

(19) C2 (11) 44214 (13) UA

(98) Юридична фірма "Грищенко та Партнери", вул. Мечнікова, 20, 01021, м. Київ

(85) null

(74) Льгова Майя Миколаївна, (UA)

(45) [2002-02-15]

(43) [1999-11-12]

(24) 2002-02-15

(22) 1993-07-08

(12) null

(21) 93002267

(46) 2002-02-15

(86)

(30) 9201269 1992-07-15 NL

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЦИКЛОГЕКСИЛГІДРОПЕРОКСИДУ, СПОСІБ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ БЕЗ КАТАЛІЗАТОРА

(56)

(71)

(72) NL Ван Де Моєсдік Корнеліс Герардус Марія NL Ван Де Моєсдік Корнеліс Герардус Марія NL Ван Де Моєсдік Корнеліс Герардус Марія

(73) NL ДСМ Н.В. NL ДСМ Н.В. NL DSM N.V.

Настоящее изобретение относится к способу получения циклогексилгидропероксида за счет превращения циклогексана в смесь, состоящую, главным образом, из 0,5-8 вес.% циклогексилгидропероксида и 0,1-4 вес.% циклогексанола и циклогексанона в циклогексане, что осуществляют, используя кислородсодержащий газ при температуре от 130 до 200°C и давлении от 4 до 50 бар в течение промежутка времени от 0,05 до 14 часов без катализатора, и необязательно подвергая полученную после реакции смесь частичному расширению, причем этот процесс отличается тем, что в начале процесса окисления в циклогексане присутствует от 0,1 до 3 вес.% оксидных продуктов с линейными или циклическими цепями, содержащими от 1 до 6 атомов углерода.

Цей винахід стосується процесу виробництва циклогексилгідропероксиду за допомогою перетворення циклогексану в суміш, що містить, у відсотках за масою, 0,5-8 % циклогексилгідропероксиду і 0,1-4 % циклогексанону в циклогексані, причому процес перетворення здійснюють, використовуючи газ, що містить кисень, при температурі в межах 130-200 °C і тиску в межах 4-50 бар, при відсутності каталізатора, протягом періоду часу 0,05-14 годин, і додатково забезпечуючи часткове розширення суміші після закінчення реакції. Цей процес характеризується тим, що циклогексан на початку реакції окислення містить 0,1-3 відсотки, за масою, оксидних продуктів з лінійними або циклічними алкіловими ланцюжками, що містять 1-6 атомів вуглецю.

The invention relates to a process for the preparation of cyclohexyl hydroperoxide by converting cyclohexane into a mixture consisting substantially of 0.5-8 wt.% of cyclohexyl hydroperoxide and 0.1-4 wt.% of cyclohexanone in cyclohexane, this being effected using an oxygen-containing gas at a temperature between 130 and 200°C and a pressure between 4 and 50 bar during 0.05 to 14 hours in the absence of catalysts, and optionally subjecting the mixture after the reaction to partial expansion, this process being characterized in that 0.1 to 3 wt.% of oxidic products with linear or cyclic alkyl chains with 1-6 carbon atoms are present in the cyclohexane at the start of the oxidation reaction.

