

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

263587

(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Prihlášené 12 12 87
(21) (PV 9100-87.G)

(40) Zverejnené 16 03 88

(45) Vydané 15 07 89

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 35/08
C 07 C 49/303

(75)
Autor vynálezu

MIKULA OLDŘICH ing. CSc., HLINŠTĀK KAROL ing., KOPERNICKÝ
IVAN RNDr. ing. CSc., BRATISLAVA, LICHVĀR MILAN ing. CSc.,
MICHALOVCE, JUHĀS STANISLAV ing. CSc., OLEJNĀK VINCENT ing.,
STRĀŽSKE, ŽEDENYI MIKULĀŠ ing., SABADOŠ JŪLIUS ing. CSc.,
MIŠKOVIČ TIBOR ing., MICHALOVCE, DŽAMBA PETER ing., HUMENNĚ,
CHOCHOLĀČEK LUDOVĀT ing., MICHALOVCE, BARTA STANISLAV ing.,
BRATISLAVA, AMBROŽ FRANTIŠEK ing., MOLNĀR GABRIEL ing.,
MICHALOVCE, KOLESĀR JĀN ing., ZĀREMBĀ EMANUEL, STRĀŽSKE,
JESENSKÝ JĀN ing., HUMENNĚ, FUTRIKANIČ JOZEF ing.,
HRONEC MILAN ing. CSc., KOVAČ PAVOL ing., TOMČĀK
KAZIMĀR ing. CSc., KOŠUTH JĀROSLAV ing. CSc., BAKOŠ JĀN ing.,
BANHEDYI ERICH ing., BRATISLAVA

(54) Zariadenie na získavanie zmesi cyklohexanolu a cyklohexanonu

1

2

Účelom je riešenie oxidačného reaktora na získavanie zmesi cyklohexanolu a cyklohexanonu so zvýšenou selektivitou. Uvedeného účelu sa dosiahne zlepšenými hydrodynamickými podmienkami v oxidačnom reaktore vplyvom výhodne umiestnených usmerňovacích prepážok pozdĺž dispergátora plynu do cyklohexánu.

Predmetom vynálezu je zariadenie na získavanie zmesi cyklohexanolu a cyklohexanonu pôsobením plynov s obsahom kyslíka, na cyklohexán v kvapalnej fáze.

Oxidácia cyklohexánu sa najčastejšie uskutočňuje vzduchom, pri teplotách 140 až 170 °C a tlaku 0,8 až 1,2 MPa, za katalytického účinku kovových katalyzátorov, najmä kobaltu, chrómu, niklu a železa.

Proces je charakterizovaný tiež tým, že okrem žiadaných produktov, ktorými sú cyklohexanol a cyklohexanón, vzniká aj značné množstvo vedľajších produktov. Sú to najmä mono- a dikarboxylové kyseliny C₄ až C₆, hydroxykyseliny, aldehydické a ketonické zlúčeniny C₁ až C₆, alkoholy, estery príslušných kyselín, kondenzačné produkty cyklohexanonu, uhľovodíky a iné organické zlúčeniny.

Pri dosiahnutí kritickej koncentrácie niektorých nežiadúcich zlúčenín, najmä kyseliny hydroxykaprónovej a adipovej, prebiehajú polyesterifikačné, polykondenzačné, polymerizačné a polyéterifikačné reakcie, pričom vznikajú vysokomolekulárne živičné zlúčeniny, ktoré sú v reakčnej zmesi nerozpustné. Tieto sú príčinou zanášania nedostatočne intenzívne miešaných zón a úzkych profilov zariadení uzla oxidácie, najmä však oxidačného reaktora.

Selektivita tejto reakcie je ovplyvňovaná najmä reakčnou teplotou, reakčným časom, koncentráciou, druhom a spôsobom dávkovania katalyzátora, pomerom dávkovaných množstiev čerstvého a recyklovaného cyklohexánu a kyslíka, spôsobom dávkovania vzduchu a cyklohexánu do reaktora a ďalším.

S cieľom dosiahnúť čo najvyšších hodnôt selektivity boli vyvinuté rôzne spôsoby oxidácie cyklohexánu.

Publikovaný je viacstupňový proces oxidácie, pri ktorom sa zvýšenie selektivity dosiahne dávkovaním určitého množstva cyklohexánu do každého reakčného stupňa. Cyklohexán a plyn s obsahom kyslíka sa pridávajú do každého stupňa v konštantnom objemovom pomere, pričom pridávané množstvo cyklohexánu je úmerné uvoľnenému teplu (ZSSR pat. č. 503 843).

