



(51) МПК
C07C 49/403 (2006.01)
B01J 23/02 (2006.01)
B01J 23/06 (2006.01)
B01J 27/232 (2006.01)
C07C 45/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012152038/04, 04.12.2012
 (24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 04.12.2012
 Приоритет(ы):
 (22) Дата подачи заявки: 04.12.2012
 (43) Дата публикации заявки: 10.06.2014 Бюл. № 16
 (45) Опубликовано: 20.08.2014 Бюл. № 23
 (56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: US 6376422 В1, 23.04.2002. RU 2447937
 С1, 20.04.2012
 Адрес для переписки:
 445007, Самарская обл., г. Тольятти, ул.
 Новозаводская, 6, ОАО "КуйбышевАзот"

(72) Автор(ы):
 Садивский Сергей Ярославович (RU),
 Ардамаков Сергей Витальевич (RU),
 Хусаенов Ильдар Фаезрахимович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
 Открытое акционерное общество
 "КуйбышевАзот" (RU)

(54) СПОСОБ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА В ЦИКЛОГЕКСАНОН

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. Предложенный способ дегидрирования циклогексанола в циклогексанон осуществляют в газовой фазе при повышенной температуре в присутствии катализатора, содержащего активные компоненты, на 56÷88 мас.% состоящие из оксида цинка и на 8,0÷39,0 мас.% из карбоната кальция. При этом применяемый катализатор используют в виде каталитической системы с чередованием по ходу газа трех слоев различной высоты, заполненных в различных соотношениях катализатора и керамики. Первый - защитно-

распределительный - слой состоит из керамики высотой 10÷20 см. Второй слой зоны зажигания основной реакции состоит из катализатора и керамики в соотношении 1:1 с высотой слоя в диаметр газохода дымовых газов. Третий слой зоны основной реакции состоит из катализатора и керамики в соотношении 3:1 с высотой слоя, равной высоте аппарата до первого входа газохода. Предложенный способ позволяет избежать нежелательного протекания побочных реакций, предотвратить коксование катализатора и увеличить срок его службы. 2 з.п. ф-лы, 1 табл., 5 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 49/403 (2006.01)
B01J 23/02 (2006.01)
B01J 23/06 (2006.01)
B01J 27/232 (2006.01)
C07C 45/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012152038/04, 04.12.2012**(24) Effective date for property rights:
04.12.2012

Priority:

(22) Date of filing: **04.12.2012**(43) Application published: **10.06.2014** Bull. № 16(45) Date of publication: **20.08.2014** Bull. № 23

Mail address:

**445007, Samarskaja obl., g. Tol'jatti, ul.
Novozavodskaja, 6, OAO "KujbyshevAzot"**

(72) Inventor(s):

**Sadivskij Sergej Jaroslavovich (RU),
Ardamakov Sergej Vital'evich (RU),
Khusaenov Il'dar Faezrakhimovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"KujbyshevAzot" (RU)**(54) **METHOD OF DEHYDRATION OF CYCLOHEXANOL INTO CYCLOHEXANONE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of dehydration of cyclohexanol into cyclohexanone. The claimed method of dehydration of cyclohexanol into cyclohexanone is realised in a gas phase at an increased temperature in the presence of a catalyst, which contains active components, consisting for 56÷88 wt % of zinc oxide and for 8.0÷39.0 wt % of calcium carbonate. The applied catalyst is used in the form of a catalytic system with alternation in the gas course of three layers of different height, filled with different ratio of the catalyst and ceramics. The first, protective-distributing, layer

consists of ceramics 10÷20 cm high. The second layer of the main reaction ignition zone consists of the catalyst and ceramics in a ratio of 1:1 with the layer as high as a diameter of a flue duct of smoke gases. The third layer of the main reaction zone consists of the catalyst and ceramics in a ratio of 3:1 with the layer height, equal to the height of the apparatus before the first input of the flue duct.

EFFECT: claimed method makes it possible to avoid an undesirable course of side reactions, prevent the catalyst coking and increase its service term.

3 cl, 1 tbl, 5 ex

Изобретение относится к технологии получения циклогексанона дегидрированием циклогексанола.

