



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **86867** (13) **C2**
(51) **МПК (2009)**
C07C 35/00
C07C 49/403 (2006.01)
C07C 29/132 (2006.01)
C07C 45/53 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНУ ТА ЦИКЛОГЕКСАНОЛУ

1

(21) а200709563
(22) 17.01.2006
(24) 25.05.2009
(86) РСТ/ЕР2006/000521, 17.01.2006
(31) 05075184.1
(32) 25.01.2005
(33) ЕР
(31) 05075185.8
(32) 25.01.2005
(33) ЕР
(46) 25.05.2009, Бюл.№ 10, 2009 р.
(72) УІАТТ ЛАРРІ УОКЕР
(73) ДСМ АЙПІ АСЕТС Б.В.
(56) ЕР 0659726 А, 28.06.1995
ЕР 0004105 А, 19.09.1979
(57) 1. Спосіб одержання циклогексанону та циклогексанолу, який передбачає:
(а) нейтралізацію кислот та/або діоксиду вуглецю, присутніх в органічному розчині, який крім того містить циклогексилгідропероксид, змішуванням органічного розчину з першим водним лужним розчином для утворення першої суміші, яка містить першу водну фазу та першу органічну фазу,
(б) відділення першої водної фази від першої органічної фази,
(с) видалення першої водної фази,
(д) розкладання циклогексилгідропероксиду, який є присутнім в зазначеній першій органічній фазі, змішуванням зазначеної першої органічної фази із другим водним лужним розчином для утворення другої суміші, що включає другу водну фазу та другу органічну фазу, що містить циклогексанон та циклогексанол,
(е) відділення другої водної фази від другої органічної фази,
(ф) направлення принаймні частини зазначеної відділеної другої водної фази на зазначену нейтралізацію (а),
який **відрізняється** тим, що спосіб додатково включає направлення такої частини першої водної фази на розкладання, щоб значення рН першої водної фази, визначене при 25 °С, було вищим 8,5.

2

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що передбачає направлення такої частини першої водної фази на розкладання, щоб значення рН першої водної фази, визначене при 25 °С, було меншим за 13.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що передбачає направлення такої частини першої водної фази на розкладання, щоб значення рН першої водної фази, визначене при 25 °С, було від 9 до 10.
4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що кількість відділеної другої водної фази, яка направляється на нейтралізацію є такою, щоб значення рН першої водної фази, визначене при 25 °С, було вищим за 8,5.
5. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що кількість відділеної другої водної фази, яка направляється на нейтралізацію є такою, щоб значення рН першої водної фази, визначене при 25 °С, було нижчим за 13.
6. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що кількість відділеної другої водної фази, яка направляється на нейтралізацію є такою, щоб значення рН першої водної фази, визначене при 25 °С, було від 9 до 10.
7. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-6, який **відрізняється** тим, що значення рН другої водної фази, визначене при 25 °С, є вищим за 13.
8. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-7, який **відрізняється** тим, що спосіб додатково передбачає направлення частини зазначеної відділеної другої водної фази на вказане розкладання.
9. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-8, який **відрізняється** тим, що передбачає поділ зазначеної відділеної другої водної фази на дві частини, подачу однієї частини (частина А) зазначеної відділеної другої водної фази на нейтралізацію (а) і подачу іншої частини (частина В) зазначеної відділеної другої водної фази на розкладання (д).
10. Спосіб за п. 9, який **відрізняється** тим, що перший лужний розчин є частиною А зазначеної відділеної другої водної фази, частина другого лужного розчину є частиною В зазначеної відділеної другої водної фази та інша частина другого

(13) **C2**(11) **86867**(19) **UA**

лужного розчину є водним розчином гідроксиду лужного металу.

11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що кількість водного розчину гідроксиду лужного металу є такою, щоб значення pH другої водної фази, визначене при 25 °C, було вищим за 13.

12. Спосіб за будь-яким з пунктів 9-11, який **відрізняється** тим, що кількість відділеної другої вод-

ної фази, яка направляється на розкладання, є такою, щоб об'ємне співвідношення другої водної фази до органічної фази було вище 0,01 і нижче 1. 13. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-12, який **відрізняється** тим, що додатково передбачає дистиляцію другої органічної фази для одержання циклогексанону та циклогексанолу.

Даний винахід пропонує спосіб одержання циклогексанону та циклогексанолу, який передбачає:

(а) нейтралізацію кислот та/або діоксиду вуглецю, присутніх в органічному розчині, який додатково містить циклогексилгідропероксид, змішуванням органічного розчину з першим водним лужним розчином для утворення першої суміші, яка включає першу водну фазу та першу органічну фазу

(b) відділення першої водної фази від першої органічної фази,

(c) видалення першої водної фази,

(d) розкладання циклогексилгідропероксиду, присутнього в вказаній першій органічній фазі змішуванням зазначеної першої органічної фази із другим водним лужним розчином для утворення другої суміші, яка включає другу водну фазу та другу органічну фазу, що містить циклогексанон та циклогексанол,

(e) відділення другої водної фази від другої органічної фази,

(f) направлення, принаймні, частини вказаної відділеної другої водної фази на зазначену нейтралізацію (а).

