



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 35/02  
C 07 C 49/385  
C 07 C 27/12



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

627 427

(21) Gesuchsnummer:	14614/76	(73) Inhaber:	Stamicarbon B.V., Geleen (NL)
(22) Anmeldungsdatum:	19.11.1976		
(30) Priorität(en):	22.11.1975 NL 7513664	(72) Erfinder:	Mathijs Maria Franciscus Paasen, Oirsbeek (NL)
(24) Patent erteilt:	15.01.1982		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	15.01.1982	(74) Vertreter:	Brühwiler & Co., Zürich

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Oxidation von Cyclo-alkanen.

(57) Ein Cycloalkan wird in der Flüssigphase bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck mit Hilfe eines molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases zum entsprechenden Gemisch von Cycloalkanon und/oder Cycloalkanol oxidiert. Als Katalysator wird ein gelöstes Metallsalz verwendet und es wird in Abwesenheit eines Borsäurederivats gearbeitet. Die Wasserkonzentration des zu oxidierenden Cycloalkans wird vor dessen Einführung in den Oxidationsreaktor herabgesetzt. Nichtumgesetztes Cycloalkan wird aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt und zur Oxidationsstufe zurückgeführt.

Durch das neue Verfahren wird die Verschmutzung der Reaktionsgefäße vermindert und dem Auftreten von Sauerstoffdurchschlag entgegengewirkt.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Oxidation eines Cycloalkans zum entsprechenden Gemisch von Cycloalkanon und Cycloalkanol in der Flüssigphase bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck mit Hilfe eines molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases in Gegenwart eines gelösten Metallsalzes als Katalysator, jedoch in Abwesenheit eines Borsäurederivats, mit anschliessender Abtrennung des nichtumgesetzten Cycloalkans aus dem Reaktionsgemisch und Rückführung des abgetrennten Cycloalkans zur Oxidationsstufe, dadurch gekennzeichnet, dass man die Wasserkonzentration des der Oxidation zu unterziehenden Cycloalkans herabsetzt, bevor man das Cycloalkan in den Oxidationsreaktor einleitet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Wasserkonzentration mit Hilfe eines physikalischen oder chemischen Wasserabsorptionsmittels herabsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Wasserkonzentration durch Abdampfung als Azeotrop mit dem Cycloalkan herabsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das der Oxidation zu unterziehende Cycloalkan mit Hilfe eines Strippgases abstreift.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Abstreifgas das Abgas aus der Oxidationsreaktion verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Abstreifgas Cycloalkandampf verwendet, der aus dem flüssigen Oxidationsprodukt abgedampft wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Wasserkonzentration dadurch herabsetzt, dass man das der Oxidation zu unterziehende Cycloalkan mit relativ trockenem flüssigem Cycloalkan verdünnt, das durch Kondensation von aus dem flüssigen Oxidationsprodukt abgedampftem Cycloalkandampf erhalten wurde.

8. Vorrichtung zum Ausführen des Verfahrens nach Anspruch 1, welche aus zumindest einem Oxidationsreaktor (1) besteht, welcher über eine Leitung 10 mit einer Destillationskolonne (11) zum Abdampfen von nichtumgesetztem Cycloalkan aus dem flüssigen Oxidationsprodukt und ausserdem über eine Dampfleitung (16/20) und eine Flüssigkeitsleitung (5) mit einer Abstreifkolonne (26) verbunden ist, die mit einer Dampfleitung (27) zu einem Kühlwäscher (15) versehen ist, der an der oberen Seite mit einer Cycloalkanzufuhrleitung (14) und an der unteren Seite mit einer Flüssigkeitsabfuhrleitung (22) zu einem Abscheider (23) versehen ist, welcher mit einer Abfuhrleitung (24) und einer Leitung (25) zur Abstreifkolonne (26) versehen ist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillationskolonne (11) über eine Leitung (13/13b) mit der Abstreifkolonne (26) verbunden ist.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sich in der Leitung zwischen der Destillationskolonne (11) und der Abstreifkolonne (26) ein Kondensator befindet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oxidation von Cycloalkanen zu den entsprechenden Gemischen von Cycloalkanonen und Cycloalkanolen in der Flüssigphase bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck mit Hilfe eines molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases in Gegenwart eines gelösten Metallsalzes als Katalysator, jedoch in Abwesenheit eines Borsäurederivats, sowie eine Vorrichtung zum Ausführen dieses Verfahrens.

