



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **100716** (13) **C2**

(51) МПК (2013.01)

**C07C 45/82** (2006.01)**C07C 45/00****C07C 45/29** (2006.01)**B01J 10/00****C07C 49/403** (2006.01)**C07C 55/14** (2006.01)**C07C 35/00****C07C 29/48** (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2010 09005</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Дортмонт Ван Годафрідус Марія (NL),</b> <b>Хорсельс Марлен (NL),</b> <b>Партон Руді Франсуа Марія Йозеф (BE),</b> <b>Тінге Йохан Томас (NL)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>16.12.2008</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ДСМ АйПі АСЕТС Б.В.,</b> Het Overloon 1, NL-6411 TE Heerlen, The Netherlands (NL)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>25.01.2013</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Слободянюк Тарас Олександрович,</b> <b>реєстр. №217</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>07024765.5</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 4306944, 22.12.1981, A US 4272326, 09.06.1981, A
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>20.12.2007</b>	
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>EP</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>25.08.2010, Бюл.№ 16</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.01.2013, Бюл.№ 2</b>	
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>PCT/EP2008/067632,</b> <b>16.12.2008</b>	

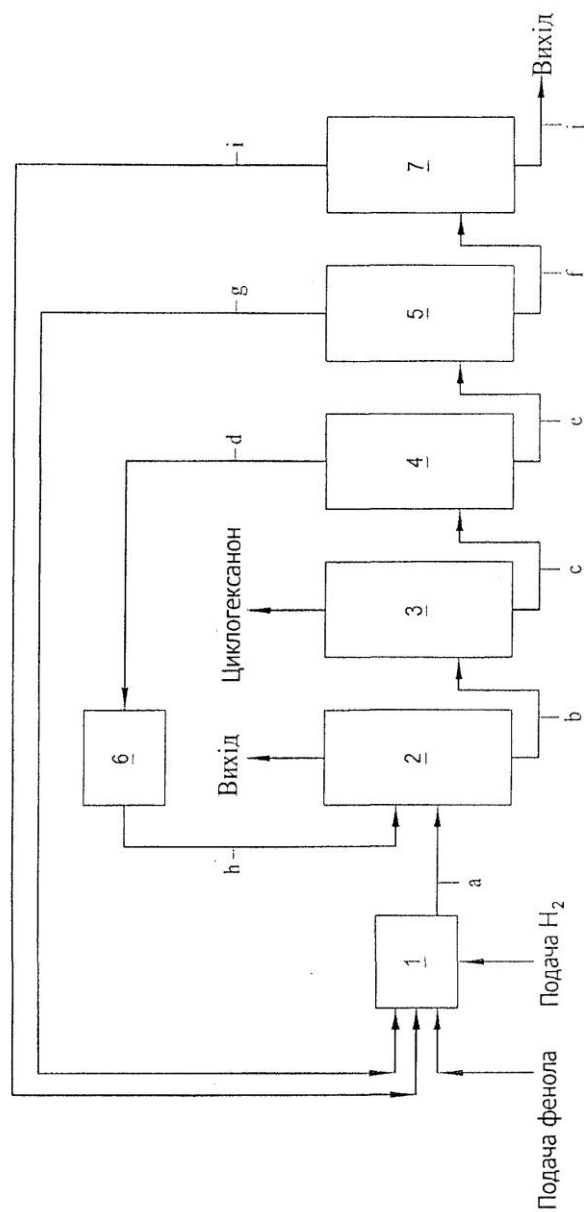
**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНУ З БАГАТОКРАТНОЮ ПОСТ-ДИСТИЛЯЦІЄЮ****(57) Реферат:**

Даний винахід належить до способу безперервного одержання циклогексанону з фенолу з використанням каталізатора, що містить щонайменше один каталітично активний метал, що вибраний з платини і паладію, включає

- гідрування фенолу для одержання потоку продукту, що містить циклогексаном і фенол, що не прореагував;
- розділення щонайменше частини потоку продукту або щонайменше частини потоку продукту, з якого були видалені один або більше число компонентів з нижчою точкою кипіння, ніж у циклогексанону, на першу фракцію, що містить циклогексанон і на другу фракцію, що містить фенол і циклогексанол, з використанням дистиляції;
- розділення другої фракції на третю фракцію, багату по циклогексанолу, і четверту фракцію, багату по фенолу, з використанням дистиляції;

UA 100716 C2

- виконання додаткової стадії дистиляції щонайменше частини четвертої фракції, формуючи таким чином п'яту фракцію і шосту фракцію, причому п'ята фракція збагачена по фенолу в порівнянні з шостою фракцією, і на якій шоста фракція містить фенол і побічні продукти з вищою точкою кипіння, ніж фенол, і
- безперервне або періодичне розділення щонайменше частини шостої фракції в додатковій стадії дистиляції, формуючи таким чином сьому фракцію і восьму фракцію, причому сьома фракція, збагачена по фенолу в порівнянні з восьмою фракцією, і восьма фракція містить побічні продукти з вищою точкою кипіння, ніж фенол, а також хімічної установки для здійснення зазначеного способу.



Фіг. 2А

Винахід відноситься до способу отримання циклогексанону з фенолу і установки, що підходить для здійснення способу згідно винаходу.

Циклогексанон може використовуватися як промисловий розчинник або як активатор в реакціях окислення. Він також може використовуватися як проміжна сполука, серед іншого у виробництві адипінової кислоти, циклогексанонових смол, капролактаму, нейлону 6 або нейлону 6,6.

Циклогексанон традиційно отримують з фенолу каталітичним гідруванням в реакторі гідрування фенолу, наприклад, з використанням платинового або паладієвого каталізатора. Реакція може бути проведена в рідкій фазі або паровій фазі. [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (Енциклопедія хімічної технології), наприклад, 3rd Edition, Vol 7 (1979) p. 410-416; Dodgson і ін. "A low Cost Phenol to Cyclohexanone Process (Дешевий фенол для процесу отримання циклогексанону)", Chemistry & Industry, 18, December 1989, p 830-833; або M.T. Musser "Cyclohexanole and Cyclohexanone (Циклогексанол і циклогексанон)", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Енциклопедія хімічної технології) (7th Edition, 2007), (далі "Musser"), доступна в електронному вигляді на <http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/search/firstpage>].

При отриманні циклогексанону з фенолу зазвичай утворюється циклогексанол (який можна вважати проміжним продуктом, придатним для подальшого перетворення на циклогексанон) і різні небажані побічні продукти. Циклогексанон зазвичай виділяється дистиляцією у вигляді продукту, багатого на циклогексанон (зазвичай з 90 % мас.), або у вигляді по суті чистого продукту (з 99 % мас.). При дистиляції рідину розділяють, щонайменше, на дві фракції. Порівнюючи дві фракції, одна може бути названа "легкою" фракцією, інша "важкою" фракцією. Зокрема, коли в описі робиться посилання на "легку" фракцію або "важку" фракцію щодо розділення дистиляцією, ці терміни використані в описі один щодо одного на певній стадії дистиляції, щоб розрізнити фракцію з нижньою точкою кипіння (легка фракція) від фракції з вищою точкою кипіння (важка фракція). Таким чином, певна сполука може бути "важкою" сполукою (що знаходиться головним чином у важкій фракції) на першій стадії дистиляції, і "легкою" сполукою (що знаходиться головним чином в легкій фракції) на другій стадії дистиляції. Загальновідомо, що розділення суміші на важку фракцію і легку фракцію ніколи не є абсолютним.

