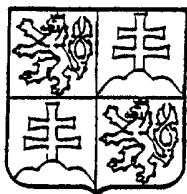


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 03455-91.F

(13) A3

(22) 14.11.91

(32) 14.11.90. 30.04.91

(31) 90/613437. 91/693207

(33) US. US

(40) 17.06.92

5(51) C 07 C 253/26.
253/24.
51/14.
51/00

(71) The BOC Group, Inc., Murray Hill, New Jersey, US

(72) Ramachandran Ramakrishnan, Allendale, New Jersey, US
Dao Loc, Bound Brook, New Jersey, US
MacLean Donald L., Clinton, New Jersey, US

(54) Způsob výroby anhydridů a nitrilů a zařízení k provádění tohoto způsobu

(57) Při výrobě nitrilových sloučenin nebo cyklických anhydridů odvozených od uhlovodíku, se do reakce uvádí uhlovodíková surovina v parní fázi v přítomnosti katalyzátoru s kyslíkem, a v případě přípravy nitrilové sloučeniny s amoniakem, v reaktoru (2) k provedení parciální oxidace. V tomto reaktoru (2) se vyrobí plynná směs produktu obsahující uvedený požadovaný uhlovodíkový derivát, oxid uhelnatý a oxid uhličitý. Tento uhlovodíkový derivát se potom z této směsi odděluje promýváním v jednotce (8) na oddělování uhlovodíkového produktu. Oxid uhličitý se odděluje z takto získané plynové směsi ve výhodném provedení v separátoru (16) pracujícím metodou adsorpce s proměnlivým tlakem. Plynná směs ochuzená na oxid uhličitý se potom recykluje do reaktoru (2) nebo do místa na výstupu z tohoto nebo do ohou těchto míst. Postup se provádí takovým způsobem, aby byla udržena celková koncentrace oxidu uhelnatého a uhlovodíku ve všech částech systému dostatečně vysoká (to znamená nad horní mezí zápalnosti) za účelem zabránění vzniku zápalné směsi v tomto systému.

JUDr. Miloš VŠETEČKA
advokát
115 04 PRAHA 1, Žitná 25

J455-91.F

č.j.	052866
DOSUD	14. XI. 91
ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	
PŘÍL.	I

Způsob výroby anhydridů a nitrilů a zařízení k provádění tohoto způsobu.

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby cyklických anhydridů nebo nitrilových sloučenin z uhlovodíkové nástřikové suroviny a plynu obsahujícího kyslík, přičemž tento postup probíhá v přítomnosti vhodného katalyzátoru, a zařízení k provádění tohoto způsobu, přičemž konkrétně je možno uvést, že je postup podle uvedeného vynálezu zaměřen na zmenšení nebo eliminování nebezpečí exploze nebo požáru v reaktorových systémech pracujících v parní fázi, přičemž tyto reaktorové systémy jsou navrženy pro výrobu anhydridů nebo nitrilových sloučenin, při kterých se vychází z uhlovodíkové nástřikové suroviny a kyslíku.

Dosavadní stav techniky

Podle dosavadního stavu techniky se cyklické anhydridy a α, β -olefinicky nenasycené nitrilové sloučeniny vyrábí v běžných provozech oxidací vhodného uhlovodíku, přičemž tato výroba probíhá v parní fázi v přítomnosti vhodného katalyzátoru. Konkrétně je možno například uvést, že anhydrid kyseliny maleinové se vyrábí v současné době běžným způsobem tak, že se v parní fázi provádí oxidace benzenu nebo uhlovodíků s přímým řetězcem, které obsahují 4 atomy uhlíku (C_4 -uhlovodíky), jako jsou například n-butan, buten nebo butadien, přičemž tato oxidace se provádí plynem obsahujícím kyslík v přítomnosti katalyzátoru na bázi oxidu vanadu a fosforu, a dále akrylonitril se podle dosavadního stavu techniky provádí běžným způsobem tak, že se v parní fázi uvádí do kontaktu propan nebo pro-

pylen s plynem obsahujícím kyslík v přítomnosti katalyzátoru na bázi oxidů vizmutu a molybdenu. Jako plynu, který obsahuje kyslík, se v běžném provedení používá vzduchu, neboť tento vzduch je snadno dostupný a jeho použití je levné. Reakce tohoto typu se provádí ve vhodném reaktoru, jako je například reaktor s pevným ložem nebo reaktor s fluidním ložem, přičemž při těchto postupech jsou produkovány nitrilové sloučeniny a kromě toho obvykle ještě oxid uhelnatý CO , oxid uhličitý CO_2 , voda a malá množství ostatních částečně oxidovaných vedlejších produktů. Sestava reakčních jednotek pro tyto výroby je obvykle tvořena reaktorem, ve kterém se vyrábí cyklický anhydrid nebo nitrilová sloučenina, dále promývací jednotkou, neboli skrubrem, ve které se takto vyrobený anhydrid nebo nitrilová sloučenina odděluje promýváním z plynů, které jsou odváděny z reaktoru, za pomoci vody nebo jiného rozpouštědla uvedeného anhydridu nebo nitrilové sloučeniny, a dále tato sestava zahrnuje další prostředky pro další zpracovávání plynů odváděných z promývací jednotky, neboli skrubru.

V minulosti bylo běžnou praxí provádět tyto procesy výše uvedeného typu postupem s jediným průchodem reakčních složek daným zařízením se snahou co nejvíce maximalizovat konverzi uhlovodíku, to znamená převedení uhlovodíku na požadovaný konečný produkt. Při tomto provedení se ale dosahovalo nízké celkové účinnosti procesu, neboť selektivita na anhydrid nebo na nitrilovou sloučeninu byla nižší než maximální. Z výše uvedeného vyplývá, že plyn odváděný z promývací jednotky, neboli ze skrubru, obsahoval kromě nezreagované uhlovodíkové suroviny ještě značná množství oxidu uhelnatého CO a oxidu uhličitého CO_2 . Tyto produkty byly v obvyklém provedení podle dosavadního stavu techniky spalovány, takže jedinou zpětně získávanou hodnotou, která byla realizována v zařízeních tohoto typu, bylo vyrobené teplo.

Při dalším vývoji těchto procesů podle dosavadního stavu techniky bylo prováděno recyklování části proudu, který byl odváděn z promývací jednotky, neboli ze skrubru, přičemž při těchto typech postupů byla konverze uhlovodíkové nástřikové suroviny snížena a selektivita konverze uhlovodíku na anhydrid nebo na nitrilovou sloučeninu byla maximalizována. Zbývající podíl tohoto proudu odváděného z promývací jednotky byl vypouštěn ze systému za účelem zabránění hromadění oxidu uhelnatého CO , oxidu uhličitého CO_2 a dusíku (který je přiváděn do tohoto systému společně se vzduchem, který je použit jako zdroj kyslíku v těchto případech) v tomto systému. Tato výše uvedená zlepšení se projevila ve zmenšené konverzi při jednom průchodu zařízením, ovšem celková účinnost celého procesu byla zvýšena.

Hlavní problém, který je spojený s výrobou anhydridových sloučenin a nitrilových sloučenin oxidací uhlovodíkové suroviny za pomoci plynu obsahujícího kyslík v parní fázi, spočívá v tom, že se tato reakce provádí při zvýšených teplotách a z tohoto faktu vyplývá stále přítomné a trvající nebezpečí vzniku požáru nebo exploze jak v reaktoru tak i v zařízeních nebo v potrubích, které jsou spojeny s tímto reaktorem, přičemž toto nebezpečí požáru nebo exploze je důsledkem rozkladu nezreagovaných uhlovodíků, ke kterému může za těchto podmínek a v tomto zařízení dojít. Tato náchylnost přítomných nezreagovaných uhlovodíků k rozkladu je ještě zvýšena přítomností katalyzátoru, přičemž tendence k rozkladu je zejména zvýšena v oblasti výstupu z reaktoru s fluidním ložem nebo reaktoru s pohybujícím se ložem. Vzhledem k výše uvedenému se tedy při těchto procesech udržuje koncentrace reakčních složek v tomto systému takovým způsobem, aby bylo složení směsi udrženo mimo rozmezí zápalnosti. I přesto, že dusík slouží ke zúžení rozsahu mezí zápalnosti směsi vyskytující se v tomto systému v případech, kdy se používá vzduch jako zdroj kyslíku

pro tyto reakce, přesto ovšem rozmezí zápalnosti pro tyto směsi obsahující plynny uhlovodík a vzduch je stále ještě velice široké. Z výše uvedeného vyplývá, že při provádění těchto postupů podle dosavadního stavu techniky bylo běžné pracovat v reaktorech pro výrobu anhydridových nebo nitrilových sloučenin v plynové fázi s nízkými hodnotami koncentrací uhlovodíkové suroviny, a sice při takových koncentracích, aby mohla být reakční směs udržena mimo rozmezí určující meze zápalnosti směsi.

