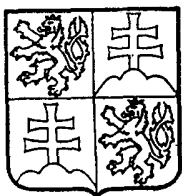


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

270 520

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 29/132

(21) PV 770-88.N
(22) Prihlásené 08 02 88

(40) Zverejnené 13 12 89
(45) Vydané 25 06 91

(75) Autor vynálezu

KAVALA MIROSLAV ing. CSc., PRIEVIDZA,
LICHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE,
FILADELFI IVAN ing., PRIEVIDZA,
OLEJNÍK VINCENT ing., STRÁŽSKE,
GUBA GUSTÁV ing. CSc., PRIEVIDZA,
JUHÁŠ STANISLAV ing., STRÁŽSKE,
PIŠKLA ŠTEFAN ing., TRNAVA

(54)

Spôsob spracovania alkoholovej frakcie
z výroby cyklohexanónu

(57) Účelom riešenia je chemická úprava vedľajšieho produktu z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu, tzv. alkoholovej frakcie, tak aby sa produkt po úprave vyznačoval rovnorodejším zložením, vyššou stabilitou, fyziologickou nezávadnosťou a v dôsledku toho vyššou upotrebitelnosťou pre ďalšie spracovanie. Tento cieľ možno dosiahnuť tak, že uvedená alkoholová frakcia sa hydrogenuje pri 90 až 200 °C, s výhodou pri 130 až 140 °C, za tlaku 0,3 až 6,0 MPa, v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora, pričom množstvo vodíka použitého pri hydrogenácii je 1,2 až 12,0 - násobkom množstva teoreticky potrebného na úplnú hydrogenáciu karbonylových skupín a násobných väzieb v alkoholovej frakcii.

Vynález sa týka chemickej úpravy alkoholovej frakcie z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu.

Jednou z možností zefektívňovania výrob je aj maximálne využitie vedľajších produktov, pričom sa uprednostňuje ich materiálové zhodnotenie najmä ako surovín, pred ich energetickým využitím. Zvlášť významné sú tieto tendencie u veľkokapacitných výrob, akou je aj výroba cyklohexanónu z cyklohexánu.

Z reakčného produktu pred izoláciou cyklohexanónu sa atmosférickou destiláciou oddeľuje tzv. alkoholová frakcia, označovaná aj ako alkoholové podiely, a to spravidla pri teplote 135 až 155 °C. Táto frakcia obsahuje však 20 až 30 látok, ktoré z hľadiska chemickej konštitúcie sú značne rozdielne, keď obsahuje nasýtené i nenasýtené alkoholy, cyklické alkoholy, aldehydy, ketóny, estery a nasýtené i nenasýtené uhlovodíky s 2 až 6 atómami uhlíka v molekule. Sprievodnou zložkou je tiež voda. Hmotnostné zastúpenie jednotlivých zložiek je v určitom rozsahu variabilné, ako dôsledok výkyvov v technológii procesu. Podrobnejšia charakteristika je uvedená v ďalšej časti popisu a je zrejmá aj z príkladov prevedenia. Navyše za prítomnosti zásaditých alebo kyslých látok dochádza k interreakciám medzi niektorými komponentami a sústava sa stáva premennou i v časovej závislosti.

Vzhľadom na látkovú rôznorodosť alkoholovej frakcie, nejavila sa možnosť chemického uplatnenia a preto sa táto frakcia spaľuje. Sľubným sa javilo použitie frakcie ako rozpúšťadla a/alebo riedidla náterových hmôt a/alebo ich komponentov podľa čsl. AO 240 329. Avšak aj v tejto oblasti využitia frakcie sa prejavili určité obmedzujúce faktory a to predovšetkým nepríjemný zápach ako dôsledok prítomnosti najmä nenasýtených aldehydov, napr. krotónaldehydu a nenasýtených alkoholov, napr. allylalkoholu, hoci sú prítomné len v nízkej koncentrácii. Okrem zápachu majú uvedené zložky dráždivé a slzotvorné účinky a obmedzujú tým možnosti aplikácie alkoholových podielov v uvedenej oblasti.

