



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.12.77 (P. 203478)

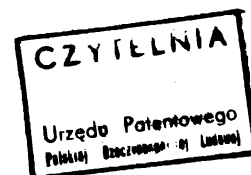
Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.07.79

Opis patentowy opublikowano: 14.09.1985

Int. Cl.³ C07C 27/12

C07C 35/08



Twórcy wynalazku: Michał Zylbersztejn, Tadeusz Vieweger, Wojciech Lubiawa-Wieleżyński,
Stanisław Ciborowski, Kazimierz Balcerzak, Marek Pochwalski,
Jerzy Osoba, Aleksander Uszyński

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa;
Zakłady Azotowe „Puławy”,
Puławy (Polska)

**Sposób usuwania kwasów i estrów
z mieszanin uzyskanych przez utlenianie cykloheksanu
zawierających cykloheksanon i/lub cykloheksanol**

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania kwasów i estrów z mieszanin zawierających cykloheksanon i/lub cykloheksanol, uzyskanych przez utlenianie cykloheksanu w fazie ciekłej, gazami zawierającymi tlen.

Według szeregu znanych metod z surowego produktu utleniania cykloheksanu w pierwszej kolejności usuwa się kwasy poddając go działaniu alkaliów.

Natomiast w innych, ze stosowanych technologii, w pierwszej kolejności z surowego produktu oddestylowuje się nadmiar cykloheksanu.

Istnieje wiele metod dalszego postępowania z tak otrzymanym roztworem zawierającym na ogół do 20% cykloheksanu. Najczęściej poddaje się go dalszej przeróbce bez uprzedniej destylacji.

W innych metodach oddziela się najpierw nietolne produkty uboczne odbierając jako destylat produkty pożądane wraz ze związkami lotnymi. Destylację prowadzi się w sposób konwencjonalny (bez pary wodnej) lub też z parą wodną. Dalsze postępowanie z omawianym produktem polega na usunięciu z niego lotnych kwasów i estrów cykloheksylowych. Kwasy te i ich estry ujemnie wpływają na jakość cykloheksanonu. Powyższej operacji poddaje się omawiany produkt bądź też destylaty tego produktu otrzymane jedną z dwu wymienionych metod.

Kwasy i estry usuwane są na drodze chemicznej. Zastosowanie innych metod, jak destylacja, ekstrakcja czy krystalizacja okazało się nieskuteczne bądź też nieopłacalne.

Ogólnie znaną metodą usuwania kwasów i estrów z mieszanin zawierających cykloheksanon i/lub cykloheksanol jest działanie na te mieszaniny roztworem wodorotlenku sodowego w temperaturze 333–423 K. Proces prowadzi się w fazie ciekłej przy intensywnym mieszanii obu faz. W warunkach tych zachodzi zmydlanie estrów z utworzeniem soli sodowych odpowiednich kwasów. Sposób ten posiada szereg wad, z których najpoważniejszą jest zachodzenie reakcji ubocznych a zwłaszcza kondensacji cykloheksanonu z utworzeniem cykloheksylideno-cykloheksanonu. Szybkość tej reakcji rośnie wraz ze wzrostem stężenia wodorotlenku sodowego. Przy niższych stężeniach

wodorotlenku kondensacja zachodzi w mniejszym stopniu, ale równocześnie zmniejsza się szybkość reakcji zmydlania estrów i otrzymuje się produkt nie odpowiadający wymaganiom.

Przedłużenie czasu reakcji obniża zawartość estrów w produkcie, równocześnie jednak zwiększa się ilość cykloheksyloidenocykloheksanonu powstałego na skutek kondensacji. Tak więc zmydlanie estrów wyżej omawianym sposobem napotyka na duże trudności spowodowane powolną dyfuzją w dwóch niemieszających się cieczach. Dalszą wadą omawianego sposobu usuwania estrów jest trudność usunięcia alkaliów z produktu zmydlania. Stosuje się usuwanie alkaliów przez ich ekstrakcję wodną. Metoda ta nie pozwala jednak na zupełne usunięcie alkaliów, które przechodząc do dalszych aparatów powodują tam kondensację cykloheksanonu i dalsze jego straty.

Innym sposobem usuwania alkaliów jest dodatkowa destylacja co zwiększa jednak znacznie koszty eksploatacyjne.

