

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

122 137

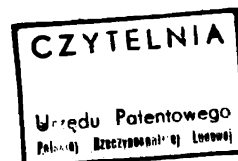
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.09.79 (P. 218273)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.81

Opis patentowy opublikowano: 30.03.1985



Int. Cl.³

C07C 27/12

Twórcy wynalazku: Stanisław Ciborowski, Tadeusz Vieweger, Wojciech Wieleżyński,
Michał Zylbersztein, Kazimierz Balcerzak

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

SPOSÓB USUWANIA KWASÓW I ESTRÓW Z MIESZANIN UZYSKANYCH PRZES UTLENIANIE CYKLOHEKSANU ZAWIERAJĄCYCH CYKLOHEKSANON I/LUB CYKLOHEKSANOL

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania kwasów i estrów z mieszanin zawierających cykloheksanon i/lub cykloheksanol uzyskanych przez utlenianie cykloheksanu w fazie ciekłej gazami zawierającymi tlen. Przy utlenianiu cykloheksanu oprócz produktów pożądaných to jest cykloheksanonu i cykloheksanolu powstaje szereg produktów ubocznych jak między innymi kwasy jedno i dwukarboksylowe oraz ich estry, hydroksykwasy, ketokwasu i ich połączenia, jak też inne związki zawierające tlen.

W celu uzyskania produktu końcowego wymaganej czystości, zanieczyszczenia kwaśne muszą być usunięte z produktu utleniania cykloheksanu.

Ogólnie stosowane tu metody polegają na mieszaniu produktów utleniania cykloheksanu z roztworami wodnymi wodorotlenku sodowego. Przed operacją tą ewentualnie oddestylowuje się część cykloheksanu zawartego w produkcie jego utleniania, ewentualnie ekstrahuje się część kwasów wodą względnie prowadzi się inne operacje, których celem jest zmniejszenie zużycia wodorotlenku sodowego.

Radykalne zmniejszenie zużycia wodorotlenku sodowego można osiągnąć prowadząc proces neutralizacji kwasów i zmydlania estrów sposobem opisanym w polskim opisie patentowym nr 70457 polegającym na tym, że wymienioną operację prowadzi się przepuszczając pary lotnych produktów utleniania cykloheksanu przez warstwę, lub szereg warstw, wodnego roztworu wodorotlenku metalu alkalicznego.

Stosując ten sposób nie zużywa się wodorotlenku do neutralizacji nielotnych związków kwaśnych np. kwasów dwukarboksylowych i ich estrów, ponadto w mniejszym stopniu zachodzi niepożądana reakcja kondensacji cykloheksanonu. Stosując wodorotlenek sodowy do usuwania kwasów i estrów z produktów utleniania cykloheksanu otrzymuje się zbyt duże ilości soli sodowych kwasów organicznych, aby można było w sposób ekonomiczny niszczyć je w oczyszczalniach biologicznych. Dlatego też ogólnie stosowaną metodą niszczenia tych soli jest ich spalanie.

W czasie spalania tworzy się wysoce agresywny stopiony węglan sodowy. Z tego względu konieczne jest stosowanie bardzo kosztownych pieców o specjalnej konstrukcji i specjalnej wymurówce. Z reguły zakłada się, że wymurówka wymaga kapitalnego remontu raz w roku, co powoduje długotrwały przestój pieca i pociąga za sobą konieczność budowy dużych stokaży ścieków.

Znany jest również sposób polegający na neutralizacji kwasów i zmydiania estrów za pomocą roztworów węglanów sodu.

W tym przypadku także występują trudności związane z niszczeniem soli sodowych.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że neutralizację kwasów i zmydlenie estrów zawartych w produktach utleniania cykloheksanu powietrzem można w skuteczny sposób przeprowadzić przy zastosowaniu wodorotlenku wapnia. Mimo bardzo niskiej rozpuszczalności wodorotlenku wapnia w wodzie uzyskuje się wyniki podobne do wyników uzyskiwanych przy zastosowaniu wodorotlenku sodowego.

W sposobie według wynalazku przepuszcza się pary lotnych produktów utleniania cykloheksanu wraz z parą wodną przez warstwę lub szereg warstw zawiesiny tlenku wapnia w wodzie o stężeniu 0,1–25% wag., najlepiej 3–6% wag., w temperaturze 373–473 K, najlepiej 428–438 K, pod ciśnieniem 0,2–1,1 MPa, najlepiej 0,7 MPa.

Zastosowanie sposobu według wynalazku pozwala na znacznie łatwiejsze, niż w przypadku stosowania wodorotlenku sodowego niszczenie otrzymywanych soli wapniowych kwasów organicznych. Sole te po spaleniu tworzą stały tlenek wapnia, który nie stwarza takich trudności jak stopiony węgiel sodu i może być, podobnie jak popiół, w prosty sposób odprowadzany z pieca.

Spalanie soli wapniowych może być więc prowadzone w prostych i typowych piecach wspólnie z paliwami stałymi na przykład w piecach w istniejących kotłowniach i elektrociepłowniach. Ilości tlenku wapnia powstającego w trakcie spalania soli wapniowych pochodzących z neutralizacji i zmydlenia estrów w dużej instalacji utleniania cykloheksanu są kilkadziesiąt razy mniejsze od ilości popiołu tworzącego się w dużej kotłowni, spalanie wspomnianych soli w kotłowni nie zwiększa więc w istotny sposób ilości tworzonego się popiołu.

Tak więc zastosowanie sposobu według wynalazku i wykorzystanie istniejących pieców wyeliminuje nakłady związane z budową pieców specjalnej konstrukcji. Ze względu na to, że tlenek wapnia jest tańszy od wodorotlenku sodu ulegną zmniejszeniu także koszty eksploatacyjne.