1. Способ получения циклогексилгидропероксида за счет превращения циклогексана в смесь, состоящую в основном из 0,5-8 вес.% циклогексилгидропероксида и 0,1-4 вес.% циклогексанола, циклогексанона в циклогексане, при этом осуществляют обработку циклогексана кислородсодержащим газом при температуре от 130 до 200°C и давлении от 4 до 50 бар, в течение промежутка времени от 0,05 до 14 часов, без катализатора, и необязательно подвергая полученную в результате реакции смесь частичному расширению, **отличающийся** тем, что в начале реакции окисления используют циклогексан, содержащий от 0,1 до 3 вес.% оксидных продуктов с линейной или циклическими алкильными цепями, содержащими от 1 до 6 атомов углерода.
2. Способ по пункту 1, **отличающийся** тем, что окисление ведут непрерывно в серии из, по крайней мере, двух реакторных частей, в которой начало реакции окисления имеет место в первой части реактора или первых частях реакторов, и где количество циклогексилгидропероксида, циклогексанола и циклогексанона возрастает в каждой части реактора.
3. Способ по пункту 2, **отличающийся** тем, что оксидные продукты подают в часть реактора, в которой происходит начало окисления.
4. Способ по любому из пунктов 1-3, **отличающийся** тем, что для окисления циклогексана, в качестве оксидных продуктов, используют муравьиную кислоту, уксусную кислоту, этанол, ацетальдегид, 1-пропанол, 2-пропанол, пропанал, пропанон, бутанал, бутанон, 1-бутанол, 2-бутанол, 2-пентанон, пентанал, пентанол, циклопентанол, циклогексанол, циклогексанон, 6-гидроксигексанон, 6-гидроксигексанал, 1,2-дигидроксициклогексан, циклогексилгидропероксид, циклогексаноксид или их смеси.
5. Способ по любому из пунктов 1-4, **отличающийся** тем, что проводят окисление циклогексана, который содержит более 0,25 вес.% оксидных продуктов.
6. Способ по любому из пунктов 1-5, **отличающийся** тем, что используют оксидные продукты, которые получают из рециклизуемых потоков процесса окисления циклогексана.
7. Способ по любому из пунктов 1-6, **отличающийся** тем, что проводят реакцию окисления, после которой смесь содержит больше циклогексилгидропероксида, нежели циклогексанола плюс циклогексанона (в вес.%).
8. Способ окисления циклогексана без катализатора в начале процесса, **отличающийся** тем, что для начала процесса окисления к циклогексану добавляют 0,1-3 вес.% оксидных продуктов с линейными или циклическими алкильными цепями, содержащими 3-6 атомов углерода, и затем пропускают кислородсодержащий газ через смесь циклогексана, причем температуру этой смеси поддерживают между 130°C и 200°C и давление от 4 до 50 бар.
9. Способ по любому из пунктов 1-8, **отличающийся** тем, что проводят процесс окисления циклогексана, который содержит 0,1-3 вес.% линейных или циклических оксидных продуктов, содержащих от 1 до 5 атомов углерода.
10. Способ по любому из пунктов 1-8, **отличающийся** тем, что проводят окисление циклогексана, который содержит более 0,1 вес.% оксидных продуктов, содержащих 1-5 атомов углерода и 0,1-1 вес.% оксидных продуктов, содержащих 6 атомов углерода.
11. Способ по любому из пунктов 1-8, **отличающийся** тем, что проводят окисление циклогексана, который содержит 0,1-3 вес.% оксидных продуктов, содержащих 6 атомов углерода.
12. Способ получения циклогексилгидропероксида за счет превращения циклогексана в смесь, состоящую в основном из 0,5-8 вес.% циклогексилгидропероксида и 0,1-4 вес.% циклогексанола и циклогексанона в циклогексане, при этом осуществляют обработку циклогексана кислородсодержащим газом при температуре от 130 до 200°C и давлении от 4 до 50 бар в течение 0,05 до 14 часов в отсутствие катализаторов, и необязательно подвергая полученную в результате реакции смесь частичному расширению, **отличающийся** тем, что проводят реакцию окисления, когда в начале процесса окисления в циклогексане содержится от 0,1 до 1 вес.% оксидных продуктов с циклическими алкильными цепями, содержащими 6 атомов углерода.
13. Способ получения циклогексилгидропероксида по п. 12, за счет превращения циклогексана в смесь, состоящую в основном из 0,5-8 вес.% циклогексилгидропероксида и 0,1-4 вес.% циклогексанола и циклогексанона в циклогексане, при этом осуществляют обработку циклогексана кислородсодержащим газом при температуре от 130 до 200°C и давлении от 4 до 50 бар в течение от 0,05 до 14 часов без катализатора и необязательно подвергая полученную после реакции смесь частичному расширению, **отличающийся** тем, что в начале реакции окисления циклогексан содержит от 0,1 до 1 вес.% оксидных продуктов с циклическими алкильными цепями, содержащими 1-5 атомов углерода.
14. Способ по любому из пп. 12-13, **отличающийся** тем, что реакцию ведут непрерывно в серии из, по крайней мере, двух реакторных частей, в которых начало реакции окисления происходит в первой реакторной части или первых реакторных частях и где количество циклогексилгидропероксида, циклогексанола и циклогексанона возрастает в каждой части реактора.

Настоящее изобретение относится к способу получения циклогексилгидропероксида путем превращения циклогексана в смесь, состоящую в основном из 0,5 - 8вес.% циклогексилгидропероксида и 0,1 - 4вес.% циклогексанола и циклогексанона в циклогексане, причем реакцию ведут в присутствии кислородсодержащего газа при температуре от 130 до 200°C и давлении от 4 до 50 бар в течение промежутка времени от 0,05 до 14 часов без катализатора, и при желании после реакции предоставляют смеси возможность частичного расширения.

