

19



Octrooiraad
Nederland

11

Publikatienummer: **9201269**

12 **A TERINZAGELEGGING**

21

Aanvraagnummer: **9201269**

51

Int.Cl.⁵:
C07C 27/12, C07C 409/14

22

Indieningsdatum: **15.07.92**

43

Ter inzage gelegd:
01.02.94 I.E. 94/03

71

Aanvrager(s):
DSM N.V. te Heerlen

72

Uitvinder(s):
**Cornelis Gerardus Maria van de Moesdijk te
Beek**

74

Gemachtigde:
**Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s.
Octroobureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen**

54

Werkwijze voor de bereiding van cyclohexylhydroperoxyde

57

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van cyclohexylhydroperoxyde door cyclohexaan met een zuurstofhoudend gas bij een temperatuur tussen 130–200°C en een druk tussen 4 en 50 bar gedurende 0,05 tot 14 uur in afwezigheid van katalysatoren om te zetten tot een mengsel in hoofdzaak bestaande uit 0,5–8 gew.% cyclohexylhydroperoxyde en 0,1–4 gew.% cyclohexanol en cyclohexanon in cyclohexaan en desgewenst het mengsel na de reactie gedeeltelijk te laten expanderen, met het kenmerk, dat 0,1 tot 3 gew.% oxydische producten met lineaire of cyclische alkylketens met 1–6 koolstofatomen in het cyclohexaan aanwezig zijn in het begin van de oxydatiereactie.

NLA 9201269

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN
CYCLOHEXYLHYDROPEROXIDE

De uitvinding betreft een werkwijze voor de bereiding van cyclohexylhydroperoxide door cyclohexaan met
5 een zuurstofhoudend gas bij een temperatuur tussen 130-200°C en een druk tussen 4 en 50 bar gedurende 0,05 tot 14 uur in afwezigheid van katalysatoren om te zetten tot een mengsel in hoofdzaak bestaande uit 0,5-8 gew.% cyclohexylhydroperoxide en 0,1-4 gew.% cyclohexanol en cyclohexanon in
10 cyclohexaan en desgewenst het mengsel na de reactie gedeeltelijk te laten expanderen.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit EP-A-004105.

Cyclohexylhydroperoxide wordt toegepast voor de bereiding van cyclohexanol en cyclohexanon. Hiertoe wordt
15 het cyclohexylhydroperoxide in een aparte reactiestap onder invloed van een metaalkatalysator ontleed. De bereiding van cyclohexanol en cyclohexanon door oxidatie van cyclohexaan tot in hoofdzaak cyclohexylhydroperoxide in afwezigheid van katalysatoren en vervolgens het cyclohexylhydroperoxide in
20 een aparte reactiestap te ontleden wordt de ongekatalyseerde cyclohexaanoxidatie genoemd. Essentiëel hierbij is dat tijdens de oxidatie geen (metaal) katalysatoren aanwezig zijn.

Bij de wel gekatalyseerde cyclohexaanoxidatie
25 - waarbij in de regel kobalt- en/of chroomverbindingen worden toegepast - ontstaan tijdens de oxidatie in hoofdzaak cyclohexanol en cyclohexanon naast relatief weinig cyclohexylhydroperoxide doordat reeds tijdens de oxidatie het cyclohexylhydroperoxide voor een groot deel ontleedt. In de
30 regel omvat het produkt uit de ongekatalyseerde oxidatie ten minste een vergelijkbare hoeveelheid gew.% cyclohexylhydroperoxide als gew.% cyclohexanol + cyclohexanon. Veelal is er meer dan 2x zoveel cyclohexylhydroperoxide dan cyclohexanol + cyclohexanon in het mengsel na reactie aanwezig. In tegen-

9201269

stelling hiermee, levert de gekatalyseerde oxidatie een
mengsel op dat minder dan 50% cyclohexylhydroperoxide ten
5 opzichte van het gew.% cyclohexanol + cyclohexanon bevat.
Vaak is dit zelfs minder dan 40% peroxide ten opzichte van
het gew.% cyclohexanol + cyclohexanon.

