



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: P 93 02021

(22) A bejelentés napja: 1993. 07. 14.

(30) Elsőbbségi adatok:

92/01269 1992. 07. 15. NL

(40) A közzététel napja: 1994. 01. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2000. 07. 28.

(11) Lajstromszám:

218 302 B

(51) Int. Cl.⁷

C 07 C 407/00

C 07 C 409/06

(72) Feltaláló:

van de Moesdijk, Cornelius Gerardus Maria,
Beek (NL)

(73) Szabadalmas:

DSM N. V., Heerlen (NL)

(74) Képviseelő:

Parragh Gáborné dr., S. B. G. & K. Budapesti
Nemzetközi Szabadalmi Iroda, Budapest

(54)

Eljárás ciklohexil-hidroperoxid előállítására

KIVONAT

A találmány ciklohexil-hidroperoxid előállítási eljárására vonatkozik, amellyel ciklohexánt 0,5–8 tömeg% ciklohexil-hidroperoxidból, 0,1–4 tömeg% ciklohexanolból és ciklohexanonból, valamint ciklohexánból álló keverékké alakítanak oxigéntartalmú gázzal, 130 és 200 °C közötti hőmérsékleten, $(4-50) \times 10^5$ Pa közötti nyomáson 0,05–14 óra alatt, katalizátor távollétében,

és kívánt esetben a reakció után a keveréket részlegesen expandáltatják. Az eljárásra jellemző, hogy olyan ciklohexánt alkalmaznak, amely az oxidációs reakció megkezdésekor 0,1 és 3 tömeg% közötti mennyiségben legfeljebb 6 szénatomos, egyenes vagy gyűrűs alkil-láncú, oxigéntartalmú vegyületeket tartalmaz.

HU 218 302 B

A találmány ciklohexil-hidroperoxid előállítására vonatkozik, amellyel ciklohexánt lényegében 0,5–8 tömeg% ciklohexil-hidroperoxidból, 0,1–4 tömeg% ciklohexanolból és ciklohexanonból, valamint ciklohexánból álló keverékké alakítunk oxigéntartalmú gázzal, 130 és 200 °C közötti hőmérsékleten, $(4-50) \times 10^5$ Pa közötti nyomáson 0,05–14 óra alatt, katalizátor távollétében, és kívánt esetben a reakció után a keveréket részlegesen expandáltatjuk.

Egy hasonló eljárás az EP-A-004105 számú európai szabadalmi iratból ismert.

A ciklohexil-hidroperoxidot ciklohexanol és ciklohexanon előállítására használják. Ebből a célból a ciklohexil-hidroperoxidot egy külön reakciólépésben fémkatalizátor alkalmazásával bontják el. A ciklohexanol és ciklohexanon azon előállítási eljárását, melynek során a ciklohexánt katalizátor távollétében főként ciklohexil-hidroperoxiddá oxidálják, majd a ciklohexil-hidroperoxidot külön reakciólépésben elbontják, nem katalizált ciklohexánoxidációnak nevezik. Lényeges, hogy az oxidáció alatt (fém)katalizátor ne legyen jelen.

A ciklohexán katalizált oxidációjának – amelyhez általában kobalt- és/vagy krómvegyületeket alkalmaznak – ciklohexanol és ciklohexanon a fő terméke, és emellett aránylag kis mennyiségű ciklohexil-hidroperoxid keletkezik, mivel a ciklohexil-hidroperoxid nagy része az oxidáció alatt elbomlik. A nem katalizált oxidáció terméke rendszerint olyan tömeg%-ban tartalmazza a ciklohexil-hidroperoxidot, amely legalábbis összemérhető a ciklohexanol+ciklohexanon tömeg%-ával. Gyakran a reakció befejezésekor a ciklohexil-hidroperoxid mennyisége kétszer nagyobb, mint a ciklohexanol+ciklohexanon mennyisége. Ezzel szemben a katalizált oxidáció eredményeként olyan keverék képződik, amely a ciklohexanol+ciklohexanon tömeg%-ához viszonyítva 50%-nál kevesebb ciklohexil-hidroperoxidot tartalmaz. Gyakran még 40%-nál is kisebb a peroxid mennyisége a ciklohexanol+ciklohexanon tömeg%-ához hasonlítva.

A katalizált oxidáció előnye, hogy a reakciót könnyű megvalósítani, és egyszerű kézben tartani. A katalizált oxidáció hátránya azonban, hogy aránylag sok melléktermék, például alkil-karbonsav képződik. A ciklohexánnak az oxidációs reakcióban való kis (általában 6%-nál kisebb, de 2%-nál nagyobb) mértékű átalakulását tekintve ez a fő hátrány, mivel a nyersanyag egy jelentős része elvész. Mégis, a nagyüzemi eljárások nagy többsége katalizált oxidációt alkalmaz.

A nem katalizált ciklohexánoxidáció során kevesebb számú melléktermék képződik. Azonban ennek az eljárásnak az a hátránya, hogy nehéz az oxidációs reakciót elindítani és fenntartani, és így hosszabb reakcióidő és/vagy magasabb hőmérséklet alkalmazását teszi szükségessé egy elfogadható konverzió eléréséhez, amelynek következtében az előny egy része elvész, mivel az ilyen körülmények szintén kedveznek a melléktermékek képződésének.