Analogický je postup, ktorý je chránený ZSSR patentom č. 675 759, v ktorom sa zmes cyklohexanolu a cyklohexanonu získava tak, že 5 až 20 % z množstva cyklohexánu dávkovaného do prvého stupňa sa nasťrekuje do druhého a tretieho stupňa reaktora, pričom teplota v každom stupni je konštantná, alebo má v smere prúdenia reakčnej zmesi klesajúcu tendenciu. Využitím tohto postupu sa dosiahne zníženie tvorby organických mono- a dikarboxylových kyselín, a tým aj celkového množstva vedľajších produktov.

Známy je tiež postup oxidácie cyklohexánu, ktorý sa vyznačuje tým, že do každého reakčného stupňa sa privádza plyn s obsahom kyslíka v takom množstve, aby kyslík

úplne zreagoval, alebo odchádzal v koncentrácii najviac 2 % objemových (belgický patent č. 827 835).

Zvýšenie selektivity oxidácie cyklohexánu je tiež možno dosiahnuť zväčšením objemu reaktora alebo znížením zaťaženia pri nezmenenom objeme, alebo tiež účinnej výšky reakčnej zmesi (poľský patent č. 241 914). Priebeg oxidácie cyklohexánu ovplyvňuje významným spôsobom tiež konštrukcia reaktora.

Pre dosiahnutie žiadanej selektivity procesu boli navrhnuté rôzne typy vertikálnych, resp. horizontálnych reaktorov, s rôznou konštrukciou vnútra reaktora ako aj dispergátorov plynu do cyklohexánu. Všetko úsilie smeruje k zabezpečeniu teplotnej a koncentračnej homogenity reakčnej zmesi a tým aj vysokej selektivity.

Sú to najmä reaktory charakterizované v poľskom pat. č. 64 449 a č. 241 111.

Vysoký stupeň využitia kyslíka z oxidačného plynu a ďalšieho zlepšenia selektivity procesu oxidácie cyklohexánu možno dosiahnuť v reaktore podľa poľského patentu č. 136 028, kde sa intenzívneho miešania reakčnej zmesi dosahuje systémom výhodne rozmiestnaných rozdeľovacích prepážok a podľa polohy prepážok na ramene rozdeľovača vzduchu, tiež rozdielnou vzdialenosťou a rozdielnym priemerom otvorov od vertikálnej osi dispergačného ramena.

S cieľom zabrániť spätnému miešaniu reakčnej zmesi a prieniku plynnej fázy z komory do predchádzajúcej komory, je podľa poľského pat. č. 94 062 navrhnutá tá prídavná prepážka, ktorá je upevnená na prepádovú prepážku, pričom modifikácia vyššie uvedeného reaktora má upravenú prídavnú prepážku tak, aby vzdialenosť medzi prídavnou prepážkou a stenou plášťa reaktora bola 1 až 400 mm, s výhodou 10 až 100 mm. (Poľský patent č. 134 291.)

Dlhodobým chodom oxidačného reaktora o výkone 10 t/h cyklohexanonu, v ktorom sa niektoré z uvedených poznatkov uplatnili, nedošlo k výraznejšiemu zníženiu tvorby živičných zlúčenín.

Modelovými skúškami v laboratórnych podmienkach boli za rovnakých podmienok porovnávané hydrodynamické účinky niektorých známych úprav oxidačného reaktora. V priebehu experimentovania bolo zistené, že podstatne účinnejším spôsobom, ako už bolo uvedené, je možné riešiť hydrodynamické pomery v jednotlivých komorách, a to vhodne umiestnenými pozdĺžnymi prepážkami, ktoré sú aj z konštrukčného hľadiska riešené požadovaným spôsobom.

Predmetom tohto vynálezu je oxidačný reaktor pre získavanie zmesi cyklohexanolu a cyklohexanonu pôsobením plynov s obsahom kyslíka na cyklohexán v kvapalnej fáze, ktorý je zložený z horizontálne umiestneného cylindrického plášťa, vo vnútri rozdeleného na sériu komôr dvojicami

prepážok, s horizontálne orientovanými dispergátormi plynu do kvapaliny, pričom pozdĺž dispergátorov plynu sú aspoň v jednej komore umiestnené usmerňovacie prepážky. Dĺžka usmerňovacích prepážok je 50 až 100 % dĺžky komory, s výhodou 100 %, pričom môžu byť rovné alebo v spodnej časti zahnuté smerom k stredu dispergátorov. Pre zakrivenie platí, že koniec zakrivenej plochy siahá maximálne do polovice vzájomnej osovej vzdialenosti krajného a susedného ramena dispergátora a minimálne na začiatok jeho krajného ramena, pričom pomer vzdialenosti dolnej hrany zakrivenej usmerňovacej prepážky od okraja dispergátora ku jej vzdialenosti od plášťa reaktora je 0,1 až 2, s výhodou 1. Výška usmerňovacej prepážky je najvýhodnejšie 30 až 80 % výšky prepadovej prepážky, pričom jej maximálne výška je daná výškou prepadovej prepážky.

