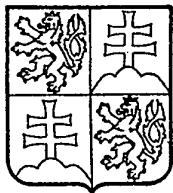


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍU

274 371

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. ⁵
C 07 C 35/08
C 07 C 49/403

(21) EV 719-89.U

(22) Prihlášené 02 02 89

(40) Zverejnené 12 09 90

(45) Vydané 31 07 92

(75) Autor vynálezu

HRONEC MILAN ing. DrSc.,
CVENGROŠOVÁ ZUZANA ing. CSc., BRATISLAVA,
OLEJNÍK VINCENT ing., STRÁŽSKE,
LICHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE,
JUHÁŠ STANISLAV ing. CSc., STRÁŽSKE,
KOLNÁR GABRIEL ing., MICHALOVCE

(54)

Spôsob výroby zmesi cyklohexanolu a
cyklohexanonu

(57) Riešenie sa týka spôsobu výroby cyklohexanonu a cyklohexanolu založenom na oxidácii cyklohexánu molekulovým kyslíkom a selektívnom rozklade cyklohexylhydroperoxidu zmesnými kovovými katalyzátormi. Podstatou riešenia je, že proces oxidácie sa katalyzuje celým množstvom kobaltnatého katalyzátora a maximálne 95 % hmot. chromitých a lítnych solí z celkového množstva, rozpustnými v reakčnom prostredí, pričom zostávajúce množstvo chromitých a lítnych solí sa použije na selektívny rozklad hydroperoxidov nachádzajúcich sa v oxidačnom produkte, ktorý prebieha pri teplotách 60 až 125 °C v procesoch destilačného oddeľovania nezreagovaného cyklohexánu z reakčnej zmesi.

Vynález sa týka spôsobu výroby cyklohexanonu a cyklohexanolu založený na oxidácii cyklohexánu molekulovým kyslíkom a selektívnom rozklade cyklohexylhydroperoxidu zmesnými kovovými katalyzátormi.

Cyklohexanon, dôležitý medziprodukt na výrobu kaprolaktámu sa priemyselne vyrába z cyklohexánu alebo fenolu hydrogenáciou a následnou dehydrogenáciou vzniknutého cyklohexanolu. Cyklohexán sa oxiduje vzduchom pri takom tlaku, aby sa jednak zachovala kvapalná fáza a zároveň aby sa zabezpečil obvod reakčného tepla odparovaním cyklohexánu. Reakčná teplota je závislá od toho či sa používa kovový katalyzátor alebo reakcia prebieha v neprítomnosti katalyzátora. Katalyzované reakcie prebiehajú pri teplotách 150 až 170 °C a množstvo kovového katalyzátora býva veľmi nízke, menej ako 8 ppm. Najdôležitejšou požiadavkou pri oxidácii cyklohexánu je dosahovanie vysokej selektivity reakcie. Vzhľadom k typickému radikálovému mechanizmu oxidácie cyklohexánu sa to v praxi zabezpečuje tým, že reakcia prebieha len pri nízkych konverziách cyklohexánu, obvykle menej ako 4 až 6 %. Aj napriek tomu vznikajú následnými a bočnými reakciami vedľajšie zlúčeniny v množstve až 25 %. Hlavnými produktami oxidácie je vždy zmes cyklohexanolu a cyklohexanonu. Vzájomný pomer týchto látok v reakčnej zmesi je závislý hlavne od typu kovového katalyzátora. Pri použití kobaltového katalyzátora tento pomer býva okolo 2. Okrem uvedených kyslíkatých produktov reakčná zmes obsahuje aj cyklohexylhydroperoxid. Jeho koncentrácia v reakčnej zmesi na výstupe z reaktora je závislá od viacerých faktorov a pohybuje sa od 0,7 % hmot. až do 1,2 % hmot. Na hodnotu koncentrácie významne vplyva typ reaktora používaného na oxidáciu, zloženie a koncentrácia kovového katalyzátora a spôsob jeho pridávania do reaktora v priebehu oxidácie. Keďže rozkladom cyklohexylhydroperoxidu vzniká cyklohexanol a cyklohexanon je z hľadiska výslednej selektivity procesu výroby dôležité zabezpečiť vysokú selektivitu jeho rozkladu na uvedené zlúčeniny. Termický rozklad tohoto hydroperoxidu je menej selektívny ako katalytický. K rozkladu dochádza pri spracovaní reakčnej zmesi a to hlavne v stupni, v ktorom sa destilačne oddeľuje nezreagovaný cyklohexán od oxidáčnych produktov. Pri tejto separácii nesmie dochádzať k zakonzentrovaniu cyklohexylhydroperoxidu a preto treba proces viesť tak, aby sa tento hydroperoxid rozkladal.

Uvedené nedostatky výroby zmesi cyklohexanolu a cyklohexanonu založenej na oxidácii cyklohexánu molekulovým kyslíkom pri teplotách 150 až 165 °C a tlaku 0,8 až 1,0 MPa v prítomnosti katalyzátorov na báze zmesi solí kobaltu, chrómu a lítia sa odstraňujú spôsobom podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že proces oxidácie sa katalyzuje celým množstvom kobaltového katalyzátora a maximálne 95-imi percentami solí Cr^{3+} a Li^+ rozpustnými v reakčnom prostredí, pričom zostávajúce množstvo solí Cr^{3+} a Li^+ sa použije na selektívny rozklad hydroperoxidov nachádzajúcich sa v oxidačnom produkte, ktorý prebieha pri teplotách 60 až 125 °C v procesoch destilačného oddeľovania nezreagovaného cyklohexánu z reakčnej zmesi.

