

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233939**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424329**

(22) Data zgłoszenia: **22.01.2018**

(51) Int.Cl.

C07C 49/403 (2006.01)

C07C 35/08 (2006.01)

C07C 49/395 (2006.01)

C07C 35/06 (2006.01)

C07C 49/413 (2006.01)

C07C 35/20 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

(54)

Sposób utleniania cykloalkanów

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

29.07.2019 BUP 16/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.12.2019 WUP 12/19

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

BEATA ORLIŃSKA, Gliwice, PL

DAWID LISICKI, Rybnik, PL

JAN ZAWADIAK, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 233939 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania cykloalkanów, mających zastosowanie w produkcji nylonu, poliuretanów, żywic, plastyfikatorów, jako dodatek do żywności oraz przemyśle kosmetycznym.

Dotychczas znany jest na skalę przemysłową sposób otrzymywania mieszaniny cyklicznych ketonów i alkoholi z cykloalkanów bez udziału rozpuszczalnika. Najważniejszym cykloalkanem jest cykloheksan, który utlenia się do mieszaniny cykloheksanonu i cykloheksanolu. Wielkoprzemysłowy proces utleniania cykloheksanu prowadzi się gazami zawierającymi tlen, w reaktorze wielosekcyjnym opisanym między innymi w polskich patentach **PL152429**, **PL148651**, **PL136028** oraz europejskim **EP 1720641**. Utlenianie prowadzi się w temperaturze 140–180°C w obecności 2-etylokapronianu kobaltu, żelaza, chromu **PL152389**, **PL168539**, pod zwiększonym ciśnieniem w fazie ciekłej. Niedogodnością procesu przemysłowego jest spadek selektywności reakcji wraz z wzrostem konwersji cykloheksanu. W przemysłowych rozwiązaniach, cykloheksan utlenia się z niewielką konwersją wynoszącą 3–5%. Mimo wielu udoskonaleń selektywność procesu nie przekracza 90%.

Proces wielkoprzemysłowy polega na utlenianiu cykloheksanu w fazie ciekłej do mieszaniny zawierającej wodoronadtlenek cykloheksylu, cykloheksanon i cykloheksanol, a następnie selektywnego rozkładu otrzymanego wodoronadtlenku cykloheksylu. Znane są metody jednoetapowego lub dwuetapowego utleniania cykloheksanu. Jednoetapowy proces utleniania polega na wytworzeniu wodoronadtlenku cykloheksylu, który jest substancją przejściową w procesie utleniania cykloheksanu, a następnie jego rozkładu do mieszaniny cykloheksanonu i cykloheksanolu w jednym reaktorze. Jednoetapowy proces utleniania cykloheksanu znany jest między innymi z opisu patentowego **PL136028**. Wiadome jest, że wyższe selektywności procesu utleniania cykloheksanonu do mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu uzyskuje się w procesie dwuetapowym. W przypadku dwuetapowego procesu utleniania, w pierwszym reaktorze wytwarzany jest głównie wodoronadtlenek cykloheksylu, zaś w drugim jest selektywny rozkład do mieszaniny cykloheksanonu i cykloheksanolu. Dwuetapowy proces utleniania znany jest między innymi z opisu patentowego **EP0092867**.

W opisie patentowy **US 6 528 658** przedstawiono proces utleniania cykloheksanu wobec soli kobaltu oraz *N*-hydroksyftalimidu. Reakcję prowadzono przez 4 h w temperaturze 160°C pod ciśnieniem 4,0 MPa powietrzem z przepływem. Zastosowane warunki umożliwiły uzyskanie wysokiego stopnia przereagowania surowca wynoszący 32%, a sumaryczna selektywność reakcji do cykloheksanonu i cykloheksanolu wyniosła 89%. Nie mniej jednak w procesie zastosowano bardzo dużą ilość *N*-hydroksyftalimidu 15% mas. oraz soli kobaltu 6% mas., co może świadczyć o ograniczonej możliwości zastosowanie tej metody w skali przemysłowej.

