



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

257112
(11) (B1)

{51} Int. Cl.⁴
C 07 C 35/08
C 07 C 49/403

(22) Prihlášené 26 03 86
(21) [PV 2096-86.Z]

(40) Zverejnené 17 09 87

(45) Vydané 15 11 88

{75}
Autor vynálezu

BARŇAK ŠTEFAN ing., ZUBNÉ, AMBROŽ FRANTIŠEK ing., MICHALOVCE,
LICHVÁR MILAN ing., MICHALOVCE, GAŠKO PAVOL ing., MICHALOVCE,
OLEJNÍK VINCENT ing., STRÁŽSKE, KOLESÁR JÁN ing., STRÁŽSKE,
MOLNÁR GABRIEL ing., MICHALOVCE

(54) Spôsob absorpcie organických zlúčenín z odplynov procesu oxidácie
cyklohexánu

1

2

Účelom riešenia je zníženie energetickej náročnosti procesu výroby cyklohexanonu oxidáciou cyklohexánu a zvýšenie účinnosti absorpcie organických zlúčenín z odplynov procesu oxidácie cyklohexánu a následného spracovania oxidačnej zmesi.

Uvedeného účelu sa dosiahne tým, že ako absorpčné médium a/alebo ako jeho zložka v procese absorpcie organických zlúčenín z odplynov oxidácie cyklohexánu a spracovania oxidačnej zmesi sa použije odvodnená zmes prevážne cyklohexanolu a cyklohexanonu, obsahujúca 40 až 80 % hmot. cyklohexanolu, 20 až 50 % hmot. cyklohexanonu, do 3 % hmot. organických zlúčenín vzniknutých v procese oxidácie cyklohexánu a spracovania oxidačnej zmesi s teplotou varu vyššou ako teplota varu cyklohexanolu, do 5 % hmot. organických zlúčenín s teplotou varu nižšou ako teplota varu cyklohexanonu a do 0,3 % hmot. vody. Množstvo absorpčného média na vstupe do absorpcie je 0,003 až 1 kg/1 kg cyklohexanonu, pričom sa najmenej 5 % hmot. tohto množstva kontinuálne odťahuje na regeneráciu cyklohexánu uskutočňovanú na rektifikačnej kolóne produkujúcej absorbent, čo zabezpečuje pravidelnú a účinnú obmenu absorpčného média.

Predmetom vynálezu je spôsob absorpcie organických zlúčenín z odplynov procesu oxidácie cyklohexanu a spracovania vzniknutej oxidačnej zmesi.

Oxidácia cyklohexánu vzduchom je všeobecne používaným spôsobom výroby cyklohexanonu. Najčastejšie sa uskutočňuje v kvapalnej fáze za zvýšeného tlaku, pri teplotách 150 až 170 °C a za katalytického účinku prechodných kovov, ako je kobalt, chróm, nikel a podobne.

Okrem cyklohexanonu a cyklohexanolu, ktoré sú žiadanými produktami, vzniká pri oxidácii cyklohexánu aj množstvo vedľajších nežiadúcich produktov tzv. hĺbšou oxidáciou spojenou s deštrukciou cyklohexanového kruhu a následnou oxidáciou jej produktov. Takto vznikajú alifatické alkoholy, oxid uhlíčitý, oxid uhoľnatý, mono- a dikarboxylové kyseliny, hydroxy- a ketokarboxylové kyseliny, voda, aldehydy ale tiež estery, najmä cyklohexylestery príslušných karboxylových kyselín.

Pri oxidácii cyklohexánu je nevyhnutné viesť reakciu tak, aby sa dosiahlo čo najvyššej selektivity na cyklohexanon a cyklohexanol, ale pri ešte únosných energetických nákladoch. Je známe, že pri znižovaní konverzie selektivita stúpa a naopak, preto je nevyhnutné viesť proces za podmienok najnižších materiálových a energetických nákladov.

Selektivita procesu ovplyvňuje tiež tlak a konštrukcia oxidačného reaktora, resp. reaktorov. Akákoľvek zmena týchto vplyvov je zväčša náročného charakteru, najmä úpravami strojno-technologického zariadenia, resp. to súvisí s niektorými ďalšími sprievodnými javmi, ako je prívod tepla do reaktora z vonku (pri znížení tlaku pod tzv. medznú hodnotu) a pod.

Ako vyplýva aj z údajov čs. patentu 162 623 je veľmi dôležitou pre dosahovanie vysokého stupňa selektivity procesu oxidácie cyklohexánu, koncentrácia cyklohexanolu a cyklohexanonu v cyklohexáne na vstupe do reaktora. Podľa týchto údajov až 50 % cyklohexanonu a 25 % cyklohexanolu sa pri opätovnom chode reaktorom oxiduje na nežiaduce zlúčeniny.

Uvedená patentová prihláška predkladá spôsob na zakoncentrovanie cyklohexanolu a cyklohexanonu z odplynov reaktora, pred kondenzáciou cyklohexánu, ktorý sa do oxidačného reaktora recykluje už s minimálnou koncentráciou cyklohexanolu a cyklohexanonu.

