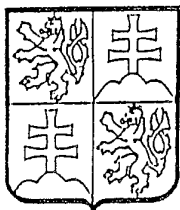


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu :

277195

(21) Číslo přihlášky : 2478-89
(22) Přihlášeno : 20.04.89
(30) Prioritní data : 21.04.88 - NL -
88/8801036
(40) Zveřejněno : 16.07.91
(47) Uděleno : 26.10.92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 16.12.92

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.³ :

C 07 C 35/08
C 07 C 49/403
C 07 C 7/00
C 07 C 7/10

(73) Majitel patentu : STAMICARBON B.V., Geleen, NL

(72) Původce vynálezu : Van Geem Paul Christiaan, Beek, NL;
Van Den Brink Franciscus Tobias B.J., Geldrop, NL

(54) Název vynálezu : Způsob výroby cyklohexanolu a/nebo cyklohexanonu

(57) Anotace :

Způsob výroby cyklohexanolu a/nebo cyklohexanonu z cyklohexenu obsaženého v proudu obsahujícím cyklohexen, cyklohexan a benzen, hydratací na cyklohexanol a/nebo oxidací na cyklohexanon, oddělením produktu ze získané reakční směsi a vrácením zbývajících cyklohexanu a benzenu do předřazené sekce přípravy cyklohexenu se vyznačuje tím, že se část proudu recirkulovaného do sekce přípravy cyklohexenu podrobí dehydrogenační reakci a zbytek reakci hydrogenační a získané proudy po tomto zpracování se spojí a vedou do hydratačního a/nebo oxidačního stupně. Tím se dosahuje optimální konverze výchozích surovin.

Vynález se týká způsobu výroby cyklohexanolu a/nebo cyklohexanonu, při kterém se cyklohexen v dávkovaném proudu obsahujícím cyklohexen, cyklohexan a benzen hydratuje na cyklohexanol a/nebo oxiduje na cyklohexanon, cyklohexanon a/nebo cyklohexanon, které vznikly se oddělují z reakční směsi takto získané a zbývající cyklohexan a benzen se recirkulují do vpředu připojené sekce při přípravě cyklohexenu.

Takový proces je popsán v US patentu č. 4 339 604 A a při něm se benzen hydrogenační reakcí převádí na směs cyklohexenu, nekonvergovaného benzenu a cyklohexanu, jako vedlejšího produktu. Proud recirkulovaný do sekce pro přípravu cyklohexenu se nejprve podrobí dehydrogenační reakci k převedení veškerého cyklohexanu (a jakéhokoli množství cyklohexenu) přítomného v tomto proudu na benzen, který se může použít společně s čerstvým benzenem v hydrogenační reakci.

Alternativní způsob výroby cyklohexanolu a/nebo cyklohexanonu z cyklohexanu je popsán v evropském patentu č. 53 847 A, ve kterém se cestou dehydrogenace cyklohexanu získává dávkovaný proud obsahující cyklohexen, který se potom podrobí hydratační nebo oxidační reakci a při kterém se vratný proud podrobí hydrogenaci k převedení veškerého benzenu (a jakéhokoli přítomného množství cyklohexenu) přítomného v tomto proudu na cyklohexan, který se potom může ještě jednou použít společně s čerstvým cyklohexanem v dehydrogenační reakci.

Avšak postupy popsané výše mají řadu nevýhod. Volba procesu je značně závislá na dostupnosti suroviny (cyklohexanu nebo benzenu), přičemž závislost zvyšuje skutečnost, že dehydrogenace nebo hydrogenace při konverzi vratného proudu na surovinu (benzen nebo cyklohexan) musí být co nejúplnější, protože jinak proces bude mít za následek nahromadění cyklohexanu nebo benzenu. Kromě toho selektivita konverze na cyklohexen omezuje velikost proudů při procesu, zvláště velikost vratného proudu a objem, ve kterém se musí uskutečnit úplná dehydrogenace nebo hydrogenace vratného proudu.

Jako alternativy bylo často popsáno zejména oddělování cyklohexenu, cyklohexanu nebo benzenu z dávkovaného proudu. Například US patent č. 4 339 604 popisuje, jak se může oddělovat cyklohexan od benzenu a/nebo cyklohexenu pomocí extrakční destilace. Evropský patent č. 248 422 A popisuje azeotropickou destilaci, kterou se cyklohexen odděluje od cyklohexanu a benzenu. Tyto typy oddělování jsou obtížné a proto nákladné.