A találmány ezen probléma megoldására egy olyan megoldást bocsát rendelkezésre, amelyre az jellemző, hogy a ciklohexánban az oxidáció megkezdésekor 0,1 és 3 tömeg% közötti mennyiségben legfeljebb

6 szénatomos, egyenes vagy gyűrűs alkiláncot tartalmazó, oxigéntartalmú vegyületek vannak jelen.

A GB-A-1151287 számú nagy-britanniai szabadalmi leírás olyan eljárást ismertet, amelyben ciklohexánt oxigéntartalmú termékek jelenlétében oxidálnak. A GB-A-1151287 számú leírás szerint azonban a ciklohexán oxidációját 120 °C-on végzik, és az oxigéntartalmú termékek a ciklohexánnal azonos szénatomszámúak. A ciklohexán folyamatos oxidációja alatt a ciklohexil-hidroperoxid mennyisége 1,1–1,3 tömeg%, és arra nincs utalás, hogy az oxidáció kezdetekor mennyi ciklohexil-hidroperoxid volt jelen. A találmány szerint az oxidáció megindulásának elősegítésére járulékosan oxigéntartalmú vegyületeket adunk a reakcióelegyhez. A GB-A-1151287 számú szabadalmi leírásban ismertetett eljárásban az oxigéntartalmú vegyületek szintjét bizonyos határértékek között tartják az oxidáció megindulása után. A GB-A-1151287 számú szabadalmi leírásban ismertetett eljárásban a ciklohexil-hidroperoxidot nem az oxidáció kezdetén adják a reakcióelegyhez, hanem az in situ képződik.

A BE-A-660522 számú szabadalmi leírásban olyan eljárást ismertetnek, amelyben 8–16 szénatomos cikloalkánokat iniciátorok, például cikloalkanolok, cikloalkanonok és cikloalkil-hidroperoxidok jelenlétében oxidálnak. Ezen szabadalmi leírás szerint azonban a több szénatomos cikloalkánok másképpen reagálnak, mint a ciklohexán.

Vasin és munkatársainak cikke [Khimicheskaya Promyshlennost, 20 (7), 3–6, 1988] és az US-A-5043481 számú szabadalmi leírás alapján meglepő, hogy előnyös, ha 6 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületeket adnak a ciklohexán oxidációs reakcióelegyhez. Vasin és munkatársainak cikke szerint az oxidálandó ciklohexánban a ciklohexanol és ciklohexanon koncentrációját a lehető legalacsonyabban kell tartani, mivel jelenlétük a hasznos termékekben veszteséget eredményez. Az US-A-5043481 számú szabadalmi leírásban viszont arról számolnak be, hogy az oxidáció termékeinek az oxidációs zónába való visszakerülése moláris alapon jelentős veszteséget okoz a szelektivitásban a ciklohexil-hidroperoxid, ciklohexanon és ciklohexanol vonatkozásában. Így tehát az US-A-5043481 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban azt ajánlják, hogy az oxidációs elegybe jutó 6 szénatomos oxidációs termékek mennyiségét a lehető legalacsonyabban kell tartani. Ezenfelül az US-A-5043481 számú szabadalmi leírás és a fentebb idézett cikk szerint kívánatos az oxidálandó alkánhoz valamely tercier alkoholt nagy mennyiségben adni az oxidáció meggyorsítására. Ennek az a hátránya, hogy a reakcióelegybe folyamatosan kell például tercier butanolt táplálni.

Az US-A-3109864 számú szabadalmi leírásból, amely katalizált oxidációs eljárásra vonatkozik, például az tűnik ki, hogy a visszacirkulálандó ciklohexán tisztítása költséges.

A találmány egy egyszerűsített eljárást bocsát rendelkezésre, amelyben a körfolyamatba visszavezetendő ciklohexánt nem kell tisztítani, nincs szükség tercier alkoholok alkalmazására, és mégis nagy szelektivitással

és aránylag nagy sebességgel eredményezi az oxidált ciklohexánt.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott, egyenes vagy gyűrűs alkil-láncú, oxigéntartalmú vegyületek különösen az alkoholok, alkanalok, alkén-oxidok, alkanonok, savak és/vagy alkil-hidroperoxidok. Előnyösen alkanonokat, alkanolokat, alkanalokat és alkén-oxidokat alkalmazunk. Megfelelő oxigéntartalmú vegyület például a hangyasav, ecetsav, etanol, acetaldehid, 1-propanol, 2-propanol, propanal, propanon, butanal, butanon, 1-butanol, 2-butanol, 2-pentanon, pentanal, pentanol, ciklopentanol, ciklohexanol, ciklohexanon, 6-hidroxi-hexanon, 6-hidroxi-hexanal, 1,2-dihidroxi-ciklohexán, ciklohexil-hidroperoxid, ciklohexén-oxid vagy ezek keverékei.

