

Изобретение касается способа получения циклогексанола и/или циклогексанона, при котором циклогексан в потоке исходных веществ, состоящем из циклогексена, циклогексана и бензола, гидратируют до циклогексанола и/или окисляют до циклогексанона, полученный циклогексанол и/или циклогексанон отделяют от полученной реакционной смеси, а оставшийся циклогексан и бензол рециркулируют в предсекцию для получения циклогексена.

Задача изобретения - упрощение процесса. Он не требует такого дорогостоящего отделения продуктов реакции, и кроме того исключаются другие упомянутые недостатки. Способ отличается тем, что рециркулирующую фракцию, содержащую 0,2 - 5,0 моль бензола на 1 моль циклогексана, подпитывают свежим бензолом и/или циклогексаном и затем полученную смесь разделяют на два потока, первый из которых в количестве 34 - 53 мас.% от смеси подают на стадию дегидрирования, а второй поток, равный оставшемуся количеству смеси, направляют на стадию гидрирования, продукты реакции после каждой из стадий объединяют, после чего смесь продуктов окисляют или гидрируют.

В качестве исходного материала для способа согласно изобретению можно применять бензол, циклогексан и также смеси этих двух компонентов. Благодаря этому способ меньше зависит от исходного материала. Этот исходный материал можно затем подавать на стадию дегидрогенизации, стадию гидрогенизации и/или как возвратный поток в секцию получения циклогексена в зависимости от типа применяемого исходного материала.

Поскольку циклогексен получают посредством гидрогенизации (бензола), а также посредством дегидрогенизации (циклогексана) в способе согласно изобретению, то теперь не нужно, чтобы возвратный поток полностью превращался в исходный материал, до получения циклогексена. Кроме того можно выбирать такие условия стадии гидрогенизации, чтобы достигалась оптимальная конверсия бензола, присутствующего в подаваемом потоке, в циклогексен; условия стадии дегидрогенизации можно выбрать такие, чтобы достигалась оптимальная конверсия циклогексана, присутствующего в исходном потоке, в циклогексен. На обеих этих стадиях процесса можно применять более благоприятные условия, чем в известных способах, и таким образом общая реакция требует менее интенсивной обработки H_2 (поскольку больше не требуется дорогостоящая дегидрогенизация или гидрогенизация возвратного потока). Было обнаружено, что присутствие циклогексана на стадии гидрогенизации и присутствие бензола на стадии дегидрогенизации не оказывают вредного влияния на образование циклогексена в этих реакциях. Способ согласно изобретению обеспечивает высокую степень конверсии исходного материала, потому что образующиеся побочные продукты циклогексана и бензола можно использовать непосредственно как исходные материалы в способе согласно изобретению через возвратный поток. Предпочтительно водород, выделяющийся на стадии дегидрогенизации, используется для реакции гидрогенизации.

Дегидрогенизацию циклогексана в циклогексен можно осуществлять любым известным способом. Соответствующий способ описан, например, в журнале "Кинетика и катализ", том 20(2), с.323 - 327 (1979). Согласно известному способу циклогексен получают посредством окислительной дегидрогенизации циклогексана при пропускании циклогексана и воздуха над цеолитовым катализатором при 200 - 650°C (предпочтительно при 300 - 600°C) под давлением 0,001 - 1 МПа (предпочтительно 0,01 - 0,5 МПа). Молярное отношение кислорода к циклогексану находится предпочтительно между 1 : 2 и 3 : 2.

Гидрогенизацию бензола в циклогексен можно проводить, например, в газовой фазе с катализатором, содержащим элемент группы VI или группы VIII в периодической таблице элементов, например рутений, палладий, никель или платину. Соответствующими катализаторами могут быть, например, платина/окись алюминия или сплав палладия-никеля. Температура реакции равна, например, 150 - 400°C, давление 0,01 - 5 МПа, предпочтительно выше 0,2 МПа. В европейской заявке № EP-B-55.495 описана часть этого способа: Гидрогенизацию можно также осуществлять в жидкой фазе с катализатором во взвешенном состоянии (например, рутениевая чернь или рутений, нанесенный на носитель). Температура реакции равна, например, 25 - 300°C, а давление 0,3 - 1 МПа, хотя можно применять более высокое и более низкое давление, но с экономической точки зрения это неблагоприятно. Соответствующий пример этой части способа раскрыт в патенте США №4665274. Молярное отношение бензола к циклогексану в возвратном потоке предпочтительно находится между 5 : 1 и 1 : 5, так что на стадии дегидрогенизации, а также в реакции гидрогенизации могут достигаться оптимальные условия для получения по возможности более высокого выхода циклогексена.