V odplynoch z procesu oxidácie cyklohexánu pred vypustením do ovzdušia je nevyhnutné zníženie obsahu najmä cyklohexánu ale aj zbytkového cyklohexanolu a cyklohexanonu, na čo najnižšie dosiahnuteľné hodnoty. Uvedené je dôležité nielen z hľadiska ekonomiky procesu ale, aj z hľadiska zníženia emisií organických zlúčenín do životného prostredia.

Najčastejšie sa proces znižovania kon-

centrácie organických zlúčenín v odplynoch nielen z procesu oxidácie, ale aj následného spracovania oxidačnej zmesi, najmä pri rektifikácii cyklohexánu, prevádza absorpciou v absorpčných kolónach rôzneho typu, napr. etažové, výplňové a pod., za približne rovnakého tlaku, aký je v procese, ktorý produkuje odplyn, pričom spolu s podstatným znížením teploty, pôsobí priaznivo na proces kondenzácie a adsorpcie cyklohexánu.

Na odvod tepla z absorpčných kolón sa používajú najčastejšie glykolové okruhy a teplota odplynov je cca 0 °C.

Maximálne využívanie týchto parametrov na dosahovanie čo najvyššieho účinku absorpčného systému, je dané možnosťami jestvujúceho strojno-technologického zariadenia, resp. ich zmena vyžaduje často neúmerne najmä energetické náklady, dosiahnutému efektu.

Preto je najprv snahou vyčerpať možnosti zlepšenia účinnosti absorpčného procesu inými nenáročnými spôsobmi.

Z toho pohľadu sa ukazuje ako veľmi zaujímavé používané médium (absorpčné) a spôsob jeho regenerácie, pričom sa cyklohexán recykluje do procesu oxidácie.

V doterajšom stave sa ako absorbent používa rektifikovaný cyklohexanon vysokej čistoty, až 99,9 % hmot. cyklohexanonu. Jeho samotné použitie, ale aj spôsob regenerácie má celý rad technicko-ekonomických nevýhod. Je to absorbent, ktorý vzhľadom na účel použitia sa zbytočne energeticky náročne pripravuje z čoho vyplývajú aj straty suroviny. Vplyvom opakovaného tepelného namáhania pomerne malého množstva absorbenta, ktoré vyplýva zo spôsobu jeho regenerácie sa tvoria tzv. ťažké zlúčeniny, zanašajúce absorpčný systém a zhoršujúce jeho účinnosť, čo nepriaznivo ovplyvňuje množstvo organických zlúčenín v odplynoch. Výmena adsorbenta sa privádza len jednorazovo, po dosiahnutí parametrov a vlastností, kedy je toto opatrenie nevyhnutné. Prevážnú časť uvedených nevýhod možno odstrániť využitím spôsobu podľa predmetného vynálezu.

Vynález rieši absorpciu organických zlúčenín, z odplynov procesu oxidácie cyklohexánu, ktorý prebieha v kvapalnej fáze a tiež z odplynov spracovania oxidačnej zmesi, pozostávajúceho z odrektifikovania nezreagovaného cyklohexánu, recyklovaného do procesu oxidácie, kyslej a alkalickéj hydrolýzy esterov pri tlaku 0,2 až 1,5 MPa a teplote 120 až 200 °C, za súčasného oddestilovania cyklohexanolu a cyklohexanonu vodnou parou a odvedenie tejto zmesi.

Za týchto podmienok získaná zmes, obsahujúca 40 až 80 % hmot. cyklohexanolu, 20 až 56 % hmot. cyklohexanonu do 5 % hmot. organických zlúčenín vzniknutých v procese oxidácie cyklohexánu a spracovania oxidačnej zmesi, s teplotou varu nižšou ako

teplota varu cyklohexanonu, do 3 % hmot. organických zlúčenín s teplotou varu vyššou ako teplota varu cyklohexanolu a do 0,3 % hmot. vody, sa v množstve 0,003 až 1 kg/kg vyrobeného cyklohexanonu dávkuje do procesu absorpcie odplynov, ako absorpčné médium a/alebo ako jeho zložka.

S cieľom zvýšenia účinnosti absorpčného systému sa absorpčné médium kontinuálne obmieňa regeneráciou najmenej 5 % hmot. použitého množstva v absorpcii, pričom najvýhodnejšia je obmena celého množstva absorbenta, a to na rektifikačnej kolóne produkujúcej toto médium, čím sa zníži náročnosť regenerácie absorpčného média a vzniká možnosť využitia regeneračného zariadenia, na iné účely.

Postup podľa tohto vynálezu má najmä tieto technicko-ekonomické výhody: použitím zmesi s vysokým obsahom cyklohexanolu, ktorý má nižšiu tenziu pár ako cyklohexanon, sa znížia straty absorpčného média, zníži sa materiálová a energetická náročnosť procesu výroby cyklohexanonu, čo vyplýva zo zmeny charakteru absorbenta, spôsobu jeho prípravy a regenerácie. Zníženie množstva exhalovaného cyklohexánu má tiež priaznivý dopad na životné prostredie. Odstrání sa zanášanie tzv. ťažkými zlúčeninami, čo tiež ovplyvní priaznivo účinnosť absorpcie.