Такой способ известен из EP-A-004105.

Циклогексилгидропероксид используют для получения циклогексанола и циклогексанона. Для этого циклогексилгидропероксид разлагают на отдельной стадии реакции под действием металлического катализатора. Получение циклогексанола и циклогексанона в результате окисления циклогексана, главным образом, в циклогексилгидропероксид без катализатора и последующее разложение циклогексилгидропероксида на отдельной стадии реакции называют некаталитическим окислением циклогексана. Существенно, что в процессе реакции окисления не присутствует никаких /металлических/ катализаторов.

При каталитическом окислении циклогексана - в тех случаях, когда обычно используют соединения кобальта и/или хрома - основными образующимися продуктами являются циклогексанол и циклогексан, и, кроме относительно небольшого количества циклогексилгидропероксида, большая часть гидроксила пероксида уже оказывается разложившейся в процессе окисления. Как правило, продукт некаталитического окисления содержит такой весовой процент циклогексилгидропероксида, который, по крайней мере, сравним с весовым процентом циклогексанола + циклогексанона. Часто количество циклогексилгидропероксида, присутствующее в смеси после реакции, в два раза больше количества циклогексанола + циклогексанона. Напротив, в результате каталитического окисления получают смесь, которая содержит менее 50% циклогексилгидропероксида по сравнению с весовым процентом суммы циклогексанола + циклогексанона. Очень часто она содержит даже менее 40% пероксида по сравнению с весовым процентом суммы циклогексанол + циклогексанон.

Преимущества каталитического окисления состоят в том, что реакцию окисления легко вести и просто контролировать. Однако недостатком каталитического окисления является относительно большое количество образующихся побочных продуктов, таких как, например, алкилкарбоновые кислоты. Учитывая низкую конверсию при окислении циклогексанона /обычно менее 6%, но выше чем 2%/, это является основным недостатком, так как при этом теряется существенная часть исходного материала. Однако до сих пор в основных промышленных процессах используют каталитическое окисление.

При некаталитическом окислении циклогексана получают меньшее количество побочных продуктов. Однако к недостаткам этого способа относится то, что весьма трудно начать реакцию окисления и поддерживать ее, так что для приемлемой степени конверсии необходимы более длительные времена и/или более высокие температуры, а с учетом этого теряется часть выгод, так как это тоже приводит к образованию побочных продуктов.

В настоящем изобретении предложен способ решения этой проблемы, который характеризуется тем, что от 0,1 до 3вес.% оксидных продуктов с линейной или циклической алкильной цепью, содержащей от 1 до 6 атомов углерода, присутствует в циклогексане в начале реакции окисления.

В GB-A-1151287 описан способ, при котором циклогексан окисляют в присутствии оксидных продуктов. Однако GB-A-1151287 описывает окисление циклогексанона при 120°C, а упомянутые оксидные продукты являются продуктами, которые содержат такое же количество атомов углеродов, что и циклогексанон. Кроме того, непрерывное окисление циклогексана происходит в присутствии 1,1 - 1,3% циклогексилгидропероксида, и нет никаких указаний, насколько много циклогексилгидропероксида присутствует в начале окисления. В соответствии со способом настоящего изобретения начало окисления промотируют, добавляя дополнительные оксидные компоненты к реакционной смеси. В GB-A-1151287 уровень содержания оксидных компонентов поддерживают в некотором интервале после начала окисления. В способе GB-A-1151287 циклогексилгидропероксид не подают в реакционную смесь в начале процесса окисления, но циклогексилгидропероксид образуется *in situ*.

В заявке на патент США-A-349156 описан способ, в котором окисляют циклоалкан, содержащий 8 - 16 атомов углерода в присутствии такого инициатора, как циклоалканола, циклоалканоны и циклоалкилгидропероксиды. Однако в A-349156 указано, что окисление циклоалканов с большим числом атомов углерода происходит труднее, нежели окисление циклогексана.

Учитывая статью Васина с сотр. /Химическая промышленность, т.20, №7, стр. 3-6, 1988/ и заявку США-A-5043481, оказалось неожиданным, что добавление C₆-оксидных продуктов в реакцию окисления циклогексана дает преимущества. В статье Васина указано, что концентрацию циклогексанола и циклогексанона в подлежащем окислению циклогексане следует поддерживать насколько можно более низкой, так как их присутствие приводит к снижению выхода целевых продуктов. В заявке США-A-5043481 указано, что возврат продуктов окисления в окислительную зону приводит к существенному снижению чистой селективности в расчете на моли циклогексилгидропероксида, циклогексанона и циклогексанола. Так, в заявке США-A-5043481 указано, что количество C₆-оксидных продуктов, подаваемое в окисление, следует поддерживать как можно более низким. Кроме того, в заявке США-A-5043481 и в литературных ссылках указано, что желательно добавлять в больших количествах третичный спирт к алкану, подлежащему окислению для ускорения окисления. Это имеет тот недостаток, что свежий трет.-бутанол, например, необходимо подавать непрерывно.