Z dosavadního stavu techniky je velice dobře známo, že za daných podmínek teploty a tlaku závisí zápalnost směsi obsahující plynny uhlovodík a kyslík na poměru těchto plynnych složek v dané směsi. Při velice nízkých koncentracích uhlovodíku je tato plynová směs v oblasti, kdy není zápalná, ovšem při určité koncentraci uhlovodíku, kdy se překročí určitý práh, obvykle je tato mez označována jako spodní mez zápalnosti (LEL), se dostává tato směs do oblasti zápalnosti a zůstává zápalná se zvyšující se koncentrací uhlovodíku dokud hladina uhlovodíku nedosáhne opět určité úrovně, přičemž tato hladina se obvykle označuje jako horní mez zápalnosti (UEL) této plynové směsi. Rozmezí, které je určováno uvedenými mezemi, ve kterých dochází k explozi této plynové směsi, která obsahuje plynné palivo a kyslík, se značně rozšiřuje se zvyšující se teplotou. I když by se jevilo jako výhodné pracovat v určitých případech jinak přijatelně při provádění těchto procesů výroby cyklických anhydridů nebo nitrilových sloučenin v plynové fázi při takových koncentracích uhlovodíkové suroviny, které leží v rozsahu mezi zápalnosti, nebo mezi exploze, je toto provedení velice nebezpečné, neboť je zde vždy nebezpečí vzniku požáru nebo exploze ať již v reaktoru nebo v dalších zařízeních, která jsou připojena na tento reaktor.

Podstata vynálezu

Výše uvedené nedostatky postupů podle dosavadního stavu techniky odstraňuje postup podle uvedeného vynálezu a zařízení k provádění tohoto postupu, při kterém je možno dosáhnout optimalizace selektivity a výtěžku procesu, přičemž je možno pracovat při tomto procesu s takovými koncentracemi dané uhlovodíkové nástřikové suroviny, které při běžně prováděných postupech spadají do rozsahu uvedených mezí zápalnosti pro danou směs. Při provádění postupů tohoto typu podle dosavadního stavu techniky toto provedení nebylo možné.

Podstata postupu výroby uhlovodíkových derivátů, které jsou vybrány ze skupiny cyklických anhydridů a nitrilových sloučenin, podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že zahrnuje následující stupně :

(a) kontaktování uhlovodíkové nástřikové suroviny, plynu obsahujícího kyslík, a v případě, že uvedeným uhlovodíkovým derivátem je nitrilová sloučenina, amoniaku v reakční zóně v parní fázi v přítomnosti katalyzátoru k provedení parciální oxidace a v přítomnosti oxidu uhelnatého jako hlavní plynné složky za takových podmínek, při kterých se získává plynný produkt obsahující uvedený požadovaný uhlovodíkový derivát, oxid uhelnatý a oxid uhličitý,

(b) oddělování uvedeného uhlovodíkového derivátu z uvedeného plynného produktu,

(c) oddělování oxidu uhličitého z uvedeného plynného produktu, a

(d) recyklování plynného produktu se sníženým obsahem oxidu uhličitého do uvedené reakční zony nebo na výstup z uvedené reakční zony nebo do obou těchto míst , přičemž koncentrace oxidu uhelnatého a uhlovodíkového materiálu

vytvořená ve všech částech tohoto systému, ve kterém se uvedený postup podle vynálezu provádí, je udržována dostatečně vysoká během celého tohoto procesu k zabránění vzniku zápalné směsi v tomto systému.

Do rozsahu uvedeného vynálezu rovněž náleží zařízení k provádění postupu podle vynálezu k výrobě uvedených uhlovodíkových derivátů, která probíhá v parní fázi a provádí se parciální oxidací uhlovodíkové suroviny kyslíkem v přítomnosti katalyzátoru k provedení parciální oxidace, přičemž toto zařízení je tvořeno :

(a) reaktorovými prostředky pro oxidování uhlovodíkové nástřikové suroviny kyslíkem za účelem přípravy proudu plynového produktu, který obsahuje uvedený požadovaný uhlovodíkový derivát, oxid uhelnatý a nezreagovaný uhlovodík ,

(b) prostředky k odstraňování uvedeného uhlovodíkového derivátu z uvedeného proudu plyného produktu za vzniku proudu kapalného produktu, který obsahuje uvedený požadovaný uhlovodíkový derivát, a proudu plynu, který v podstatě neobsahuje uvedený uhlovodíkový derivát, přičemž tento plynový proud obsahuje oxid uhelnatý a nezreagovanou uhlovodíkovou surovinu ,

(c) prostředky pro oddělené odstraňování uvedeného nezreagovaného uhlovodíku a oxidu uhelnatého z uvedeného plynového proudu ,

(d) prostředky pro recyklování uvedeného odděleného nezreagovaného uhlovodíku do místa před uvedenými reaktorovými prostředky, a

(e) prostředky pro recyklování uvedeného odděleného oxidu uhelnatého do místa za uvedenými reaktorovými prostředky.

Proud plynu se sníženým obsahem oxidu uhličitého, to znamená proud plynu, ze kterého byl odstraňován oxid uhličitý, se v běžném provedení recykluje do místa nástřiku do uvedeného uhlovodíkového oxidačního reaktoru nebo do místa, ze kterého se odvádí produkt z tohoto reaktoru na oxidaci uhlovodíkové suroviny. Nezreagovaný uhlovodík je možno recyklovat do místa přivádění nástřikové suroviny do uvedeného uhlovodíkového reaktoru společně s recyklovaným proudem obohaceným na oxid uhelnatý. V alternativním provedení postupu podle uvedeného vynálezu je možno nezreagovanou uhlovodíkovou surovinu odstraňovat z tohoto odváděného proudu a recyklovat tuto surovinu do místa přívodu nástřikové suroviny do uvedeného uhlovodíkového reaktoru a proud obohacený na oxid uhelnatý je možno recyklovat do místa za uvedeným uhlovodíkovým reaktorem.

Podle jednoho provedení postupu podle uvedeného vynálezu se jeden nebo více prekurzorů uvedené anhydridové sloučeniny nebo nitrilové sloučeniny na bázi uhlovodíkové sloučeniny, jako je například benzen, orthoxylen, naftalen, butan nebo buten v případě výroby anhydridové sloučeniny, a propylen nebo propan v případě výroby nitrilové sloučeniny, uvádí do kontaktu s plynem obsahujícím kyslík, a v případě potřeby rovněž i s amoniakem, ve vhodném reaktoru na provedení parciální oxidace uvedené uhlovodíkové prekurzorové sloučeniny a rovněž v přítomnosti oxidu uhelnatého jako hlavní složky plynové směsi, přičemž se při tomto kontaktu získává proud plynového produktu, který obsahuje cyklický anhydrid, jako je například anhydrid kyseliny maleinové nebo anhydrid kyseliny ftalové, nebo nitrilovou sloučeninu, jako je například akrylonitril nebo methakrylonitril, přičemž to, jaký konkrétní připravovaný produkt vzniká tímto postupem, závisí na uhlovodíkové surovině nebo uhlovodíkových surovinách, které se uvádí do reakce. Tento proud plynného produktu odváděný z reak-

toru na oxidaci uhlovodíkové suroviny rovněž obsahuje oxid uhelnatý a oxid uhličitý a obvykle rovněž i nezreagovaný uhlovodík nebo nezreagované uhlovodíky, dále kyslík a případně i malé množství ostatních vedlejších produktů reakce. Tento plynový proud produktu, který se odvádí z reaktoru na parciální oxidaci uhlovodíkové suroviny, se zpracovává v prostředcích na odstraňování cyklického anhydridu nebo nitrilové sloučeniny z tohoto plynového proudu, přičemž tímto prostředkem může být například promývací jednotka neboli skrubr, ve které se tento anhydrid nebo nitrilová sloučenina uvádí do kontaktu s kapalným rozpouštědlem, pomocí kterého se odstraňuje v podstatě veškerý podíl tohoto produktu z plynového proudu. Kapalina obsahující anhydridovou sloučeninu nebo nitrilovou sloučeninu se potom odvádí z těchto prostředků na odstraňování produktu a tato kapalina se potom zpracovává za účelem oddělení a získání požadovaného produktu. Veškerý podíl nebo pouze část proudu plynového produktu, který byl zbaven anhydridové sloučeniny nebo nitrilové sloučeniny, se potom zpracovává v separátoru na odstraňování oxidu uhličitého, ve kterém se odstraňuje určitá část nebo veškerý podíl oxidu uhličitého, přičemž v tomto separátoru se rovněž odstraňuje podíl oxidu uhelnatého, který je v přebytku vzhledem k množství, které je nutné udržet v tomto systému. Zbývající podíl tohoto odváděného proudu plynu, který obsahuje převážně oxid uhelnatý a nezreagovaný uhlovodík, se potom recykluje do místa vstupu do uvedeného reaktoru na parciální oxidaci uhlovodíkové suroviny.

