



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **111468** (13) **C2**
(51) МПК (2016.01)
C07C 409/00
C07C 409/14 (2006.01)
C07C 409/04 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2012 10051	(72) Винахідник(и): Іжершайм Франсуаза (FR), Стрейфф Стефан (FR), Верасіні Серж (FR)
(22) Дата подання заявки: 14.01.2011	(73) Власник(и): РОДІА ОПЕРЕЙШНЗ, 40, rue de la Haie-Coq, 93306 Aubervilliers, France (FR)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.05.2016	(74) Представник: Міхашина Людмила Михайлівна, реєстр. №14
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 1050385	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US3479394, A, 18.11.1969 US3719706, A, 06.03.1973 FR2291956, A1, 18.06.1976 FR1527390, A, 31.05.1968 EP0404417, A1, 27.12.1990 GB816200, A, 08.07.1959
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 21.01.2010	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: FR	
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.09.2012, Бюл.№ 18	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.05.2016, Бюл.№ 9	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/EP2011/050470, 14.01.2011	

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ГІДРОПЕРЕКИСУ АЛКІЛУ

(57) Реферат:

Даний винахід належить до способу одержання алкілгідропероксиду, одержаного шляхом окисленням киснем насиченого вуглеводню, переважно насиченого циклічного вуглеводню. Даний винахід детальніше належить до одержання циклогексил гідропероксиду, одержаного шляхом окислення циклогексану молекулярним киснем або газом, що містить молекулярний кисень, переважно за відсутності каталізатора.

UA 111468 C2

Даний винахід відноситься до способу одержання гідроперекису алкілу шляхом окислення киснем насиченого вуглеводню, переважно насиченого циклічного вуглеводню.

Він відноситься, детальніше, до одержання гідроперекису циклогексилу, одержуваного окисленням циклогексану молекулярним киснем або газом, що містить молекулярний кисень, переважно за відсутності каталізатора.

Одержання гідроперекису циклогексилу є переважно першою стадією в способі одержання циклогексанону та/або циклогексанолу.

Ці сполуки циклогексанону та циклогексанолу, самостійно або в сумішах, є важливими вихідними матеріалами для одержання адипінової кислоти та епсилон-капролактаму, які є мономерами для одержання поліамідних термопластиків, або в синтезі поліуретанових матеріалів, поліефірних матеріалів або аналогів.

Особливо, основний процес для одержання адипінової кислоти, застосований у промисловому масштабі, передбачає окислення циклогексану, із застосуванням молекулярного кисню, для одержання спирту та/або кетону. Суміш кетону та спирту тоді окислюють для одержання адипінової кислоти, застосовуючи азотну кислоту.

В одному з прикладів здійснення способу окислення циклогексану для одержання спирту/кетону, циклогексан окислюють на першій стадії, за наявності або відсутності каталізатора, для одержання переважно гідроперекису циклогексилу, причому зазначений гідроперекис перетворюють на спирт/кетон на другій стадії. Зазначену першу стадію окислення циклогексану загалом здійснюють у двофазному газорідному середовищі, причому окисний газ, а саме кисень або кисневмісний газ, вводять у рідинне середовище в реакторах, що включають одну або більше розділених або нерозділених барботажних колон, установлених послідовно, коли застосовують більше за одну з них, що функціонує або паралельним, або зустрічним чином щодо напрямку руху рідинної фази, що переважно складається з циклогексану в рідинному стані. Цю стадію описано, зокрема, в патентах GB 777087, 1112837, 964869 та 1191573, US 3479394 та US4877903.

Рідинне реакційне середовище, відновлене при виході зі стадії окислення, включає циклогексан, який не прореагував, та продукти, утворені під час окислення.

Ці окислені продукти можна класифікувати за двома категоріями:

- перша категорія, що включає сполуки, які є або можуть бути перетворені на циклічний спирт/кетон далі за перебігом процесу. В разі окислення циклогексану ці „олоногенні“ продукти являють собою циклогексанол, циклогексанон та гідроперекис циклогексилу, та

- друга категорія, що включає окислені продукти, які не можуть перетворюватися на циклічний спирт або кетон, причому зазначені продукти одержують у результаті відкриття вуглеводневого кільця під час процесу окислення, як-от монокарбонові або дикарбонові кислоти. Наприклад, все ще в разі окислення циклогексану, ці „не-олоногенні“ окислені продукти являють собою адипінову кислоту, гідроксикислоти, як-от 6-гідроксикапроєва кислота, гідроперокси кислоти, як-от 6-гідропероксикапроєва кислота, або циклічні продукти, що несуть дві окислені функціональні групи, як-от гідроксициклогексанолі або гідроксициклогексанони.