Такий спосіб, наприклад, розкритий в EP-A-4105. У способі, як описано в EP-A-4105, суміш, яка отримана окислюванням циклогексану та яка містить циклогексилгідропероксид, кислоти та діоксид вуглецю, для нейтралізації кислот і діоксиду вуглецю, присутніх у такій суміші окислювання, нейтралізують додаванням водного лужного розчину, що дає суміш, яка містить водну фазу та органічну фазу. Після нейтралізації, водну фазу відокремлюють і органічний розчин, який залишається, піддають розкладанню, щоб розкласти циклогексилгідропероксид на циклогексанон та циклогексанол. EP-A-4105 описує, що, після завершення реакції розкладання, одержаний водний шар може бути вилучений і циклогексанон та циклогексанол можуть бути відділені з отриманого органічного розчину за допомогою дистиляції.

Встановлено, що важко виконати відділення водної фази від суміші, отриманої після завершення реакції розкладання. Також несподівано було виявлено, що спосіб відповідно до EP-A-4105 може привести до забруднення та/або утворення побічного продукту в дистиляційній колонці(ах), у якій переганяють органічний розчин, отриманий при розкладанні. Встановлено, що це викликано повільним або неповним відділенням водної фази із суміші, отриманої після завершення реакції розкладання.

Відповідно, метою винаходу є поліпшення розділення суміші, отриманої після розкладання.

Дана задача вирішується шляхом направлення такої певної частини першої водної фази на

зазначене розкладання, щоб значення pH першої водної фази, визначене при 25°C, було вищим 8,5.

Несподівано було встановлено, що pH першої водної фази значно впливає на ефективність відділення другої водної фази від другої органічної фази. Однак важко виконати регулювання pH першої водної фази, не впливаючи на pH розкладання. Це викликано тим, що pH першої водної фази значною мірою визначається значенням pH розкладання з одного боку та з іншого боку концентрацією кислот та/або діоксиду вуглецю в органічному розчині, який подається на нейтралізацію. Наприклад, регулювання pH першої водної фази можна проводити за допомогою введення лугу при нейтралізації. Однак введення лугу при нейтралізації має той недолік, що це може призвести до збільшення витрат лугу та/або до того, що значення pH другої водної фази буде відмінним від бажаного рівня pH. На даний час, несподівано було виявлено, що направленням частини першої водної фази на зазначене розкладання легко може бути відрегульоване значення pH першої водної фази.

Відповідно, даний винахід пропонує спосіб одержання циклогексанону та циклогексанолу, який передбачає:

(а) нейтралізацію кислот та/або діоксиду вуглецю, присутніх в органічному розчині, який додатково містить циклогексилгідропероксид, змішуванням органічного розчину з першим водним лужним розчином для утворення першої суміші, яка включає першу водну фазу та першу органічну фазу

(b) відділення першої водної фази від першої органічної фази,

(c) видалення першої водної фази,

(d) розкладання циклогексилгідропероксиду, присутнього в зазначеній першій органічній фазі змішуванням зазначеної першої органічної фази із другим водним лужним розчином для утворення другої суміші, яка включає другу водну фазу та другу органічну фазу, що містить циклогексанон та циклогексанол,

(e) відділення другої водної фази від другої органічної фази,

(f) направлення, принаймні, частини вказаної відділеної другої водної фази на зазначену нейтралізацію (а), причому спосіб, крім того, передбачає подачу такої частини першої водної фази на зазначене розкладання, щоб значення pH першої водної фази, визначене при 25°C, було вищим 8,5.

Встановлено, що значення pH першої водної фази вище 8,5 (визначене при 25°C) призводить до істотного поліпшення відділення водної фази від суміші, отриманої після завершення реакції розкладання, та призводить до зменшення вмісту

натрію в другій органічній фазі. Встановлено, що зниження вмісту натрію в другій органічній фазі дає меншу кількість забруднень, наприклад, через віднесення солі та/або утворення побічного продукту, наприклад, за рахунок альдольної конденсації в дистиляційній колонці(ах), у яких переганяють залишкову суміш, яка містить другу органічну фазу.

Спосіб запропонований винаходом передбачає направлення такої частини першої водної фази на розкладання, щоб рН першої водної фази, визначений при 25°C, мав би потрібне значення, наприклад рН вище 8,5. Бажано, спосіб запропонований винаходом передбачає подачу такої частини першої водної фази на розкладання, щоб значення рН першої водної фази, визначене при 25°C, бажано, було нижчим 13, краще - нижче 11, ще краще - нижче 10,5 і найкраще, від 9 до 10. У кращому виконанні, рН першої водної фази регулюють кількістю відділеної другої водної фази, яка подається на нейтралізацію. Бажано, кількість відділеної другої водної фази, яка подається на нейтралізацію є такою, щоб значення рН першої водної фази, визначене при 25°C, було вищим 8,5. Бажано, кількість відділеної другої водної фази, яка подається на нейтралізацію є такою, щоб значення рН першої водної фази, визначене при 25°C, було нижчим 13. Ще краще, якщо кількість відділеної другої водної фази, яка подається на нейтралізацію є такою, щоб значення рН першої водної фази, визначене при 25°C, дорівнювало від 9 до 10.