W amerykańskim opisie patentowym **US 6459002** opisano proces utleniania cykloheksanu gazami zawierającymi tlen w obecności soli kobaltu(II) oraz *N*-hydroksyftalimidu. Ze względu na bardzo niską rozpuszczalność *N*-hydroksyftalimidu w niepolarnym środowisku do reaktora utleniania wprowadzono 2,6% wag. cykloheksanonu oraz cykloheksanolu w celu zwiększenia polarności układu. Reakcję utleniania prowadzono przez 1 h pod ciśnieniem 1,05 MPa w temperaturze 140°C. Zastosowany układ katalityczny pozwolił na uzyskanie 8,9% konwersji cykloheksanu i 74,9% selektywności do mieszaniny cykloheksanonu, cykloheksanolu i wodoronadtlenku cykloheksylu.

Ponadto z amerykańskiego opisu patentowego **US 6 642 419** znany jest proces utleniania cykloheksanu wobec soli kobaltu i *N*-hydroksyftalimidu w obecności dodatku wody i acetonitrylu. Zastosowanie tych rozpuszczalników zwiększa polarność mieszaniny, dzięki czemu niepolarny *N*-hydroksyftalimid lepiej rozpuszcza się w układzie reakcyjnym. Niedogodnością rozwiązania jest jednak niska selektywność reakcji.

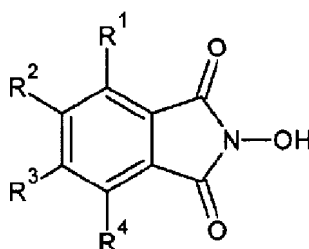
W europejskim opisie patentowym **EP 2 096 097** opisano proces utleniania cykloalkanów wobec wodnego roztworu *N*-hydroksysukcynoimidu. Reakcję utleniania prowadzono przez 1 h pod ciśnieniem 3,0 MPa w temperaturze 150°C. Wobec zastosowanego układu katalitycznego uzyskano niski stopień przereagowania cykloalkanów wynoszący maksymalnie 3,8% oraz niską selektywność reakcji do mieszaniny wodoronadtlenku, ketonu i alkoholu wynoszącą sumarycznie 72,6%.

Celem wynalazku jest otrzymanie z cyklicznych węglowodorów z wysoką selektywnością mieszaniny cyklicznego ketonu i alkoholu w wyniku utleniania gazami zawierającymi tlen.

Cel ten osiągnięto poprzez prowadzenie utleniania pod zwiększonym ciśnieniem w środowisku dwutlenku węgla, wobec dodatek soli metalu przejściowego i *N*-hydroksyftalimidu lub jego pochodnej.

Sposób utleniania cykloalkanów polega na tym, że utlenianie cykloalkanów prowadzi się wobec soli metali przejściowych takich jak: metale kobaltu i/lub żelaza i/lub manganu i/lub chromu, korzystnie w postaci soli 2-etylokapronianów, naftenianów, octanów, acetyloacetonianów, w ilości 0,001–100000 ppm, korzystanie od 0,1–1 ppm, korzystanie przy użyciu katalizatora złożonego z mieszaniny kobaltu(II) i żelaza (II) w ilościach 0,1 ppm, korzystanie przy stosunku masowym 1:1, przy czym utlenianie prowadzi się w obecności dwutlenku węgla pod ciśnieniem całkowitym tlenu i dwutlenku węgla 1,0 – 30,0 MPa, korzystanie 7,0–12,0 MPa, przy stosunku objętościowym dwutlenku węgla do tlenu 1–100, korzystnie 20; 1, w obecności *H*-hydroksyftalimidu lub jego pochodnych lipofilowych w ilości 0,01–10% mol., korzystanie 0,01–0,05% mol w temperaturze 100–200°C, w czasie 30–480 minut.

Korzystnie jako lipofilowe pochodne stosuje się struktury przedstawione na rysunku, gdzie R^1 , R^2 , R^3 , R^4 oznacza podstawnik H-alkilo $-C_nH_{2n+1}$ gdzie $n = 1-12$, alkiloksy $C_nH_{2n+1}O-$ gdzie $n=1-12$, fenyłowy, alkiloksykarbonyłowy $C_nH_{2n+1}OCO-$ gdzie $n=1-12$, zwiększający lipofilowość substancji takich jak $R=C_{12}H_{25}OOC$ (4-dodecyloksykarbonylo-*N*-hydroksyftalimid



Rysunek

Korzystnie utlenianie prowadzi się w obecności cyklicznych ketonów w ilościach od 0,01–50% mas. korzystnie 3% mas.

