



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

256583
(11) (B1)

(22) Prihlášené 06 10 86
(21) [PV 7205-86.D]

(40) Zverejnené 13 08 87

(45) Vydané 15 11 88

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 35/08
C 07 C 49/403

(75)
Autor vynálezu

AMBROŽ FRANTIŠEK ing., SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc., MICHALOVCE,
KOLESÁR JÁN ing., STRÁŽSKE, LICHVÁR MILAN ing. CSc.,
ŽEDÉNYI MIKULÁŠ ing., MICHALOVCE

(54) Spôsob oxidácie cyklohexánu na zmes obsahujúcu cyklohexanón
a cyklohexanol

1

2

Predmetom riešenia je spôsob oxidácie cyklohexánu na zmes obsahujúcu cyklohexanón a cyklohexanol v prítomnosti katalyzátorov, s výhodou zlúčenín kobaltu a/alebo chrómu a/alebo lítia v jednom alebo viacerých reakčných stupňoch. Je charakterizovaný množstvom kyslíka alebo plynu obsahujúceho kyslík, ktorým sa pôsobí na reakčnú zmes tvorenú cyklohexánom a produktami jeho oxidácie na 1 m³ účinného objemu reaktora, ktoré sa pohybuje v rozsahu 0,88 až 1,5 kmôlu/h kyslíka na 1 m³ objemu reaktora. Postupom sa dosiahne zvýšenie selektivity cyklohexánu na dikarboxylové kyseliny pri dodržaní alebo znížení selektivity cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol o cca 0,5 % alebo zvýšení výkonu uzla oxidácie cyklohexánu v technológii výroby cyklohexanónu.

Vynález rieši spôsob oxidácie cyklohexánu na zmes obsahujúcu cyklohexanón, cyklohexanol v kvapalnej fáze kyslíkom a/alebo plynom obsahujúcim kyslík, pričom získaná zmes obsahuje zvýšené množstvo kyselín a ich esterov.

V procese oxidácie cyklohexánu vzniká okrem žiadaných produktov cyklohexanónu a cyklohexanolu aj značné množstvo nežiadúcich produktov.

Oxidácia cyklohexánu kyslíkom a/alebo plynom obsahujúcim kyslík v kvapalnej fáze je uskutočňovaná za podmienok, pri ktorých sa dosahujú čo najvyššie selektivity cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol. Z literatúry sú známe hodnoty reakčných parametrov a rôzne typy a konštrukcie reaktorov pre selektivity cyklohexánu nad 82 % hmot.

Známy je postup oxidácie cyklohexánu v troch alebo viacerých reakčných stupňoch, do ktorých sa privádza kyslík alebo plyn s obsahom kyslíka v takom množstve, aby celé množstvo kyslíka zreagovalo alebo z reaktora bol odvádzaný plyn s obsahom 1 až 2 % obj. kyslíka [Belž. pat. 327/835]. Zvýšenie selektivity cyklohexánu je tiež možno dosiahnuť prídavaním určitého množstva cyklohexánu do každého stupňa viacstupňového reakčného systému, pričom cyklohexán a plyn s obsahom kyslíka sú dávkované do každého stupňa v konštantnom objemovom pomere. [ZSSR pat. 503 846]. Modifikáciou tohto postupu je oxidácia cyklohexánu, pri ktorej sa cyklohexán dávkuje do 2. a 3. stupňa v množstve 5 až 20 % z množstva cyklohexánu dávkovaneho do 1. stupňa, pričom teplota v každom stupni je konštantná alebo klesajúca v smere prúdenia reakčnej zmesi. Využitím tohto postupu sa dosiahne zníženie tvorby organických kyselín o 15 % hmot. a vedľajších produktov oxidácie o 30 % hmot. [ZSSR pat. 675 759].

Vedľajšími produktami oxidácie cyklohexánu sú organické mono- a dikarboxylové kyseliny s počtom atómov uhlíka 1 až 6, hydroxykyseliny, aldehydické, ketonické a éterické zlúčeniny, C_1 až C_6 alkoholy, estery uvedených kyselín a alkoholov, kondenzačné produkty cyklohexanónu a v reakcii vznikajúce oxozlúčeniny, cyklické a lineárne uhľovodíky a ďalšie organické zlúčeniny. Z procesu spracovania reakčnej zmesi, vznikajúcej oxidáciou cyklohexánu sú odvádzané v rôznych, zatiaľ odpadných prúdoch, napríklad monokarboxylové kyseliny ako zriedený vodný roztok, dikarboxylové kyseliny v hlavnom odpadnom prúde s obsahom cca 10 % vody (tzv. MEK), nižšie vracie zložky (prevažne alkoholy C_3 až C_6) v tzv. alkoholových podieloch a v zvyškoch z delenia cyklohexanolu od cyklohexanónu, najmä vyššie vracie kondenzačné produkty.

Hľadajú sa však možnosti ich využitia ako druhotných petrochemických surovín. Nádejnejšie sa ukazuje využitie odpadného

prúdu s obsahom C_4 až C_6 dikarboxylových kyselín tzv. MEK pre prípravu polyesterpolyolov ako jednej zo surovín pre výrobu tvrdých polyuretanových pien. Vzhľadom na to, že C_4 a C_6 dikarboxylové kyseliny (adipová, glutárová, jantárová) sú vyrábané oxidáciou cyklohexánu, alebo cyklohexanolu, resp. bezvodej zmesi cyklohexanolu a cyklohexanónu, možnosť využitia odpadného prúdu z výroby cyklohexanónu je veľmi zaujímavá.