Způsob podle tohoto vynálezu nevyžaduje tak nákladné oddělování reakčních produktů a také se vyhne jiným nevýhodám, které jsou zmíněny svrchu. Způsob je vyznačen tím, že část proudu, která se recirkuluje do sekce přípravy cyklohexenu se podrobuje dehydrogenační reakci a zbývající část hydrogenační reakci a reakční proudy takto získané se kombinují za vzniku dávkového proudu pro hydratační a/nebo oxidační stupeň (tak zvaný oxigenační stupeň); při uvedené dehydrogenační reakci se cyklohexan konverguje na cyklohexen a při zmíněné hydrogenační reakci se benzen konverguje na cyklohexen.

Jako surovina pro způsob podle vynálezu se může použít benzen, cyklohexan a také směs těchto dvou složek. Proto při způsobu dochází k poklesu závislosti na surovině. Podle typu použité suroviny se surovina může pak dávkovat do dehydrogenačního stupně, hydrogenačního stupně a/nebo vratný proud do sekce přípravy cyklohexenu.

Protože cyklohexen se získává hydrogenací (benzenu), stupně jako dehydrogenací (cyklohexanu) při způsobu podle tohoto vynálezu, není dále nezbytné, aby se vratný proud úplně konvergoval na surovinu před přípravou cyklohexenu. Vyjádřeno jinak, podmínky hydrogenačního stupně se mohou volit tak, aby se dosáhlo optimální konverze benzenu přítomného v dávkovaném proudu na cyklohexen a podmínky dehydrogenačního stupně se mohou volit tak, aby se dosáhlo optimální konverze cyklohexanu přítomného v doplňovaném proudu na cyklohexen. Při obou těchto stupních procesu se proto mohou používat příznivější podmínky než při stavu podle dosud popsanych postupů a tak celková reakce vyžaduje menší manipulaci s vodíkem (proto není dále zapotřebí nějaká nákladná dehydrogenace nebo hydrogenace vratného proudu). Bylo nalezeno, že přítomnost cyklohexanu v hydrogenačním stupni a přítomnost benzenu v dehydrogenačním stupni nemá nepříznivý účinek na vznik cyklohexenu při těchto reakcích. Způsob podle tohoto vynálezu dovoluje vyšší stupeň konverze suroviny, protože benzen a cyklohexan, které se tvoří jako vedlejší produkty, se mohou použít přímo jako suroviny pro způsob podle vynálezu ve vratném proudu. V výhodou se vodík uvolňovaný v dehydrogenačním stupni používá pro hydrogenační reakci.

Dehydrogenace cyklohexanu na cyklohexen se může provádět libovolným známým způsobem. Vhodný způsob je popsán například v *Kinetics and Catalysis*, sv. 20(2), str. 323 až 327 (1979), tento způsob se zde uvádí ve stručnosti. Podle známé metody se cyklohexen připravuje oxidační dehydrogenací cyklohexanu tím, že se cyklohexan a vzduch vedou přes katalyzátor na bázi zeolitu za teploty 200 až 650 °C, výhodně 300 až 600 °C, za tlaku 0,001 až 1 MPa, s výhodou 0,01 až 0,5 MPa. Molární poměr kyslíku k cyklohexanu je s výhodou mezi 1 : 2 a 3 : 2.

Hydrogenace benzenu na cyklohexen se může například provádět v plynné fázi za přítomnosti katalyzátoru obsahující prvky ze VI. nebo VIII. skupiny periodické soustavy prvků, jako je ruthenium, palladium, nikl nebo platina. Vhodnými katalyzátory jsou například platina na oxidu hlinitém nebo slitina palladia s niklem. Reakční teplota je například 150 až 400 °C. Tlak je například 0,01 až 5 MPa a tlak vyšší než 0,2 MPa je výhodný. Kvůli stručnosti se odkazuje na evropský patent č. 55 495 B, kde je uvedeno vhodné provedení této části procesu. Hydrogenace se může také provádět v kapalně fázi v přítomnosti katalyzátoru, například suspenzního katalyzátoru, jakým je rutheniová čern nebo ruthenium nanesené na nosiči. Reakční teplota je například 20 až 300 °C a tlak je například 0,3 až 1 MPa, třebaže vyšší nebo nižší tlak jsou takto vhodné, avšak z hospodářského hlediska nepříznivé. Kvůli stručnosti se odkazuje na US patent č. 4 665 274 A, kde je uvedeno vhodné provedení této části procesu.