Rendszerint az oxigéntartalmú vegyületek forráspontja a ciklohexanonénál alacsonyabb.

Előnyösen oxigéntartalmú vegyületek olyan keverékét alkalmazzuk, amely egyszerűen hozzáférhető.

A legfeljebb 6 szénatomos, egyenes láncú vagy gyűrűs alkoholokat, alkanalokat, alkanonokat, alkén-oxidokat, savakat és/vagy alkil-hidroperoxidokat előnyösen a tiszta ciklohexánhoz adjuk a gyártás beindításakor. Használhatunk azonban olyan ciklohexánt is, amelyben ezek a komponensek már jelen vannak. A leírás további részében az „oxigéntartalmú vegyületek” kifejezést gyűjtőnévként használjuk az egyenesláncú vagy gyűrűs alkil-láncú, oxigéntartalmú vegyületek jelölésére.

Az oxidálandó ciklohexánban előnyösen 0,2 tömeg%-nál nagyobb, és különösen 0,25 tömeg%-nál nagyobb a jelen levő oxigéntartalmú vegyületek mennyisége. Rendszerint a találmány előnye akkor érvényesülnek teljes mértékben, ha az oxidációs termékek mennyisége 2 tömeg% alatti, a felső határ nem kritikus. Azonban, ha az oxidációs termékek mennyisége kezdetben túl magas, az eljárás hatékonysága csökken, mivel a maximális kívánatos átalakulás gyorsan elérhető. A 6 szénatomos oxigéntartalmú vegyületek mennyisége előnyösen 1 tömeg%-nál kisebb, és az 5 szénatomos mennyisége 1 tömeg%-nál kisebb.

Az oxidációt szakaszosan vagy folyamatosan végezhetjük. A gyakorlatban az oxidációt legalább két egységből álló reaktorsorozatban hajtjuk végre, amelyben a ciklohexil-hidroperoxid, ciklohexanol és ciklohexanon mennyisége minden reaktoregységben nő mindaddig, amíg az utolsó reaktoregységben ezen 6 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületek mennyisége el nem éri a szükséges szintet. A találmány szerinti oxidációs reakció az első reaktoregységben vagy -egységekben kezdődik. Az oxidáció körülményei ebben a reaktoregységben a szakaszosan végzett oxidáció kiindulási körülményeihez hasonlíthatók. Az utolsó reaktorban az oxidációs körülmények a szakaszosan végzett oxidáció végén kialakuló körülményekhez hasonlítanak.

Az oxidációt előnyösen egy sorba kapcsolt reaktorrendszerben vagy csőreaktorban játszadjuk le. Általában oxigént vagy oxigéntartalmú gázokat minden reaktorba vagy reaktoregységbe betáplálunk. Nagyon fontos, hogy az oxidációt az első reaktor(ok)ban (reaktor-

egységekben) kezdjük, mivel másképp az egyes reaktorokat elhagyó gázok nagyon sok oxigént és szénhidrogént (így elpárolgott ciklohexánt) tartalmaznak. Ezek a gázkeverékek robbanást okozhatnak. A találmány szerint végezve az oxidációt ezt a biztonsági rizikót a minimumra csökkenthetjük.

A reakciót általában autotermálisan vagy a hőmérséklet szabályozásával végezzük. A hőmérsékletet rendszerint úgy állítjuk be, hogy a reakcióhőt gázárammal elvezetjük, átmeneti hűtést vagy a szakember számára ismert más módszert alkalmazunk. Annak megakadályozására, hogy az átmenetifémek, amelyek a ciklohexil-hidroperoxid bomlását segítik elő, az oxidálandó elegybe kerüljenek, előnyösen olyan reaktorokat választunk, amelyeknek a belső falai közömbösek. Például passzívált acélból, alumíniumból, tantáliból, üvegből készült vagy zománczott falú reaktorokat alkalmazunk. Ez különösen fontos kis termelési kapacitás esetén, ahol a falfelület és a folyadékterfogat aránya kedvezőtlen. Nagy kapacitású berendezéseknél a fal külön közömbösítése nem feltétlenül szükséges. Nyilvánvaló, hogy ha elhanyagolható mennyiségben olyan fémion kerülné is a reakcióelegybe, amely nincs hatással a reakcióra, e bejelentés keretei között a reakciót nem katalizált ciklohexánoxidációnak tekintjük. Ezzel a nem katalizált ciklohexánoxidációval szemben a katalizált ciklohexánoxidáció, amely rendszerint kobalt és/vagy króm jelenlétében játszódik le, olyan reakcióelegyet eredményez, amelyben aránylag kicsi a ciklohexil-hidroperoxid mennyisége a ciklohexanol+ciklohexanon mennyiségéhez viszonyítva.