Znacznie doskonalszym i prostszym od opisanej powyżej metody usuwania estrów w fazie ciekłej, jest sposób podany w polskim opisie patentowym nr 70 457, polegający na tym, że usuwanie kwasów i estrów z mieszanin zawierających cykloheksanon i/lub cykloheksanol prowadzi się w fazie parowej. W metodzie tej kontaktuje się najczęściej w przeciwnym kierunku, roztwór wodorotlenku sodowego z parami zateżonego produktu utleniania cykloheksanu.

Sposób ten pozwala na uproszczenie aparatury oraz zmniejszenie, ale nie wyeliminowanie strat produktów wynikających z reakcji kondensacji, a także na mniejsze zużycie wodorotlenku sodowego. W sposobie tym w dalszym ciągu występują jednak niedogodności jakie wiążą się ze stosowaniem wodorotlenków metali alkalicznych. Reakcję zmydlania prowadzi się na ogół w temperaturze około 433 K stosując 5% roztwór wodorotlenku sodowego. W tych warunkach stosowane roztwory ługu mają własności korozyjne, co powoduje trudności w utrzymaniu ruchu instalacji. Dużą niedogodnością jest również to, że w przypadku zaburzeń w procesie przedostanie się roztworu wodorotlenku sodowego do dalszych aparatów powoduje kondensację produktu, zwłaszcza w kubach kolumn destylacyjnych i w krańcowym przypadku konieczność zatrzymania instalacji w celu oczyszczenia aparatów. Ze względu na wyżej wspomniane niedogodności stosowania ługu sodowego, podejmowano próby zastąpienia go innymi mniej agresywnymi czynnikami.

Według brytyjskiego opisu patentowego nr 890 137 zastosowano metodę dwustopniową prowadzoną w fazie ciekłej, w której w pierwszym etapie jako czynnik zmydlający stosuje się roztwór węglanów metali alkalicznych a w drugim etapie roztwór wodorotlenków tych metali. Jak wynika z opisu tej metody zmydlanie estrów z zastosowaniem samego węglanu metali alkalicznych zachodzi w stopniu niezapewniającym uzyskanie odpowiedniej jakości produktu końcowego i z tego powodu zastosowano system dwuetapowy, gdzie konieczne było zastosowanie w drugim etapie roztworu wodorotlenku metali alkalicznych. Ponadto metoda ta posiada wszystkie inne wady i niedogodności jakie mają znane sposoby prowadzenia tej operacji w fazie ciekłej. Proces ten jest złożony, prowadzony w skomplikowanym i rozbudowanym systemie reakcyjnym.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że wbrew dotychczasowym twierdzeniom o niemożności uzyskania właściwego produktu końcowego przy użyciu roztworów węglanów alkalicznych jako czynnika zmydlającego, produkt o wymaganych własnościach można otrzymać przez przepuszczenie par produktów utleniania cykloheksanu wraz z parą wodną przez warstwę lub szereg warstw roztworu węglanu i/lub kwaśnego węglanu sodowego i/lub potasowego o stężeniu 1–20% wagowych, najlepiej 8–10% wagowych, w temperaturze 373–473 K, najlepiej 428–438 K pod ciśnieniem 0,2–1,1 MPa, najlepiej około 0,7 MPa. Mimo, że roztwory węglanów metali alkalicznych są znacznie słabszym czynnikiem zmydlającym od wodorotlenków okazało się, że można przeprowadzić neutralizację kwasów i zmydlanie estrów w jednym stopniu stosując wyłącznie roztwory wodne węglanów metali alkalicznych w podanych wyżej warunkach.

W sposobie według wynalazku, ilość produktów ubocznych powstających w wyniku niepożądanego kondensacji jest trzykrotnie mniejsza niż w metodzie według polskiego opisu patentowego nr 70 457 i prawie równa kondensacji termicznej. Poza tym zastosowanie sposobu według wynalazku zmniejsza zagrożenie i trudności ruchowe wynikające z operowania roztworami wodorotlenków alkalicznych, a w szczególności zmniejsza korozję ługową i kondensację w dalszych aparatach spowodowaną przerzutami czynnika zmydlającego.

Ścieki alkaliczne otrzymywane w procesie neutralizacji kwasów i zmydlania estrów zawierają najczęściej 20–30% wagowych soli kwasów organicznych, 1–5% wagowych wolnego wodorotlenku sodowego, poniżej 0,1% wagowych cykloheksanolu i cykloheksanonu oraz do 1% innych obojętnych związków organicznych. Ścieki te mogą być niszczone biologicznie w oczyszczalni ścieków bądź kierowane do spalania w piecu. W zależności od sposobu prowadzenia procesu spalania w wyniku otrzymuje się bądź stałe węglany, bądź roztwory wodne węglanów o różnych stężeniach i składzie.