De gekatalyseerde oxidatie heeft als voordeel een
makkelijke oxidatiereactie, die eenvoudig beheersd kan
10 worden. De gekatalyseerde oxidatie heeft echter als nadeel,
dat relatief veel bijprodukten worden gevormd zoals
bijvoorbeeld alkylcarbonzuren. Gezien de lage conversie in
de cyclohexaanoxidatie (veelal minder dan 6%, maar meer dan
2%) is dit een groot nadeel aangezien een wezenlijk deel van
15 de grondstof verloren gaat. Desondanks past men in de grote
meerderheid van de commerciële processen een gekatalyseerde
oxidatie toe.

De ongekatalyseerde cyclohexaanoxidatie geeft
minder bijprodukten. Echter, dit proces heeft het nadeel dat
20 de oxidatiereactie zeer moeilijk start en op gang te houden
is, zodat een langere reactietijd en/of hoge temperaturen
nodig zijn voor een acceptabele conversie, waardoor een deel
van het voordeel weer verloren gaat omdat daardoor ook
bijprodukten worden gevormd.

25 De uitvinding voorziet in een oplossing van dit
probleem, en wordt gekenmerkt doordat 0,1 tot 3 gew.%
oxidische produkten met lineaire of cyclische alkylketens
met 1 tot 6 koolstofatomen in het cyclohexaan aanwezig zijn
in het begin van de oxidatiereactie .

30 Oxidische produkten met lineaire of cyclische
alkylketens zijn met name alcoholen, alkanalen, alkeen-
oxides, alkanonen, zuren en/of alkylhydroperoxiden. Bij
voorkeur worden alkanonen, alkanolen, alkanalen en alkeen-
oxides toegepast. Voorbeelden van geschikte oxidische
35 produkten zijn mierzuur, azijnzuur, ethanol, acetaldehyde,
1-propanol, 2-propanol, propanal, propanon, butanal,
butanon, 1-butanol, 2-butanol, 2-pentanon, pentanal,
pentanol, cyclopentanol, cyclohexanol, cyclohexanon,
6-hydroxyhexanon, 6-hydroxyhexanal, 1,2-dihydroxycyclo-

hexaan, cyclohexylhydroperoxide, cyclohexeenoxide of mengsels hiervan.

5 De oxidische produkten hebben in de regel een kookpunt dat lager is dan cyclohexanon.

Bij voorkeur worden mengsels van oxidische produkten toegepast omdat de mengsels eenvoudig beschikbaar zijn.

10 Bij voorkeur zijn meer dan 0,2 gew.% en in het bijzonder meer dan 0,25 gew.% van deze oxidische produkten aanwezig in het te oxideren cyclohexaan. In de regel worden de voordelen van de uitvinding volledig bereikt bij een hoeveelheid oxidische produkten van minder dan 2 gew.% de
15 bovengrens is niet kritisch. Echter, bij een te grote hoeveelheid oxidische produkten aan het begin wordt de efficiëntie van het proces lager, omdat de maximaal gewenste conversie snel wordt bereikt.

Lineaire of cyclische alcoholen, alkanalen,
20 alkanonen, alkeenoxides, zuren en/of alkyhydroperoxides met 1-6 koolstofatomen worden bij voorkeur bij de opstart van een fabriek toegevoegd aan schone cyclohexaan. Ook kan cyclohexaan gebruikt worden waar deze componenten reeds in aanwezig zijn. In de verdere aanvraag zal het woord
25 "componenten" gebruikt worden als verzamelnaam voor de oxidische produkten met lineaire of cyclische alkylketens.

Het is essentieel voor de werkwijze volgens de uitvinding, dat de componenten in het begin van de oxidatiereactie reeds aanwezig zijn. Het is niet
30 noodzakelijk maar het heeft wel de voorkeur om de componenten voordat cyclohexaan de (eerste) reactor ingaat reeds aan het cyclohexaan toe te voegen, of dat het cyclohexaan deze componenten reeds bevat. De oxidische produkten (al dan niet gemengd met een deel van de benodigde
35 cyclohexaan) kunnen ook via een aparte leiding in de (eerste) reactor worden gevoerd en daar met schone cyclohexaan worden gemengd. Met schone cyclohexaan wordt cyclohexaan bedoeld met minder dan 0,1 gew.% oxidische produkten met lineaire of cyclische alkylketens.

