

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

266 123

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 29/14

(21) PV 6178-87.C

(22) Prihlášené 24 08 87

(40) Zverejnené 14 03 89

(45) Vydané 13 09 90

(75)

Autor vynálezu

KOUDELKA LADISLAV ing. CSc., RENDKO TIBOR ing., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob rafinácie cyklohexanolu

(57) Rafinácia cyklohexanolu pri výrobe cyklohexanónu z benzénu, pri ktorej sa surový cyklohexanol s obsahom 10 až 25 % hmot. cyklohexanónu a iných prímiesí katalyticky hydrogenuje vodíkom pri teplote 150 až 250 °C, pri celkovom tlaku 2 až 10 MPa a z hydrogenačného produktu sa prípadne oddelia vyššie a nižšievrúce podiely rektifikáciou.

Vynález sa týka spôsobu rafinácie cyklohexanolu pri výrobe cyklohexanónu z benzénu tak, že surový cyklohexanol sa katalyticky hydrogenuje a z hydrogenačného produktu sa prípadne rektifikačne oddelia nižšievrúce a vyššievrúce podiely.

Výroba cyklohexanónu z benzénu prebieha spravidla tak, že benzén sa najprv katalytickou hydrogenáciou prevedie na cyklohexán, ktorý sa potom - opäť katalyticky - oxiduje. Vzniklý produkt obsahuje okrem nezreagovaného cyklohexánu cyklohexanón a cyklohexanol a ďalej pestrú zmes alkoholov, esterov, mono- a dikarboxylových kyselín a iných látok. Po oddelení a recyklovaní cyklohexánu sa táto zmes zložitým spôsobom rozdeľuje, takže sa získa ľahšievrúci podiel alkoholov, čistý cyklohexanón ako produkt, surový cyklohexanol ďalej zmes esterov a kyselín a vysokovrúce zvyšky.

Zatiaľ čo alkoholické, esterové a kyselinové podiely sa odvádzajú ako odpad alebo sa spaľujú, podrobuje sa surový cyklohexanol, ktorý obsahuje zvyčajne 3 až 10 % hmot. cyklohexanónu a do 7 až 15 % hmot. ďalších prímiesí, dehydrogenácii, po ktorej sa získaný produkt vracia späť do delenia s cieľom získať ďalšie podiely cyklohexanónu.

Ako prípadný komerčný produkt má surový cyklohexanol nevyhovujúce zloženie. Obsah cyklohexanolu je príliš nízky (75 až 90 % hmot.) a rektifikačná rafinácia nie je úspešná, pretože alkoholické prímiesi vytvárajú s cyklohexanolom polyazeotropické zmesi. V dôsledku toho sa pri výrobe cyklohexanónu nedarí ani sčasti izolovať ako vedľajší produkt cyklohexanol o požadovanej čistote a celé množstvo vzniklého cyklohexanolu (ktorého býva dvojnásobok vzhľadom k vyrobenému cyklohexanónu) sa musí dehydrogenovať a konvertovať na cyklohexanón.

V odbornej literatúre sa tejto problematike doteraz nevenovala pozornosť zrejme preto, že surový cyklohexanol je možné relatívne snadno vrátiť do procesu výroby cyklohexanónu a pre prípadnú potrebu čistého cyklohexanolu sú k dispozícii iné zdroje. Cyklohexanol s čistoťou nad 96 % hmot., vyhovujúci pre mnohé organické syntézy, je však možné získať aj rafináciou surového cyklohexanolu pri výrobe cyklohexanónu.

Podľa tohto vynálezu sa cyklohexanol pri výrobe cyklohexanónu z benzénu rafinuje tak, že surový cyklohexanol s obsahom 10 až 25 % hmot. cyklohexanónu a iných prímiesí sa katalyticky hydrogenuje vodíkom pri teplotách 150 až 250 °C a pri celkovom tlaku 2 až 10 MPa a z hydrogenačného produktu sa prípadne oddelia nižšievrúce a vyššievrúce podiely rektifikáciou.

