Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения циклогексанона и циклогексанола.

Предшествующий уровень техники

Такой способ описан, например, в EP-A-4105. В способе, описанном в EP-A-4105, смесь, полученную окислением циклогексана и содержащую циклогексилгидропероксид, кислоты и диоксид углерода, подвергают нейтрализации с целью нейтрализовать содержащиеся в окислительной смеси кислоты и диоксид углерода добавлением водного раствора основания, в результате чего получают смесь, включающую водную фазу и органическую фазу. Нейтрализация проходит при температуре от 80 до 170°C, преимущественно от 130 до 160°C. pH водной фазы при 25°C выше 7, преимущественно от 8 до 13. После нейтрализации водную фазу отделяют и полученный органический раствор подвергают разложению с целью разложения циклогексилгидропероксида до циклогексанона и циклогексанола. Разложение проходит при температуре от 80 до 170°C. В EP-A-4105 сообщается, что водный слой, образовавшийся после завершения реакции разложения, может быть отделен, а циклогексанон и циклогексанол могут быть выделены из образовавшегося органического раствора с помощью перегонки.

Было установлено, что в способе EP-A-4105 селективность по циклогексанону и циклогексанолу является низкой. Кроме того, было установлено, что отделение водной фазы от смеси, получаемой после завершения реакции разложения, является трудновыполнимым. Неожиданно было также обнаружено, что способ, описанный в EP-A-4105, может приводить к загрязнению и/или образованию побочных продуктов в перегонной колонне (колоннах), на которой перегоняют получаемый при разложении органический раствор.

Раскрытие сущности изобретения

Соответственным образом, целью изобретения является повышение селективности по циклогексанону и циклогексанолу и, в то же самое время, улучшение разделения получаемой после разложения смеси.

Эта цель достигается проведением нейтрализации кислот и/или диоксида углерода и циклогексилгидропероксида при температуре от 50 до 80°C и pH первой водной фазы от 8,5 до 13, в то время как разложение проводится при температуре от 60 до 110°C и разделение получаемой после разложения циклогексилгидропероксида смеси проводится при температуре выше 80°C. В настоящей работе обнаружено, что указанная нейтрализация может также проходить при температуре от 50 до 80°C без отрицательного влияния на процесс получения циклогексанона и циклогексанола и, в частности, без отрицательного влияния на процесс нейтрализации кислот и диоксида углерода, присутствующих в органическом растворе, который, кроме того, как указано выше, и содержит циклогексилгидропероксид.

Соответственным образом, настоящее изобретение предлагает способ получения циклогексанона и циклогексанола, который включает в себя:

(a) нейтрализацию кислот и/или диоксида углерода, присутствующих в органическом растворе, который, кроме того, содержит циклогексилгидропероксид, смешением органического раствора с первым водным раствором основания при температуре от 50 до 80°C с образованием первой смеси, содержащей первую водную фазу с pH от 8,5 до 13 и первую органическую фазу;

(b) отделение водной фазы от первой смеси, в результате чего остается смесь, включающая первую органическую фазу;

(c) разложение циклогексилгидропероксида, содержащегося в указанной оставшейся смеси, путем смешения этой оставшейся смеси со вторым водным раствором основания при температуре от 60 до 110°C с образованием второй смеси, включающей вторую водную фазу и вторую органическую фазу, содержащую циклогексанон и циклогексанол;

(d) отделение второй водной фазы от второй органической фазы при температуре выше 80°C.

Дополнительным преимуществом способа согласно изобретению является улучшенная селективность по циклогексанону и циклогексанолу, получаемых в процессе изобретения.

Предпочтительно проводить указанную выше нейтрализацию при температуре от 55 до 70°C.

Предпочтительно, чтобы pH первой водной фазы, измеренный при 25°C, был выше 9. Было обнаружено, что pH первой водной фазы, измеренный при 25°C, выше 9 приводит к значительному улучшению отделения второй водной фазы от смеси, получаемой после завершения реакции разложения, что приводит к пониженному содержания натрия во второй органической фазе. Было установлено, что пониженное содержание натрия во второй органической фазе уменьшает загрязнение, обусловленное, например, выпадением в осадок соли и/или образованием побочных продуктов, обусловленным, например, альдольной конденсацией, в перегонной колонне (колоннах), на которой перегоняют смесь, содержащую вторую органическую фазу. Для первой водной фазы не существует какого-либо верхнего предела pH. Однако повышенный pH первой водной фазы приводит к повышенному расходу основания. Отсюда предпочтительно, чтобы pH первой водной фазы был ниже 13, более предпочтительно ниже 11 и еще более предпочтительно ниже 10,5. Наиболее предпочтительно, чтобы pH первой водной фазы был в пределах от 9 до 10; pH первой водной фазы можно корректировать любым подходящим способом. Предпочтительный способ состоит в смешении органического раствора, содержащего циклогексилгидропероксид и кислоты и/или диоксид углерода с таким количеством первого водного раствора основания, чтобы pH первой водной фазы имел заданное значение.

