



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 56587

(13) A

(51) 7 C07C27/12

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛУ І ЦИКЛОГЕКСАНОНУ

1

2

(21) 2002076242

(22) 26 07 2002

(24) 15 05 2003

(46) 15 05 2003, Бюл. №5, 2003р

(72) Мельник Юрій Романович, Реутський Віктор
Володимирович(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА
ПОЛІТЕХНІКА"

(57) Спосіб одержання циклогексанолу і циклогексанону окисненням циклогексану киснем повітря в

рідкій фазі з використанням каталізатора, що містить органічну сіль кобальту і краун-ефір з ряду 15-краун-5, 18-краун-6, дибензо-18-краун-6 у мольному співвідношенні 1 (1 - 0,1), який відрізняється тим, що каталізатор використовують у вигляді розчину з концентрацією органічної солі кобальту 2 - 5% мас в органічному розчиннику, який вибирають з ряду, що включає аліфатичні і аліциклічні спирти або кетони або їх суміші

Винахід стосується органічної хімії, зокрема, ациклічних і карбоциклічних сполук і способів одержання одночасно більш, ніж одного класу кисневмісних сполук окисненням вуглеводнів киснем і може бути застосований для одночасного одержання циклогексанолу і циклогексанону

Відомий спосіб одержання циклогексанолу і циклогексанону рідиннофазним окисненням циклогексану при температурі 135 - 165°C і тиску 0,2 - 1,5 МПа в присутності каталізатора - органічної солі кобальту, з концентрацією 0,01 - 1,5 ppm [Тимчасовий регламент виробництва адипінової кислоти ВАТ "Рівнеазот"]. Окиснення здійснюють до конверсії циклогексану 3,0 - 5,0%, селективність процесу за цільовими продуктами при цьому складає 75 - 78%. Використовують об'ємне співвідношення повітря/циклогексан (40 - 45)/1. Збільшення конверсії циклогексану і/або співвідношення повітря/циклогексан приводить до зменшення селективності процесу за цільовими продуктами

Відомий спосіб одержання циклогексанолу і циклогексанолу окисненням циклогексану в рідкій фазі з використанням каталізатора, що містить органічну сіль кобальту і краун-ефір з ряду 15-краун-5, 18-краун-6, дибензо-18-краун-6 взяті у мольному співвідношенні 1 (1 - 0,1) [Пат. України №45538 А, опубл. 15 04 2002, Бюл. №4]

Але погана розчинність каталізатора у реакційній суміші приводить до зменшення конверсії циклогексану і зниження селективності за цільовими продуктами

В основу винаходу поставлене завдання вдосконалення способу одержання циклогексанолу і

циклогексанолу рідиннофазним окисненням циклогексану, в якому використання каталізатора у вигляді розчину в органічному розчиннику за рахунок гомогенізації каталітичної системи, дозволило би підвищити конверсію циклогексану при збільшенні селективності за цільовими продуктами

Поставлене завдання вирішується тим, що у способі одержання циклогексанолу і циклогексанолу окисненням циклогексану киснем повітря в рідкій фазі з використанням каталізатора, що містить органічну сіль кобальту і краун-ефір у мольному співвідношенні 1 (1 - 0,1), згідно з винаходом, каталізатор використовують у вигляді розчину з концентрацією органічної солі кобальту 2 - 5% мас в органічному розчиннику, який вибирають з ряду, що включає аліфатичні і аліциклічні спирти або кетони або їх суміші

Це дозволить гомогенізувати каталітичну систему в реакційному середовищі і, за рахунок цього проводити процес окиснення швидше і до вищої конверсії циклогексану при збереженні чи підвищенні селективності за цільовими продуктами, що забезпечує збільшення продуктивності реакційного об'єму і зменшення енергетичних витрат на рециркуляцію непрореагованого циклогексану, що покращує техніко-економічні показники виробництва

Суть винаходу пояснюється прикладами

Приклад 1. Окиснення циклогексану проводять у барботажному реакторі. Каталізатор - нафтенат кобальту (НК). Концентрація каталізатора становить 1,0 ppm. Об'ємне співвідношення повітря/циклогексан становить 46,9/1. Тиск в реакторі 1,0 МПа, температура - 140°C. Конверсія циклогек-