Hydrogenácia cyklohexanónu na cyklohexanol prebieha za miernych reakčných podmienok a tak je možné jeho obsah v hydrogenáte výrazne znížiť v porovnaní s pôvodným roztokom. Vedľajším, veľmi vyhovujúcim výsledkom hydrogenácie je skutočnosť, že zloženie ďalších prímiesí sa zmení tak, že pri rektifikácii je už tvorba polyazeotropických zmesí značne potlačená. Nižšievrúce podiely sa potom dajú oddeliť rektifikáciou bez toho, že by dochádzalo k významnejším stratám cyklohexanolu. Ako hlavná rektifikačná frakcia sa získa cyklohexanol, ktorého čistota podľa použitej kolóny môže priesiahnuť 98 % hmot. vo veľmi dobrom výťažku.

Pri výrobe cyklohexanónu je k dispozícii surový cyklohexanol rôznej kvality podľa miesta, v ktorom sa z procesu odoberá. Vhodnou voľbou zdroja sa dá pre rafináciu získať surovina, z ktorej sa už samotnou hydrogenáciou získa produkt o dostatočnej čistote. Ak sa napr. hydrogenuje časť roztoku, vedeného v hlavnom procese k dehydrogenácii (obsah cyklohexanolu okolo 82 až 85 % hmot., cyklohexanónu 7 až 9 % hmot. získa sa hydrogenáciou za uvedených podmienok produkt, obsahujúci okolo 92 % hmot. cyklohexanolu, pričom obsah cyklohexanónu poklesne pod 1 % hmot. Takýto produkt môže už byť vhodný pre niektoré organické syntézy a nevyžaduje preto dodatočné rektifikačné delenie.

Oproti používaným spôsobom výroby cyklohexanolu má rafinácia surového cyklohexanolu z výroby cyklohexanónu značné výhody v jednoduchosti realizácie a v skutočnosti, že surovinou je jeden z technologických prúdov výroby cyklohexanónu, obsahujúci až relatívne vysoký podiel finálneho výrobku. Technologicky a ekonomicky je preto postup podľa tohto vynálezu oproti iným procesom investične a prevádzkovo výhodnejší.

V nasledujúcich príkladoch uvádzame niekoľko možností postupu pri spracovaní surového cyklohexanolu z dvoch miest výroby cyklohexanolu.

P r í k l a d 1

Surový cyklohexanol (nástrek na cyklohexanolovú kolónu po oddelení hlavného podielu cyklohexanolu), obsahujúci 7,1 % hmot. cyklohexanolu, 80,3 % hmot. cyklohexanolu a ďalšie alkoholické, kyselinové a esterové prímеси (brómové číslo 26, 24 g Br/100 g) sa pretržite hydrogenoval v rotačnom autokláve o objeme 1 dm³. Do autoklávu sa naplnilo 500 g surového cyklohexanolu, ďalej 15 g komerčného hydrogenačného katalyzátora Kontakt 6 524 (obsah niklu 45 % hmot.) a nakoniec sa autokláv naplnil vodíkom až na celkový tlak 2,0 MPa. Po vyhriatí na 170 °C sa prívodom ďalšieho vodíka zvýšil tlak na 5 MPa a po dobu troch hodín sa udržiaval pridávaním vodíka. Potom sa reaktor ochladil, odplynul a kvapalný reakčný produkt sa chemicky a chromatograficky analyzoval. Obsahoval 0,2 % hmot. cyklohexanolu, 88,2 % hmot. cyklohexanolu a mal brómové číslo 6,98 g Br/100. Dosiahnutá konverzia, vzhľadom k nenasýteným väzbám, bola 71,2 % hmot.