Указанное разложение проводят преимущественно при температуре от 70 до 110°С и более предпочтительно при температуре от 80 до 110°С.

Отделение второй водной фазы проводят преимущественно при температуре выше 85°С и более предпочтительно при температуре выше 90°С. Отделение второй водной фазы от второй органической фазы при повышенной температуре приводит к повышению эффективности разделения. Предпочтительно проводить отделение второй водной фазы от второй органической фазы при температуре на выходе из последнего реактора разложения.

Вторая смесь, получаемая при указанном разложении, включает в себя вторую водную фазу и вторую органическую фазу, содержащую циклогексанон и циклогексанол. Способ изобретения, кроме того, включает отделение второй водной фазы от второй органической фазы. Предпочтительно проводить это отделение таким образом, чтобы после указанного отделения содержание натрия во второй органической фазе было ниже 100 ч./млн, более предпочтительно ниже 50 ч./млн и еще более предпочтительно ниже 10 ч./млн (в расчете на вторую органическую фазу). Неожиданным образом было обнаружено, что pH первой водной фазы оказывает значительное влияние на отделение второй водной фазы от смеси, получаемой по завершении реакции разложения. Названное отделение может проводиться любым способом, известным специалистам для случая отделения водной фазы от органической фазы, например декантацией и/или использованием пластинчатых сепараторов или электростатических сепараторов. В одном из предпочтительных вариантов осуществления указанное отделение проводится с использованием одного или более гравитационных отстойников с последующим использованием пластинчатого сепаратора.

В способе изобретения нейтрализацию кислот и/или диоксида углерода, присутствующих в органическом растворе, содержащем, кроме того, циклогексилгидропероксид, проводят смещением органического раствора с первым водным раствором основания. Это смещение может быть осуществлено с помощью любого подходящего способа, например с использованием насадочной колонны, проточного или линейного смесителя, насоса, статического смесителя, встряхиваемого аппарата или их сочетания. Смешение может также включать в себя впрыскивание первого водного раствора основания в органический раствор.

Получаемая при указанной нейтрализации первая смесь включает в себя первую водную фазу, содержащую нейтрализованные кислоты, и первую органическую фазу, содержащую циклогексилгидропероксид. Способ изобретения включает, кроме того, отделение первой водной фазы от первой смеси, в результате чего остается смесь, включающая первую органическую фазу. Это отделение может осуществляться с помощью любого подходящего способа, например декантацией с использованием одного или более гравитационных отстойников.

Предпочтительно, чтобы способ изобретения дополнительно включал выгрузку по крайней мере части первой водной фазы (промывки). В одном из вариантов осуществления способ изобретения включает отделение первой водной фазы от первой органической фазы, выгрузку части отделенной первой водной фазы и подачу другой части отделенной первой водной фазы, предпочтительно оставшейся первой водной фазы, на разложение. В другом варианте осуществления способ изобретения включает отделение части первой водной фазы от первой органической фазы, в результате чего получают отделенную первую водную фазу и оставшуюся смесь, включающую первую органическую фазу и другую часть первой водной фазы, выгрузку отделенной первой водной фазы и подачу оставшейся смеси на разложение.

В способе изобретения разложение содержащегося в указанной оставшейся смеси циклогексилгидропероксида осуществляется путем смешения указанной оставшейся смеси со вторым водным раствором основания с образованием второй смеси, включающей вторую водную фазу и вторую органическую фазу, содержащую циклогексанон и циклогексанол. Это смешение может проводиться с помощью любого подходящего способа, например с использованием насадочной колонны, проточного или линейного смесителя, насоса, статического смесителя, встряхиваемого аппарата или их сочетания. Смешение может также включать в себя впрыскивание в оставшуюся смесь второго водного раствора основания. В одном из предпочтительных вариантов осуществления разложение осуществляется в зоне реакции с характеристиками поршневого режима, например, в линейном смесителе или в нескольких последовательных реакторах непрерывного действия с перемешиванием.

Предпочтительно проведение указанного разложения в присутствии водорастворимой соли металла в качестве катализатора, который катализирует разложение циклогексилгидропероксида в циклогексанон и циклогексанол, например соли переходных металлов, таких как кобальт, хром, никель, железо, марганец и медь. Более предпочтительно проведение разложения, где в качестве соли переходного металла используется соль кобальта и/или хрома, например сульфат или нитрат. Концентрация водорастворимой соли металла может разниться в широких пределах, например концентрация от 0,1 до 100 ч./млн (рассчитанная на металл и относительно веса водной фазы). Предпочтительная применяемая концентрация составляет от 1 до 10 ч./млн.