Molární poměr benzenu a cyklohexanu ve vratném proudu je

s výhodou mezi 5 : 1 a 1 : 5, takže optimální podmínky pro nejvyšší možný výtěžek cyklohexenu se mohou dosáhnout v dehydrogenačním stupni, stejně jako při hydrogenační reakci.

Poměr, ve kterém se vratný proud dělí mezi oba reakční stupně, závisí na řadě okolností. Na prvním místě závisí na typu použité suroviny (cyklohexanu nebo benzenu nebo směsi těchto dvou látek) a kromě toho dále je závislý na aktivitě a selektivitě použitého katalytického systému ve dvou stupních procesu. S výhodou se proud rozděluje na základě poměru cyklohexanu a benzenu v dávkovaném proudu do sekce pro přípravu cyklohexanolu/cyklohexanonu.

Dávkovaný proud obsahující cyklohexen, získaný způsobem podle tohoto vynálezu se může konvergovat na cyklohexanol a/nebo cyklohexanon pomocí oxigenačního stupně podle metod známých v oboru.

Cyklohexen se může například konvergovat na cyklohexenoxid reakcí s chlornanem sodným a následujícím zmýdlením, poté isomerací cyklohexenoxidu a cyklohexanon. Taková isomerace je popsána v evropském patentu č. 192 298 A.

Jiná vhodná metoda oxidace cyklohexenu je Wackerova oxidační reakce, která poskytuje požadovaný cyklohexanon v jednom reakčním stupni. Velmi vhodný postup této reakce je popsán v evropském patentu č. 210 705 A, kde se jako katalyzátoru používá vanadiové a palladiové složky nanesené na nosiči, jehož povrch je pokryt hydroxyskupinami. Vanad je přítomen ve formě vanadičitanu na povrchu. Ukázalo se, že velmi vhodným materiálem nosiče je gamma-alumina (oxid hlinitý). Další výzkum ukázal, že oxid titaničitý ve formě anatasu je také velmi dobrým materiálem nosiče.

Cyklohexen se může také konvergovat na cyklohexanol hydratační reakcí. Tato hydratace cyklohexenu na cyklohexanol se může provádět libovolným známým postupem. Přitom se obvykle používá kyselého katalyzátoru. Velmi vhodné metody jsou popsány v britských patentech č. 1 381 149 a 1 542 996, na které se zde kvůli stručnosti odkazuje. Mimořádně vhodným katalyzátorem je kyselina sírová. Jako spolukatalyzátoru se může použít síranu železitého. Hydratace se běžně provádí jako proces s oddělenými stupni zahrnujícími

- 1) adici kyseliny na dvojnou vazbu cyklohexenu, za tvorbu esteru cyklohexanolu s kyselinou, například cyklohexylhydrogensulfátu a
- 2) hydrolýzu cyklohexylesteru za vzniku cyklohexanolu a kyseliny.

První stupeň se může provádět za teploty například od -50 do +30 °C, avšak teploty mezi 30 a 100 °C jsou také možné, a druhý stupeň se provádí za teploty mezi 50 až 150 °C. Hydratace cyklohexenu se může také provádět s jinými katalyzátory, například se silně kyselými iontoměniči, například zesíťovanou polystyrenovou pryskyřicí obsahující skupiny odvozené od kyseliny sírové nebo s krystalickým křemičitanem hlinitým, pokud je žádoucí, v přítomnosti kyseliny. Tento posledně uvedený postup je

popsán například v US patentu č. 4 661 639 A.

Dávkovaný proud obsahují cyklohexen se může zpracovat předtím, než se dávkuje do oxygenačního stupně, aby se zvýšila koncentrace cyklohexenu. K tomu se může použít například postupu popsaného v evropském patentu č. 248 422 A. Toto koncentrační zpracování má výhodu v tom, že proud, který se podrobuje následujícím stupňům procesu, to je oxygenaci a oddělování cyklohexanolu a/nebo cyklohexanonu z takto získané reakční směsi, bude malý. Úplné nebo částečné odstranění složek, které jsou inertní v souvislosti s těmito stupni procesu (hlavně benzen a cyklohexenu) významně snižuje velikost dávkovaného proudu do oxygenačního stupně, a proto vybavení vyžadované pro dříve zmíněné stupně procesu mohou být přiměřeně menší. Proud, který se kromě toho uvolňuje v tomto koncentračním stupni (obsahující hlavně benzen a cyklohexen a kromě toho malé množství cyklohexenu) a může způsobem podle tohoto vynálezu zavádět do sekce přípravy cyklohexenu.