Korzystnie utlenianie prowadzi się w obecności cyklicznych alkoholi w ilościach od 0,01–50% mas. korzystnie 3% mas.

Korzystnie utlenianie prowadzi się w obecności cyklicznych ketonów oraz alkoholi w ilościach od 0,01–50% mas. korzystnie 3% mas. w stosunku masowym korzystnie 1:1. Korzystnie utlenianie prowadzi się w obecności polarnych rozpuszczalników takich jak nityle (np. acetonitryl, benzonitryl), kwasy karboksylowe (np. kwas octowy, benzoesowy, trifluorooctowy) w ilościach 0,01–90% mas. korzystnie 3% mas.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest otrzymanie cyklicznego ketonu i alkoholu z dużą selektywnością i przy dużym stopniu przereagowania surowca. Zastosowanie podwyższonego ciśnienia dwutlenku węgla przyczynia się do poprawy kontaktu pomiędzy fazą gazową, ciekłą, a heterogenicznym katalizatorem jakim jest np. *N*-hydroksyftalimid. Wyeliminowanie lub ograniczenie ilości polarnego rozpuszczalnika z układu reakcyjnego i zastąpienie go sprężonym dwutlenkiem węgla skutkuje znacznym uproszczeniem separacji *N*-hydroksyftalimid z mieszaniny poreakcyjnej.

Sposób prowadzenia procesu według wynalazku ilustrują poniższe przykłady wykonania.

Przykład 1

Proces utleniania cyklopentanu prowadzi się w reaktorze ciśnieniowym o pojemności 100 ml firmy „Autoclave Engineers”, wykonanym ze stali Hastelloy C-276. Do reaktora wprowadza się 20 ml cyklopentanu, 0,1% mol *N*-hydroksyftalimidu oraz roztwór 2-etylokapronianu kobaltu (II) i 2-etylokapronianu żelaza (II) w cyklopentanie, tak aby stężenie w mieszaninie reakcyjnej wynosiło odpowiednio 0,1 i 0,1 ppm. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 60°C i wprowadza dwutlenek węgla z wykorzystaniem pompy ciśnieniowej firmy „Jasco PU-2080-CO2 Plus” do ciśnienia 6 MPa. Następnie zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 150°C i wprowadza do reaktora dwutlenek węgla oraz 0,5 MPa tlenu, tak aby sumaryczne ciśnienie wyniosło 10,0 MPa. Proces utleniania prowadzi się przez 1 h, przy intensywnym mieszaniu 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury 0°C i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano cyklopentanon i cyklopentanol z odpowiednio 0,6 i 0,4% wydajnością. Liczba kwasowa oznaczonej mieszaniny poreakcyjnej wynosiła 4,6 mgKOH/1g. Analizę produktów utleniania wykonywano za pomocą chromatografii gazowej, a liczbę kwasową zgodnie z normą PN-EN ISO 2114:2000.

Przykład 2

Postępując jak w przykładzie 1 do reaktora wprowadza się 20 ml cykloheksanu 0,1% mol *N*-hydroksyftalimidu oraz roztwór 2-etylokapronianu kobaltu (II) i 2-etylokapronianu żelaza (II) w cykloheksanie, tak aby stężenie w mieszaninie reakcyjnej wynosiło odpowiednio 0,1 i 0,1 ppm. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 60°C i wprowadza dwutlenek węgla z wykorzystaniem pompy ciśnieniowej firmy „Jasco PU-2080-CO2 Plus” do ciśnienia 6 MPa. Następnie zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 150°C i wprowadza do reaktora dwutlenek węgla oraz 0,5 MPa tlenu, tak aby sumaryczne ciśnienie wyniosło 10,0 MPa. Proces utleniania prowadzi się przez 1 h, przy intensywnym mieszaniu 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełniano poprzez wprowadzanie tlenu tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury 0°C i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano cykloheksanon i cykloheksanol z odpowiednio 5,7 i 3,9% wydajnością. Liczba kwasowa oznaczonej mieszaniny poreakcyjnej wynosiła 5,0 mgKOH/1g.