(13) A

(11) 56587

(19) UA

сану становить 4,1%, селективність за цільовими продуктами становить 74,1%(табл)

Приклад 2 Окиснення циклогексану проводять в умовах аналогічних до прикладу 1 при об'ємному співвідношенні повітря/циклогексан 66,3/1 Катализатор - НК - 15-КР-5 Катализатор вводять у вигляді розчину в аміловому спирті з концентрацією органічної солі кобальту 2%мас (табл)

Приклад 3 Окиснення циклогексану проводять в умовах аналогічних до прикладу 1 при об'ємному співвідношенні повітря/циклогексан 48,0/1

Катализатор - НК - ДБКР Катализатор вводять у вигляді розчину в аміловому спирті з концентрацією органічної солі кобальту 5%мас (табл)

Приклад 4 Окиснення циклогексану проводять в умовах аналогічних до прикладу 1 при об'ємному співвідношенні повітря/циклогексан 77,7/1 Катализатор - НК - ДБКР Катализатор вводять у вигляді розчину в циклогексаноні з концентрацією органічної солі кобальту 2%мас (табл)

Приклад 5 Окиснення циклогексану проводять в умовах аналогічних до прикладу 1 при об'ємному співвідношенні повітря/циклогексан 83,4/1 Катализатор - НК - 15-КР-5 Катализатор вводять у вигляді розчину в суміші аліфатичних спиртів C₂-C₅ з концентрацією органічної солі кобальту 2%мас (табл)

Приклад 6 Окиснення циклогексану проводять

в умовах аналогічних до прикладу 1 при об'ємному співвідношенні повітря/циклогексан 48,0/1 Катализатор - НК - 15-КР-5 Катализатор вводять у вигляді розчину в суміші амілового спирту і циклогексанону з концентрацією органічної солі кобальту 2%мас (табл)

Приклад 7 Окиснення циклогексану проводять в умовах аналогічних до прикладу 1 при об'ємному співвідношенні повітря/циклогексан 54,9/1 Катализатор - НК - ДБКР Катализатор вводять у вигляді розчину в суміші аліфатичних спиртів C₂-C₅ і циклогексанону з концентрацією органічної солі кобальту 2% мас (табл)

Приклад 8 Окиснення циклогексану проводять в умовах аналогічних до прикладу 1 при об'ємному співвідношенні повітря/циклогексан 60,6/1 Катализатор - НК - ДБКР Катализатор вводять у вигляді розчину в суміші аліфатичних спиртів C₂-C₅ і циклогексанону з концентрацією органічної солі кобальту 5%мас (табл)

Приклад 9 Окиснення циклогексану проводять в умовах аналогічних до прикладу 1 при об'ємному співвідношенні повітря/циклогексан 60,6/1 Катализатор - етилгексаноат кобальту(ЕГК) - ДБКР Катализатор вводять у вигляді розчину в циклогексаноні з концентрацією органічної солі кобальту 2%мас (табл)

Таблиця

Результати окиснення циклогексану у присутності каталітичних систем органічна сіль кобальту - краун-ефір (КЕ) при використанні розчинника

№	Катализатор	Повітря циклогексан м ³ /м ³ (об)	Розчинник	[НК], %мас	S, %	K, %
1	НК	46,9			74,1	4,1
2	НК-15-КР-5	66,3	Аміловий спирт	2	73,4	5,8
3	НК-ДБКР	48,0	Аміловий спирт	5	75,8	4,2
4	НК-ДБКР	77,7	Циклогексанон	2	74,0	6,8
5	НК-15-КР-5	83,4	Спирти C ₂ -C ₅	2	74,7	7,3
6	НК-15-КР-5	48,0	Аміловий спирт і циклогексанон	2	77,1	4,2
7	НК-ДБКР	54,9	Спирти C ₂ -C ₅ і циклогексанон	2	78,2	4,8
8	НК-ДБКР	60,6	Спирти C ₂ -C ₅ і циклогексанон	5	75,3	5,3
9	ЕГК-ДБКР	77,5	Циклогексанон	2	74,1	6,7