Отношение, при котором возвратный поток разделяется между двумя стадиями реакции, зависит от множества факторов. Во-первых, оно определяется типом применяемого исходного материала (циклогексан, бензол или их смеси); кроме того, оно зависит от активности и избирательности каталитических систем, применяемых на двух технологических стадиях. Предпочтительно поток разделяется в зависимости от отношения циклогексана и бензола в потоке, подаваемом в секцию получения циклогексанола и/или циклогексанона.

Содержащий циклогексен исходный поток, полученный согласно предложенному способу, можно превращать в циклогексанол и/или циклогексанон посредством стадии окисления по известным методикам.

Например, циклогексен можно превратить в окись циклогексена посредством реакции с гипохлоридом натрия и последующего омыления, за которым следует изомеризация окиси циклогексена в циклогексаном. Такая изомеризация описана в европейской заявке № EP-A-192298.

Другим соответствующим способом окисления циклогексена является реакция окисления по Уокеру, которая дает требуемый циклогексаном в одной стадии реакции: очень подходящий способ для этой реакции описан в европейской заявке № EP-A-210705, в котором в качестве катализатора применяют палладиевый компонент, нанесенный на носитель, поверхность которого покрыта гидроксильными группами. Ванадий присутствует в виде ванадата на поверхности. Как было доказано, очень подходящим материалом для носителя является γ -окись алюминия; дополнительное исследование показало, что FeO_2 в форме анатаза является также очень хорошим материалом для носителя.

Циклогексен можно также превратить реакцией гидратирования в циклогексанол. Такое гидратирование циклогексена в циклогексанол можно осуществлять любым известным способом. Обычно применяют кислый катализатор. Очень подходящие способы описаны в патентах Великобритании №1381149 и 1542996. Очень

подходящим катализатором является серная кислота. В качестве сокатализатора можно применять сульфат железа (III). Гидратацию обычно проводят как способ с отдельными стадиями, состоящими из 1 присоединения кислоты по двойной связи циклогексена с образованием сложного эфира циклогексанола и кислоты, например кислого сульфата (циклогексила и 2) гидролиза сложного эфира циклогексила для образования циклогексанола и кислоты. Первую стадию можно проводить при температуре, например, от -50 до +30°C, однако также можно применять температуру 30 - 100°C, а вторую стадию при 50 - 150°C. Гидратирование циклогексена можно также проводить на других катализаторах, например на сильно кислых ионообменниках, например на шитом полистироле, содержащем группы сульфокислоты, или на кристаллическом алюмосиликате, если это требуется, в присутствии кислоты. Последний способ описан, например, в патенте США №4661639.

Поток исходного материала, содержащего циклогексен, можно также предварительно обработать до его подачи на стадию насыщения кислородом для увеличения концентрации циклогексена. Для этого можно применять, например, способ, описанный в европейской заявке EP-A-248422. Такая концентрация дает преимущество в том, что потоки, которые должны обрабатываться на последующих стадиях процесса, т.е. насыщение кислородом и отделение циклогексанола и/или циклогексанона от полученной реакционной смеси, будет меньше. Полное или частичное удаление компонентов, которые являются инертными по отношению к этим стадиям процесса (главным образом бензол и циклогексан), значительно уменьшает размер потока, подаваемого на стадию насыщения кислородом, поэтому оборудование, необходимое для проведения упомянутых стадий процесса, можно пропорционально уменьшить. Поток, который выводится из этой стадии концентрации (содержит главным образом бензол и циклогексан помимо небольшого количества циклогексена), можно подавать в секцию получения циклогексена согласно предложенному способу.

Окисление или гидратирование циклогексена можно проводить в присутствии циклогексана и/или бензола.

После удаления водной фазы из реакционной смеси со стадии гидратирования и/или окисления остается органическая фаза, которая помимо образованных циклогексанола и/или циклогексанона содержит бензол, циклогексан и непревращенный циклогексен. Циклогексанол и/или циклогексанон отделяют от этой смеси, например, посредством перегонки, после которой получают фракцию, состоящую из бензола, циклогексана и циклогексена, которая кипит при более низкой температуре, чем циклогексанол и/или циклогексанон.