A találmány szerinti eljárás szempontjából lényeges, hogy az oxigéntartalmú vegyületek az oxidációs reakció kezdetekor már jelen legyenek. Egy folyamatosan működtetett oxidáció esetében ezeket a vegyületeket abba a(z első) reaktorba tápláljuk be, amelyben az oxidáció kezdetét veszi. Bár nem szükséges, mégis előnyös, ha az oxigéntartalmú vegyületeket még a(z első) reaktorba való jutás előtt adjuk a ciklohexánhoz, vagy a ciklohexán már eleve tartalmazza ezeket. Az is lehetséges, hogy ezeket a vegyületeket (kívánt esetben a szükséges ciklohexán egy részével keverve) juttatjuk egy külön vezetéken keresztül a(z első) reaktorba, és ott elegyítjük tiszta ciklohexánnal. A „tiszta ciklohexán” meghatározás olyan ciklohexánt jelent, amely 0,05 tömeg%-nál kisebb mennyiségben tartalmaz egyenes vagy gyűrűs alkil-láncú, oxigéntartalmú vegyületeket.

A találmány szerinti oxidáció kezdetét két módon határozhatjuk meg. Először, az oxidáció akkor indul meg, amikor 0 és 0,5 tömeg% közötti mennyiségben képződtek 6 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületek, eltekintve azoktól a 6 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületektől, amelyeket a találmánynak megfelelően adtunk a reakcióelegyhez. Másodszor, az oxidáció megindul, a találmány szerint hozzáadott oxigéntartalmú vegyületek mennyiségétől függetlenül, ha oxigént és ciklohexánt bizonyos (130 és 200 °C közötti) hőmérsékleten egy bizonyos tartózkodási ideig együtt melegítünk. Aránylag alacsony hőmérsékleten például 160 °C-on az oxidáció az első 20 percben megindul. Magasabb hő-

mérsékleten, például 190 °C-on az oxidáció az első 2 percben elkezdődik. Arrhenius törvénye alapján könnyen ki lehet számítani, hogy egy meghatározott hőmérsékleten milyen időpontban indul meg az oxidáció.

A találmány szerinti eljárás első megvalósítási módja értelmében legfeljebb 5 szénatomos oxigéntartalmú vegyületeket használunk 0,1 és 3 tömeg% közötti mennyiségben. Ezen komponensek, amelyek hatnál kevesebb szénatomot tartalmaznak, azért előnyösek, mert a ciklohexánnal együtt lepárolva eltávolíthatók, vagy savakká továbboxidálva aránylag könnyen elválaszthatók, vagy még további oxidációval aránylag gyorsan CO₂-dá alakíthatók úgy, hogy az elegy a reakció után aránylag kis mennyiségben tartalmaz zavaró oxigéntartalmú vegyületet.

Ezeknek az alkalmazása nagyon előnyös, nemcsak azért, mert a reakció sebességét jelentősen megnövelik, hanem mivel úgy találtuk, hogy ezek a nincsenek káros hatással az oxidációs eljárás szelektivitására.

A találmány szerinti eljárás egy másik előnyös kiviteli módja szerint a 0,1 tömeg%-nál nagyobb mennyiségű, legfeljebb 5 szénatomos komponensek mellett 0,1 tömeg%-nál nagyobb mennyiségben 6 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületeket is alkalmazunk. Ezek speciálisan a ciklohexanol, ciklohexanon és ciklohexilhidroperoxid. A hexanal és ciklohexán-epoxid szintén nagyon jól használható. Ez a 6 szénatomos vegyület előnyösen 1 tömeg%-nál kisebb mennyiségben van jelen, mivel a nagyobb mennyiség a célvegyületek vonatkozásában csökkenti a szelektivitást. Ez a kiviteli mód előnyös, mivel a ciklohexánoxidáció alatt a legfeljebb 5 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületek mennyisége a kívánatos szint alá csökkenhet. Annak következtében, hogy a körfolyamatba visszavezetendő ciklohexánban a reakcióban keletkező 6 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületeket hagyunk, vagy adott esetben a veszteségeket pótoljuk, nem szükséges a legfeljebb 5 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületeket beszerezni vagy ezeket pótolni.

A gyakorlatban, a 6 szénatomosak mellett, különösen a 4–5 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületek bizonyultak nagyon megfelelőeknek.

A találmány szerinti eljárás harmadik megvalósítási módjának megfelelően 0,1 és 3 tömeg% közötti mennyiségű 6 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületet használunk. Előnyösen 1 tömeg%-nál kevesebb mennyiségben alkalmazunk 6 szénatomos vegyületeket. Ez különös előnnyel bír, ha valójában „tisztá” ciklohexánnal dolgozunk. A 6 szénatomos vegyületet például a ciklohexanon tisztítási eljárásában, a desztillátum alacsonyabb forráspontú frakciójából (amely elsősorban hexanalt és ciklohexén-oxidot tartalmazó ciklohexanon) kaphatjuk. Mindmáig ezek elégetése igen költséges.

A szakember ezeket a kiviteli módokat kombinálhatja is, azaz attól függetlenül, hogy az oxidációs eljárást milyen műveletek révén valósítja meg, egy vagy több jellemzőt egyidejűleg vagy függetlenül alkalmazhat.