Из патентной заявки США-A-3109864 /которая относится к каталитическому процессу окисления/, например, следует, что обычно циклогексан, подлежащий рециклизации, очищают.

В настоящем изобретении предложен упрощенный процесс, в котором циклогексан, подлежащий рециклизации, нет необходимости очищать и нет необходимости в свежем третичном спирте, который, тем не менее, приводит к окислению циклогексана, который получают с высокой селективностью и относительно быстро.

Оксидные продукты с линейными или циклическими алкильными цепями являясь конкретными спиртами, алканами, алкеноксидами, алканами, кислотами и/или гидропероксидами. Предпочтительно использовать алканоны, алканола, алканалы и алкиленоксиды. Примеры подходящих оксидных продуктов включают муравьиную кислоту, уксусную кислоту, этанол, ацетальдегид, 1-пропанол, 2-пропанол, пропанал, пропанон, бутанал, бутанон, 1-бутанол, 2-бутанол, 2-пентанон, пентанал, пентанол, циклопентанол, циклогексанол,

циклогексанон, 6-гидроксигексанон, 6-гидроксигексанал, 1,2-дигидроксициклогексан, циклогексилгидропероксид, циклогексаноксид или их смеси.

Как правило, температуры кипения оксидных продуктов ниже температуры кипения циклогексанона.

Предпочтительно использовать смеси оксидных продуктов, причем эти смеси легко доступны.

Линейные или циклические спирты, алканалы, алканоны, алкенокисды, кислоты и/или алкилгидропероксиды, содержащие 1-6 атомов углерода, предпочтительно, добавляют к чистому циклогексану в начальный момент работы установки. Можно также использовать циклогексан, в котором эти компоненты уже присутствуют. В остальной части описания слово "компоненты" будет использоваться для обозначения оксидных продуктов с линейными или циклическими алкильными цепями.

Предпочтительно, чтобы более чем 0,2вес.% и особенно более, чем 0,25вес.% этих оксидных продуктов присутствовало бы в циклогексане, который подлежит окислению. Как правило, преимущества настоящего изобретения полностью достигаются, если количество оксидных продуктов ниже, чем 2вес.%, причем верхний предел не является критическим. Однако, если количество оксидных продуктов слишком велико вначале, эффективность способа снижается, так как быстро достигается максимальная желательная конверсия. Количество компонентов C₆, предпочтительно, менее 1вес.%, а количество компонентов C₅, предпочтительно, менее 1вес. %.

Окисление можно вести либо порционно, либо непрерывно. На практике окисление ведут непрерывно в серии из по крайней мере двух частей реактора, в которых количество циклогексилгидропероксида, циклогексанола и циклогексанона повышается в каждой из частей реактора до тех пор, пока в последней части реактора не достигают нужного количества этих оксидных компонентов C₆. Начало реакции окисления по способу настоящего изобретения происходит в первой части реактора или первых частей реакторов. Условия окисления в этой части реактора можно сравнить с начальными условиями в случае порционного окисления. Условия окисления в последнем реакторе можно сравнить с условиями в конце порционного окисления.

Окисление предпочтительно ведут в системе реакторов, соединенных последовательно или в трубчатом реакторе с отделениями. Обычно кислород или кислородсодержащий газ подают в каждый реактор или часть реактора. Очень важно, чтобы окисление начиналось в первом реакторе/реакторах /реакторных частях/, так как в противном случае отходящие газы, покидающие отдельные реакторы, будут содержать слишком много кислорода и углеводородов /таких как испаряющийся циклогексан/. Такие смеси газов могут вызвать взрывы. Проведение реакции окисления по способу настоящего изобретения помогает свести к минимуму такой риск.