9201269

In een eerste voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding, worden 0,1 tot 3 gew.%
5 componenten toegepast met 1-5 koolstofatomen. Deze componenten met minder dan 6 koolstofatomen hebben de voorkeur, omdat zij danwel samen met afdampend cyclohexaan afgevoerd worden, danwel ook bij verdere oxidatie tot zuren
10 oxidatie relatief snel tot CO₂ dooroxideren, zodat er relatief weinig storende component in het mengsel na reactie aanwezig zijn.

Het toepassen van deze componenten is van groot voordeel, niet alleen omdat zij een sterk reactiesnelheids-
15 verhogend effect hebben, maar omdat tevens bleek, dat deze componenten geen negatieve invloed op de selectiviteit van het oxidatieproces hebben.

In een tweede voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt naast meer dan 0,1
20 gew.% van componenten met 1 tot 5 koolstofatomen tevens meer dan 0,1 gew.% oxidische verbindingen met 6 koolstofatomen toegepast. Met name betreft het hier cyclohexanol, cyclohexanon en cyclohexylhydroperoxide. Hexanal en cyclohexaanepoxide zijn ook zeer geschikt. Bij
25 voorkeur is deze C₆ component in minder dan 1 gew.% aanwezig, aangezien bij grotere hoeveelheden de selectiviteit naar gewenst produkt lager wordt. Deze uitvoeringsvorm is van voordeel, omdat tijdens de oxidatie van cyclohexaan de hoeveelheid componenten met 1-5 koolstof-
30 atomen lager dan gewenst kan worden. Door nu proces-eigen C₆-component in de - te recirculeren - cyclohexaan te houden, of desgewenst te suppleren, hoeft er geen oxidisch produkt met 1-5 koolstofatomen gekocht of gesuppleerd te worden.

35 In de praktijk blijken met name oxidische produkten met 4-5 koolstofatomen - naast die met 6 - goed toepasbaar.

In een derde voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding, wordt 0,1-3 gew.% C₆-component toegepast. Dit is van bijzonder voordeel als

geheel "schone" cyclohexaan wordt gebruikt. De C₆-component is bijvoorbeeld beschikbaar uit de stroom lichte componenten
5 (met name bestaande uit hexanal en cyclohexeenoxide in cyclohexanon), die wordt afgedestilleerd bij de zuivering van cyclohexanon. Tot nu toe is het vrij gebruikelijk deze componenten te verbranden.

Voor de vakman is het ook mogelijk deze
10 uitvoeringsvormen te combineren, zodat afhankelijk van de procesvoering van de oxidatie een of meerdere maatregelen tegelijkertijd of onafhankelijk van elkaar kunnen worden toegepast.

In het bijzonder de tweede uitvoeringsvorm wordt
15 bij voorkeur uitgevoerd door de bij de oxidatie ontstane afgassen, eventueel met het bij de expansie van het reactiemengsel ontstane gasmengsel (samen: de gasstroom), te condenseren en zonder verdere zuiveringsstap aan het begin van de ongekatalyseerde cyclohexaanoxidatie toe te voeren.
20 Op deze wijze wordt gezorgd, dat de gewenste hoeveelheden C₁-C₆ componenten steeds gerecycled worden, en hoeven er bij continue procesvoering geen lineaire of cyclische oxidische produkten aan het proces toegevoegd te worden om de oxidatiereactie naar behoren te laten verlopen.

25 Uit bijvoorbeeld US-A-3109864 (dat betrekking heeft op een gekatalyseerd oxidatieproces) blijkt, dat het gebruikelijk is om het te recirculeren cyclohexaan te zuiveren.

