



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

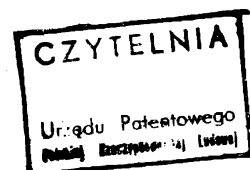
Zgłoszono: 05.02.76 (P. 187050)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.09.77

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1981

Int. Cl.² C07C 27/12
C07C 35/08
C07C 49/30



Twórcy wynalazku: Stanisław Ciborowski, Stefan Szarlik, Kazimierz Balcerzak, Andrzej Krzysztoforski, Jan Rędzi, Józef Borowiec, Andrzej Kasznia, Józef Szparski

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

Sposób otrzymywania mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu drogą utleniania cykloheksanu w fazie ciekłej gazami zawierającymi tlen i przeróbki produktu utleniania.

Proces utleniania cykloheksanu prowadzi się na ogół w temperaturze 130—190°C pod ciśnieniem 6—50 atm przy czym czynnikiem utleniającym jest zazwyczaj powietrze, rzadziej mieszaniny powietrza z gazami ubogimi w tlen, np. gazami poreakcyjnymi z tegoż procesu utleniania.

W procesie utleniania cykloheksanu w fazie ciekłej gazami zawierającymi tlen tworzy się cała gama produktów. Pożądanymi produktami reakcji są cykloheksanon i cykloheksanol, które są ważnymi półproduktami służącymi do wyrobu zwłaszcza kaprolaktamu i kwasu adypinowego. W procesie powstaje w znacznych ilościach nietrwały produkt przejściowy, wodoronadtlenek cykloheksylu.

W znacznie mniejszych ilościach powstają też inne nadtlenki. W procesie powstają również liczne niekorzystne produkty uboczne, zwłaszcza kwasy karboksylowe i ich pochodne (hydroksykwasy, laktony, estry). Z uwagi na to, że cykloheksanol i cykloheksanon są bardziej podatne na utlenianie, niż cykloheksan, wysokiej wydajności pożądanego produktu reakcji sprzyja niska konwersja cykloheksanu. Utlenianie prowadzi się zwykle przy

2

konwersji cykloheksanu 3—5%, z surowego produktu utleniania zawierającego ponad 90% cykloheksanu oddestylowuje się ten związek i zwraca się go do procesu.

5 W wyniku destylacji, jako ciecz wyczerpaną, uzyskuje się mieszaninę produktów utleniania, którą dalej poddaje się rozdzielaniu znanymi metodami, w wyniku czego uzyskuje się mieszaninę cykloheksanolu i cykloheksanonu.

10 W procesie destylacji surowego produktu utleniania ulegają zateżnieniu związki mniej lotne od cykloheksanu, do których m. in. należą cykloheksanol, cykloheksanon i nadtlenki. Te ostatnie reagują z cykloheksanolem i cykloheksanonem powodując przemianę ich w niekorzystne produkty uboczne. Z tego względu, aby uzyskać wysoką wydajność cykloheksanolu i cykloheksanonu, konieczne jest rozłożenie nadtlenków w surowym produkcie utleniania przed skierowaniem tego produktu do destylacji. Cel ten osiąga się kilkoma sposobami, na przykład przez prowadzenie procesu utleniania cykloheksanu z dodatkiem katalizatorów, zwłaszcza kobaltowych, które powodują rozkład nadtlenków, przez termiczny rozkład nadtlenków w produkcie utleniania, przez działanie na surowy produkt utleniania alkilami w podwyższonej temperaturze, lub przez przekształcenie wodoronadtlenku cykloheksylu w cykloheksanol drogą uwodornienia.

W praktyce przemysłowej zwykle stosuje się jednocześnie dwa sposoby z wyżej wymienionych.

Wszystkie powyższe sposoby mają istotne wady. Stosowanie katalizatorów w procesie utleniania pociąga za sobą zużycie dodatkowych materiałów (kobaltu). Termiczny rozkład nadtlenu charakteryzuje się niezbyt wysokimi wydajnościami cykloheksanolu, a zwłaszcza cykloheksanonu, wymaga też aparatury o znacznej objętości — z uwagi na małą szybkość rozkładu.

W trakcie działania alkaliem na surowy produkt utleniania cykloheksanu zachodzi kondensacja cykloheksanonu, ponadto przy takim sposobie postępowania konieczne jest zobojętnianie alkaliem wszystkich powstałych kwasów, co pociąga za sobą duże zużycie np. wodorotlenku sodowego i tworzenie się dużych ilości ścieków alkalicznych.

Uwodornianie wodoronadtlenku cykloheksylu związane jest z koniecznością budowy dodatkowych urządzeń, ponadto w reakcji tej powstaje cykloheksanol, który jest mniej cenny do cykloheksanonu.

Problem usuwania nadtlenu najracjonalniej można byłoby rozwiązać przez ich rozkład na stałym katalizatorze. Sposób taki, polegający na kontaktowaniu surowego produktu utleniania cykloheksanu z katalizatorem składającym się z tlenków różnych metali osadzonych na Al_2O_3 , jest znany z literatury. Sposób taki nie został jednak zastosowany w praktyce. Przyczyną tego, jak wykazały przeprowadzone badania, jest przypuszczalnie mała trwałość tego rodzaju katalizatorów, które już po krótkim okresie pracy ulegają rozsypaniu.