Podľa tohoto vynálezu uskutočňuje sa spracovanie alkoholovej frakcie z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu získanej zo zmesi cyklohexanónu a cyklohexanolu atmosférickou destiláciou pri teplote 130 až 155 °C v destilačnom stupni bezprostredne predchádzajúcom oddestilovanie cyklohexanónu tak, že na alkoholovú frakciu alebo jej destilačný rez pôsobí vodíkom pri teplote 90 až 200 °C, s výhodou pri 130 až 140 °C, za tlaku 0,3 až 6,0 MPa v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora, pričom množstvo pôsobiaceho vodíka je 1,2 až 12,0 krát väčšie, ako jeho teoretická súčtová potreba odvodená z brómového čísla a koncentrácie karbonylov stanovené z alkoholovej frakcie na vstupe a z reakčného produktu sa následne oddelia prípadné mechanické nečistoty.

Ako sme už uviedli, východisková surovina - alkoholová frakcia z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu je pestrá paleta rôznych chemických zlúčenín, ako je zrejmé z tabuľky 1, ktorá uvádza najtypickejšie identifikované zložky a súčasne ich obvyklé koncentračné zastúpenie. K tabuľke sú pripojené i ďalšie údaje charakterizujúce alkoholovú frakciu.

Požiadavky na kvalitu vodíka pri postupe podľa vynálezu sa neodlišujú od charakteristík vodíka bežne používaného pri hydrogenáciách. Taktiež katalyzátory môžu byť použité ľubovoľného typu, ako sú napr. Ni, Pd, Cu katalyzátory, ich kombinácie, pričom môžu byť na nosičoch, suspendované, skeletové, typu Raney a pod. Najvýhodnejšie je použitie katalyzátorov v pevnom lôžku, keď spravidla sa pri ich použití nevyžaduje následné delenie pevnej a kvapalnej fázy. Uvádzané teplotové rozmedzie 90 až 200 °C, s výhodou 130 až 140 °C, ako aj tlak 0,3 až 6 MPa nepredstavujú kritické ohraničenie. Vyššie množstvo vodíka posúva rovnováhu v prospech tvorby hydrogenovaných produktov, ale uvádzané množstvo 1,2 až 12,0 udáva v podstate technicky

dostatočné účinné množstvo a to so zohľadnením aj ekonomiky procesu. Hydrogenácia sa môže uskutečňovať v diskontinuálnom, polokontinuálnom alebo kontinuálnom režime.

Tab. 1.: Zloženie a typové analýzy alkoholových podielov

Zložka, resp. typová analýza		Teplota varu zložky (°C)	Obsah /% hmot./
etylformiát	(mravčan etylnatý)	54,1	0,4 - 2,0
metanol	(metylalkohol)	64,7	0,1 - 0,3
cyklohexán		80,7	0,2 - 2,0
2-propanol	(izopropylalkohol)	82,4	0,1 - 1,2
cyklohexén		83,0	0,05- 0,2
alylalkohol		97,0	pod 0,1
1-propanol	(n-propylalkohol)	97,2	0,5 - 1,0
2-butanol	(sek.butylalkohol)	100	0,3 - 1,0
voda		100,0	0,6 -10,0
krotonaldehyd		102	pod 0,1
pentanal	(valéraldehyd)	103,7	0,2 - 0,7
1-butanol	(n-butylalkohol)	117	5,0 -15,0
hexanal	(kaprónaldehyd)	128,6	0,2 -10,0
4-metyl-1-butanol	(izoamylalkohol)	132,0	0,5 - 5,0
1-pentanol	(n-amylalkohol)	137,7	40,0-60,0
cyklopentanol		140,7	0,05-18,0
n-amylacetát	(octan n-amylnatý)	149	0,1 - 0,5
cyklohexanón		155,4	3,0- 20,0
cyklohexanol		161,1	0,1 - 0,8
obsah hydroxylových skupín		7 až 20 % hmot.	
obsah karbonylových skupín		2 až 8 % hmot.	
brómové číslo		16 až 50 g Br/100 g	