У способі даного винаходу, частину першої водної фази подають на розкладання. В одному виконанні, спосіб запропонований винаходом передбачає відділення першої водної фази від першої органічної фази та подачу відділеної першої органічної фази та частини відділеної першої водної фази на розкладання. В іншому виконанні спосіб запропонований винаходом передбачає відділення першої водної фази від першої органічної фази, змішування відділеної першої органічної фази із частиною відділеної першої водної фази, що приводить до другої суміші та подачу зазначеної другої суміші на розкладання. У ще одному виконанні, спосіб запропонований винаходом передбачає відділення частини першої водної фази від першої суміші, що приводить до відділеної першої водної фази та суміші, яка залишається, що включає першу органічну фазу та іншу частину першої водної фази та направлення суміші, яка залишається, на розкладання.

Бажано, зазначену нейтралізацію виконують за температури від 50 до 170°C. Краще, якщо зазначену нейтралізацію виконують за температури від 50 до 100°, ще краще від 50 до 80°C і ще краще від 55 до 70°.

Перша суміш, отримана в результаті вказаної нейтралізації, містить першу водну фазу, яка включає нейтралізовані кислоти та першу органічну фазу, яка включає циклогексилгідропероксид. Спосіб запропонований винаходом далі передбачає відділення першої водної фази від першої органічної фази. Зазначене відділення може бути виконано у будь-який придатний спосіб, наприклад декантацією, з одним або більше відстійників.

Спосіб запропонований винаходом далі передбачає виведення частини першої водної фази (вилучення). В одному втіленні спосіб запропонований винаходом включає відділення першої водної фази від першої органічної фази, видалення частини відділеної першої водної фази, направлення відділеної першої органічної фази та іншої частини відділеної водної фази на розкладання. В іншому втіленні спосіб запропонований винаходом включає відділення першої водної фази від першої органічної фази, видалення частини відділеної першої водної фази, змішування відділеної першої органічної фази з іншою частиною відділеної першої водної фази, що дає в результаті другу суміш, і направлення зазначеної другої суміші на розкладання. У ще одному втіленні, спосіб запропонований винаходом передбачає відділення частини першої водної фази від першої суміші, що приводить до відділеної першої водної фази та суміші, яка залишається, і яка включає першу органічну фазу та іншу частину першої водної фази, видалення відділеної першої водної фази та направлення суміші, яка залишається, на розкладання.

Зазначене розкладання бажано проводять за температури між 60 - 170°, краще від 60 до 120° і найкраще від 60 до 110°.

Відділення другої водної фази від другої органічної фази переважно виконують за температури вище 80°, краще за температури вищої за 85°C, а ще краще за температури вищої за 90°C. Відділення другої водної фази від другої органічної фази за підвищеної температури призводить до збільшення ефективності відділення. Бажано відділення другої водної фази від другої органічної фази виконують за температури, рівної температурі на виході останнього реактора розкладання. Друга суміш, отримана при зазначеному розкладанні, включає другу водну фазу та другу органічну фазу, яка містить циклогексанон та циклогексанол. Спосіб запропонований винаходом далі передбачає відділення другої водної фази від другої органічної фази. Бажано, вказане відділення виконують таким чином, щоб після цього відділення вміст натрію в другій органічній фазі становив менше 100 ppm, краще менше 50 ppm і найкраще менш 10 ppm (відносно другої органічної фази). Несподівано було встановлено, що значення рН першої водної фази значно впливає на відділення другої водної фази від суміші, отриманої після завершення реакції розкладання. Зазначене відділення може бути проведене у будь-який спосіб, відомий кваліфікованим фахівцям у даній галузі техніки, щоб відокремити водну фазу від органічної фази, наприклад декантацією та/або застосуванням пластинчастих або електростатичних сепараторів. У кращому втіленні зазначене відділення проводять із одним або більше відстійниками, з наступним застосуванням пластинчастих і сепараторів.

У способі запропонованому винаходом нейтралізацію кислот та/або діоксиду вуглецю присутніх в органічному розчині який містить, крім того, циклогексилгідропероксид проводять змішуванням органічного розчину з першим водним лужним розчином. Зазначене змішування може бути проведене у будь-який придатний спосіб, наприклад, за-

стосуванням насадочної колонки, прямооточного змішувача або лінійного змішувача, насоса, статичного змішувача, ємності з мішалкою або їхньою комбінацією. Змішування може також включати інжекцію першого водного лужного розчину в органічний розчин.