Sposób według wynalazku pozwala na bardzo korzystny, zamknięty obieg czynnika zmydlającego przez zawracanie otrzymanych ze spalania węglanów do procesu. Często instalacja utleniania cykloheksanu wchodzi w skład wytwórni kaprolaktamu i do spalania kierowane są ścieki także z dalszych etapów przeróbki cykloheksanonu np. z węzła oksymacji cykloheksanonu. Dlatego też węglany otrzymane w piecu do spalania ścieków mogą zawierać pewne ilości (do kilku procent) siarczany sodowego i/lub potasowego. Stwierdzono jednak, że obecność tych związków nie wpływa ujemnie na proces zmydlania estrów.

Do sporządzania roztworów węglanów o odpowiednich stężeniach można wykorzystać roztwory wodne powstające w instalacji utleniania cykloheksanu. Pozwoli to na odzyskanie zawartych w nich związków organicznych jak również zmniejszenie zrzutu ścieków.

Sposób według wynalazku zmniejsza również koszty czynnika zmydlającego używanego w procesie.

W celu określenia czystości produktu rozdestylowano w laboratoryjnej kolumnie destylacyjnej próbki zmydlone sposobem według wynalazku oraz sposobem według opisu patentowego PRL nr 70 457. W obu przypadkach otrzymano frakcję cykloheksanonową o tej samej zadawalającej czystości (w badaniach jako miernik jakości cykloheksanonu przyjęto zawartość octanu cykloheksylu). Tak więc wprowadzenie roztworów węglanów pozwala na osiągnięcie wymienionych wyżej korzyści przy zachowaniu niezmiennionej czystości produktu końcowego — cykloheksanonu. Zmydlanie estrów sposobem według wynalazku można prowadzić w znanych typach aparatów jak np. w aparacie typu kolumny półkowej czy skruberze z wypełnieniem, z tym, że najkorzystniej jest prowadzić proces w systemie barbotażowym, w którym pary związków rozpraszane są w cieczy przez system odpowiednich bełkotek.

Niżej podane przykłady ilustrują przebieg procesu i uzyskane wyniki, nie ograniczając sposobu będącego przedmiotem wynalazku do stosowanych w przykładach parametrów procesu.

Przykład I. W naczyniu ciśnieniowym o średnicy 115 mm umieszczono 5 kg 7,4% wagowych roztworu wodnego Na_2CO_3 . Przez tę warstwę przepuszczano w temperaturze 433 K pod ciśnieniem 0,73 MPa pary zmydlanego produktu o składzie w procentach wagowych: 50% wody, 28% cykloheksanolu, 14% cykloheksanonu, 2,8% cykloheksanu, 1,7 estrów w przeliczeniu na mrówczan cykloheksylu oraz 3,5% kwasów i związków niezidentyfikowanych z szybkością około 3,5 kg/h. Wychodzące z aparatu pary kondensowano i rozdzielano warstwę wodną od organicznej. Warstwa wodna nie zawierała estrów ani cykloheksylideno-cykloheksanonu. Warstwa organiczna zawierała 400 ppm octanu cykloheksylu i poniżej 50 ppm cykloheksylideno-cykloheksanonu. Warstwę organiczną poddano destylacji w laboratoryjnej kolumnie destylacyjnej w celu wydzielania frakcji cykloheksanonowej. Destylację prowadzono przy orosieniu 20:1, pod ciśnieniem 50 mm Hg. Frakcja cykloheksanonowa zawierała około 100 ppm octanu cykloheksylu.

Analogiczne doświadczenia przeprowadzono stosując jako czynnik zmydlający 3,5% roztwór wodny NaOH przy zachowaniu identycznych parametrów procesu i używając tego samego surowca. Warstwa wodna nie zawierała estrów ani cykloheksylideno-cykloheksanonu. Warstwa organiczna zawierała 400 ppm octanu cykloheksylu i 150 ppm cykloheksylideno-cykloheksanonu. Warstwę organiczną poddano destylacji w warunkach jak wyżej. Frakcja cykloheksanonowa zawierała około 100 ppm octanu cykloheksylu. Warstwę organiczną produktu zmydlanego roztworem węglanu sodowego przemyto dwukrotnie równą ilością wody destylowanej. Z tak otrzymanego produktu pobrano trzy jednakowe próbki (po 400 ml każda). Do pierwszej próbki dodano 100 ml wody destylowanej, do drugiej 100 ml 7,4% wagowego roztworu węglanu sodowego, do trzeciej 100 ml 3,5% wagowego roztworu wodorotlenku sodowego.

