



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **96731** (13) **C2**
(51) **МПК (2011.01)**
C07C 35/00
C07C 49/403 (2006.01)
C07C 29/132 (2006.01)
C07C 45/53 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНУ ТА ЦИКЛОГЕКСАНОЛУ

1

(21) a200709564
(22) 17.01.2006
(24) 12.12.2011
(86) РСТ/ЕР2006/001003, 17.01.2006
(31) 05075184.1
(32) 25.01.2005
(33) ЕР
(31) 05075185.8
(32) 25.01.2005
(33) ЕР
(46) 12.12.2011, Бюл.№ 23, 2011 р.
(72) УІАТТ ЛАРРІ УОКЕР, US
(73) ДСМ АЙПІ АСЕТС Б.В., NL
(56) ЕР 0004105 А, 19.09.1979
ЕР 0659726 А, 28.06.1995
(57) 1. Спосіб одержання циклогексанону та циклогексанолу, який **відрізняється** тим, що включає наступні стадії:
(а) нейтралізацію кислот та/або діоксиду вуглецю, присутніх в органічному розчині, який, крім того, містить циклогексилгідропероксид, змішуванням органічного розчину з першим водним розчином основи за температури від 55 до 70 °С з утворенням першої суміші, яка включає першу водну фазу із рН, регульованим від 8,5 до 13, та першу органічну фазу;
(б) часткове відділення першої водної фази від першої суміші, у результаті чого залишають суміш, яка включає першу органічну фазу;
(с) розкладання циклогексилгідропероксиду, який міститься в суміші, яка залишилася, шляхом змішування цієї суміші, яка залишилася, із другим водним розчином основи за температури від 60 до 110 °С з утворенням іншої суміші, яка включає другу водну фазу та другу органічну фазу, яка містить циклогексанон і циклогексанол;
(д) відділення другої водної фази від другої органічної фази за температури, вищої за 80 °С.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що відділення другої водної фази від другої органічної фази проводять за температури, вищої за 90 °С.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що регульований рН першої водної фази, визначений при 25 °С, є вищим 9 і нижчим 13.

2

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що регульований рН першої водної фази, визначений при 25 °С, перебуває в межах від 9 до 10.
5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що рН другої водної фази, визначений при 25 °С, коректують до значення відрегульованого рН, вищого за 13.
6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що додатково включає стадію подачі першої частини відділеної другої водної фази на стадії (d) на стадію нейтралізації (а) та стадію подачі другої частини другої водної фази, відділеної на стадії (d), на стадію розкладання (с).
7. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що додатково включає стадію розділення відділеної на стадії (d) другої водної на дві частини А і В, подачу частини А розділеної другої водної фази на стадію нейтралізації (а) та подачу частини В розділеної другої водної фази на стадію розкладання (с).
8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що перший водний розчин основи є частиною А зазначеної відділеної другої водної фази, а частина другого водного розчину основи є частиною В відділеної другої водної фази, та інша частина другого водного розчину основи є водним розчином гідроксиду лужного металу.
9. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що кількість відділеної другої водної фази, яку подають на нейтралізацію, є такою, що визначений при 25 °С рН першої водної фази коректують до значення відрегульованого рН, вищого за 8,5.
10. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що кількість відділеної другої водної фази, яку подають на нейтралізацію, така, що визначений при 25 °С рН першої водної фази становить від 9 до 10.
11. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що додатково включає стадію перегонки суміші, що залишилася, яка містить другу органічну фазу, у результаті чого одержують циклогексанон та циклогексанол.
12. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що зазначену стадію нейтралізації (а) проводять при температурі близько 65 °С.

(19) **UA** (11) **96731** (13) **C2**

Галузь техніки

Даний винахід відноситься до способу одержання циклогексанону та циклогексанолу

Попередній рівень техніки

Такий спосіб описаний, наприклад, в EP-A-4105. У способі, описаному в EP-A-4105, суміш, отриману окислюванням циклогексану і яка містить циклогексилгідропероксид, кислоти та діоксид вуглецю, піддають нейтралізації додаванням водного розчину основи з метою нейтралізувати кислоти та діоксид вуглецю, які містяться у в окисній суміші, у результаті чого одержують суміш, яка включає водну фазу та органічну фазу. Нейтралізація проходить за температури від 80 до 170°C, краще, від 130 до 160°C. рН водної фази при 25°C є вищим 7, краще від 8 до 13. Після нейтралізації водну фазу відокремлюють, і отриманий органічний розчин піддають розкладанню з метою розкладання циклогексилгідропероксиду до циклогексанону та циклогексанолу. Розкладання проходить за температури від 80 до 170°C. В EP-A-4105 повідомляється, що водний шар, який утворився після завершення реакції розкладання, може бути відділений, а циклогексанон і циклогексанол можуть бути виділені з органічного розчину, який утворився, за допомогою перегонки.