V alternativním provedení postupu podle uvedeného vynálezu se plyný proud odváděný z promývacího zařízení zpracovává v separátoru na odstraňování uhlovodíku, ve kterém se z plynového proudu odváděného z promývací jednotky odstraňuje v podstatě veškerý podíl nezreagovaného uhlovodíkového materiálu a takto získaný oddělený nezreagovaný uhlovodík se recykluje zpět do místa vstupu do uvedeného

reaktoru na oxidaci uhlovodíkové suroviny. Veškerý podíl nebo pouze část z tohoto proudu se sníženým obsahem uhlovodíkové sloučeniny, ze kterého byl odstraňován tento uhlovodík, a který se odvádí z uvedené jednotky na oddělování uhlovodíkové sloučeniny, se potom zpracovává v separátoru oxidu uhličitého, přičemž v tomto separátoru se z tohoto proudu plynu odstraňuje oxid uhličitý a přebytkový podíl oxidu uhelnatého a zbytek tohoto plynového proudu, který je nyní obohacen na oxid uhelnatý, se recykluje zpět buďto do místa vstupu do uvedeného reaktoru na parciální oxidaci uhlovodíkové suroviny nebo do místa za tímto reaktorem na parciální oxidaci uhlovodíkové suroviny, nebo v případě potřeby do obou těchto míst.

Ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu je výše uvedeným plynem obsahujícím kyslík v podstatě čistý kyslík. Podle jiného výhodného provedení postupu podle uvedeného vynálezu se oxid uhličitý odstraňuje z proudu odváděného z promývací jednotky, neboli ze skrubru, adsorpcí, absorpcí nebo membránovou separací. V případě, že se postup podle uvedeného vynálezu použije na výrobu anhydridu kyseliny maleinové, potom se ve výhodném provedení tohoto postupu použije jako výchozí nastříkované uhlovodíkové suroviny uhlovodíků s přímým řetězcem, které obsahují čtyři atomy uhlíku, přičemž podle nejvýhodnějšího provedení je tímto uhlovodíkem s přímým řetězcem n-butan. V případě, že se postup podle uvedeného vynálezu použije na výrobu anhydridu kyseliny ftalové, potom se ve výhodném provedení jako výchozího uhlovodíkového materiálu použije orthoxylen. V případě, že se postup podle uvedeného vynálezu použije k výrobě akrylonitrilu, potom se ve výhodném provedení jako nastříkované uhlovodíkové suroviny použije uhlovodíků s přímým řetězcem, které obsahují tři atomy uhlíku, a podle nejvýhodnějšího provedení je tímto uhlovodíkem s přímým řetězcem n-propan. V případě výroby methakrylonitrilu,

při které se použije postupu podle uvedeného vynálezu, se ve výhodném provedení použije jako uhlovodíkového nastřikovaného materiálu isobutanu.

Dalším novým aspektem uvedeného vynálezu je systém, ve kterém se provádí jedno z možných provedení postupu podle vynálezu. Tento systém zahrnuje reaktor na uhlovodíkovou surovinu, dále prostředky na odstraňování cyklického anhydridu nebo nitrilové sloučeniny, separátor na oddělování nezreagované nastřikované uhlovodíkové suroviny, separátor na odstraňování oxidu uhličitého a spojovací potrubí. Vstup do reaktoru na zpracování uhlovodíkové suroviny je spojen s prostředky na odstraňování anhydridové sloučeniny nebo nitrilové sloučeniny. Naopak, výstup z této jednotky na odstraňování anhydridové sloučeniny nebo nitrilové sloučeniny je spojen se vstupem buďto do separátoru na oddělování uhlovodíkové suroviny nebo do separátoru na oddělování oxidu uhličitého, přičemž libovolná z těchto jednotek může být v této sestavě zařazena jako první. Separátor na oddělování nezreagované uhlovodíkové suroviny a separátor na oddělování oxidu uhličitého jsou uspořádány seriově v této sestavě podle vynálezu, přičemž libovolná z těchto jednotek může být zařazena před druhou z uvedených jednotek. Výstup z posledního separátoru na odvádění odpadního plynného proudu v této sestavě podle vynálezu je napojen na potrubí pro vypouštění tohoto odpadního proudu ze systému. V tomto novém systému podle uvedeného vynálezu je potrubí pro recyklování proudu ze separátoru na oddělování nezreagované uhlovodíkové suroviny napojeno na vstupní místo do reaktoru na zpracovávání nástřikové uhlovodíkové suroviny a potrubí na recyklování proudu obsahujícího oxid uhelnatý ze separátoru na oddělování oxidu uhličitého je napojeno na výstupní místo z uvedeného reaktoru na zpracovávání uhlovodíkové suroviny.

Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu

se uhlovodíková nástřiková surovina, která je v plynném stavu, uvádí do reakce s kyslíkem a případně rovněž i s amoniakem v reakční zóně, ve které je přítomen vhodný katalyzátor, a reakce se provádí rovněž v přítomnosti oxidu uhelnatého jako hlavní plynové reakční složky, přičemž se vyrábí plyný proud produktu, který obsahuje cyklický anhydrid nebo α , β -olefinicky nenasycenou nitrilovou sloučeninu, jako požadované produkty této reakce, a dále obsahuje tento plyný proud oxid uhelnatý a oxid uhličitý jako vedlejší produkty této reakce, a dále obsahuje tento plyný proud obvykle nezreagovaný uhlovodík a kyslík. Takto produkovaný petrochemický produkt se potom odděluje z tohoto proudu plyného produktu, přičemž nezreagovaný uhlovodík se recykluje do reakční zony a oxid uhelnatý se recykluje do místa vstupu do uvedené reakční zony na zpracovávání uhlovodíkové suroviny nebo do místa výstupu z této reakční zony.

Druh použitého uhlovodíkového materiálu pro uvedenou reakce bude samozřejmě záviset na tom, jaký petrochemický produkt se má tímto postupem produkovat. V případě, že je požadováno vyrábět cyklický anhydrid, potom touto výchozí uhlovodíkovou surovinou bude aromatický uhlovodík nebo uhlovodík s přímým řetězcem. Například je možno uvést, že v případě výroby anhydridu kyseliny ftalové je nástřikovanou uhlovodíkovou surovinou ve výhodném provedení postupu podle vynálezu o-xylen nebo naftalen, a v případě, že je požadovaným produktem tohoto postupu anhydrid kyseliny maleinové, potom je použitou nástřikovanou uhlovodíkovou surovinou obvykle benzen nebo uhlovodík s přímým řetězcem, který obsahuje čtyři atomy uhlíku (neboli C_4 -uhlovodík). Obvykle je výhodné použít uhlovodíků s přímým řetězcem, které obsahují čtyři atomy uhlíku místo benzenu v případě výroby anhydridu kyseliny maleinové, neboť benzen je podstatně dražší. Uvažovanými uhlovodíky s přímým řetězcem, které obsahují čtyři atomy uhlíku, které se

používají při provádění postupu podle uvedeného vynálezu, jsou n-butan, buten a butadien. V případě výroby anhydridu kyseliny maleinové se podle nejvýhodnějšího provedení postupu podle vynálezu používá jako uhlovodíku s přímým řetězcem, který obsahuje čtyři atomy uhlíku, n-butan neboť tento n-butan je levnější než nenasycené uhlovodíky obsahující čtyři atomy uhlíku, přičemž tyto nenasycené uhlovodíky, obsahující čtyři atomy uhlíku, jsou výhodně použitelné jako monomery. Běžně obchodně dostupný n-butan obchodní kvality často obsahuje rovněž i další uhlovodíky, jako jsou například i-butan, ovšem tyto znečišťující složky nejsou na závadu, neboť neovlivňují nepříznivým způsobem výrobu anhydridu kyseliny maleinové z n-butanu.

Na druhé straně je nutno podotknout, že v případě výroby nenasycených nitrilových sloučenin je použita výchozí nástříkovaná uhlovodíkovou surovinou ve výhodném provedení nasycený nebo ethylenicky nenasycený uhlovodík s přímým řetězcem. Například je možno uvést, že jestliže je požadována výroba methakrylonitrilu, potom použitou uhlovodíkovou nástříkovou surovinou je ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu isobutan nebo isobuten, a v případě, že je požadovaným produktem tohoto postupu akrylonitril, potom je použitou uhlovodíkovou nástříkovou surovinou v obvyklém provedení propan nebo propylen.

V dalším popisu bude postup podle uvedeného vynálezu a zařízení k provádění tohoto postupu popsán pomocí konkrétního odkazu na výrobu anhydridu kyseliny maleinové z n-butanu a s pomocí konkrétního provedení postupu výroby akrylonitrilu z propanu, ovšem je třeba zdůraznit, že rozsah uvedeného vynálezu není nijak omezen na tato konkrétní provedení, která slouží pouze jako příklad postupu podle uvedeného vynálezu.

