CH 630 332 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 C 49/403
C 07 C 35/08

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11) 630 332

(21) Gesuchsnummer: 13393/77

(22) Anmeldungsdatum: 03.11.1977

(30) Priorität(en): 06.11.1976 DE 2650892
08.10.1977 DE 2745448

(24) Patent erteilt: 15.06.1982

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.06.1982

(73) Inhaber:
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh. (DE)

(72) Erfinder:
Dr. Peter Magnussen, Bad Dürkheim (DE)
Dr. Günter Herrmann, Neustadt (DE)
Dr. Elmar Frommer, Ludwigshafen a.Rh. (DE)

(74) Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

(54) Verfahren zur Aufarbeitung von Cyclohexanol und Cyclohexanon enthaltenden Reaktionsgemischen.

(57) Aufarbeitung von Cyclohexanol und Cyclohexanon enthaltenden Reaktionsgemischen, die durch Oxidation von Cyclohexan mit molekularem Sauerstoff oder solchen enthaltenden Gasen in flüssiger Phase bei Temperaturen von 130° bis 200°C und unter einem Druck von 5 bis 25 bar erhalten wurden, durch Behandeln mit wässrigen Lösungen von Alkalihydroxid und/oder -carbonat in zwei Stufen, wobei die frische wässrige Alkalihydroxid- und/oder Carbonatlösung der zweiten Stufe zugeführt wird und die abgetrennte Ablauge in der ersten Stufe mit frischem Reaktionsgemisch in Berührung gebracht wird, und wobei man die Behandlung in der ersten Stufe in Gegenwart von inerten Gasen durchführt und die inerten Gase vor der zweiten Stufe abtrennt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Aufarbeitung von Cyclohexanol und Cyclohexanon enthaltenden Reaktionsgemischen, die durch Oxidation von Cyclohexan in molekularem Sauerstoff oder solchen enthaltenden Gasen in flüssiger Phase bei Temperaturen von 130° bis 200°C und unter einem Druck von 5 bis 25 bar erhalten wurden, durch Behandeln mit wässrigen Lösungen von Alkalihydroxid und/oder -carbonat in zwei Stufen, wobei die frische wässrige Alkalihydroxid- und/oder Carbonatlösung der zweiten Stufe zugeführt wird und die abgetrennte Ablauge in der ersten Stufe mit frischem Reaktionsgemisch in Berührung gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, dass man die Behandlung in der ersten Stufe in Gegenwart von inerten Gasen durchführt und die inerten Gase vor der zweiten Stufe abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in der ersten Stufe je kg Reaktionsgemisch 5 bis 50 Nl Inertgas mitverwendet.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Abgase aus der Cyclohexanoxidation als Inertgase mitverwendet.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man in der ersten Stufe einen Druck von 7 bis 25 bar einhält.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in der ersten Stufe einen pH-Wert von 6 bis 9,5 und in der zweiten Stufe einen pH-Wert von 13,5 oder grösser einhält.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man in den Stufen 1 und 2 eine Temperatur von 110° bis 140°C einhält.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man in der ersten Stufe eine Verweilzeit von 1 bis 10 min und in der zweiten Stufe eine Verweilzeit von 3 bis 20 min einhält.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich Schwermetallverbindungen mitverwendet.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man Schwermetallverbindungen in die erste und zweite Stufe zuführt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufarbeitung von Cyclohexanol und Cyclohexanon enthaltenden Reaktionsgemischen die durch Oxidation von Cyclohexan mit molekularem Sauerstoff oder solchen enthaltenden Gasen in flüssiger Phase bei Temperaturen von 130° bis 200°C und unter Drücken von 5 bis 25 bar erhalten würden, durch Behandlung mit wässrigen Lösungen von Alkalihydroxid und/oder -carbonat in zwei Stufen, wobei die frische wässrige Alkalihydroxid- und/oder Carbonatlösung der zweiten Stufe zugeführt wird und die abgetrennte Ablauge in der ersten Stufe mit frischem Reaktionsgemisch in Berührung gebracht wird.