Звичайний процес отримання і виділення циклогексанону з фенолу як початковий матеріал схематично представлений на Фіг. 1.

Циклогексанон отримують в секції (1) реакції гідрування. Ця секція реакції зокрема включає реактор гідрування (у який під час використання подають водень і фенол) і може включати додаткове устаткування. Див. наприклад, Фіг. 1 в Musser, або в US 3,305,586. Гідрування може проходити або як паровий процес або як рідкофазний процес.

Циклогексанон, (що не прореагував) фенол і побічні продукти, такі як циклогексанол, зазвичай витягуються з потоку, що виходить з секції реакції з використанням декількох секцій дистиляції. Секція дистиляції, відповідно до використання в описі, є установкою, що включає одну дистиляційну колону або деяку кількість дистиляційних колон, сполучених паралельно, кожна з однаковим функціональним призначенням. Крім того, ця секція може включати інші звичайні частини дистиляційних установок.

У необов'язковій першій секції (2) дистиляції (секція пред-дистиляції, тобто перша частина секції дистиляції, розташована вище по потоку від секції дистиляції, в якій витягують циклогексанон) легкі компоненти, наприклад, бензол, циклогексан, вода, віддаляються з продуктів реакції, які входять в секцію (2) дистиляції по трубопроводах a і h, тоді як циклогексанон, залишковий фенол, циклогексанол і інші побічні продукти виходять з секції пред-дистиляції як донна фракція по трубопроводу b.

Ця донна фракція ректифікується в другій секції (3) дистиляції (основна секція дистиляції, тобто в якій витягується циклогексанон). Тут циклогексанон витягується з технологічного потоку як легка фракція. Важка фракція секції (3) дистиляції містить залишковий фенол, циклогексанол, різні побічні продукти, і зазвичай все ще деяка кількість циклогексанону. Ця важка фракція віддаляється з секції (3) дистиляції по трубопроводу c. Відповідні умови дистиляції відомі в сучасному рівні техніки, див., наприклад, US 2,829,166 або US 3,076,810. З цієї важкої фракції зазвичай витягуються цінні компоненти: залишковий фенол, циклогексанол і циклогексанон.

Циклогексанол зазвичай витягується з цієї важкої фракції на виході основної дистиляції як легка фракція в (першій) секції (4) пост-дистиляції (пост-дистиляція, означає нижче по потоку від основної дистиляції, де витягується циклогексанон). Ця легка фракція, яка також містить деяку кількість циклогексанону, є потоком, багатим по циклогексанолу, що зазвичай містить, щонайменше, 70 % мас. циклогексанолу, зокрема, щонайменше, 80% мас. циклогексанолу. Цю

легку фракцію потім направляють в секцію дегідрування (6) циклогексанолу по трубопроводу d (див., наприклад, Musser, параграф 3.5). У секції дегідрування циклогексанолу (6) циклогексанол частково дегідрується для отримання циклогексанону. Як правило, секція (6) включає реактор дегідрування і зазвичай додатково випарник для випаровування сировини, що поступає в реактор, і холодильник для конденсації потоку продуктів реакції, що виходить. Потік, збагачений по циклогексанону, що виходить з секції (6), потім подається в секцію (2) пред-дистиляції по трубопроводу h.

Фенол є частиною донної фракції першої пост-дистиляції. Ця донна фракція подається в додаткову секцію (5) пост-дистиляції по трубопроводу e, в якій витягуються цінні компоненти, що залишилися, головним чином фенол і звичайна деяка кількість циклогексанону і деяка кількість циклогексанолу як легка фракція і повертається в секцію гідрування фенолу по трубопроводу g. Донна фракція останньої пост-дистиляції зазвичай віддаляється по трубопроводу f, наприклад, спалюється або використовується для виробництва пари в котельній. Альтернативно, донна фракція може використовуватися як дешевий матеріал для залишкового продукту, наприклад, смоли, асфальту, гуталіну або подібних застосувань. Винахідники з'ясували, що в описаному вище процесі серйозне забруднення важкими залишками відбувається в секції (5) пост-дистиляції. Споживання енергії в секції (5) установки пост-дистиляції (для заданої продуктивності по циклогексанону) збільшується в часі, і ефективність розділення знижується в секції (5) пост-дистиляції в часі. Тому установку необхідно часто зупиняти (чотири рази на рік, кожного разу протягом двох - чотирьох днів) для очищення секції (5) пост-дистиляції. Це призводить до значної втрати продуктивності.

Метою винаходу є створення способу отримання циклогексанону, в якому один або більш вищезазначених недоліків подолані або, щонайменше, пом'якшені.

Винахідники встановили, що можна збільшити продуктивність, понизити споживання енергії і/або зменшити забруднення в процесі перетворення фенолу в циклогексанон гідруванням введенням додаткової стадії розділення.

Відповідно даний винахід відноситься до способу безперервного отримання циклогексанону з фенолу з використанням каталізатора, що включає, щонайменше, один каталітично активний метал, обраний з платини і паладію, що містить наступні стадії:

а) гідрування фенолу для отримання потоку продукту, що містить циклогексанон і фенол, що не прореагував;

б) розділення, щонайменше, частини потоку продукту, або, щонайменше, частини потоку продукту, з якого були видалені один або більше число компонентів з нижчою точкою кипіння, ніж у циклогексанону, на першу фракцію, що містить циклогексанон і на другу фракцію, що містить фенол, циклогексанол, з використанням дистиляції;

в) розділення другої фракції на третю фракцію, багату по циклогексанолу, і четверту фракцію, багату на фенол, з використанням дистиляції;

г) виконання додаткової стадії дистиляції, щонайменше, частини четвертої фракції, формуючи таким чином п'яту фракцію і шосту фракцію, де п'ята фракція збагачена по фенолу в порівнянні з шостою фракцією, і де шоста фракція містить побічні продукти з вищою точкою кипіння ніж фенол, і фенол;

характеризується наступною додатковою стадією

е) безперервним або періодичним розділенням, принаймні, частини шостої фракції для додаткової стадії дистиляції, формуючи таким чином сьому фракцію і восьму фракцію, де сьома фракція збагачена фенолом в порівнянні з восьмою фракцією, і восьма фракція містить побічні продукти з вищою точкою кипіння, ніж фенол.