Výhodou riešenia podľa vynálezu je, že napriek pestrému látkovému zloženiu s rôznou chemickou reaktivitou komponent sa podarilo jednoduchou operáciou - hydrogenáciou - ujednotiť v alkoholovej frakcii prítomné látky z hľadiska chemických vlastností v reakčnom produkte. Súčasne sa odstránili nežiadúce vlastnosti alkoholovej frakcie z hľadiska hygieny a bezpečnosti práce, ako je nepríjemný zápach a nepriaznivé organoleptické a fyziologické účinky. Navyše hydrogenácia je proces technologicky aj aparátúrne dobre zvládnuteľný a ekonomicky nenáročný. Pozitívnu skutočnosťou je aj získanie časovo stáleho zloženia reakčného produktu i v prítomnosti alkálií, resp. kyslých látok. Tým sa vytvorili priaznivejšie podmienky pre materiálové využitie tejto frakcie.

Príklad 1

Do vysokotlakého rotačného autoklávu o obsahu 500 cm³ sa nasadí 150 g alkoholových podielov, charakterizovaných týmito analýzami: obsah hydroxylových skupín 13,88 % hmot., obsah karbonylových skupín 6,51 % hmot., brómové číslo 34,95 g Br/100 g; ďalej 3 g práškoveho nikloveho katalyzátora obsahujúceho 46,7 % hmot. niklu a 2 MPa vodíka. Po uzavretí sa autokláv za miešania vyhreje na 140 °C. Spotrebovaný vodík sa do autoklávu periodicky dopĺňa tak, aby sa tlak v autokláve pohyboval v medziach 2,0 až 4,0 MPa. Po 4 hodinách sa vypne vyhrievanie autoklávu, po schladnutí sa reakčná zmes vyberie a katalyzátor sa oddelí filtráciou. Získaný hydrogenát je charakterizovaný týmito analýzami: obsah hydroxylových skupín 17,04 % hmot., obsah karbonylových skupín 0 % hmot., brómové číslo 1,80 g Br/100 g.

Príklad 2

Do vysokotlakého rotačného autoklávu o obsahu 500 cm³ sa nasadí 150 g alkoholových podielov rovnakej kvality ako v príklade 1, ďalej 15 g katalyzátora, ktorého aktívnou zložkou je paládium nanosené na alumine, a 4 MPa vodíka. Po uzavretí sa autokláv za miešania vyhreje na 180 °C. Spotrebovaný vodík sa do autoklávu periodicky dopĺňa tak, aby sa tlak v autokláve pohyboval v medziach 4,0 až 6,0 MPa. Keď sa tlak v autokláve ustáli, vypne sa vyhrievanie autoklávu, reakčná zmes sa po vychladnutí vyberie a katalyzátor sa oddelí filtráciou. Získaný hydrogenát je charakterizovaný týmito analýzami: obsah hydroxylových skupín 16,28 % hmot., obsah karboxylových skupín 0,92 % hmot., brómové číslo 2,47 g Br/100 g.

Príklad 3

Alkoholové podiely, charakterizované týmito analýzami: obsah hydroxylových skupín 14,42 % hmot., obsah karbonylových skupín 5,55 % hmot., brómové číslo 40,90 g Br/100 g, obsah vody 0,93 % hmot., sa čerpajú do prietochného tlakového reaktora, naplneného tabletovaným niklovým katalyzátorom o obsahu 46,7 % hmot. niklu. Objem nástreku je 1 dm³ na 1 dm³ katalyzátora za hodinu. Súpradne so surovinou sa do reaktora vháňa vodík v množstve 1 m³ na 1 dm³ suroviny. Tlak v reaktore je 0,5 MPa a teplota 120 °C. Získaný hydrogenát je charakterizovaný týmito analýzami: obsah hydroxylových skupín 17,66 % hmot., obsah karbonylových skupín 0,86 % hmot., brómové číslo 7,41 g Br/100 g, obsah vody 1,24 % hmot.