Bei der Oxidation von Cyclohexan mit molekularem Sauerstoff entstehen neben Cyclohexanol und Cyclohexanon saure und andere Nebenprodukte, die aus dem Reaktionsgemisch vor der Gewinnung der Wertprodukte abgetrennt bzw. zersetzt werden müssen. Entsprechend dem in der DT-PS 1 046 610 beschriebenen Verfahren wird das Cyclohexanol und Cyclohexanon enthaltende Reaktionsgemisch zunächst mit Wasser gewaschen, um den grössten Anteil an sauren Bestandteilen auszuwaschen und anschliessend wird das so erhaltene Reaktionsgemisch mit Natronlauge behandelt, um die restlichen sauren Bestandteile zu binden und andere Nebenprodukte zu spalten. Bei der grosstechnischen Produktion fallen hierbei jedoch erhebliche Mengen an alkalischen Abwässern an, die der Entsorgung zugeführt werden müssen. Man war deshalb bestrebt den Verbrauch an Alkalilauge möglichst zu vermindern.

Aus der NL-Patentanmeldung 70.04497 ist auch ein Verfahren bekannt, bei dem man Cyclohexanol und Cyclohexanon enthaltende Reaktionsgemische in zwei Stufen mit Alkalilauge behandelt, wobei man die frische Alkalilauge der zweiten Stufe zuführt und die dort abgetrennte Ablauge in der ersten Stufe mit frischem Reaktionsgemisch in Berührung bringt. Diese Arbeitsweise bringt zwar eine Verminderung des Alkaliverbrauchs. Im Hinblick auf den grossen technischen Aufwand bei der Behandlung von Abwässern bestand jedoch weiterhin der Bedarf, den Verbrauch an Alkalilauge weiter zu reduzieren.

Es wurde nun gefunden, dass man bei der Aufarbeitung von Cyclohexanol und Cyclohexanon enthaltenden Reaktionsgemischen die durch Oxidation von Cyclohexan mit molekularem Sauerstoff oder solchen enthaltenden Gasen in flüssiger Phase bei Temperaturen von 130° bis 200°C und unter Drücken von 5 bis 25 bar erhalten wurden, durch Behandeln mit wässrigen Lösungen von Alkalihydroxid und/oder Carbonat in zwei Stufen, wobei die frische wässrige Alkalihydroxid- und/oder Carbonatlösung der zweiten Stufe zugeführt wird und die abgetrennte Ablauge in der ersten Stufe mit frischem Reaktionsgemisch in Berührung gebracht wird, das Verfahren vorteilhafter gestaltet, wenn man die Behandlung in der ersten Stufe in Gegenwart von inerten Gasen durchführt und die inerten Gase vor der zweiten Stufe abtrennt.

Das neue Verfahren hat den Vorteil, dass der Verbrauch an Alkalilauge weiter gesenkt wird und somit die Menge an Abwässern, die gereinigt werden müssen, vermindert wird.

Man geht von Reaktionsgemischen aus, die durch Oxidation von Cyclohexan mit molekularem Sauerstoff oder solchen enthaltenden Gasen, z.B. Luft, in flüssiger Phase, bei Temperaturen von 130° bis 200°C und unter Drücken von 5 bis 25 bar, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Katalysatoren erhalten wurden. Vorteilhaft werden die so erhaltenen Reaktionsgemische vor der Weiterbehandlung mit Wasser gewaschen um den grösseren Anteil an sauren Nebenprodukten zu entfernen. Typische Reaktionsgemische enthalten neben Cyclohexan 3 bis 7 Gewichtsprozent Cyclohexanon und Cyclohexanol sowie 0,8 bis 2,3 Gewichtsprozent Nebenprodukte wie Säuren und Ester. Geeignete Reaktionsgemische erhält man beispielsweise nach dem in der DT-PS 1 046 610 beschriebenen Verfahren.

Das Reaktionsgemisch wird in zwei hintereinandergeschalteten Stufen mit wässrigen Lösungen von Alkalihydroxid und/oder Carbonat behandelt, wobei die frische wässrige Alkalihydroxid- und/oder Carbonatlösung der zweiten Stufe zugeführt wird und die abgetrennte Ablauge in der ersten Stufe mit frischem Reaktionsgemisch in Berührung gebracht wird. Jede der einzelnen Stufen kann in mehrere Unterstufen, z.B. zwei oder drei Unterstufen unterteilt sein.