Następnie wszystkie próbki były wytrząsane, po czym warstwy wodne zostały oddzielone. Warstwy organiczne były ogrzewane do temperatury wrzenia w kolbach z nasadkami azeotropo-

wymi w łaźni olejowej przez okres 10 godzin. W pobranych po 5 i 10 godzinach próbkach oznaczano zawartość cykloheksylideno-cykloheksanonu.

W tabeli zestawione zostały wyniki tych analiz.

Czas ogrzewania h	Czynnik zmydlający	Zawartość cykloheksylideno-cykloheksanonu ppm
0	bez dodatku czynnika zmydlającego	50
5		900
10		1100
5	7,4% wag. Na_2CO_3	1100
10		1300
5	3,5% wag. NaOH	2800
10		3400

Przykład II. W naczyniu ciśnieniowym o średnicy 115 mm umieszczono 5 kg roztworu wodnego zawierającego 7,4% wagowych NaHCO_3 , przez który przepuszczano w temperaturze 433 K pod ciśnieniem 0,73 MPa z szybkością około 3 kg/h pary zmydlonego produktu o składzie podanym w przykładzie I. Po wykropleniu par wychodzących z aparatu rozdzielono warstwę organiczną od wodnej. Warstwa wodna nie zawierała estrów ani cykloheksylideno-cykloheksanonu. Warstwa organiczna zawierała 500 ppm octanu cykloheksylu i poniżej 50 ppm cykloheksylideno-cykloheksanonu.

Przykład III. W naczyniu ciśnieniowym o średnicy 115 mm umieszczono 5 kg wodnego roztworu zawierającego 7,4% wagowych Na_2CO_3 i 7,4% Na_2SO_4 . Przez tę warstwę przepuszczano w temperaturze 433 K pod ciśnieniem 0,73 MPa z szybkością około 3 kg/h pary zmydlanego produktu o składzie podanym w przykładzie I. Wychodzące z aparatu pary kondensowano i rozdzielano warstwę wodną od organicznej. Warstwa wodna nie zawierała estrów ani cykloheksylideno-cykloheksanonu. Warstwa organiczna zawierała 400 ppm octanu cykloheksylu i poniżej 50 ppm cykloheksylideno-cykloheksanonu.

Przykład IV. W naczyniu ciśnieniowym o średnicy 115 mm umieszczono 5 kg wodnego roztworu zawierającego 7,4% wagowych NaHCO_3 , przez który przepuszczano w temperaturze 408 K pod ciśnieniem 0,44 MPa z szybkością około 3 kg/h pary zmydlonego produktu o składzie podanym w przykładzie I. Po wykropleniu par wychodzących z aparatu rozdzielano warstwę organiczną od wodnej. Warstwa wodna nie zawierała estrów ani cykloheksylideno-cykloheksanonu. Warstwa organiczna zawierała 600 ppm octanu cykloheksylu. Otrzymany destylat przepuszczano następnie w tych samych warunkach przez warstwę 4 kg roztworu wodnego zawierającego 7,4% wagowych NaHCO_3 . Wychodzące z aparatu pary kondensowano i rozdzielano warstwę wodną od organicznej. Warstwa wodna nie zawierała estrów ani cykloheksylideno-cykloheksanonu. Warstwa organiczna zawierała 400 ppm octanu cykloheksylu i poniżej 50 ppm cykloheksylideno-cykloheksanonu.

Przykład V. W naczyniu ciśnieniowym o średnicy 115 mm umieszczono 6 kg wodnego roztworu zawierającego 12,4% wagowych Na_2CO_3 . Przez warstwę tę przepuszczano w temperaturze 408 K pod ciśnieniem 0,44 MPa z szybkością około 3 kg/h pary zmydlanego produktu o składzie podanym w przykładzie I. Wychodzące z aparatu pary kondensowano i rozdzielano warstwę wodną od organicznej. Warstwa wodna nie zawierała estrów ani cykloheksylideno-cykloheksanonu. Warstwa organiczna zawierała 450 ppm octanu cykloheksylu i poniżej 50 ppm cykloheksylideno-cykloheksanonu.