Как правило, реакцию ведут автотермически или при контроле за температурой. Температурный контроль обычно осуществляют, отводя тепло реакции с помощью газового потока, промежуточного охлаждения или другими способами, известными специалистам. Для того чтобы предотвратить попадание переходных металлов /которые промотируют разложение циклогексил-гидропероксида/ в смеси, подлежащие окислению, предпочтительно выбирать реакторы с инертными внутренними стенками. Можно, например, использовать реакторы, внутренние стенки которых сделаны из пассивированной стали, алюминия, тантала, стекла или эмали. Это особенно важно при получении небольших количеств, когда отношение между площадью стенок и объемом жидкости невыгодно. Для больших мощностей нет такой четкой необходимости в придании стенкам реактора инертностных свойств. Очевидно, что если пренебрежимо малое количество ионов металла, не оказывающего существенного влияния на ход реакции, попадает в окисляемую смесь, в рамках настоящего изобретения реакцию можно рассматривать как некаталитическое окисление циклогексана. В противоположность некаталитическому окислению циклогексана, каталитическое окисление циклогексана - как правило, при добавлении кобальта и/или хрома - приводит к получению реакционной смеси с относительно малым количеством циклогексилгидропероксида по сравнению со смесью циклогексанол + циклогексанон.

Для способа настоящего изобретения существенно, чтобы компоненты уже присутствовали в начале реакции окисления. В способе непрерывного окисления компоненты подают в /первую/ часть реактора, где происходит начало окисления. Хотя это и не является необходимым, предпочтительно, добавляют компоненты к циклогексану до того, как циклогексан попадает в /первый/ реактор, или предпочтительно, чтобы циклогексан уже содержал эти компоненты, можно также пропускать эти компоненты /необязательно смешанные с частью необходимого циклогексана/ по отдельной линии в /первый/ реактор, и смешивать с находящимся там чистым циклогексаном. Под чистым циклогексаном подразумевают циклогексан, который содержит менее, чем около 0,05вес.% оксидных продуктов с линейными или циклическими алкильными цепями.

Начало окисления по способу настоящего изобретения, можно определить двумя способами. Во-первых, начало окисления происходит, когда от 0 до 0,5вес.% оксидных C₆ компонентов, образуются помимо оксидных C₆ компонентов, добавленных по способу настоящего изобретения. Во-вторых, начало окисления, независимо от количества оксидных компонентов, добавляемых по способу настоящего изобретения, происходит в том случае, когда кислород и циклогексан присутствуют вместе при определенной температуре /130 - 200°C/ в течение определенного времени пребывания. При относительно низких температурах, таких как 160°C, начало окисления произойдет в первые 20 минут. При более высоких температурах, таких как 190°C, начало окисления будет уже через первые две минуты. Используя закон Арениуса, каждый может легко рассчитать промежуток времени, через который при заданной температуре начнется окисление.

В первом варианте способа настоящего изобретения используют от 0,1 до 3вес.% компонентов с 1 - 5 атомами углерода. Компоненты, содержащие менее 6 атомов углерода, предпочтительны, так как они либо удаляются вместе с испаряющимся циклогексаном, либо их можно легко выделить также при дальнейшем окислении до кислот, или их легко быстро окислить до CO₂ при дальнейшем окислении, так что эта смесь после реакции содержит относительно небольшое количество посторонних компонентов.

Использование таких компонентов весьма выгодно не только из-за того, что они сильно повышают скорость реакции, но также и потому, что было обнаружено, что эти компоненты не оказывают вредного воздействия на селективность процесса окисления.

Во втором предпочтительном варианте способа настоящего изобретения, кроме того, что используют более 0,1вес.% компонентов, содержащих 1 - 5 атомов углерода, используют также более 0,1вес.% компонентов, содержащих 6 атомов углерода. Это относится конкретно к циклогексанолу, циклогексанону и циклогексилгидропероксиду. Весьма подходят также гексанал и циклогексан-эпоксид. Предпочтительно, чтобы

этот C₆ компонент присутствовал в количестве менее, чем 1вес.%, так как большие количества снижают селективность по отношению к целевому продукту. Этот вариант выгоден, так как в процессе окисления циклогексана количество компонентов с 1 - 5 атомами углерода может оказаться меньшим, чем желательно. Поддерживая процессу C₆ компоненты в циклогексане, подлежащем рециклизации, или необязательно компенсируя любые потери за счет свежих продуктов, нет необходимости производить затраты на обновление компонентов с 1 - 5 атомами углерода.

На практике оказалось, что особенно подходят компоненты с 4 - 5 атомами углерода - помимо тех, в которых содержится 6 атомов углерода.

