

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

91251

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.11.73 (P. 166719)

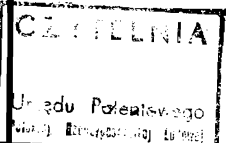
Pierwszeństwo: 23.11.72 Holandia

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.75

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978

MKP C07c 49/30

Int. Cl.² C07C 49/30



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Stamicarbon B. V., Geleen (Holandia)

Sposób wytwarzania cykloheksanonu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cykloheksanonu na drodze utleniania cykloheksanu w fazie ciekłej tlenem lub gazem zawierającym tlen.

Tego rodzaju procesy znane są i stosowane na skalę przemysłową. Cykloheksanon jest ważnym półproduktem dla szeregu syntez chemicznych, na przykład dla syntezy z kwasu adypinowego, nylonu-6-6 i z ε-kaprolaktamu nylonu-6.

Utlenianie cykloheksanu w fazie ciekłej tlenem lub gazem zawierającym tlen, daje jednocześnie z pożądanym cykloheksanonem, cykloheksanol jako produkt uboczny. Znany jest w praktyce proces konwersji cykloheksanolu w cykloheksanon za pomocą katalitycznego odwodorniania. Zazwyczaj wytworzony w tym procesie gazowy wodór nie jest odpowiedni do zastosowania w syntezach chemicznych, ze względu na zanieczyszczenia organiczne. Nawet w przypadku ochłodzenia w celu usunięcia możliwie jak największej ilości zanieczyszczeń za pomocą kondensacji, gazowy wodór można stosować tylko jako gaz opałowy o bardzo niskiej wartości cieplnej.

We francuskim patencie 1 505 363 podano sposób wytwarzania cykloheksanolu/cykloheksanonu drogą wodorowania wodoronadtlenku cykloheksylowego wytworzonego w procesie utleniania cykloheksanu. Ten znany proces odnosi się do wytwarzania cykloheksanolu względnie mieszaniny cykloheksanolu i cykloheksanonu, a nie do wytwarzania czystego cykloheksanonu (patrz str. 2, lewa kolumna, III odstępek).

Istotą wynalazku jest wytwarzanie czystego cykloheksanonu drogą odwodornienia cykloheksanolu, wytworzonego w ten sposób i przeprowadzenie uwodornienia wodoronadtlenku cykloheksylowego do cykloheksanolu nie drogim czystym wodorem lecz gazowym zanieczyszczonym wodorem, zawierającym parę wodną wytworzonym w etapie odwodornienia.

Normalnie taki wodór gazowy, zawierający parę wodną jest nieprzydatny w syntezie chemicznej, zawiera bowiem zanieczyszczenia, trudne do usunięcia i jednocześnie zatruwające katalizatory wodorowania. Nieoczekiwanie stwierdzono, że zanieczyszczenia te, zatruwające katalizatory nie działają w procesie wodorowania wodoronadtlenku cykloheksylowego.

Sposób wytwarzania cykloheksanonu według wynalazku pozwala na pożyteczne wykorzystanie produktu ubocznego, zawierającego zanieczyszczony wodór gazowy.

Według wynalazku sposób wytwarzania cykloheksanonu na drodze utleniania cykloheksanu w fazie ciekłej tlenem lub gazem, zawierającym tlen, polega na prowadzeniu utleniania w takich warunkach, aby produkt utleniania zawierał wodoronadtlenek cykloheksylowy. Produkt ten poddaje się następnie katalitycznemu uwodornieniu, w strefie uwodornienia, za pomocą zawierającego gazowy wodór strumienia, którego otrzymanie opisano poniżej. Z kolei wodoronadtlenek cykloheksylowy w znacznym stopniu poddaje się konwersji do cykloheksanolu, po czym otrzymany cykloheksanol, łącznie z cykloheksanolem, wytworzonym w reakcji utleniania, poddaje się katalitycznemu odwodornianiu, aż do uzyskania cykloheksanonu i wodoru. Cykloheksanon oddziela się, a przynajmniej część uzyskanego strumienia, zawierającego gazowy wodór, wprowadza się do strefy uwodornienia, celem uwodornienia produktu utleniania.

