

Patent dodatkowy
do patentu

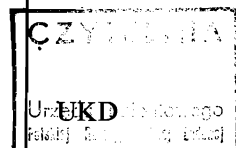
Kl. 12 o, 25/00

Zgłoszono: 22.XII.1967 (P 124 257)

Pierwszeństwo:

MKP C 07 c, 35/08

Opublikowano: 15.X.1971



Współtwórcy wynalazku: Alina Janitz, Stanisław Ciborowski, Kazimierz Balcerzak

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

**Sposób otrzymywania cykloheksanolu z pozostałości
podestylacyjnej uzyskiwanej w procesie utleniania
cykloheksanu powietrzem**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania cykloheksanolu z pozostałości podestylacyjnej uzyskiwanej w procesie utleniania cykloheksanu powietrzem. W procesie utleniania cykloheksanu powietrzem w fazie ciekłej powstają między innymi następujące związki: cykloheksanol, cykloheksanon, kwasy dwukarboksylowe, kwasy jednokarboksylowe oraz estry cykloheksylowe wspomnianych kwasów.

Po oddzieleniu drogą destylacji, np. z parą wodną, cykloheksanonu, cykloheksanolu, nieprzereagowanego cykloheksanu oraz części kwasów jednokarboksylowych i ich estrów otrzymuje się pozostałość podestylacyjną zawierającą głównie kwasy dwukarboksylowe i ich estry cykloheksylowe. Z produktu tego można wydzielić kwasy i następnie zestryfikować je, np. sposobem przedstawionym w opisie patentowym nr 49169, przy czym estry te stosowane są jako plastyfikatory tworzyw sztucznych. Pozostałość tę można też przerobić drogą utleniania na kwas adypinowy (według opisu, patentowego nr 42860).

Niekiedy zachodzi potrzeba uzyskania maksymalnej wydajności cykloheksanolu z produktów utleniania cykloheksanu. W tych przypadkach wspomniane wyżej sposoby nie prowadzą do celu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób pozwalający na maksymalne wydzielanie cykloheksanolu ze wspomnianej pozostałości podestylacyjnej.

Ponieważ w omawianym produkcie cykloheksanol znajduje się w postaci estrów cykloheksylowych, najprostszym sposobem odzyskania jego byłoby zmydlenie estrów przy użyciu na przykład ługu sodowego. Sposób

2

ten ma jednak zasadniczą wadę, że stosując go traci się zawarte w produkcie cenne kwasy dwukarboksylowe, które przechodzą w mało użyteczne sole sodowe. Ponadto wspomniany sposób związany jest z dużym zużyciem alkaliów. Hydroliza estrów zawartych w pozostałości podestylacyjnej w obecności samej wody w zakresie temperatur do 100° nie zachodzi.

Stwierdzono, że można je zhydrolizować wodą w temperaturze powyżej 100°C pod zwiększonym ciśnieniem, przy czym pożądana jest mała zawartość wody w mieszaninie, gdyż w przeciwnym przypadku konieczne jest oddestylowanie dużych ilości wody celem odprowadzenia z reaktora par tworzącego się cykloheksanolu. Z drugiej strony jednak wyższa temperatura hydrolizy i mniejsza zawartość wody w mieszaninie sprzyjają tworzeniu się niepożądanych węglowodorów nienasyconych.

Stwierdzono też, że proces hydrolizy pozostałości podestylacyjnej uzyskiwanej w procesie utleniania cykloheksanu powietrzem a zawierającej cykloheksanol w postaci jego estrów można poprowadzić szybciej i z lepszym skutkiem, bez powstawania węglowodorów nienasyconych, jeżeli do mieszaniny reakcyjnej wprowadzi się dodatek kwasów nieorganicznych, przy czym najkorzystniej kwas azotowy lub siarkowy w ilości 0,05—2% wagowych w stosunku do ilości zawartej w reaktorze wody.

Reakcję hydrolizy prowadzi się w temperaturze 150—250°C, pod ciśnieniem 5—25 at. Dobre wyniki uzyskuje się też wprowadzając stale do reaktora niewielkie ilości kwasu azotowego. Lotne produkty hydrolizy odbiera

się z reaktora w czasie prowadzenia hydrolizy na drodze destylacji z parą wodną i po schłodzeniu i rozwarstwieniu z warstwy organicznej wyodrębnia się znanym sposobem np. przytoczonym w opisie patentowym Nr 42590, czysty cykloheksanol. Sposób według wynalazku pozwala na odzyskanie znacznej ilości cykloheksanolu bez zużycia takich chemikaliów, jak np. NaOH, które są stosowane do tego celu w znanych metodach.

