



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(SU) 1422995 A3

(SU) 4 C 07 C 179/03, 178/00

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(21) 3850144/23-04

(22) 31.01.85

(31) Р 3403410.2

(32) 01.02.84

(33) DE

(46) 07.09.88. Бюл. № 33

(71) Басф АГ (DE)

(72) Эрвин Бруннер, Отто-Альфред

Гросскински, Гюнтер Херрманн, Роланд

Крокошински и Петер Магнуссен (DE)

(53) 547.582.3.07 (088.8)

(56) Патент США № 4055600,
кл. 260-586 Р, опублик. 1977.

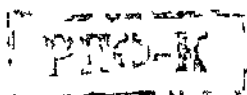
Патент Англии № 1085892,
кл. С 2 С, опублик. 1967.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСИ
ЦИКЛОГЕКСИЛА В СМЕСИ С ЦИКЛОГЕКСАНО-
НОМ И ЦИКЛОГЕКСАНОЛОМ

(57) Изобретение относится к перекис-
ным соединениям, в частности к полу-
чению гидроперекиси циклогексила (ПЦГ)
в смеси с циклогексаном и циклогекса-
нолом, которые применяются при полу-

чении полимеров. Цель - увеличение
содержания ПЦГ в продуктах реакции.
Получение целевой ПЦГ ведут жидкофаз-
ным окислением циклогексана (ЦГ) мо-
лекулярным кислородом (МК) с предва-
рительным насыщением ЦГ МК при 20-
40°C и давлении 15-45 атм с последу-
ющим окислением ЦГ растворенным в нем
кислородом при 160-190°C и давлении
20-60 атм. Насыщение ЦГ кислородом ве-
дут до степени насыщения 100 об.%.
Окисление ведут в реакторе цилиндри-
ческой формы при соотношении диаметра
и длины 1:(125-1000), скорости подачи
сырья 0,4-0,8 ч⁻¹ и времени пребывания
реакционной смеси в реакторе, за кото-
рое прореагирует 56-99,9% растворен-
ного кислорода. Процесс ведут при пос-
тоянной температуре или при снижении
температуры по длине реактора на 10-
40°C. Способ позволяет получить целе-
вой продукт с селективностью по сум-
ме продуктов 94,1-97,5. Доля ПЦГ
67,7-89%.

(SU) 1422995 A3



Изобретение относится к усовершенствованному способу получения гидроперекиси циклогексила в смеси с циклогексанонам и циклогексанолом, которые находят применение при получении полимеров.

Целью изобретения является увеличение содержания гидроперекиси циклогексила в продуктах реакции.

Пример 1. В автоклав с мешалкой объемом 1000 см³, выполненный из нержавеющей стали, подают циклогексан в количестве 101 г/ч и при давлении 15 бар пропускают через него молекулярный кислород (содержание кислорода 100 об.% в мелкодисперсном состоянии). Насыщенный таким образом молекулярным кислородом циклогексан пропускают в количестве 101 г/ч через стеклянную трубку длиной 5 м и с внутренним диаметром 0,5 см, соотношение 1:1000. Стеклянная трубка по всей длине нагревается до 170°C. Для предотвращения образования газов в стеклянной трубке поддерживается давление около 20 бар. Время пребывания, определяемое расходом циклогексана, составляет 36 мин. Это соответствует времени, необходимому для того, чтобы израсходовалось 99,9% всего растворенного молекулярного кислорода. В образующейся реакционной смеси, помимо циклогексана, содержится, мас.-%: гидроперекись циклогексила 1,98; циклогексанол 0,23; циклогексанон 0,095; карбоновые кислоты 0,08. Выход (в расчете на прореагировавший циклогексан) гидроперекиси циклогексила составляет 81,3%, циклогексанона 4,65% и циклогексанола 10,8%. Общий выход (в расчете на прореагировавший циклогексан) гидроперекиси циклогексила, циклогексанола и циклогексанона составляет 96,7%. Доля гидроперекиси циклогексила в трех указанных продуктах составляет 0,841.

