



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

213 562
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 07 C 49/503

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené

(21)

03 12 76

(PV 7853-76)

(40) Zverejnené

(45) Vydané

15 09 81

01 03 84

(75)

Autor vynálezu

HRONEC MILAN ing.CSc., VESELÍ VÁCLAV prog.ing.DrSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob súčasnej výroby cykloalkanonov a peroxidu vodíka

1

Vynález sa týka spôsobu súčasnej výroby cykloalkanonov a peroxidu vodíka katalyzovanou oxydáciou cykloalkanonov s molekulovým kyslíkom v kapalnej fáze.

Sú známe viaceré technológie, ktorými možno pripraviť cykloalkanony v ekonomicky výhodných podmienkach. Ich výber závisí predovšetkým od surovinovej základne. Cyklohexanon ako doteras najbežnejší cykloalkanon sa vyrába z cyklohexylamínu alebo cyklohexanolu dehydrogenáciou, prípadne priamou oxydáciou cyklohexánu. Dehydrogenácia cyklohexylamínu prebieha v prúde vodíka a vodnej pary pri teplote 160°C až 200°C na meď alebo chromitane nikelnatom ako katalyzátoroch. Vznikajúci imín sa hydrolyzuje na cyklohexanón. Celý proces môže vychádzať z anilínu, ktorý v zmesi s vodíkom a vodnou parou v mólom pomere 10 : 75 : 15 prechádza v uvedených podmienkach na cyklohexanon / 80%/, cyklohexylamín/10%/ anilín a fenol / 0,5%/ a ďalšie vedľajšie produkty. Dehydrogenácia cyklohexanolu sa uskutočňuje pri teplote 400°C na katalyzátoroch, ktoré nepôsobia dehydratačne. Osvedčila sa zliatina zinku a železa, resp. krúžky z pozinkovaného plechu. Reaktor je rárový vyhrievaný dynamými plynni, dowthermom, alebo ortuťovými parami. V produkte je asi 75% cyklohexanónu a 23% cyklohexanolu. Vedľajšie splodiny sa oddeľujú destilačne. Cykloalkanóny sa dajú pripraviť aj oxydáciou príslušných cykloalkánov. Spravidla sa získava zmes príslušného alkoholu a ketónu. Oxiduje sa vzduchom v prítomnosti alebo neprítomnosti kyseliny boritej resp. jej esterov. Ako katalyzátory sa používajú soli kobaltu alebo mangánu. Oxiduje sa

213 582

pri teplote 140°C až 170°C . Pomer alkoholu ku ketónu závisí od procesu a pohybuje sa od 10 : 1 až 3 : 2. Okrem toho vznikajú aj dikarboxylové kyseliny a trochu monokarboxylových kyselín. Cykloalkanóny možno získavať aj oxidáciou príslušných cyklánov na palnatých katalyzátoroch, prípadne oxidáciou cykloalkylbensénov cez príslušný hydroperox, ktorý kyselo katalyzovaným rozkladom dáva fenol a cykloalkanón. Spôsob súčasnej výroby cykloalkanonov a peroxidu vodíka doteraz nie je známy. Tieto nedostatky v podstatnej miere odstraňuje spôsob súčasnej výroby cykloalkanonov s 5 až 12-timi atómami uhlíka v molekule a peroxidu vodíka oxidáciou cykloalkanolov s molekulovým kyslíkom v kvapalnej fáze podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že ako katalyzátory sa používajú neperchodné alebo prechodné kovy prípadne lantanidy vo forme polynukleárných komplexov tých kovov fyzikálne alebo chemicky viazaných na organických alebo anorganických nosičoch. Oxidácia sa uskutočňuje pri teplotách 80°C až 130°C , pričom je výhodné postupne snižovanie teploty tak ako prebieha oxidácia. Kvôli zvyšovaniu počiatočných rýchlostí oxidácie cyklohexanolu je vhodné na začiatku reakcie pridať ku katalyzátorom iniciátory radikálovej reakcie, ktorými bývajú najčastejšie termicky málo stabilné organické zlúčeniny napr. azosolúčeniny, peroxidy, hydroperoxidy ap. a to v koncentrácii 0,01 až 5% váh. iniciátora.