Przykład I. 3000 g pozostałości podestylacyjnej o następującym składzie: kwasy jednokarboksylowe 5% wagowych, kwasy dwukarboksylowe około 20% wagowych, estry cykloheksylowe tych kwasów 30% wagowych, kwasy żywiczne 15% wagowych, oraz inne związki obojętne o niezidentyfikowanej budowie, otrzymanej przez oddestylowanie z parą wodną lotnych produktów z surowego produktu utleniania cykloheksanu powietrzem w fazie ciekłej, ogrzewano z 2000 g wody pod ciśnieniem 9 at w temperaturze 180°C w ciągu 8 godzin.

Jednocześnie z naczynia reakcyjnego na drodze destylacji z parą wodną odbierano w sposób ciągły pary w ilości 300 ml/godzinę (po skondensowaniu). Kondensat rozwarstwiał się, warstwę organiczną oddzielono a warstwę wodną zwracano do procesu. Ilość odebranych lotnych produktów organicznych tworzących warstwę górną wyniosła 750 g, przy czym produkty te zawierały 450 g cykloheksanolu a pozostałe 300 g stanowiły kwasy jednokarboksylowe, ich estry cykloheksylowe lotne z parą wodną oraz rozpuszczona woda.

Produkt ten przerobiono znanym sposobem podanym w opisie patentowym Nr 42590, a mianowicie mieszało go w temperaturze 60°C w ciągu 1 godziny z 250 g 50% roztworu wodnego NaOH zawierającego 10 g benzenosulfonianu sodowego, następnie wydestylowano z parą wodną wszystkie lotne związki. Destylat rozwarstwił się, warstwa górna zawierała 480 g cykloheksanolu i 30 g wody. Po odwodnieniu tego produktu otrzymano 480 g cykloheksanolu o czystości ponad 99%.

Przykład II. 3000 g pozostałości podestylacyjnej o składzie jak w przykładzie I, otrzymanej przez oddestylowanie z parą wodną lotnych produktów z surowego produktu utleniania cykloheksanu w fazie ciekłej ogrzewano z 2000 g wody i 2 g HNO₃, pod ciśnieniem 9 at w temperaturze 180°C. W czasie tej operacji

z naczynia reakcyjnego na drodze destylacji z parą wodną odbierano w sposób ciągły pary w ilości 300 ml/godzinę (po skondensowaniu). Kondensat rozwarstwiał się, warstwę organiczną oddzielano, zaś do warstwy wodnej dodawano 0,1% wagowych HNO₃ i zwracano w sposób ciągły do naczynia reakcyjnego.

Po 8 godzinach prowadzenia tego procesu ilość odebranych lotnych produktów organicznych wynosiła 800 g, przy czym produkty zawierały 510 g cykloheksanolu a pozostałe 290 g stanowiły kwasy jednokarboksylowe, ich estry cykloheksylowe lotne z parą wodną oraz rozpuszczona woda. Warstwę organiczną destylatu przerobiono jak w przykładzie I uzyskując 550 g cykloheksanolu o czystości ponad 99%.

Przykład III. Postępowano identycznie jak w przykładzie II z tym, że zastosowano kwas siarkowy a nie kwas azotowy. Po 8 godzinach prowadzenia procesu hydrolizy w warunkach analogicznych do tych jak w przykładzie II ilość odebranych produktów lotnych wynosiła 980 g, przy czym produkt zawierał 570 g cykloheksanolu a pozostałe 320 g stanowiły kwasy jednokarboksylowe, ich estry cykloheksylowe lotne z parą wodną oraz rozpuszczona woda. Warstwę organiczną destylatu przerobiono jak w przykładzie I uzyskując 605 g cykloheksanolu o czystości ponad 99%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania cykloheksanolu z pozostałości podestylacyjnej uzyskanej w procesie utleniania cykloheksanu powietrzem zawierającej nielotne z parą wodną produkty **znamienny tym**, że pozostałość podestylacyjną poddaje się hydrolizie przez działanie wodą w temperaturze 150—250°C pod ciśnieniem 5—25 at ewentualnie w obecności dodatku kwasów nieorganicznych i w trakcie tej operacji lotne produkty hydrolizy odprowadza się z reaktora na drodze destylacji z parą wodną i po rozwarstwieniu destylatu z warstwy organicznej wyodrębnia się w znany sposób czysty cykloheksanol.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hydrolizę pozostałości podestylacyjnej prowadzi się w obecności takich kwasów nieorganicznych, jak kwas azotowy lub siarkowy w ilości 0,05—2% wagowych w stosunku do ilości wody zawartej w reaktorze.