ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227483

(11) (B1)

(51) Int. Cl.[3]
C 07 C 35/08

(22) Přihlášeno 24 06 82
(21) (PV 4702-82)

(40) Zveřejněno 26 08 83

(45) Vydáno 15 04 86

(75)
Autor vynálezu
KALINA MIROSLAV ing. CSc., ÚSTÍ nad Labem, PRZYBYLO PETR ing., TEPLICE v Čechách, VACEK ANTONÍN ing., NOVÁK MILAN, ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob výroby metylcyklohexanolu hydrogenací krezolu

Vynález se týká způsobu výroby metylcyklohexanolu hydrogenací krezolu se zvýšeným obsahem síry v plynné fázi ve dvou stupních na niklu na nosiči jako katalyzátoru při teplotách 130 až 190 °C a molárním přebytku vodíku 50 až 100:1.

Technický metylcyklohexanol je směsí tří svých izomerů v různém poměru, menšího množství cyklohexanolu a dimetylcyklohexanolů. Používá se nejčastěji jako rozpouštědlo, surovina při výrobě syntetických pryskyřic a k výrobě metylcyklohexanonu. Vyrábí se jednostupňovou nebo vícestupňovou katalytickou hydrogenací krezolu na niklových katalyzátorech v plynné i kapalné fázi obdobně jako ve větších množstvích prováděné hydrogenace fenolu na cyklohexanol.

Zatímco čistota fenolu se v poslední době zlepšuje díky rozšiřující se výrobě syntetického kumenového fenolu, obsah nečistot, hlavně sirných, v technickém krezolu se neustále zvyšuje vlivem stoupajícího obsahu síry v černouhelných i hnědouhelných dehtech. Takto znečištěné suroviny je třeba před hydrogenací čistit sorpčními nebo chemickými cestami nebo používat systému dvou reaktorů, z nichž první je čisticí a částečně hydrogenační.

Průmyslově nejčastěji používané katalyzátory pro hydrogenaci krezolu jsou Raneyův nikl a nikl na alumině nebo na jiném nosiči (křemelina, silikagel). Z nich více používaný Raneyův nikl má vyšší aktivitu a selektivitu, ale nižší životnost vzhledem k otravě sirnými sloučeninami i rtutí a nižší využití niklu při tvorbě sirníku nikelnatého v průběhu hydrogenací. Regenerace Raneyova niklu, prováděné přeloužením roztokem hydroxidu sodného jsou neúčinné, neboť vzniklý NiS se louhem nerozkládá. Dále výměna tohoto vypotřebovaného katalyzátoru v trubkovém reaktoru je velmi obtížná, trvá několik týdnů

a použití pneumatických kladiv, vrtaček či tlakové vody se neosvědčilo. Některé trubky se vůbec nepodařilo vyčistit. Obsluha je pak dlouhodobě vystavena vdechování niklového prachu se zbytky krezolových sloučenin. U Raneyova niklu bylo navíc nutno po třech jeho výměnách provést přetrubkování reaktoru.

Při obsahu síry v krezolu v setinách procent a více je tedy výhodnější používat jako katalyzátor tabletovaný nikl na nosiči jako alumina, křemelina, kysličník chromitý apod. v systému dvou seriově zapojených reaktorů se střídavým chodem.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje podle vynálezu způsob výroby metylcyklohexenolu hydrogenací krezolu se zvýšeným obsahem síry v plynné fázi ve dvou stupních na niklu na nosiči jako katalyzátoru při teplotách 130 až 190 °C a přebytku vodíku. Tento způsob spočívá v tom, že v prvním stupni se směs par krezolu s vodíkem vede přes nikl na nosiči s obsahem síry 2 až 10 % hmotnostních prostorovou rychlostí 0,1 až 0,3 h^{-1}.

Výhodou postupu podle vynálezu oproti známým postupům je především vyšší využití katalyzátoru při zpracování krezolu s vyšším obsahem síry. Z prodloužení period výměny katalyzátoru vyplývá dále zvýšení produktivity práce a snížení pracnosti při výměně katalyzátoru.

Reakce se provádí v přebytku vodíku, molární poměr vodíku ke krezolu může činit 50 až 100:1. Pro postup podle vynálezu je nutno použít v prvním reaktoru dostatečně deaktivovaný katalyzátor s průměrným obsahem síry min. 2 % hmot. jinak stoupne množství nežádoucích předních frakcí (voda, metylcyklohexen) v metylcyklohexanolu po průchodu druhým reaktorem nad 5 % obj.

Regulace teploty chladicí vodní lázně musí být spolehlivá a oddělená pro oba reaktory. Na počátku cyklu při relativně aktivním katalyzátoru (konverze 90 % krezolu v prvním stupni) nesmí teplota ve druhém stupni přesáhnout 150 °C, neboť by nastala ve zvýšené míře dehydratační reakce; současně nesmí poklesnout pod 135 °C, jinak dochází ke kondenzaci metylcyklohexanolu, vyplavování katalyzátoru do produktu a zhoršení mechanických vlastností kontaktu.