Bevorzugt verwendet man wässrige Lösungen von Natrium- oder Kaliumhydroxid, bzw. die entsprechenden Carbonate. Aus Gründen der technischen Zugänglichkeit werden Natriumhydroxid und Natriumcarbonat besonders bevorzugt. Vorteilhaft wendet man 5 bis 50 gewichtsprozentige, insbesondere 20 bis 30 gewichtsprozentige wässrige Lösungen an. In der Regel wendet man je kg Reaktionsgemisch 3 bis 10 g Alkalihydroxid oder -carbonat in Form einer wässrigen Lösung an.

In der ersten Stufe wird frisches Reaktionsgemisch mit der wässrigen Phase, die aus der zweiten Stufe abgetrennt wurde, d.h. der dort erhaltenen Ablauge behandelt. Hierbei hält

man vorteilhaft Temperaturen von 100° bis 150°C, insbesondere 110° bis 140°C ein.

Vorteilhaft führt man die Behandlung in der ersten Stufe bei einem pH-Wert von 6 bis 9,5, insbesondere von 7,5 bis 8,5 durch. Es hat sich auch als vorteilhaft erwiesen, wenn die Verweilzeit in der ersten Stufe 1 bis 10 min beträgt.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist es, dass die Behandlung in der ersten Stufe unter Mitverwendung von Inertgasen durchgeführt wird. Geeignete Inertgase sind beispielsweise Stickstoff oder im wesentlichen aus Stickstoff bestehende Abgase mit einem Sauerstoffgehalt unter 5 Volumenprozent. Besonders bewährt hat es sich, wenn man die in der Cyclohexanoxidation anfallenden Abgase, die einen Sauerstoffgehalt bis zu 3 Volumenprozent haben, in der ersten Behandlungsstufe als Inertgase verwendet. Vorteilhaft wendet man je kg Reaktionsgemisch 5 bis 50 Nl Inertgase, insbesondere 10 bis 30 Nl Inertgase an. Die Behandlung in der ersten Stufe wird zweckmässig unter einem Druck von 7 bis 25 bar durchgeführt.

Nach der Behandlung in der ersten Stufe wird die wässrige Phase, z.B. in einem Abscheider, abgetrennt, wobei die wässrige Phase der Entsorgung zugeführt wird und die organische Phase in die zweite Stufe geleitet wird. Es ist wesentlich, dass nach der ersten Stufe die mitverwendeten Inertgase, z.B. im Abscheider ebenfalls abgetrennt werden und nicht in die zweite Stufe gelangen.

Die organische Phase aus der ersten Stufe wird in der zweiten Stufe mit frisch zugeführter wässriger Alkalihydroxid- und/oder -carbonatlösung behandelt. Hierbei hält man vorteilhaft eine Temperatur von 100° bis 150°C, insbesondere 110° bis 140°C ein. Die Drücke schwanken in der Regel vom Dampfdruck des Reaktionsgemisches bei der angewandten Temperatur bis 25 bar, vorzugsweise hält man bei der Behandlung einen pH-Wert von 13,5 oder höher ein. Es hat sich auch als vorteilhaft erwiesen, Verweilzeiten von 3 bis 20 min einzuhalten. Nach der Behandlung wird das Gemisch z.B. in einem Abscheider durch Dekantieren in eine organische Phase und eine wässrige Phase getrennt. Die wässrige Phase wird als Ablauge in die erste Stufe geleitet, während die organische Phase entweder einer weiteren Oxidationsstufe zugeführt wird, oder aufgearbeitet wird, z.B. durch Destillation, wobei Cyclohexanon und Cyclohexanol gewonnen wird.

Der Verbrauch an Alkalihydroxid und/oder -carbonat lässt sich vorteilhaft noch weiter senken wenn man dem Cyclohexanol und Cyclohexanon enthaltenden Reaktionsgemisch Schwermetallverbindungen zusetzt. Der Zusatz erfolgt vorzugsweise in der ersten Stufe oder bereits vor Eintritt in die erste Stufe.