Hydrogenovaný produkt, obsahujúci 88,2 % hmot. cyklohexanolu, sa rozdelil v diskontinuálnej kolóne o 32 až 34 teoretických etážach pri atmosférickom tlaku a refluxnom pomere 5:1. Po oddelení ľahšievrúcich podielov (do 159,4 °C, 6,5 z násady) sa zachytil hlavný podiel čistého produktu (71,9 % z násady), ktorý destiloval v rozsahu 159,4 až 160,5 °C a obsahoval 97,8 % hmot. cyklohexanolu vo výťažku 87,5 % hmot. vzhľadom k násade na hydrogenáciu. Destilačný zvyšok (21,6 % z násady) obsahoval ešte 46,5 % hmot. cyklohexanolu a mohol sa vrátiť do procesu výroby cyklohexanolu.

P r í k l a d 2

Surový cyklohexanol (destilát cyklohexanolovej kolóny pri výrobe cyklohexanolu, vstupná surovina pre dehydrogenačný stupeň), obsahujúci 8,1 % hmot. cyklohexanolu, 84,3 % hmot. cyklohexanolu a ďalšie prímеси (brómové číslo 24,18 g Br/100 g) sa hydrogenoval v rovnakej aparátúre ako v príklade 1.

Do autoklávov sa naplnilo 612 g surového cyklohexanolu, 22 g hydrogenačného katalyzátora Kontakt 6 524 a vodík na celkový tlak 2,6 MPa. Hydrogenácia prebiehala pri teplote 185 °C a pri celkovom tlaku 5,3 MPa počas 2,5 hodiny. Po ochladení a odplynení sa reakčný produkt analyzoval s týmto výsledkom: obsah cyklohexanolu 0,85 % hmot., obsah cyklohexanolu 92,4 % hmot., brómové číslo 12,19 g Br/100 g (konverzia vzhľadom k nenasýteným väzbám 49,6 %). Po rozdelení na rovnakej kolóne a za rovnakých podmienok ako v prípade 1 sa získal hlavný podiel rafinovaného cyklohexanolu pri 159,1 až 160,2 °C obsahujúci 96,2 % hmot. cyklohexanolu, čo predstavuje výťažok vzhľadom na násadu 91,4 %.

P r í k l a d 3

Surový cyklohexanol o zložení rovnakom ako v príklade 1 sa kontinuálne hydrogenoval za zvýšeného tlaku v kontaktnej trubici, naplnenej 120 ml katalyzátora. Použil sa komerčný hydrogenačný katalyzátor CHEROX 4 200 (výrobok CHZ ČSSP, aktívna zložka kobalt). Reakcia prebiehala pri teplote 190 °C a celkovom tlaku 6,5 MPa, surovina sa dávkovala objemovou rýchlosťou 0,3 m³/m³.h a použil sa 12-násobný molárny prebytok vodíka vzhľadom k cyklohexanolu.

Získaný hydrogenačný produkt obsahoval 0,3 % hmot. cyklohexanolu, 90,2 % hmot. cyklohexanolu a mal brómové číslo 8,96 g Br/100 g, čomu odpovedá účinnosť hydrogenácie dvojných väzieb 65,9 %. Po rektifikačnom rozdelení za rovnakých podmienok ako v príklade 2 sa získalo 69,5 % hlavnej frakcie, obsahujúcej 0,3 % hmot. cyklohexanolu a 97,2 % hmot. cyklohexanolu pri destilačnom rozmedzí 159,2 až 168,4 °C. Po prepočte na cyklohexanol v násade to predstavuje výťažok 84,1 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob rafinácie cyklohexanolu pri výrobe cyklohexanónu z benzénu vyznačený tým, že surový cyklohexanol s obsahom 10 až 25 % hmot. cyklohexanónu a iných prímiesí sa katalyticky hydrogenuje vodíkom pri teplotách 150 až 250 °C a pri celkovom tlaku 2 až 10 MPa.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačený tým, že z hydrogenačného produktu sa oddelia nižšievrúce a vyššievrúce podiely rektifikáciou.