



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 30. III. 1963 (P 101 182)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 6. III. 1965

Kl. 12 o, 11

MKP

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. Stanisław Ciborowski, mgr inż. Kazimierz
Balcerzak

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Sposób przerobu odpadu uzyskiwanego w procesie utleniania cykloheksanu powietrzem

1

Obecnie stosowany jest szeroko w przemyśle światowym proces utleniania cykloheksanu powietrzem w fazie ciekłej w celu otrzymywania cykloheksanolu, cykloheksanonu, kwasu adypinowego i innych związków, które są podstawowymi surowcami do otrzymywania między innymi nylonu 6 i nylonu 66 oraz zmiekczaczy do tworzyw sztucznych. Jeżeli proces utleniania cykloheksanu związany jest z produkcją nylonu 6, zwykle z surowego produktu utleniania cykloheksanu wydzielają się cykloheksan, który nie przereagował, cykloheksanol i cykloheksanon. Te dwa ostatnie związki przerabiane są na oksym cykloheksanonu i dalej na kaprolaktam.

Pozostałość po wydzieleniu wspomnianych trzech związków stanowi mieszaninę produktów ubocznych reakcji utleniania cykloheksanu. Znane są również metody wydzielenia tych produktów ubocznych z surowego produktu reakcji utleniania cykloheksanu przed oddzieleniem nieprzereagowanego cykloheksanu, np. drogą wymywania tych produktów ubocznych wodą. Mieszanina ta zawiera między innymi wolne kwasy dwukarboksylowe, głównie adypinowy, glutarowy i bursztynowy oraz ich estry, głównie monocykloheksylowe. Mieszaninę tych produktów przerabia się zasadniczo przez działanie kwasem azotowym o stężeniu 30—60% wagowych w temperaturze poniżej 100° C z udziałem lub bez udziału katalizatorów. Zachodzą przy tym dwa rodzaje procesów, miano-

2

wicie utlenienie zawartego w estrach cykloheksanolu do kwasów dwukarboksylowych, głównie adypinowego oraz utlenienie innych zawartych w produkcie związków, przy czym w pewnym stopniu zachodzi tu utlenienie całkowite, to jest do CO₂ i HO₂. Z mieszaniny poreakcyjnej wykrystalizuje się kwas adypinowy, a następnie wydzielają się inne kwasy dwukarboksylowe, na ogół w postaci ich mieszaniny. Kwas adypinowy, jak i mieszaninę innych kwasów dwukarboksylowych używa się między innymi do wyrobu estrów, które stosowane są jako zmiekczacze do tworzyw sztucznych, np. do polichlorku winylu. Estry te otrzymuje się z różnych alkoholi, również z cykloheksanolu.

Ten znany sposób otrzymywania estrów z mieszaniny produktów ubocznych z procesu utleniania cykloheksanu ma szereg wad. Najważniejsze z nich, to duże zużycie kwasu azotowego zużywanego przy utlenianiu tego produktu, konieczność prowadzenia takich skomplikowanych operacji, jak absorpcja wydzielających się w procesie tlenków azotu, oraz fakt, iż droga od znajdujących się w odpadzie produktów ubocznych do estrów prowadzi poprzez szereg operacji. W operacjach tych najpierw rozkłada się ester, a następnie tworzy się go na nowo. Ponadto cykloheksanol zawarty w wodoroestrach utleniony zostaje do kwasów, co uniemożliwia zastosowanie go w niezmienionej postaci chemicznej do wyrobu estrów będących końcowymi produktami reakcji.

Wynalazek eliminuje powyższe wady, umożliwiając przy tym otrzymywanie pożądanych estrów bez prowadzenia wielu operacji. W tym celu mieszaninę produktów z procesu utleniania cykloheksanu poddaje się destylacji z parą wodną oddzielając w ten sposób związki lotne, jak cykloheksan, cykloheksanol, cykloheksanon, kwasy jednokarboksylowe (od kwasu mrówkowego do kapronowego) i inne. Z pozostałości zawierającej wolne kwasy dwukarboksylowe i ich estry monocykloheksylowe wydziela się w znany sposób, np. przez ekstrakcję, całkowicie lub częściowo wolne kwasy dwukarboksylowe lub niektóre z tych kwasów i estryfikuje alkoholem o budowie liniowej lub pierścieniowej, zawierającym 1—8 atomów węgla w cząsteczce. Produkty końcowe o najbardziej pożądanych właściwościach uzyskuje się przez zastosowanie do estryfikacji butanolu, cykloheksanolu, oktanolu i metylocykloheksanolu. Estryfikację można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym przy użyciu katalizatorów, jak np. H_2SO_4 , bądź bez katalizatorów. W tym ostatnim przypadku korzystne jest stosowanie podwyższonego ciśnienia, na ogół około 5 atm, szczególnie gdy estryfikację prowadzi się przy użyciu alkoholi niższych, na przykład od CH_3OH do C_4H_9OH . Można również pozostałość po odpędzeniu związków lotnych poddawać bezpośrednio estryfikacji w wyżej wymienionych warunkach.