Первый и второй водные растворы основания являются водными растворами, содержащими растворенное(ые) основание(я). Основанием преимущественно является гидроксид щелочно-земельного металла и/или одна или более солей щелочно-земельного металла либо же основанием является гидроксид щелочного металла и/или одна или более солей щелочного металла. Таким образом, первый и вто-

рой водные растворы основания являются преимущественно водными растворами, содержащими гидроксид щелочно-земельного металла и/или одну или более солей щелочно-земельного металла, или же водные растворы основания являются водными растворами, содержащими гидроксид щелочного металла и/или одну или более солей щелочного металла. Более предпочтительно, чтобы первый и второй водные растворы основания были водными растворами, содержащими гидроксид щелочного металла и/или одну или более солей щелочного металла. Подходящими солями щелочных (щелочно-земельных) металлов являются фосфаты щелочных (щелочно-земельных) металлов, карбонаты щелочных (щелочно-земельных) металлов и бикарбонаты щелочных (щелочно-земельных) металлов. Предпочтительным щелочно-земельным металлом является магний. Щелочным металлом преимущественно является калий или натрий, более предпочтительно натрий. В одном из предпочтительных вариантов осуществления первый и второй водные растворы основания дополнительно содержат соли карбоновых кислот. Присутствие солей карбоновых кислот приводит к повышенной скорости реакции разложения циклогексилгидропероксида до целевых продуктов: циклогексанона и циклогексанола. Пригодными являются соли моно- и поликарбоновых кислот, у которых фрагмент карбоновой кислоты содержит преимущественно от 1 до 24 С-атомов, но более предпочтительно, чтобы фрагмент карбоновой кислоты содержал 1-12 С-атомов. Примерами подходящих карбоновых кислот являются муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, пентановая, гексановая, гептановая, стеариновая, декановая, глутаровая, адипиновая и гептандикарбоновая кислоты. Особое предпочтение отдается применению смесей разных карбоновых кислот, так как они легко доступны. Предпочтительно, чтобы концентрация солей карбоновых кислот в первом и втором растворах основания была выше 5 мас.% и более предпочтительно выше 10 мас.%. Предпочтительно, чтобы концентрация солей карбоновых кислот в первом и втором водных растворах основания была ниже предела растворимости солей карбоновых кислот в водных растворах основания при применяемых условиях реакции.

Первый водный раствор основания преимущественно является водным раствором, содержащим карбонат щелочного металла, бикарбонат щелочного металла и соли карбоновых кислот с щелочными металлами. Более предпочтительно, чтобы первый водный раствор основания был водным раствором, содержащим карбонат натрия, бикарбонат натрия и натриевые соли карбоновых кислот. Предпочтительно, чтобы суммарное количество солей кислот, бикарбоната и карбоната в первой водной фазе было ниже или равно 40 мас.% и выше или равно 20 мас.% (в расчете на первую водную фазу).

Второй водный раствор основания преимущественно является водным раствором, содержащим гидроксид щелочного металла, предпочтительно гидроксид натрия. Более предпочтительно, чтобы второй водный раствор основания был водным раствором, содержащим гидроксид щелочного металла, карбонат щелочного металла и соли карбоновых кислот со щелочными металлами. Предпочтительно, чтобы суммарное количество солей кислот и карбоната во второй водной фазе было ниже или равно 40 мас.% и выше или равно 20 мас.% (в расчете на вторую водную фазу).

Для эффективного разложения циклогексилгидропероксида предпочтительно, чтобы измеренный при 25°С pH второй водной фазы был выше 13; pH второй водной фазы может быть подкорректирован любым подходящим способом. Предпочтительным способом является корректировка pH второй водной фазы подачей на разложение такого количества водного раствора гидроксида щелочного металла, чтобы pH второй водной фазы последнего реактора разложения имел заданное значение.

Объемное отношение второй водной фазы ко второй органической фазе преимущественно выше 0,01, более предпочтительно выше 0,02, более предпочтительно выше 0,05 и еще более предпочтительно выше 0,1. Увеличение объемного отношения водной фазы к органической фазе приводит к повышенной скорости реакции разложения. Конкретного верхнего предела объемного отношения водной фазы к органической фазе не существует. Может быть использовано и объемное отношение водной фазы к органической фазе выше 1, но это не дает особого преимущества. Отсюда объемное отношение второй водной фазы ко второй органической фазе предпочтительно ниже 1 и более предпочтительно ниже 0,6. В одном из предпочтительных вариантов осуществления оставшуюся смесь, включающую вторую органическую фазу, смешивают с таким количеством второго водного раствора основания, чтобы объемное отношение второй водной фазы ко второй органической фазе имело заданное значение.