Sposób otrzymywania mieszaniny cykloheksanol — cykloheksanon będący przedmiotem niniejszego wynalazku nie posiada wspomnianych wyżej wad. Sposób ten polega na tym, że cykloheksan utlenia się gazami zawierającymi tlen w fazie ciekłej w temp. 130—190°C pod ciśnieniem 6—50 atm w nieobecności rozpuszczalnych w nim katalizatorów, bądź też w obecności tak małych ilości katalizatorów, że surowy produkt reakcji zawiera znaczne ilości nadtlenu, np. nie mniej niż 0,4% wag. w przeliczeniu na wodoronadtlenek cykloheksylu, a następnie surowy produkt reakcji przepuszcza się w warunkach identycznych bądź bliskich warunkom reakcji przez warstwę katalizatora składającego się z tlenków wanadu osadzonych na żelu SiO_2 .

Stwierdzono nieoczekiwanie, że wspomniany wyżej katalizator jest bardzo trwały mechanicznie w warunkach reakcji, efektywnie rozkłada nadtlenu, a ponadto najważniejszy spośród tych nadtlenu, wodoronadtlenek cykloheksylu, rozkłada się praktycznie ilościowo do cykloheksanonu i cykloheksanolu, przy czym ilościowy stosunek powstającego cykloheksanonu do cykloheksanolu jest bardziej korzystny, niż w przypadku innych metod rozkładu tego nadtlenu.

Wynalazek może być stosowany w instalacjach utleniania cykloheksanu w ten sposób, że surowy produkt utleniania cykloheksanu przed jego dal-

szą przeróbką przepuszcza się przez warstwę wspomnianego wyżej katalizatora umieszczoną w osobnym aparacie bądź umieszczoną w samym reaktorze utleniania.

Przykład. Przepuszczano cykloheksan w ilości 6400 kg/godz. przez czterosekcyjny reaktor zawierający 7000 l cieczy. Temperatura cieczy w reaktorze wyniosła 150°C, ciśnienie wynosiło 7,5 atm. Do reaktora wprowadzano 44 Nm³ powietrza/godz. Ciecz opuszczająca reaktor zawierała 2,27% wag. cykloheksanolu i 1,16% wag. cykloheksanonu oraz 1,0% wag. nadtlenu w przeliczeniu na wodoronadtlenek cykloheksylu. Ciecz tę przepuszczano przez wieżę wypełnioną katalizatorem w ilości 600 kg zawierającym 7% wag. V_2O_5 osadzonym na SiO_2 utrzymując w wieży tej parametry takie same, jak w reaktorze utleniania.

Po przejściu przez warstwę katalizatora ciecz zawierała 2,65% wag. cykloheksanolu, 1,55% wag. cykloheksanonu i 0,1% wag. nadtlenu w przeliczeniu na wodoronadtlenek cykloheksylu. Wydajność cykloheksanonu w stosunku do ilości zużytego cykloheksanu wyniosła 30,3% mol., zaś wydajność cykloheksanolu — 51,7% mol., łącznie 82,0% mol., przy czym stosunek ilościowy wytworzonego cykloheksanolu do ilości wytworzonego cykloheksanonu wyniósł: 1,71 : 1.

Jeżeli proces utleniania cykloheksanu prowadzono w identyczny sposób jak podano wyżej z tym, że do cykloheksanu dodano naftian kobaltu w ilości odpowiadającej 5 ppm wag. kobaltu w masie reakcyjnej, ciecz opuszczająca reaktor zawierała 2,63% wag. cykloheksanolu, 1,32% wag. cykloheksanonu i 0,6% wag. nadtlenu w przeliczeniu na wodoronadtlenek cykloheksylu. Ciecz tę dodatkowo przepuszczano przez pustą wieżę o objętości 500 l, w którym utrzymywano parametry identyczne, jak w reaktorze. Po przejściu przez tę wieżę zawartość cykloheksanolu wynosiła 2,80% wag., zawartość cykloheksanonu — 1,40% wag., zaś zawartość nadtlenu w przeliczeniu na wodoronadtlenek cykloheksylu wynosiła 0,3% wag.

Wydajność cykloheksanonu w stosunku do ilości zużytego cykloheksanu wynosiła 25,9 mol., zaś wydajność cykloheksanolu 51,8% mol., łącznie 77,7% mol., przy czym stosunek ilości wytworzonego cykloheksanolu do ilości wytworzonego cykloheksanonu wyniósł 2 : 1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu drogą utleniania cykloheksanu w fazie ciekłej gazami zawierającymi tlen, w temperaturze 130—190°C pod ciśnieniem 6—50 atm, **znamienny tym**, że produkt utleniania kontaktuje się z katalizatorem stałym składającym się z tlenków wanadu osadzonych na żelu krzemionkowym przez taki okres czasu, aby zawartość nadtlenu uległa obniżeniu o co najmniej 50% w stosunku do zawartości przed rozkładem i z uzyskanego w ten sposób produktu wydzielą się w znany sposób mieszaninę cykloheksanolu i cykloheksanonu.

2. Sposób wg zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że rozkład nadtlenu prowadzi się w warunkach identycznych jak reakcję utleniania cykloheksanu lub w zbliżonych do nich,

2. Sposób wg zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że katalizator tworzy złożę stałe umieszczone bądź w osobnym aparacie, bądź w elemencie wbudowanym wewnątrz reaktora utleniania.