Oxidace nebo hydratace cyklohexenu a může provádět v přítomnosti cyklohexenu a/nebo benzenu.

Poté co byla odstraněna vodná fáze z reakční směsi z hydratačního a/nebo oxidačního stupně, zbude organická fáze, která kromě vzniklého cyklohexanolu a/nebo cyklohexanonu obsahuje benzen, cyklohexen a určité množství nekongergovaného cyklohexenu. Z této směsi se odděluje cyklohexanol a/nebo cyklohexanon například destilací, po které se dostane frakce sestávající z benzenu, cyklohexanu a cyklohexenu, která vře při nižší teplotě, než vře cyklohexanon a/nebo cyklohexanon.

Při způsobu podle tohoto vynálezu není nezbytné pracně dělit tuto posledně uvedenou frakci na své složky nebo jí úplně konvergovat na cyklohexan nebo benzen. Naopak se může kvantitativně dávkovat přímo do sekce přípravy cyklohexenu. Hromadění nežádoucích vedlejších produktů, jako je methylcyklopentan, se může zabránit čištěním.

Čistý cyklohexanol se může získat ze získaného surového cyklohexanolu destilací. Pokud je žádoucí cyklohexanol se může dehydrogenovat na cyklohexanon způsobem známým v oboru. Vodík získaný při takové dehydrogenaci se může použít jako dávkovaný vodík do hydrogenačního stupně nárokováného procesu. Čistý cyklohexanon se může dostat opět destilací, ze surového cyklohexanonu získaného při oxidaci nebo dehydrogenaci cyklohexanolu. Čistý cyklohexanon je velmi vhodný jako surovina pro výrobu kaprolaktamu.

Vynález je dále objasněn pomocí připojeného obrazce, aniž by takto došlo k omezení rozsahu vynálezu. Tento obr. znázorňuje zjednodušené schéma provedení procesu.

Čerstvá surovina (cyklohexan, benzen nebo směs těchto dvou látek) se kombinuje s vratným proudem 2, při zavádění této suroviny potrubím 1. Potom se takto získaný proud 3 rozděluje na proud 4, který se dávkuje do dehydrogenačního reaktoru I, a proud 5, který se dávkuje do hydrogenačního reaktoru II. S výhodou se část nebo veškerý proud 6 vodíku, opouštějící dehydrogenační re-

Reaktor I používá jako přívod 7 vodíku do hydrogenačního reaktoru II. Reakční proud 8 opouštějící dehydrogenační reaktor I se přivádí jako přísun 10 do cyklohexanolového/cyklohexanonového reaktoru III společně s reakčním proudem 9 opouštějícím hydrogenační reaktor II. Proud 3 se rozděluje na proud 4 a proud 5 na základě poměru benzenu a cyklohexanu v přísunu 10. Násada obsahující vodu (pro hydrataci v cyklohexanolu) a/nebo násada obsahující jako složku molekulární kyslík (pro oxidaci v cyklohexanonu) se dávkuje do cyklohexanolového/cyklohexanonového reaktoru III pomocí proudu 11. Po konverzi v cyklohexanolovém/cyklohexanonovém reaktoru III se podle potřeby reakční proud 12 rozděluje na organickou vrstvu obsahující cyklohexanol a/nebo cyklohexanon a vodnou vrstvu v separátoru, který není znázorněn na obr. Organická vrstva se dávkuje do destilační kolony IV. V této destilační koloně IV se odděluje benzen, cyklohexan a určité množství cyklohexenu a jiných složek o nízké teplotě varu, které jsou odváděny proudem 13, od surového cyklohexanolu a/nebo cyklohexanonu, které se vedou jako proud 14. Surový cyklohexanol a/nebo cyklohexanon se mohou zpracovávat na čistý cyklohexanol nebo na čistý cyklohexanon pomocí dodatkového dehydrogenačního stupně. Proud 13 se recirkuluje do sekce přípravy cyklohexenu (dehydrogenačního reaktoru I a hydrogenačního reaktoru II), poté co se od něho odvedl čistý proud 15.