Пример 2. Процесс проводят по примеру 1. Стеклянную трубку на второй стадии нагревают до 180°C и пропускают через нее насыщенный молекулярным кислородом циклогексан в количестве 198,3 г/ч. Время пребывания при таком расходе составляет 18 мин, что соответствует времени, необходимому для того, чтобы израсходовалось 99,9% растворенного кислорода. В образующейся реакционной смеси помимо циклогексана содержится,

мас.-%: гидроперекись циклогексила 1,89; циклогексанол 0,30; циклогексанон 0,11, а также карбоновые кислоты 0,05. Выход (в расчете на прореагировавший циклогексан) гидроперекиси циклогексила составляет 69,0%, циклогексанона 6,4% и циклогексанола 20,3%. Общий выход (в расчете на прореагировавший циклогексан) гидроперекиси циклогексила, циклогексанона и циклогексанола составляет 95,6%. Доля гидроперекиси циклогексила в трех указанных продуктах составляет 0,80.

Пример 3. Процесс проводят по примеру 1. Стеклянную трубку на второй стадии нагревают до 170°C и поддерживают в ней давление 20 бар. Через трубку пропускают насыщенный молекулярным кислородом циклогексан в количестве 114 г/ч. При времени пребывания в реакторе 32 мин в реакцию вступает 56% растворенного кислорода. В образующейся в результате реакционной смеси помимо циклогексана содержится, мас.-%: гидроперекись циклогексила 1,6; циклогексанол 0,12; циклогексанон 0,05, а также карбоновые кислоты 0,04. Выход (в расчете на прореагировавший циклогексан) гидроперекиси циклогексила равен 87,2%, циклогексанола 6,8%, а циклогексанона 3,5%. Общий выход (в расчете на прореагировавший циклогексан) гидроперекиси циклогексила, циклогексанола и циклогексанона равен 97,5%. Доля гидроперекиси циклогексила в трех указанных продуктах составляет 0,890.

Пример 4. В автоклав с мешалкой объемом 1000 см³, выполненный из нержавеющей стали, ежесекундно подают 364 г циклогексана и при 40°C и давлении 45 бар пропускают молекулярный кислород через него (содержание кислорода 100 об.%) в мелкодисперсном состоянии. Насыщенный таким образом молекулярным кислородом циклогексан вводят в количестве 372 г/ч в выполненную из нержавеющей стали трубку внутренним диаметром 1 см и длиной 1,25 м. Первые две трети длины реакционной трубки нагревают до 190°C, последнюю треть общей длины трубки до 180°C. Для предотвращения образования газов в реакционной трубке поддерживают давление около 60 бар. Время пребывания, определяемое расходом циклогексана, составляет 10 мин. Это соответствует 0,8 доли времени, необ-

ходимого для того, чтобы израсходовалось 99,9% всего растворенного молекулярного кислорода. В образующейся реакционной смеси, помимо циклогексана, содержится, мас. %: гидроперекись циклогексила 2,40; циклогексанол 0,47; циклогексанон 0,21, а также карбоновые кислоты 0,16. Выход (в расчете на прореагировавший циклогексан) гидроперекиси циклогексана 71,8%, циклогексанона 7,6% и циклогексанола 16,1%. Общий выход (в расчете на прореагировавший циклогексан) гидроперекиси циклогексана, циклогексанола и циклогексанона составляет 95,5%. Доля гидроперекиси циклогексила в трех указанных продуктах составляет 0,752.