Przykład 3

Postępując jak w przykładzie 1 do reaktora wprowadza się 20 ml cyklooktanu 0,1% mol *N*-hydroksyftalimidu oraz roztwór 2-etylokapronianu kobaltu (II) i 2-etylokapronianu żelaza (II) w cyklooktanie, tak aby stężenie w mieszaninie reakcyjnej wynosiło odpowiednio 0,1 i 0,1 ppm. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 60°C i wprowadza się dwutlenek węgla z wykorzystaniem pompy ciśnieniowej firmy „Jasco PU-2080-CO2 Plus” do ciśnienia 6 MPa. Następnie zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 150°C i wprowadza do reaktora dwutlenek węgla oraz 0,5 MPa tlenu, tak aby sumaryczne ciśnienie wyniosło 10,0 MPa. Proces utleniania prowadzi się przez 1 h, przy intensywnym mieszaniu 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury 0°C i powoli rozprężano reaktor. Otrzymano cyklooktanon i cyklooktanol z odpowiednio 20,1 i 12,0% wydajnością. Liczba kwasowa oznaczonej mieszaniny poreakcyjnej wynosiła 12,1 mgKOH/1g.

Przykład 4

Postępując jak w przykładzie 1 do reaktora wprowadza się 20 ml cyklopentanu 0,1% mol 4-dodecylokarbonylo-*N*-hydroksyftalimidu oraz roztwór 2-etylokapronianu kobaltu (II) i 2-etylokapronianu żelaza (II) w cyklopentanie, tak aby stężenie w mieszaninie reakcyjnej wynosiło odpowiednio 0,1 i 0,1 ppm. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 60°C i wprowadza dwutlenek węgla z wykorzystaniem pompy ciśnieniowej firmy „Jasco PU-2080-CO2 Plus” do ciśnienia 6 MPa. Następnie zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 150°C i wprowadza do reaktora dwutlenek węgla oraz 0,5 MPa tlenu, tak aby sumaryczne ciśnienie wyniosło 10,0 MPa. Proces utleniania prowadzi się przez 1 h, przy intensywnym mieszaniu 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełniano poprzez wprowadzanie tlenu tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe. Mieszaninę poreakcyjną chłodzono do temperatury 0°C i powoli rozprężano reaktor. Otrzymano cyklopentanon i cyklopentanol z odpowiednio 1,4 i 0,5% wydajnością. Liczba kwasowa oznaczonej mieszaniny poreakcyjnej wynosiła 7,6 mgKOH/1g.

Przykład 5

Postępując jak w przykładzie 1 do reaktora wprowadzono 20 ml cykloheksanu 0,1% mol 4-dodecylokarbonylo-*N*-hydroksyftalimidu oraz roztwór 2-etylokapronianu kobaltu (II) i 2-etylokapronianu żelaza (II) w cykloheksanie, tak aby stężenie w mieszaninie reakcyjnej wynosiło odpowiednio 0,1 i 0,1 ppm. Zawartość reaktora ogrzano do temperatury 60°C i wprowadzono dwutlenek węgla z wykorzystaniem pompy ciśnieniowej firmy „Jasco PU- 2080-CO2 Plus” do ciśnienia 6 MPa. Następnie zawartość reaktora ogrzano do temperatury 150°C i wprowadzono do reaktora dwutlenek węgla oraz 0,5 MPa tlenu, tak aby sumaryczne ciśnienie wyniosło 10,0 MPa. Proces utleniania, prowadzono przez 1 h, przy intensywnym mieszaniu 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełniano poprzez wprowadzanie tlenu tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury 0°C i powoli rozpręża reaktor. Otrzymano cykloheksanon i cykloheksanol z odpowiednio 6,9 i 4,1% wydajnością. Liczba kwasowa oznaczonej mieszaniny poreakcyjnej wynosiła 7,7 mgKOH/1g.