Zanieczyszczenia wodoru otrzymywanego w wyniku odwodorniania nie wpływają na uwodornienie produktu utleniania. Istotną zaletą sposobu według wynalazku jest fakt, że ilość wodoru wytworzonego w reakcji odwodorniania jest wystarczająco duża do uwodornienia wszystkich produktów, które powinny być uwodornione, co sprawia, że proces jest niezależny od możliwości instalacji dostarczającej wodór. Faktycznie instalacja taka nie może być eksploatowana wydajnie, jeśli służy jedynie do dostarczenia nie więcej, niż stosunkowo małej objętości wodoru, potrzebnego do uwodorniania w urządzeniu o zwykłych rozmiarach do utleniania cykloheksanonu w przypadku, gdy urządzenie takie o ekonomicznie uzasadnionej przepustowości jest dostępne, wówczas zaopatruje się je w wyloty dla znacznej objętości wodoru, pozostawiając do niego dostęp.

Praktycznie zastosowanie wynalazku nie wymaga jednakże stosowania tego rodzaju warunków.

Jednakże objętość wodoru uwalnianego w etapie odwodorniania w sposobie według wynalazku jest znacznie większa, niż objętość wymagana w etapie uwodorniania. Co więcej wodór ten jest wolny od składników obojętnych, w wyniku czego cząstkowe ciśnienie wodoru przy wylocie ze strefy uwodorniania jest zasadniczo równe ciśnieniu przy wlocie. W konsekwencji można obecnie ominąć zwykle stosowaną w procesach uwodorniania, recyrkulację części gazów opuszczających strefę uwodorniania do jej wejścia, ewentualnie po usunięciu składników organicznych wyładowuje się nieprzereagowany wodór. Pozwala to na wyeliminowanie potrzeby zastosowania sprężarki do recyrkulacji, a produkty podlegające uwodornianiu ulegają przemianom w wystarczająco wysokim stopniu.

Korzystnie utlenianie prowadzi się w takich warunkach, aby co najmniej 25% wagowych składników produktów utleniania zawierających tlen, stanowił wodoronadtlenek cykloheksylowy.

Tego rodzaju produkt utleniania cykloheksanu otrzymuje się na przykład, jeśli utlenianie prowadzi się w reaktorze, którego ściany są obojętne w stosunku do produktów, biorących udział w reakcji, to znaczy jeśli nie mają one istotnego wpływu na rozkład nadtlenków i nie dają składników reagujących z mieszaniną reakcyjną, na przykład nie zawierają jonów metali przejściowych, które sprzyjają tego rodzaju rozkładowi. Ściany reaktora mogą składać się na przykład z aluminium, tantalu, szkła lub korzystnie fosforyzowanej stali. Jednakże w pewnych warunkach korzystnie nie wyklucza się obecności w mieszaninie reakcyjnej jonów metali przejściowych oraz możliwości dodania tych jonów. Reakcja utleniania przebiega wówczas z większą szybkością, z tym, że stężenie jonów metalu musi być wystarczająco niskie, aby osiągnąć i utrzymać pożądaną zawartość nadtlenków w mieszaninie reakcyjnej. Dla tego celu najodpowiedniejszymi dodatkami są naftanian kobaltu i kaprylan chromu.

Korzystnie reakcję utleniania prowadzi się w temperaturze od 120°C–190°C. Ciśnienie podczas prowadzenia reakcji nie jest krytyczne, pod warunkiem, że jest wystarczająco wysokie do utrzymania w układzie fazy ciekłej. Korzystny stopień konwersji w stosunku do zastosowanej ilości cykloheksanu, wynosi od 1% do 12%. Jako gaz zawierający tlen stosuje się powietrze lub powietrze rozcieńczone częścią gazu wylotowego.

Zaleca się uwodornianie nadtlenku w obecności układu katalitycznego, zawierającego pallad, lub ewentualnie można stosować inne katalizatory, na przykład platynę, nikiel lub rod. Korzystnie katalizator osadza się na nośniku, na przykład tlenku glinu, węgla lub krzemiance. Uwodornianie można prowadzić w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem, co reakcję utleniania, ewentualnie można stosować, niższe lub wyższe temperatury i ciśnienia. Korzystnie stosuje się temperaturę poniżej 120°C i powyżej 30°C. Można stosować katalizator uwodorniania mierzuchomy. W celu osiągnięcia racjonalnej szybkości konwersji, konieczne stosuje się temperatury przynajmniej 80°C i cząstkowego ciśnienia wodoru, przynajmniej 10 atm. Możliwe jest stosowanie również niższych temperatur i ciśnień, jednakże aby zapewnić wymaganą szybkość reakcji, konieczne jest stosowanie dłuższego czasu reakcji i urządzeń reakcyjnych o większych rozmiarach.

Katalizator uwodorniania może być stosowany w zawieszynie w ciekłej mieszaninie reakcyjnej, wówczas reakcja uwodorniania przebiega z zadawalającą szybkością w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem 1 atmosfery. W tych warunkach, wydajność wytworzonego cykloheksanolu i cykloheksanonu będą wyższe niż w przypadku, gdy uwodornianie prowadzi się z nieruchomym katalizatorem. Poniższe przykłady ilustrują sposób według wynalazku.