Otrzymany w wyniku estryfikacji produkt zawiera mieszaninę estrów kwasu adypinowego, glutarowego i bursztynowego. W przypadku stosowania do estryfikacji cykloheksanolu mieszanina ta zawiera prawie wyłącznie estry cykloheksylowe.

Jeżeli stosować inny alkohol, powstają estry mieszane tego alkoholu i cykloheksanolu. Otrzymany po estryfikacji surowy produkt przerabia się dalej ogólnie stosowanymi metodami, w celu otrzymania produktów o wymaganych właściwościach. Z surowego produktu wymywa się więc kwas siarkowy lub inny kwas, jeżeli był on stosowany jako katalizator reakcji i oddestylowuje nadmiar alkoholu stosowanego do estryfikacji. Pozostałość można przedestylować pod zmniejszonym ciśnieniem lub rozdzielić na poszczególne frakcje drogą rektyfikacji. Mieszaninę lub poszczególne frakcje można poddać dodatkowym operacjom oczyszczania, zależnie od wymagań stawianych w stosunku do produktu końcowego.

Przykład. Z surowej mieszaniny uzyskanej w wyniku utleniania cykloheksanu powietrzem w temperaturze około $150^\circ C$ pod ciśnieniem około 20 atm oddestylowano z parą wodną związki lotne, w szczególności cykloheksan, cykloheksanol, cykloheksanon, kwasy jednokarboksylowe (od mrówkowego do kapronowego) i inne. Proces destylacji z parą wodną prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym. Pozostałość po destylacji posiadała skład:

ester jednocykloheksylowy kwasu adypinowego 26%

	ester jednocykloheksylowy kwasu glutarowego	13%
	ester jednocykloheksylowy kwasu bursztynowy.	14%
	kwas adypinowy	6%
	kwas glutarowy	11%
5	kwas bursztynowy	1%
	kwasy jednokarboksylowe	1%
	cykloheksanol	1%
	cykloheksanon	1%
	inne związki obojętne	6%
10	woda	20%

1000 g tej mieszaniny estryfikowano cykloheksanolem pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze $160-170^\circ C$ w obecności 10 g H_2SO_4 . Ilość użytego cykloheksanolu wynosiła 700 g, z czego w reakcji zużyte zostało około 500 g, a około 200 g stanowiło nadmiar w stosunku do ilości stechiometrycznie potrzebnej. Zawarta w produkcie wyjściowym oraz tworząca się w reakcji woda była odprowadzana w postaci azeotropu z cykloheksanolem. W pierwszym okresie prowadzenia procesu pary destylatu zawierały około 50% objętościowych wody i cykloheksanolu, następnie zawartość wody w destylacie malała do wartości bliskiej zeru. Destylat po schłodzeniu ulegał rozwarstwieniu, warstwę górną, którą stanowił cykloheksanol, zwracano do procesu, zaś warstwę dolną (wodną) w ilości około 300 g odprowadzono. Proces estryfikacji prowadzono około 20 godzin, następnie produkt schłodzono do temperatury pokojowej i przemyto wodą celem usunięcia kwasu siarkowego. Produkt osuszono przez przedmuchiwanie powietrzem w temperaturze $100^\circ C$ i poddano rektyfikacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Przy ciśnieniu około 30 mm Hg odebrano około 200 g frakcji zawierającej głównie cykloheksanol, następnie ciśnienie zmniejszono do około 4 mm Hg i odebrano 4 dalsze frakcje mało różniące się składem, łącznie około 900 g estrów. Pozostałość stanowiła czarna ciecz (około 300 g) zawierająca głównie substancje smoliste o niezidentyfikowanym składzie.

Zastrzenie patentowe

50 Sposób przerobu odpadu uzyskiwanego w procesie utleniania cykloheksanu powietrzem **znamienny tym**, że z odpadu stanowiącego pozostałość po oddestylowaniu z parą wodną związków lotnych wydziela się w znany sposób, np. przez ekstrakcję, pożądane kwasy dwukarboksylowe i estryfikuje je alkoholem o budowie liniowej lub cyklicznej, zawierającym 1—8 atomów węgla w cząsteczce, lub mieszaniną takich alkoholi w temperaturze $80-250^\circ C$ pod ciśnieniem atmosferycznym lub wyższym, najwyżej do 10 atm, ewentualnie pozostałość tę bezpośrednio estryfikuje się w wymienionych warunkach, po czym z surowego produktu estryfikacji wyosabia się mieszaninę estrów w znany sposób i ewentualnie rozdziela na odpowiednie frakcje.