

FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

271 736

(21) PV 4942-88.K
(22) Prihlásené 08 07 88

(40) Zverejnené 14 03 90
(45) Vydané 09 09 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 49/403

(75) Autor vynálezu

AMBROŽ FRANTIŠEK ing., MICHALOVCE,
KOLESÁR JÁN ing., STRÁŽSKE,
FILIP BOHUMIL ing.,
CHOVANEČ JÁN ing.,
LICHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE,
HRONEČ MILAN ing. CSc., BRATISLAVA,
OLEJNÍK VINCENT ing.,
JUHÁŠ STANISLAV ing. CSc., STRÁŽSKE

(54)

Spôsob výroby cyklohexanónu katalytickou
dehydrogenáciou cyklohexanolu

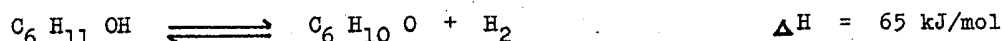
(57)

Účelom riešenia je výroba cyklohexanónu so zlepšenou účinnosťou katalytickej premeny cyklohexanolu na cyklohexanón. Uvedeného účelu sa dosiahne tým, že parami obsahujúcimi cyklohexanol sa pôsobí na katalyzátor s hmotnostným pomerom medi ku zinku v rozsahu od 0,01 do 100:1 pri hmotnostnom pomere týchto kovov ku nosiču, ktorým je kovové železo v rozsahu od 0,01 do 1:1.

Vynález rieši spôsob výroby cyklohexanónu katalytickou dehydrogenáciou cyklohexanolu.

Cyklohexanón ako medziprodukt výroby kaprolaktamu sa vyrába v priemyslovom meradle z fenolu alebo cyklohexanu. Z fenolu sa vyrába najčastejšie hydrogenáciou na cyklohexanol, ktorý sa dehydrogenuje na konečný produkt. Z cyklohexanu, najčastejšie pripraveného hydrogenáciou benzénu, sa vyrába oxidáciou, pričom vzniká zmes cyklohexanolu a cyklohexanónu, z ktorej po oddelení sa cyklohexanol dehydrogenuje na cyklohexanón.

Reakcia dehydrogenácie cyklohexanónu



je endotermická a vyžaduje prívod značného množstva energie potrebnej na uskutočnenie procesu a jeho udržanie na požadovanej teplote. Teplotná závislosť rovnovážnej konštanty reakcie predurčuje, že proces sa uskutočňuje v parnej fáze pri teplote 550-750 K. Použitie nižšej teploty je limitované požadovaným stupňom premeny cyklohexanolu na cyklohexanón a použitie vyššej teploty má za následok zvýšenú tvorbu následných produktov, ktoré vo forme smol zanášajú katalyzátor.

Proces sa uskutočňuje napríklad vo viacerých technologických stupňoch. Kvapalný cyklohexanol, v priemyslovom meradle najčastejšie obsahujúci prímеси z procesu jeho výroby, sa odparuje nepriamo vodnou parou pri teplote 430 až 460 K. Pary sa následne nepriamo prehrievajú reakčnými splodinami na teplotu 560 až 620 K a postupujú do reaktora. Prechádzajú cez katalyzátor uložený v trubkách trubkového reaktora pracujúceho izotermicky pri teplote 640 až 700 K. Vzhľadom k požadovanej teplote sa v praxi teplo dodáva cirkuláciou nosiča tepla cez medzičrúbkový priestor. Nosičom tepla pri nižších teplotách môže byť organická substancia, pri vyšších teplotách roztavené anorganické soli alebo kovy najčastejšie však plyny s výhodou spalné plyny. Reakčné splodiny opúšťajúce reaktor sa ochladzujú na teplotu 480-520 K nepriamo parami cyklohexanolu vstupujúcimi do reaktora. Z ochladených reakčných splodín sa kondenzáciou nepriamo vodou a následne ochladeným glykolom, oddeľí od vodíka cyklohexanón, nezreagovaný cyklohexanol, cyklohexan, voda a iné vedľajšie produkty. Uvedená zmes sa frakčne destiluje za účelom oddelenia produktu.