Przykład I. W procesie ciągłym w naczyniu ciśnieniowym, wyposażonym w wewnętrzną okładzinę z aluminium, nie zawierającą związków metali, utlenia się ciekły cykloheksan w temperaturze 160°C i pod ciśnieniem 10 atmosfer czynnikiem utleniającym. Następnie usuwa się część nieprzereagowanego cykloheksanu za pomocą oddestylowania w temperaturze 90°C i pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskuje się 144,6 kg/godzina mieszaniny, która oprócz cykloheksanu, zawiera 20,2% wag. wodoronadtlenku cykloheksylowego, 10,3% wag. cykloheksanolu, 6,9% wag. cykloheksanonu i 6,4% wag. produktów ubocznych. Całkowita wydajność uzyskanego cykloheksanu wynosi 84,5%.

Uzyskaną mieszaninę wprowadza się do strefy uwodorniania, w której miesza się ją w przeciwwądzie ze strumieniem gazu zawierającego wodór ($9,1 \text{ n}^3/\text{h}$) po ciśnieniu 15 atmosfer. Otrzymywanie tego strumienia opisano poniżej. W powyższym procesie uwodorniania stosuje się nieruchomy katalizator palladowy na nośniku, który to katalizator zawiera 0,1% wag palladu w odniesieniu do nośnik tlenku glinowego. W strefie reakcyjnej utrzymuje się temperaturę 110°C , a czas przebywania cieczy w strefie reakcyjnej wynosi 15 minut. Nadmiar wodoru ($3,4 \text{ n}^3/\text{h}$) opuszczający strefę uwodorniania od strony wylotu, poddaje się chłodzeniu do temperatury 10°C w celu skroplenia znacznej ilości składników organicznych, a następnie usuwa się z układu. Kondensat zwraca się do etapu utleniania.

Uzyskaną mieszaninę składającą się w zasadzie z cykloheksanolu i cykloheksanonu w stosunku 4,0:1 i cykloheksanu, wprowadza się następnie do kolumny destylacyjnej, w dalszym ciągu opisu nazywanej kolumną cykloheksanową. W kolumnie tej cykloheksan oddestylowuje się. Wodę zawartą w mieszaninie usuwa się, jako składnik areotropu cykloheksan – woda. Po kondensacji i usunięciu wody, odzyskany cykloheksan zwraca się następnie do etapu utleniania, a pozostałą mieszaninę rozdziela się na frakcję niskowrzących produktów ubocznych (głównie alkoholi), frakcję cykloheksanową, frakcję cykloheksanolową oraz frakcję wysokowrzących produktów ubocznych. W ten sposób otrzymana frakcja, nie wymagając dalszego oczyszczania, może być poddana dalszej przeróbce, na przykład na oksym cykloheksanonu, który z kolei można poddać konwersji w ϵ -kaprolaktam.

Frakcję cykloheksanolową przepuszcza się w postaci pary nad katalizatorem cynkowo-żelazowym w temperaturze 390°C , pod ciśnieniem 1,1 atmosfery i w czasie 0,4 sekundy, otrzymując $9,1 \text{ n}^3/\text{godzina}$ gazu zawierającego wodór, która to frakcja po kondensacji składników organicznych i ochłodzeniu do temperatury 90°C , zawiera w dalszym ciągu pewne ilości cykloheksanolu i cykloheksanonu. Strumień zawierający gazowy wodór spręża się i doprowadza do strefy uwodorniania. Kondensat organiczny składający się w zasadzie z cykloheksanonu i cykloheksanolu w stosunku molowym wynoszącym w przybliżeniu 1,5:1, łączy się następnie z mieszaniną organiczną spływającą z kolumny cykloheksanowej i następnie uwalnia od cykloheksanu i wody.

Licząc w stosunku do całkowitej ilości przereagowanego cykloheksanu, wydajność czystego cykloheksanonu całkowitego procesu wynosi 83%, w odniesieniu do ogólnej ilości przereagowanego cykloheksanonu.

Zawartość ciepła gazów odlotowych, uchodzących ze strefy odwodorniania, a zawierających głównie cykloheksanon, cykloheksanol i wodór, może być wykorzystana do uzupełnienia ilości ciepła zużytego w kolumnie cykloheksanowej na odparowanie cykloheksanu i wody. Ciepło kondensacji cykloheksanonu i cykloheksanolu pozostaje w ten sposób w układzie.