Було встановлено, що в способі EP-A-4105 селективність за циклогексаномом і циклогексанолом є низькою. Крім того, було встановлено, що відділення водної фази від суміші, одержаної після завершення реакції розкладання важко реалізовується. Несподівано було також виявлено, що спосіб, описаний в EP-A-4105, може привести до забруднення та /або утворення побічних продуктів у перегінній колонці (колонах), на якій переганяють одержуваний при розкладанні органічний розчин.

Розкриття сутності винаходу

Таким чином, метою винаходу є підвищення селективності за циклогексаномом і циклогексанолом й, у той же самий час, поліпшення розділення одержаної після розкладання суміші.

Дана мета досягається шляхом проведення нейтралізації кислот і/або діоксиду вуглецю та циклогексилгідропероксиду за температури від 50 до 80°C і рН першої водної фази від 8,5 до 13, у той час як розкладання проводиться за температури від 60 до 110°C, а розділення одержаної після розкладання циклогексилгідропероксиду суміші проводиться за температури вищої за 80°C. У даній роботі встановлено, що проходження зазначеної нейтралізації за температури від 50 до 80°C не впливає негативно на процес одержання циклогексанону та циклогексанолу і, зокрема, не впливає негативно на процес нейтралізації кислот і діоксиду вуглецю, присутніх в органічному розчині, який, крім іншого, як зазначено вище ще й містить циклогексилгідропероксид.

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

(а) нейтралізацію кислот і/або діоксиду вуглецю, присутніх в органічному розчині, який, крім того, містить циклогексилгідропероксид, змішуванням органічного розчину з першим водним розчином основи за температури від 50 до 80°C з утворенням першої суміші, яка містить першу водну фазу із рН від 8,5 до 13 і першу органічну фазу;

(b) відділення водної фази від першої суміші, у результаті чого залишається суміш, яка включає першу органічну фазу;

(c) розкладання циклогексилгідропероксиду, який міститься в зазначеній суміші, що залишилася, шляхом змішування цієї суміші, що залишилася, із другим водним розчином основи за температури від 60 до 110°C з утворенням другої суміші, яка включає другу водну фазу та другу органічну фазу, яка містить циклогексанон і циклогексанол;

(d) відділення другої водної фази від другої органічної фази за температури вище 80°C.

Додатковою перевагою способу відповідно до винаходу є поліпшена селективність за циклогексаномом і циклогексанолом, одержаних у процесі винаходу.

Бажано проводити зазначену вище нейтралізацію за температури від 55 до 70°C.

Бажано щоб рН першої водної фази, обмірюваний при 25°C, був вищим за 9. Було виявлено, що рН першої водної фази, обмірюваний при 25°C, вищий за 9 приводить до значного поліпшення відділення другої водної фази від суміші, одержаної після завершення реакції розкладання, що приводить до зниженого вмісту натрію в другій органічній фазі. Було встановлено, що знижений вміст натрію в другій органічній фазі зменшує забруднення, обумовлене, наприклад, випаданням в осад солі, і/або утворенням побічних продуктів, обумовленим, наприклад, альдольною конденсацією, у перегінній колонці (колонах), на якій переганяють суміш, яка містить другу органічну фазу. Для першої водної фази не існує якої-небудь верхньої межі рН. Однак підвищений рН першої водної фази приводить до підвищеної витрати основи. Отже, бажаним є, щоб рН першої водної фази був нижчим за 13, краще, - нижчим за 11, а ще краще, нижчим за 10,5. Найкраще, щоб рН першої водної фази був у межах від 9 до 10. рН першої водної фази можна корегувати у будь-який підходящий спосіб. Кращий спосіб полягає у змішуванні органічного розчину, який містить циклогексилгідропероксид і кислоти та/або діоксид вуглецю з такою кількістю першого водного розчину основи, щоб рН першої водної фази мав задане значення.

Зазначене розкладання проводять переважно за температури від 70 до 110°C, а ще краще - за температури від 80 до 110°C.

Відділення другої водної фази бажано проводити за температури вище 85°C, а ще краще, за температури вище 90°C. Відділення другої водної фази від другої органічної фази при підвищеній температурі приводить до підвищення ефективності розділення. Бажано проводити відділення дру-

гої водної фази від другої органічної фази за температури на виході з останнього реактора розкладання.

Друга суміш, одержана при зазначеному розкладанні, містить у собі другу водну фазу та другу органічну фазу, яка містить циклогексанон і циклогексаном. Спосіб винаходу, крім того, включає відділення другої водної фази від другої органічної фази. Бажано проводити це відділення таким чином, щоб після зазначеного відділення вміст натрію в другій органічній фазі був нижчим за 100 ч/млн, краще нижче 50 ч/млн і, ще краще, нижче 10 ч/млн (розраховуючи на другу органічну фазу). Несподівано було виявлено, що рН першої водної фази значно впливає на відділення другої водної фази від суміші, одержаної по завершенні реакції розкладання. Назване відділення може проводитися у будь-який спосіб, відомий фахівцям для випадку відділення водної фази від органічної фази, наприклад декантацією та/або використанням пластинчастих сепараторів або електростатичних сепараторів. В одному із кращих варіантів здійснення зазначене відділення проводиться з використанням одного або більше гравітаційних відстійників з наступним використанням пластинчастого сепаратора.