Согласно предложенному способу не требуется трудоемкое разделение этой последней фракции на компоненты или полное ее превращение в циклогексан или бензол. Ее можно полностью подавать непосредственно в секцию получения циклогексена, причем накопление побочных продуктов, например метилциклопентана, можно предупредить при помощи очистки.

Чистый циклогексанол можно получить из сырого циклогексанола, полученного посредством перегонки. Если это требуется, то циклогексанол можно дегидрогенизировать известным способом до циклогексанона. Водород, полученный при такой дегидрогенизации, можно использовать как водородсодержащую загрузку для стадии гидрогенизации в заявленном способе. Чистый циклогексанон можно получить снова через перегонку из сырого циклогексанона, полученного во время окисления или во время дегидрогенизации циклогексанола, причем этот чистый циклогексанон очень подходит как исходный материал для получения капролактама.

Далее изобретение иллюстрируется чертежом без ограничения объема изобретения. Чертеж показывает упрощенную технологическую схему процесса.

Свежий исходный материал (циклогексан, бензол или их смесь) соединяют с возвратным потоком 2 через трубопровод 1, после чего полученный поток 3 разделяется на поток 4, который подают в реактор 1 для дегидрогенизации, и поток 5, который подают в реактор II гидрогенизации. Предпочтительно часть или весь поток водорода 6, оставляющий реактор I дегидрогенизации, используется как водородная загрузка 7, подаваемая в реактор II гидрогенизации. Реакционный поток 8, выходящий из реактора дегидрогенизации, подается как загрузка 10 в реактор III для получения циклогексанола или циклогексанона вместе с реакционным потоком 9, выходящим из реактора гидрогенизации. Поток 3 разделяется на потоки 4 и 5 в зависимости от отношения бензол/циклогексан в загрузке 10. Загрузка, содержащая воду (для гидратации в циклогексанол), или загрузка, содержащая O₂ (для окисления в циклогексанон), подается в реактор III через поток 11. После конверсии в реакторе III реакционный поток 12 разделяется, если это требуется, на циклогексанол и/или циклогексанон, содержащий органический слой и водный слой в сепараторе (не показан на чертеже). Органический слой подают в перегородку колонны IV. В этой колонне бензол, циклогексан, любой циклогексен и другие компоненты с низкой точкой кипения, присутствующие в потоке 12, отделяются (поток 13) от сырого циклогексанола и/или циклогексанона (поток 14). Сырой циклогексанол и/или циклогексанон можно обработать до чистого циклогексанола или чистого циклогексанона посредством дополнительной стадии дегидрогенизации. Поток (13) рециркулирует в секцию приготовления циклогексена (реакторы I и II) после отделения от него продувочного потока 15.

Теперь изобретение будет иллюстрировано в следующих не ограничивающих примерах. Ссылка дается на чертеж.

Пример 1. В реактор I для дегидрогенизации, заполненный 50мл 11а, К-эрионитовым цеолитом, подают поток 196г/ч, состоящий из 66мас.% бензола, 32,6мас.% циклогексана и 1,4мас.% циклогексена, который при температуре 400°C и давлении 1МПа превращается в циклогексен с 54% - ным выходом.

В реактор II для гидрогенизации, автоклав емкостью 1л, заполненный Ru-катализатором, содержащим 0,5г катализатора в 280мл 18% - ного раствора ZnSO₄, подают ту же самую смесь в количестве 173г/ч, которая при температуре 160°C и давлении 8МПа превращается в циклогексен с 48% выхода.

Полученные технологические потоки 8 и 9 объединяют как питающий поток 10, подаваемый в реактор III для насыщения кислородом, причем поток состоит из 41,6% бензола, 25,8% циклогексена и 32,6% циклогексана. Поток 10 подвергается в реакторе III окислению по Уокеру с применением катализатора PdCl₄/CuCl₂ (0,02моль/л PdCl₂ и 0,1моль/л CuCl₂ · 2H₂O, растворенного в воде) при температуре 90°C и давлении 0,3МПа с 95% выхода. После отделения в колонне IV получают 112г/л циклогексанола. Рециркулируемый поток 2, составляющий 99% потока 13, смешивают с 90г/ч свежего бензола (поток 1) и согласно упомянутому он разделяется над реакторами I и II. Соотношение бензин : циклогексан в возвратном потоке соответствует 1,37 : 1.