Bližšie je výhodnosť postupu podľa vynálezu charakterizovaná nasledovnými príkladmi:

Príklad 1 (porovnavací)

Odplyn z procesu oxidácie cyklohexánu, ktorá prebieha pri 0,95 MPa a 155 až 163 stupňoch Celsia, obsahujúci 90 % hmot. dusíka, 2,5 % hmot. cyklohexánu, 3,55 % hmot. kyslíka, 1,75 % hmot. oxidu uhličitého, 2,1 perc. hmot. oxidu uhoľnatého a zvyšok tvorí voda, kyselina mravčia a octová, vstupuje do etážovej kolóny pri teplote 15 °C a tlaku 0,9 MPa.

Odplyn z procesu spracovania oxidačnej

zmesi sa vedie do ďalšej absorpčnej kolóny, ktorá je výplňová, pri teplote 15 °C, za mierneho pretlaku, o zložení: 68,9 % hmot. dusíka, 24,2 % hmot. cyklohexánu, 2,7 % hmot. kyslíka, 1,3 % hmot. oxidu uhličitého, 1,6 perc. hmot. oxidu uhoľnatého a zvyšok tvorí voda. Hmot. pomer množstva odplynu z oxidácie a spracovania oxidačnej zmesi je 25 až 26. Do oboch absorpčných systémov sa privádza rektifikovaný cyklohexanon, ako absorbent, v množstve 0,25 kg/kg vyrobeného cyklohexanonu.

Straty absorbenta cez odplyn do atmosféry sú 0,004 kg cyklohexanonu (tonu vyrobeného cyklohexanonu, obsah cyklohexánu v odplyne klesne na 3,2 % hmot. vstupujúceho množstva, a to pri teplote odplynov 0 °C z celého systému do atmosféry.

V absorpčnom okruhu je zaradená aj regeneračná kolóna, na ktorej sa rektifikuje cyklohexán a tým sa zabezpečujú požadované kvalitatívne parametre absorbenta. Absorpčný okruh sa neobmieňa, len sa dopĺňa o vzniknuté straty.

Príklad 2

Za analogických podmienok ako v príklade 1 sa vedú do absorpčného systému odplynu z oxidácie a spracovania oxidačnej zmesi, pričom sa ako absorbent použije zmes obsahujúca 70 % hmot. cyklohexanolu, 28 % hmot. cyklohexanonu, 1,5 % hmot. organických zlúčenín s teplotou varu nižšou ako je teplota varu cyklohexanonu, 0,4 perc. hmot. zlúčenín s teplotou varu vyššou ako cyklohexanol a 0,1 % hmot. vody. Straty absorbenta cez odľuk do atmosféry pri 0 °C sa znížia o 20 % hmot., energetická náročnosť výroby cyklohexanonu, sa zníži o 0,26 GJ/t vyrobeného cyklohexanonu, pričom sa 20 % hmot. používaného absorbenta recykluje na rektifikačnú kolónu produkujúcu absorpčnú zmes, ktorá sa tak kontinuálne obmieňa a zvyšok sa regeneruje analogicky ako podľa príkladu 1.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob absorpcie organických zlúčenín z odplynov procesu oxidácie cyklohexánu prebiehajúceho v kvapalnej fáze vzdušným kyslíkom a z odplynov spracovania oxidačnej zmesi, pozostávajúceho z odrekifikovania nezreagovaného cyklohexánu, recyklovaného do procesu oxidácie, kyslej a alkalickéj hydrolýzy esterov pri tlaku 0,2 až 1,5 MPa a teplote 120 až 200 °C, za súčasného oddestilovania cyklohexanolu a cyklohexanonu vodnou parou a odvodnenia tejto zmesi, vyznačujúci sa tým, že ako absorpčné médium a/alebo ako jeho zložka v procese absorpcie sa použije odvodnená

zmes prevážne cyklohexanolu a cyklohexanonu.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačený tým, že do procesu absorpcie sa dávkuje 0,003 až 1 kg absorbenta/1 kg vyrobeného cyklohexanonu, ktorý obsahuje 40 až 80 % hmot. cyklohexanolu, 20 až 50 % hmot. cyklohexanonu, do 5 % hmot. organických zlúčenín vzniknutých v procese oxidácie cyklohexánu a spracovania oxidačnej zmesi, s teplotou varu nižšou ako teplota varu cyklohexanonu, do 3 % hmot. organických zlúčenín s teplotou varu vyššou ako teplota varu cyklohexanolu a do 0,3 % hmot. vody.

3. Spôsob podľa bodov 1 a 2 vyznačujúci sa tým, že najmenej 5 % hmot. z dávkovaného množstva absorpčného média do procesu absorpcie, s výhodou jeho celé množ-

stvo sa vedie na regeneráciu cyklohexánu do rektifikačnej kolóny produkujúcej absorpčné médium.