Výše uvedeným plynem obsahujícím kyslík může být

při provádění postupu podle uvedeného vynálezu vzduch, dále vzduch obohacený na kyslík, další plynové směsi obsahující kyslík a inertní plyny nebo v podstatě čistý kyslík. Výše uvedeným termínem vzduch obohacený na kyslík se v tomto textu míní vzduch, který obsahuje více kyslíku než je obsaženo za normálních podmínek ve vzduchu. Mezi plynové směsi obsahující kyslík a inertní plyn je možno zařadit směsi obsahující kyslík a dusík, plynové směsi obsahující kyslík a argon, plynové směsi obsahující kyslík a oxid uhličitý, atd. Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se používá čistého kyslíku, neboť při použití tohoto čistého kyslíku se předejde zavedení inertních plynů do tohoto systému, jako je například zavedení dusíku a argonu, které jsou obsaženy ve vzduchu, a dále se předejde nutnosti v následující fázi odstraňovat tato přebytková množství uvedených inertních plynů z proudu plynového produktu za účelem zabránění hromadění těchto inertních plynů v daném systému podle vynálezu.

Přehled obrázků na výkrese.

Postup podle uvedeného vynálezu a zařízení k provádění tohoto postupu budou v dalším znázorněny s pomocí připojeného výkresu, na kterém jsou dva obrázky, které ilustrují :

obr. 1 blokové schema jednoho provedení systému výroby cyklického anhydridu nebo nitrilové sloučeniny podle uvedeného vynálezu, a

na obr. 2 je zobrazeno blokové schema alternativního provedení systému, který je ilustrován na výše uvedeném obr. 1 .

Příklady provedení vynálezu

Postup podle uvedeného vynálezu a zařízení k provádění tohoto postupu budou v dalším blíže osvětleny na

přiložených obrázcích, přičemž na obou obrázcích mají stejné vztahové značky stejný význam a označují stejné jednotky nebo podobné zařízení. Na těchto obrázcích nejsou zobrazena přídavná zařízení, jako jsou například kompresory, tepelné výměníky a regulační ventily, které nejsou nutné k objasnění postupu podle uvedeného vynálezu a zařízení k jeho provádění, a rovněž i za účelem zjednodušení popisu uvedeného vynálezu a diskuze s tím souvisící.

Podle obr. 1 je zařízení podle tohoto provedení tvořeno reaktorem 2 na parciální oxidaci uhlovodíkové suroviny, který bude v dalším označován jako uhlovodíkový reaktor, přičemž tento reaktor má prostředky 4 pro přivádění nástřikové suroviny a potrubí 6 na odvádění vyrobeného plynového produktu. Toto potrubí 6 na odvádění plynového produktu je napojeno na jednotku 8 na oddělování vyrobeného uhlovodíkového derivátu z proudu plynového produktu, přičemž touto jednotkou může být například kondenzátor nebo promývací zařízení, do kterého se zavádí promývací kapalina prostřednictvím potrubí 10 pro přívod, a získaný kapalný produkt se odvádí z této jednotky prostřednictvím potrubí 12 na odvádění kapalného produktu. Uvedená jednotka 8 na oddělování uhlovodíkového produktu, resp. uhlovodíkového derivátu jako produktu reakce, je rovněž vybavena výstupním potrubím 14 pro odvádění plynu zbaveného uhlovodíkového produktu, t. zn. vyrobeného uhlovodíkového derivátu, přičemž toto potrubí 14 je napojeno na separátor 16 na oddělování oxidu uhličitého. Tento separátor 16 na oddělování oxidu uhličitého je rovněž opatřen potrubím 18 na odvádění odpadního plynu, přičemž rovněž je tento separátor 16 napojen na recyklové potrubí 20 a toto potrubí je zaústěno do prostředků 4 na přivádění uhlovodíkového nástřiku. Tento systém zobrazený na obr. 1 může být rovněž doplněn obtokovým potrubím 22, které je regulováno regulačním ventilem 24.

Výše uvedeným reaktorem 2 na parciální oxidaci

nastříkované uhlovodíkové suroviny může být libovolný vhodný reaktor, ovšem v obvyklém provedení je tímto reaktorem zařízení s pohybujícím se ložem, s fluidním ložem nebo s transportním ložem. Tento reaktor 2 může být vybaven prostředky pro tepelnou výměnu (tyto prostředky pro tepelnou výměnu nejsou na uvedeném obrázku znázorněny), pomocí kterých je možno odvádět teplo vyvinuté při dané reakci, v případě, že se jedná o reakci exothermickou. Konkrétní detailní konstrukční řešení takovýchto vhodných reaktorů je z dosavadního stavu techniky dostatečně dobře známo, přičemž tento konstrukční detail netvoří podstatný znak uvedeného vynálezu. V případě, že uvedenou jednotkou 8 na oddělování vyrobeného uhlovodíkového derivátu je jednotka na promývání plynu, to znamená absorbér, potom se v obvyklém provedení použije zařízení s náplňovým ložem, přičemž na přiloženém obrázku je toto zařízení ilustrováno tak, že se jedná o jednotku vybavenou prostředky pro rozstříkávání vody nebo vodné kapaliny nebo nevodné kapaliny na proud plynného produktu, který vstupuje do této jednotky z reaktoru 2 na výrobu uhlovodíkového derivátu. Separátor 16 na oddělování oxidu uhličitého je v tomto uspořádání použit na odstraňování oxidu uhličitého a ostatních inertních plynů z proudu plynného produktu, který je do tohoto separátoru zaveden z jednotky 8 na oddělování uhlovodíkového derivátu, přičemž tímto separátorem může být kterékoliv zařízení, které je schopno splnit tento účel. Tímto separátorem 16 je v obvyklém provedení adsorbér, absorbér nebo membránová separační jednotka. Ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu je tímto separátorem 16 adsorpční jednotka s proměnlivým tlakem (neboli PSA-jednotka) nebo adsorpční jednotka s proměnlivou teplotou (neboli TSA-jednotka).

Na přiloženém obr. 2 je ilustrována varianta systému, který je zobrazen na obr. 1. V tomto provedení

podle obr. 2 je sestava podle obr. 1 doplněna uhlovodíkovým separátorem 26 na oddělování nezreagovaného uhlovodíku, přičemž je v této souvislosti rovněž upraveno propojení a uspořádání potrubí spojujících jednotlivé části této sestavy. Tímto separátorem 26 na oddělování nezreagované uhlovodíkové suroviny může být libovolné zařízení, které je schopno selektivně oddělovat nezreagovanou plynnou uhlovodíkovou surovinu z plynové směsi. Mezi tyto vhodné separátory patří adsorbéry a absorbéry. Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu je uvedeným separátorem 26 PSA-jednotka (neboli jednotka pracující s proměnlivým tlakem) nebo TSA-jednotka (neboli jednotka pracující s proměnlivou teplotou). Další detaily týkající se uvedených separátorů 16 a 26 budou detailně uvedeny v dalším textu.

Pokud se týče uspořádání potrubí podle obr. 2 je potrubí 14 z jednotky na oddělování vyrobeného uhlovodíkového derivátu napojeno na vstupní část separátoru 26 na oddělování nezreagované uhlovodíkové suroviny, potrubí 28 spojuje výstup z uvedeného separátoru 26 na oddělování nezreagované uhlovodíkové suroviny se vstupní částí separátoru 16 na oddělování oxidu uhličitého a recyklové potrubí 30 spojuje separátor 26 na oddělování nezreagované uhlovodíkové suroviny s prostředky 4 pro přivádění nástřikové suroviny. Kromě toho je pomocí obtokového potrubí 22, které je regulováno pomocí regulačního ventilu 24, propojeno potrubí 28 s recyklovým potrubím 20, dále pomocí obtokového potrubí 34, které je kontrolováno pomocí regulačního ventilu 36, je spojeno recyklové potrubí 20 s potrubím 6 a pomocí regulačního ventilu 32 je možno regulovat průtokové množství tekutiny vedené potrubím 20 do prostředků 4 pro přivádění nástřiku.