Volgens US-A-5013481 en daarin genoemde literatuur
30 is het gewenst om een tertiair-alcohol aan het te oxideren alkaan toe te voegen om de oxidatie te versnellen. Dit heeft als nadeel, dat bijvoorbeeld tertiair-butanol steeds gesuppleerd dient te worden.

De huidige uitvinding voorziet in een versimpelde
35 werkwijze, waarbij te recirculeren cyclohexaan niet gezuiverd hoeft te worden, waarbij geen tertiaire alcoholen gesuppleerd hoeven te worden, en die desondanks met hoge selectiviteit en relatief hoge snelheid resulteert in geoxideerd cyclohexaan.

9201269

Het is energetisch voordelig, om de warmte die vrijkomt bij het condenseren van de teruggevoerde gasstroom te gebruiken voor het verwarmen van het verse cyclohexaan dat aan de reactor wordt toegevoegd. Dit kan danwel met behulp van een warmtewisselaar gebeuren, danwel door de gasstroom direct in te verwarmen cyclohexaan te absorberen.

De oxidatie vindt bij voorkeur plaats een systeem van in serie geschakelde reactoren. De oxidatie wordt bij voorkeur continu bedreven. De reactie wordt in de regel autotherm bedreven, of via sturing van de temperatuur. Sturing van de temperatuur vindt in de regel plaats door de reactiewarmte af te voeren via een gasstroom, een tussenkoeling of via andere de vakman bekende methoden. Om te voorkomen dat overgangsmetalen (die de ontleding van cyclohexylperoxide bevorderen) in het te oxideren mengsel komen, worden bij voorkeur reactoren gekozen met een inerte binnenzijde. Hiertoe kan bijvoorbeeld gebruik worden gemaakt van reactoren met een binnenzijde van gepassiveerd staal, van aluminium, tantalum, glas of emaille. Dit is met name van belang bij kleine produktiecapaciteiten, waar het wandoppervlak versus vloeistofvolume ongunstig is. Bij grote capaciteiten is een aparte inertisering van de wand niet persé noodzakelijk. Het zal duidelijk zijn, dat indien er een verwaarloosbare hoeveelheid metaalionen in het oxidatiemengsel komen, die geen wezenlijke invloed op de reactie hebben, er in het kader van deze uitvinding sprake is van een ongekatalyseerde cyclohexaanoxidatie. In tegenstelling tot de ongekatalyseerde cyclohexaanoxidatie, levert de gekatalyseerde oxidatie - waarbij in de regel sprake is van kobalt- en/of chroomtoevoeging - een reactiemengsel met relatief weinig cyclohexylhydroperoxide ten opzichte van cyclohexanon + cyclohexanol.

Als zuurstofhoudend gas kan zuurstof als zodanig, lucht, verrijkt of verarmd met zuurstof, of zuurstof gemengd met stikstof of een ander inert gas worden gekozen. Lucht heeft de voorkeur, de lucht kan echter gemengd worden met extra inert gas om de kans op explosies te voorkomen. Om

explosiegevaar te voorkomen wordt over het algemeen zoveel
zuurstofhoudend gas aan de reactoren gedoseerd, op een
5 zodanige wijze, dat de concentratie zuurstof in het afgas
beneden de explosiegrens blijft. De gedoseerde hoeveelheid
zuurstof (gerekend als zuivere zuurstof) ligt in de regel
tussen 0,1 en 50 Nl per 1 cyclohexaan. Deze hoeveelheid is
afhankelijk van de reactiesnelheid, en zuurstof is bij
10 voorkeur in iets overmaat aanwezig maar dit is niet kritisch
omdat de hoeveelheid zuurstof in de regel niet limiterend
is.