Пример 2. Повторяли пример 1, но вместо бензола применяли свежую загрузку из 110г/ч циклогексана (поток 1). В реактор I подавали поток 205г/ч, состоящий из 6,8мас.% бензола, 1,2мас.% циклогексена и 92мас.% циклогексана, в реактор II подавали ту же самую смесь в количестве 181г/ч. После отделения в колонне IV получали 127г/ч циклогексанона, соотношение бензин : циклогексан в возвратном потоке соответствует 0,12 : 1.

Пример 3. Повторили пример 1, но свежая загрузка (1) состояла из смеси бензола и циклогексана (100г/ч; 48,1мас.% бензола). В реактор I подавали поток в количестве 201г/ч (состоящий из 37,8мас.% бензола; 1,5мас.% циклогексена и 60,7мас.% циклогексана), в реактор II подавали ту же самую смесь в количестве 179г/ч. После отделения в колонне IV получили 117г/ч циклогексанона. Соотношение бензин : циклогексан в возвратном потоке соответствует 0,58 : 1.

Пример 4. Повторили пример 1, но в реакторе III циклогексен превращался через реакцию гидратирования с применением в качестве катализатора сильной кислой ионообменной смолы (2кг смолы при отношении органическое вещество: вода 1 весу) при температуре 90°C и давлении 0,3МПа, при этом реакция гидратации имела выход 20%.

Свежую загрузку (41,4г/ч бензола) в комбинации с потоком рецикла 2 подавали в реакторы I и II в количестве 174,5 и 155г/ч соответственно (потоки состояли из 34,2мас.% бензола, 48,8мас.% циклогексена и 17,0мас.% циклогексана). Получали поток циклогексанолоа в количестве 49,5г/ч. В возвратном потоке соотношение бензин : циклогексан соответствует 1,37 : 1.

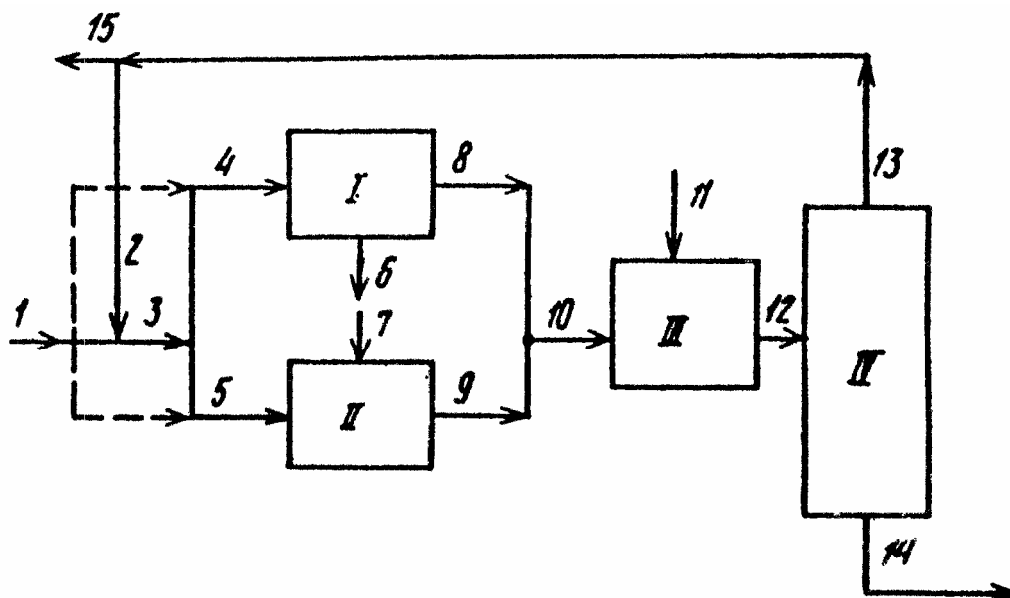
Пример 5. Процесс проводили аналогично примеру 1, причем питающий реактор I с 186г/ч потока, содержащего 63,8% бензина, 35,1% циклогексана и 1,1% циклогексена.

Превращение в циклогексен происходило с выходом 29%.

Реактор III питался тем же потоком в количестве 364,2г/ч. Выход 41%.

Объединенный реакционный поток 10, содержащий 42,5% бензина, 35,1% циклогексана, 22,4% циклогексена. Циклогексен был превращен в циклогексанон с выходом 95%, получали 141,7г/ч циклогексанона в потоке 14.

Рецил потока 2 смешивали с 117г/ч бензина, соотношение бензина к циклогексану изменяется от 1,3 в возвратном потоке до 2,0 (в питающем потоке).



Фиг.