Vynález bude osvětlen následujícími příklady, které vynález žádným způsobem neomezují. Přitom se odkazuje na obr.

Příklad 1

Do dehydrogenačního reaktoru I, naplněného 50 ml zeolitu Na, K-erionit, se dávkuje proud 196 gramů za hodinu, který obsahuje 66 % hmotnostních benzenu, 32,6 % hmotnostních cyklohexanu a 1,4 % hmotnostních cyklohexenu, a za teploty 400 °C a tlaku 1 MPa konverguje na cyklohexen ve výtěžku 54 %.

Do hydrogenačního reaktoru II, tvořeného jednolitrovým autoklávem, naplněného katalyzátorem na bázi ruthenia, který byl vyroben podle evropského patentu č. 220 525 A, se zavádí stejná směs, která se za teploty 160 °C a tlaku 8 MPa konverguje na cyklohexen ve výtěžku 48 %.

Takto získaný reakční proud 8 a reakční proud 9 se kombinují jako přísun 10 do cyklohexanolového/cyklohexanonového reaktoru III pro oxygenaci; vzniklý proud sestává z 41,6 % hmotnostních benzenu, 25,8 % hmotnostních cyklohexenu a 32,6 % hmotnostních cyklohexanu. Prísun 10 se konverguje v cyklohexanolovém/cyklohexanonovém reaktoru III Wackerovým oxidačním procesem, za použití katalyzátoru tvořeného chloridem paladičitým a chloridem měďnatým, za teploty 90 °C a tlaku 0,3 MPa s 95% výtěžkem. Po dělení v destilační koloně IV se dostane 112 gramů za hodinu cyklohexanonu. Vratný proud 2, činící 99 % z proudu 13, se míchá s 90 gramy za hodinu čerstvého benzenu z potrubí 1 a po svrchu uvedeném rozdělení se vede do dehydrogenačního reaktoru I a hydrogenačního reaktoru II.

Příklad 2

Příklad 1 se opakuje s tím rozdílem, že se místo benzenu používá čerstvá násada 110 gramů za hodinu cyklohexanu z potrubí

1. Do dehydrogenačního reaktoru I se dává proud 205 gramů za hodinu, který sestává z 6,8 % hmotnostních benzenu, 1,2 % hmotnostních cyklohexenu a 92 % hmotnostních cyklohexanu. Do hydrogenačního reaktoru II se zavádí stejná směs v množství 181 gramů za hodinu. Po dělení v destilační koloně IV se dostane 127 gramů za hodinu cyklohexanonu.

Příklad 3

Příklad 1 se opakuje s tím rozdílem, že se potrubí 1 jako čerstvá násada přivádí surovina sestávající ze směsi benzenu, tvořícího 48,1 % hmotnostních, a cyklohexanu v množství 100 gramů za hodinu. Do dehydrogenačního reaktoru I se zavádí proud 201 gramů za hodinu, který sestává z 37,8 % hmotnostních benzenu, 1,5 % hmotnostních cyklohexenu a 60,7 % hmotnostních cyklohexanu. Do hydrogenačního reaktoru II se zavádí stejná směs v množství 179 gramů za hodinu. Po dělení v destilační koloně IV se dostane 117 gramů za hodinu cyklohexanonu.