Geeignete Schwermetalle sind z.B. Kobalt, Nickel, Molybdän, Chrom, Mangan, Vanadium oder Eisen. Besonders bevorzugt sind Kobaltverbindungen.

Üblicherweise werden in Cycloalkan lösliche Verbindungen der Schwermetalle, die Hexanate oder Naphthenate, verwendet. Es ist allerdings von Vorteil, wenn man solche Schwermetallverbindungen verwendet, die auch durch Wasser nicht ausgefällt werden, beispielsweise Komplexverbindungen des Kobalts, wie Salicylaldehyd-Aminkomplexe («Salcomine»). Besonders bewährt haben sich solche Kobaltverbindungen, die einerseits in Cycloalkan löslich sind und sich andererseits von starken Säuren ableiten, wobei der Begriff «starke Säuren» solche erfasst, deren Aktivität mit Phosphorsäure oder Schwefelsäure vergleichbar ist. Es werden daher insbesondere Anionen von Phosphorsäuremonoalkylestern, Phosphorsäuredialkylestern, Schwefelsäuremonoalkylestern, Alkylsulfonsäuren, Alkylphosphonsäuren und Dialkylphosphinsäuren verwendet. Anstelle der Alkylverbindungen kann man auch die entsprechenden Aralkylverbindungen verwenden. Um die Öllöslichkeit der Verbindungen ausnutzen zu können, ist es vorteilhaft, solche starken Säuren als Anionen zu verwenden, deren Anionen einen längerkettigen, d.h. einen im Cycloalkan löslichmachenden Substituenten enthalten. Es kommen daher insbesondere solche Alkylverbindungen bzw. Ester in Frage, die einen Alkylrest von 8 bis 20 Kohlenstoffatomen enthalten. Beispiele für solche Anionen sind daher die der Phosphorsäuremonooctylester, Phosphorsäuremonododecylester, Phosphorsäuremonolaurylester, Phosphorsäuredioctylester, Phosphorsäuredidodecylester, Phosphorsäuredilaurylester, Schwefelsäuremonooctylester, Schwefelsäuremonododecylester, Schwefelsäuremonolaurylester, Octylsulfonsäure, Dodecylsulfonsäure, Laurylsulfonsäure, Octylphosphonsäure, Dioctylphosphinsäure, Dodecylphosphonsäure oder Didodecylphosphinsäure. Beispiele für araliphatische Abkömmlinge sind die Anionen der Octylbenzolsulfonsäure oder der Dodecylbenzolsulfonsäure. Im allgemeinen verwendet man etwa 0,1 bis 10 ppm, insbesondere 0,2 bis 0,5 Gewichts-ppm Metall, bezogen auf das Cyclohexanol und Cyclohexanon enthaltende Reaktionsgemisch.

Besonders vorteilhaft werden auch in der zweiten Stufe die genannten Schwermetallverbindungen zugeführt. Die Zuführung kann zu der aus der ersten Stufe entnommenen organischen Phase erfolgen.

Andererseits ist es auch möglich, die Schwermetallverbindungen zusammen mit der frischen Alkalihydroxid- und/oder Carbonatlösung in die zweite Stufe einzubringen. Vorteilhaft wendet man 0,01 bis 10 ppm Metall in Form von Schwermetallverbindungen an.

