не содержит сложных эфиров и циклогексилиден-циклогексанона. Органический слой содержит 500 ppm циклогексилацетата, что соответствует 0,0035 мг-экв/г, менее 0,01 мг-экв/г сложных эфиров и менее 50 ppm циклогексилиден-циклогексанона.

Пример 8. В автоклаве диаметром 115 мм помещают 6 кг 1,0 вес.%-ного водного раствора K_2CO_3 , через который пропускают при температуре 200°C , под давлением 10 ати со скоростью около 3 кг/ч пары омыляемого продукта, имеющего состав, указанный в примере 1. Выходящие из аппарата пары конденсируют и отделяют водный слой от органического. Водный слой не содержит сложных эфиров и циклогексилиден-циклогексанона. Органический слой содержит 450 ppm циклогексилацетата, что соответствует 0,0032 мг-экв/г, менее 0,01 мг-экв/г сложных эфиров и менее 50 ppm циклогексилиден-циклогексанона.

Пример 9. В автоклаве диаметром 115 мм помещают 5 кг водного раствора, содержащего 11 вес.% Na_2CO_3 и 8 вес.% NaHCO_3 . Через этот

слой пропускают при температуре 135°C и давлении 3,5 ати со скоростью 3 кг/ч пары омыляемого продукта, имеющего состав как в примере 1. Выходящие из аппарата пары конденсируют и отделяют водный слой от органического. Водный слой не содержит сложных эфиров и циклогексилиден-циклогексанона. Органический слой содержит 400 ppm циклогексилацетата, что соответствует 0,0028 мг-экв/г сложных эфиров и менее 50 ppm циклогексилиден-циклогексанона.

П р и м е р 10. В автоклав из примера 9 помещают 6 кг водного раствора, содержащего 4 вес.% K_2CO_3 и 3 вес.% $KHCO_3$. Через этот раствор пропускают при температуре 160°C и давлении 6,5 ати со скоростью 3 кг/ч пары омыляемого продукта, имеющего состав как в примере 1. Выходящие из аппарата пары конденсируют и отделяют водный слой от органического. Водный слой не содержит сложных эфиров и циклогексилиден-циклогексанона. Органический слой содержит 450 ppm циклогексилацетата, что отвечает 0,0032 мг-экв/г сложных эфиров и менее 50 ppm циклогексилиден-циклогексанона.

П р и м е р 11. Процесс ведут аналогично примеру 10, но в качестве омыляющего раствора используют водный раствор, содержащий 4 вес.% K_2CO_3 , 3 вес.% $KHCO_3$ и 7 вес.% K_2SO_4 . Водный слой не содержит сложных эфиров и циклогексилиден-циклогексанона. Органический слой содержит 450 ppm циклогексилацетата и менее 50 ppm циклогексилиден-циклогексанона.

П р и м е р 12. На верх полочной колонны диаметром 100 мм, работающей при температуре 175°C под давлением 8 ати подают со скоростью около 0,8 кг/ч раствор, содержащий 5,0 вес.% $NaHCO_3$, 6,2 вес.% Na_2CO_3 и 0,5 вес.% Na_2SO_4 , полученный растворением в воде остатка от сжигания послереакционных щелочных растворов. Снизу в колонну вводят со скоростью около 3 кг/ч пары продукта, предназ-

наченного для омыления, имеющего состав, указанный в примере 1.

Жидкость с низа колонны в количестве около 0,9 кг/ч, содержащая 0,3 вес.% $NaHCO_3$, 0,7 вес.% Na_2CO_3 и около 0,5 вес.% Na_2SO_4 , не содержит сложных эфиров и циклогексилиден-циклогексанона. Пары с верха колонны в количестве около 2,9 кг/ч, конденсируют и отделяют водный слой от органического. Водный слой не содержит сложных эфиров и циклогексилиден-циклогексанона. Органический слой содержит 300 ppm циклогексилацетата, что соответствует 0,0021 мг-экв/г, менее 0,01 мг-экв/г сложных эфиров и менее 50 ppm циклогексилиден-циклогексанона.

Формула изобретения

1. Способ очистки циклогексанола и циклогексанона с использованием обработки реакционной массы окисления циклогексана 1-40 вес.%-ным водным раствором омыляющего агента при температуре 100-200°C и давлении 1-10 ати, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, в качестве омыляющего агента используют соль, выбранную из группы: карбонат натрия, бикарбонат натрия, карбонат калия, бикарбонат калия или их смесь с сульфатом натрия или калия при весовом соотношении сумма карбоната и бикарбоната натрия или калия: сульфат натрия или калия, равном 1-22,4:1.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве омыляющего агента используют остаток после сжигания отработанных щелочных растворов очистки циклогексанола и циклогексанона.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Патент Великобритании № 890137, кл. 2/3/С, опублик. 28.02.62.

2. Патент Великобритании № 1323372, кл. С 2 С, опублик. 11.07.73 (прототип).