Eine derartige Oxidation wird in technischem Massstab ausgeführt, wobei als Cycloalkane vor allem Cyclohexan und Cyclododecan benutzt werden. Als molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas kann reiner Sauerstoff verwendet werden, meistens aber verwendet man ein Gemisch von Sauerstoff und einem Inertgas, z.B. Luft oder Luft mit erhöhtem bzw. verringertem Sauerstoffgehalt. Als Katalysator wird im allgemeinen ein im Reaktionsgemisch lösliches Salz von Kobalt verwendet, z.B. Kobaltnaphthenat, obwohl auch lösliche Salze anderer Metalle, insbesondere der Übergangsmetalle, wie Chrom, Vanadium, Mangan, Eisen oder Nickel, Anwendung finden können. Nachstehend wird der Kürze halber immer von Cyclohexanoxidation mit Luft und mit Kobaltnaphthenat als Katalysator die Rede sein, wobei die anderen Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens stillschweigend mit einbegriffen sind.

Bei der technischen Ausführung der Cyclohexanoxidation wird der Umsetzungsgrad des Cyclohexans in den meisten Fällen niedrig gehalten, z.B. zwischen 2 und 12%, vorzugsweise zwischen 3 und 7%. In der Praxis bedeutet dies, dass nach Beendigung der Oxidationsreaktion grosse Mengen nichtumgesetztes Cyclohexan aus dem Reaktionsgemisch abgedampft und zurückgewälzt werden müssen. Während der Oxidation wird die Reaktionswärme mit dem Abgas abgeführt, das neben eventuell nichtumgesetztem Sauerstoff weiter hauptsächlich Inertgas, Cyclohexandampf und Wasserdampf enthält. Dieses Abgas wird anschliessend gekühlt, wobei sich ein Kondensat bildet, das sich in eine gesonderte organische Phase und eine gesonderte wässrige Phase trennt. Die wässrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase, die selbstverständlich wassergesättigt ist, wird in den Oxidationsreaktor zurückgeführt.

Bei diesem bekannten Verfahren tritt jedoch leicht Verschmutzung der Reaktionsgefässe auf. Dies ist ein grosser Nachteil, da die erforderliche regelmässige Reinigung dieser Gefässe zu beachtlichen Produktionsverlusten führt und selbstverständlich auch Reinigungskosten mit sich bringt. Weiterhin treten bei den bekannten Verfahren zu nicht vorherzusehenden Zeitpunkten Störungen in der Sauerstoffwirtschaft auf, was zu einem höheren Sauerstoffgehalt im Reaktorabgas führt, einem sog. Sauerstoffdurchschlag. Weil ein zu hoher Sauerstoffgehalt des Abgases Explosionsgefahr bedeuten kann, ist der Reaktor in der Praxis stets auf einen maximalen Sauerstoffgehalt des Abgases abgesichert. Bei der vorgenannten Störung schaltet sich diese Sicherung ein und die Anlage fällt aus; auch dies bedeutet wieder einen erheblichen Produktionsverlust.

Die vorliegende Erfindung betrifft nunmehr ein Verfahren, bei dem die vorgenannten Schwierigkeiten vermieden werden.

Gemäss der vorliegenden Erfindung oxidiert man ein Cycloalkan zum entsprechenden Gemisch von Cycloalkanon und Cycloalkanol in der Flüssigphase bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck mit Hilfe eines molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases in Gegenwart eines gelösten Metallsalzes als Katalysator, jedoch in Abwesenheit eines Borsäurederivats, mit anschliessender Abtrennung des nichtumgesetzten Cycloalkans aus dem Reaktionsgemisch und Rückführung des abgetrennten Cycloalkans zur Oxidationsstufe, welches Verfahren dadurch gekennzeichnet wird, dass man die Wasserkonzentration des der Oxidation zu unterziehenden Cycloalkans herabsetzt, bevor das Cycloalkan in den Oxidationsreaktor eingeleitet wird.