Hydrogenačný proces môže byť modifikovaný prídavkom kyslíka (PL 136 018), vody (RO 79 492, DE 2 347 097) prípadne iných látok do reakcie. Prídavok kyslíka prípadne kyslíka a vodíka do reakčnej zmesi dovoľuje proces uskutočňovať adiabaticky.

Ekonomiku procesu dehydrogenáciu cyklohexanolu na cyklohexanón vo významnej miere určuje použitý katalyzátor. Z hľadiska zloženia je známy celý rád skúmaných ako aj priemyslovo využívaných katalyzátorov.

Na báze fosfidov je známy niklový katalyzátor najčastejšie promotovaný sodíkom (SU 716 583) vo forme hydroxidu a kobaltový katalyzátor (SU 632 387). Kobaltový katalyzátor sa najčastejšie používa vo forme nanosenej na prívodný nosič tzv. plstený turf (SU 697 177, SU 856 939). Tiež sú známe horčíkový katalyzátor (Emeljanov N.P.: DAN BSSR 12 1968, 10, 914-7) a paládiový-ruténiový membránový katalyzátor (Basov N.L. ... : Sov.-fr. seminár po katalizu, Sb. Dokl. Moskva 1983, 34-7).

Zinkový katalyzátor môže byť nanosený na uhlíku (SU 249 354), vo forme oxidu zinočnatého (RO 66 847), v zliatine s chromom (Gluzman S.S. ... : Tr. Vses. Nuč. Issled. Proc., Inst. Monomeroev 1 1968, 1, 82-9, Zakrevskij V.K. ... : Chim. prom.st. Moskva 1980, 9, 527-8) alebo vo forme chromanu zinočnatého (SU 348 540, RO 79 942).

Klasicky uvádzaný medený katalyzátor pre titulný proces si vyžaduje nízke teploty a na požadovanú konverziu je nutné malé zataženie (Orizarsky I.: Geterogenyje Katalyzatory Trudy Meždu narodnogo Simpózia 3 rd. 1975, publ. 1978 Izd. BAN Sofia, Vladea R. ... : Rev. Chim. 30 1980, 8, 759-62) prípadne významné nariadenie pár cyklohexanolu vodou až do 27 % obj. (DE 2 347 097), čo má značne strojnotechnologické a energetické nevýhody.

Z uvedeného dôvodu je nutné meď používať ako katalyzátor vo forme zliatin alebo nanosení na nosič. Sú známe katalyzátory meď v kombinácii s mangánom (SU 697 179, SU 979 423), s horčíkom (SU 411 888, Zrblava I.P. ...: Chim. prom-st, Moskva 1979, 12, 713-14) s vápnikom (Kozlov N.S. ...: Vesci AN BSSR, Ser. chim. navuk 1978, 5, 84-6). Meďný katalyzátor v kombinácii s hliníkom je buď vo forme zliatiny (Petrova V, ...: Chim. Ind., Sofia 1983, 9, 401-3) alebo vo forme nanosenej na alumine (SU 522 853). V kombinácii s kremikom je promotovaný oxidom draselným (Beľskaja R.I. ...: Vesci AN BSSR, Ser. chim. navuk 1975, 2, 97-102) alebo vo forme nanosenej na silikagel (Kocurková L. ...: Chem. prům, 30 1980, 2, 71-4). Na uhlíku je meď nanosená s paládiom (Červený L. ...: Chem. prům. 29 1979, 3, 127-8) prípadne je meď nanosená na tzv. šungite, čo je prírodné zmes oxidov (SU 910 178).