У способі винаходу нейтралізація кислот і/або діоксиду вуглецю, присутніх в органічному розчині, який містить, крім того, циклогексилгідропероксид, проводять змішування органічного розчину з першим водним розчином основи. Це змішування може бути здійснене за допомогою будь-якого придатного способу, наприклад з використанням насадочної колонки, проточного, або лінійного змішувача, насоса, статичного змішувача, струшуючого апарата або їх поєднання. Змішування може також передбачати упорскування першого водного розчину основи в органічний розчин.

Одержувана при зазначеній нейтралізації перша суміш містить у собі першу водну фазу, яка містить нейтралізовані кислоти, і першу органічну фазу, що містить циклогексилгідропероксид. Спосіб винаходу включає, крім того, відділення першої водної фази від першої суміші, у результаті чого залишається суміш, яка включає першу органічну фазу. Це відділення може здійснюватися за допомогою будь-якого придатного способу, наприклад декантацією з використанням одного або більше гравітаційних відстійників.

Бажано, щоб спосіб запропонований винаходом додатково передбачав вивантаження, принаймні, частини першої водної фази (промивання). В одному з варіантів здійснення способу запропонованого винаходом, останній включає відділення першої водної фази від першої органічної фази, вивантаження частини відділеної першої водної фази та подачу іншої частини відділеної першої водної фази, бажано тієї частини першої водної фази, яка залишилася, на розкладання. В іншому варіанті здійснення спосіб за винаходом включає відділення частини першої водної фази від першої органічної фази, у результаті чого одержують відділену першу водну фазу та суміш, що залишилася, яка включає першу органічну фазу та іншу частину першої водної фази, вивантаження відділеної

першої водної фази та подачу суміші, що залишилася, на розкладання.

У способі запропонованому винаходом розкладання циклогексилгідропероксиду, який міститься в зазначеній суміші, що залишилася, здійснюється шляхом змішування зазначеної суміші, що залишилася, із другим водним розчином основи з утворенням другої суміші, яка включає другу водну фазу та другу органічну фазу, що містить циклогексанон і циклогексаном. Це змішування може проводитися за допомогою будь-якого придатного способу, наприклад з використанням насадочної колонки, проточного, або лінійного змішувача, насоса, статичного змішувача, апарата що струшує або їх поєднання. Змішування може також передбачати, серед іншого, впорскування в суміш, що залишилася, іншого водного розчину основи. В одному із кращих варіантів здійснення розкладання здійснюється в зоні реакції з характеристиками поршневого режиму, наприклад у лінійному змішувачі або в декількох послідовних реакторах безперервної дії з перемішуванням.

Бажаним є проведення зазначеного розкладання в присутності водорозчинної солі металу як каталізатора, який каталізує розкладання циклогексилгідропероксиду в циклогексанон і циклогексанол, наприклад, солі перехідних металів, таких як кобальт, хром, нікель, залізо, марганець і мідь. Найкраще проводити розкладання, при якому як сіль перехідного металу використовується сіль кобальту та/або хрому, наприклад сульфат або нітрат. Концентрація водорозчинної солі металу може змінюватися в широких межах, наприклад концентрація від 0,1 до 100 ч/млн (розрахована на метал і відносно ваги водної фази). Найкраща застосована концентрація знаходиться в межах від 1 до 10 ч/млн.

Перші та другий водні розчини основи є водними розчинами, які містять розчинену(і) основу(и). Основою переважно є гідроксид лужноземельного металу та/або одна або більше солей лужноземельного металу, або ж основою є гідроксид лужного металу та/або одна або більше солей лужного металу. Таким чином, перші та другий водні розчини основи є переважно водними розчинами, які містять гідроксид лужноземельного металу та/або одну або більше солей лужноземельного металу, або ж водні розчини основи є водними розчинами, які містять гідроксид лужного металу та/або одну або більше солей лужного металу. Краще, щоб перші та другий водні розчини основи були водними розчинами, які містять гідроксид лужного металу та/або одну або більше солей лужного металу. Придатними солями лужних (лужноземельних) металів є фосфати лужних (лужноземельних) металів, карбонати лужних (лужноземельних) металів і бікарбонати лужних (лужноземельних) металів. Кращим лужноземельним металом є магній. Лужним металом переважно є калій або натрій, краще натрій. В одному із кращих варіантів здійснення перші та другий водні розчини основи додатково містять солі карбонових кислот. Присутність солей карбонових кислот призводить до підвищеної швидкості реакції розкладання циклогексилгідропероксиду до цільових продуктів:

циклогексанону та циклогексанолу. Придатними є солі моно- і полікарбонових кислот, у яких фрагмент карбонової кислоти містить переважно від 1 до 24 С-атомів, але краще, щоб фрагмент карбонової кислоти містив 1-12 С-атомів. Прикладами придатних карбонових кислот є мурашина кислота, оцтова кислота, пропіонова кислота, масляна кислота, пентанова кислота, гексанова кислота, гептанова кислота, стеаринова кислота, деканова кислота, глутарова кислота, адипінова кислота та гептандикарбонова кислота. Особлива перевага віддається застосуванню сумішей різних карбонових кислот, тому що вони легко доступні. Бажано, щоб концентрація солей карбонових кислот у першому та другому розчинах основи була вищою за 5 мас. % і, краще, вищою за 10 мас. %. Бажано, щоб концентрація солей карбонових кислот у перших і другому водних розчинах основи була нижчою за межі розчинності солей карбонових кислот у водних розчинах основи за умов проведення реакції.