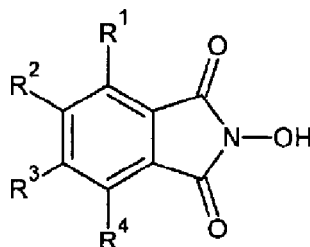
Przykład 6

Postępując jak w przykładzie 1 do reaktora wprowadza się 20 ml cyklooktanu 0,1% mol 4-dodecylokarbonylo-*N*-hydroksyftalimidu oraz roztwór 2-etylokapronianu kobaltu (II) i 2-etylokapronianu żelaza (II) w cyklooktanie, tak aby stężenie w mieszaninie reakcyjnej wynosiło odpowiednio

0,1 i 0,1 ppm. Zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 60°C i wprowadza dwutlenek węgla z wykorzystaniem pompy ciśnieniowej firmy „Jasco PU-2080-CO2 Plus” do ciśnienia 6 MPa. Następnie zawartość reaktora ogrzewa się do temperatury 150°C i wprowadza do reaktora dwutlenek węgla oraz 0,5 MPa tlenu, tak aby sumaryczne ciśnienie wyniosło 10,0 MPa. Proces utleniania prowadzi się przez 1 h, przy intensywnym mieszaniu 1000 obr./min. Straty ciśnienia spowodowane konsumpcją tlenu przez mieszaninę reakcyjną uzupełnia się poprzez wprowadzanie tlenu, tak aby ciśnienie w reaktorze było stałe. Mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury 0°C i powoli rozpręża reaktor. Otrzymuje się cyklooktanon i cyklooktanol z odpowiednio 27,3 i 13,2% wydajnością. Liczba kwasowa oznaczonej mieszaniny poreakcyjnej wynosiła 14,3 mgKOH/1g. W wyniku procesu utleniania otrzymuje się mieszaninę cyklicznych ketonów i alkoholi. Po oczyszczeniu produkty te wykorzystuje się w produkcji nylonu, poliuretanów, żywic, plastifikatorów, jako dodatek do żywności oraz przemysłu kosmetycznym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania cykloalkanów, **znamienny tym**, że utlenianie cykloalkanów prowadzi się wobec soli metali przejściowych takich jak: metale kobaltu i/lub żelaza i/lub manganu i/lub chromu, korzystnie w postaci soli 2-etylokapronianów, naftenianów, octanów, acetyloacetanianów, w ilości 0,001–100000 ppm, korzystanie od 0,1–1 ppm, korzystanie przy użyciu katalizatora złożonego z mieszaniny kobaltu(II) i żelaza (II) w ilościach 0,1 ppm, korzystanie przy stosunku masowym 1:1, przy czym utlenianie prowadzi się w obecności dwutlenku węgla pod ciśnieniem całkowitym tlenu i dwutlenku węgla 1,0–30,0 MPa, korzystanie 7,0–12,0 MPa, przy stosunku objętościowym dwutlenku węgla do tlenu 1–100, korzystnie 20;1, w obecności *N*-hydroksyftalimidu lub jego pochodnych lipofilowych w ilości 0,01–10% mol., korzystanie 0,01–0,05% mol w temperaturze 100–200°C, w czasie 30–480 minut.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako lipofilowe pochodne stosuje się struktury przedstawione na rysunku, gdzie R¹, R², R³, R⁴ oznacza podstawnik H-alkilo -C_nH_{2n+1} gdzie n = 1–12 alkiloksy C_nH_{2n+1}O- gdzie n=1–12, fenyłowy, alkiloksykarbonyłowy C_nH_{2n+1}OCO- gdzie n=1–12, zwiększający lipofilowość substancji takich jak R=C₁₂H₂₅OOC (4-dodecyloksykarbonylo-*N*-hydroksyftalimid)



Rysunek

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się w obecności cyklicznych ketonów w ilościach od 0,01–50% mas. korzystnie 3% mas.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się w obecności cyklicznych alkoholi w ilościach od 0,01–50% mas. korzystnie 3% mas.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się w obecności cyklicznych ketonów oraz alkoholi w ilościach od 0,01–50% mas. korzystnie 3% mas. w stosunku masowym korzystnie 1:1.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się w obecności polarnych rozpuszczalników takich jak nityle (np. acetonitryl, benzonitryl), kwasy karboksylowe (np. kwas octowy, benzoesowy, trifluorooctowy) w ilościach 0,01–90% mas. korzystnie 3% mas.