Oxid meďnatý ako katalyzátor je najčastejšie používaný v kombinácii s oxidom chromitým (JP 83 157 741) promotovaný oxidom bárnatým (FR. 1 513 220) alebo oxidom bárnatým a grafitom (SU 574 433). Dobrým katalyzátorom sa javí aj meď v kombinácii s chromom a horčíkom (Beľskaja R.I. ...: Vesci AN BSSR, Ser. chim. navuk 1977, 4, 41-5), prípadne s kobaltom (JU 80 136 241), s kobaltom na baze fosfidov (SU 891 145) alebo s kobaltom na nosiči tzv. plstenom turfe (SU 936 989).

Najviac publikované a pravdepodobne aj využívané sú katalyzátory meď na oxide zinočnatom (CS 151 166, Emeljanov N.P.: DAN BSSR 11 1967, 3, 233-6) pričom meď môže byť nanosená vo forme oxalatu (FR 2 030 602, US 3 652 460) s naslednou oxidáciou a hydrogenáciou katalyzátora v troch cykloch. Modifikovaný môže byť pomocou oxidu barnatého a ruteničelého v pomere 2:1 (SU 978 909) prípadne pomocou uhličitanu sodného (GB 1 060 484). Katalyzátor z medi a zinku môže byť modifikovaný chrómom (Medvedeva O.N. ...: Pr-vo organ. produktov, Moskva 1982, 15-22) alebo vapnikom, báriom a stronciom (Beľskaja R.I. ...: Vesci AN BSSR, Ser. chim. navuk 1981, 6, 112-6).

Známy je spôsob výroby cyklohexanónu katalytickou dehydrogenáciou cyklohexanolu využívajúci katalyzátor zinok na železe. Katalyzátor je pripravovaný z pozinkovaného nízkouhlíkového železného plechu strihaním a formovaním do tvaru ruriiek o požadovanom rozmere. Obsah zinku v katalyzátore je približne 7 % hmot. Uvedeným spôsobom pripravený katalyzátor v mieste strihu plechu má obnažený železný nosič. Priemerná konverzia cyklohexanolu pri teplote sčca 673 K je približne 75 %. Zvyšovanie teploty v reakcii umožňuje zvýšiť konverziu avšak úmerne klesá selektivita reakcie a v dôsledku toho vzrastajú surovinové náklady a komplikuje sa proces čistenia cyklohexanónu. Tiež je žiadúca dlhšia regenerácia katalyzátora, ktorá spočíva vo vypaľovaní tzv. polymerných až zuhoľnatených smol pomocou vzduchu.

Známy je tiež spôsob výroby cyklohexanónu katalytickou dehydrogenáciou cyklohexanolu vyznačený tým, že parami obsahujúcimi cyklohexanol sa pôsobí na katalyzátor meď-zinok na železnom nosiči (PL 102 493). Meď je nanosená na povrchu v množstve od $1 \cdot 10^{-3}$ do $500 \cdot 10^{-3}$ kilogramov na meter štvorcový povrchu katalyzátora. Priemerná konverzia cyklohexanolu ako aj selektivita jeho premeny na cyklohexanón je o niečo vyššie ako pri použití katalyzátora zinok na železe ale napriek tomu ekonomika procesu je poznačená už uvedenými nedostatkami.

Tieto nedostatky spôsobu výroby cyklohexanónu katalytickou dehydrogenáciou cyklohexanolu pri teplote 550 až 750 K na katalyzátore meď-zinok na železnom nosiči odstraňuje vynález, ktorého podstata spočíva v tom, že parami obsahujúcimi cyklohexanol sa pôsobí na katalyzátor, ktorý obsahuje meď a zinok v hmotnostnom pomere 0,01 až 100:1, pričom hmotnostný pomer týchto kovov ku nosiči, ktorým je kovové železo je v rozsahu od 0,01 až 1:1.