Der Begriff «gelöstes Wasser» dient hier als Unterschied zu einer separaten kontinuierlichen wässrigen Phase und umfasst somit auch rein physikalisch gesehen nicht-gelöstes sondern ein in der organischen Phase verteiltes und mit Hilfe der üblichen Abscheider nicht-abtrennbares Wasser.

Überraschenderweise zeigt sich, dass die Entfernung des vorgenannten gelösten Wassers der Verschmutzung der Reaktionsgefäße und dem Auftreten von Sauerstoffdurchschlag entgegenwirkt. Dies steht also im Widerspruch zu der landläufigen Meinung, dass es gerade erwünscht sei, dem zu oxidierenden Cycloalkan Wasser beizugeben (siehe z.B. die britische Patentschrift 1 172 655).

Bei der Oxidation eines Cycloalkans in Gegenwart eines Borsäurederivats wird in manchen Fällen gelöstes Wasser aus dem der Oxidation zu unterziehenden Cycloalkan entfernt. Der Zweck dieser Bearbeitung ist allerdings ein ganz anderer, nämlich die Überführung eines völlig hydratisierten Borsäurederivats in ein Derivat mit einer niedrigeren Hydratationszahl, z.B. die Überführung von Orthoborsäure in Metaborsäure, um die Veresterung des Borsäurederivats mit dem bei der Oxidationsreaktion anfallenden Cycloalkanol zu fördern. Die Oxidation in Gegenwart eines Borsäurederivats wird nicht beansprucht.

Das zu oxidierende Cycloalkan enthält vorzugsweise 5-12 Kohlenstoffatome je Molekül. In der Technik sind vor allem Cyclohexan und Cyclododecan, in geringerem Masse Cyclopentan und Cyclooktan von Bedeutung. Das Cycloalkan kann einen oder mehrere Substituenten enthalten, die den Prozess nicht stören, z.B. Alkylsubstituenten mit 1-4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methylgruppen.

Temperatur und Druck weichen nicht von den bei den bekannten Verfahren benutzten Werten ab und liegen z.B. zwischen 120 und 220°C, insbesondere zwischen 140 und 180°C, bzw. zwischen 5 und 100 kg/cm<sup>2</sup>, insbesondere zwischen 7 und 15 kg/cm<sup>2</sup>.

Als molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas kann z.B. reiner Sauerstoff oder auch Luft und Luft mit erhöhtem bzw. verringertem Sauerstoffgehalt verwendet werden. Wenn Luft mit verringertem Sauerstoffgehalt verwendet wird, wird diese vorzugsweise durch Vermischung der frisch zugeführten Luft mit zurückgewälztem Abgas der Oxidationsreaktion erhalten.

Als Katalysator wird ein gelöstes Metallsalz (Metall enthaltende Ester mit einbegriffen) verwendet; dafür kommen die Salze von Übergangsmetallen, wie Kobalt, Nickel, Mangan und Kupfer, mit organischen Säuren in Betracht. Neben dem sehr üblichen Kobaltnaphthenat können z.B. auch Kobaltoctoat, t-Butylchromat, Chromacetylacetonat oder Mangannaphthenat verwendet werden. Die Katalysatorkonzentration weicht nicht von dem beim bekannten Verfahren üblichen Wert ab und liegt vorzugsweise zwischen 1 und 100 ppm.

Der benutzte Umsetzungsgrad des Cycloalkans weicht nicht vom bekannten Wert ab und liegt somit zwischen 2 und 12%, vorzugsweise zwischen 3 und 7%.

