



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 555

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 07 C 43/18

(22) Přihlášeno 09. 04. 87

(21) PV 2544-87.H

(40) Zveřejněno 10. 02. 89

(45) Vydáno 15. 12. 89

(75)

Autor vynálezu

MLEZIVA JOSEF prof. dr. ing. DrSc., VEČEŘA MIROSLAV ing. CSc.,  
PARDUBICE, ŘEHÁK JINDŘICH ing., HOLÍK ŠTĚPÁN ing., OSTRAVA

## (54) Způsob čištění dicyklohexyletheru

(57) Řeší se způsob čištění dicyklohexyletheru znečištěného zejména 2-(1-cyklohexenyl)cyklohexanonem, vznikajícího jako vedlejší produkt při výrobě cyklohexanonu cestou oxidace cyklohexanu nebo hydrogenace fenolu. Podstatou je způsob čištění surového dicyklohexyletheru od doprovodných látek intenzivní vlně za současné přípravy těžkotěkavého, nezmýdelnitelného změkčovadla. Způsob čištění spočívá v zahřívání s 0,1 až 5 % hmotnostními alkalického hydroxidu nebo hydroxidu alkalických zemin na teplotu 160 až 260 °C za současného oddělování reakční vody a níževroucích organických podílů. Za těchto podmínek dochází ke kondenzaci 2-(1-cyklohexenyl)cyklohexanonu na 2,6-bis(1-cyklohexenyl)cyklohexanon za odštěpení cyklohexanonu a ke kondenzaci na výšemolekulární produkty za odštěpení vody. Koncentrovaný dicyklohexylether se pak destilací oddělí od výševroucích podílů použitelných jako změkčovadlo.

Vynález řeší čištění dicyklohexyletheru získaného z destilačních zbytků z výroby cyklohexanonu za současné přípravy vysokovroucího změkčovadla.

Surový dicyklohexylether, jak se získá destilační frakcionací zbytků z rafinační destilace cyklohexanon-cyklohexanolové směsi vyráběné katalytickou oxidací cyklohexanu nebo dehydrogenací cyklohexanolu, je znečištěn řadou látek. Jsou to zejména dvoujaderné ketonické sloučeniny jako 2-(1-cyklohexenyl)cyklohexanon a jiné. Oddělení těchto doprovodných látek intenzivní vůně frakcionací i na účinných kolonách je obtížné a zdlouhavé. Navíc není pro tyto látky dosud vhodné použití.

Zjistili jsme, že dvoujaderné ketony typu 2-(1-cyklohexenyl)cyklohexanonu lze při teplotách od 160 do 260 °C kondenzovat za katalýzy alkalickými hydroxidy nebo hydroxidy alkalických zemin na trojjaderné sloučeniny typu 2,6-bis(1-cyklohexenyl)cyklohexanonu za odštěpení vody a cyklohexanonu. Současně probíhá i kondenzace na sloučeniny čtyřjaderné. Tyto reakce lze využít k odstranění doprovodných látek dicyklohexyletheru za současné přípravy vysokovroucích změkčovadel. Čištění surového dicyklohexyletheru se provede zahříváním s 0,1 až 5 % alkalického hydroxidu, nebo hydroxidu alkalických zemin na teplotu od 160 do 260 °C za současného oddělování reakční vody a níževroucích organických podílů. Oddělená reakční voda zpravidla obsahuje páchnoucí látky. Z reakční směsi se vydestiluje technický dicyklohexylether nejlépe za sníženého tlaku a přes kolonu. Takto připravený dicyklohexylether o koncentraci 50 až 100 % představuje bezbarvou kapalinu, slabé kافrovité vůně o bodu varu v rozmezí 220 až 255 °C, která nachází použití jako ředidlo epoxidových pryskyřic ve smyslu AO 230 225, jako koalescent pro polymerní latexy i jako vysokovroucí rozpouštědlo. Další čištění je možné frakcionací na koloně za sníženého tlaku, práním a podobně.

Reakcí vzniklé výševroucí podíly, obsahující troj- a čtyřjaderné cykloalifatické sloučeniny, jsou koncentrovány ve zbytku po oddestilování dicyklohexyletheru. Lze je vyčistit od alkalického katalyzátoru práním, přehrnáním přehřátou vodní parou nebo destilací za sníženého tlaku. Tyto těžce těkavé kapalně produkty jsou vhodné jako změkčovadla pro polymery, zejména pro polystyrenové a chlorkaučukové nátěrové hmoty ve smyslu AO 230 799.

Místo surového dicyklohexyletheru, izolovaného frakční destilací, lze pro vysokotepeelnou alkalickou kondenzaci za uvedených podmínek použít i přímo zbytky odpadající při rektifikaci cyklohexanon-cyklohexanolové směsi, připravené cestou oxidace cyklohexanu nebo hydrogenace fenolu a následující dehydrogenace cyklohexanolu.