Jak již bylo výše uvedeno mohou být uvedenými separátory 16 a 26 libovolné jednotky pro oddělování

požadované složky (to znamená nezreagované uhlovodíkové suroviny nebo oxidu uhličitého nebo obou těchto složek) z plynového proudu, který byl předtím podroben promývání, ale podle nejvhodnějšího provedení mohou být těmito jednotkami adsorpční jednotky pracující s proměnlivým tlakem. Tyto adsorpční jednotky pracující s proměnlivým tlakem jsou z dosavadního stavu techniky dostatečně dobře známy, přičemž tento adsorpční postup, při kterém se oddělují z plynové směsi jednotlivé složky, spočívá v tom, že na konkrétním adsorbentu, který je uložen ve formě stabilního lože dochází k rozdílnému stupni adsorpce pokudse týče jednotlivých složek plynové směsi. V obvyklém provedení pracují dvě nebo více loží v cyklickém uspořádání, přičemž proces prováděný v tomto zařízení zahrnuje adsorpci prováděnou za relativně vysokého tlaku a desorpci, neboli regeneraci lože, která se provádí za relativně nízkého tlaku nebo za použití vakua. Požadovaná složka nebo složky mohou být získávány během libovolné z uvedených fází. Tento uvedený cyklus může zahrnovat kromě uvedených základních stupňů adsorpce a regenerace i další stupně, přičemž v běžném provedení se používá dvou nebo více adsorpčních loží cyklicky pootočených o 180° za účelem zajištění pseudo-kontinuálního průtoku požadovaného produktu. Vzhledem k tomu, že se adsorpční stupeň v běžném provedení PSA-cyklu (neboli adsorpce s proměnlivým tlakem) provádí za tlaku, je možno tento stupeň provádět za tlaku okolí, přičemž desorpční stupeň je třeba provádět za použití vakua.

Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu v systému podle obr. 1 se nástřiková surovina, která obsahuje vhodný uhlovodík, dále plyn obsahující kyslík a proud recyklovaného plynu, zavádí do reaktoru 2 prostřednictvím prostředků 4 pro přivádění těchto vstupních složek, přičemž těmito prostředky 4 může být jednotlivé přívodní potrubí, prostřednictvím kterého se směs plyných reakčních látek a ředidel zavádí do uvedeného reaktoru 2, nebo těmito

prostředky může být několik oddělených přívodních potrubí pro oddělené zavádění plyných reakčních složek do uvedeného reaktoru 2. Konkrétní uspořádání vstupní části bude všeobecně záviset na typu použitého reaktoru, ve kterém se bude provádět postup podle uvedeného vynálezu. V případě použití reaktorových systémů s pevným katalytickým ložem se obvykle jednotlivé složky nástřiku před zavedením do uvedeného reaktoru smísí, přičemž v tomto provedení jsou tyto složky zavedeny do uvedeného reaktoru prostřednictvím jediného potrubí, zatímco v případě reaktoru s fluidním ložem se jednotlivé složky zavádějí do uvedeného reaktoru obvykle odděleně.

Nastříkované plynové složky vstupují do reaktoru ² a uvádí se do kontaktu s katalyzátorem, přičemž dochází k reakci za vzniku plynového produktu. Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu je možno použít kteréhokoliv libovolného všeobecně známého katalyzátoru z dosavadního stavu techniky pro oxidování uhlovodíkové nástřikové suroviny na požadovaný petrochemický produkt za daných specifických podmínek. V případě provádění oxidace uhlovodíkové suroviny na cyklické anhydridy je vhodným katalyzátorem katalyzátor na bázi vanadu, jako jsou například oxidy vanadu, oxidy vanadu a molybdenu, oxidy vanadu a fosforu a oxidy vanadu a titanu. V případě provádění oxidace uhlovodíkové suroviny v přítomnosti amoniaku (amoxidace) na nitrilové sloučeniny je možno mezi vhodné katalyzátory zařadit oxidy na bázi železa a antimonu a oxidy vizmutu a antimonu. Tyto uvedené katalyzátory a jejich použití jsou podle dosavadního stavu techniky dobře známy a odborníkům pracujícím v daném oboru je aplikace pro výrobu požadovaných petrochemických produktů dostatečně dobře známa. Tyto katalyzátory pro parciální oxidaci uhlovodíkové suroviny tvoří při provádění postupu podle uvedeného vynálezu podstatný znak.

Podmínky, za jakých se provádí parciální oxidace

uhlovodíkové suroviny, jsou z dosavadního stavu techniky dostatečně dobře známy, přičemž tyto specifické podmínky netvoří podstatný znak postupu podle uvedeného vynálezu. V obvyklém provedení se parciální oxidační reakce provádí při teplotě v rozmezí od asi 250 °C do 600 °C, přičemž běžně se provádí tento postup při teplotách pohybujících se v rozmezí od asi 300 °C do 500 °C, a dále se provádí tento postup podle vynálezu při nízkých tlacích, běžně například při tlacích v rozmezí od asi 13,8 kPa přetlaku do asi 344,7 kPa přetlaku, a obvykle se tento postup provádí při tlacích v rozmezí od asi 20,7 kPa přetlaku do asi 206,8 kPa přetlaku. Reakční složky se obvykle vedou reaktorem rychlostí pohybující se v rozmezí od asi 0,152 m/s do asi 1,524 m/s. Poměr kyslíku k uhlovodíku a amoniaku k uhlovodíku (v případě, že se vyrábí nitrilová sloučenina) v nastříkované směsi se výhodně pohybuje v rozmezí od asi 0,3 : 1 do 10 : 1 a od asi 0,8 : 1 do 1,3 : 1, míněno jako objemové poměry.

Proud plynného produktu, který se odvádí z reaktoru 2 obsahuje požadovaný petrochemický produkt jako hlavní produkt reakce, dále oxid uhličitý a oxid uhelnatý jako vedlejší produkty reakce. Jak již bylo výše uvedené, obsahuje proud produktu všeobecně rovněž nezreagovaný uhlovodík a kyslík, přičemž tento plynový proud produktu může rovněž obsahovat malé množství dalších vedlejších produktů, znečišťujících plynů a nereaktivních uhlovodíků. Proud plynného produktu se odvádí z tohoto reaktoru 2 prostřednictvím potrubí 6 a potom je tento proud plynného produktu veden do tepelného výměníku (tento tepelný výměník není na obrázcích znázorněn), kde se tento proud plynného produktu ochlazuje na teplotu pohybující se v rozmezí od asi 30 do asi 200 °C. Ochlazený proud plynného produktu získaný shora uvedeným způsobem se zavádí do jednotky 8 na oddělování požadovaného petrochemického produktu, neboli uhlovodíkového derivátu, přičemž v této jednotce se z proudu plynného produktu odděluje

požadovaný petrochemický produkt. Pomocí rozpouštědla se dosáhne rozpuštění v podstatě veškerého podílu petrochemického produktu z proudu plynného produktu, přičemž takto získaný roztok obsahující požadovaný petrochemický produkt se z této jednotky 8, neboli skrubru, odvádí prostřednictvím potrubí 12. Tento roztok se v obvyklém provedení dále zpracovává za účelem oddělení petrochemického produktu. Promytý proud plynu se z této jednotky 8 na oddělování uhlovodíkového produktu odvádí prostřednictvím potrubí 14 a tento proud plynu se odvádí do separátoru 16.

Základním úkolem tohoto separátoru 16 je zabránit hromadění oxidu uhličitého a ostatních inertních plynů v tomto systému podle uvedeného vynálezu. Vevýhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu se provádí recyklování pouze oxidu uhelnatého a nezreagovaného uhlovodíku, přičemž tímto způsobem je možno dosáhnout optimalizování celého procesu. Z výše uvedeného vyplývá, že v případě, že se oxid uhličitý neodstraňuje ze systému, potom jeho koncentrace vzrůstá, přičemž tento vzrůstající podíl oxidu uhličitého eventuálně zřeďuje koncentraci oxidu uhelnatého až do bodu, při kterém může nastat vznik zápalné směsi. Aby se předešlo tomuto problému, je pouze nezbytné, aby se z proudu plynného produktu odstranilo takové množství oxidu uhličitého, které odpovídá množství oxidu uhličitého produkovaného v reaktoru 2 při každém průchodu.

Výše uvedený separátor 16 rovněž slouží k tomu účelu, aby se z plynového proudu odstranil podíl oxidu uhelnatého představující přebytek vzhledem k množství oxidu uhelnatého, které je zapotřebí recyklovat, a rovněž tento separátor slouží k odstraňování dalších inertních plynů ze systému. Vzhledem k tomu, že oxid uhelnatý představuje rovněž vedlejší produkt parciální oxidační reakce je tento oxid uhelnatý kontinuálně produkován při této reakci. Po dosažení rovnovážného stavu se podíl oxidu uhelnatého, který

přibližně odpovídá množství oxidu uhelnatého produkovanému při parciální oxidaci uhlovodíkové suroviny v každém průchodu, odstraňuje v tomto separátoru 16 za účelem zabránění hromadění oxidu uhelnatého v tomto systému. Rovněž i další inertní plyny, jako je například dusík a argon (které jsou přiváděny do tohoto systému společně se vzduchem v případě, že se tohoto vzduchu používá jako zdroje kyslíku) se rovněž odstraňují z tohoto systému pomocí uvedeného separátoru 16. V tomto posledně uvedeném případě může být uvedeným separátorem 16 jednotlivý separátor nebo se může jednat o sestavu separátorů. Za účelem zabránění hromadění dusíku a argonu v tomto systému, které jsou zde přítomny v důsledku použití vzduchu jako zdroje kyslíku, je obvykle výhodné odstraňovat ze systému v podstatě veškerý podíl dusíku a argonu ještě před zavedením tohoto proudu do reaktoru 2 společně s čerstvou nastříkovanou uhlovodíkovou surovinou.