Z uvedeného dôvodu bol skúmaný proces oxidácie cyklohexánu s cieľom zvýšiť selektivitu na dikarboxylové kyseliny pri rovnakej alebo len nepodstatnej nižšej selektivitě cyklohexánu na zmes cyklohexanónu a cyklohexanolu (o cca 0,5 % hmot.), a to na úkor tvorby nežiadúcich vedľajších produktov. Experimentálne bolo zistené, že tento efekt je možno dosiahnuť vhodnou voľbou reakčných parametrov.

Predmetom tohto vynálezu je spôsob oxidácie cyklohexánu, na zmes obsahujúcu cyklohexanón a cyklohexanol v kvapalnej fáze kyslíkom alebo plynom obsahujúcim kyslík v jednom alebo viacerých reakčných stupňoch pri teplotách 130 až 220 °C a tlaku 0,5 až 1,5 MPa za prítomnosti katalyzátorov, najčastejšie zlúčenín kobaltu a/alebo chrómu a/alebo lítia. Vyznačuje sa tým, že na reakčnú zmes prítomnú v reaktore, tvorenú cyklohexánom a produktami jeho oxidácie sa pôsobí vzduchom alebo plynom obsahujúcim kyslík v množstve 0,89 až 1,5 kmólu/hod kyslíka na 1 m³ účinného reakčného objemu.

Najlepší výsledok z hľadiska selektivity cyklohexánu na zmes cyklohexanónu, cyklohexanolu a dikarboxylových kyselín sa dosiahne vtedy, ak sa cez uvedenú reakčnú zmes pretláča kyslík alebo plyn s jeho obsahom v množstve 1 až 1,1 kmólu/hod kyslíka na 1 m³ účinného objemu reaktora. Ostatné reakčné parametre sa udržujú na takých hodnotách, aby z reaktora odvádzaný plyn obsahoval najviac 5 % obj. kyslíka. Zo vzniknutej reakčnej zmesi sa oddelí nezreagovaný cyklohexán, ktorý sa recykluje do procesu oxidácie spolu s čerstvým cyklohexánom a získaná zmes sa spracuje známym spôsobom. Vzniknuté dikarboxylové kyseliny sú z procesu spracovania reakčnej zmesi odvádzané ako vodný roztok s obsahom nežiadúcich vedľajších produktov z oxidácie cyklohexánu. Z tohto prúdu môžu byť získané rôznymi postupmi, alebo sa tento prúd, s výhodou po jeho zahustení, použije na prípravu polyesterpolyolov alebo tzv. esterových olejov.

Výhodou postupu podľa vynálezu je využitie zariadenia oxidácie cyklohexánu na súčasnú prípravu cyklohexanónu, cyklohexanolu a dikarboxylových kyselín pri rovnakej, resp. mierne zníženej selektivitě cyklohexánu na zmes cyklohexanónu a cyklohexanónu. Ďalšou výhodou tohto vynálezu

je zvýšenie výkonu uzla oxidácie cyklohexánu v procese výroby, cyklohexanónu, pri dodržaní, resp. miernom znížení selektivity cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol. Výhodou je tiež jednoduchosť realizácie a riadenia procesu oxidácie s možnosťou využitia rôznych typov reaktorov pri oxidácii cyklohexánu.

Postup podľa vynálezu ilustrujú nasledujúce príklady:

Príklad 1 (porovnávací)

V oxidačnom reaktore, cez ktorý preteká cyklohexán a jeho oxidačné produkty s katalyzátorom cca 2,5 ppm kobaltu, pri teplote 159—165 °C a tlaku 0,9 MPa sa cez reakčný objem pretláča vzduch v množstve 0,87 kmólu/hod kyslíka vo forme vzduchu na 1 m³ účinného objemu reaktora. Pri týchto podmienkach sa dosiahne selektivita cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol 82,5 až 83,5 % hmot., selektivita cyklohexánu na dikarbónové kyseliny a ich estery je 3,6 % hmot.

Príklad 2

V oxidačnom reaktore za podmienok ako v príklade 1 sa na reakčnú zmes pôsobí vzduchom v množstve 1,05 kmólu/hod kyslíka na 1 m³ účinného objemu reaktora. Pri týchto podmienkach sa dosiahne selektivita cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol 82 až 83,5 % a selektivita cyklohexánu na dikarboxylové kyseliny a ich estery 5,2 až 7,3 % hmot.

Príklad 3

V oxidačnom reaktore za podmienok ako v príklade 1 sa pretláča vzduch v množstve 1,2 kmólu/hod. kyslíka vo forme vzduchu, pričom pri týchto podmienkach je selektivita cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol 82,5 až 83,0 % hmot. a selektivita cyklohexánu na dikarboxylové kyseliny a ich estery 4,6 až 6,2 % hmot.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob oxidácie cyklohexánu na zmes obsahujúcu cyklohexanón a cyklohexanol v kvapalnej fáze kyslíkom alebo plynom obsahujúcim kyslík v jednom alebo viacerých reakčných stupňoch pri teplotách 130 až 220 °C a tlakoch 0,5 až 1,5 MPa v prítomnosti katalyzátora, s výhodou zlúčenín kobaltu a/alebo chrómu a/alebo lítia vyznaču-

júci sa tým, že cez reakčnú zmes tvorenú cyklohexánom a jeho oxidačnými produktami sa pretláča vzduch a/alebo plyn obsahujúci kyslík v množstve 0,89 až 1,5 kmólu, s výhodou 1 až 1,1 kmólu kyslíka za hodinu na 1 m³ účinného objemu reaktora, pričom plyn vystupujúci z reakčného systému obsahuje 0 až 5 objemových percent kyslíka.