У способі запропонованому винаходом розкладання циклогексилгідропероксиду, присутнього в зазначеній першій органічній фазі, проводять змішуванням зазначеної першої органічної фази із другим водним лужним розчином для утворення другої суміші, яка включає другу водну фазу та другу органічну фазу, що включає циклогексанон та циклогексанол. Зазначене змішування може бути проведено у будь-який придатний спосіб, наприклад, застосуванням насадочної колонки, прямооточного змішувача або лінійного змішувача, насоса, статичного змішувача, ємності з мішалкою або їхньою комбінацією. Змішування може також включати інжекцію другого водного лужного розчину в суміш, яка залишається. У кращому втіленні, розкладання проводять у зоні реакції з поршневим режимом потоку, наприклад, ряд змішувачів або кілька послідовних проточних реакторів.

Бажано, зазначене розкладання проводять у присутності водорозчинної солі металу каталізатора, яка каталізує розкладання циклогексилгідропероксиду в циклогексанон та циклогексанол, наприклад, солі перехідних металів, наприклад, кобальту, хрому, нікелю, заліза, марганцю та міді. Перевага віддається здійсненню розкладання із солями кобальту та/або хрому, наприклад сульфатами або нітратами як солями перехідних металів. Концентрація водорозчинної солі металу може змінюватися в широких межах, наприклад від 0,1 до 100 ppm (у перерахунку на метал відносно ваги водної фази). Переважно застосовують концентрації від 1 до 10 ppm.

Перший та другий водні лужні розчини відносяться до водних розчинів, які містять розчинену основу(и). Кращою основою є гідроксид лужноземельного металу та/або одна або більше сілей лужноземельного металу, або основа є гідроксидом лужного металу та/або однією або більше солями лужного металу. Отже, перший та другий водні лужні розчини бажано є водними розчинами, які містять гідроксид лужноземельного металу та/або одну або більше солей лужноземельного металу, або основа є гідроксидом лужного металу та/або однією або більше солями лужного металу. Краще, коли перший та другий водні лужні розчини є водними розчинами, які включають гідроксид лужного металу та/або одну або більше солей лужноземельного металу. Придатними солями лужного (лужноземельного) металу є фосфати, карбонати та бікарбонати. Кращими солями лужного (лужноземельного) металу є карбонати та бікарбонати. Кращим лужноземельним металом є магній. Лужним металом переважно є калій або натрій, краще натрій.

Бажано, щоб першим водним лужним розчином був водний розчин, який включає карбонат лужного металу, бікарбонат лужного металу та солі карбонових кислот лужного металу. Ще краще, якщо першим водним лужним розчином є водний розчин, який включає карбонат натрію, бікар-

бонат натрію та натрієві солі карбонових кислот. Бажано, щоб загальна кількість солей кислот, бікарбонату та карбонату першої водної фази була нижчою або дорівнювала б 40% мас. і вище або дорівнювала б 20% мас. (відносно першої водної фази).

Бажано, щоб другим водним лужним розчином був водний розчин, який включає гідроксид лужного металу, переважно гідроксид натрію. Ще краще, якщо другим водним лужним розчином є водний розчин, який включає гідроксид лужного металу, карбонат лужного металу та солі лужного металу карбонових кислот. Бажано, щоб загальна кількість солей кислот і карбонату другої водної фази була нижчою або дорівнювала б 40% мас. і вищою або дорівнювала б 20% мас. (відносно другої водної фази).

Краще значення pH другої водної фази, визначене при 25°C, повинне бути вищим 13 для одержання ефективного розкладання циклогексилгідропероксиду.

Об'ємне співвідношення другої водної фази до другої органічної фази переважно вище 0,01, бажано вище 0,02, краще вище 0,05 і ще краще вище 0,1. Збільшення об'ємного співвідношення другої водної фази до другої органічної фази призводить до збільшення швидкості реакції розкладання. Не існує певної верхньої межі для об'ємного співвідношення другої водної фази до другої органічної фази. Об'ємне співвідношення другої водної фази до другої органічної фази може бути вищим 1, але це не дає певної переваги. Тому, об'ємне співвідношення другої водної фази до другої органічної фази бажано є нижчим 1, краще нижчим 0,6. У кращому втіленні другу органічну фазу змішують із такою кількістю другого водного лужного розчину, щоб об'ємне співвідношення другої водної фази до другої органічної фази мало бажане значення.