Винахід додатково відноситься до хімічної установки, що підходить для здійснення способу винаходу, установка (див. Фіг. 2А, 2В, 3А, 3В), включає

- секцію (1) реакції гідрування фенолу;

- на виході секції (1) реакції гідрування фенолу безліч секцій дистиляції, що необов'язково включають секцію (2) пред-дистиляції для видалення одного або більшої кількості легких компонентів з потоку продукту секції гідрування, і що містять секції (3), (4), (5), (7), відповідно для розділення потоку продукту секції (1) реакції гідрування фенолу на першу фракцію (що виводиться з секції (3) по трубопроводу "циклогексанон") і другу фракцію (що подається в секцію (4) по трубопроводу с), для розділення вказаної другої фракції на третю фракцію (що виводиться з секції (4) по трубопроводу d) і четверту фракцію (що подається в секцію (5) по трубопроводу e), для розділення вказаної четвертої фракції на п'яту фракцію (що виводиться з секції (5) по трубопроводу g) і шосту фракцію (що подається в секцію (7) по трубопроводу f), і для розділення вказаної шостої фракції на сьому фракцію (що виводиться з секції (7) по i (Фіг. 2В і 3А) або i' (Фіг. 2В, 3В) ) і восьму фракцію (що виводиться з секції 7 по трубопроводу j,

зазвичай вихід установки).

Зазвичай установка включає обвідну лінію (що включає трубопровід d, секцію (6) дегідрування і трубопровід h) для перетворення, щонайменше, частини циклогексанолу у вказаній третій фракції з секції (4) дистиляції в циклогексанон і подачі потоку, що виходить, в секцію (2) дистиляції. Крім того, установка зазвичай включає лінію рециркуляції (що включає трубопровід g) для повернення, щонайменше, частини вказаної п'ятої фракції в секцію 1 гідрування.

Переважно установка також включає лінію рециркуляції для повернення, щонайменше, частини вказаної сьомої фракції і з секції (7) дистиляції в секцію (1) гідрування (Фіг. 2А і 3А) або лінію рециркуляції для повернення, щонайменше, частини вказаної сьомої фракції і' на пост-дистиляцію (5) (Фіг. 2В і 3В).

Фіг. 1 схематично показує звичайну установку для отримання циклогексанону з фенолу.

Фіг. 2А схемний представляє установку згідно винаходу, в якій знаходяться (а) лінія(и) рециркуляції для повернення п'ятої і/або сьомої фракцій в секцію (1) гідрування.

Фіг. 2В схематично представляє установку згідно винаходу, в якій знаходяться лінія рециркуляції для повернення сьомої фракції в секцію (5) дистиляції, і лінія рециркуляції для повернення п'ятої фракції в секцію 1 гідрування.

Фіг. 3А схематично представляє установку згідно винаходу, в якій знаходиться трубопровід для спрямування сьомої і/або п'ятої фракції або частини будь-якої з цих фракцій в секцію (1) гідрування і/або в установку для здійснення іншого процесу.

Фіг. 3В схематично представляє установку згідно винаходу, в якій знаходиться лінія рециркуляції для повернення сьомої фракції або її частини в секцію (5) дистиляції і/або для повернення сьомої фракції в установку для виконання іншого процесу, і в якій також знаходиться трубопровід для подачі п'ятої фракції або її частини в секцію (1) гідрування і/або в установку для виконання іншого процесу.

Фахівцеві в даній області техніки буде зрозуміло, що здійснення, представлені у вигляді прикладів на Фіг. 2А, 2В, 3А та 3В, розглянутих в описі детальніше далі, або їх частини можуть бути об'єднані для створення альтернативних здійснень винаходу. Потрібно відзначити, що на цих кресленнях потоки подачі до пронумерованих секцій представлені як окремі потоки, але для фахівця в даній області техніки буде очевидне, що потоки, що подаються в секцію, можуть бути об'єднані до входження в секцію, або можуть входити в секцію окремо. Наприклад, потоки, що подаються в секцію, можуть бути введені у колону дистиляції секції на різних рівнях колони.

У способі винаходу збільшена продуктивність (за рахунок зниження простою і забруднення), і понижені втрати енергії (через забруднення). Зокрема, винахідники встановили, що установка, наприклад, схематично представлену на Фіг. 2А, 2В, 3А, 3В, на якій здійснюється спосіб винаходу, більше не має зупинятись для очищення секції дистиляції, зокрема, секції (5), як показано на фігурах, або, принаймні, не так часто. Це досягнуто додатковою стадією пост-дистиляції (секції (7) дистиляції). Також може бути збільшена ефективність розділення. Завдяки додатковій стадії пост-дистиляції f), пост-дистиляції e) пост-дистиляції (див. секцію (5) на фігурах) необхідно менше енергії, що підводиться. Оскільки відносно більше фенолу присутньо в нижній частині секції (5), температура і час знаходження рідини в нижній частині колони пост-дистиляції (5) будуть значно понижені і, отже, кількість важких залишків, що отримуються тут, значно нижче. Відповідно суттєво знижується забруднення секції (5).

У способі згідно винаходу донна фракція секції (5) пост-дистиляції подається в додаткову секцію (7) пост-дистиляції по трубопроводу f, в якій цінні компоненти, що залишилися, головним чином фенол і звичайна деяка кількість циклогексанону і циклогексанолу, можуть витягувати у вигляді легкої фракції і – якщо бажано – повернені в секцію (1) гідрування фенолу по трубопроводу і' (Фіг. 2А і 3А) або в секцію 5 пост-дистиляції по трубопроводу і' (Фіг. 2В, 3В).

Донна фракція останньої секції (7) пост-дистиляції зазвичай видаляється по трубопроводу j, наприклад, спалюється або використовується для виробництва пари в котельній. Альтернативно, донна фракція може використовуватися як дешевий матеріал в залишкових продуктах, наприклад, смолі, асфальті, гуталіні або подібних продуктах. Через тільки часткове видалення фенолу в секції (5) пост-дистиляції, знижуються кубова температура і час перебування рідини в секції (5) пост-дистиляції, при виконанні стадії e), що приводить до зменшення утворення важкого залишку і тому меншого забруднення секції (5) пост-дистиляції.

Згідно даного винаходу, забруднення секції (5) пост-дистиляції може навіть бути зменшене до такого ступеня, що її не потрібно буде очищати протягом декілька років. Відмічено, що секцію (7) пост-дистиляції, в якій виконується стадія f), потрібно буде очищати час від часу, наприклад, двічі в рік або рідше, але під час такого очищення секції (7) пост-дистиляції установка може функціонувати звичайним способом, тобто без стадії f). Таким чином, установка не повинна

зупинятися. Відповідно, частина часу установка по виробництву циклогексанону, що включає стадії а), с), d), е) і необов'язково стадію b) може функціонувати, тоді як стадія f виключена (і секція, в якій виконується стадія f), відповідно може бути очищена). Хоча, згідно винаходу, секція (7) пост-дистиляції, стадія f) не обов'язково використовується безперервно для витягання фенолу, секція (7) пост-дистиляції зазвичай працює для витягання фенолу, щонайменше, 90 % часу, переважніше, щонайменше, 95 % часу.