Das Verfahren nach der Erfindung wird beispielsweise wie in Fig. 1 veranschaulicht, durchgeführt. Über die Leitung 1 wird frisches Reaktionsgemisch zugeführt und über die Leitung 10 Abgas aus der Cyclohexanoxidation in den angegebenen Mengen sowie mit der Leitung 2 Ablauge aus dem Abscheider 8 zugeführt. Vorteilhaft mischt man die Komponenten über eine Mischstrecke. Man leitet das Gemisch vorteilhaft unter Einhaltung der angegebenen Verweilzeiten in einen Abscheider 3, wo sich die Phasen trennen. Über die Leitung 4 wird die verbrauchte Ablauge der Entsorgung zugeführt und über Leitung 11 das mitverwendete Inertgas abgeleitet. Die organische Phase wird über Leitung 5 dem Behandlungsbehälter 7 zugeführt, wobei man bereits in die Zuführungsleitung 5 über die Leitung 6 frische Alkalihydroxid- und/oder Carbonatlösung in der angegebenen Konzentration zuführt. Das Reaktionsgemisch wird im Behälter 7 vorteilhaft unter Einhaltung der angegebenen Verweilzeiten und Temperaturen mit frischer Alkalilauge bzw. -carbonatlösung behandelt und durch die Leitung 12 in den Abscheider 8 geleitet. Dort werden die Phasen getrennt, wobei die wässrige Phase als Ablauge über die Leitung 2 in die Leitung 1 zurückgeführt wird, während das behandelte Reaktionsgemisch über die Leitung 9 abgeleitet wird. Über die Leitung 13 kann gegebenenfalls Katalysator zugegeben werden.

Cyclohexanol und Cyclohexanon werden für die Herstellung von Adipinsäure oder Caprolactam verwendet.

Das Verfahren nach der Erfindung sei in folgenden Beispielen veranschaulicht.

Beispiel 1

In einer wie in Fig. 1 beschriebenen Vorrichtung werden stündlich über Leitung 1 148 kg eines mit Wasser gewaschenen Reaktionsgemisches, das neben Cyclohexan 7,79 kg

Cyclohexanon und Cyclohexanol sowie 1,59 kg Nebenprodukte, wie Säuren und Ester, enthält, zugeführt. Über die Leitung 10 führt man unter einem Druck von 11 bar stündlich 3,3 nm^3 Abgas aus der Cyclohexanoxidation zu. Das Abgas enthält neben Stickstoff bis 0,3 Volumenprozent Sauerstoff, 1,2 Volumenprozent CO, 1,2 Volumenprozent CO_2 und ist mit Cyclohexan gesättigt. Zugleich führt man über die Leitung 2 1,8 kg l/h aus dem Abscheider 8 stammende Ablauge zu. Das Gemisch wird bei einer Temperatur von 125°C in den Abscheider 3 geleitet. Das Abgas wird über die Leitung 11 entnommen, die wässrige Ablauge über die Leitung 4 abgeführt. Der pH-Wert in der wässrigen Phase beträgt 8,2. Die organische Phase wird über die Leitung 5 entnommen und mittels Leitung 6 stündlich 0,51 kg Natriumhydroxid in Form einer 25prozentigen wässrigen Lösung zugeführt. Das so erhaltene Gemisch wird im Behandlungsbehälter 7 bei einer Temperatur von 125°C für einen Zeitraum von 5 min bei einem pH-Wert von > 14 behandelt und über Leitung 11 in den Abscheider 8 geleitet. Im Abscheiner 8 wird das Gemisch getrennt, wobei die wässrige Ablauge über Leitung 2 zurückgeführt wird, während das behandelte Reaktionsgemisch über die Leitung 9 entnommen wird. Je kg erzeugtes Cyclohexanol und Cyclohexanon werden 0,26 kg 25 gewichtsprozentige wässrige Natronlauge verbraucht. Die entstandene Ablauge, die aus Leitung 4 entnommen wird, enthält keine freie Natronlauge.

Vergleichsbeispiel

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, führt jedoch über die Leitung 10 kein Abgas zu. Über Leitung 6 müssen 2,4 kg einer 25 gewichtsprozentigen wässrigen Natriumhydroxydlösung zugeführt werden. Der Verbrauch an 25 gewichtsprozentiger wässriger Natronlauge je kg Cyclohexanol und Cyclohexanon beträgt 0,30 kg.

