

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

260255
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 07 C 55/02

[22] Prihlášené 02 01 86
[21] (PV 28-86.Y)

[40] Zverejnené 18 05 88

[45] Vydané 15 04 89

(75)
Autor vynálezu

MIČÁK JOZEF ing. CSc., HUMENNÉ, FERENČÍK JÁN ing., STRÁŽSKE,
LELKO JOZEF ing., DLHÉ nad Cirochou, BEREŽNÝ VIKTOR ing. CSc.,
MICHALOVCE

(54) Spôsob získavania dvojsýtnych organických kyselín z vodných roztokov vznikajúcich v procese oxidácie cyklohexánu

1

2

Rieši sa získavanie dvojsýtnych organických kyselín C₂ až C₆ z vodných roztokov vedľajších produktov oxidácie cyklohexánu vzdušným kyslíkom pri teplotách 140 až 200 °C a tlaku 0,6 až 2,5 MPa. Dvojsýtne organické kyseliny sa extrahujú do organických rozpúšťadiel. Po oddelení organického rozpúšťadla a jeho recyklácii na extrakciu sa organické kyseliny spracujú známym spôsobom.

Vynález sa týka spôsobu získavania dvojsýtnych organických kyselín z vodných roztokov vznikajúcich v procese oxidácie cyklohexánu na cyklohexanon a cyklohexanol vzdušným kyslíkom pri teplotách 140 až 200 °C a tlakoch 0,6 až 2,5 MPa.

Vodné roztoky organických kyselín a ich esterov vznikajú z kontaktovania vody s reakčnou zmesou oxidačného procesu cyklohexánu. Používajú sa na kyslú hydrolýzu esterov cyklohexanolu, kde sa v konečnom dôsledku dostávajú aj do destilačných zvyškov destilácie pohydralizačnej zmesi. Destilačné zvyšky sa v súčasnej dobe zužitkovávajú spaľovaním. Dvojsýtné organické kyseliny sa po hydrolýze esterov cyklohexanolu dostávajú spolu s destilujúcimi zvyškami na spálenie.

Najčastejšie využívaným postupom získavania dvojsýtnych organických kyselín z vedľajších produktov oxidácie cyklohexanonu, výroby kyseliny adipovej a kaprolaktanu je ich esterifikácia na nižšie dialkylestery, ktoré sa získavajú zo zmesi rektifikáciou. Patent NSR č. 2 335 307 rieši získavanie dimetylésterov dikarboxylových kyselín C₂–C₄ reakciou kyseliny a metanolu pri teplotách 160 až 180 °C za prítomnosti kyseliny sírovej ako katalyzátora. Nezreagovaný metanol a reakčná voda sa z reakčného prostredia oddestilujú. Zmes dikarboxylových kyselín je možné získať z nadobudnutých esterov ich hydrolýzou.

Podľa patentu NSR č. 2 001 100 je možné spracovať kyslé vedľajšie produkty oxidácie cyklohexánu na metylestery dikarboxylových kyselín bez odvodňovania. Kyslé odpady s vysokým obsahom vody sa oxidujú kyselinou dusičnou a zmes po oxidácii sa esterifikuje metanolom, pričom benzénom sa vyextrahujú mono- a dimetyléstery kyselín C₂–C₄. Čisté estery sa zo zmesi získajú rektifikáciou.

Spôsob získavania dvojsýtnych organických kyselín, resp. ich metylesterov z odpadov výroby kyseliny adipovej popisujú patenty USA č. 4 316 775, č. 4 365 080. Matečné lúhy z kryštalizácie kyseliny adipovej sa zahusťuje odparením a esterifikujú metanolom. Zmes dimetylésterov dikarboxylových kyselín sa separuje extrakciou benzénom, ktorý sa po vydestilovaní vracia na extrakciu a zmes esterov sa delí rektifikáciou na čisté estery.

Vyššie popísané postupy získavania esterov dvojsýtnych organických kyselín po hydrolýze esterov sú technologicky aj ekonomicky veľmi náročné. Odparovanie vody z vodných roztokov dvojsýtnych organických kyselín je energeticky náročné.