Відповідно, процес винаходу може виконуватися безперервно, без необхідності зупинки установки для очищення секції (5) пост-дистиляції. Таким чином, число зупинок може бути обмежене зупинками, потрібними, наприклад, урядовими інструкціями і/або для регулярного обслуговування установки і/або для заміни каталізатора, зазвичай всього один раз кожні 4 роки.

Таким чином, даний винахід дозволяє безперервно отримувати циклогексанон протягом тривалого часу, в порівнянні із звичайним методом, як описано вище. Понижене забруднення за рахунок здійснення додаткової стадії пост-дистиляції f) покращує ефективність використання енергії і ефективність розділення у виробництві циклогексанону. Крім того, виключаються додаткові зупинки установки для очищення, що приводить до значного збільшення продуктивності.

Коли в описі згадується потік, продукт або інша композиція "багатий" або "збагачений по" певному компоненту, зазвичай це означає, що цей компонент є основним компонентом, і, зокрема, що концентрація компоненту більше 50 % мас. Проте ця нижча межа може бути різною для певних потоків і компонентів.

Зазвичай, перша фракція багата по циклогексанону, і збагачена по циклогексанону в порівнянні з потоком продукту. Переважно, перша фракція містить, щонайменше, 99 % мас. циклогексанону, переважніше, щонайменше, 99,8 % мас. циклогексанону.

Третя фракція, багата по циклогексанолу, може бути зокрема легкою фракцією стадії дистиляції, на якій формується третя фракція, тоді як четверта фракція може бути зокрема важкою фракцією. Третя фракція переважно містить, щонайменше, 70 % мас., переважніше, щонайменше, 80 % мас. циклогексанолу. Четверта фракція переважно містить, щонайменше, 65 % мас. фенолу.

П'ята фракція з вищим вмістом фенолу, ніж четверта фракція, буде зокрема легкою фракцією стадії дистиляції, на якій відганяється четверта фракція, тоді як шоста фракція буде зокрема важкою фракцією. Вміст фенолу в шостій фракції нижчий, ніж в четвертій фракції. Концентрація фенолу в шостій фракції переважно складає, щонайменше, 20 % мас. і переважніше, щонайменше, 25 % мас. фенолу. Відносно висока концентрація фенолу в шостій фракції вигідна, тому що підвищена концентрація фенолу знижує точку кипіння шостої фракції і утворення полімерних побічних продуктів (які значно сприяють забрудненню) зменшується.

Сьома фракція може зокрема бути легкою фракцією стадії дистиляції, на якій утворюється сьома фракція, тоді як восьма фракція може зокрема бути важкою фракцією. Сьома фракція переважно містить, щонайменше, 40 % мас., переважніше, щонайменше, 60 % мас. фенолу. Восьма фракція, зазвичай невелика фракція, переважно містить менше 25 % мас. фенолу і переважніше менше 20 % мас. фенолу.

Стадія b) може також згадуватися як стадія пред-дистиляції, стадія с) як основна стадія дистиляції (оскільки циклогексанон витягується на цій стадії). Стадії d), е) і f) також можуть згадуватися як перша, друга і третя стадії пост-дистиляції, відповідно.

Одна або більш за фракції стадій пост-дистиляції, які збагачені по фенолу, можуть бути повністю або частково повернені, зокрема на стадію гідрування а) або після стадії f) на стадію е) (з третьої секції (7) пост-дистиляції в другу секцію (5) пост-дистиляції на кресленнях представляючи здійснення згідно винаходу). Також можна направити таку фракцію або її частину і/або п'яту фракцію або її частину на другий процес, що відрізняється від процесу отримання циклогексанону з фенолу, як буде описано детальніше далі.

Гідрування фенолу в принципі може бути виконане будь-яким шляхом в паровій або рідкій фазі, наприклад, на основі будь-якої технології, описаної або згаданої в Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (Енциклопедія хімічної технології), наприклад, 3rd Edition, Vol 7 (1979) p. 410-416; Dodgson і ін. "A low Cost Phenol to Cyclohexanone Process (Дешевий фенол для процесу отримання циклогексанону)", Chemistry & Industry, 18, December 1989, p 830-833; GB 890,095; Hancil and Beranek Chem. Eng. Sci. 25. 1970, p. 1121-1126; або Sakai і ін. Nippon Kagaku Kaishi, 5, 1972, 821-829; Musser (у Ullmans's, див. вищий); US 2,829,166 або US 3,076,810. Секція реакції гідрування може включити внутрішній потік рецикла для повернення частини потоку, що виходить з реактора, в якому має місце гідрування. Потік продукту, що виходить з секції реакції гідрування, зазвичай містить циклогексанон, циклогексанол, фенол і побічні продукти.

По суті стадії дистиляції (пред-дистиляція, основна дистиляція, і пост-дистиляція) можуть бути здійснені способом відомого рівня техніки. Відповідні умови дистиляції можуть бути визначені фахівцем в даній області техніки звичайним шляхом на основі загальновідомих відомостей і необов'язково з деяким звичайним випробуванням. Зокрема, фахівець в даній області техніки може звернутися до даних відомого рівня техніки, процитованих в описі. Для стадії f) відповідно секції (7), може використовуватися звичайна дистиляційна колона, наприклад, дистиляційна колона, описана у відомому рівні техніки для попередніх стадій пост-дистиляції. Також можна використовувати простішу установку дистиляції, таку як плівковий випарник, зокрема проточний плівковий випарник. Плівковий випарник демонструє достатню ефективність розділення для відповідного виконання стадії f) і особливо вигідний тим, що знижує капітальні вкладення і його проста конструкція дозволяє проводити його швидше очищення.

Як вказано вище, процес винаходу включає синтез циклогексанону і декілька стадій дистиляції, серед іншого, для витягання циклогексанону.

Як показано на Фіг. 2A і 2B, стадія гідрування a), необов'язкова стадія пред-дистиляції b), стадія основної дистиляції c) і стадії пост-дистиляції d) і e) можуть бути виконані, як в основному описано вище, при обговоренні Фіг. 1. Відповідно до здійснення винаходу, як схематично представлено на Фіг. 2A і 2B, трубопровід f більш не використовується як виведення процесу (присутній в здійсненні згідно Фіг. 1), але влаштований для виведення нижньої фракції з секції (5) пост-дистиляції в секцію (7) пост-дистиляції. Трубопровід і встановлений для повернення легкої фракції секції (7) пост-дистиляції в секцію гідрування (1) (Фіг. 2A), тоді як трубопровід i' використовується для повернення легкої фракції секції (7) пост-дистиляції в секцію (5) пост-дистиляції (Фіг. 2B). Вихід j передбачений для вивантаження важкої фракції з секції (7) пост-дистиляції. Проте також можна передбачити, щоб трубопровід j використовувався для виведення важкої фракції з секції (7) пост-дистиляції в ще одну додаткову секцію пост-дистиляції (не показана).