Известен способ получения циклогексанона дегидрированием циклогексанола в газовой фазе при температуре 250°C в присутствии катализатора на основе оксидов меди, цинка, алюминия и/или хрома, промотированного щелочными металлами (RU 2101083, B01J 23/80, B01J 37/03, B01J 101:30, B01J 103:48, 1998). В этом способе дегидрирования конверсия циклогексанола при температуре 250°C достигает 64,0÷70,5% и селективность по циклогексанону составляет 99,5÷99,8%.

Известен способ получения циклогексанона дегидрированием циклогексанола при повышенной температуре в присутствии катализатора на основе оксида цинка, содержащего стабилизирующие и промотирующие добавки (Производство капролактама. Под ред. В.И. Овчинникова и В.Н. Ручинского. М., «Химия», 1977 г.). Реализация способа в оптимальных условиях (температура 340÷360°C, объемная скорость по жидкому циклогексанолу 1,0÷1,5 ч⁻¹) позволяет получить выход циклогексанона в расчете на прореагировавший циклогексанол 98% при степени конверсии 80÷85%.

Известен способ получения циклогексанона дегидрированием циклогексанола при температуре 290÷300°C в присутствии катализатора, содержащего 70% оксида цинка и 30% карбоната кальция (US 6376422, B01J 31/00, B01J 23/00, B01J 37/00, C07C 45/00, C07C 49/105, 2002, примеры 4, 7). Недостатком этого способа является низкая конверсия циклогексанола в циклогексанон.

Известен способ дегидрирования в газовой фазе вторичных циклических спиртов, в частности циклогексанола, в присутствии катализатора, содержащего оксид цинка и карбонат кальция, при температуре 300÷450°C, в котором дегидрирование осуществляют в присутствии водорода и применяют катализатор, содержащий 30÷60 мас.% оксида цинка и 40÷70 мас.% карбоната кальция в модификации кальцита (RU 2181624, B01J 23/02, B01J 23/06, B01J 27/232, B01J 37/03, C07C 45/00, C07C 49/403, 2002). Реализация способа позволяет получать циклические кетоны, в частности циклогексанон, с большей селективностью и более высокими выходами и свести образование продуктов расщепления и ароматических побочных продуктов к минимуму.

Недостатком этого способа является использование водорода в процессе дегидрирования. При дегидрировании циклогексанола, содержащего большое количество примесей, циклогексанон получают с недостаточно высокой степенью конверсии.

Наиболее близким к предложенному по технической сущности и достигаемому результату является известный способ получения циклогексанона дегидрированием циклогексанола в газовой фазе при температуре 350°C в присутствии катализатора, содержащего 16,4-37,0 мас.% карбоната кальция, 1,0-3,0 мас.% графита и оксид цинка - остальное (RU 2447937, B01J 23/06, B01J 23/02, B01J 27/232, B01J 27/236, B01J 21/18, B01J 37/04, C07C 45/00, C07C 49/403, 2012). Этот способ позволяет повысить выход циклогексанона, степень конверсии, селективность и уменьшить количество непрореагировавшего (остаточного) циклогексанола.

Данному способу присущ ряд недостатков, снижающих технико-экономические показатели процесса.

Выход процесса на нормальный технологический режим составляет не менее 12 часов, не считая времени разогрева реактора до рабочей температуры. В этот период выделяется наибольшее количество побочных продуктов.

При пониженном содержании основного вещества в циклогексаноле (при высоких

нагрузках стадии ректификации эта величина может снижаться до 86%) несколько замедляется основная реакция дегидрирования и начинает более интенсивно протекать побочная реакция автоконденсации циклогексанона с образованием побочного продукта - циклогексенциклогексанона (дианона), что ведет к безвозвратным потерям сырья.

5 В ходе эксплуатации катализатора в области высоких температур происходит его коксование с закрытием пористой поверхности, вследствие чего возрастает гидравлическое сопротивление реактора, в конечном итоге приводящее к остановке агрегата.