В первом и предпочтительном варианте осуществления способ дополнительно включает подачу части отделенной второй водной фазы на нейтрализацию и подачу части отделенной второй водной фазы на разложение. В этом случае первый и второй водный растворы основания включают в себя часть второй водной фазы, получаемой после указанного отделения. Первый и второй водный растворы основания будут после этого уже содержать, как упомянуто выше, соли карбоновых кислот. Карбоновые кислоты могут образовываться как побочный продукт разложения, в процессе чего вследствие присутствия щелочного (щелочно-земельного) металла образуются соли карбоновых кислот.

Во втором и более предпочтительном варианте осуществления способ дополнительно включает производимое после указанного отделения второй водной фазы от второй органической фазы разделение указанной отделенной второй водной фазы на две части, подачу одной части (части А) указанной отделенной второй водной фазы на нейтрализацию и подачу другой части (части В) указанной отделенной второй водной фазы на разложение. Первый водный раствор основания преимущественно является ча-

стью А указанной отделенной второй водной фазы, а часть второго водного раствора основания является частью В указанной отделенной второй водной фазы, в то время как другая часть второго водного раствора основания является водным раствором гидроксида щелочного металла. Предпочтительно, чтобы количество подаваемого на разложение водного раствора гидроксида щелочного металла было таким, чтобы pH второй водной фазы в последнем реакторе разложения имел заданное значение. pH второй водной фазы, измеренный при 25°C, преимущественно выше 13. Количество подаваемой на нейтрализацию отделенной второй водной фазы преимущественно таково, что pH первой водной фазы выше 8,5 и ниже 13, более предпочтительно выше 9 и ниже 11 и еще более предпочтительно составляет от 9 до 10 (25°C). Количество подаваемой на разложение второй водной фазы преимущественно таково, что объемное отношение второй водной фазы ко второй органической фазе имеет заданное значение. Объемное отношение второй водной фазы ко второй органической фазе преимущественно выше 0,01 и преимущественно ниже 1. В указанном втором варианте осуществления способ изобретения дополнительно включает отвод по крайней мере части первой водной фазы (промывки). В одном из вариантов осуществления способ изобретения включает отделение первой водной фазы от первой органической фазы, отвод части отделенной первой водной фазы и подачу другой части отделенной первой водной фазы, предпочтительно оставшейся первой водной фазы, на разложение. В другом варианте осуществления способ изобретения включает отделение части первой водной фазы от первой органической фазы, в результате чего получают отделенную первую водную фазу и оставшуюся смесь, содержащую первую органическую фазу и другую часть первой водной фазы, отвод отделенной первой водной фазы и подачу оставшейся смеси на разложение. Предпочтительно, чтобы количество первой водной фазы, отделенное от первой смеси и отведенное, было таким, чтобы избежать накопления в процессе воды.

Нейтрализуемые согласно изобретению кислоты и/или диоксид углерода и разлагаемый согласно изобретению циклогексилгидропероксид могут присутствовать в любом органическом растворе, содержащем кислоты и циклогексилгидропероксид, например в органическом растворе, содержащем от 0,1 до 20 мас.% циклогексилгидропероксида и от 0,1 до 3 мас.% кислот (в расчете на органический раствор).

Циклогексилгидропероксид и кислоты, которые присутствуют в органическом растворе и подаются на указанную нейтрализацию, могут быть получены с помощью различных известных методов.

Получение циклогексилгидропероксида и кислот включает, например, окисление циклогексана кислородсодержащим газом в присутствии или в отсутствие веществ, способствующих разложению образующегося циклогексилгидропероксида, в результате чего получают окислительную смесь, содержащую циклогексан, циклогексанон, циклогексанол, циклогексилгидропероксид, кислоты, диоксид углерода, сложные эфиры, низкокипящие соединения и высококипящие соединения. Под низкокипящими соединениями подразумеваются соединения, имеющие точку кипения ниже, чем у циклогексанона, и выше, чем у циклогексана. Примерами являются бутанол, пентаналь, гексаналь, пентанол и эпоксициклогексан. Под высококипящими соединениями подразумеваются соединения, имеющие точку кипения выше, чем у циклогексанола. Примерами являются 2-циклогексилиденциклогексанон, 2-гексилиденциклогексанон и 2-(циклогексен-1-ил)циклогексанон. Окисление обычно протекает в жидкой фазе. В качестве кислородсодержащего газа может быть, например, использован чистый кислород, воздух (обогащенный или обедненный кислородом) или кислород, смешанный с азотом или другим инертным газом. Подходящие температуры окисления лежат между 120 и 200°C. Предпочтительно использование температуры окисления от 140 до 190°C.