В третьем варианте способа настоящего изобретения используют 0,1 - 3вес.% C₆ компонентов. Предпочтительно использовать менее чем 1вес.% C₆ компонентов. Это составляет особое преимущество, если использовать полностью "чистый" циклогексан. Можно получить C₆ компонентов, например, из потока легких компонентов /состоящих преимущественно из гексана и циклогексанооксида в циклогексаноне/, то есть отгоняют в процессе очистки циклогексана. До сих пор было обычным сжигать эти компоненты.

Специалисты могут объединять эти варианты с тем, чтобы независимо от способа окисления одну или более из порций можно было бы вводить одновременно или независимо.

В частности, второй вариант предпочтительно проводить, конденсируя отходящие газы, образовавшиеся в процессе окисления, необязательно, вместе с газовой смесью, образующейся при расширении реакционной смеси /вместе с потоком газа/, и подавая их в начало некаталитического окисления: циклогексана без стадии дополнительной очистки. Это обеспечивает тот факт, что нужное количество C₁-C₆ компонентов непрерывно рециклируют, и в случае непрерывного процесса нет необходимости добавлять линейные или циклические продукты в процесс, чтобы обеспечить соответствующий ход реакции окисления.

Существуют энергетические преимущества использования тепла, высвобождающегося при конденсации рециклированного потока газа для нагревания свежего циклогексанового сырья, подаваемого в реактор. Это можно осуществить, используя теплообменник или непосредственную адсорбцию тепла потока газа в циклогексане, который следует нагреть.

В качестве кислородсодержащего газа можно использовать кислород как таковой, воздух с высоким или низким содержанием кислорода, или кислород в смеси с азотом или другим инертным газом. Воздух предпочтителен, но если его можно смешать с дополнительным количеством инертного газа для того, чтобы исключить риск взрыва. Для исключения риска взрыва обычно вводят такое количество кислородсодержащего газа, чтобы концентрация кислорода в отходящем газе оставалась бы ниже пределов взрывоопасности. Кислородное сырье /в расчете на чистый кислород/, составляет, как правило, от 0,1 до 50л /NTP/ на 1л циклогексана. Это количество зависит от скорости реакции и, предпочтительно, кислород присутствует в небольшом избытке, но это не является критическим, и количество кислорода, как правило, не является лимитирующим фактором.

Обычно желательно охладить реакционную смесь, покидающую реактор окисления перед тем, как позволить произойти разложению циклогексилгидропероксида. Как правило, реакционную смесь охлаждают, до по крайней мере, 10°C, предпочтительно, по крайней мере, 30°C. Реакционную смесь предпочтительно охлаждают за счет расширения, но охлаждение можно также осуществить с помощью теплообменника. Если используют расширение, при этом испаряется часть циклогексана /с некоторым количеством C₅-C₆ компонентов, которую, предпочтительно, направить обратно на стадию окисления. Из-за расширения одновременно происходит концентрирование циклогексилгидропероксида, который затем разлагается. Это выгодно, так как делает возможным проводить стадию разложения более эффективно, и так как при этом нужно меньшее количество катализатора разложения /см. далее/.

Разложение циклогексилгидропероксида происходит после охлаждения под влиянием катализатора переходного металла, например кобальта или хрома, предпочтительно по способу EP-A-004105 или EP-A-09867.

Как правило, температура разложения находится между 20° и 150°C, предпочтительно, между 50° и 130°C. Давление на этой стадии не является критическим и обычно составляет от 1 до 30 бар.

В качестве окисляющего агента можно также с успехом использовать циклогексилгидропероксид, предпочтительно в концентрации 4 - 50%, при получении алканоксида из соответствующего алкена.

Далее настоящее изобретение будет раскрыто на основании следующих не ограничивающих примеров.

ПРИМЕРЫ

Сравнительный пример А

В 5-литровый реактор с обратным холодильником загружают чистый циклогексан /99,9 + %, чистота по данным высокоэффективной жидкостной хроматографии; здесь и далее HPZC/. Температуру поддерживают при 165°C. Пары из реактора полностью конденсируют в обратном холодильнике. Через реактор продувают воздух и спустя 25 минут эксперимент прекращают. Затем проводят анализ жидкой композиции. Кроме циклогексана, там содержится только 0,26 мольных % циклогексилгидропероксида, 0,02 мольных % циклогексанола и 0,01 мольный % циклогексанона. Кислоты и C₃₋₅ компоненты обнаружены лишь в следовых количествах.