Pr í k l a d 1

Do reaktory v ktorom je zabezpečený intenzívny styk plynnej a kvapalnej fázy sa pridá cyklohexanol obsahujúci 1,35 % hm. kuménhydroperoxidu ako iniciátora. Po vyhriať na teplotu 115°C sa zmes oxiduje pri 0,1 MPa s kyslíkom 475 minút. Po ochlazení sa v oxidáčnej zmesi stanovili ako hlavné produkty peroxid vodíka v koncentrácii 1,1 % hm, a cyklohexanon v koncentrácii 9,8 % hm. Selektivita oxidácie bola 93,8 %.

Pr í k l a d 2

Postup rovnaký ako v príklade 1, ale k oxidujúcej zmesi sa pridalo 0,13% hm. katalyzátora vťahované na reagujúci zmes. Kovový katalyzátor bol vo forme komplexu, ktorý je viazaný na nosič tvorený kyslíčnikmi železa. Katalyzátor obsahoval 0,95% železa, 0,15% meďi. Po 110 minútach oxidácie vzniklo 1,2 % hm. peroxidu vodíka a 10,1% hm. cyklohexanonu. selektivita oxidácie bola 98,7 %.

Pr í k l a d 3

Cyklohexanol obsahujúci 0,43 % hm. dilauroylperoxidu ako iniciátora sa oxidoval pri 112°C a 0,2 MPa s kyslíkom za katalytického účinku komplexu, ktorý má v priemere 4 jadrá. Tento obsahoval 1,49 % hm. cínu a 0,21 % hm. céru. Množstvo katalyzátora v reakčnej zmesi tvorilo 0,3 % hm. Po 210 minútach oxidácie vzniklo 1,0 % hm. peroxidu vodíka a 9,85 % hm. cyklohexanonu. Selektivita oxidácie bola 94,6 %.

Pr í k l a d 4

Cyklohexanol sa oxidoval pri 110°C a 0,27 MPa s kyslíkom za katalytického účinku štvorjadrového komplexu obsahujúceho 2,4 % hm. chrómu a 0,11 % hm. ortuť. Množstvo katalyzátora v zmesi bolo 0,21 % hm. Po šiestich hodinách oxidácie s kyslíkom vzniklo 8,9

hm. cyklododekanónu.

Výhody spôsobu súčasnej výroby cykloalkanónov a peroxidu vodíka oxidáciou cykloalkanolov s molekulovým kyslíkom v kvapalnej fáze podľa vynálezu spočívajú okrem iného v tom, že reakcia prebieha za výhodných ekonomických podmienok a je jednoducho prevediteľná.

Všetky alkanóny sú surovinou pre polyamidy. Cyklopentanón pre polyamid 5, cyklohexanón pre kaprolaktán a polyamid 6, cyklooktanón pre polyamid 8 a cyklodekanón pre polyamid 12 a 6/12. Ďalšie ich použitie je ako rozpúšťadlo, prípadne pre prípravu živíc. Ich oxidáciou sa získajú alifatické dikarboxylové kyseliny.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob súčasnej výroby cykloalkanónov s 5 až 12 atómami uhlíka v kruhu a peroxidu vodíka oxidáciou príslušných cykloalkanolov s molekulovým kyslíkom v kvapalnej fáze vyznačujúci sa tým, že ako katalyzátory sa používajú neprechodné kovy, prechodné kovy prípadne lantanidy vo forme polynukleárných komplexov, alebo tieto fyzikálne alebo chemicky viazané na anorganické nosiče prípadne kombinované s iniciátormi radikálových reakcií, obvykle s azozlúčeninami, peroxidmi alebo hydroperoxidmi.