Реакцию окисления обычно проводят в течение времени от 5 мин до 24 ч. Давление обычно лежит в пределах от 0,3 до 5 МПа, преимущественно от 0,4 до 2,5 МПа.

Подвергаемый разложению согласно изобретению циклогексилгидропероксид получают преимущественно окислением циклогексана кислородсодержащим газом в отсутствие веществ, способствующих разложению образующегося циклогексилгидропероксида, таких как соединения переходных металлов, что ниже будет называться некатализируемым окислением циклогексана. Некатализируемое окисление циклогексана предпочтительнее катализируемого окисления циклогексана, поскольку некатализируемое окисление циклогексана дает более высокие выходы циклогексилгидропероксида. Как правило, массовое содержание циклогексилгидропероксида в смеси, получаемой при таком некатализируемом окислении циклогексана, по крайней мере, соизмеримо с массовыми содержаниями циклогексанона и циклогексанола. Нередко количество циклогексилгидропероксида в смеси, полученной при таком окислении циклогексана, по меньшей мере в два раза превышает количество циклогексанона и циклогексанола. В отличие от некатализируемого окисления циклогексана при катализируемом окислении, где обычно применяются соединения кобальта и/или хрома, циклогексанол и циклогексанон являются главными образующимися продуктами наряду с относительно небольшим количеством циклогексилгидропероксида, причем большая часть циклогексилгидропероксида в процессе окисления успевает разложиться до циклогексанола. Катализируемое окисление дает смесь, которая содержит менее 50% циклогексилгидропероксида относительно массового содержания циклогексанола плюс циклогексанон. Часто содержание пероксида бывает даже меньше 40% по отношению к массовому содержанию циклогексанола плюс циклогексанон. Несмотря на это, способ согласно изобретению может также успешно быть применен и для разложения циклогексилгидропероксида, получаемого катализированным окислением.

Альтернативным образом, перед тем как подвергнуть указанной нейтрализации кислоты и/или диоксид углерода, присутствующие в реакционной смеси, получаемой окислением циклогексана кислородсодержащим газом, смесь, получаемая окислением циклогексана кислородсодержащим газом, может быть сконцентрирована путем удаления, преимущественно мгновенным испарением или перегонкой, всего или предпочтительно части циклогексана.

Перед осуществлением указанной нейтрализации способ, кроме того, преимущественно включает дегазацию захваченных или растворенных газов, присутствующих в органическом растворе.

В том случае, когда органический раствор, содержащий циклогексилгидропероксид и кислоты и/или диоксид углерода, образуется в результате окисления циклогексана, органический раствор обычно включает также и другие соединения, например (1) циклогексан, и/или (2) циклогексанон, и/или (3) циклогексанол. Концентрация циклогексилгидропероксида, концентрация диоксида углерода и концентрация кислот в органическом растворе не являются критическими. Циклогексилгидропероксид и кислоты могут, например, присутствовать в органическом растворе, содержащем от 0,1 до 20 мас.% циклогексилгидропероксида и от 0,1 до 3 мас.% кислот (в расчете на органический раствор). Суммарная концентрация циклогексанона и циклогексанола в органическом растворе не является критической и составляет, например, от 0 до 20 мас.% (в расчете на весь органический раствор).

Способ изобретения преимущественно включает, кроме того, перегонку второй органической фазы, если желательно после промывки водой получить циклогексанон и циклогексанол.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления настоящее изобретение предлагает способ получения циклогексанона и циклогексанола, который включает в себя:

(1) окисление циклогексана кислородсодержащим газом, в результате чего получают органический раствор, содержащий циклогексилгидропероксид, циклогексан, циклогексанол, циклогексанон, кислоты, диоксид углерода, сложные эфиры, низкокипящие соединения и высококипящие соединения;

(2) возможно, отделение части циклогексанона от названного органического раствора;

(3) нейтрализацию образующихся в процессе окисления кислот и диоксида углерода путем смешения органического раствора с первым водным раствором основания с образованием первой смеси, включающей первую водную фазу и первую органическую фазу;

(4) отделение первой водной фазы от первой смеси, в результате чего получают оставшуюся смесь, включающую первую органическую фазу;

(5) разложение циклогексилгидропероксида, присутствующего в названной оставшейся смеси, путем смешения этой оставшейся смеси со вторым водным раствором основания с образованием второй смеси, включающей вторую водную фазу и вторую органическую фазу, содержащую циклогексанон и циклогексанол;

(6) отделение второй водной фазы от второй органической фазы;

(7) перегонку второй органической фазы с получением циклогексанона и циклогексанола.

В этом предпочтительном варианте осуществления перегонка второй органической фазы, в результате которой получают циклогексанон и циклогексанол, преимущественно включает следующие стадии:

отделение циклогексана от второй органической фазы (7.a);

отделение низкокипящих соединений от второй органической фазы (7.b);

отделение циклогексанона от второй органической фазы (7.c) и

отделение циклогексанола от второй органической фазы (7.d).