Продукти першої категорії не є дуже водорозчинними. Навпаки, продукти другої категорії є водорозчинними та можуть екстрагуватися шляхом промивання водою.

В застосованих способах, частину циклогексану, яка не прореагувала на стадії окислення, видаляють з реакційного середовища та рециркулюють до реакторів окислення.

Одержане в результаті реакційне середовище тоді піддають промиванню або екстрагуванню водою для видалення водорозчинних продуктів, що загалом належать до другої категорії окислених продуктів.

Таким чином відновлене реакційне середовище містить переважно гідроперекис циклогексилу в розчині в циклогексані, з іншими окисленими продуктами, що переважно належать до першої описаної вище категорії.

Цей розчин гідроперекису циклогексилу вигідним чином вводять на стадію розкладу або депероксидації за наявності каталізатора, для перетворення гідроперекису на кетон та спирт.

Процес екстрагування водою окислених продуктів, що належать до другої категорії, має декілька недоліків; зокрема, екстрагування не є повністю селективним. Відтак, „олоногенні“ окислені продукти, які належать до першої категорії, є частково екстрагованими водною фазою, таким чином, скорочуючи вихід та показник витрат-ефективності способу.

Однією з цілей даного винаходу є подолання цих недоліків шляхом пропонування рішення, яке вможливує, зокрема, значним чином зменшити кількість окислених продуктів першої категорії у водній фазі та, відтак, покращити показник витрат-ефективності способу.

З цією метою, згідно з винаходом запропоновано спосіб одержання гідроперекису алкілу шляхом окислення насиченого вуглеводню із застосуванням молекулярного кисню, що включає наступні послідовні стадії:

- окислення вуглеводню із застосуванням кисню,
- відділення принаймні частини неокисленого вуглеводню з реакційного середовища окислення та рециркулювання зазначеного неокисленого вуглеводню до стадії окислення,
- промивання водою реакційного середовища окислення, відновленого після відділення принаймні частини неокисленого вуглеводню, для екстрагування водорозчинних окислених продуктів, утворених під час окислення ("не-олоногенних" продуктів, коли вуглеводень є циклогексаном), та відновлення органічної фази, що містить неокислений вуглеводень, гідроперекис алкілу та водо-нерозчинні окислені продукти ("олоногенні" продукти, коли вуглеводень є циклогексаном).

Відповідно до винаходу, стадія промивання відрізняється тим, що її здійснюють у протиструминній рідинно/рідинній екстракційній колонці, причому промивну воду подають до верхньої частини колонки, а реакційне середовище для обробки/промивання подають до проміжної частини колонки, та тим, що насичений вуглеводень для окислення подають до промивної колонки в частині, що розташована нижче частини для подання середовища для обробки/промивання, стосовно до напрямку руху води, тобто насичений вуглеводень для окислення подають до промивної колонки на рівні, нижчому за такий, при якому подають середовище для промивання.

Відповідно до однієї переважної характеристики винаходу, вуглеводень для окислення вибирають з групи, що складається з циклогексану, циклооктану, циклододекану, декаліну або подібних. Циклогексан є переважним вуглеводнем. Вуглеводень, подаваний до операції промивання, є переважно вуглеводнем, що не походить з рециркуляційної петлі способу окислення, але який є вуглеводнем, зазначеним як, "новий", оскільки він не містить окислених продуктів та походить з вуглеводню, постаченого для процесу.

Відповідно до іншої характеристики процесу, спосіб окислення можуть здійснювати за відсутності каталізатору або за наявності каталізатора.

Подання вуглеводню, як-от циклогексан, до нижньої (нижчої) частини колонки для екстрагування або промивання водою, стосовно до напрямку руху води, вможливорює екстрагування, з водної фази, в цій нижній частині колонки, окислених продуктів, які є водонерозчинними або які мають низьку водорозчинність. Ці продукти є, зокрема, "олоногенними" окисленими сполуками, як-от циклогексанол, циклогексанон та гідроперекис циклогексилу.