In de regel is het gewenst het reactiemengsel dat
de oxidatiereactor verlaat af te koelen alvorens het
15 cyclohexylhydroperoxide te laten ontleden. In de regel wordt
het reactiemengsel ten minste 10°C gekoeld, bij voorkeur ten
minste 30°C. Het reactiemengsel wordt bij voorkeur gekoeld
door het mengsel te laten expanderen maar de koeling kan ook
geschieden met behulp van warmtewisselaars. Door eventuele
20 expansie verdampt een deel van de cyclohexaan (met enige
C₅-C₆ componenten) die bij voorkeur terug wordt gevoerd naar
de oxidatie. Door de expansie vindt tegelijkertijd
concentratie van het te ontleden cyclohexylhydroperoxide
plaats. Dit is van voordeel omdat daardoor de ontledingsstap
25 efficiënter kan worden uitgevoerd.

De ontleding van het cyclohexylhydroperoxide vindt
na afkoelen plaats onder invloed van een overgangsmetaal-
katalysator zoals bijvoorbeeld kobalt of chroom, bij
voorkeur zoals beschreven in EP-A-004105 of EP-A-092867.

30 De temperatuur bij de ontleding is in de regel
tussen 20 en 150°C, bij voorkeur tussen 50 en 130°C. De druk
is in deze stap niet kritisch en zal in de regel tussen 1 en
30 bar liggen.

Cyclohexylhydroperoxide, bij voorkeur in een
35 concentratie van 4-50%, kan ook zeer voordelig toegepast
worden als oxidator bij de bereiding van alkaanepoxide uit
een overeenkomstig alkeen.

De uitvinding zal nader worden toegelicht aan de
hand van de volgende niet-beperkende voorbeelden.

9201269

Voorbeelden

5 Vergelijkend Experiment A

Een 5 liter batchreactor met terugvloeikoeler werd met puur cyclohexaan (99,9+%, HPLC grade) gevuld. De temperatuur werd ingesteld op 165°C. In de terugvloeikoeler werd de damp uit de reactor volledig gecondenseerd. Door de reactor werd lucht geblazen en na 25 minuten werd het batch experiment gestopt. De vloeistofsamenstelling werd vervolgens geanalyseerd. Behalve cyclohexaan bevond zich slechts 0,26 mol% cyclohexylhydroperoxide, 0,02 mol% cyclohexanol en 0,01 mol% cyclohexanon. Zuren en C₃-C₅ componenten werden slechts in sporen aangetoond.

Voorbeeld I

Een 5 liter batch reactor met terugvloeikoeler werd gevuld met cyclohexaan. De cyclohexaan bevatte in totaal 0,2 mol% cyclohexylhydroperoxide, cyclohexanol en cyclohexanon. Door middel van een thermostaatbad werd de reactor op een temperatuur van 165°C gebracht en gehouden. Door de reactor werd lucht geblazen. In de terugvloeikoeler werd de damp uit de reactor volledige gecondenseerd. Na 25 min werd de luchttoevoer gestopt en de reactor afgekoeld. De vloeistof bevatte 1,89 mol% cyclohexylhydroxperoxide, 0,22 mol% cyclohexanon, 0,20 mol% cyclohexanol, 0,18 mol% zuren en 0,08 mol% componenten met 3-5 koolstofatomen. Uit dit experiment blijkt, dat oxidische produkten met 6 koolstofatomen in deze hoeveelheid een sterk reactie-versnellend effect hebben.

Voorbeeld II

In de reactor zoals beschreven in voorbeeld I werd cyclohexaan met 0,2 mol% cyclohexanol, cyclohexanon en cyclohexylhydroperoxide alsmede 0,25 mol% C₄ en C₅ componenten (butanol, pentanon, pentanal en pentanol) gebracht. De temperatuur werd ingesteld op 165°C. Na 25 min lucht doorblazen werd de reactie gestopt. De vloeistof werd geanalyseerd. De samenstelling van de vloeistof was 2,97

9201269

mol% cyclohexylhydroperoxide, 0,54 mol% cyclohexanon, 0,43 mol% cyclohexanol, 0,41 mol% zuur en 0,29 mol% C₃-C₅ componenten. Uit deze proef blijkt dat toevoegen van C₄/C₅ componenten een sterk reactiesnelheidsverhogend effect hebben.