Különösen a második kiviteli mód esetében előnyösen úgy járunk el, hogy az oxidáció során keletkezett kimenőgázokat, kívánt esetben a reakcióelegy expanziója-

kor képződött gázkeverékkel együtt (együtt: a gázáram) kondenzáljuk, és minden további tisztítási lépés nélkül betápláljuk a nem katalizált ciklohexánoxidációs reakció elejére. Ezzel a lépéssel gondoskodunk arról, hogy a legfeljebb 6 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületek a kívánt mennyiségben visszakerüljenek a körfolyamatba, és folyamatos eljárás esetén szükségtelenné válik, hogy egyenes vagy gyűrűs oxigéntartalmú vegyületeket adjunk a reakcióelegyhez az oxidációs reakció tökéletes lefutásának biztosítására.

Energetikai előnyei is vannak a fenti eljárásnak, mivel a körfolyamatba visszavezetett gázáram kondenzációjakor felszabadult hő a reaktorba táplálandó friss ciklohexán melegítésére lehet felhasználni. Ez történhet hőcserélőben vagy a gázáramnak közvetlenül a melegítendő ciklohexánban való elnyeletésével.

Oxigéntartalmú gázként oxigént is választhatunk, de levegőt, amely gazdag vagy szegény oxigénben, vagy nitrogénnel vagy más közömbös gázzal kevert oxigént is alkalmazhatunk. A levegő előnyös, de a levegőt további közömbös gázzal elegyíthetjük a robbanás rizikójának megszüntetésére. A robbanás veszélyének elkerülésére általában olyan mennyiségű oxigént tartalmazó gázt vezetünk a reaktorokba, hogy a kimenőgáz oxigénkoncentrációja a robbanási határ alatt maradjon. A betáplált oxigén mennyisége (tisztá oxigénként számítva) rendszerint 0,1 és 50 liter közötti 1 liter ciklohexánra vonatkoztatva. Ez a mennyiség a reakció sebességétől függ, és előnyösen az oxigén kis feleslegben van jelen, de ez nem kritikus, az oxigén mennyisége rendszerint nem korlátozó tényező.

Az oxidációs reaktort elhagyó reakcióelegyet általában kívánatos hűteni, mielőtt a ciklohexilhidroperoxidot hagyjuk elbomlani. A reakcióelegyet rendszerint legalább 10 °C-ra, előnyösen legalább 30 °C-ra hűtjük. A reakcióelegyet előnyösen expanzió révén hűtjük, de használhatunk hőcserélőket is. Ha expanziót alkalmazunk, a ciklohexán egy részét lepároljuk (valamennyi 5–6 szénatomos oxigéntartalmú vegyülettel együtt), amelyet előnyösen visszavezetünk az oxidációhoz. Az expanzióval egyidejűleg az elbontandó ciklohexilhidroperoxid is koncentrálódik. Ez azért előnyös, mert a bontási lépés elvégzését hatékonyabbá teszi, és a bontáshoz kevesebb katalizátorra van szükség (lásd alább).

A ciklohexilhidroperoxid bomlása hűtés után, átmenetifém, például kobalt- vagy krómkatalizátor hatására játszódik le, előnyösen az EP-A-004105 vagy az EP-A-092867 számú európai szabadalmi leírásokban ismertetett módon.

A bontás hőmérséklete rendszerint 20 és 150 °C között, előnyösen 50 és 130 °C között változik. Ebben a lépésben a nyomás nem kritikus, és általában (1–30)×10⁵ Pa közötti.

A ciklohexilhidroperoxid, előnyösen 4 és 50 tömeg% közötti koncentrációban, nagyon előnyösen alkalmazható oxidálószerként alkán-oxidoknak a megfelelő alkénekből való előállítására.

A találmányt a következő, nem korlátozó jellegű példák segítségével mutatjuk be.

A) Összehasonlító példa

Egy 5 literes reaktorba, amely visszafolyató hűtővel van ellátva, tiszta ciklohexánt (99,9 tömeg%, HPLC-minőség) mérünk. A hőmérsékletet 165 °C-ra állítjuk. A reaktorból származó gőzt teljes mértékben kondenzáljuk a hűtőben. A reaktoron levegőt fúvatunk keresztül, és 25 perc eltelte után a kísérletet leállítjuk. Ezt követően a folyadék összetételét analizáljuk. Ciklohexán mellett 0,26 mol% ciklohexil-hidroperoxidot, 0,02 mol% ciklohexanolt és 0,01 mol% ciklohexanont tartalmaz az elegy. Savakat és 3–5 szénatomos komponenseket csak nyomokban találtunk.

I. példa

Egy 5 literes, visszafolyató hűtővel ellátott reaktorba ciklohexánt mérünk. A ciklohexán összesen 0,2 mol% ciklohexil-hidroperoxidot, ciklohexanolt és ciklohexanont tartalmaz. Termosztált fürdő segítségével a reaktor hőmérsékletét 165 °C-ra emeljük, és ezen az értéken tartjuk. A reaktoron levegőt fúvatunk át. A reaktorból származó gőzöket a visszafolyató hűtőben teljes mértékben kondenzáljuk. 25 perc eltelte után a levegő betáplálását megszüntetjük, és a reaktort lehűtjük. A folyadék 1,89 mol% ciklohexil-hidroperoxidot, 0,22 mol% ciklohexanont, 0,20 mol% ciklohexanolt, 0,18 mol%-ban savakat és 0,08 mol%-ban 3–5 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületeket tartalmaz. Ez a kísérlet bizonyítja, hogy 6 szénatomos oxigéntartalmú vegyületek ilyen mennyiségben erőteljesen meggyorsítják a reakciót.