Spôsob podľa tohoto vynálezu rieši získavanie dvojsýtnych organických kyselín z vodných roztokov vznikajúcich v procese oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanon oxidáciou vzdušným kyslíkom.

Dvojsýtné organické kyseliny C₂ až C₆ sa

z vodných roztokov extrahujú v jednom alebo viacerých stupňoch pri teplote 10 až 100 °C do organických rozpúšťadiel, s výhodou do cyklohexanonu a/alebo cyklohexanolu v hmotnostnom pomere voda: organické rozpúšťadlo 0,5:1 až 10:1, s výhodou 5:1. Organické rozpúšťadlo sa po oddelení zo spracovávanej zmesi recykluje na extrakciu a získané organické dvojsýtné kyseliny sa spracujú známym spôsobom.

Výhodou navrhovaného postupu je nižšia energetická náročnosť získavania kyselín z dôvodu nižšieho špecifického výparného tepla organických rozpúšťadiel oproti vode. Organické rozpúšťadlá cyklohexanon a cyklohexanol sa v procese oxidácie cyklohexánu vyskytujú, čo umožňuje zamedziť stratám rozpúšťadiel a dosiahnuť ich úplné využitie.

Možnosť získavania dvojsýtnych organických kyselín z vodných roztokov je zrejmá z príkladov:

Príklad 1

Vodný roztok zmesi organických kyselín získaný zo separácie reakčnej zmesi oxidácie cyklohexánu o objeme 300 ml a s číslom kyslosti 114 mg.g⁻¹ (KOH) extrahujeme 100 ml cyklohexanonu v jednom stupni. Po oddelení organickej a vodnej vrstvy je číslo kyslosti vodnej vrstvy 60 mg.g⁻¹ (KOH) a organickej vrstvy 120 mg.g⁻¹ (KOH). Po oddelení cyklohexanonu z organickej vrstvy destiláciou zo zmesi sú izolované kryštály dvojsýtnych organických kyselín C₂ až C₆ hnedej farby.

Príklad 2

Vodný roztok zmesi organických kyselín získaný zo separácie reakčnej zmesi oxidácie cyklohexánu o objeme 2 000 ml a s číslom kyslosti 165 mg.g⁻¹ (KOH) extrahujeme v dvoch stupňoch bezvodou zmesou cyklohexanol-cyklohexanon odobratou z technologického uzla oxidácie cyklohexánu v množstve 400 ml a s číslom kyslosti 1,2 mg.g⁻¹ (KOH). Po prvej extrakcii a oddelení fáz bola vo vodnej fáze stanovená hodnota čísla kyslosti 105 mg.g⁻¹ (KOH). V druhom extrakčnom stupni pri použití extrakčného činidla regenerovaného z prvého stupňa poklesla hodnota čísla kyslosti vodnej vrstvy na 55 mg.g⁻¹ (KOH).

Príklad 3

Vodný roztok zmesi organických kyselín z procesu oxidácie cyklohexánu objemu 300 ml s číslom kyslosti 114 mg.g⁻¹ (KOH) extrahujeme v troch stupňoch 100 ml cyklohexanolu. Po treťom extrakčnom stupni bolo získané 200 ml vodnej fázy s číslom kyslosti 10 mg.g⁻¹ (KOH). Po prvom extrakčnom stupni bola izolovaná zmes dvoj-

sýtnych organických kyselín C₂—C₆ hnedej farby. Po tretom extrakčnom stupni boli zís-

kané svetložlté kryštály zmesi organických kyselín.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob získavania dvojsýtnych organických kyselín z vodných roztokov vznikajúcich v procese oxidácie cyklohexánu na cyklohexanon a cyklohexanol vyznačujúci sa tým, že dvojsýtne organické kyseliny sa z vodných roztokov extrahujú v jednom alebo viacerých stupňoch pri teplote 10 až 100 °C

do cyklohexanonu a/alebo cyklohexanolu v hmotnostnom pomere voda : organické rozpúšťadlo 0,5 : 1 až 10 : 1, s výhodou 5 : 1, pričom sa po oddelení rozpúšťadla z organickej fázy dvojsýtne organické kyseliny spracujú známym spôsobom.