Перший водний розчин основи бажано є водним розчином, який містить карбонат лужного металу, бікарбонат лужного металу та солі карбонових кислот з лужними металами. Краще, щоб перший водний розчин основи був водним розчином, який містить карбонат натрію, бікарбонат натрію та натрієві солі карбонових кислот. Бажано, щоб сумарна кількість солей кислот, бікарбонату та карбонату в першій водній фазі була нижчою або дорівнювала 40 мас. % і вище або дорівнювала 20 мас. % (розраховуючи на першу водну фазу).

Другий водний розчин основи бажано є водним розчином, який містить гідроксид лужного металу, бажано гідроксид натрію. Краще, щоб другий водний розчин основи був водним розчином, який містить гідроксид лужного металу, карбонат лужного металу та солі карбонових кислот з лужними металами. Бажано, щоб сумарна кількість солей кислот і карбонату в другій водній фазі була нижчою або дорівнювала 40 мас. % і вище або дорівнювала 20 мас. % (розраховуючи на другу водну фазу).

Для ефективного розкладання циклогексилгідропероксиду бажано, щоб визначений при 25°C рН другої водної фази був вищим 13. рН другої водної фази може бути підкорегованим у будь-який придатний спосіб. Кращим способом є корегування рН другої водної фази подачею на розкладання такої кількості водного розчину гідроксиду лужного металу, щоб рН другої водної фази останнього реактора розкладання мав задане значення.

Об'ємне відношення другої водної фази до другої органічної фази переважно є вищим за 0,01, краще вищим за 0,02, ще краще вищим за 0,05 і, найкраще, вищим за 0,1. Збільшення об'ємного відношення водної фази до органічної фази призводить до підвищеної швидкості реакції розкладання. Конкретної верхньої межі об'ємного відношення водної фази до органічної фази не існує. Може бути використане те об'ємне відношення водної фази до органічної фази вище 1, але це не дає особливої переваги. Звідси об'ємне відношення другої водної фази до другої органічної фази

переважно є нижчим 1 і, краще, нижчим 0,6. В одному із кращих варіантів здійснення суміш, що залишилася, яка включає другу органічну фазу, змішують із такою кількістю другої водної фази розчину основи, щоб об'ємне відношення другої водної фази до другої органічної фази мало задане значення.

У першому та кращому варіанті здійснення спосіб додатково включає подачу частини відділеної другої водної фази на нейтралізацію та подачу частини відділеної другої водної фази на розкладання. У цьому випадку перший і другий водний розчини основи містять у собі частину другої водної фази, одержуваної після зазначеного відділення. Перший і другий водний розчини основи будуть після цього вже містити, як згадано вище, солі карбонових кислот. Карбонові кислоти можуть утворюватися як побічний продукт розкладання, у процесі чого, внаслідок присутності лужного (лужноземельного) металу, утворюються солі карбонових кислот.

У другому та кращому варіанті здійснення після зазначеного відділення другої водної фази від другої органічної фази спосіб додатково включає проведення розділення зазначеної відділеної другої водної фази на дві частини, подачу однієї частини (частини А) зазначеної відділеної другої водної фази на нейтралізацію та подачу іншої частини (частини В) зазначеної відділеної другої водної фази на розкладання. Перший водний розчин основи бажано є частиною А зазначеної відділеної другої водної фази, а частина другого водного розчину основи є частиною В зазначеної відділеної другої водної фази, у той час як інша частина другого водного розчину основи є водним розчином гідроксиду лужного металу. Переважно, щоб кількість подаваного на розкладання водного розчину гідроксиду лужного металу було таким, щоб рН другої водної фази в останньому реакторі розкладання мав задане значення. рН другої водної фази, визначений при 25°C, бажано є вищим за 13. Кількість подаваної на нейтралізацію відділеної другої водної фази переважно є такою, що рН першої водної фази вище 8,5 і нижче 13, краще вище 9 і нижче 11 і, ще краще, становить від 9 до 10 (25°C). Кількість поданої на розкладання другої водної фази переважно є такою, що об'ємне відношення другої водної фази до другої органічної фази має задане значення. Об'ємне відношення другої водної фази до другої органічної фази, бажано, є вищим за 0,01 і, бажано, є нижчим за 1. У зазначеному другому варіанті здійснення спосіб винаходу додатково включає відвід, принаймні, частини першої водної фази (промивання). В одному з варіантів здійснення способу запропонованого винаходом включає відділення першої водної фази від першої органічної фази, відвід частини відділеної першої водної фази та подачу іншої частини відділеної першої водної фази, бажано тієї першої водної фази, яка залишилася, на розкладання. В іншому варіанті здійснення способу запропонований винаходом включає відділення частини першої водної фази від першої органічної фази, у результаті чого одержують відділену першу водну фазу та суміш, що залишилася, яка міс-

тить першу органічну фазу та іншу частину першої водної фази, відвід відділеної першої водної фази та подачу суміші, що залишилася, на розкладання. Бажано, щоб кількість першої водної фази, відділена від першої суміші та відведена, була такою, щоб уникнути накопичення в процесі води.