Спосіб запропонований винаходом передбачає направлення, принаймні, частини зазначеної відділеної другої водної фази на зазначену нейтралізацію (а). У кращому втіленні спосіб, крім того, включає направлення частини зазначеної відділеної другої водної фази на зазначене розкладання (d). У кращому втіленні спосіб передбачає, після зазначеного відділення другої водної фази від другої органічної фази, поділ зазначеної відділеної другої водної фази на дві частини, направлення однієї частини (частина А) зазначеної відділеної другої водної фази на нейтралізацію та направлення іншої частини (частина В) зазначеної відділеної другої водної фази на розкладання. Бажано, щоб першим водним лужним розчином була частина А зазначеної відділеної другої водної фази; і частина другого водного лужного розчину була частиною В зазначеної відділеної другої водної фази та інша частина другого водного лужного розчину була водним розчином гідроксиду лужного металу. У кращому втіленні, другий водний лужний розчин є сумішшю водного розчину гідроксиду лужного металу та частини В зазначеної відділеної другої водної фази. Кращою кількістю водного розчину гідроксиду лужного металу, який направляється на розкладання є така кількість, щоб значення pH другої водної фази останнього реактора розкладання мало б потрібне значення. Краще

значення рН другої водної фази, визначене при 25°C, є вищим 13. Спосіб запропонований винаходом передбачає виділення частини першої водної фази (видалення). Краща кількість першої водної фази, яка видалється, у спосіб запропонованому винаходом є такою, що накопичення води не відбувається. У зазначеному кращому втіленні спосіб запропонований винаходом передбачає направлення першої водної фази, що залишається, на розкладання. Краща кількість першої водної фази, що направляється на розкладання є такою, щоб значення рН першої водної фази, визначене при 25°C, було вищим 8,5 і нижчим 13, краще вищим 9 і нижчим 11 і ще краще від 9 до 10. У зазначеному кращому втіленні, кількість відділеної другої водної фази, яка направляється на нейтралізацію є такою, щоб значення рН першої водної фази знаходилось би на потрібному рівні, і в той же час усувала б накопичення води. У зазначеному кращому втіленні, кількість відділеної другої водної фази, яка направляється на розкладання, бажано є такою, щоб співвідношення об'єму другої водної фази до другої органічної фази мало б бажане значення. Краще, коли об'ємне співвідношення другої водної фази до другої органічної фази є вищим 0,01 і, бажано, нижчим 1. Несподівано було виявлено, що в цьому кращому втіленні, направлення частини першої водної фази на розкладання призводить до того, що нейтралізація та розкладання легко можуть бути здійснені при бажаному рН, що дає ефективне розділення суміші, отриманої після розкладання та у той же час високу селективність поділу на циклогексанон та циклогексанол з меншою витратою лугу.

Кислоти та/або діоксид вуглецю, які слід нейтралізувати, та циклогексилгідропероксид, який слід розкласти відповідно до винаходу, можуть бути присутніми у будь-якому органічному розчині, який містить кислоти та циклогексилгідропероксид. Наприклад, органічний розчин, містить від 0,1 і до 20% мас. циклогексилгідропероксиду та від 0,1 і до 3% мас. кислот (відносно органічного розчину).

Циклогексилгідропероксид і кислоти та/або діоксид вуглецю, які присутні в органічному розчині і яких направляють на зазначену нейтралізацію, можуть бути отримані різними відомими способами.

Одержання циклогексилгідропероксиду та кислот, наприклад, передбачає окислювання циклогексану кисневмісним газом у присутності або за відсутності речовин, які сприяють розкладанню циклогексилгідропероксиду, який утворився, що дає суміш окислювання, яка містить циклогексан, циклогексанон, циклогексанол, циклогексилгідропероксид, кислоти, діоксид вуглецю, ефіри, низькокиплячі, і висококиплячі сполуки. Під низькокиплячими сполуками мають на увазі органічні сполуки із точкою кипіння нижчою, ніж у циклогексанону та вищою ніж у циклогексану. Прикладами є бутанол, пентаналь, гексаналь, пентанол та епоксидциклогексан. Під висококиплячими сполуками розуміють органічні сполуки із точкою кипіння вищою, ніж у циклогексанолу. Прикладами є 2-циклогексиліденциклогексанон, 2-гексиліденциклогексанон і 2-(циклогексен-1-іл)циклогексанон. Звичайне окислювання прово-

дять у рідкій фазі. Як кисневмісний газ може застосовуватися, наприклад, чистий кисень, повітря, збагачене або збіднене на кисень, або суміш кисню з азотом або іншим інертним газом. Придатні температури окислювання становлять 120-200°C. Переважно застосовують температуру окислювання 140-190°C. Зазвичай реакцію окислювання виконують протягом від 5 хвилин до 24 годин. Тиск звичайно становить 0,3-5Мпа, краще 0,4 - 2,5Мпа.