Jestliže se systém, který je zobrazen na přiloženém obr. 1, provozuje s uzavřeným obtokovým potrubím 22, potom veškerý podíl oxidu uhelnatého, který je určen k recyklování, a veškerý podíl nezreagovaného uhlovodíku se přivádí do separátoru 16 a tyto látky jsou potom prostřednictvím recyklového potrubí 20 vráceny do místa vstupu do uvedeného reaktoru 2. V některých případech je výhodné vést část plynového proudu, který se odvádí z jednotky 8 na oddělování požadovaného petrochemického produktu, vést obtokovým potrubím mimo uvedený separátor 16. Tohoto je možno dosáhnout parciálním otevřením regulačního ventilu 24. Toto alternativní uspořádání je výhodné v těch případech, kdy je určen veškerý podíl oxidu uhelnatého k recyklování prostřednictvím obtokového potrubí 22. Toto uspořádání umožňuje takové provozování separátoru 16, při kterém se z plynového proudu, který je přiváděn do tohoto separátoru, odstraňuje pouze nezreagovaný uhlovodík. Částečné odvádění plynového

proudu obtokem mimo separátor 16 je nejvýhodnější v případech, kdy oxidační složkou, která se přivádí do reaktoru 2, je v podstatě čistý kyslík, neboť za této situace plynový proud, který je vedený obtokovým potrubím 22 v podstatě neobsahuje inertní plyny, kromě oxidu uhličitého.

Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu je ve všech místech reakčního systému, ve kterém probíhá tento postup, vytvořen stav, kdy plynová směs není zápalná, přičemž tento stav je udržován tak, že koncentrace oxidu uhelnatého v tomto systému je dostatečně vysoká, aby se zabránilo vytváření zápalné směsi. Jinými slovy řešeno, koncentrace oxidu uhelnatého v tomto reakčním systému podle uvedeného vynálezu je udržována na tak vysoké hladině, že celková koncentrace palivových složek (včetně přítomného uhlovoříku jako reakční složky a oxidu uhelnatého) je vždy nad hladinou UEL (horní mez zápalnosti) pro daný reakční systém. V reakčním systému podle uvedeného vynálezu je oxid uhelnatý vždy přítomen jako hlavní plynná složka, i.e. to znamená, že oxid uhelnatý je přítomen v tomto reakčním systému podle vynálezu v koncentraci větší než ostatní plynné složky. Koncentrace oxidu uhelnatého v tomto systému je ve výhodném provedení podle vynálezu udržována na tak dostatečně vysoké úrovni, aby samotná tato vysoká koncentrace zabráňovala přítomným plynům v jakékoliv části tohoto reakčního systému vytvářet zápalnou směs. Konkrétní hodnota této koncentrace oxidu uhelnatého, která je nutná k dosažení tohoto účinku, se bude samozřejmě měnit od jednoho systému k jinému systému, a bude tudíž záviset na konkrétním případě, ovšem všeobecně je možno uvést, že uvedený výsledek je možno dosáhnout tehdy, jestliže obsah oxidu uhelnatého v tomto systému odpovídá přinejmenším 30 objemovým procentům z celkové plynové směsi přítomné v daném systému. Podle nejvýhodnějšího provedení postupu podle uvedeného vynálezu činí tato koncentrace oxidu

uhelnatého přinejmenším 40 objemových procent z celkové plynové směsi přítomné v daném systému. Rovněž je výhodné při provádění postupu podle uvedeného vynálezu udržovat koncentraci plynů jiných než oxidu uhelnatého, které jsou přítomny v daném reakčním systému, na co možná nejnížší úrovni v tomto systému.

Zápalnost plynové směsi v libovolném místě v daném reakčním systému závisí na teplotě této plynové směsi v daném místě, přičemž tento vztah je takový, že zvýšení teploty se projeví ve zvětšení rozmezí zápalnosti této plynové směsi. Jak již bylo uvedeno výše, pohybuje se teplota, při které se obvykle tato oxidační reakce podle uvedeného vynálezu provádí v rozmezí od asi 250 do asi 600 °C. Z výše uvedeného vyplývá, že v obvyklém provedení zde existuje značné nebezpečí vzniku požáru nebo exploze při provádění postupu parciální oxidace v daném reaktoru podle vynálezu. Ovšem současně bylo rovněž zjištěno, že zápalnost plynové směsi vyskytující se v tomto reaktoru na parciální oxidaci uhlovodíkové suroviny je značně zmenšena přítomností katalyzátoru v tomto reaktoru, takže ve skutečnosti je zde nebezpečí vzniku požáru nebo exploze v daném reaktoru malé.

Ovšem na druhé straně je nutno uvést, že proud plynného produktu, který se odvádí z reaktoru 2 obsahuje pouze malé množství katalyzátoru nebo vůbec žádný katalyzátor, přičemž tento proud plynového produktu má stále ještě vysokou teplotu a je ještě stále dosti horký při výstupu z této parciální oxidační reakce, takže z výše uvedeného vyplývá, že dojde v daném systému ke značnému nebezpečí, že se zápalné složky přítomné v tomto proudu plynného produktu zapálí při vypouštění z tohoto reaktoru 2 nebo po odvedení z tohoto reaktoru 2 ještě předtím, než se stačí ochladit, přičemž k tomuto nebezpečnému stavu nemůže dojít v případech vysokých koncentrací oxidu uhelnatého v tomto proudu odvá-

děném z reaktoru. Udržování vysoké koncentrace oxidu uhelnatého v celém tomto systému podle uvedeného vynálezu ochraňuje celý tento systém od nebezpečí vzniku požáru v tomto systému nebo exploze.

V některých případech může nastat situace, kdy je požadováno udržování maximální bezpečnosti provozu v zoně, která bezprostředně následuje za reakční zónou pro provedení parciální oxidace výchozí nastříkované uhlovodíkové suroviny, přičemž současně je požadováno maximalizování průtočného množství reakčních složek tímto reaktorem 2. V tomto případě je možno použít provedení, které je ilustrováno na přiloženém obr. 2, které je zejména přizpůsobeno a navrženo pro dosažení tohoto výsledku. Při praktickém provádění postupu v tomto systému zobrazeném na obr. 2 je možno část nebo veškerý podíl recyklovaného proudu oxidu uhelnatého zavádět v tomto systému do místa za reakční zónou uvedeného reaktoru 2. Toto provedení je snadno proveditelné z toho důvodu, že jak již bylo výše uvedeno, oxidační katalyzátor jako takový funguje jako prostředek, který zabraňuje zapálení reakčních složek v daném reaktoru. Toto provedení postupu podle uvedeného vynálezu poskytuje tu výhodu, že se oxid uhelnatý přivádí do místa, kde je ho nejvíce zapotřebí, přičemž současně umožňuje toto řešení použít větších průtokových množství reakčních složek daným reaktorem 2, čímž se zvýší kapacita produkce v daném systému. Zavádění oxidu uhelnatého do proudu plynového produktu odváděného z reaktoru neslouží pouze k zabránění vzniku směsi, jejíž složení leží v mezích zápalnosti, neboli k převedení této plynové směsi na plynovou směs v mezích zápalnosti, ale vzhledem k tomu, že tento proud obsahující oxid uhelnatý je chladný, slouží rovněž k ochlazování této plynové směsi.

Při praktickém provádění postupu podle uvedeného vynálezu tak, jak je ilustrován na obr. 2, se proud plynového

produktu, který se odvádí z jednotky 8 na oddělování požadovaného petrochemického produktu z této plynové směsi, zpracovává v separátoru 26 na odstraňování v podstatě veškerého podílu nezreagovaného uhlovodíku z plynového proudu, který je zbaven konečného petrochemického produktu vyráběného v tomto systému, přičemž takto získaný oddělený nezreagovaný uhlovodík se recykluje do vstupní části reaktoru 2 na parciální oxidaci uhlovodíku. Část nebo veškerý podíl tohoto plynového proudu, který je zbaven nezreagovaného uhlovodíku, který je odváděn z tohoto uhlovodíkového separátoru 26 se potom zpracovává v separátoru 16 za účelem odstranění oxidu uhličitého a přebytkového množství oxidu uhelnatého z tohoto proudu a zbytek tohoto proudu, nyní obohacen na oxid uhelnatý, který vystupuje ze separátoru 16 je prostřednictvím potrubí 20 recyklován buďto do vstupního místa reaktoru na parciální oxidaci nástřikové uhlovodíkové suroviny, přičemž při této variantě uspořádání je otevřen regulační ventil 32 a uzavřen ventil 36, nebo do místa ležícího za uvedeným reaktorem 2, přičemž při této variantě je otevřen regulační ventil 36 a uzavřen regulační ventil 32, nebo je možno tento proud recyklovat do obou těchto míst, přičemž při této variantě jsou otevřeny oba regulační ventily 32 a 36. Jak již to bylo ilustrováno na provedení podle obr. 1, je možno rovněž i v provedení ilustrovaném na obr. 2 část z promytého plynového proudu, který je odváděn ze separátoru 26, vést obtokovým způsobem okolo separátoru 16 prostřednictvím obtokového potrubí 22, přičemž při tomto uspořádání postupu podle vynálezu je otevřen regulační ventil 24.

