

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

256584
(11) (B1)

(22) Prihlášené 06 10 86
(21) [PV 7206-86.F]

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 35/08
C 07 C 49/403

(40) Zverejnené 13 08 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

AMBROŽ FRANTIŠEK ing., SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc.,
LICHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE, KOLESÁR JÁN ing., STRÁŽSKE,
CHOCHOLÁČEK LUDOVÍT ing., MICHALOVCE

(54) Spôsob selektívnej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón
a cyklohexanol

1

2

Predmetom riešenia je spôsob selektívnej oxidácie cyklohexánu na zmes cyklohexanónu a cyklohexanolu v prítomnosti katalyzátorov, s výhodou zlúčenín kobaltu a/alebo chrómu v jedno alebo viacstupňovom reakčnom systéme, ktorý sa vyznačuje tým, že cyklohexán je do reakčného systému dávkaný v objemovom pomere cyklohexánu k reakčnému objemu reaktor v rozsahu 0,667 až 1,8 hod.⁻¹. Postupom sa dosiahne zvýšenie selektivity oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol o 2,5 až 4,5 %.

Vynález rieši spôsob selektívnej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol v kvapalnej fáze kyslíkom alebo plynom obsahujúcim kyslík.

Rozhodujúcim článkom výroby cyklohexanónu alebo zmesi cyklohexanónu a cyklohexanolu je oxidácia cyklohexánu. Selektivita tejto reakcie je ovplyvňovaná viacerými reakčnými parametrami, z ktorých významné sú reakčná teplota, koncentrácia katalyzátora, pomer dávkovaných množstiev cyklohexánu a kyslíka, konštrukcia reakčného zariadenia a reakčný čas.

Oxidáciou cyklohexánu v kvapalnej fáze vzniká okrem žiadaných produktov značné množstvo vedľajších oxidačných produktov. Aj keď je známy celý rad postupov zameralých na ich hospodárne využitie ako druhotných petrochemických surovín, v súčasnosti značne zhoršujú ekonomiku výroby v závislosti od ich vznikajúceho množstva.

Publikovaný je viacstupňový proces oxidácie cyklohexánu, pri ktorom sa zvýšenie selektivity dosiahne dávkovaním určitého množstva cyklohexánu do každého reakčného stupňa. Cyklohexán a plyn s obsahom kyslíka sa pridávajú do každého stupňa v konštantnom objemovom pomere, pričom pridávané príslušné množstvo cyklohexánu je úmerné uvoľnenému teplu a znižuje množstvo tepla odvádzané vyparovaním cyklohexánu (ZSSR pat. 503 846). Podobný postup, v ktorom sa zmes cyklohexanónu a cyklohexanolu získava tak, že časť cyklohexánu sa dávkuje len do 2. a 3. stupňa v množstve 5–20 % z množstva cyklohexánu dávkovaného do 1. stupňa, pričom teplota v každom stupni je konštantná alebo má klesajúcu tendenciu v smere prúdenia reakčnej zmesi. Využitím postupu sa dosiahne zníženie tvorby organických kyselín a vedľajších produktov (ZSSR pat. 675 759). Postup oxidácie cyklohexánu v troch alebo viacerých stupňoch využíva dávkovanie kyslíka alebo plynu obsahujúceho kyslík do každého stupňa v takom množstve, aby všetok kyslík zreagoval alebo bol dávkovaný v prebytku odpovedajúcim koncentracii kyslíka v odplynocn 1–2 % obj. (BE patent 827 835).

Aj keď vyššie uvedené vynálezy sú charakterizované zvyšovaním selektivity, známe údaje z literatúry, ako aj z výrobného procesu veľkokapacitných jednotiek indikujú ďalšie možnosti zvyšovania selektivity oxidácie cyklohexánu, a tým aj ekonomickejšie využitie surovín a energií.

Pri štúdiu oxidácie cyklohexánu bolo zistené, že na selektivitu reakcie výrazne vplýva objemový prietok cyklohexánu k reakčnému objektu.

Predmetom tohoto vynálezu je spôsob selektívnej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol v kvapalnej fáze kyslíkom alebo plynom obsahujúcim kyslík v

jednom alebo viacerých reakčných stupňoch pri teplotách 130–220 °C a tlakoch 0,5–1,5 MPa za prítomnosti katalyzátora, najčastejšie zlúčenín kobaltu a/alebo chrómu, a/alebo lítia, ktorý sa vyznačuje tým, že cyklohexán do reakčného systému pozostávajúceho z reaktora a skrubérov je dávkovaný v takom množstve, aby pomer objemového prietoku cyklohexánu k účinnému reakčnému objemu reaktora bol 0,667 až 1,8 hod.⁻¹. Ostatné reakčné parametre sa udržiavajú na hodnotách, ktoré zaručujú efektívne využitie kyslíka a bezpečnú prevádzku reaktora. Zo vzniknutej reakčnej zmesi sa oddelí nezreagovaný cyklohexán, ktorý sa vracia ro oxidačného procesu spolu s čerstvým cyklohexánom a získaná zmes sa ďalej spracuje známymi postupmi.

Postupom podľa tohto vynálezu sa dosiahne výrazné zvýšenie selektivity oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol, zvýši sa kvalita finálneho výrobku v dôsledku nižšej tvorby vedľajších produktov. Postup pozitívne ovplyvní ďalší proces separácie cyklohexanónu a cyklohexanolu z reakčnej zmesi. Jeho využitím sa dosiahne výrazné zníženie mernej spotreby surovín a energií. Výhodou je tiež jednoduchosť realizácie a riadenia procesu oxidácie s možnosťou aplikácie u rôznych typov reaktorov. Na výhody podľa tohoto postupu poukazujú nasledovné príklady:

Príklad 1 (porovnávací)

Do reakčného systému pozostávajúceho z reaktora a skrubérov sa pri teplote 160 až 164 °C a tlaku 0,9 MPa dávkuje vzduch a cyklohexán s obsahom katalyzátora cca 2,5 ppm kobaltu v takom množstve, aby pomer objemového prietoku cyklohexánu k účinnému reakčnému objemu reaktora bol 2,58 hod.⁻¹. Za týchto podmienok sa dosiahne selektivita 82 až 84 %.

Príklad 2

Do reakčného systému a za pracovných podmienok ako v príklade 1 sa dávkuje vzduch a cyklohexán v takom množstve, aby pomer objemového prietoku cyklohexánu k účinnému reakčnému objemu reaktora bol 1,6 hod.⁻¹. Za týchto podmienok sa dosiahne selektivita 86 až 87,5 %.

Príklad 3

Do reakčného systému a za podmienok ako v príklade 1 sa dávkuje vzduch a cyklohexán v takom množstve, aby pomer objemového prietoku cyklohexánu k účinnému objemu reaktora bol 1,75 hod.⁻¹. Za týchto podmienok prebieha proces oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol so selektivitou 87 až 88 %.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob selektívnej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol v kvapalnej fáze kyslíkom alebo plynom obsahujúcim kyslík v jednom alebo viacerých reakčných stupňoch pri teplotách 130 až 220 °C a tlakoch 0,5 až 1,5 MPa v prítomnosti katalyzátora, s výhodou zlúčenín kobaltu a/

/alebo chrómu a/alebo lítia vyznačujúci sa tým, že cyklohexán je do reakčného systému dávkovaný v objemovom pomere cyklohexánu k účinnému reakčnému objemu v rozsahu 0,667 až 1,8 hod.⁻¹, s výhodou 1,3 až 1,7 hod.⁻¹.