На Фіг 3A трубопровід і розділений на трубопровід i1, встановлений для повернення, щонайменше, частини легкої фракції з секції (7) пост-дистиляції в секцію (1) гідрування, і трубопровід i2, встановлений для подачі легкої фракції або її частини в установку для виконання іншого процесу. Також можливо усунути трубопровід i1. Необов'язково трубопровід g (для легкої фракції з секції (5) пост-дистиляції) розділений на трубопроводи g1 для повернення вказаної легкої фракції або її частини в секцію гідрування (1) і g2 для подачі вказаної легкої фракції або її частини в другий процес, що відрізняється від процесу отримання циклогексанону з фенолу.

Фіг. 3B схематично представляє установку, в якій є лінія рецику i1' від секції (7) пост-дистиляції до секції (5) пост-дистиляції, і в якій трубопровід i2' присутній для подачі легкої фракції з секції (7) пост-дистиляції або її частини в другий процес, що відрізняється від процесу отримання циклогексанону з фенолу.

Як другий процес в принципі може використовуватися будь-який процес, в якому може бути використана така фракція. Зокрема, відповідні інші процеси включають процеси виробництва фенол-формальдегідної смоли. Відповідно, трубопроводи i2 і i2' і/або трубопровід g2 можуть зокрема проходити до установки отримання фенол-формальдегідної смоли.

Альтернативно або додатково, трубопроводи d і/або h можуть бути встановлені для повної або часткової подачі легкої фракції з секції (4) пост-дистиляції, легкої фракції з секції (5) пост-дистиляції, відповідно потоку продукту з секції (6) в інший процес. Зокрема, може використовуватися будь-який інший такий процес, в якому циклогексанол є відповідним реагентом для отримання цільової речовини, в якій циклогексанол є відповідним розчинником або в якому циклогексанол є цільовою речовиною. Такою інший процес може зокрема бути обраний з групи процесів окислення циклогексану, процесів дегідрування циклогексанолу і процесів отримання адипінової кислоти.

Винахід тепер буде проілюстрований наступними прикладами.

#### Приклади

Порівняльний експеримент виконують на звичайній установці, в якій циклогексанон виходить гідруванням фенолу, як схематично зображено на Фіг. 1. Для зручності порівняння з прикладами згідно винаходу фактичні характеристики установки приведені до річної продуктивності установки 100 000 метричних тон практично чистого циклогексанону. Для прикладів згідно винаходу представлені результати, які отримані моделюванням установки продуктивністю 100 000 метричних тон в рік, модифікованою згідно винаходу, як описано нижче. Основний вузол секції 5 пост-дистиляції (у порівняльному експерименті і в прикладах) є дистиляційною колоною діаметром 1 м і висотою 15 м. Пари, що виходять з верхньої частини колони, конденсуються в

холодильнику. Частина отриманої рідини подається у верхню частину цієї колони як флегма, і іншу частину потоку  $g$ , подають в секцію (1) гідрування фенолу. Необхідна енергія для процесу дистиляції в колону подається непрямим нагрівом за допомогою пари. Потік  $f$ , що містить серед інших побічних продуктів, фенол, циклогексанон і циклогексанол, віддаляється з процесу з

нижньої частини дистиляційної колони секції (5) пост-дистиляції.

У прикладі I (згідно винаходу), додаткова секція (7) пост-дистиляції додана до частини очищення циклогексанону установки (як показано на Фіг. 2A). В цьому випадку нижній потік  $f$  секції (5) пост-дистиляції не віддаляється з процесу, але використовується як подача секції (7) пост-дистиляції. Основний вузол секції (7) пост-дистиляції є дистиляційною колоною діаметром 0,7 м. і заввишки 15 м. Пари, що виходять з верхньої частини колони, конденсуються в

холодильнику. Частина отриманої рідини подається у верхню частину цієї колони як флегма, і іншу частину потоку  $i$ , подають в секцію (1) гідрування фенолу. Необхідна енергія для процесу дистиляції в колону подається непрямим нагрівом за допомогою пари. Потік  $j$ , що містить серед інших побічних продуктів, фенол, циклогексанон і циклогексанол, віддаляється з процесу з

нижньої частини дистиляційної колони секції (7) пост-дистиляції.

Приклад II (згідно винаходу) відрізняється від прикладу I тим, що додаткова секція (7) пост-дистиляції включає проточний плівковий випарник замість дистиляційної колони. Схема

установки прикладу II представлена на Фіг. 2B. В цьому випадку нижній потік  $f$  секції (5) пост-дистиляції використовується як подача секції (7) пост-дистиляції. Основний вузол секції (7) пост-

дистиляції тепер є проточним плівковим випарником діаметром 0,5 м і заввишки 5,4 м. Сировина  $f$  вводиться у верхню частину випарника. Пари, що виходять з верхньої частини проточного плівкового випарника, потік  $i$  подаються в секцію (5) пост-дистиляції. Необхідна

енергія для проточного плівкового випарника секції (7) пост-дистиляції вводиться непрямим нагрівом за допомогою пари. Важкий потік  $j$ , що виходить з плівкового випарника секції (7) пост-

дистиляції, містить серед інших побічних продуктів фенол, циклогексанон і циклогексанол.

#### Порівняльний експеримент

Установка отримання циклогексанону, що складається з секції гідрування фенолу, секції витягання/очищення і секції конверсії циклогексанолу, як описано раніше і представлено на Фіг. 1, безпосередньо після очищення всієї установки, включаючи нижню секцію і ребойлер

дистиляційної колони в секції (5), теоретично може працювати (якщо продуктивність, досягнута

відразу після очищення, могла б підтримуватися без зупинок) з річною продуктивністю 100 000

метричних тон практично чистого циклогексанону.

Умови дистиляції в секції (5) пост-дистиляції наступні:

флегмове число: 1,3.

теплопродуктивність ребойлера: 0,40 Мвт.

За цих умов спостерігаються наступні характеристики дистиляційної колони секції (5) пост-дистиляції через один тиждень після запуску:

Потік	e	f	g
Масова витрата (кг на годину):	1162	84	1078
Склад (масові долі):			
циклогексанон	0,033	0,018	0,034
циклогексанол	0,169	0,010	0,181
фенол	0,740	0,161	0,785
залишок	0,058	0,811	0,000

Проте через забруднення нижньої секції основи, сітчастих фільтрів в насосах і ребойлера дистиляційної колони в секції (5) пост-дистиляції ефективність розділення і енерговіддача погіршуються в часі.