Voorbeeld III

10 Het experiment uit voorbeeld II werd herhaald bij 160°C. Na 25 min werd de reactie gestopt. De samenstelling van de vloeistof was: 2,03 mol% cyclohexylhydroperoxide, 0,21 mol% cyclohexanon, 0,19 mol% cyclohexanol, 0,13 mol% zuren en 0,26 mol% C₃-C₅ componenten. Uit deze proef blijkt
15 dat bij een gelijke conversie als voorbeeld I, een veel betere selectiviteit werd verkregen (0,13 mol% zuur in plaats van 0,28 mol% verkregen door toepassen van een 5°C lagere reactietemperatuur).

20 Voorbeeld IV

In de reactor werd cyclohexaan gebracht met 0,3 mol% cyclohexanol, cyclohexanon en cyclohexylhydroperoxide, en 0,25 mol% C₄-C₅ componenten. De reactor werd op 160°C gebracht en lucht werd doorgeblazen. Na 25 min werd de
25 reactie gestopt. De vloeistof werd geanalyseerd. De samenstelling van de vloeistof is: 2,05 mol% cyclohexylhydroperoxide, 0,23 mol% cyclohexanol, 0,27 mol% cyclohexanon, 0,15 mol% zuren en 0,31 mol% C₃-C₅ componenten. Uit deze proef blijkt, dat door toevoeging van C₄-C₅ componenten
30 een grotere hoeveelheid C₆ component geen negatieve invloed heeft op de overall-selectiviteit ten opzichte van voorbeeld II.

Voorbeeld V

35 Aan een cascade van 4 reactoren in serie (van 25 l elk) werd aan de 1e reactor 141,6 kg/hr cyclohexaan toegevoerd. Deze stroom bevatte naast cyclohexaan 0,12 gew.% cyclohexylhydroperoxide, 0,32 gew.% cyclohexanol, 0,19 gew.% cyclohexanon en 0,34 gew.% C₁-C₅ component. De reactoren

werden in een continue wijze bij 9,7 bar druk en een
temperatuur van 169-170°C bedreven. Over de top van de
5 reactoren werd naast stikstof 54 kg/hr cyclohexaandamp met
kleine hoeveelheden C₁-C₆ componenten afgevoerd. De
oxidische produkten bestonden in hoofdzaak uit butanol,
2-pentanon, pentanol, pentanal en cyclopentanol, dus in
hoofdzaak uit C₄-C₅ componenten, en hexanal en epoxy cyclo-
10 hexaan als C₆ component. Deze damp werd geabsorbeerd in 87,6
kg/hr koude cyclohexaan, en dit mengsel werd gebruikt om de
eerste reactor te voeden. Door op deze wijze te recirculeren
kon de hoeveelheid oxidische produkten in de te oxideren
cyclohexaan ongeveer constant gehouden worden, waarbij de
15 hoeveelheid dusdanig was dat een gelijkmatige goed lopende
continue reactie plaatsvond. Aan elk van de reactoren werd
1,6 kg/hr lucht toegevoerd. De reactie, met name de
verblijftijd, werd zo gestuurd [door de inkomende stroom
cyclohexaan aan te passen] dat iets meer dan 2%
20 cyclohexylhydroperoxide in het uitstromende reactiemengsel
aanwezig was. Onder deze omstandigheden bedroeg de
verblijftijd ongeveer 0,7 uur, en de uitstroom uit de 4e
oxidatiereactor 88,6 kg/hr. De stroom bevat 2,2 gew.%
cyclohexylhydroperoxide, 1,6 gew.% cyclohexanol, 0,76 gew.%
25 cyclohexanon, 0,4 gew.% zuur en 0,27 gew.% C₃-C₅
componenten. Het rendement naar gewenst product (cyclohexyl-
hydroperoxide, cyclohexanon en cyclohexanon) bedroeg 87
gew.%. Het reactiemengsel werd door expansie (het afdampen
van in hoofdzaak cyclohexaan) afgekoeld tot 110°C. De
30 concentratie cyclohexylhydroperoxide in het mengsel na
afkoelen bedroeg 3,1 gew.%.