Při najíždění procesu podle uvedeného vynálezu je možno na začátku procesu přivádět do tohoto systému přídatný podíl oxidu uhelnatého společně s nástřikem uhlovodíkové suroviny nebo je možno v počáteční fázi tohoto procesu udržovat v tomto systému vysokou koncentraci oxidu uhličitého

za účelem zajištění stavu, při kterém se plynová směs převede a udržuje ve stavu ležícím mimo rozmezí zápalnosti. Potom v další fázi procesu, s tím jak se koncentrace oxidu uhelnatého v tomto systému zvyšuje se přiváděné přídavné množství oxidu uhelnatého nebo přebytkové množství oxidu uhličitého postupně snižuje a v okamžiku, kdy se dosáhne v tomto systému podle uvedeného vynálezu požadovaného rovnovážného stavu se toto přidávané dodatečné množství oxidu uhelnatého nebo přebytkové množství oxidu uhličitého zcela eliminuje. V tomto okamžiku je možno snadno udržovat koncentraci oxidu uhelnatého v tomto systému napožadované úrovni jednoduchým regulováním množství recyklovaného oxidu uhelnatého.

Dále je třeba poznamenat, že při provádění postupu podle uvedeného vynálezu je výhodné použít běžných prostředků a přístrojů k monitorování a automatickému regulování průtoku plynů v tomto systému, takže tento systém je možno zcela automatizovat a provádět proces v tomto systému co možná nejúčinnějším způsobem, přičemž tyto znaky rovněž náleží do rozsahu uvedeného vynálezu.

Důležitá výhoda postupu podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že je možno provádět reakci, při které dochází k částečné oxidaci uhlovdíkové suroviny, za použití takových koncentrací výchozího uhlovdíkového nástřiku, které se mohou pohybovat v širokém rozmezí, přičemž se současně minimalizuje nebezpečí zapálení plynové směsi v tomto systému nebo riziko exploze v reaktoru na parciální oxidaci uhlovdíkové suroviny a nebo v dalších připojených zařízeních. Další výhoda tohoto postupu podle vynálezu spočívá v tom, že tato parciální oxidační reakce může být bezpečným způsobem prováděna bez použití inertních ředících plynů, jako je například dusík. Postup podle uvedeného vynálezu je rovněž výhodný z toho hlediska, že jeho provedení je jednoduché, tento postup je možno snadno provést a udržovat, tento postup

podle uvedeného vynálezu je rovněž výhodný v tom, že vyžaduje pouze malé kapitálové a provozní náklady a při jeho provádění je v podstatné míře eliminováno nebezpečí vzniku požáru nebo exploze. Tento postup podle vynálezu je možno provádět při relativně nízké konverzi při jednom průchodu uvedené nástřikové uhlovodíkové suroviny na požadovaný petrochemický produkt, přičemž se dosáhne podstatně zlepšené selektivity. Všeobecně je z dosavadního stavu techniky známo, že systém, ve kterém se dosáhne zvýšení selektivity a tím i zvýšení celkového výtěžku požadovaného produktu, je velice výhodný.

Příklady provedení vynálezu

Postup podle uvedeného vynálezu a zařízení k provádění tohoto postupu budou v dalším ilustrovány s pomocí následujících konkrétních příkladů, které pouze ilustrují tento postup aniž by jej jakýmkoliv způsobem omezovaly. Pokud nebude výslovně uvedeno jinak jsou všechny díly, procenta a poměry objemové.

P ř í k l a d 1

Při provádění postupu podle tohoto příkladu byla simulována výroba anhydridu kyseliny maléinové v parní fázi, přičemž k této výrobě bylo použito reaktoru s fluidním ložem a tento reaktor s fluidním ložem byl součástí systému, podobnému systému, který je zobrazen na přiloženém obrázku č. 1. Simulovaný nástřik do tohoto reaktoru na zpracování uhlovodíkové nástřikové suroviny byl tvořen jednak čerstvou nástřikovou složkou a jednak proudem recyklované složky. Simulování provedení vlastní reakce spočívalo v použití reaktoru k provádění parciální oxidace uhlovodíkové suroviny v parní fázi, přičemž v tomto reaktoru bylo vytvořeno fluidní katalytické lože obsahující katalyzátor na bázi oxidu fosforu a vanadu, a dále bylo použito adsorbéru s proměnlivým

tlakem (neboli PSA-jednotky) , ve kterém bylo uloženo lože tvořené adsorpčním molekulovým sítem. Při provádění postupu podle tohoto příkladu bylo použito různých průtokových množství různých složek, přičemž výsledky získané při tomto provedení jsou souhrnně uvedeny v následující tabulce č. I .

T a b u l k a I

Složka	Čerstvý nástřik		Nástřik do reaktoru (1)		Nástřik do skrubru	
	moly	obj. %	moly	obj. %	moly	obj. %
n-butan	206,9	19,2	284,4	8,6	85,3	2,4
i-butan	9,6	0,9	13,2	0,4	4,0	0,1
kyslík	859,5	79,9	991,9	30,1	145,7	4,1
dušík	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
anhydrid kyseliny maleinové	0,0	0,0	0,0	0,0	127,5	3,6
oxid uhelnatý CO	0,0	0,0	1599,5	48,5	1760,8	49,7
oxid uhličitý CO ₂	0,0	0,0	324,4	9,6	458,8	13,0
voda H ₂ O	0,0	0,0	81,1	5,3	960,8	27,1
celkem	1076,1	100,0	3294,6	100,0	3543,0	100,0

poznámka : (1) čerstvý nástřik plus recykl

Tabulka I (pokračování)

Složka	Čerstvý nástřik		Nástřik do reaktoru (1)		Nástřik do skrubru	
	moly	obj. %	moly	obj. %	moly	obj. %
n-butan	85,3	3,4	77,5	3,5	7,8	2,5
i-butan	4,0	0,2	3,6	0,2	0,4	0,1
kyslík O ₂	145,7	5,7	132,4	6,0	13,4	4,2
dušík N ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
anhydrid kyseliny maleinové	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
oxid uhelnatý CO	1760,8	69,4	1599,5	72,1	161,3	50,8
oxid uhličitý	458,8	18,1	324,4	14,6	134,4	42,4
voda H ₂ O	81,1	3,2	81,1	3,7	0,0	0,0
celkem	2535,8	100,0	2218,5	100,0	317,3	100,0

Poznámka : (1) čerstvý nástřik plus recykl.

P ř í k l a d 2

Při provádění postupu podle tohoto příkladu byla simulována výroba akrylonitrilu v parní fázi v reaktoru s fluidním ložem, přičemž k provádění tohoto postupu bylo použito reaktorového systému podobného jako je systém ilustrovaný na obr. 1. Simulovaný nástřik do uhlovodíkového reaktoru sestával ze složky čerstvého nástřiku a ze složky recyklovaného proudu. Reakce podle tohoto provedení byla simulována na základě použití reaktoru pracujícího v parní fázi s fluidním katalytickým ložem a dále bylo použito adsorbéru s proměnlivým tlakem (tak zvané PSA-jednotky), ve kterém bylo uloženo lože s molekulovým adsorpčním sítem. Při provádění postupu bylo použito různých průtokových množství jednotlivých složek, přičemž získané výsledky jsou souhrnně uvedeny v následující tabulce č. II .