Przykład II. Cykloheksan poddaje się utlenianiu w sposób podobny do opisanego w przykładzie I.

Usuwanie cykloheksanu po utlenianiu za pomocą destylacji przerowadza się łącznie z dekompresją mieszaniny reakcyjnej do ciśnienia 1 atm. bez dostarczania dodatkowego ciepła.

Stężoną mieszaninę wprowadza się do strefy uwodorniania, w której w 1 litrze rozproszonej cieczy znajduje się w postaci zawiesiny 1 g katalizatora, zawierającego 10 części wagowych palladu na nośniku węglowym. Rozmiar cząstki katalizatora, zdefiniowany jako d_{ws} , jak to określono za pomocą metody absorpcyjnej—CO Scholtena i van Montfoorta, J. of Catalysis 1 (1962), 85–92, wynosi 20–200 Å. Szybkość mieszania wynosi 2000 obrotów na minutę. Cząstki katalizatora osiadające na ścianach reaktora uwodorniania, są w sposób ciągły spłukiwane przez dopływającą mieszaninę reakcyjną. Czas przebywania cieczy w strefie uwodorniania wynosi 20 minut. Doprowadza się $9,2 \text{ n}^3/\text{godzina}$ wodoru, zawierającego gaz, otrzymywany w sposób poniżej opisany. W strefie tej utrzymuje się temperaturę 30°C oraz ciśnienie 1 atmosfery.

Po usunięciu katalizatora z zawiesiny za pomocą ciągłej filtracji, mieszanina reakcyjna składa się w zasadzie z cykloheksanolu i cykloheksanonu w stosunku molowym 2,3:1 oraz z cykloheksanu. Cykloheksan usuwa się z mieszaniny sposobem opisanym w przykładzie I, po czym mieszaninę rozdziela się na frakcję cykloheksanową, frakcję lekkich produktów ubocznych, frakcję ciężkich produktów ubocznych i frakcję cykloheksanolową. Sposobem opisanym w przykładzie I, frakcję cykloheksanolową poddaje się odwodornianiu, w celu uzyskania mieszaniny cykloheksanonu i cykloheksanolu w stosunku molowym 1,5:1. Następnie mieszaninę tę zwraca się do destylacyjnej strefy rozdzielania.

Gazowy wodór nasycony cykloheksanolem i cykloheksanonem, uwolniony w reakcji odwodorniania, wprowadza się do strefy uwodorniania.

Wydajność, w odniesieniu do przereagowanego cykloheksanu, wynosi do 84%.

W porównaniu ze sposobem opisanym w przykładzie I, sposób według przykładu II wykazuje wyższą ponieważ po rozprężeniu uzyskanej w etapie utleniania mieszaniny produktu, cały proces prowadzi się pod tym samym ciśnieniem.

Sposób według wynalazku można zmodyfikować, prowadząc uwodornianie w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Woda utworzona w reakcji i ciepło reakcji mogą być wówczas łatwo usuwane przez odparowywanie cykloheksanonu i wody. Wydzielające się pary można skropić, a warstwę organiczną utworzoną po rozdzieleniu na warstwy zwraca się do etapu utleniania lub uwodorniania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania cykloheksanonu na drodze utleniania cykloheksanu w fazie ciekłej tlenem lub gazem zawierającym tlen, polegający na utlenianiu w takich warunkach że produkt utleniania zawiera wodoronadtlenek cykloheksylowy, katalitycznym uwodornieniu tego produktu w strefie uwodorniania gazowym wodorem, zawierającym parę wodną przy czym wodoronadtlenek cykloheksylowy w zasadzie ulega przekształceniu w cykloheksanol, **z n a m i e n n y t y m**, że cykloheksanol poddaje się katalitycznemu odwodornieniu do cykloheksanonu z wytworzeniem wodoru, razem z cykloheksanolem wytworzonym w procesie utleniania, po czym oddziela się cykloheksanon, a przynajmniej część zanieczyszczonego gazowego wodoru, zawierającego parę wprowadza się do strefy wodorowania, w której poddaje się wodorowaniu wspomniany produkt utleniania.

2. Sposób według zastrz. 1, **z n a m i e n n y t y m**, że utlenianie prowadzi się w takich warunkach, aby przynajmniej 25% wagowych składników zawierających tlen, a wchodzących w skład produktu utleniania, stanowił wodoronadtlenek cykloheksylowy.

3. Sposób według zastrz. 1, **z n a m i e n n y t y m**, że odwodornianie katalityczne prowadzi się w obecności katalizatora palladowego w postaci zawiesiny.