Відтак, подання вуглеводню, як-от циклогексан, уможливорює, зокрема, дуже значне зменшення концентрацій циклогексанолу, циклогексанону та гідроперекису циклогексилу в стічній водній фазі.

Шляхом зазначення, ця концентрація гідроперекису циклогексилу, циклогексанолу або циклогексанону у водній фазі, що виходить з екстракційної колонки, становить порядку кількох відсотків за вагою для кожної зі сполук без подання вуглеводню до промивної колонки. Спосіб за винаходом уможливорює скорочення цієї концентрації до кількох ppm.

Інша перевага винаходу полягає у включенні обробки, водним промиванням, принаймні частини нового вуглеводню для окислення до подання на стадію окислення. Пояснюється це тим, що вуглеводні, транспортовані та збережені в металевих контейнерах, можуть містити металеві забруднення, як-от окиси або подібне. Ці металеві сполуки послаблюють спосіб окислення циклогексану, зокрема, коли його здійснюють без каталізатора, для одержання гідроперекису циклогексилу. Це пояснюється тим, що розклад гідроперекису циклогексилу каталізують металами та металевими сполуками.

Відповідно, спосіб одержання гідроперекису циклогексилу вигідним чином включає стадію водного промивання нового циклогексану для видалення цих металевих сполук до подання циклогексану на стадію окислення.

У способі за винаходом новий вуглеводень, як-от циклогексан, поданий до екстракційної колонки, з одного боку, уможливорює екстрагування, з водної фази, "олоногенних" окислених сполук з низькою водорозчинністю, та, з другого боку, піддається промиванню водою, з екстрагуванням металевих сполук, що можуть міститися у вуглеводні.

В такий спосіб промитий новий вуглеводень вводять на стадію окислення, переважно з вуглеводнем, рециркульованим протягом різноманітних рециркуляційних стадій способу.

Спосіб за винаходом, відтак, уможливорює зменшення втрат експлуатованих окислених продуктів шляхом зменшення концентрації, наявної у водній фазі, що виходить зі стадії

промивання, а також зменшення водопромивної здатності, потрібної для промивання вуглеводню перед поданням на стадію окислення.

Стадію промивання способу за винаходом можуть здійснювати в будь-якому придатному пристрої та переважно здійснюють безперервним чином.

5 Коли розглядуваний вуглеводень являє собою циклогексан, промивання здійснюють за температури від 80 до 100 °C.

Інші деталі та переваги за винаходом стануть чіткіші з огляду на приклади, подані нижче, тільки шляхом ілюстрації.

Приклад 1:

10 У промивній колонці, що містить 40 фактичних тарілок та що діє під тиском 2 бар, до середньої частини колонки подають реакційну суміш, одержувану після окислення циклогексану киснем, здійсненим за відсутності каталізатора. Промивну воду подають до верхньої частини колонки з рівнем витрат, що відповідає 5.5 мас. % стосовно потоку реакційної суміші, що вводиться до колонки. Новий циклогексан (одержаний не після рециркулювання) подають до нижньої частини колонки з рівнем витрат, що відповідає 75 мас. % стосовно такого промивної води, що вводиться до верхньої частини колонки. Водний ефлюент, що містить 22 мас. % органічних сполук, відновлюється в основі колонки. Концентрація "олоногенних" продуктів у водному ефлюенті менша за 500 ppm (концентрація циклогексанолу/циклогексанону близько 40 ppm, концентрація гідроперекису циклогексилу близько 350 ppm).

20 Промивання реакційного середовища, відповідно до способу за винаходом, здійснюють з дуже невеликою втратою "олоногенних" продуктів.