Нейтралізовані відповідно до винаходу кислоти та/або діоксид вуглецю та розкладений відповідно до винаходу циклогексилгідропероксид можуть бути присутніми у будь-якому органічному розчині, який містить кислоти та циклогексилгідропероксид. Наприклад, в органічному розчині, який містить від 0,1 до 20 мас. % циклогексилгідропероксиду та від 0,1 до 3 мас. % кислот (розраховуючи на органічний розчин).

Циклогексилгідропероксид і кислоти, які присутні в органічному розчині та подаються на зазначену нейтралізацію, можуть бути отримані за допомогою різних відомих методів.

Одержання циклогексилгідропероксиду та кислот включає, наприклад, окислення циклогексану кисневмісним газом у присутності речовин (або без них), які сприяють розкладанню циклогексилгідропероксиду, що утворюється, у результаті чого одержують окисну суміш, яка містить циклогексан, циклогексанон, циклогексанол, циклогексилгідропероксид, кислоти, діоксид вуглецю, складні ефіри низькокиплячі сполуки та висококиплячі сполуки. Під низькокиплячими сполуками слід розуміти сполуки, які мають точку кипіння нижчу, ніж у циклогексанону, і вищу, ніж у циклогексану. Прикладами є бутанол, пентаналь, гексаналь, пентанол і епоксидциклогексан. Під висококиплячими сполуками мають на увазі сполуки, які мають точку кипіння вищу, ніж у циклогексанолу. Прикладами є циклогексиліден-циклогексанон, гексиліден-циклогексанон і 2-(циклогексен-1-іл)циклогексанон. Окислювання звичайно протікає в рідкій фазі. Як кисневмісний газ може бути, наприклад, використаний чистий кисень, повітря (збагачене або збіднене на кисень) або кисень, змішаний з азотом або іншим інертним газом. Придатні температури окислювання лежать між 120 і 200°C. Краще проводити окислювання за температури від 140 до 190°C. Реакцію окислювання звичайно проводять протягом часу від 5 хв. до 24 годин. Тиск звичайно лежить у межах від 0,3 до 5 МПа, краще від 0,4 до 2,5 МПа. Циклогексилгідропероксид, який піддається розкладанню відповідно до винаходу, бажано одержують окислюванням циклогексану кисневмісним газом без речовин, які сприяють розкладанню циклогексилгідропероксиду, що утворюється, таких як сполуки перехідних металів, що нижче буде називатися некаталізованим окислюванням циклогексану. Некаталізоване окислювання циклогексану є більш бажаним ніж каталізоване окислювання циклогексану, оскільки некаталізоване окислювання циклогексану дає більше високі виходи циклогексилгідропероксиду. Як правило, ваговий вміст циклогексилгідропероксиду в суміші, одержаній за такого некаталізованого окислювання циклогексану, принаймні, є співрозмірним у порівнянні з ваговими вмістами циклогексанону та циклогексанолу. Часто кількість циклогексилгідропероксиду в сумі-

ші, отриманій за такого окислювання циклогексану, щонайменше, у два рази перевищує кількість циклогексанону та циклогексанолу. На відміну від некаталізованого окислювання циклогексану при каталізованому окислюванні, де звичайно застосовуються сполуки кобальту та/або хрому, циклогексанол і циклогексанон є головними продуктами, які утворюються, поряд з відносно невеликою кількістю циклогексилгідропероксиду, причому більша частина циклогексилгідропероксиду в процесі окислювання встигає розкластися до циклогексанолу. Каталізоване окислювання дає суміш, яка містить менш 50% циклогексилгідропероксиду відносно вагового вмісту циклогексанолу плюс циклогексанон. Часто вміст пероксиду буває навіть меншим за 40% відносно масового вмісту циклогексанолу плюс циклогексанон. Незважаючи на це, спосіб запропонований винаходом може також успішно бути застосований і для розкладання циклогексилгідропероксиду, одержаного каталізованим окислюванням.

Альтернативним чином, перед тим як піддати згаданий нейтралізації кислоти та/або діоксид вуглецю, який є присутнім у реакційній суміші, одержаний окислюванням циклогексану кисневмісним газом, суміш, одержана окислюванням циклогексану кисневмісним газом, може бути сконцентрована шляхом видалення, бажано миттєвим випарюванням або перегонкою, усього або, краще, частини циклогексану.