Циклогексилгідропероксид, який розкладають відповідно до винаходу, переважно одержують окислюванням циклогексану кисневмісним газом у відсутності речовин, які сприяють розкладанню утвореного циклогексилгідропероксиду, наприклад, сполук перехідних металів, що надалі буде називатися некаталітичним окислюванням циклогексану. Некаталітичне окислювання циклогексану є більш бажаним, ніж каталітичне окислювання циклогексану, оскільки некаталітичне окислювання циклогексану призводить до більш високого виходу циклогексилгідропероксиду. Як правило, суміш, отримана в такому некаталітичному окислюванні циклогексану, має процентний вміст циклогексилгідропероксиду, який є, принаймні, порівнюваним із процентним вмістом циклогексанону та циклогексанолу. Часто кількість циклогексилгідропероксиду в реакційній суміші, отриманій в такому некаталітичному окислюванні циклогексану є, принаймні, вдвічі вищою ніж кількість циклогексанону та циклогексанолу. На відміну від некаталітичного окислювання циклогексану, у каталітичному окислюванні із застосуванням сполук кобальту та/або хрому циклогексанол та циклогексанон є основними продуктами, які утворюються, крім відносно невеликої кількості циклогексилгідропероксиду, основна частина циклогексилгідропероксиду розкладається вже в ході окислювання до циклогексанолу. Каталітичне окислювання дає в результаті суміш, яка містить менше 50% циклогексилгідропероксиду відносно вагового вмісту циклогексанолу + циклогексанону. Часто вміст пероксиду є навіть меншим 40% у порівнянні зі вмістом циклогексанолу + циклогексанону. Незважаючи на це, спосіб запропонований винаходом може бути також використаним для розкладання циклогексилгідропероксиду, отриманого каталітичним окислюванням.

Необов'язково до моменту зазначеної нейтралізації кислот та/або діоксиду вуглецю, присутніх у суміші, отриманій окислюванням циклогексану кисневмісним газом, суміш, отримана окислюванням циклогексану кисневмісним газом може бути сконцентрована, відділенням, краще, відгоном або дистиляцією всього або більшої частини циклогексану.

Бажано, щоб спосіб додатково включав до зазначеної нейтралізації дегазацію захоплених та/або розчинених газів, які є присутніми в органічному розчині.

У випадку органічного розчину, який містить кислоти та/або діоксид вуглецю та циклогексилгідропероксид, отримані при окислюванні циклогексану, органічний розчин звичайно також містить інші сполуки, наприклад, (1) циклогексан та/або (2) циклогексанон та/або (3) циклогексанол. Концентрація циклогексилгідропероксиду та концентрація

кислот в органічному розчині не є критичними. Циклогексилгідропероксид і кислоти можуть, наприклад, бути присутнім в органічному розчині в кількості 0,1-20% мас. циклогексилгідропероксиду та 0,1 і 3% мас. кислот (відносно органічного розчину). Сумарна концентрація циклогексанону та циклогексанолу в органічному розчині не є критичною і, наприклад, становить 0-20% мас. (відносно органічного розчину).

Спосіб запропонований винаходом бажано, крім того, передбачає дистиляцію другої органічної фази, за необхідності після промивання водою, для одержання циклогексанону та циклогексанолу.

У кращому втіленні, даний винахід пропонує спосіб одержання циклогексанону та циклогексанолу, який передбачає:

(1) окислювання циклогексану кисневмісним газом для одержання органічного розчину, який містить циклогексилгідропероксид, циклогексан, циклогексанол, циклогексанон, кислоти, діоксид вуглецю, ефіри, низькокиплячі сполуки та висококиплячі сполуки;

(2) необов'язкове відділення частини циклогексану із зазначеного органічного розчину;

(3) нейтралізацію кислот і діоксиду вуглецю, які утворюються при окислюванні, змішуванням органічного розчину з першим водним лужним розчином для утворення першої суміші, яка містить першу водну фазу та першу органічну фазу;

(4) відділення першої водної фази від першої органічної фази;

(5) видалення першої водної фази;

(6) розкладання циклогексилгідропероксиду, присутнього в зазначеній першій органічній фазі змішуванням зазначеної першої органічної фази із другим водним лужним розчином для утворення другої суміші, яка містить другу водну фазу та другу органічну фазу, що містить циклогексанон та циклогексанол,

(7) відділення другої водної фази від другої органічної фази;

(8) дистиляцію другої органічної фази для одержання циклогексанону та циклогексанолу.

У цьому кращому втіленні, дистиляція другої органічної фази для одержання циклогексанону та циклогексанолу бажано включає наступні стадії: відділення циклогексану від другої органічної фази (7.a), відділення низькокиплячих сполук від другої органічної фази (7.b), відділення циклогексанону від другої органічної фази (7.c) і відділення циклогексанолу від другої органічної фази (7.d). Інші стадії очищення та/або виділення можуть бути виконані між (7.a), (7.b), (7.c) та/або (7.d). Особливо бажано, у цьому кращому втіленні, є дистиляція другої органічної фази для одержання циклогексанону та циклогексанолу, яка передбачає відділення дистиляцією циклогексану від другої органічної фази для одержання верхнього продукту, який містить циклогексанон, циклогексанол, низькокиплячі та висококиплячі сполуки; відділення, дистиляцією, низькокиплячих сполук від першого кубового продукту, для одержання верхнього продукту, який містить низькокиплячі сполуки та другого кубового продукту, який містить циклогексанон, циклогексанол і висококиплячі

сполуки; і відділення дистиляцією циклогексанону від другого кубового продукту, для одержання верхнього продукту, який містить циклогексанон і третього кубового продукту, який містить циклогексанол і висококиплячі сполуки; і відділення, дистиляцією, циклогексанолу від третього кубового продукту, для одержання верхнього продукту, який містить циклогексанол і кубового продукту, який містить висококиплячі сполуки. Циклогексанол згодом може бути піддано реакції дегідрування. Інші стадії очищення та/або виділення можуть бути виконані між вищезгаданими етапами дистиляції.