Приклад 2:

У промивній колонці, що містить 80 фактичних тарілок та діє під тиском 2 бар, до середньої частини колонки подають реакційну суміш, одержувану після окислення циклогексану киснем, здійсненого за відсутності каталізатора. Промивну воду подають до верхньої частини колонки з рівнем витрат, що відповідає 5.1 мас. % такого реакційної суміші для промивання, яку все ще подають до середньої частини колонки. Новий циклогексан (одержаний не після рециркулювання) подають до нижньої частини колонки з рівнем витрат, що відповідає 70 мас. % стосовно такого промивної води, що вводиться до верхньої частини колонки. Водний ефлюент, що містить 23 мас. % органічних сполук, відновлюється в основі колонки. Концентрація "олоногенних" продуктів у водному ефлюенті менша за 1400 ppm (концентрація циклогексанолу/циклогексанону менша за 50 ppm, концентрація гідроперекису циклогексилу близько 1350 ppm). Промивання реакційного середовища, відповідно до способу за винаходом, здійснюють з дуже невеликою втратою "олоногенних" продуктів.

35 Приклад 3:

У промивній колонці, що містить 80 фактичних тарілок та діє під тиском 2 бар, до середньої частини колонки подають реакційне середовище, одержуване після окислення циклогексану киснем, що здійснювалося за відсутності каталізатора. Промивну воду подають до верхньої частини колонки з рівнем витрат, відповідним 4.3 мас. % стосовно такого реакційної суміші для промивання, все ще подаваної до середньої частини колонки. Новий циклогексан (одержаний не після рециркулювання) подають до нижньої частини колонки з рівнем витрат, що відповідає 83 мас. % стосовно такого промивної води, що вводиться до верхньої частини колонки. Водний ефлюент, що містить 19 мас. % органічних сполук, відновлюється в основі колонки. Концентрація, "олоногенних" продуктів у водному ефлюенті менша за 1600 ppm (концентрація циклогексанолу/ циклогексанону менша за 50 ppm, концентрація гідроперекису циклогексилу близько 1500 ppm). Промивання реакційного середовища, відповідно до способу за винаходом, здійснюють з дуже невеликою втратою "олоногенних" продуктів.

Приклад 4:

50 У промивній колонці, що містить 80 фактичних тарілок та діє під тиском 2 бар, до середньої частини колонки подають реакційне середовище, одержуване після окислення циклогексану киснем, що здійснювалося за відсутності каталізатора. Промивну воду подають до верхньої частини колонки з рівнем витрат, відповідним 4.7 мас. % стосовно такого реакційної суміші для промивання, все ще подаваної до середньої частини колонки. Новий циклогексан (одержаний не після рециркулювання) подають до нижньої частини колонки з рівнем витрат, що відповідає 82 мас. % стосовно такого промивної води, що вводиться до верхньої частини колонки. Водний ефлюент, що містить 20 мас. % органічних сполук, відновлюється в основі колонки. Концентрація "олоногенних" продуктів у водному ефлюенті менша за 1600 ppm (концентрація циклогексанолу/ циклогексанону менша за 50 ppm, концентрація гідроперекису циклогексилу близько 1470 ppm). Промивання реакційного середовища, відповідно до способу за винаходом, здійснюють з дуже невеликою втратою "олоногенних" продуктів.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання алкілгідропероксиду шляхом окислення насиченого вуглеводню із застосуванням молекулярного кисню, згідно з яким виконують наступні послідовні стадії:
 - окислення вуглеводню із застосуванням кисню,
 - відділення принаймні частини неокисленого вуглеводню з реакційного середовища та рециркулювання зазначеного неокисленого вуглеводню до стадії окислення,
 - промивання водою реакційного середовища окислення, відновленого після відділення принаймні частини неокисленого насиченого вуглеводню, для екстрагування водорозчинних окислених побічних продуктів та вилучення органічної фази, що містить алкілгідропероксид, неокислений вуглеводень та водонерозчинні окислені продукти, який **відрізняється** тим, що стадію промивання здійснюють у протиструминній рідинно/рідинній екстракційній колоні, причому промивну воду подають у верхню частину колони, а реакційне середовище для промивання, що містить алкілгідропероксид, подають у проміжну частину колони, та тим, що насичений вуглеводень для окислення подають у промивну колону на рівні, нижчому за такий, на якому подають середовище для промивання, причому вуглеводень вибирають з групи, що включає циклогексан, циклооктан, циклододекан та декалін, там тим, що вуглеводень, який подають на стадію промивання, є переважно вуглеводнем, що не походить з рециркуляційної петлі способу окислення.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що алкілгідропероксид являє собою циклогексилгідропероксид, причому насичений вуглеводень являє собою циклогексан.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що промивання здійснюють за температури від 80 до 100 °С.

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601