



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256540

(11) B₁

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10. 11. 86
(21) PV 8110-86.X

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 49/29

(40) Zveřejněno 13. 08. 87

(45) Vydáno 31. 10. 88

(75)
Autor vynálezu

KALINA MIROSLAV ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM,
PRZYBYLO PĚTR ing., TEPLICE,
JENÍČEK KAREL, ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Způsob výroby směsi cykloalifatických ketonů

Účelem řešení je způsob výroby technického metylcyklohexanonu, tj. směsi cykloalifatických ketonů o obsahu 70 až 85 % hmot. ketonu, vztaženo na metylcyklohexanon katalytickou dehydrogenací směsi metylcyklohexanolu a dimethylcyklohexanolu. Účelu se dosahuje vedením par metylcyklohexanolu s obsahem 5 až 20 % hmot. dimethylcyklohexanolu přes dvě oddělené vrstvy mědnatých katalyzátorů při prostorové rychlosti 0,5 až 1,5 hod.⁻¹ a při teplotě 260 až 320 °C.

Vynález se týká způsobu výroby směsi cykloalifatických ketonů o obsahu 70 až 85 % hmot. vztaženo na metylcyklohexanon katalytickou dehydrogenací směsi metylcyklohexanolu a dimethylcyklohexanolu se zvýšeným obsahem vyšších cykloalifatických sekundárních alkoholů v plynné fázi ve dvou stupních na mědi na nosiči jeho katalyzátoru při teplotách 260 až 320 °C.

Technický metylcyklohexanon (dále M'on) s obsahem 70 až 85 % hmot. je směsí svých tří isomerů, menšího množství cyklohexanonu a zvýšeného množství vyšších cykloalifatických ketonů. Používá se jako málo těkavé rozpouštědlo především v lékařském průmyslu a jako surovina pro výrobu organických peroxidů. Jeho složení je ovlivňováno složením výchozího krezolu, získaného destilací jak černouhelných tak i hnědouhelných dehtů. V technickém krezolu v poslední době narůstá obsah sirných sloučenin a xylenolů. Zatímco síra a jiné katalytické jedy se zachytí při hydrogenaci na niklovém katalyzátoru, xylenoly přecházejí do technického metylcyklohexanolu (dále M'olu) jako dimethylcyklohexanoly (dále di-M'oly) a zhoršují průběh dehydrogenace na technický M'on.

Vlastní dehydrogenační reakce sekundárních cykloalifatických alkoholů na ketony je endothermní ($\Delta H \approx 50$ kJ/mol) a je spojena se zvětšením objemu reakčních splodin. Ovlivňuje ji tedy příznivě zvýšení reakční teploty a snížení tlaku (resp. snížení parciálního tlaku vznikajících složek) a to jak z hlediska

rovnováhy, tak z hlediska kinetiky reakce. V plynné fázi však za žádných podmínek nelze dosáhnout 100 % konverze na keton.

Katalyzátory pro dehydrogenaci můžeme podle reakční teploty rozdělit do tří skupin:

Niklové a kobaltové katalyzátory pracují při teplotách do 200 °C, pro výrobu cykloalifatických ketonů jsou však nevhodné, neboť nejsou dostatečně selektivní a katalyzují vznik kresolů.

Mědnaté katalyzátory mají optimum při teplotách 260 až 320 °C, při vyšší teplotě ztrácejí aktivitu. Průmyslově se na nich vyrábějí cykloalifatické ketony s obsahem do 85 %.

Katalyzátory na bázi Zn, Fe, jejich slitin a některé kyslíčnickové katalyzátory (MgO, ZnO) se používají při teplotách kolem 400 °C a dosahují konverze R-ol na R-on nad 90 %. Jsou také nejvíce používanými katalyzátory hlavně pro výrobu cyklohexanonu.

V poslední době opět nabývají na významu katalyzátory na bázi mědi pro dobrou selektivitu, nižší energetickou náročnost (280 °C) a tím bezpečnější vedení reakce pomocí přenášečů tepla, které lze využít do teploty 360 °C.

Dosavadní průmyslové technologie pracující na bázi mědnatých katalyzátorů dávaly přednost recyklaci reakčních produktů dehydrogenace při odstranění vodíku, následném opakovaném odpaření a přehnání par přes katalyzátor, když tento cyklus byl při výrobě M'onu 72 % opakován průměrně třikrát a u M'onu 82 % průměrně pětkrát. Byl používán reaktor s délkou 2 až 2,5 m a náplní cca 100 kg katalyzátoru. Důvodem k této technologii bylo zvýšení chemické rovnováhy reakce odstraňováním vodíku a obtížné čištění trubkových reaktorů dlouhých (4 až 5 m) při výměně katalyzátoru. Nevýhodou postupu je energetická náročnost na opakované odpařování směsi M'olu a M'onu a nedokonalé využití počáteční části trubkového reaktoru v délce cca 0,5 m, neboť optimální reakční teploty vstupních par 280 až 320 °C se nedosáhne ani jejich předehřátím reakčními produkty.

Za uvedených podmínek stoupal obsah ketonu po jednotlivých průtocích 50, 65, 73, 79, 83 % hmot.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje podle vynálezu způsob výroby technického M'onu (směsi cykloalifatických ketonů) o obsahu 70 až 85 % hmot. ketonu, vztaženo na M'on, katalytickou dehydrogenací v plynné fázi na měděných katalyzátorech při teplotě 260 až 320 °C, tak, že se

páry M'olu obsahující 5 až 20 % hmot. di-M'olu se vedou přes dvě oddělené vrstvy katalyzátoru při prostorové rychlosti 0,5 až 1,5 hod.⁻¹.