Ponadto zastosowanie sposobu według wynalazku ze względu na małą rozpuszczalność wodorotlenku wapnia w wodzie pozwala na zmniejszenie strat cykloheksanonu na skutek kondensacji w porównaniu z przypadkami stosowania wodorotlenku sodu. Dotyczy to zarówno kondensacji w czasie przebiegu procesu neutralizacji kwasów i zmydlenia estrów jak i kondensacji spowodowanej przedostawaniem się alkaliów do dalszych aparatów. Zmniejsza się także korozja ługowa.

Zastosowanie sposobu według wynalazku umożliwia również, przy zachowaniu korzyści podanych powyżej, stosowania w aparacie reakcyjnym dużych nadmiarów czynnika zmydlającego, co jest dodatkowym zabezpieczeniem dla przypadku zaburzeń w procesie.

Do sporządzania zawiesiny wodorotlenku wapnia można wykorzystać roztwory wodne występujące w instalacji utleniania cykloheksanu. Pozwoli to na odzyskanie zawartych w nich związków organicznych jak i zmniejszenie ilości ścieków. Zmydlenie estrów sposobem według wynalazku można prowadzić w jednym lub kilku aparatach typu barbotażowego.

Niżej podane przykłady ilustrują przebieg procesu, uzyskane wyniki.

Przykład I. W naczyniu ciśnieniowym o średnicy 115 mm umieszczono 5 kg 3% wag. zawiesiny CaO w wodzie. Przez tę zawiesinę przepuszczano w temperaturze 433 K pod ciśnieniem 0,73 MPa pary zmydlanego produktu o składzie w procentach wagowych 50% wody, 28% cykloheksanolu, 14% cykloheksanonu, 2,8% cykloheksanu, 1,7% estrów w przeliczeniu na mrówczan cykloheksylu oraz 3,5% kwasów i związków niezidentyfikowanych z szybkością około 3 kg/h. Wychodzące z aparatu pary kondensowano i rozdzielano warstwę wodną od organicznej, a następnie obie warstwy analizowano. Efektywność zmydlenia estrów określono zawartością głównego składnika estrów lotnych – octanu cykloheksylu, stopień kondensacji zawartością cykloheksylidenocykloheksanonu, głównego produktu kondensacji cykloheksanonu. Warstwa wodna nie zawierała estrów, ani cykloheksylidenocykloheksanonu. Warstwa organiczna zawierała 400 ppm octanu cykloheksylu i poniżej 50 ppm cykloheksylidenocykloheksanonu.

Analogiczne doświadczenie przeprowadzono stosując jako czynnik zmydlający 4% wag. roztwór wodny NaOH przy zachowaniu identycznych parametrów procesu i przy użyciu tego samego surowca. Warstwa wodna nie zawierała estrów, ani cykloheksylidenocykloheksanonu. Warstwa organiczna zawierała 400 ppm octanu cykloheksylu i 150 ppm cykloheksylidenocykloheksanonu.

Przykład II. W naczyniu ciśnieniowym o średnicy 115 mm umieszczono 6 kg 1,5% wag. zawiesiny CaO w wodzie. Przez tę zawiesinę przepuszczano w temperaturze 433 K pod ciśnieniem 0,73 MPa z szybkością około 3 kg/h. pary zmydlanego produktu o składzie podanym w przykładzie I. Wychodzące z aparatu pary kondensowano i rozdzielano warstwę wodną od organicznej. Warstwa wodna nie zawierała estrów, ani cykloheksylidenocykloheksanonu. Warstwa organiczna zawierała 500 ppm octanu cykloheksylu i poniżej 50 ppm cykloheksylidenocykloheksanonu.

Przykład III. W naczyniu ciśnieniowym o średnicy 115 mm umieszczono 5 kg 3% wag. zawiesiny CaO w wodzie. Przez tę zawiesinę przepuszczono w temperaturze 408 K pod ciśnieniem 0,44 MPa z szybkością około 3 kg/h. pary zmydlanego produktu o składzie podanym w przykładzie I. Wychodzące z aparatu pary kondensowano i rozdzielano warstwę wodną od organicznej. Warstwa wodna nie zawierała estrów ani cykloheksylidenocykloheksanonu. Warstwa organiczna zawierała 600 ppm octanu cykloheksylu i poniżej 50 ppm cykloheksylidenocykloheksanonu.

Przykład IV. W naczyniu ciśnieniowym o średnicy 115 mm umieszczono 5 kg 12% wag. zawiesiny CaO w wodzie. Przez tę zawiesinę przepuszczano w temperaturze 378 K pod ciśnieniem 0,15 MPa, z szybkością ok. 3 kg/h, pary zmydlanego produktu o składzie podanym w przykładzie I. Wychodzące z aparatu pary kondensowano i rozdzielano warstwę wodną od organicznej. Warstwa wodna nie zawierała estrów, ani cykloheksylidenocykloheksanonu. Warstwa organiczna zawierała 600 ppm octanu cykloheksylu i poniżej 50 ppm cykloheksylidenocykloheksanonu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób usuwania kwasów i estrów z mieszanin zawierających cykloheksanon i/lub cykloheksanol uzyskanych przez utlenianie cykloheksanu w fazie ciekłej gazami zawierającymi tlen, polegający na przepuszczaniu par tych związków przez ciecz zawierającą czynnik zmydlający, z n a m i e n n y t y m, że jako czynnik zmydlający stosuje się wodne zawiesiny tlenku wapnia o stężeniach 0,1–25% wag., a proces prowadzi się w temperaturze 373–473 K, pod ciśnieniem 0,2–1,1 MPa.