Příklad 4

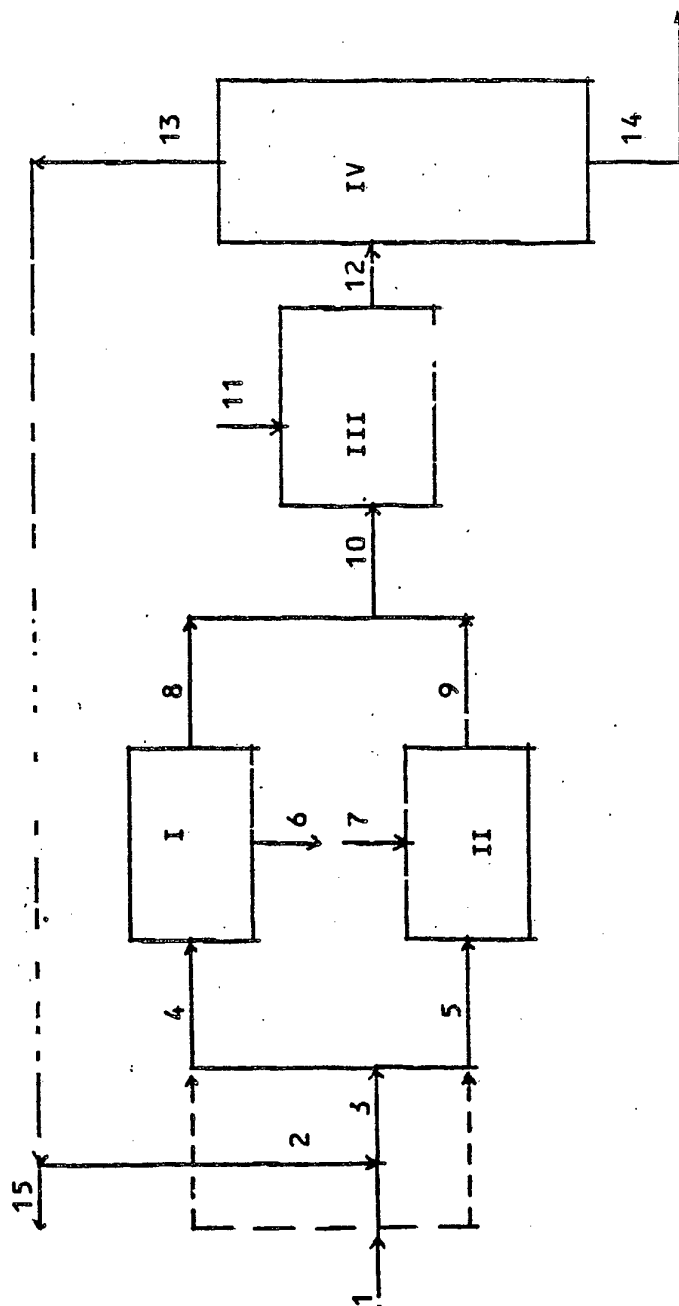
Příklad 1 se opakuje s tím rozdílem, že se v cyklohexanolovém/cyklohexanonovém reaktoru III cyklohexen konverguje hydratační reakcí, za použití silně kyselé iontoměničové pryskyřice jako katalyzátoru, při teplotě 90 °C a tlaku 0,3 MPa. Tato hydratační reakce poskytuje výtěžek 20 %.

Čerstvá násada 41,4 gramů benzenu za hodinu v kombinaci s vratným proudem 2 se zavádí do dehydrogenačního reaktoru I v množství 174,5 gramů za hodinu a do hydrogenačního reaktoru II v množství 155 gramů za hodinu. Zaváděné proudy sestávají z 34,2 % hmotnostních benzenu, 48,8 % hmotnostních cyklohexenu a 17,0 % hmotnostních cyklohexanu. Dostane se proud 49,5 gramů cyklohexanolu za hodinu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby cyklohexanolu a/nebo cyklohexanonu, při kterém se cyklohexen v dávkovaném proudu obsahujícím cyklohexen, cyklohexan a benzen hydratuje na cyklohexanol a/nebo oxiduje na cyklohexanon, získaný cyklohexanol a/nebo cyklohexanon se odděluje z reakční směsi takto získané a zbývající cyklohexan a benzen se recirkulují do vpředu připojené sekce přípravy cyklohexenu, vyznačující se tím, že část proudu, který se recirkuluje do reakce přípravy cyklohexenu se podrobí dehydrogenační reakci a zbývající část hydrogenační reakci a reakční proudy takto získané se kombinují za vzniku dávkového proudu pro hydratační a/nebo oxidační stupeň.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že část vodíku nebo veškerý vodík získaný v dehydrogenačním stupni se používá ve stupni hydrogenačním.
3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že benzen a cyklohexan ve vratném proudu jsou obsaženy v molárním poměru 5 : 1 až 1 : 5.
4. Způsob podle některého z bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že poměr, ve kterém se recirkulovaný proud rozděluje mezi hydrogenační sekci a dehydrogenační sekci je založen na poměru benzenu a cyklohexanu v dávkovaném proudu.
5. Způsob podle některého z bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že dávkovaný proud se předem zpracovává ke zvýšení koncentrace cyklohexenu a proud takto zpracovaný se dávkuje do hydratačního a/nebo oxidačního stupně.

1 výkres



Konec dokumentu