II. példa

Az I. példában leírt reaktorba 0,2 mol% ciklohexanolt, ciklohexanont és ciklohexil-hidroperoxidot, valamint 0,25 mol%-ban 4 és 5 szénatomos oxigéntartalmú vegyületeket (butanolt, pentanont, pentanolt és pentanolt) tartalmazó ciklohexánt mérünk. A hőmérsékletet 165 °C-ra állítjuk be. 25 percig levegőt fúvatunk át az elegyen, majd a reakciót leállítjuk. A folyadék az analízis szerint 2,97 mol% ciklohexil-hidroperoxidot, 0,54 mol% ciklohexanont, 0,43 mol% ciklohexanolt, 0,41 mol% savat és 0,29 mol%-ban 3–5 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületeket tartalmaz. Ez a kísérlet bizonyítja, hogy 4–5 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületek hozzáadása a reakciósebességet megnöveli.

III. példa

A II. példában leírt kísérletet ismételjük meg 160 °C-on. 25 perc eltelte után a reakciót leállítjuk. A folyadék összetétele a következő: 2,03 mol% ciklohexil-hidroperoxid, 0,21 mol% ciklohexanon, 0,19 mol% ciklohexanol, 0,13 mol%-ban savak és 0,26 mol%-ban 3–5 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületek. Ez a kísérlet azt bizonyítja, hogy az I. példa szerinti konverzió mellett jobb szelektivitás érhető el (0,13 mol% sav 0,18 mol% helyett), ha 5 °C-kal alacsonyabb reakció-hőmérsékletet alkalmazunk.

IV. példa

A reaktorba 0,3 mol% ciklohexanolt, ciklohexanont és ciklohexil-hidroperoxidot, és 0,25 mol% mennyiség-

ben 4–5 szénatomos oxigéntartalmú vegyületeket tartalmazó ciklohexánt mérünk. A reaktor hőmérsékletét 160 °C-ra emeljük, és levegőt fúvatunk át a reaktoron. 25 perc eltelte után a reakciót leállítjuk. A folyadék analízise szerint az összetétel a következő: 2,05 mol% ciklohexil-hidroperoxid, 0,23 mol% ciklohexanol, 0,27 mol% ciklohexanon, 0,15 mol%-ban savak és 0,31 mol%-ban 3–5 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületek. Ez a kísérlet azt bizonyítja, hogy a 4–5 szénatomos oxigéntartalmú vegyületek hozzáadása miatt a 6 szénatomos, oxigéntartalmú vegyület nagyobb mennyisége nincs káros hatással a szelektivitásra a II. példát véve alapul.

V. példa

Egy négy, egyenként 25 literes reaktorból álló kaszkád első reaktorába 141,6 kg/óra ciklohexánt táplálunk. Ez a folyadékáram ciklohexán mellett 0,12 tömeg% ciklohexil-hidroperoxidot, 0,32 tömeg% ciklohexanolt, 0,19 tömeg% ciklohexanont és 0,34 tömeg%, legfeljebb 5 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületet tartalmaz. A reaktorokat folyamatosan működtetjük 9,7 bar nyomáson és 169–170 °C-on. A reaktorokból eltávozó gázáram nitrogén mellett 54 kg/óra ciklohexángőzt és kis mennyiségben legfeljebb 6 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületeket tartalmaz. Az oxigéntartalmú vegyületek főként butanolból, 2-pentanonból, pentanolból, pentanoltól és ciklopentanoltól, azaz főként 4 és 5 szénatomos vegyületekből, és 6 szénatomos vegyületeként hexanoltól és epoxi-ciklohexánból állnak. Ezt a gőzt 87,6 kg/óra hideg ciklohexánban abszorbeáltatjuk, és ezt az elegyet használjuk az első reaktor feltöltésére. Az így módon végzett recirkulációval az oxidálandó ciklohexánban levő oxigéntartalmú vegyületek mennyiségét nagyjából állandó értéken tudjuk tartani, ez a mennyiség elegendő ahhoz, hogy a folyamatos reakció egyenletesen és simán menjen végbe. A reaktorok mindegyikébe 1,6 kg/óra levegőt vezetünk. A reakciót, és különösen a tartózkodási időt úgy szabályozzuk (a ciklohexánbetáplálás beállításával), hogy a kilépő reakcióelegyen 2 tömeg%-ot alig meghaladó mennyiségű ciklohexil-hidroperoxid legyen jelen. Ilyen körülmények között a tartózkodási idő 0,7 óra, és a negyedik oxidációs reaktort elhagyó folyadékáram 88,6 kg/óra, amely 2,2 tömeg% ciklohexil-hidroperoxidot, 1,6 tömeg% ciklohexanolt, 0,76 tömeg% ciklohexanont, 0,4 tömeg% savat és 0,27 tömeg%-ban 3–5 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületeket tartalmaz. A hatékonyság a céltermékben (ciklohexil-hidroperoxid, ciklohexanon és ciklohexanol) kifejezve 87 tömeg%. Expandálással (lepárlással, főként a ciklohexán lepárlásával) a reakcióelegyet 110 °C-ra hűtjük. Az elegyenben a ciklohexil-hidroperoxid koncentrációja a hűtés után 3,1 tömeg%.