Перед здійсненням зазначеної нейтралізації спосіб, крім того, бажано включає дегазацію захоплених або розчинених газів, які є присутніми в органічному розчині.

У тому випадку, коли органічний розчин, який містить циклогексилгідропероксид і кислоти та/або діоксид вуглецю, утворюються в результаті окислювання циклогексану, органічний розчин звичайно включає також і інші сполуки, наприклад (1) циклогексан і/або (2) циклогексанон і/або (3) циклогексаном. Концентрація циклогексилгідропероксиду, концентрація діоксиду вуглецю та концентрація кислот в органічному розчині не є критичними. Циклогексилгідропероксид і кислоти можуть, наприклад, бути присутніми в органічному розчині, який містить від 0,1 до 20 мас. % циклогексилгідропероксиду та від 0,1 до 3 мас. % кислот (розраховуючи на органічний розчин). Сумарна концентрація циклогексанону та циклогексанолу в органічному розчині не є критичною та становить, наприклад, від 0 до 20 мас. % (розраховуючи на весь органічний розчин).

Спосіб запропонований винаходом бажано включає, крім того, перегонку другої органічної фази, якщо необхідно після промивання водою одержати циклогексанон і циклогексаном.

В одному із кращих варіантів здійснення даний винахід пропонує спосіб одержання циклогексанону та циклогексанолу, який передбачає:

(1) Окислювання циклогексану кисневмісним газом, у результаті чого одержують органічний розчин, який містить циклогексилгідропероксид, циклогексан, циклогексанол, циклогексанон, кислоти, діоксид вуглецю, складні ефіри низькокиплячі сполуки та висококиплячі сполуки;

(2) Можливо, відділення частини циклогексанону від названого органічного розчину;

(3) Нейтралізацію кислот, які утворюються в процесі окислювання, і діоксиду вуглецю шляхом змішування органічного розчину з першим водним розчином основи з утворенням першої суміші, яка включає першу водну фазу та першу органічну фазу;

(4) Відділення першої водної фази від першої суміші, у результаті чого одержують суміш, що залишилася, яка включає першу органічну фазу;

(5) Розкладання циклогексилгідропероксиду, присутнього в названій суміші, що залишилася, шляхом змішування цієї суміші, що залишилася, із другим водним розчином основи з утворенням другої суміші, яка включає другу водну фазу та другу органічну фазу, яка містить циклогексанон і циклогексанол;

(6) Відділення другої водної фази від другої органічної фази;

(7) Перегонку другої органічної фази з одержанням циклогексанону та циклогексанолу.

У цьому кращому варіанті здійснення перегонки другої органічної фази, у результаті якої одержують циклогексанон і циклогексанол, 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). Між (7.a), (7.b), (7.c) і (7.d) можуть проводитися інші стадії очищення та/або виділення.

У цьому кращому варіанті здійснення бажано, щоб перегонка другої органічної фази, у результаті якої одержують циклогексанон і циклогексанол, включала відділення за допомогою перегонки циклогексану від другої органічної фази, у результаті чого одержують головний продукт, який містить циклогексан, і перший кубовий продукт, який містить циклогексанон, циклогексанол, низькокиплячі сполуки та висококиплячі сполуки; відділення за допомогою перегонки низькокиплячих сполук від першого кубового продукту, у результаті чого одержують головний продукт, який містить низькокиплячі сполуки, і другий кубовий продукт, який містить циклогексанон, циклогексанол і висококиплячі сполуки; відділення за допомогою перегонки циклогексанону від другого кубового продукту, у результаті чого одержують головний продукт, який містить циклогексанон, і третій кубовий продукт, який містить циклогексанол і висококиплячі сполуки; і відділення за допомогою перегонки циклогексанолу від третього кубового продукту, у результаті чого одержують головний продукт, який містить циклогексанол, і кубовий продукт, який містить висококиплячі сполуки. Циклогексанол може потім бути піддано реакції дегідрогенізації. Між наведеними вище стадіями перегонки можуть проводитися інші стадії очищення та/або виділення.

Опис одного з варіантів здійснення

На фіг.1, що представляє кращий варіант способу, 1a позначає реактор нейтралізації. Лінія 1 позначає органічний розчин, який містить кислоти, діоксид вуглецю та циклогексилгідропероксид.