Jako alkalický katalyzátor lze použít libovolný hydroxid alkalického kovu nebo hydroxid kovů alkalických zemin v množství od 0,1 do 5 %. Nejlepší výsledky se dosáhnou s 1 až 3 % hydroxidu sodného nebo draselného. V některých případech je výhodné použití katalyzátoru ve formě vodného roztoku nebo disperze.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, jimiž se však jeho rozsah nikterak neomezuje.

#### P ř í k l a d 1

2 500 g frakce b.v. 115 až 145 °C při 2,7 kPa, získané rozdestilováním destilačního zbytku z konečné rektifikace cyklohexanon-cyklohexanolové směsi získané katalyzovanou oxidací cyklohexanu a obsahující vedle dicyklohexyletheru značné množství 2-(1-cyklohexenyl)cyklohexanonu, bylo za normálního tlaku zahříváno s 50 g hydroxidu draselného za současného oddestilování vody a organických podílů vroucích do 220 °C. Teplota násady byla zvýšena až na 240 °C a na této výši udržována 2 h. Vydestilovalo 50 g vody a 483 g organické fáze do b.v. 220 °C a indexu lomu 1,4668 při 20 °C. Z produktu byla za tlaku 2,7 kPa vydestilována frakce o b.v. 110 až 120 °C, indexu lomu 1,4739 při 20 °C v množství 690 g. Tato frakce je podle výsledku plynové chromatografie dicyklohexylether o čistotě 85 %. Množství následující mezifrakce o b.v. 130 až 130 °C při 2,7 kPa a indexu lomu při 20 °C bylo 270 g. Následující frakce

o b.v. 130 až 220 °C, indexu lomu při 20 °C 1,5130 a viskozitě při 20 °C 49,1 mPa.s byla světle žlutohnědé barvy a její množství bylo 620 g. V baňce zbylo 430 g hnědočerného, za normální teploty tuhého zbytku.

#### P ř í k l a d 2

2 500 g destilačního zbytku z výroby cyklohexanonu hydrogenací fenolu a následující dehydrogenací cyklohexanolu (obsahující 17 % dicyklohexyletheru a 51 % 2-(1-cyklohexanyl)-cyklohexanonu vedle fenolu, cyklohexanolu, cyklohexanonu a dalších látek) bylo smíseno se 100 g 50% vodného roztoku hydroxidu sodného. Směs byla zahřívána pod kolonou, která umožňovala oddestilování reakční vody a podílů vroucích do 225 °C. Během 2 hodin vyhřívání na 240 °C a 2 hodin udržování této teploty vydestilovalo celkem 120 g vody a 300 g organického podílu vroucího do 225 °C. Pak byla za tlaku 2,7 kPa vydestilována frakce vyčištěného dicyklohexyletheru o b.v. 115 až 125 °C a indexu lomu při 20 °C 1,473 5. Bylo získáno 380 g dicyklohexyletheru o čistotě 88 %. Zbytek byl při teplotě 90 °C třikrát proprán vodou a vysušen zahříváním na 110 °C. Bylo získáno 1 680 g tmavé kapaliny o viskozitě 110 mPa.s při 20 °C, vhodné jako změkčovaadlo pro polystyrenové nátěrové hmoty.

#### P ř í k l a d 3

Jako příklad reakcí probíhajících při alkalické rafinaci dicyklohexyletheru za zvýšených teplot slouží následující pokus. 150 g čistého 2-(1-cyklohexanyl)cyklohexanonu bylo zahříváno s 4,5 g hydroxidu draselného až do dosažení teploty 270 °C. Odštěpilo se 4,2 g vody a 11,8 g cyklohexanonu. Zbytek byl destilován při tlaku 1,3 kPa. Bylo získáno 2,5 g nezreagovaného 2-(1-cyklohexanyl)cyklohexanonu, 12,2 g frakce od 120 do 145 °C 31,8 g frakce vroucí od 145 do 210 °C a 48,6 g destilačního zbytku. Relativní molekulové hmotnosti první a druhé frakce a destilačního zbytku byly 244, 279 a 345.

### P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob čištění surového dicyklohexyletheru získaného ze zbytků rafinační destilace cyklohexanon-cyklohexanolové směsi vyráběné katalytickou oxidací cyklohexanu nebo katalytickou dehydrogenací cyklohexanolu, vyznačený tím, že doprovodné páchnoucí ketonické sloučeniny se odstraní kondenzací s 0,1 až 5 % hmotnostními alkalického hydroxidu nebo hydroxidu alkalické zeminy při teplotách od 160 do 260 °C za současného oddělení akční vody a níževroucích podílů, načež se koncentrovaný dicyklohexylether destilací oddělí od vysokovroucího podílu.