10 Задачей изобретения является создание способа, устраняющего вышеперечисленные недостатки, возникающие при эксплуатации высокотемпературных катализаторов дегидрирования циклогексанола на сырье с пониженным содержанием циклогексанола.

Для решения поставленной задачи предложен способ дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в газовой фазе при повышенной температуре в присутствии катализатора, содержащего активные компоненты, на 56÷88 мас.% состоящие из оксида цинка и на 8,0÷39,0 мас.% - из карбоната кальция, и применяемый катализатор 15 используют в виде каталитической системы с чередованием по ходу газа следующих слоев различной высоты, заполненных в различных соотношениях катализатора и керамики:

- первый - защитно-распределительный слой из керамики высотой 10÷20 см;
- 20 - второй - слой зоны зажигания основной реакции из катализатора и керамики в соотношении 1:1 с высотой слоя в диаметр газохода дымовых газов;
- третий - слой зоны основной реакции из катализатора и керамики в соотношении 3:1 с высотой слоя, равной высоте аппарата до первого входа газохода.

Было установлено, что такое осуществление процесса дегидрирования циклогексанола 25 позволяет избежать нежелательного протекания побочных реакций как в зоне начала зажигания реакции (зоне подвода теплоносителя), так и в основной реакционной зоне. В зоне начала зажигания реакции удается предотвратить коксование катализатора благодаря тому, что жидкое сырье испаряется быстрее, чем успевают произойти его коксование на катализаторе, разбавленном инертными керамическими частицами. 30 Благодаря этому уменьшается скорость роста перепада давления в реакторе и увеличивается срок службы катализатора. Протекание реакций с использованием организованных таким образом каталитических слоев позволяет снизить содержание дианона в получаемом продукте. Применяемая каталитическая система позволяет сместить основную зону протекания реакции ниже зоны подвода теплоносителя, 35 одновременно увеличить объемную скорость подачи сырья и сократить продолжительность контакта сырья с катализатором.

В качестве катализаторов по предложенному способу предпочтительно использовать различные промышленные катализаторы, содержащие 56+88% мас. оксида цинка, 8÷39% мас. карбоната кальция и модифицирующие добавки, например катализатор 40 КДЦ-10 (ТУ 2173-050-46693103-2010), либо другие катализаторы, имеющие данный диапазон активных компонентов. Частицы промышленных катализаторов обычно имеют форму гранул или таблеток, например таблетки с диаметром 5±0,5 мм и высотой 5±0,5 мм. Для удобства смешения в качестве инертных керамических частиц предпочтительно использовать выпускаемые промышленностью керамические кольца, 45 размеры которых близки к размерам частиц катализатора.

Технологически удобно также размещать в нижней части реакционного аппарата (в зоне выхода из него продуктов реакции) слой инертных керамических частиц в качестве подложки.

Процесс дегидрирования циклогексанола по предложенному способу предпочтительно осуществлять при температуре 320÷440°C и объемной скорости подачи сырья 1,5÷2,0 ч⁻¹. Перед пуском катализатор прогревают непосредственно в реакторе в токе азота при температуре 320÷350°C в течение 6÷8 ч.

5 Сущность изобретения иллюстрируется приведенными ниже примерами.