Короткий опис креслень

Фігура 1 представляє краще здійснення способу відповідно до винаходу. На цій фігурі, символи мають наступне значення:

(1) = органічний розчин

(2) = перший водний лужний розчин

(3) = перша водна фаза

(4) = перша органічна фаза та перша водна фаза

(5) = другий водний лужний розчин

(6) = друга водна фаза

(7) = друга органічна фаза

(8) = частина А

(9) = частина В

(10) = водний розчин гідроксиду лужного металу

(11) = водний розчин водорозчинної солі перехідного металу каталізатора

Ia = реактор(и) нейтралізації

Ib = сепаратор(и) рідина/рідина

Ila = реактор (и) розкладання

Ilb = сепаратор (и) рідина/рідина

На фігурі 1, Ia представляє реактор нейтралізації. Лінія 1 представляє органічний розчин, який містить кислоти, діоксид вуглецю та циклогексилгідропероксид. Лінія 2 представляє перший водний лужний розчин, який є частиною (частина А) другої водної фази (лінія 6), отриманої в сепараторі (останній сепаратор у випадку, якщо відділення суміші, отриманої при розкладанні, здійснюють більш ніж в одному сепараторі). Органічний розчин попередньо змішують із першим водним лужним розчином до подачі в реактор нейтралізації Ia. Після нейтралізації першу суміш, яка містить першу водну фазу та першу органічну фазу, подають у сепаратор рідина/рідина Ib, де розділяють першу водну фазу та першу органічну фазу. Частину відділеної першої водної фази видаляють по лінії 3. Залишкова суміш (лінія 4), яка містить першу органічну фазу, і іншу частину першої водної фази попередньо змішують із другим водним лужним розчином (лінія 5) до подачі в реактор розкладання Na (перший реактор розкладання у випадку, якщо розкладання проводять у ряді реакторів розкладання). Другий водний лужний розчин одержують змішуванням частини (частина В) (лінія 9) другої водної фази (лінія 6), отриманої в сепараторі (останній сепаратор у випадку, якщо відділення суміші, отриманої при розкладанні, проводять більш ніж в одному сепараторі) з водним розчином гідроксиду лужного металу (лінія 10), бажано гідроксиду натрію. Водний розчин водорозчинної солі перехідного металу каталізатора подають у реактор розкладання Na лінією 11. У випадку, якщо

розкладання проводять у ряді реакторів розкладання, вищезгадані потоки подають у перший реактор розкладання. Після розкладання другу суміш, яка містить другу водну фазу та другу органічну фазу подають в Нб сепаратор рідини/рідина (перший сепаратор у випадку, якщо відділення суміші, отриманої при розкладанні, проводять більш, ніж в одному сепараторі), де другу водну фазу (лінія 6) відокремлюють від другої органічної фази (лінія 7). Другу органічну фазу (лінія 7) дистилують додатково після промивання водою для одержання циклогексанолу та циклогексанолу.

Винахід буде пояснено наступними не обмежуваними прикладами.

Приклад 1

Суміш окислювання (лінія 1 на фігурі 1), отримана некаталітичним окислюванням циклогексану, та складається із циклогексану, 3,2% мас. циклогексилгідропероксиду 0,5 % мас. циклогексанолу 0,3% мас. циклогексанолу та побічних продуктів. Серед кількох побічних продуктів ця суміш містить також 0,02% мас. CO_2 , і 0,4% мас. суміші органічних кислот (моно та дикислоти в межах від C1 до C6). Суміш окислювання охолоджують до 60°C. До подачі в реактор нейтралізації з ефективним перемішуванням (Ia на фігурі 1), охолоджену суміш окислювання попередньо змішують із водним лужним розчином (лінія 2 на фігурі 1) отриманим із пластинчастого сепаратора після реакторів розкладання циклогексилгідропероксиду. Водний лужний розчин (лінія 2) містить 4,1% мас. Na_2CO_3 , 1,4% мас. NaOH і 14,6% мас. карбоксилатів натрію із суміші монокислот і дикислот у межах від C1 до C6 кислот. Водні та органічні розчини ретельно перемішують у реакторах нейтралізації (Ia) для одержання дрібнодисперсної водно-органічної емульсії. Частка водної фази в цій емульсії становить 3,8% об. Після виходу із цього реактора, CO_2 і органічні кислоти кількісно нейтралізують. Температура на виході із реактора нейтралізації становить 65°C. Після цього реактора, емульсію подають у відстійник (Ib на фігурі 1), у якому водну фазу відокремлюють від емульсії. Одержана водна фаза містить 0,3% $\text{NaCNa}_2\text{CO}_3$, 3,6% мас. NaHCO_3 і 21,5% мас. Na -карбоксилатів суміші монокислот і дикислот у межах від C1 до C6 кислот (без NaOH). Інтенсивність потоку 2 вибирають таким чином, щоб значення рН водної фази, яка виходить із відстійника, становило 9,1. Оскільки загальний надлишок водної фази в стадіях нейтралізації та розкладання повністю видаляється на цьому етапі способу (потік скидання 3), це значення рН може бути отримано тільки шляхом регулювання скидного потоку так, щоб 35% цього потоку подавали разом з відділеною органічною фазою в перший реактор розкладання (потік 4). Таким чином, кількість водної фази, яка видаляється (лінія 3 на фігурі 1) становить 65 % водної фази, що виходить із відстійника. Таким чином, 35 % водної фази, що виходить із відстійника, поєд-