Пример I

В 5-литровый реактор с обратным холодильником загружают циклогексан. Всего в циклогексане содержится 0,2 мольных % циклогексилгидропероксида, циклогексанола и циклогексанона. С помощью термостатированной бани температуру в реакторе повышают до 165°C и поддерживают на этом уровне. Через реактор продувают воздух. Пары из реактора полностью конденсируют в обратном холодильнике. Спустя 25 минут подачу воздуха прекращают, и реактор охлаждают. Полученная жидкость содержит 1,89 мольных % циклогексилгидропероксида, 0,22 мольных % циклогексанона, 0,20 % мольных % циклогексанола, 0,18 мольных % кислот и 0,08 мольных компонентов, содержащих от 3 до 5 атомов углерода. Этот эксперимент доказывает, что в этом количестве окисные продукты, содержащие 6 атомов углерода, оказывают сильное, ускоряющее реакцию воздействие.

Пример II

Реактор, описанный в примере I, загружают циклогексаном, содержащим 0,2 мольных % циклогексанола, циклогексанона и циклогексилгидропероксида, а также 0,25 мольных % C₄-C₅ компонентов /бутанол, пентанон, пентанал и пентанол/. Температуру в реакторе устанавливают 165°C. После того, как воздух продувают в течение 25 минут, реакцию прекращают. Полученную жидкость анализируют, и по данным анализа она содержит 2,97

мольных % циклогексилпероксида, 0,54 мольных % циклогексанона, 0,43 мольных % циклогексанола, 0,41 мольных % кислоты и 0,29 мольных % C₄-C₅ компонентов. Этот эксперимент доказывает, что добавление C₄-C₅ компонентов существенно повышает скорость реакции.

Пример III

Повторяют эксперимент примера II при температуре 160°C. Спустя 25 минут реакцию останавливают. Состав жидкой композиции: 2,03 мольных % циклогексилгидропероксида, 0,21 мольных % циклогексанона, 0,19 мольных % циклогексанола, 0,13 мольных % кислот и 0,26 мольных % C₃-C₅ компонентов. Этот эксперимент доказывает, что при той же конверсии, что и в примере I, достигается гораздо более высокая селективность /0,13 мольных % кислот вместо 0,28 мольных %/ за счет использования температуры реакции на 5°C ниже.

Пример IV

В реактор загружают циклогексан, содержащий 0,3 мольных % циклогексанола, циклогексанона и циклогексилгидропероксида, и 0,25 мольных % C₄-C₅ компонентов. Температуру в реакторе повышают до 160°C и через него продувают воздух. Спустя 25 минут реакцию останавливают. По данным анализа полученная жидкость имеет следующий состав: 2,05 мольных % циклогексилгидропероксида, 0,23 мольных % циклогексанола, 0,27 мольных % циклогексанона, 0,15 мольных % кислот и 0,31 мольных % C₃-C₅ компонентов. Этот эксперимент доказывает, что благодаря добавлению C₄-C₅ компонентов большее количество компонентов C₆ не оказывает вредного воздействия на полную селективность по сравнению с примером II.

Пример V

В первый реактор из каскада из 4 реакторов, соединенных последовательно /по 25л каждый/, загружают 141,6кг/час циклогексана. Кроме циклогексана, этот поток содержит 0,12вес.% циклогексилгидропероксида, 0,32вес.% циклогексанола, 0,19вес.% циклогексанона и 0,34вес.% C₁-C₅ компонентов. Реактор работает в непрерывном режиме при давлении 9,7 бар, при температуре 169-170°C. Поток, поступающий из верхней части реактора, содержит, помимо азота, 54кг/час паров циклогексана с небольшим количеством C₁-C₆ компонентов. Оксидные продукты состоят, главным образом из бутанола, 2-пентанола, пентанола, пентанала и циклопентанола, то есть, главным образом, из C₄-C₅ компонентов, и гексанола и эпоксициклогексана как C₆ компонентов. Эти пары адсорбируют, получая 87,6кг/час холодного циклогексана, и эту смесь используют в качестве сырья, которое подают в первый реактор. За счет такой рециклизации количество оксидных продуктов в циклогексане, подлежащем окислению, можно поддерживать примерно постоянным, причем это количество таково, что имеет место равномерная и спокойная непрерывная реакция. В каждый из реакторов подают 1,6кг/час воздуха. Реакцию и, в частности, время пребывания в реакторе, контролируют таким образом /регулируя сырьевой поток циклогексана/, что в реакционной смеси, которую выгружают, содержится несколько больше 2% циклогексилгидропероксида. В таких условиях время пребывания в реакторе составляет около 0,7 часа, а поток, поступающий из 4 реактора окисления, составляет 88,6кг/час. Этот поток содержит 2,2вес.% циклогексилгидропероксида, 1,6вес.% циклогексанола, 0,76вес.% циклогексанона, 0,4вес.% кислоты и 0,27вес.% C₃-C₅ компонентов. Эффективность с точки зрения целевого продукта /циклогексилгидропероксида, циклогексанона и циклогексанола/ составляет 87вес.%. За счет расширения /испарения, главным образом, циклогексана/ температуру реакционной смеси снижают до 110°C. Концентрация циклогексилгидропероксида в смеси после охлаждения составляет 3,1вес.%.