Později v průběhu cyklu a postupující zóny otravy v obou reaktorech se teplota druhého reaktoru zvyšuje až na 185 °C. Při dodržení těchto podmínek je obsah krezolu v metylcyklohexanolu pod 0,1 % hmot. a množství předních destilačních podílů pod 1 % hmot.

Tento produkt pro většinu použití není nutno upravovat destilací. Při ztrátě aktivity katalyzátoru ve druhém stupni, což se projeví v rychlém vzestupu obsahu krezolu v metylcyklohexanolu nad 5 % hmot., se vysype zcela vyčerpaný katalyzátor z prvního reaktoru a reaktor se naplní čerstvým. Další cyklus se opakuje v opačném pořadí reaktorů.

Vysypaný katalyzátor obsahuje až 30 % hmot. NiS, což představuje vysoké využití niklu v katalyzátoru pro odstranění síry ze suroviny. Výměna katalyzátoru v reaktoru trvá jeden den bez velké fyzické námahy. Prodloužení cyklu oproti přelouženému Raneyovu niklu v prvním stupni je 2,5 až 3,5krát další bez výměny katalyzátoru.

V následujících příkladech, pokud není jinak uvedeno, jsou procenta vyjádřena hmotnostně.

P ř í k l a d 1

Technický krezol o složení 1,2 % hmot. fenolu, 11,5 % o-krezolu, 55,0 % m-krezolu, 27,8 % p-krezolu, 4,5 % xylenolů (z fenolových sloučenin), 0,1 % vody, 0,04 % síry, 0,03 % pyridinových bází je dávkován do odpařováku v průměrném množství 175 kg/h při teplotě odpařováku 157 až 163 °C, sycen do vodíku cirkulujícího v množství 3 000 m^3/h (za normálních podmínek) a tlaku 1,5 MPa.

Páry krezolu s vodíkem (molární poměr 1:88) prochází za sebou dvěma trubkovými reaktory, naplněnými katalyzátory. Každý z reaktorů má objem trubkovice 1,28 m^3, plášťové chlazení na principu odpařování parního kondenzátu a nerezová síta na hlavě i dně.

Katalyzátor je plněn do výše 0,75 až 1 m od hladiny stejnoměrně do všech trubek. V prvním reaktoru je částečně vypotřebovaný katalyzátor nikl na alumině v množství 860 kg, o sypné měrné hustotě 0,74 kg/l, obsahu síry 4 % hmot. a niklu 39 %; ve druhém reaktoru je čerstvý tabletovaný nikl na alumině v množství 750 kg, o sypné měrné hustotě 0,65 kg/l, obsahu niklu 44 % hmot.

Na počátku výroby (prvních 20 t vyrobeného metylcyklohexanolu) je dávkování krezolu 170 kg/h při teplotě sytiče 157 °C teplota prvního reaktoru 160 °C, složení reakční směsi -krezol- 10 %, metylcyklohexanol 90 %, teplota druhého reaktoru 140 °C, složení produktu - 0,01 % krezol, přední podíly při destilaci 1,3 % (objemové).

V hlavní fázi výroby (20 až 320 t metylcyklohexanolu) je dávkování krezolu 180 kg/h při teplotě sytiče 162 °C, teplota v prvním reaktoru 160 až 175 °C, obsah krezolu v reakční směsi za prvním stupněm 10 až 73 % hmot., teplota druhého reaktoru 140 až 175 °C, složení produktu 0,0 až 0,03 % hmot. krezolu, přední podíly po destilaci 0,8 % (objemově).

Ve třetí fázi (320 až 330 t metylcyklohexanolu) je dávkování krezolu 145 kg/h, teplota sytiče 156 °C, teplota prvního reaktoru 170 °C, obsah krezolu v reakční směsi za prvním stupněm 74 %, teplota druhého reaktoru 175 °C, složení produktu 0,1 až 5 % krezolu.

V celém cyklu bylo vyrobeno 330 tun metylcyklohexanolu. Obsah krezolu byl sledován kolorimetricky barevnou reakcí s aminoantipinem, přední podíly z destilační křivky do 160 °C (obsahující vodu, metylcyklohexan a asi 20 % hmot. metylcyklohexanolu). Výměna katalyzátoru v prvním reaktoru trvala 24 hodin a vypotřebovaný katalyzátor obsahoval 8,5 % síry.

P ř í k l a d 2

Postup je stejný jako v příkladu 1, pouze jako katalyzátor byl použit ve druhém reaktoru čerstvý tabletovaný nikl na křemelině o obsahu niklu 46 %, sypné měrné hustotě 1,05 kg/l a v prvním reaktoru částečně deaktivovaný nikl na křemelině s obsahem síry 5 %. Krezol obsahoval 0,05 % síry. Vyrobený metylcyklohexanol obsahoval 0 až 0,05 % krezolu a 0,8 % předních podílů.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby metylcyklohexanolu hydrogenací krezolu se zvýšeným obsahem síry v plynné fázi ve dvou stupních na niklu na nosiči jako katalyzátoru při teplotách 130 až 190 °C v přebytku vodíku vyznačený tím, že v prvním stupni se směs par krezolu s vodíkem vede přes nikl na nosiči s obsahem síry 2 až 10 % hmotnostních prostorovou rychlostí 0,1 až 0,3 h^{-1}.