VI. példa

Az V. példában leírt berendezés első reaktorába 181 kg/óra sebességgel ciklohexánt töltünk. Ennek a folyadékáramnak az összetétele a következő: 0,12 tömeg% ciklohexil-hidroperoxid, 0,27 tömeg% ciklohexanol, 0,16 tömeg% ciklohexanon és 0,63 tömeg%-ban

legfeljebb 5 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületek. Az oxidációs reaktorokat az V. példában leírt módon működtetjük 9,7 bar nyomáson és 169–170 °C hőmérsékleten. A reaktorokból távozó gázáram nitrogén mellett 66,5 kg/óra ciklohexángőzt és kis mennyiségben legfeljebb 6 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületeket tartalmaz. Ezt a gőzt 114,5 kg/óra hideg ciklohexánban abszorbeáltatjuk, és ezt a keveréket tápláljuk be az első reaktorba. Minden reaktorba 1,8 kg/óra levegőt vezetünk. A reakciót, és különösen a tartózkodási időt úgy szabályozzuk (a ciklohexán betáplálásának beállításával), hogy a távozó reakcióelegyben a ciklohexil-hidroperoxid 2 tömeg%-ot alig meghaladó mennyiségben legyen jelen. Ilyen körülmények között a tartózkodási idő 0,55 óra, és a negyedik reaktort elhagyó folyadékáram 115,5 kg/óra. Ez az áram 2,3 tömeg% ciklohexil-hidroperoxidot, 1,3 tömeg% ciklohexanolt, 0,6 tömeg% ciklohexanont, 0,31 tömeg% savat és 0,28 tömeg%-ban 3–5 szénatomos oxigéntartalmú vegyületeket tartalmaz. A hatékonyság a céltermékekben (ciklohexil-hidroperoxidban, ciklohexanonban és ciklohexanolban) kifejezve 88 tömeg%.

Ez a példa azt mutatja, hogy a reakció sebessége jól kivehetően nő 3–5 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületek 0,3 és 0,6 tömeg%-nyi mennyiségének hatására, ugyanakkor a célvegyületek vonatkozásában a szelektivitás is javul valamelyest.

Ezen példa alapján bizonyossá válik, hogy egy sima, egyenletes, folyamatos, nem katalizált ciklohexánoxidáció megvalósítható.

VII. példa

A VI. példában leírt módon a berendezésbe 181 kg/óra ciklohexánt táplálunk be, amely 90 kg/óra tiszta ciklohexánt, 66,5 kg/óra reaktorból származó gőzt és 24,5 kg, a rendszerből távozó reakcióelegy expandálásával kapott (amelynek következtében az elegy hőmérséklete 180 °C-ról 110 °C-ra csökkent) gőzt tartalmaz. Az első reaktorba betáplált ciklohexán összetétele a következő: 0,19 tömeg% ciklohexil-hidroperoxid, 0,35 tömeg% ciklohexanol, 0,21 tömeg% ciklohexanon és 0,72 tömeg%-ban 3–5 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületek. A negyedik reaktort elhagyó folyadékáram 115 kg/óra. Ez az áram 2,4 tömeg% ciklohexil-hidroperoxidot, 1,5 tömeg% ciklohexanolt, 0,8 tömeg% ciklohexanont, 0,42 tömeg% savat és 0,30 tömeg%-ban 3–5 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületeket tartalmaz.

Ez a kísérlet azt mutatja, hogy az eljárásból származó termékeknek a folyamatba való visszavezetése nagyon alkalmas a ciklohexán 3–5 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületekkel való ellátására.

VIII. példa

A VI. példában kapott ciklohexil-hidroperoxidot tartalmazó termékkel elvégeztük az EP–A–92867 számú szabadalmi leírás I. példájában leírt peroxidbontási reakciót. A kapott elegyet, amely főként ciklohexanolból és ciklohexanonból áll, desztillációval elválasztjuk. Az első oszlopon a ciklohexanonnál könnyebb oxigén-

tartalmú vegyületek különülnek el. Ezek a hexanal, 1,2-dihidroxil-ciklohexán, epoxi-ciklohexán és valamennyi ciklohexanon.

A III. példában leírt módon ciklohexánt levegővel oxidálunk, a tiszta ciklohexánhoz (amely 0,3 tömeg% 5 szénatomos és 0,6 tömeg% 6 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületet tartalmaz) a fentiek szerint az első oszlopról kapott elegyből 1,0 tömeg%-nyi mennyiséget adunk. 25 perces oxidáció után a kapott folyadék összetétele a következő: 2,6 tömeg% ciklohexil-hidroperoxid, 0,47 tömeg% ciklohexanol, 0,74 tömeg% ciklohexanon, 0,41 tömeg%-ban savak és 0,62 tömeg%-ban 3–5 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületek.