Die Wasserkonzentration des der Oxidation zu unterziehenden Cycloalkans kann auf verschiedene Weise herabgesetzt werden. Man kann z.B. ein chemisches oder physikalisches Wasserabsorptionsmittel verwenden, vorzugsweise ein Molekularsieb. Auch kann das Wasser auf destillativem Wege als Azeotrop mit dem Cycloalkan entfernt werden. Man kann in diesem Falle ein Abstreifgas benutzen, z.B. Stickstoff oder Luft, insbesondere jedoch das Abgas der Oxidationsreaktion.

Die Erfindung wird anhand der beiliegenden Reaktionsschemata näher erläutert.

Fig. 1 zeigt das Reaktionsschema des Verfahrens nach dem Stand der Technik für die Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon und/oder Cyclohexanol (und für die entsprechenden Oxidationen anderer Cycloalkane). Die Oxidationsreaktion erfolgt in den seriengeschalteten Oxidationsreaktoren 1, 2, 3 und 4, denen über Leitung 5 Cyclohexan und über die Leitungen 6, 7, 8 und 9 ein molekularen Sauer-

stoff enthaltendes Gas zugeführt wird. Über nichtgezeichnete Leitungen wird in einen oder mehrere Reaktoren Kobaltnaphthenat eingeleitet. Das flüssige Reaktionsprodukt wird über Leitung 10 in Destillationskolonne 11 eingeleitet, wo nichtumgesetztes Cyclohexan abdestilliert wird. Das rohe, ggf. noch cyclohexanhaltige, Cyclohexanon/Cyclohexanolgemisch verlässt Kolonne 11 über Leitung 12 und wird in der üblichen Weise zu Cyclohexanon und/oder Cyclohexanol aufbereitet. Das in Kolonne 11 abdestillierte Cyclohexan wird mit über Leitung 14 zugeführtem Cyclohexan vermischt und über Leitung 13 und einen nichtgezeichneten Kondensator dem Kühlwäscher 15 zugeführt und dort mit über die Leitungen 16, 17, 18 und 19 den Oxidationsreaktoren 1, 2, 3 und 4 entzogenem und über Leitung 20 in Kühlwäscher 15 eingeleitetem Abgas in Berührung gebracht. Im Kühlwäscher 15 werden Cyclohexandampf und Wasserdampf kondensiert. Die nichtkondensierten Gase werden über Leitung 21 abgeführt. In Kühlwäscher 15 entsteht ein Gemisch von zwei Flüssigphasen, nämlich einer organischen und einer wässrigen Phase. Dieses Gemisch wird über Leitung 22 in den Abscheider 23 geführt und dort in die einzelnen Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird über Leitungen 24 abgelassen; die organische Phase wird über Leitung 5 als Cyclohexanspeisung zu den Oxidationsreaktoren geführt.

Alles bei der Oxidationsreaktion gebildete und ggf. im über Leitung 14 zugeführten frischen Cyclohexan befindliche Wasser gelangt in Kühlwäscher 15. Das Reaktionswasser wird wenigstens teilweise als Cyclohexan/Wasser-Azeotrop über die Leitungen 16-20 in den Kühlwäscher eingeleitet; das nicht in den Reaktoren verdampfte Wasser wird als Cyclohexan/Wasser-Azeotrop in Kolonne 11 abgedampft und über Leitung 13 in den Kühlwäscher 15 eingeleitet. Es leuchtet ein, dass das durch Leitung 5 in die Reaktoren eingespeiste Cyclohexan (bei der herrschenden Temperatur) an gelöstem Wasser gesättigt ist und ausserdem noch etwas feindispersiertes Wasser enthalten kann, dass sich in den üblichen Abscheidern nicht abtrennen lässt. Dieses Wasser ist nach Einsicht der Anmelderin als Ursache der vorgenannten Schwierigkeiten und Nachteile zu betrachten.