Množstvo zmesného katalyzátora, ktoré sa používa v popísanom procese býva 0,1 až 10 ppm vzťahované na množstvo kvapalného cyklohexánu v oxidačnom reaktore. Z tohoto množstva je 30 až 60 % hmot. solí kobaltu a zvyšok tvorí soli Cr^{3+} a Li^+ . Tieto dva kovové ióny vo forme solí, ktoré sú rozpustné v reakčnom systéme sa používajú vo vzájomnom mólovom pomere 100 : 1 až 5 : 1. Pridávajú sa jednak do oxidačného reaktora, ale časť sa pridáva do rektifikačnej kolóny, v ktorej sa separuje nezreagovaný cyklohexán od oxidáčnych produktov. Do kolóny sa môžu pridávať na ľubovoľnú prepážku alebo do varáka kolóny. V prítomnosti týchto zmesných katalyzátorov dochádza k selektívnemu rozkladu cyklohexylhydroperoxidu, pričom v porovnaní s termickým rozkladom alebo rozkladom v prítomnosti kobaltového katalyzátora sa zvyšuje pomer tvorby cyklohexanonu k cyklohexanolu a znižuje sa koncentrácia tohoto hydroperoxidu na odtahu z destilačnej kolóny. V prítomnosti solí Cr^{3+} a Li^+ sa nepodporuje priebeh následných neželateľných

kondenzačných, resp. iných reakcií. Výhody spôsobu výroby zmesi cyklohexanolu a cyklohexanonu podľa vynálezu vidieť z nasledovných príkladov.

Príklad 1

Do reaktora pozostávajúceho zo šiestich členov kaskády sa cez skrubery vedie 294,2 t/h cirkulačného cyklohexánu, z ktorého je 293,2 t/h cyklohexánu, 0,383 t/h cyklohexanolu, 0,206 t/h cyklohexanonu a 0,294 t/h vody. Reaktorom pretekajúca kvapalina sa prebubláva vzduchom v množstve 22,8 t/h. Oxidácia prebieha pri priemernej teplote 157 °C za katalytického účinku nafténátu kobaltnatého, ktorý sa pridáva vo forme roztoku v cyklohexáne, obsahujúceho 1,03 hmot. % kobaltu. Roztok kobaltnatého katalyzátora sa dávkuje následovne, do prvého člena kaskády 40 dm³ h⁻¹ a do druhého až piateho člena kaskády rovnako po 6 dm³ h⁻¹. Do šiesteho člena kaskády sa pridáva 20 dm³ h⁻¹ 0,91 % hmot. roztoku chromitých a lítnych solí v cyklohexáne. Mólóv pomer uvedených kovov je 17 : 1. Na výstupe z reaktora oxidačná zmes obsahuje cyklohexanol a cyklohexanon v hmotnostnom pomere 1,45, pričom po oddelení nezreagovaného cyklohexánu v rektifikačnej kolóne v ktorej vo varáku je teplota 118 °C ostáva v destilačnom zvyšku 0,67 % hmot. cyklohexylhydroperoxidu.

Príklad 2

Postup, podmienky a množstvá ako v príklade 1 s tým rozdielom, že soli Cr³⁺ a Li⁺ vo forme 1,07 % hmot. roztoku v cyklohexáne sa pridávajú do piateho a šiesteho člena kaskády oxidačného reaktora v množstve po 6 dm³ h⁻¹. Mólóv pomer uvedených kovov je 59 : 1. Do rektifikačnej kolóny použitej na oddelenie nezreagovaného cyklohexánu z reakčnej zmesi v ktorej teplota vo varáku je 109 °C sa pridáva uvedený roztok solí Cr³⁺ a Li⁺ v množstve 15 dm³ h⁻¹. Destilačný zbytok obsahuje cyklohexylhydroperoxid o koncentrácii 0,32 % hmot., pričom hmotnostný pomer cyklohexanolu a cyklohexanonu v tomto zbytku je 1,40.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby zmesi cyklohexanolu a cyklohexanonu založený na oxidácii cyklohexánu molekulovým kyslíkom pri teplotách 150 až 170 °C a tlaku 0,8 až 1,0 MPa v prítomnosti katalyzátora na báze zmesi solí kobaltu, chrómu a lítia, v koncentrácii 0,1 až 10 ppm vztiahnuté na množstvo kvapalného cyklohexánu v oxidačnom reaktore vyznačujúci sa tým, že proces oxidácie sa katalyzuje celým množstvom kobaltného katalyzátora a maximálne 95-imi hmot. % chromitých a lítnych solí z celkového množstva, rozpustnými v reakčnom prostredí, pričom zostávajúce množstvo chromitých a lítnych solí sa použije na selektívny rozklad hydroperoxidov nachádzajúcich sa v oxidačnom produkte, ktorý prebieha pri teplotách 60 až 125 °C v procesoch destilačného oddeľovania nezreagovaného cyklohexánu z reakčnej zmesi.