A fenti példák bizonyítják, hogy a ciklohexanon és ciklohexanol előállítási eljárásában több pont van, ahol olyan oxigéntartalmú vegyületek képződnek, amelyek nagyon előnyösen használhatók a találmány szerinti eljárásban.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás ciklohexil-hidroperoxid előállítására ciklohexánnak 0,5–8 tömeg% ciklohexil-hidroperoxidból, 0,1–4 tömeg% ciklohexanolból és ciklohexanonból, valamint ciklohexánból álló keverékké való alakításával, amelyet oxigéntartalmú gázzal, 130 és 200 °C közötti hőmérsékleten, $(4-50) \times 10^5$ Pa közötti nyomáson, 0,05–14 óra alatt, katalizátor távollétében végzünk, kívánt esetben a reakció után a keverék részleges expandáltatásával, *azzal jellemezve*, hogy olyan ciklohexánt alkalmazunk, amelyhez az oxidációs reakció megkezdésekor a 0,1 és 3 tömeg% közötti mennyiségben legfeljebb 6 szénatomos, egyenes vagy gyűrűs alkilancú, oxigéntartalmú vegyületeket adunk, mimellett a nem katalizált ciklohexánoxidációs eljárás megindítására 0,1 és 3 tömeg% közötti mennyiségű, legfeljebb 6 szénatomot tartalmazó, egyenes vagy gyűrűs alkilancú, oxigéntartalmú vegyületet adunk a ciklohexánhoz, és azt követően a ciklohexánkeveréken oxigéntartalmú gázt vezetünk át, miközben az elegyet 130 és 200 °C közötti hőmérsékleten és $(4-50) \times 10^5$ Pa közötti nyomáson tartjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oxidációt folyamatosan, legalább két egységből álló reaktorsorban végezzük, az oxidációs reakciót az első reaktor(ok)ban kezdjük, és a ciklohexil-hidroperoxid, ciklohexanol és ciklohexanon mennyiségét minden reaktorban emeljük.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az 1. igénypont szerinti oxigéntartalmú vegyületeket abba a reaktoregységbe tápláljuk, amelyben az oxidációt megkezdjük.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy oxigéntartalmú vegyületekként hangyasavat, ecetsavat, etanolt, acetaldehidet, 1-propanolt, 2-propanolt, propanolt, propanont, butanolt, butanont, 1-butanolt, 2-butanolt, 2-pentanont, pentanolt, pentanolt, ciklopentanolt, ciklohexanolt, ciklohexanont, 6-hidroxi-hexanont, 6-hidroxi-hexanalt, 1,2-dihidroxi-

ciklohexánt, ciklohexil-hidroperoxidot, ciklohexén-oxidot vagy ezek elegyeit használjuk.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oxigéntartalmú vegyületeket az oxidálandó ciklohexán 0,25 tömeg%-ánál nagyobb mennyiségben alkalmazzuk.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oxigéntartalmú vegyületeket a ciklohexán oxidációs reakciójának a körfolyamatba visszavezethető folyadékáramával visszük be a reakcióelegybe.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás olyan elegy előállítására, amely a reakció után több ciklohexil-hidroperoxidot tartalmaz, mint ciklohexanolt és ciklohexanont együttevve, *azzal jellemezve*, hogy a megfelelő kiindulási anyagokat és reakciókörülményeket alkalmazzuk.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oxidálandó ciklohexánban 0,1 és 3 tömeg% közötti mennyiségben legfeljebb 5 szénatomos, egyenes vagy gyűrűs alkilláncú, oxigéntartalmú vegyületet alkalmazunk.

9. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oxidálandó ciklohexánban

több mint 0,1 tömeg%, 1. igénypont szerinti, legfeljebb 5 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületet és 0,1–1 tömeg%, 1. igénypont szerinti, 6 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületet alkalmazunk.

5 10. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oxidálandó ciklohexánban 0,1–3 tömeg% 1. igénypont szerinti, 6 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületet alkalmazunk.

10 11. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oxidációs reakció megkezdésekor a ciklohexánhoz 0,1 és 1 tömeg% közötti mennyiségben 6 szénatomos, oxigéntartalmú vegyületet adunk.

15 12. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oxidációs reakció megkezdésekor a ciklohexánhoz 0,1 és 1 tömeg% közötti mennyiségben legfeljebb 5 szénatomos, egyenes vagy gyűrűs alkilláncú, oxigéntartalmú vegyületeket adunk.

20 13. A 11. vagy 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oxidációs reakciót legalább két egységből álló reaktorsorban végezzük, az oxidációs reakciót az első reaktorban vagy reaktorokban kezdjük, és a ciklohexil-hidroperoxid, ciklohexanol és ciklohexanon mennyiségét minden reaktoregységben emeljük.