Fig. 2 zeigt das Reaktionsschema einer zu bevorzugenden Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens. Die Bezugszahlen 1-24 haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 1. Die dem Abscheider 23 entzogene organische Phase wird jetzt jedoch nicht unmittelbar den Oxidationsreaktoren zugeführt, sondern über Leitung 25 in eine Abstreifkolonne 26 eingeleitet, in der sie mit dem über Leitung 20 zugeführten Abgas der Reaktoren in Berührung gebracht wird. Die nichtkondensierten Gase werden aus Abstreifkolonne 26 über Leitung 27 in den Kühlwäscher 15 eingeleitet. Der grosse Vorteil dieser Aufstellung ist, dass aus der mit gelöstem Wasser gesättigten organischen Phase durch das Abstreifen mit dem Abgas Wasser entfernt wird, wodurch das erfindungsgemäss bezweckte Resultat erzielt wird.

Gemäss einer äusserst vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird der in Destillationskolonne 11 erhaltene und über Leitung 13 abgeführte Dampf nicht oder nicht ganz über Leitung 13a und den nicht gezeichneten Kondensator in den Kühlwäscher 15 geleitet, sondern wird auch dieser Dampf, oder wenigstens ein Teil davon, als Abstreifdampf verwendet und dazu über Leitung 13b in die Abstreifkolonne 26 eingeleitet. Auf diese Weise wird aus dem in die Reaktoren einzuspeisenden Cyclohexan auf noch wirksamere Weise Wasser entfernt.

Weil die Destillation des flüssigen Reaktionsprodukts im allgemeinen bei niedrigerem Druck erfolgt als die Oxidationsreaktion, wird die Temperatur des aus Kolonne 11 austretenden Dampfes meistens niedriger sein als die des Reak-

torabgases und ist es also zweckmässig, wenn Leitung 13b über Leitung 20 in Abstreifkolonne 26 ausmündet.

Auch kann man in Leitung 13b einen (nicht gezeichneten) Kondensator einbauen, in dem der Cyclohexandampf kondensiert, und das kondensierte Cyclohexan in flüssiger Form in Abstreifkolonne 26 einleiten. Der Wassergehalt des in Destillationskolonne 11 erhaltenen Dampfes und also auch des Kondensats wird im allgemeinen niedrig sein im Vergleich zum Wassergehalt der Flüssigkeit in der Abstreifkolonne 26, die später zur Einspeisung von Cyclohexan in den Oxidationsreaktor dient, so dass auch diese Massnahme zur Herabsetzung der Wasserkonzentration der Cyclohexanspeisung des Reaktors mittels Verdünnung führt.

Die vorliegende Erfindung wird anhand des nachstehenden Zahlenbeispiels und des Vergleichsbeispiels näher erläutert, ohne dadurch irgendwie eingeschränkt zu werden.

#### Beispiel

In einem kontinuierlichen Verfahren werden einem Oxidationsreaktor je Zeiteinheit 1000 Gewichtsteile flüssige Cyclohexanspeisung zugeführt. Die Oxidationstemperatur beträgt 155-160°C, der Oxidationsdruck 9-10 kg/cm<sup>2</sup>. In den Oxidationsreaktor wird eine derartige Menge eines Gemisches von molekularem Sauerstoff und Stickstoff eingeleitet, dass der Umsetzungsgrad des Cyclohexans 3,5-5% beträgt.

Die Cyclohexanspeisung enthält 0,04 Gew.-% Wasser und wird dadurch erhalten, dass man 690 Gewichtsteile des der Oxidationsbearbeitung zu unterziehenden Cyclohexans, das 0,5 Gew.-% Wasser enthält und seinerseits durch Kon-

densation der kondensierbaren Dämpfe aus dem Abgas der Abstreifkolonne, Trennung des erhaltenen, aus zwei flüssigen Phasen bestehenden Systems und Entfernung der wässrigen Phase erhalten wurde, in einer Abstreifkolonne mit dem Reaktorabgas in Berührung bringt. In das Oxidationsgemisch werden 1-3 ppm eines löslichen Kobaltsalzes als Katalysator aufgenommen.

Nach 350 Tagen kontinuierlichem Betrieb ist der Oxidationsreaktor immer noch nicht so stark verschmutzt, dass Reinigung erforderlich ist. Es tritt kein Sauerstoffdurchschlag auf.