Между (7.a), (7.b), (7.c) и (7.d) могут проводиться другие стадии очистки и/или выделения.

В этом предпочтительном варианте осуществления более предпочтительно, чтобы перегонка второй органической фазы, в результате которой получают циклогексанон и циклогексанол, включала отделение с помощью перегонки циклогексана от второй органической фазы, в результате чего получают головной продукт, содержащий циклогексан, и первый кубовый продукт, содержащий циклогексанон, циклогексанол, низкокипящие соединения и высококипящие соединения; отделение с помощью перегонки низкокипящих соединений от первого кубового продукта, в результате чего получают головной продукт, содержащий низкокипящие соединения, и второй кубовый продукт, содержащий циклогексанон, циклогексанол и высококипящие соединения; отделение с помощью перегонки циклогексанона от второго кубового продукта, в результате чего получают головной продукт, содержащий циклогексанон, и третий кубовый продукт, содержащий циклогексанол и высококипящие соединения; и отделение с помощью перегонки циклогексанола от третьего кубового продукта, в результате чего получают головной продукт, содержащий циклогексанол, и кубовый продукт, содержащий высококипящие соединения. Циклогексанол может затем быть подвергнут реакции дегидрогенизации. Между приведенными выше стадиями перегонки могут проводиться другие стадии очистки и/или выделения.

Описание одного из вариантов осуществления

На фигуре, которая представляет предпочтительный вариант способа, Ia обозначает реактор нейтрализации; линия 1 обозначает органический раствор, содержащий кислоты, диоксид углерода и циклогексилгидропероксид; линия 2 обозначает первый водный раствор основания, который представляет часть (часть A) второй водной фазы (линия 6), полученной в сепараторе (последнем сепараторе в случае отделения смеси, получаемой при разложении, когда используется более одного сепаратора).

Органический раствор предварительно смешивается с первым водным раствором основания, после чего подается в реактор нейтрализации Ia. После нейтрализации первая смесь, включающая первую водную фазу и первую органическую фазу, подается в сепаратор жидкость-жидкость Ib, где происходит разделение первой водной фазы и первой органической фазы. Часть отделенной первой водной фазы отводят по линии 3. Оставшуюся смесь (линия 4), включающую органическую фазу и другую часть первой водной фазы, смешивают со вторым водным раствором основания (линия 5) и затем подают в реактор разложения IIa (первый реактор разложения в том случае, когда разложение производится в ряде реакторов разложения). Второй водный раствор основания получают смешением части (часть B) (линия 9) второй водной фазы (линия 6), полученной в сепараторе (последнем сепараторе в случае отделения смеси, получаемой при разложении, когда используется более одного сепаратора), с водным раствором гидроксида щелочного металла (линия 10), преимущественно гидроксида натрия. Водный раствор водорастворимой соли переходного металла-катализатора подается в реактор разложения IIa по линии 11. В том случае, когда разложение производится в ряде реакторов разложения, указанные выше потоки подаются в первый реактор разложения. После разложения вторая смесь, включающая вторую водную фазу и вторую органическую фазу, подается в сепаратор жидкость-жидкость IIb (первый сепаратор в том случае, когда для разделения полученной при разложении смеси используется более одного сепаратора), где вторая водная фаза (линия 6) отделяется от второй органической фазы (линия 7). Вторую органическую фазу (линия 7) перегоняют, возможно, после промывки водой, получая циклогексанон и циклогексанол.

Изобретение иллюстрируется приведенными ниже примерами, которые не являются его ограничением.

Пример.