Пример VI

В первый реактор, описанный в примере V, загружают 181кг/час циклогексана. Состав этой композиции: 0,12вес.% циклогексилгидропероксида, 0,27вес.% циклогексанола, 0,16вес.% циклогексанона и 0,63вес.% C₁-C₅ компонентов. Реакторы окисления функционируют, как и в примере V, при давлении 9,7 бар и температуре 169 - 170°C. Помимо азота, поток, выходящий из верхней части реакторов, содержит 66,5кг/час паров циклогексана с небольшими количествами C₁-C₆ компонентов. Эти пары адсорбируют в 114,5кг/час холодного циклогексана, и эту смесь используют в качестве сырья для первого реактора. В каждый из реакторов подают 1,8кг/час воздуха. Реакцию, в частности время пребывания, контролируют таким образом /регулируя сырьевой поток циклогексана/, чтобы в отходящем из верхней части реакторов потоке содержалось бы несколько больше, чем 2% циклогексилгидропероксида. В таких условиях время пребывания в реакторе составляет 0,55 часа, а поток, покидающий 4-й реактор, составляет 115,5кг/час. Этот поток содержит 2,3вес.% циклогексилгидропероксида, 1,3вес.% циклогексанола, 0,6вес.% циклогексанона, 0,31вес.% кислоты и 0,28вес.% C₃-C₅ соединений. Селективность с точки зрения целевого продукта /циклогексилгидропероксид, циклогексанон и циклогексанол/ составляет 88вес.%.

Этот пример доказывает, что существует явное повышение скорости реакции после повышения содержания C₃-C₅ компонентов с примерно 0,3 до примерно 0,6вес.%, тогда как селективность по целевым соединениям даже несколько повышается.

В этом примере доказано также, что возможно вести спокойную равномерную, непрерывную реакцию окисления циклогексана без катализатора.

Пример VII

По способу примера VI подают 181кг циклогексана, который содержит 90кг/час чистого циклогексана. 66,5кг/час паров из реакторов и 24,5кг/час паров, полученных при расширении смеси, покидающей реактор /что приводит к охлаждению смеси со 180°C до 110°C/. Композиция циклогексанового сырья, подаваемая в первый реактор, представляет собой: 0,19вес.% циклогексилгидропероксида, 0,35вес.% циклогексанола, 0,21вес.% циклогексанона и 0,72вес.% C₃-C₅ компонентов. Поток, покидающий четвертый реактор, составляет 115кг/час. Этот поток содержит 2,4вес.% циклогексилгидропероксида, 1,5вес.% циклогексанола, 0,8вес.% циклогексанона, 0,42вес.% кислот и 0,30вес.% C₃-C₅ компонентов.

Этот эксперимент показывает, что поток рецикла из процесса весьма подходит для подачи C₃-C₅ компонентов в циклогексан.

Пример VIII

Поток, полученный в примере VI и содержащий циклогексилгидропероксид, подают на стадию разложения пероксида, как описано в примере 1 EP-A-92867. Полученную смесь, содержащую главным образом циклогексанол и циклогексанон, разделяют перегонкой. В первой колонне выделяются компоненты, более легкие, нежели циклогексанон. Они состоят из гексанола, 1,2-дигидроксициклогексана, эпоксициклогексана и некоторого

количества циклогексанона.

По способу примера II циклогексан окисляют на воздухе, причем 1,0вес.% смеси из вышеуказанной первой колонны добавляют к чистому циклогексану /так, чтобы циклогексан содержал 0,3вес.% C_5 и 0,6вес.% C_6 компонентов/. Состав жидкости, получаемой после 25 минут окисления, составляет: 2,6вес.% циклогексилгидропероксида, 0,47вес.% циклогексанола, 0,74вес.% циклогексанона, 0,41вес.% кислот и 0,62 мольных % компонентов C_3 - C_5 .

Этот пример показывает, что существует несколько точек в способе получения циклогексанона и циклогексанола, в которых образуются окисные продукты, которые можно весьма выгодно использовать в способе настоящего изобретения.