Пример 5. В автоклав с мешалкой объемом 1000 см³, выполненный из нержавеющей стали, подают циклогексан в количестве 364 г/ч и при 40°C и давлении 45 бар пропускают через него молекулярный кислород (содержание кислорода 100 об. % в мелкодисперсном состоянии). Насыщенный таким образом молекулярным кислородом циклогексан пропускают в количестве 275 г/ч через трубку, выполненную из нержавеющей стали, длиной 1,25 м и с внутренним диаметром 1 см, соотношение 1:125. По первой трети ее длины реакционная трубка нагревается до 190°C, по второй трети до 185°C и по последней трети до 150°C. Для предотвращения образования газов в реакционной трубке поддерживается давление около 60 бар. Время пребывания, определяемое расходом циклогексана, составляет 13,5 мин. Это соответствует девяти десятым времени, необходимому для того, чтобы израсходовать 99,9% всего растворенного молекулярного кислорода. В образующейся реакционной смеси, помимо циклогексана, содержится, мас. %: гидроперекись циклогексила 2,23; циклогексанол 0,62; циклогексанон 0,29, а также карбоновые кислоты 0,17. Выход (в расчете на прореагировавший циклогексан) гидроперекиси циклогексила составляет 63,7%, циклогексанона 9,7% и циклогексанола 20,7%. Общий выход (в расчете на прореагировавший циклогексан) гидроперекиси циклогексила, циклогексанола и циклогексанона составляет 94,1%. Доля гидроперекиси циклогексила в трех указанных продуктах 0,677.

Пример 6 (сравнительный). Процесс проводят по примеру 1, но стеклянную трубку на второй стадии заменяют реактором с мешалкой емкостью 100 см³, в который подают насыщенный молекулярным кислородом циклогексан в количестве 116 г/ч. В реакторе поддерживают температуру 170°C и давление 20 бар. Среднее время пребывания составляет 36 мин. Доля гидроперекиси циклогексила в реакционной смеси (в расчете на суммарное количество гидроперекиси циклогексила, циклогексанона и циклогексанола) составляет 0,47. Выход (в расчете на прореагировавший циклогексан) равен 91%.

Пример 7 (сравнительный). Процесс проводят по примеру 1, но в реакторе с мешалкой на второй стадии при 180°C и давлении 25 бар. Время пребывания в реакторе составляет 18 мин. Доля гидроперекиси циклогексила (в расчете на суммарное содержание гидроперекиси циклогексила, циклогексанона и циклогексанола) составляет 0,50. Выход (в расчете на прореагировавший циклогексан) гидроперекиси циклогексила 44,4%, циклогексанона 10,3% и циклогексанола 34,8%. Общий выход трех указанных соединений равен 89,5%.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет получать целевой продукт с селективностью по сумме циклогексанон + циклогексанол + гидроперекись циклогексила 94,1 - 97,5. Доля гидроперекиси циклогексила в кислородсодержащих продуктах 67,7-89,0%. В известном способе основными продуктами являются циклогексанон и циклогексанол, а гидроперекись циклогексила является незначительной примесью.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения гидроперекиси циклогексила в смеси с циклогексанон и циклогексанолом жидкофазным окислением циклогексанона молекулярным кислородом с предварительным насыщением циклогексана молекулярным кислородом при 20-40°C и давлении 15-45 атм а последующим окислением циклогексана растворенным в нем кислородом при 160-190°C и давлении 20-60 атм, отличающийся

тем, что, с целью увеличения содержания гидроперекиси циклогексила в продуктах реакции, насыщение циклогексана кислородом ведут до степени насыщения 100 об.%, а окисление ведут в реакторе цилиндрической формы при соотношении диаметр:длина 1:(125-1000),

5

скорости подачи сырья 0,4-0,8 ч⁻¹ и времени пребывания реакционной смеси в реакторе, за которое прореагирует 56-99,9% растворенного кислорода, и процесс ведут при постоянной температуре или при снижении температуры по длине реактора на 10-40°С.

Редактор И. Шушпа	Составитель А. Купрянов Техред Л. Сердюкова	Корректор М. Васильева
-------------------	--	------------------------

Заказ 4443/59	Тираж 370	Подписное
---------------	-----------	-----------

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4