Voorbeeld VI

Aan de eerste reactor van een opstelling zoals
35 beschreven in voorbeeld V werd 181 kg/hr cyclohexaan
toegevoerd. De samenstelling van deze stroom was: 0,12 gew.%
cyclohexylhydroperoxide, 0,27 gew.% cyclohexanol, 0,16 gew.%
cyclohexanon en 0,63 gew.% C₁-C₅ componenten. De oxidatie-
reactoren werden zoals in voorbeeld V bedreven bij 9,7 bar

9201269

en 169-170°C. Over de top van de reactoren werd naast stikstof 66,5 kg/hr cyclohexaandamp met kleine hoeveelheden C₁-C₆ componenten afgevoerd. Deze damp werd geabsorbeerd in 114,5 kg/hr koude cyclohexaan, en dit mengsel werd gebruikt om de eerste reactor te voeden. Aan elk van de reactoren werd 1,8 kg/hr lucht toegevoerd. De reactie, met name de verblijftijd, werd zo gestuurd [door de inkomende stroom cyclohexaan aan te passen] dat iets meer dan 2% cyclohexylhydroperoxide in het uitstromende reactiemengsel aanwezig was. Onder deze omstandigheden bedroeg de verblijftijd 0,55 uur, en de uitstroom uit de 4e reactor 115,5 kg/hr. Deze stroom bevatte 2,3 gew.% cyclohexylhydroperoxide, 1,3 gew.% cyclohexanol, 0,6 gew.% cyclohexanon, 0,31 gew.% zuur en 0,28 gew.% C₃-C₅ verbindingen. Het rendement naar gewenst produkt (cyclohexylhydroperoxide, cyclohexanon en cyclohexanol) bedroeg 88 gew.%.

Uit dit voorbeeld blijkt dat bij verhoging van de hoeveelheid C₃-C₅ componenten van ~ 0,3 naar ~ 0,6 gew.%, een duidelijke verhoging van de reactiesnelheid plaatsvindt, terwijl de selectiviteit naar de gewenste verbindingen zelfs nog wat wordt verhoogd.

Ook volgens dit voorbeeld bleek het mogelijk een goed lopende gelijkmatige continue ongekatalyseerde cyclohexaanoxidatie uit te voeren.

Voorbeeld VII

Analoog aan voorbeeld VI werd 181 kg cyclohexaan toegevoerd, dat bestond uit 90 kg/hr schone cyclohexaan 66,5 kg/hr damp uit de reactoren, 24,5 kg damp verkregen bij de expansie van het uitstromende reactiemengsel, (waardoor het mengsel werd afgekoeld tot 180°C naar 110°C). De samenstelling van de cyclohexaan die werd toegevoerd aan de eerste reactor was: 0,19 gew.%, cyclohexylhydroperoxide, 0,35 gew.% cyclohexanol, 0,21 gew.% cyclohexanon en 0,72 gew.% C₃-C₅ componenten. De stroom uit de vierde reactor bedroeg 115 kg/hr. Deze stroom bevatte 2,4 gew.% cyclohexylhydroperoxide, 1,5 gew.% cyclohexanol, 0,8 gew.% cyclo-

9201269

hexanon, 0,42 gew.% zuur en 0,30 gew.% C₃-C₅ component.

5 Uit dit experiment blijkt, dat recyclestromen uit het proces zeer geschikt zijn voor het toevoeren van C₃-C₆ componenten aan cyclohexaan.

Voorbeeld VIII

10 De cyclohexylhydroperoxide bevattende stroom verkregen bij voorbeeld VI werd onderworpen aan een peroxide ontledingsstap zoals beschreven in voorbeeld I van EP-A-92867. Het verkregen mengsel bestaande in hoofdzaak uit cyclohexanol en cyclohexanon werd onderworpen aan een
15 destillatieve scheiding. In een eerste kolom werden de componenten lichter dan cyclohexanon afgescheiden. Deze bestonden uit hexanal, 1,2-dihydroxycyclohexaan, epoxy-cyclohexaan en enig cyclohexanon.