Príklad 1

Za hodinu sa do súboru destilácie privádza 7 302,2 kg cyklohexanolu a 3 319,2 kg cyklohexanónu v produkte z oxidácie a 2 230,8 kg cyklohexanolu a 7 406,2 kg cyklohexanónu v produkte z dehydrogenácie. Rektifikačným rozdelením za použitia energie vo forme vodnej pary sa získa komerčný produkt obsahujúci 9 992,1 kg cyklohexanónu a destilát obsahujúci 9 520 kg cyklohexanolu a 501,2 kg cyklohexanónu. Tento destilát sa vedie do stupňa dehydrogenácie. Vyparí sa nepriamo pomocou vodnej pary pri teplote 445 K, predohreje reakčnými splodinami na teplotu 590 K a pary postupujú do reakčného systému obsahujúceho katalyzátor zinok na železe s hmotnostným pomerom zinku ku železnému nosiču 0,079. Reakčný systém sa vyhrieva nepriamo spaľovaním zemného plynu na teplotu 670 K. Reakčné splodiny sa ochladia nepriamo vstupujúcimi parami na teplotu 500 K. Kondenzáciou skvapalniteľných zložiek sa získa produkt z dehydrogenácie obsahujúci 2 230,8 kg cyklohexanolu a 7 406,2 kg cyklohexanónu, ktorý sa recykluje do súboru destilácie.

Príklad 2

Za hodinu sa do súboru destilácie privádza 7 302,2 kg cyklohexanolu a 3 319,2 kg cyklohexanónu v produkte z oxidácie a 1 285,3 kg cyklohexanolu a 7 406,2 kg cyklohexanónu v produkte z dehydrogenácie. Rektifikačným rozdelením za použitia energie vo forme vodnej pary sa získa komerčný produkt obsahujúci 10 000,4 kg cyklohexanónu a destilát obsahujúci 8 575,3 kg cyklohexanolu a 501,2 kg cyklohexanónu. Tento destilát sa vedie do stupňa dehydrogenácie. Vyparí sa nepriamo pomocou vodnej pary pri teplote 443 K, predohreje reakčnými splodinami na teplotu 580 K a pary postupujú do reakčného systému obsahujúceho katalyzátor s hmotnostným pomerom medi ku zinku 0,028 a hmotnostným pomerom medi a zinku ku železnému nosiču 0,078. Reakčný systém sa vyhrieva nepriamo spaľovaním zemného plynu na teplotu 670 K. Reakčné splodiny sa ochladia nepriamo vstupujúcimi parami na teplotu 490 K. Kondenzáciou skvapalniteľných zložiek sa získa produkt z dehydrogenácie obsahujúci 1 285,3 kg cyklohexanolu a 7 406,2 kg cyklohexanónu, ktorý sa recykluje do súboru destilácie.

Výhodou tohoto postupu je vysoká konverzia cyklohexanolu na cyklohexanón, výsledkom čoho sú najmä nižšie náklady spojené s oddelením nezreagovaného cyklohexanolu od cyklohexanónu a s jeho recykláciou do procesu dehydrogenácie.

Zlepšením účinnosti reakčného systému v súbore dehydrogenácie sa zníži hodinová spotreba pary ako v samotnej dehydrogenácii tak aj v destilácii o 4,63 GJ, zníži sa strata cyklohexanónu v prepočítaní na vstupujúci benzén do výroby v množstve 8,3 kg a spotreba zemného plynu o 12,4 m³.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby cyklohexanónu katalytickou dehydrogenáciou cyklohexanolu na katalyzátore meď-zinok na železnom nosiči pri teplote 550 až 750 K vyznačujúci sa tým, že parami obsahujúcimi cyklohexanol sa pôsobí na katalyzátor s hmotnostným pomerom medi ku zinku v rozsahu od 0,01 až 100:1, pričom hmotnostný pomer týchto kovov ku nosiču, ktorým je kovové železo je v rozsahu 0,01 až 1:1.