Окислительная смесь (см. фигуру, линия 1), полученная в результате некатализируемого окисления циклогексана, состоит из циклогексана, 3,2 циклогексилгидропероксида, 0,5 циклогексанола, 0,3 циклогексанона и побочных продуктов. Наряду с прочими побочными продуктами эта смесь содержит 0,02 CO_2 и 0,4% смешанных органических кислот (моно- и дикислот C_1-C_6). Окислительную смесь охлаждают до 60°C. Перед подачей в хорошо перемешиваемый реактор нейтрализации (см. фигуру, Ia) охлажденную окислительную смесь предварительно смешивают с водным раствором основания (см. фигуру, линия 2), получаемым из пластинчатого сепаратора после реакторов разложения циклогексилгидропероксида. Водный раствор основания (линия 2) содержит 4,1 мас.% Na_2CO_3, 1,4 мас.% NaOH и 14,6 мас.% натриевых карбоксилатов смешанных моно- и дикислот C_1-C_6. Водный и органический растворы тщательно смешивают в реакторе нейтрализации (Ia), получая тонкую органоводную эмульсию. Содержание водной фазы в этой эмульсии составляет 3,8 об.%. На выходе из этого реактора CO_2 и органические кислоты количественно нейтрализуются. Температура на выходе реактора нейтрализации равна 65°C. После этого реактора эмульсию подают в гравитационный отстойник (см. фигуру, Ib), в котором от эмульсии отделяется водная фаза. Полученная водная фаза содержит 0,3 мас.% Na_2CO_3, 3,6 мас.% $NaHCO_3$ и 21,5 мас.% Na-карбоксилатов смешанных моно- и дикислот C_1-C_6 (No NaOH). Объем потока 2 выбирают таким, чтобы pH водной фазы, выходящей из гравитационного отстойника, равнялся 9,1. Количество использованной для промывки водной фазы (см. фигуру, линия 3) составляет 65% от водной фазы, выходящей из гравитационного отстойника. Таким образом, 35% выходящей из гравитационного отстойника водной фазы соединяют с отделенной органической фазой (см. фигуру, линия 4). Полученную смесь (линия 4) перед подачей в первый, хорошо перемешиваемый реактор разложения IIa предварительно смешивают с водным раствором основания (линия 5). Водный раствор основания (линия 5) получают смешением части (линия 9) водного раствора основания (см. фигуру, линия 6), получаемого из пластинчатого сепаратора после реакторов разложения циклогексилгидропероксида, с водным раствором NaOH (линия 10). Для возмещения израсходованного в процессе нейтрализации и разложения основания в поток 9 подают дополнительное количество раствора NaOH (линия 10). Количество подаваемого NaOH таково, что концентрация NaOH в водной фазе на выходе из реактора разложения равна 0,4 моль/л. В первый реактор разложения вводят также небольшое количество водного раствора, содержащего сульфат кобальта (см. фигуру, линия 11), в качестве катализатора разложения циклогексилгидропероксида до циклогексанола и циклогексанона. Концентрация кобальта в водной фазе, присутствующей в реакторах разложения, составляет примерно 5 ч./млн. После последнего реактора разложения превращение циклогексилгидропероксида завершается. Вследствие адиабатического подъема температуры температура на выходе из последнего реактора разложения равна 95°C. Полученной на выходе из этого реактора эмульсии дают отстояться (см. фигуру, IIb) в двух последовательных гравитационных отстойниках, за которыми следует пластинчатый сепаратор. После разделения жидкостей содержание полученной органической фазы (см. фигуру, линия 7) составляет менее 5 ч./млн, свидетельствуя об эффективном удалении водной фазы. Отделенная органическая фаза содержит в основном циклогексан и, кроме того, 1,7 мас.% циклогексанона и 1,7 мас.% циклогексанола. Это соответствует селективности реакции разложения циклогексилгидропероксида 91,5%. Водную фазу из сепараторов жидкость-жидкость после реакторов разложения в основном возвращают в первый реактор разложения (см. фигуру, линия 9). Объем этого потока регулируется так, чтобы реакторы разложения содержали приблизительно 15 об.% водной фазы. Меньшую часть водной фазы из сепараторов жидкость-жидкость после реакторов разложения подают в виде сырья

в реактор нейтрализации (см. фигуру, линия 8).

В этом эксперименте общий расход NaOH составил 96 кг на тонну произведенного циклогексанона плюс циклогексанол.

Сравнительный эксперимент А.

Повторяют пример с той разницей, что объем потока 2 регулировали таким образом, чтобы pH водной фазы на выходе из реактора нейтрализации был равен 8,3. В этом эксперименте регулировали также поток 9 таким образом, чтобы получаемая в реакторах разложения эмульсия содержала примерно 15 об.% водной фазы, а потоки 10 и 11 регулировали так, чтобы содержание NaOH и кобальта в водной фазе на выходе из последнего реактора разложения составляло, соответственно, 0,4 моль/л и 5 ч./млн. Конверсия циклогексилгидропероксида была полной, а селективность реакции разложения составила 91,5%. В этом эксперименте оказалось, что разделение водной и органической фаз было несколько хуже, чем в примере, и было несколько труднее поддерживать в процессе заданные условия. Это обусловило также колебание содержания натрия в потоке 8 органического продукта примерно от 5 до 20 ч./млн. В этом эксперименте расход NaOH составил 95 кг на тонну произведенного циклогексанона плюс циклогексанол.

Сравнительный эксперимент В.

Повторяют пример с той разницей, что объем потока 2 регулировали таким образом, чтобы pH водной фазы на выходе из реактора нейтрализации был равен 7,5. В этом случае целью изобретения также были 15 об.% водной фазы (с 5 ч./млн кобальта и 0,4 моль/л NaOH) от общего выхода из последнего реактора разложения. Однако процесс оказался очень неустойчивым из-за образования более устойчивых эмульсий, которые было трудно разделить. Хотя превращение циклогексилгидропероксида оставалось полным, авторы изобретения наблюдали сильные флуктуации в содержании натрия в потоке 7. Среднее содержание было >100 ч./млн, и этот вариант проведения процесса был отклонен из-за неблагоприятных эффектов в последующих операциях (загрязнение и потеря производительности ребойлеров).