Výhodou postupu podle vynálezu je především nižší spotřeba energií na odpaření suroviny i vytápění reaktorů a zvýšení kapacity zařízení, vztažené na jeden odpařovák.

Seriovým zapojením dvou trubkových reaktorů délky 2 až 2,5 m byl z technického M'olu získán keton s obsahem 73 % hmot. při prostorové rychlosti 1,25 hod.⁻¹ a 84 % hmot. při prostorové rychlosti 0,7 hod.⁻¹. Přestupník mezi reaktory musí být dobře izolován stejně jako výměník tepla k předehřátí odpařených par M'olu produkty reakce.

Postup podle vynálezu dokazuje, že posunutí chemické rovnováhy reakce odstraňováním vodíku při výrobě techn. M'onu do 85 % hmot. má menší vliv na průběh reakce než dosažení optimální teploty podél celého katalytického lože. Rovnovážná konstanta reakce při 280 až 320 °C je i bez odstraňování vodíku vysoká, neboť laboratorně byla na integrálním reaktoru dosažena konverze M'olu na M'on 90%ní. Z toho vyplývá, že vznikající vodík má nízký relativní adsorpční koeficient, takže působí jako inert, zřehující reakční produkty. Podstatné urychlení reakce odstraňováním vznikajícího ketonu není v plynné fázi možné stejně jako dělení výchozích látek a produktů destilací pro malé rozdíly v bodech varu komponent. Zapojení třetího reaktoru do serie pro dosažení obsahu ketonu nad 85 % hmot. by bylo eventuelně možné, není však již ekonomicky výhodné.

Příklad 1

Technický M'ol o složení 4 % cyklohexanolu, 12 % di-M'olu (0,1 % vody, 0,5 % M-cyklohexanu) a 83,4 % M'olů byl dávkován do odpařováku v množství 240 kg/hod. Páry suroviny byly po odpaření při 185 °C přehřívány ve výměníku tepla na hlavě odparky produkty dehydrogenace na 240 °C (tlak 12 kPa) a prošly dvěma trubkovými reaktory zapojenými za sebou. Každý z reaktorů je 2,1 m dlouhý, plášť je naplněn solnou lázní (směs NaNO_3 , NaNO_2 a KNO_3). Reaktory jsou vytápěny na 285 °C pomocí tlakové vody z plynové pece. Trubkovnice každého z reaktorů je naplněna 100 kg tabletovaného katalyzátoru, který před redukcí vodíkem obsahuje 50 % CuO a 50 % křemeliný. Přestupník mezi reaktory je izolován skelnou a asbestovou izolací, odpařovák a reaktory betonovou izolací. Tlak na přestupníku je 6 kPa. Reakční páry teplé 280 °C jsou po průchodu reaktory vedeny na hlavu odparky, kde přehřívají vstupující páry suroviny, dále do trubkového výměníku, kde částečně zkondenzují a přehřívají kapalnou surovinu před vstupem do odparky a nakonec jsou ve vodním chladiči kondenzovány a ochlazeny na teplotu cca 30 °C. Vzniklý reakční vodík odchází přes barometrický uzávěr do ovzduší. Zkondenzovaný dehydrogenační produkt obsahoval 72,3 % M'onu, 0,3 % vody, 1 % směsi M-cyklohexenu a M-cyklohexanu a 0,8 % krezolu.

Rektifikovaný technický M'ón (frakce 155 až 173 °C) obsahuje 74,4 % ketonu, vztažených na M'ón, a 0,02 % krezolu.

Obsah ketonu byl stanoven titrací vzniklé kys. chlorovodíkové reakcí M'onu s hydroxylaminhydrochloridem, obsah krezolu kolorimetricky barevnou reakcí s aminoantipirinem, přední podíl zvážením rektifikované frakce do 110 °C.

Příklad 2

Stejná surovina jako v př. 1) byla dávkována do odpařováku v množství 130 kg/hod. Teplota na hlavě odparky byla 235 °C a tlak 10 kPa. Další postup byl stejný jako u př. 1.). Kondenzát dosahoval 82,1% M'onu, 0,3 % vody, 1,2 % směsi M-cyklohexenu a M-cyklohexanu a 1,2% krezolu.

Získaný rektifikovaný technický M'ón obsahoval 84,8 % hmot. ketonu, vztaženo na M'ón, a 0,01 % krezolu.

Příklad 3

Technický M'ól o složení 2,5 % cyklohexanolu, 9 % di-M'olu, 0,1 % vody, 0,4 % M-cyklohexanu a 88 % hmot. M'olů bylo dávkováno do odpařováku v množství 180 kg/hod. Další postup byl stejný jako u př. 1.), pouze katalyzátor obsahoval 60 % CuO na magnesijsilikátovém nosiči.

Rektifikovaný technický M'ón obsahoval 76 % hmot. ketonu, vztaženo na M'ón, a žádný krezol.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby směsi cykloalifatických ketonů o obsahu 70 až 85 % hmot. ketonu, vztaženo na metylcyklohexanon, katalytickou dehydrogenací směsi metylcyklohexanolu a dimethylcyklohexanolu v plynné fázi na měďnatých katalyzátorech při teplotě 260 až 320 °C, vyznačený tím, že páry metylcyklohexanolu obsahující 5 až 20 % hmot. dimethylcyklohexanolu se vedou přes dvě oddělené vrstvy katalyzátoru při prostorové rychlosti 0,5 až 1,5 hod.⁻¹.