Príklad 4

Alkoholové podiely rovnakej kvality ako v príklade 3 sa hydrogenujú rovnakým spôsobom ako v príklade 3, iba tlak v reaktore sa zvýši na 1,0 MPa a teplota na 130 °C. Získa sa hydrogenát, charakterizovaný týmito analýzami: obsah hydroxylových skupín 19,40 % hmot., obsah karbonylových skupín 0,39 % hmot., brómové číslo 6,62 g Br/100 g, obsah vody 1,80 % hmot.

Príklad 5

Alkoholové podiely charakterizované týmito analýzami: obsah hydroxylových skupín 13,77 % hmot., obsah karbonylových skupín 6,41 % hmot., brómové číslo 29,14 g Br/100 g, sa hydrogenujú rovnakým spôsobom ako v príklade 1. Získa sa hydrogenát charakterizovaný týmito analýzami: obsah hydroxylových skupín 15,13 % hmot., obsah karbonylových skupín 0,26 % hmot., brómové číslo 2,87 g Br/100 g. Odfiltrovaný katalyzátor sa použije v novom pokuse za rovnakých podmienok a celý postup sa

zopakuje dvadsaťkrát. Hydrogenát z pokusu, v ktorom bol katalyzátor použitý po dvadsiatykrát, je charakterizovaný týmito analýzami: obsah hydroxylových skupín 16,80 % hmot., obsah karbonylových skupín 0,36 % hmot. brómové číslo 5,55 g Br/100 g.

Príklad 6

Do vysokotlakého autoklávu s kotvovým miešadlom, ktorého objem je 50 dm³, sa nasadí 28,0 kg alkoholových podielov, charakterizovaných týmito analýzami: obsah hydroxylových skupín 14,68 % hmot., obsah karbonylových skupín 4,87 % hmot., brómové číslo 29,18 g Br/100 g; ďalej 0,6 kg niklového katalyzátora, použitého predtým pri priemyselnej hydrogenácii benzénu na cyklohexán (tablety rozdrvené na guľovom mlyne a preosiate cez sito 0,5 mm) a 2 MPa vodíka. Autokláv sa za miešania vyhreje na 140 °C. Spotrebovaný vodík sa do autoklávu periodicky dopĺňa tak, aby sa tlak v autokláve pohyboval medzi 1,0 až 4,0 MPa. Po 7 hodinách sa vypne ohrev autoklávu, reakčná zmes sa nechá vychladnúť, vypustí sa z autoklávu a katalyzátor sa oddelí filtráciou. Získa sa hydrogenát, charakterizovaný týmito analýzami: obsah hydroxylových skupín 16,53 % hmot., obsah karbonylových skupín 0 % hmot., brómové číslo 0,41 g Br/100 g.

P R E D M E T V Ý N Á L E Z U

Spôsob spracovania alkoholovej frakcie z výroby cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu získanej zo zmesi cyklohexanónu, a cyklohexanolu atmosferickou destiláciou pri teplote 130 až 155 °C v destilačnom stupni bezprostredne predchádzajúcom oddestilovanie cyklohexanónu, vyznačujúci sa tým, že sa na alkoholovú frakciu alebo jej destilačný rez pôsobí vodíkom pri teplote 90 až 200 °C, s výhodou pri 130 až 140 °C, za tlaku 0,3 až 6,0 MPa v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora, pričom množstvo pôsobiaceho vodíka je 1,2 až 12,0 krát väčšie, ako jeho teoretická súčtová potreba odvodená z brómového čísla a koncentrácie karbonylov stanovené z alkoholovej frakcie na vstupe a z reakčného produktu sa následne oddelia prípadné mechanické nečistoty.