Для підтримки ефективної роботи установки її потрібно зупиняти кожні 3 місяці строком на 2 - 4 дні для видалення забруднення в дистиляційній колоні секції (5) пост-дистиляції. Як наслідок забруднення і зупинок для очищення втрати у фактичній щорічній продуктивності установки отримання циклогексанону можуть бути розраховані як рівними більше 3600 метричних тон/рік.

#### Приклад I

Установка отримання циклогексанону складається з секції гідрування фенолу, секції витягання/очищення і секції конверсії циклогексанолу, як описано раніше і як показано на Фіг. 2A, безпосередньо після запуску чистої установки, теоретично може працювати з річною продуктивністю 100 000 метричних тон практично чистого циклогексанону.



Умови дистиляції в секції (5) пост-дистиляції наступні:

флегмове число: 1,14.

потужність ребойлера: 0,30 Мвт.

Умови дистиляції в секції (7) пост-дистиляції наступні:

флегмове число: 2,1.

потужність ребойлера: 0,11 Мвт.

За цих умов спостерігаються наступні характеристики дистиляційних колон секцій пост-дистиляції (5) і (7):

Потік	e	j	g	f	i
Масова витрата (кг на годину):	1162	84	87 6	286	202
Склад (масові доли):					
циклогексанон	0,033	0,0	0,0	0,07	0,09
циклогексанол	0,169	18	20	2	3
фенол	0,740	0,0	0,1	0,09	0,12
залишок	0,058	10	94	1	6
		0,1	0,7	0,60	0,78
		61	86	0	0
		0,8	0,0	0,23	0,00
		11	00	7	0

За період в чотири роки установка отримання циклогексанону, вся установка, включаючи секцію (5) пост-дистиляції, могла працювати з повною продуктивністю без зупинки всієї установки для очищення, але тільки з небагатьма (двічі в рік) короткими очищеннями секції (7) пост-дистиляції. Проте, під час цих періодів очищення секції (7) пост-дистиляції, виробництво практично чистого циклогексанону могло бути продовжене з повною продуктивністю, тому що інші частини установки отримання циклогексанону могли залишитися такими, що працюють, як описано в порівняльному експерименті. Тому приріст продуктивності складає близько 3600 метричних тон/год., в порівнянні із звичайним способом, як описано в порівняльному експерименті.

#### Приклад II

Установка отримання циклогексанону складається з секції гідрування фенолу, секції витягання/очищення і секції конверсії циклогексанолу, як описано раніше і як показано на Фіг. 2В, безпосередньо після запуску чистої установки, теоретично може працювати з річною продуктивністю 100 000 метричних тонн циклогексанолу як кінцевий продукт.

Умови дистиляції в секції (5) пост-дистиляції наступні:

флегмове число: 1,3.

потужність ребойлера: 0,35 Мвт.

Умови дистиляції в секції (7) пост-дистиляції наступні:

потужність ребойлера: 0,05 Мвт.

За цих умов спостерігаються наступні характеристики дистиляційних колон секцій пост-дистиляції (5) і (7):

Потік	e	j	g	f	i
Масова витрата(кг на годину):	1162	84	1078	507	423
Склад (масові доли):					
циклогексанон	0,033	0,018	0,034	0,053	0,060
циклогексанол	0,169	0,010	0,181	0,029	0,033
фенол	0,740	0,161	0,785	0,350	0,387
залишок	0,058	0,811	0,000	0,568	0,520

За період в чотири роки установка отримання циклогексанону, вся установка, включаючи секцію (5) пост-дистиляції, могла працювати з повною продуктивністю без зупинки всієї установки для очищення, але тільки з небагатьма (двічі в рік) короткими очищеннями секції (7) пост-дистиляції. Проте, під час цих періодів очищення секції (7) пост-дистиляції, виробництво циклогексанолу могло бути продовжене з повною продуктивністю, тому що інші частини установки отримання циклогексанолу могли залишитися такими, що працюють, як описано в порівняльному експерименті. Тому приріст продуктивності складає близько 3600 метричних тон

в рік, в порівнянні із звичайним способом, як описано в порівняльному експерименті.

5

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб безперервного одержання циклогексанону з фенолу з використанням каталізатора, що містить щонайменше один каталітично активний метал, вибраний з платини і паладію, та включає наступні стадії:

10 а) гідрування фенолу для одержання потоку продукту, що містить циклогексанон і фенол, що не прореагував;

б) розділення щонайменше частини потоку продукту або щонайменше частини потоку продукту, з якого були видалені один або більше число компонентів з нижчою точкою кипіння, ніж у циклогексанону, на першу фракцію, що містить циклогексанон, і на другу фракцію, що містить фенол і циклогексанон, шляхом дистиляції;

15 с) розділення другої фракції на третю фракцію, збагачену по циклогексанолу, і четверту фракцію, багату по фенолу, шляхом дистиляції;

д) виконання додаткової стадії дистиляції щонайменше частини четвертої фракції, формуючи таким чином п'яту фракцію і шосту фракцію, причому п'ята фракція, збагачена по фенолу, в порівнянні з шостою фракцією, де шоста фракція містить фенол і побічні продукти з вищою точкою кипіння, ніж фенол;

е) додатково виконують стадію безперервного або періодичного розділення щонайменше частини шостої фракції додатковою стадією дистиляції, формуючи таким чином сьому фракцію і восьму фракцію, причому сьома фракція, збагачена по фенолу, в порівнянні з восьмою фракцією, і восьма фракція містять побічні продукти з вищою точкою кипіння, ніж фенол.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що щонайменше частину п'ятої фракції, щонайменше частину сьомої легкої фракції, що містить фенол, або щонайменше частину і вказаної п'ятої фракції, і вказаної сьомої легкої фракції безперервно або періодично повертають на стадію а).

3. Спосіб за будь-яким з пп. 1-2, який **відрізняється** тим, що щонайменше частину сьомої фракції повертають на стадію е).

4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що щонайменше частина п'ятої фракції, щонайменше частина сьомої легкої фракції, що містить фенол, або щонайменше частина і вказаної п'ятої фракції, і вказаної сьомої легкої фракції є придатними для безперервного або періодичного введення в інший процес, що відрізняється від процесу одержання циклогексанону з фенолу.

5. Спосіб за п. 4, який **відрізняється** тим, що інший процес є процесом одержання фенол-формальдегідної смоли.

6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що щонайменше частина третьої фракції є придатною для безперервного або періодичного введення в інший процес, що відрізняється від процесу одержання циклогексанону з фенолу.

7. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що інший процес є процесом окислення циклогексану, в якому циклогексанол та/або циклогексанон одержують з циклогексану.

8. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що інший процес є процесом дегідрування циклогексанолу, що включає використання реактора конверсії циклогексанолу, в якому циклогексанол щонайменше частково перетворюють на циклогексанон, потім в другому процесі циклогексанон відокремлюють від залишкового циклогексанолу і переробляють побічні продукти, одержані в першому процесі.

9. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що інший процес є процесом одержання адипінової кислоти, в якому циклогексанол перетворюють на адипінову кислоту.