нують із відділеною органічною фазою (лінія 4 на фігурі 1). Отриману суміш (лінія 4) попередньо змішують із водним лужним розчином (лінія 5) до подачі в перший реактор розкладання На з ефективним перемішуванням. Водний лужний розчин (лінія 5) одержують змішуванням частини (лінія 9) водного лужного розчину (лінія 6 на фігурі 1), отриманого із пластинчастого сепаратора після реакторів розкладання циклогексилгідропероксиду з водним розчином NaOH (лінія 10). Додатковий водний розчин NaOH (лінія 10) подають у потік 9, щоб компенсувати витрати луку у ході розкладання та нейтралізації. Кількість NaOH , яка подається є такою, щоб концентрація NaOH у водній фазі на виході із останнього реактора розкладання становила 0,4 моль/л. Також невелику кількість водного розчину сульфату кобальту (лінія 11 на фігурі 1) додають у перший реактор розкладання як катализатор розкладання циклогексилгідропероксиду до циклогексанолу та циклогексанолу. Концентрація кобальту у водній фазі, який є присутнім у реакторах розкладання, становить близько 5 ppm. Після останнього реактора розкладання перетворення циклогексилгідропероксиду відбувається повністю. Через адіабатичне підвищення температури на виході із останнього реактора розкладання температура становить 95°C. Отриману емульсію на виході із цього реактора відстоюють (IIb на фігурі 1) в 2 послідовних відстійниках з наступним пластинчастим сепаратором. Після розділення на сепараторі рідини/рідина вміст натрію в отриманій органічній фазі (лінія 7 на фігурі 1) становить менше 5ppm, що демонструє ефективне видалення водної фази. Відділена органічна фаза включає головним чином циклогексан і крім того 1,7% мас. циклогексанолу та 1,7% мас. циклогексанолу. Це відповідає селективності реакції розкладання циклогексилгідропероксиду, рівній 91,5%. Водна фаза з рідини/рідина сепараторів після реакторів розкладання значною мірою повертається у перший реактор розкладання (лінія 9 на фігурі 1). Інтенсивність цього потоку регулюють таким чином, щоб реактори розкладання містили близько 15% об. водної фази. Незначна частина водної фази з рідини/рідина сепараторів після реакторів розкладання подається в реактор нейтралізації (лінія 8 на фігурі 1). У цьому експерименті загальна витрата NaOH становить 96кг на тонну вироблених циклогексанолу + циклогексанолу.

Порівняльний експеримент

Приклад 1 повторюють, з тією різницею, що інтенсивність потоку 2 регулюють таким чином, щоб відділена водна фаза, яка виходить із відстійника Ib, повністю видалялася б (потік 3).

Таким чином, відділена водна фаза, яка виходить із відстійника Ib, не подається на розкладання На. У цьому експерименті поділ водних і органічних фаз стає дуже важким і несприятливо впливає на переробку наступних потоків (забруднення та зниження виходу в ребойлерах).

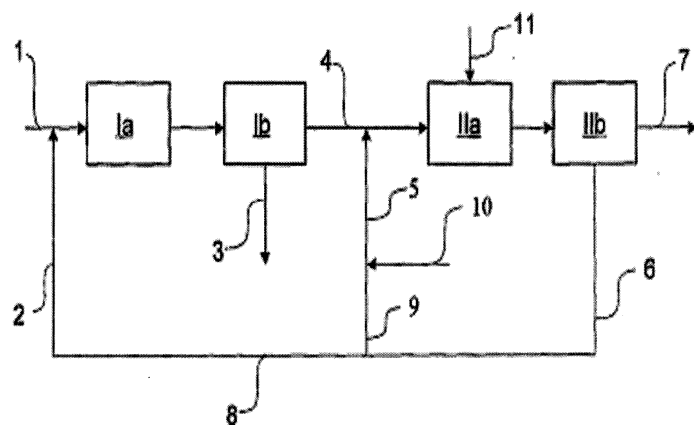


Fig. 1