Horizontálna vzdialenosť usmerňovacích prepážok od okraja dispergátora je v roz-

sahu 0,5 d až 5 d, s výhodou 1,5 d, kde d je priemer ramena dispergátora.

Výhodou takto konštruovanej zostavy oxidačného reaktora je odstránenie menej intenzívne miešaných miest, zvýšením efektného efektu v priestore komory, čím sa dosiahne zníženie zanášania komôr oxidačného reaktora a tým predĺženie fondu pracovnej doby, ako aj k zlepšeniu selektivity procesu oxidácie cyklohexánu.

Princíp vynálezu je uvedený v príklade na obrázku ako priečny rez reaktora.

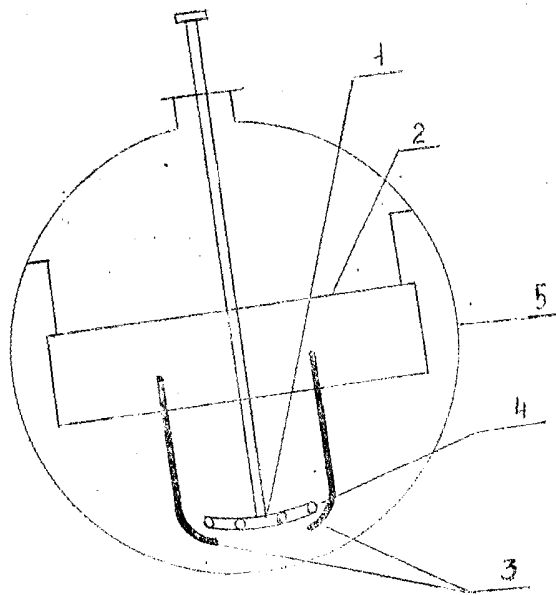
Najdôležitejšie časti reaktora, ktoré úzko súvisia s predmetom tejto prihlášky vynálezu sú cylindrický plášť 5, ktorý je rozdelený na niekoľko samostatných komôr prepadovými prepážkami 2. Vzduch sa vedie do pozdĺžneho dispergátora 1, ktorý je tvorený vhodne voleným počtom ramien pozdĺžneho dispergátora 4. Pozdĺžne usmerňovacie prepážky 3 sú na obrázku znázornené výraznejšie.

PREDMET VYNÁLEZU

Zariadenie na získavanie zmesi cyklohexanolu a cyklohexanonu pôsobením plynov s obsahom kyslíka na cyklohexán v kvapalnej fáze, ktorý je zložený z horizontálne umiestneného cylindrického plášťa, vo vnútri rozdeleného na sériu komôr dvojicami prepážok, s horizontálne orientovanými dispergátormi plynu do kvapaliny vyznačujúci sa tým, že pozdĺž dispergátorov (1) plynu sú aspoň v jednej komore umiestnené usmerňovacie prepážky (3) o dĺžke 50 až 100 % dĺžky komory s výhodou 100 %, ktoré sú rovné alebo v spodnej časti zahnuté smerom k stredu dispergátorov, pričom koniec zakrivenej plochy siahá maximálne do

polovice vzájomnej osovej vzdialenosti krajného a susedného ramena dispergátora (4), minimálne na začiatok jeho krajného ramena a pomer vzdialenosti dolnej hrany zakrivenej usmerňovacej prepážky od okraja dispergátora ku jej vzdialenosti od plášťa reaktora je 0,1 až 2 s výhodou 1, pričom maximálna výška usmerňovacej prepážky je daná výškou prepadovej prepážky (2), s výhodou 30 až 80 % jej výšky a horizontálna vzdialenosť usmerňovacích prepážok od okraja dispergátora je v rozsahu 0,5 d až 5 d, s výhodou 1,5 d, kde d je priemer ramena dispergátora.

1 list výkresov



Severografia, n. p. závod 7, Most

Geni