Przykład VI. W naczyniu ciśnieniowym o średnicy 115 mm umieszczono 6 kg roztworu wodnego zawierającego 8,9% wagowych KHCO_3 , przez który przepuszczano w temperaturze 408 K pod ciśnieniem 0,44 MPa z szybkością około 3 kg/h pary zmydlanego produktu o składzie podanym w przykładzie I. Wychodzące z aparatu pary kondensowano i rozdzielano warstwę wodną od organicznej. Warstwa wodna nie zawierała estrów ani cykloheksylideno-cykloheksa-

nonu. Warstwa organiczna zawierała 500 ppm octanu cykloheksylu i poniżej 50 ppm cykloheksylideno-cykloheksanonu.

Przykład VII. Na szczyt kolumny półkowej o średnicy 100 mm, pracującej pod ciśnieniem 0,88 MPa i w temperaturze 448 K podawano z szybkością 0,8 kg/h roztwór o składzie 5% wagowych NaHCO_3 , 6,2% Na_2CO_3 i 0,5% wagowych Na_2SO_4 uzyskany z rozpuszczenia pozostałości ze spalania poreakcyjnych roztworów alkalicznych w obojętnym roztworze wodnym kierowanym do ścieków z instalacji utleniania cykloheksanu. Do dołu tej kolumny podawano z szybkością 3 kg/h pary zmydlanego produktu o składzie podanym w przykładzie I. Ciecz wyczerpana z dołu kolumny w ilości 0,9 kg/h zawierała 0,3% wagowych NaHCO_3 , 0,7% Na_2CO_3 i około 0,5% wagowych Na_2SO_4 . Ciecz ta nie zawierała estrów ani cykloheksylideno-cykloheksanonu. Opary ze szczytu w ilości 2,9 kg/h po wkropleniu rozdzielano na warstwę wodną i organiczną. Warstwa wodna nie zawierała estrów ani cykloheksylideno-cykloheksanonu. Warstwa organiczna zawierała 300 ppm octanu cykloheksylu i poniżej 50 ppm cykloheksylideno-cykloheksanonu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania estrów z mieszanin uzyskanych przez utlenianie cykloheksanu zawierających cykloheksanon i/lub cykloheksanol polegający na przepuszczaniu przez roztwór zawierający czynnik zmydlający, par tych związków, **znamienny tym**, że jako czynnika zmydlającego używa się wodnych roztworów obojętnego i/lub kwaśnego węglanu sodowego i/lub potasowego o stężeniu 1–20% wagowych, korzystnie 8–10% wagowych, a proces prowadzi się w temperaturze 373–473 K, korzystnie 428–438 K, pod ciśnieniem 0,2–1,1 MPa, korzystnie około 0,7 MPa.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodny roztwór obojętnego i/lub kwaśnego węglanu sodowego i/lub potasowego otrzymuje się w wyniku rozpuszczenia mieszaniny tych związków uzyskanej ze spalania poreakcyjnych roztworów alkalicznych.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że roztwory wodne obojętnego i/lub kwaśnego węglanu sodowego i/lub potasowego otrzymuje się w wyniku rozpuszczania tych związków w roztworach wodnych uzyskanych w procesie utleniania cykloheksanu.
4. Sposób usuwania estrów z mieszanin uzyskanych przez utlenianie cykloheksanu zawierających cykloheksanon i/lub cykloheksanol polegający na przepuszczaniu przez roztwór zawierający czynnik zmydlający par tych związków, **znamienny tym**, że jako czynnika zmydlającego używa się wodnych roztworów zawierających 1–20% wagowych, korzystnie 8–10% wagowych obojętnego i/lub kwaśnego węglanu sodowego i/lub potasowego i 0,1–15% wagowych siarczanu sodowego i/lub potasowego, a proces prowadzi się w temperaturze 373–473 K, korzystnie 428–438 K, pod ciśnieniem 0,2–1,1 MPa, korzystnie około 0,7 MPa.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że wodny roztwór obojętnego i/lub kwaśnego węglanu sodowego i/lub potasowego i siarczanu sodowego i/lub potasowego otrzymuje się w wyniku rozpuszczenia mieszaniny tych związków uzyskanej ze spalania poreakcyjnych roztworów alkalicznych.
6. Sposób według zastrz. 4 lub 5 **znamienny tym**, że roztwory wodne obojętnego i/lub kwaśnego węglanu sodowego i/lub potasowego i siarczanu sodowego i/lub potasowego otrzymuje się w wyniku rozpuszczenia tych związków w roztworach wodnych uzyskanych w procesie utleniania cykloheksanu.