Сравнительный эксперимент С.

Повторяют пример с той разницей, что окислительную смесь (поток 1) охлаждали до 95°С. Объем потока 2 регулировали таким образом, чтобы pH водной фазы на выходе из реактора нейтрализации был равен 9,1. В этом эксперименте регулировали также поток 9 таким образом, чтобы получаемая в реакторах разложения эмульсия содержала примерно 15 об.% водной фазы, а потоки 10 и 11 регулировали так, чтобы содержание NaOH и кобальта в водной фазе на выходе из последнего реактора разложения составляло, соответственно, 0,4 моль/л и 5 ч./млн. Конверсия циклогексилгидропероксида была полной, а селективность реакции разложения составила 87,6%. Разделение фаз было столь же хорошим, как и в эксперименте А. Содержание натрия в потоке 8 было меньше 5 ч./млн, а общий расход NaQH составил 112 кг на тонну произведенного циклогексанон/циклогексанола.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения циклогексанона и циклогексанола, отличающийся тем, что включает следующие стадии:

(a) нейтрализацию кислот и/или диоксида углерода, присутствующих в органическом растворе, который, кроме того, содержит циклогексилгидропероксид, смешением органического раствора с первым водным раствором основания при температуре от 50 до 80°С с образованием первой смеси, включающей первую водную фазу с pH, регулируемым от 8,5 до 13, и первую органическую фазу;

(b) по крайней мере, частичное отделение водной фазы от первой смеси, в результате чего остается смесь, включающая первую органическую фазу;

(c) разложение циклогексилгидропероксида, содержащегося в оставшейся смеси, путем смешения этой оставшейся смеси со вторым водным раствором основания при температуре от 60 до 110°С с образованием второй смеси, включающей вторую водную фазу и вторую органическую фазу, содержащую циклогексанон и циклогексанол;

(d) отделение второй водной фазы от второй органической фазы при температуре выше 80°С.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанную нейтрализацию проводят при температуре от 55 до 70°С.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что отделение второй водной фазы от второй органической фазы проводится при температуре выше 90°С.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что регулируемый pH первой водной фазы, измеренный при 25°С, выше 9 и ниже 13.

5. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что pH первой водной фазы, измеренный при 25°С, составляет от 9 до 10.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что pH второй водной фазы, измеренный при 25°С, корректируют до значения выше 13.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что осуществляют подачу части отделенной второй водной фазы на стадии (d) от второй органической фазы на стадию нейтрализации (a) и подачу

части отделенной второй водной фазы на стадию разложения (c).

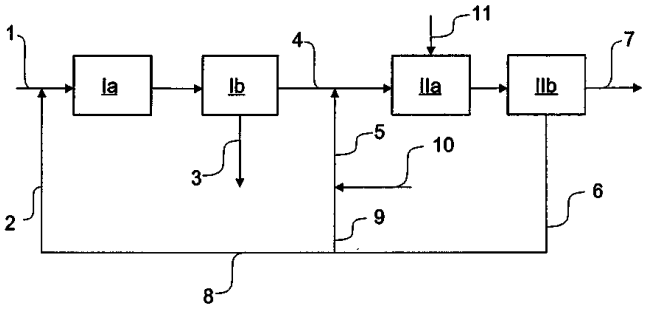
8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что осуществляют разделение отделенной на стадии (d) второй водной фазы от второй органической фазы на две части, подачу одной части (части A) отделенной второй водной фазы на стадию нейтрализации (a) и подачу другой части (части B) отделенной второй водной фазы на стадию разложения (c).

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что первый водный раствор основания является частью A указанной отделенной второй водной фазы, а часть второго водного раствора основания является частью B отделенной второй водной фазы, в то время как другая часть второго водного раствора основания является водным раствором гидроксида щелочного металла.

10. Способ по любому из пп.7-9, отличающийся тем, что количество отделенной второй водной фазы, подаваемой на нейтрализацию, таково, что измеренный при 25°C pH первой водной фазы корректируют до значения выше 8,5.

11. Способ по любому из пп.7-10, отличающийся тем, что количество отделенной второй водной фазы, подаваемой на нейтрализацию, таково, что измеренный при 25°C pH первой водной фазы составляет от 9 до 10.

12. Способ по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что осуществляют перегонку оставшейся смеси, включающей вторую органическую фазу, в результате чего получают циклогексанон и циклогексанол.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2/6