10 Пример 1. Реактор дегидрирования циклогексанола (анола) представляет собой кожухотрубный теплообменник со штуцерами ввода сырья в трубы в верхней части реактора и вывода продуктов реакции в нижней части реактора, газоходами ввода теплоносителя (дымовые газы) в верхнюю часть межтрубного пространства и его
15 вывода из нижней части межтрубного пространства. Загрузку катализатора в реактор осуществляют следующим образом. Сначала в трубы в качестве подложки загружают керамические кольца 5×10 мм слоем высотой 10÷20 см. Затем смешивают таблетки катализатора, содержащего 88 мас.% оксида цинка и 8 мас.% карбоната кальция (остальное - модифицирующие добавки), размером 5×5 мм с керамическими кольцами
20 5×10 мм в объемном соотношении приблизительно 3:1 и заполняют этой смесью трубы до уровня нижней части газохода ввода теплоносителя в межтрубное пространство. После этого смешивают таблетки катализатора с керамическими кольцами в объемном соотношении приблизительно 1:1 и заполняют этой смесью трубы поверх предыдущего
25 слоя до уровня верхней части газохода ввода теплоносителя в межтрубное пространство. Затем трубы заполняют доверху керамическими кольцами (защитно-распределительный слой), герметизируют реактор, разогревают его дымовыми газами до 320÷350°C и продувают при этой температуре азотом в течение 8 ч. Далее в реактор начинают подавать анол с содержанием основного вещества 86,7% (остальное - примеси, обусловленные особенностями процесса получения анола, - кетон, сложные эфиры,
30 низкокипящие и высококипящие углеводороды) при объемной скорости 1,5 ч⁻¹, поддерживая в реакторе температуру 370÷380°C. Состав сырья и продуктов реакции определяют хроматографическим методом. Через 8 ч после начала подачи анола состав продукта становится соответствующим требованиям регламента, что свидетельствует о выходе на нормальный технологический режим. Результаты проведения процесса дегидрирования по этому и последующим примерам приведены в таблице.

35 Пример 2. Подготовку катализатора в реакторе и проведение процесса дегидрирования осуществляют, как в примере 1, с тем отличием, что используют катализатор, содержащий 86 мас.% оксида цинка и 10 мас.% карбоната кальция, и поддерживают в реакторе температуру 350÷360°C.

40 Пример 3. Подготовку катализатора в реакторе и проведение процесса дегидрирования осуществляют, как в примере 1, с тем отличием, что используют катализатор, содержащий 56 мас.% оксида цинка и 39 мас.% карбоната кальция, и поддерживают в реакторе температуру 320÷330°C.

45 Пример 4. Подготовку катализатора в реакторе и проведение процесса дегидрирования осуществляют, как в примере 1, с тем отличием, что используют катализатор состава по примеру 3 и поддерживают в реакторе температуру 430÷440°C и объемную скорость 2 час⁻¹.

50 Пример 5. (сравнительный). Подготовку катализатора в реакторе и проведение процесса дегидрирования осуществляют, как в примере 2, с тем отличием, что трубы реактора заполняют только катализатором, без добавления керамических колец, и процесс ведут при 350°C.

Таблица

Технологические параметры процесса дегидрирования					
Параметры процесса	Пример				
	1	2	3	4	5 (сравн.)
Температура процесса, °С	370-380	350-360	320-330	430-440	350
5 Объемная скорость, ч ⁻¹	1,5	1,5	1,5	2	1
Выход циклогексанона, мас. %	84,4	86,5	85,9	83,5	82,4
Конверсия, %	88,8	89,5	88,2	88,1	87,6
Селективность, %	96,0	97,9	98,6	95,5	94,6
10 Остаточный циклогексанол, %	9,7	9,1	10,2	10,3	10,7
Выход дианола, %	1,8	0,5	0,3	1,3	2,6
Сумма побочных, %	4,1	3,9	3,6	4,9	4,3
Выход на режим, ч	8	8	8	8	14

Формула изобретения

- 15 1. Способ дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в газовой фазе при повышенной температуре в присутствии катализатора, содержащего активные компоненты, на 56÷88 мас. % состоящие из оксида цинка и на 8,0÷39,0 мас. % из карбоната кальция, и применяемый катализатор используют в виде каталитической системы с чередованием по ходу газа следующих слоев различной высоты, заполненных в
- 20 различных соотношениях катализатора и керамики:
- первый - защитно-распределительный слой - из керамики высотой 10÷20 см;
- второй слой зоны зажигания основной реакции из катализатора и керамики в соотношении 1:1 с высотой слоя в диаметр газохода дымовых газов;
- 25 третий слой зоны основной реакции из катализатора и керамики в соотношении 3:1 с высотой слоя, равной высоте аппарата до первого входа газохода.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс дегидрирования осуществляют при температуре 320÷440°С и объемной скорости подачи сырья 1,5÷2,0 ч⁻¹.
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что перед началом процесса пропускают в реактор азот в течение 6÷8 ч, поддерживая в реакторе температуру 320÷350°С.
- 30

35

40

45