Лінія 2 позначає перший водний розчин основи, який представляє частину (частина А) другої водної фази (лінія 6), отриманої в сепараторі (останньому сепараторі у випадку відділення суміші, одержаної при розкладанні, коли використовується більше одного сепаратора). Органічний розчин попередньо змішується з першим водним розчином основи, після чого подається в реактор нейтралізації 1a. Після нейтралізації перша суміш, яка включає першу водну фазу та першу органічну фазу, подається в сепаратор рідини-рідина 1b, де відбувається розділення першої водної фази та першої органічної фази. Частину відділеної першої водної фази відводять по лінії 3. Суміш, яка залишилася (лінія 4), що включає органічну фазу та іншу частину першої водної фази змішують із другим водним розчином основи (лінія 5) і потім подають у реактор розкладання 11a (перший реактор розкладання в тому випадку, коли розкладання відбувається в ряді реакторів розкладання). Другий водний розчин основи одержують змішуванням частини (частини В) (лінія 9) другої водної фази (лінія 6), отриманої в сепараторі (останньому сепараторі у випадку відділення суміші, одержаної при розкладанні, коли використовується більше одного сепаратора), з водним розчином гідроксиду лужного металу (лінія 10), переважно гідроксиду натрію. Водний розчин водорозчинної солі перехідного металу-каталізатора подається в реактор розкладання 11a по лінії 11. У тому випадку, коли розкладання відбувається в ряді реакторів розкладання, зазначені вище потоки подаються в перший реактор розкладання. Після розкладання друга суміш, яка включає другу водну фазу та другу органічну фазу, подається в сепаратор рідини-рідина 11b (перший сепаратор у тому випадку, коли для розділення отриманої при розкладанні суміші використовується більше одного сепаратора), де друга водна фаза (лінія 6) відділяється від другої органічної фази (лінія 7). Другу органічну фазу (лінія 7) переганяють, можливо після промивання водою, одержуючи циклогексанон і циклогексаном.

Винахід ілюструється наведеними нижче прикладами, які ніяким чином його не обмежують

Приклад 1

Окисна суміш (фіг.1, лінія 1), отримана в результаті некаталізованого окислювання циклогексану, складається із циклогексану, 3,2 циклогексилгідропероксиду, 0,5 циклогексанолу, 0,3 циклогексанону та побічних продуктів. Поряд з іншими побічними продуктами ця суміш містить 0,02 CO₂ і 0,4% змішаних органічних кислот (моно- і дикислот C₁-C₆). Окисну суміш охолоджують до 60°C. Перед подачею в реактор нейтралізації з інтенсивним перемішуванням (фіг.1, 1a) охолоджену окисну суміш попередньо змішують із водним розчином основи (фіг.1, лінія 2), одержаним із пластинчастого сепаратора після реакторів розкладання циклогексилгідропероксиду. Водний розчин основи (лінія 2) містить 4,1 мас. % Na₂CO₃, 1,4 мас. % NaOH і 14,6 мас. % натрієвих карбоксилатів змішаних моно- і дикислот C₁-C₆. Водний і органічний розчини ретельно змішують у реакторі нейтралізації (1a), одержуючи тонку орґано-водну

емульсію. Вміст водної фази в цій емульсії становить 3,8 об %. На виході із цього реактора CO_2 і органічні кислоти кількісно нейтралізуються. Температура на виході реактора нейтралізації дорівнює 65°C . Після цього реактора емульсію подають у гравітаційний відстійник (фіг.1, 1b), у якому від емульсії відділяється водна фаза. Отримана водна фаза містить 0,3 мас. % Na_2CO_3 , 3,6 мас. % NaHCO_3 і 21,5 мас. % Na-карбоксилатів змішаних моно- і дикислот $\text{C}_1\text{-C}_6$ (No NaOH). Об'єм потоку 2 обирають таким чином, щоб рН водної фази, яка виходить із гравітаційного відстійника, дорівнювала 9,1. Кількість використаної для промивання водної фази (фіг.1, лінія 3) становить 65% від водної фази, що виходить із гравітаційного відстійника. Таким чином, 35% вихідної із гравітаційного відстійника водної фази з'єднують із відділеною органічною фазою (фіг.1, лінія 4). Отриману суміш (лінія 4) перед подачею в перший, реактор розкладання з інтенсивним перемішуванням, 11a попередньо змішують із водним розчином основи (лінія 5). Водний розчин основи (лінія 5) одержують змішуванням частини (лінія 9) водного розчину основи (фіг.1, лінія 6), одержаного із пластинчастого сепаратора після реакторів розкладання циклогексилгідропероксиду, з водним розчином NaOH (лінія 10). Для компенсації витраченої в процесі нейтралізації та розкладання основи в потік 9 подають додаткову кількість розчину NaOH (лінія 10). Кількість доданого NaOH є такою, щоб концентрація NaOH у водній фазі на виході з реактора розкладання дорівнювала 6 0,4 моль/л. У перший реактор розкладання вводять також невелику кількість водного розчину, який містить сульфат кобальту (фіг.1, лінія 11), як каталізатор розкладання циклогексилгідропероксиду до циклогексанолу та циклогексанону. Концентрація кобальту у водній фазі, яка присутня у реакторах розкладання, становить приблизно 5 ч/млн. Після останнього реактора розкладання перетворення циклогексилгідропероксиду завершується. Внаслідок адіабатичного підйому температури температура на виході з останнього реактора розкладання дорівнює 95°C . Отримані на виході із цього реактора емульсії дають відстоятися (фіг.1, 11b) у двох послідовних гравітаційних відстійниках, після яких знаходиться пластинчастий сепаратор. Після розділення рідин вміст отриманої органічної фази (фіг.1, лінія 7) становить менше 5 ч/млн, що свідчить про ефективне видалення водної фази. Відділена органічна фаза містить в основному циклогексан і, крім того, 1,7 мас. % циклогексанону та 1,7 мас. % циклогексанолу. Це відповідає селективності реакції розкладання циклогексилгідропероксиду 91,5%. Водну фазу із сепараторів рідинарідини після реакторів розкладання в основному повертають у перший реактор розкладання (фіг.1, лінія 9). Об'єм цього потоку регулюється таким чином, щоб реактори розкладання містили приблизно 15 об % водної фази. Меншу частину водної фази із сепараторів рідинарідини після реакторів

розкладання подають у вигляді сировини в реактор нейтралізації (фіг.1, лінія 8).