#### Vergleichsbeispiel

Wo nicht anders angegeben wird, wird das obenbeschriebene Beispiel wiederholt.

Als Cyclohexanspeisung wird diesmal jedoch die Flüssigkeit verwendet, die dadurch erhalten wird, dass man aus dem Reaktorabgas die kondensierbaren Dämpfe kondensieren lässt, das erhaltene aus zwei flüssigen Phasen bestehende System trennt und die wässrige Phase entfernt. Der Wassergehalt dieser Cyclohexanspeisung beträgt 0,5 Gew.-%.

Der Oxidationsreaktor ist bereits nach einem kontinuierlichen Betrieb von 60 Tagen derart stark verschmutzt, dass der Prozess stillgelegt und der Reaktor gereinigt werden muss.

Der bedeutende Einfluss der erfindungsgemässen Massnahme, und zwar die Herabsetzung der Wasserkonzentration der Cyclohexanspeisung auf weniger als 0,5 Gew.-%, wird damit deutlich gezeigt.

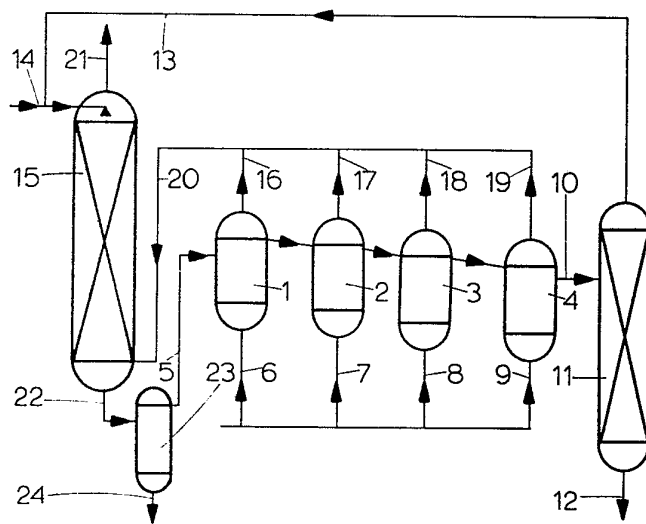


FIG.1

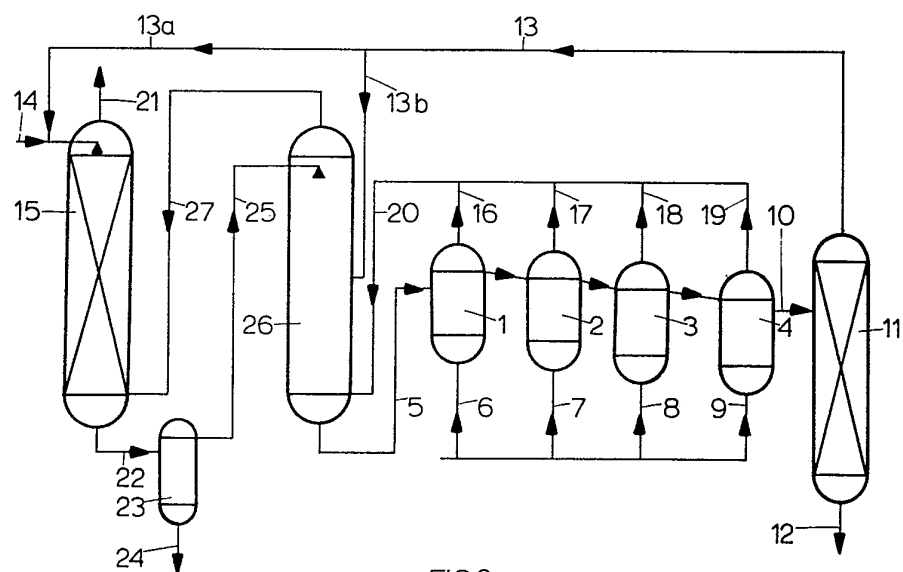


FIG.2