Analoog aan voorbeeld III werd cyclohexaan geoxideerd met lucht, waarbij aan de schone cyclohexaan 1,0
20 gew.% van het mengsel uit de hierboven beschreven eerste kolom was toegevoegd [hierdoor bevatte de cyclohexaan 0,3 gew.% C₅ en 0,6 gew.% C₆ componenten]. De samenstelling van de na 25 minuten oxideren verkregen vloeistof was: 2,6 gew.% cyclohexylhydroperoxide, 0,47 gew.% cyclohexanol, 0,74 gew.%
25 cyclohexanon, 0,41 gew.% zuren en 0,62 mol% C₃-C₅ componenten.

Uit de voorbeelden blijkt dat op verscheidene punten in een proces voor de bereiding van cyclohexanon en
30 cyclohexanol oxidische produkten voorkomen die zeer voordelig in de werkwijze volgens de uitvinding kunnen worden toegepast.

C O N C L U S I E S

- 5 1. Werkwijze voor de bereiding van cyclohexylhydroperoxide door cyclohexaan met een zuurstofhoudend gas bij een temperatuur tussen 130-200°C en een druk tussen 4 en 50 bar gedurende 0,05 tot 14 uur in afwezigheid van katalysatoren om te zetten tot een mengsel in hoofdzaak
10 bestaande uit 0,5-8 gew.% cyclohexylhydroperoxide en 0,1-4 gew.% cyclohexanol en cyclohexanon in cyclohexaan en desgewenst het mengsel na de reactie gedeeltelijk te laten expanderen, met het kenmerk, dat 0,1 tot 3 gew.% oxidische produkten met lineaire of cyclische alkyl-
15 ketens met 1-6 koolstofatomen in het cyclohexaan aanwezig zijn in het begin van de oxidatiereactie.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat als oxidische produkten mierzuur, azijnzuur, ethanol, acetaldehyde, 1-propanol, 2-propanol, propanal,
20 propanon, butanal, butanon, 1-butanol, 2-butanol, 2-pentanon, pentanal, pentanol, cyclopentanol, cyclohexanol, cyclohexanon, 6-hydroxyhexanon, 6-hydroxyhexanal, 1,2-dihydroxycyclohexaan, cyclohexylhydroperoxide, cyclohexeenoxide of mengsels hiervan worden
25 toegepast.
3. Werkwijze volgens een der conclusies 1-2, met het kenmerk, dat meer dan 0,25 gew.% oxidische produkten in het te oxideren cyclohexaan aanwezig zijn.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het
30 kenmerk, dat de oxidische produkten afkomstig zijn uit recirculeerbare stromen van een cyclohexaanoxidatieproces.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de oxidatie in een systeem van in serie
35 geschakelde reactoren wordt bedreven.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de oxidatie op continue wijze wordt bedreven.

9201269

7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat er meer cyclohexylhydroperoxide in het mengsel na reactie aanwezig is dan cyclohexanol plus cyclohexanon (in gew.%).
8. Werkwijze voor het starten van een ongekatalyseerd cyclohexaanoxidatieproces door aan cyclohexaan 0,1-3 gew.% oxidische produkten met lineaire of cyclische alkyketens met 3-6 koolstofatomen toe te voegen, en vervolgens een zuurstofhoudend gas door het cyclohexaanmengsel te leiden, waarbij het mengsel bij een temperatuur tussen 130°C-200°C en een druk tussen 4 en 50 bar gehouden worden.
9. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat 0,1-3 gew.% lineaire of cyclische oxidische produkten met 1-5 koolstofatomen in het te oxideren cyclohexaan aanwezig zijn.
10. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat er meer dan 0,1 gew.% oxidische produkten met 1-5 koolstofatomen en meer dan 0,1 gew.% oxidische produkten met 6 koolstofatomen in het te oxideren cyclohexaan aanwezig zijn.
11. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat 0,1-3 gew.% oxidische produkten met 6 koolstofatomen in het te oxideren cyclohexaan aanwezig zijn.
12. Werkwijze zoals in hoofdzaak is vervat in de beschrijving en de voorbeelden.