10. Хімічна установка для здійснення способу за будь-яким з пп. 1-9, що включає

- секцію (1) реакції гідрування фенолу;

- розташовані вище по потоку від секції (1) реакції гідрування фенолу багато секцій дистиляції, що необов'язково включають секцію (2) переддистиляції і що включають секції (3), (4), (5), (7) відповідно для розділення потоку продукту секції (1) реакції гідрування фенолу на першу фракцію циклогексанону і другу фракцію (с), для розділення вказаної другої фракції на третю фракцію (d) і четверту фракцію (е), для розділення вказаної четвертої фракції на п'яту фракцію (g) і шосту фракцію (f), і для розділення вказаної шостої фракції на сьому фракцію (i, i') і восьму фракцію (j).

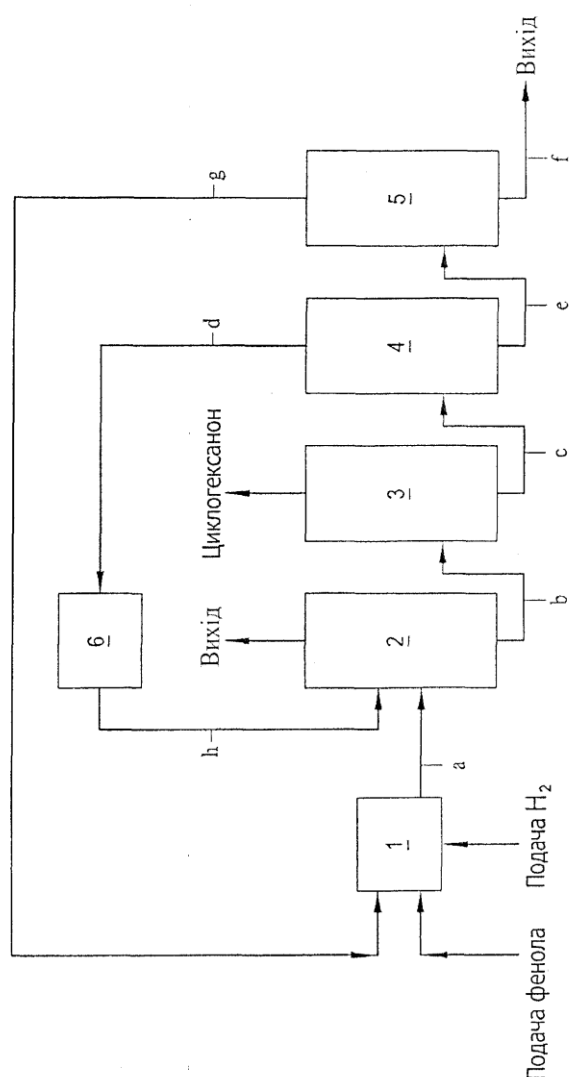
11. Хімічна установка за п. 10, яка **відрізняється** тим, що установка нижче по потоку від секції (1) містить секцію (2) переддистиляції для видалення одного або більшого числа легких

компонентів з потоку продукту, що виходить з секції (1), і додатково містить лінію для перетворення щонайменше частини циклогексанолу в третій фракції в циклогексанон і подачі потоку, що виходить, в секцію (2) переддистиляції, і необов'язково також містить лінію рецикла для повернення щонайменше частини п'ятої фракції в секцію (1) гідрування.

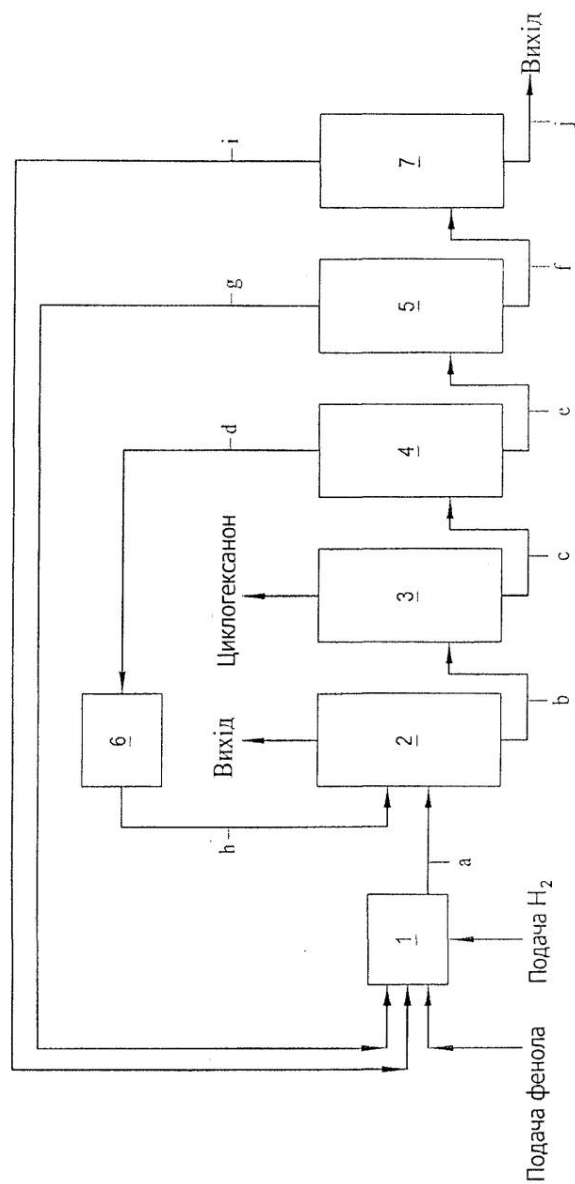
5 12. Хімічна установка за будь-яким з пп. 10-11, яка **відрізняється** тим, що додатково включає лінію рецикла для повернення щонайменше частини легкої фракції дистиляції, що утворюється в секції (7), для формування сьомої і восьмої фракцій, в секцію (5) дистиляції для формування п'ятої і шостої фракцій.

10 13. Хімічна установка за будь-яким з пп. 10-12, яка **відрізняється** тим, що секція (7) дистиляції для формування сьомої і восьмої фракцій додатково включає плівковий випарник.