У цьому експерименті загальні витрати NaOH становили 96 кг на тонну виробленого циклогексанону плюс циклогексаном.

Порівняльний експеримент А

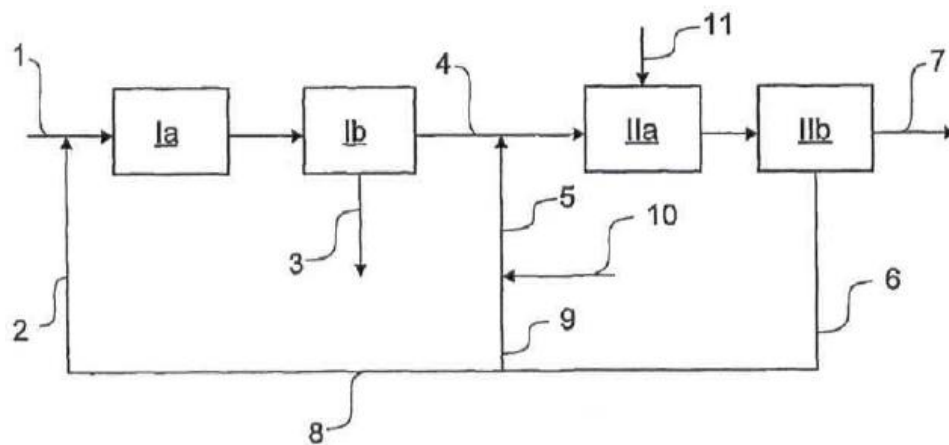
Повторюють приклад 1 з тією різницею, що об'єм потоку 2 регулювали таким чином, щоб рН водної фази на виході з реактора нейтралізації дорівнював би 8,3. У цьому експерименті регулювали також потік 9 таким чином, щоб одержана в реакторах розкладання емульсія, містила приблизно 15 об % водної фази, а потоки 10 і 11 регулювали так, щоб вміст NaOH і кобальту у водній фазі на виході з останнього реактора розкладання становив, відповідно, 0,4 моль/л і 5 ч/млн. Конверсія циклогексилгідропероксиду була повною, а селективність реакції розкладання склала 91,5%. У цьому експерименті виявилось, що розділення водної та органічної фаз було трохи гіршим, ніж у прикладі 1, і було трохи складніше підтримувати в процесі задані умови. Це обумовило також коливання вмісту натрію в потоці 8 органічного продукту приблизно від 5 до 20 ч/млн. У цьому експерименті витрати NaOH склали 95 кг на тонну виробленого циклогексанону плюс циклогексанол.

Порівняльний експеримент В

Повторюють приклад 1 з тією різницею, що об'єм потоку 2 регулювали таким чином, щоб рН водної фази на виході з реактора нейтралізації дорівнював би 7,5. У цьому випадку нашою метою також були 15 об % водної фази (з 5 ч/млн кобальту та 0,4 моль/л NaOH) від загального виходу з останнього реактора розкладання. Однак процес виявився дуже нестійким внаслідок утворення більш стійких емульсій, які було важко розділити. Хоча перетворення циклогексилгідропероксиду залишалося повним, ми спостерігали сильні флуктуації вмісту натрію в потоці 7. Середній вміст був >100 ч/млн і цей варіант проведення процесу був відхилений через несприятливі ефекти в наступних операціях (забруднення та втрата продуктивності ребойлерів).

Порівняльний експеримент С

Повторюють приклад 1 з тією різницею, що окисну суміш (потік 1) охолоджували до 95°C . Об'єм потоку 2 регулювали таким чином, щоб рН водної фази на виході з реактора нейтралізації дорівнював 9,1. У цьому експерименті регулювали також потік 9 таким чином, щоб одержувана в реакторах розкладання емульсія, містила приблизно 15 об % водної фази, а потоки 10 і 11 регулювали таким чином, щоб вміст NaOH і кобальту у водній фазі на виході з останнього реактора розкладання становив, відповідно, 0,4 моль/л і 5 ч/млн. Конверсія циклогексилгідропероксиду була повною, а селективність реакції розкладання склала 87,6%. Розділення фаз було настільки ж гарним, як і в експерименті 1. Вміст натрію в потоці 8 був меншим ніж 5 ч/млн, а загальні витрати NaOH склали 112 кг на тонну виробленого циклогексанону/циклогексанолу.



Фіг. 1