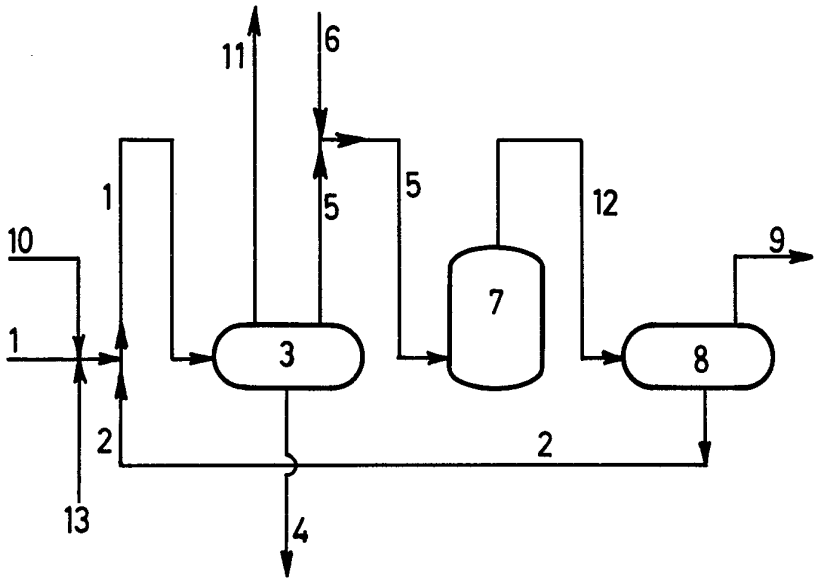
Führt man die Behandlung mit Natronlauge in einer Stufe ohne Mitverwendung von Inertgas durch, so werden je kg Cyclohexanon und Cyclohexanol 0,42 kg wässrige Natronlauge benötigt. Die entstehende Ablauge enthält noch 4% freies Natriumhydroxid.

Beispiel 2

Verfährt man wie im Beispiel 1, führt jedoch über die Leitung 13 15 g/h 1prozentige Katalysatorlösung zu, so wird die notwendige Natronlaugemenge auf 0,20 kg 25 gewichtsprozentige wässrige Natronlauge je kg erzeugten Cyclohexanol und Cyclohexanon reduziert.

Beispiel 3

In einer wie in Fig. 1 beschriebenen Vorrichtung werden stündlich über Leitung 148 kg eines mit Wasser gewaschenen Reaktionsgemisches, das neben Cyclohexan 7,79 kg Cyclohexanon und Cyclohexanol sowie 1,59 kg Nebenprodukte wie Säuren und Ester enthält, zugeführt. Über die Leitung 10 führt man unter einem Druck von 11 bar stündlich 3,3 Nm^3 Abgas aus der Cyclohexanoxidation zu. Das Abgas enthält neben Stickstoff bis zu 0,3 Volumenprozent Sauerstoff, 1,2 Volumenprozent CO, 1,2 Volumenprozent CO_2 und ist mit Cyclohexan gesättigt. Zugleich führt man über die Leitung 2 1,8 Liter pro Stunde aus dem Abscheider 8 stammende Ablauge zu. Das Gemisch wird bei einer Temperatur von 125°C in den Abscheider 3 geleitet. Das Abgas wird über die Leitung 11 entnommen, die wässrige Ablauge über die Leitung 4 abgeführt. Der pH-Wert in der wässrigen Phase beträgt 8,2. Die organische Phase wird über die Leitung 5 entnommen und mittels Leitung 6 stündlich 0,51 kg Natriumhydroxid in Form einer 25 gew.%igen wässrigen Lösung sowie 30 g einer Lösung von 0,05 Gewichtsprozent Cobalt als Cobaltdidodecylphosphat in Cyclohexan zugeführt. Das so erhaltene Gemisch wird im Behandlungsbehälter 7 bei einer Temperatur von 125°C für einen Zeitraum von 5 Minuten bei einem pH Wert > 14 behandelt und über Leitung 12 in den Abscheider 8 geleitet. Im Abscheider 8 wird das Gemisch getrennt, wobei die wässrige Ablauge über Leitung 2 zurückgeführt wird, während das behandelte Reaktionsgemisch über die Leitung 9 entnommen wird. Je Kilogramm erzeugtes Cyclohexanol und Cyclohexanon werden 0,20 kg 25 gew.%ige wässrige Natronlauge verbraucht. Zugleich wird der Säuregehalt (gebildet durch Zersetzung von Nebenprodukten) in dem erzeugten Cyclohexanol und Cyclohexanon auf 46 ppm vermindert.


11
6
1
5
5
12
9
10
7
1
3
8
2
2
13
4