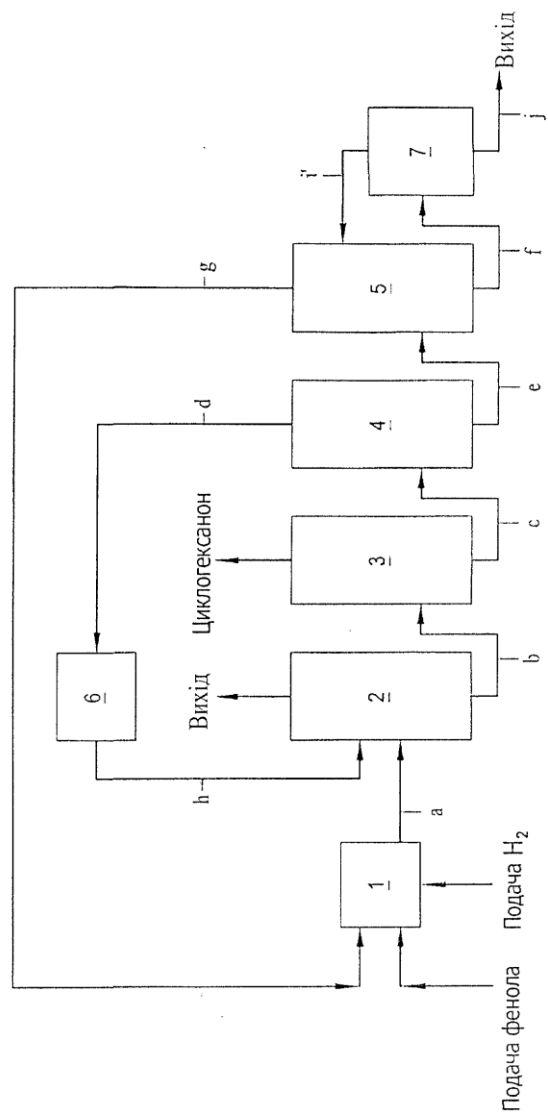
14. Хімічна установка за будь-яким з пп. 10-13, яка **відрізняється** тим, що додатково включає трубопровід для подачі щонайменше однієї фракції або її частини, вибраної з групи легких фракцій, від щонайменше одної з секцій пост-дистиляції (4), (5) і (7) в іншу установку, що відрізняється від установки процесу одержання циклогексанону з фенолу, зокрема установку, вибрану з установок дегідрування циклогексанолу, установок одержання адипінової кислоти, установок окислення циклогексану і установок для одержання фенол-формальдегідної смоли.



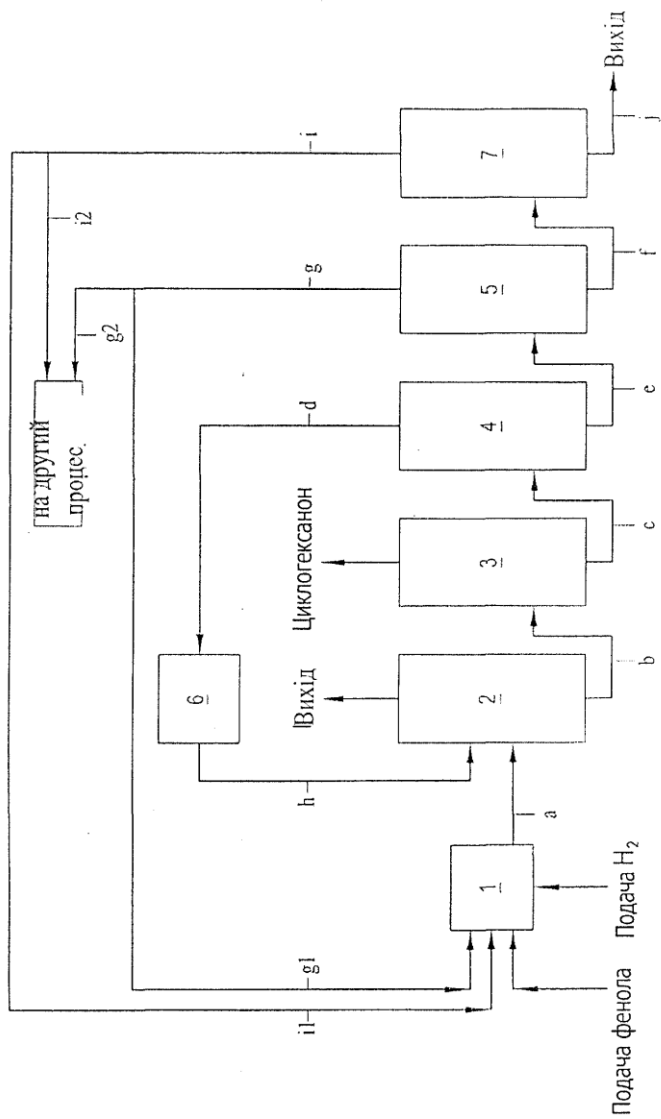
Фіг. 1



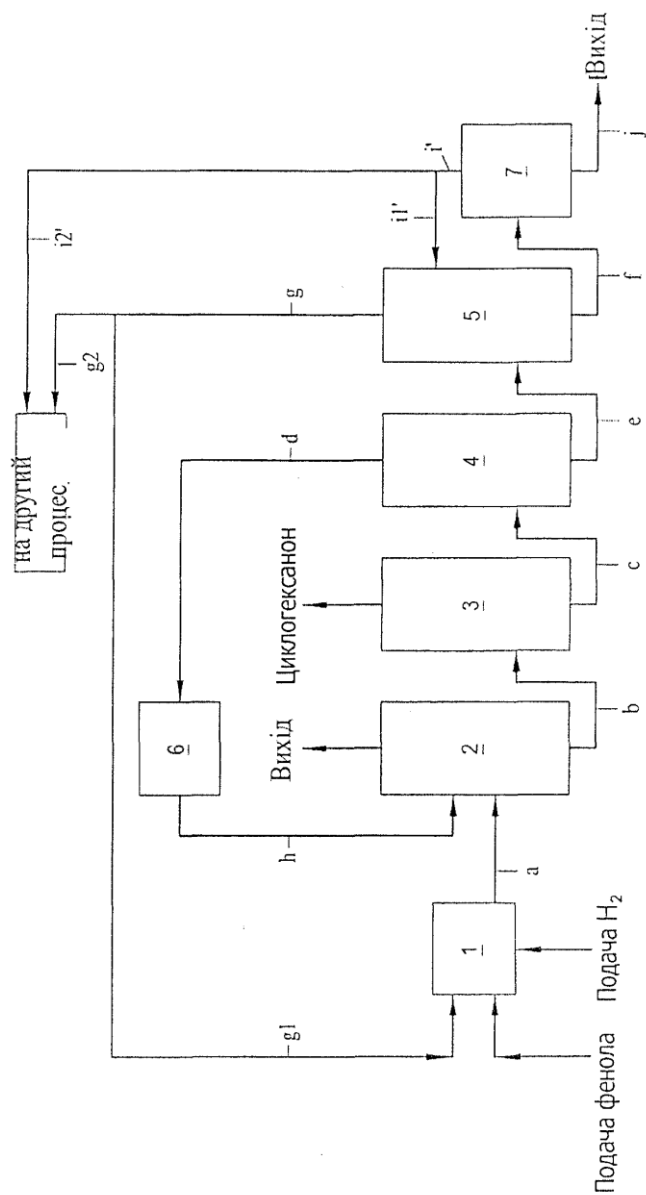
Фіг. 2А



Фіг. 2В



Фіг. 3А



Фіг. 3В

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601