T a b u l k a II

Složka	Čerstvý nástřik		Nástřik do reaktoru		Nástřik do skrubru	
	moly	obj. %	moly	obj. %	moly	obj. %
propan	170,8	11,4	248,8	7,9	82,1	3,1
amoniak	147,9	9,9	147,9	4,7	26,4	1,0
kyslík O ₂	1180,0	78,7	1207,8	38,6	29,4	1,1
akrylonitril	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	3,8
kyanovodík	0,0	0,0	0,0	0,0	20,0	0,8
akrolein	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,0
acetoniitril	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	0,1
oxid uhelnatý CO	0,0	0,0	1397,9	44,7	1471,4	55,7
oxid uhličitý CO ₂	0,0	0,0	127,3	4,1	227,3	8,6
voda	0,0	0,0	0,0	0,0	684,3	25,9
celkem	1498,7	100,0	3129,7	100,0	2643,6	100,0

Tabulka II (pokračování)

Složka	Čerstvý nástřik		Nástřik do reaktoru		Nástřik do skrubru	
	moly	obj. %	moly	obj. %	moly	obj. %
propan	82,1	4,7	78,0	4,8	4,1	3,1
amoniak	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
kyslík O ₂	29,4	1,7	27,9	1,7	1,5	1,1
akrylonitril	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
kyanovodík	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
akrolein	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
acetonitril	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
oxid uhelnatý CO	1471,4	83,4	1397,8	85,7	73,6	55,0
oxid uhličitý CO ₂	181,8	10,3	127,3	7,8	54,5	40,8
voda	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
celkem	1764,7	100,0	1631,0	100,0	133,7	100,0

Postup podle uvedeného vynálezu a zařízení k jeho provádění byly sice popsány za pomoci konkrétních odkazů na konkrétní provedení, ovšem tyto konkrétní příkladná provedení jsou pouze ilustrativní a je samozřejmé, že je možno v rámci řešení podle vynálezu provádět různé úpravy. Například je možno uvést, že reakci je možno provádět za pomínek, při kterých je možno vyrábět i další cyklické anhydridy a nitrilové sloučeniny. Podobným způsobem je možno uvést, že je možno použít při provádění tohoto postupu i jiných dalších katalyzátorů a adsorbentů a dalších jiných prostředků k oddělování plynných složek. Závěrem je možno uvést, že postup podle uvedeného vynálezu je možno v praktické realizaci provést i s jiným uspořádáním zařízení, než které je zobrazeno na připojených obrázcích.

052866	14. XI. 91	ÚŘAD PRO VYHLEDÁVÁNÍ A OBJEVY	PRIL
--------	------------	-------------------------------------	------

P a t e n t o v é n á r o k y

1. Způsob výroby uhlovodíkového derivátu vybraného ze skupiny cyklických anhydridů a nitrilových sloučenin, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje následující stupně :

(a) kontaktování uhlovodíkové suroviny, plynu obsahujícího kyslík a v případě, že připravovaným uhlovodíkovým derivátem je nitrilová sloučenina, amoniaku v parní fázi v reakční zóně v přítomnosti katalyzátoru na parciální oxidaci uhlovodíkové suroviny a v přítomnosti oxidu uhelnatého jako hlavní složky plynné směsi za podmínek, při kterých se vyrábí plynný produkt obsahující uvedený uhlovodíkový derivát, oxid uhelnatý a oxid uhličitý ,

(b) oddělování uvedeného uhlovodíkového derivátu z tohoto plynového produktu,

(c) oddělování oxidu uhličitého z tohoto plynového produktu, a

(d) recyklování plynného produktu ochuzeného na oxid uhličitý do uvedené reakční zony nebo na výstup z této reakční zony nebo do obou těchto míst ,

příčemž koncentrace oxidu uhelnatého a uhlovodíku je ve všech částech tohoto systému, ve kterém se postup provádí, udržována dostatečně vysoká k zabránění výskytu zápalné směsi v tomto systému.

2. Způsob podle nároku 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedeným cyklickým anhydridem je anhydrid kyseliny maleinové a uvedenou uhlovodíkovou surovinou

je uhlovodík s přímým řetězcem obsahující čtyři atomy uhlíku.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í -
c í s e t í m, že uvedeným uhlovodíkem s přímým
řetězcem, který obsahuje čtyři atomy uhlíku, je n-butan.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í -
c í s e t í m, že uvedeným cyklickým anhydridem
je anhydrid kyseliny ftalové a uvedenou uhlovodíkovou suro-
vinou je ortho-xylen.

5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í -
c í s e t í m, že uvedeným nitrilem je akrylonitril
a uvedenou uhlovodíkovou surovinou je propan nebo propylen
nebo směs tohoto propanu a propylenu.

6. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í -
c í s e t í m, že uvedenou nitrilovou sloučeninou
je isobutan nebo isobuten nebo směs tohoto isobutanu a
isobutenu.

7. Způsob podle některého z předchozích nároků,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že oxid uhlí-
čitý se odděluje z plynového produktu metodou adsorpce s
proměnlivým tlakem.

8. Způsob podle některého z předchozích nároků,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že koncentrace
oxidu uhelnatého v celém systému převyšuje 40 % objemo-
vých.

9. Způsob podle některého z předchozích nároků,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedeným ply-
nem obsahujícím kyslík je v podstatě čistý kyslík.

10. Způsob podle některého z předchozích nároků,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že nezreagova-
ný uhlovodík se odděluje z uvedeného proudu plynného produktu
v místě před oddělováním oxidu uhličitého a tento uhloyo-
dík je recyklován do uvedené reakční zony.

11. Zařízení k výrobě uhlovodíkového derivátu
parciální oxidací uhlovodíkové suroviny kyslíkem v parní
fázi v přítomnosti katalyzátoru na parciální oxidaci uhlo-
vodíku podle nároků 1 - 10 , v y z n a č u j í c í
s e t í m , že toto zařízení je tvořeno :

(a) reaktorovými prostředky pro oxidování uhlovodíko-
vé suroviny kyslíkem za vzniku proudu plynného produktu obsa-
hujícího uvedený uhlovodíkový derivát, oxid uhelnatý a nezrea-
govaný uhlovodík ,

(b) prostředky pro odstraňování uvedeného uhlovodíko-
vého derivátu z tohoto proudu plynového produktu, přičemž
se získá proud kapalného produktu obsahující uvedený
uhlovodíkový derivát, a proud plynu, který v podstatě
neobsahuje uvedený uhlovodíkový derivát, a který obsahuje
oxid uhelnatý a nezreagovaný uhlovodík ,

(c) prostředky pro oddělené oddělování nezreagova-
ného uhlovodíku a oxidu uhelnatého z uvedeného plynového
proudu ,

(d) prostředky pro recyklování uvedeného odděleného
nezreagovaného uhlovodíku do místa před uvedenými reaktoro-
vými prostředky,

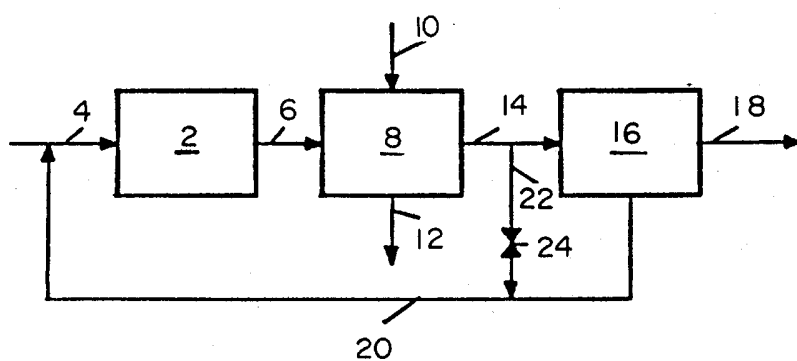
a

(e) prostředky pro recyklování uvedeného odděleného oxidu uhelnatého do místa za uvedenými reaktorovými prostředky.

Zastupuje :

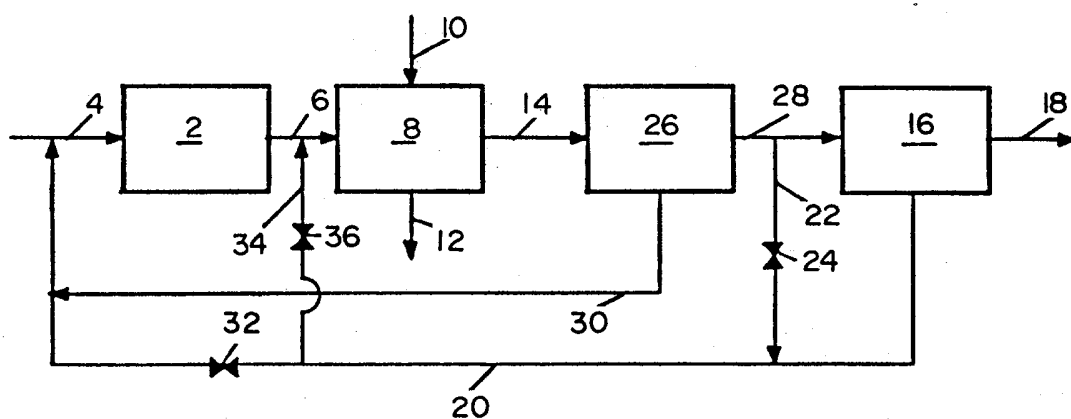
JUDr. Miloš Všeťka

1



PRIL
PROVNÁLEZ
OBJEVY
URAD
11 11 97
007583

2



JUDr. Petr KALENSKÝ
advokát