



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

263577
(11) (B1)

(22) Prihlášené 26 10 87
(21) (PV 7660-87.1)

(40) Zverejnené 16 09 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., BRATISLAVA, LICHVÁR MILAN ing. CSc.,
MICHALOVCE, JUHÁS STANISLAV ing. CSc., STRÁŽSKE, KOPERNICKÝ
IVAN RNDr. ing. CSc., BRATISLAVA, SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc.,
ŽEDENYI MIKULÁŠ ing., MICHALOVCE, OLEJNÍK VINCENT ing.,
STRÁŽSKE, HLINŠŤÁK KAROL ing., HRONEC MILAN ing. CSc.,
BRATISLAVA, MOLNÁR GABRIEL ing., AMBROŽ FRANTIŠEK ing.,
MICHALOVCE, KOLESÁR JÁN ing., STRÁŽSKE, BARTA STANISLAV ing.,
BRATISLAVA, MAGUR JÁN ing., HUMENNÉ, MIHOČKO PETER ing.,
MICHALOVCE

(54) Spôsob zvýšenia selektivity oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol
a cyklohexanon

1

2

Účelom riešenia je zvýšenie užitočnej konverzie procesu oxidácie cyklohexánu v kvapalnej fáze na zmes obsahujúcu cyklohexanol a cyklohexanon. Uvedeného účelu sa dosiahne tým, že vplyvom vhodného rozdelenia dávkovaného oxidačného katalyzátora pred oxidačný reaktor a na výhodne mieste v oxidačnom reaktore, dôjde k jeho zlepšenej dispergácii do kvapalnej fázy, čo priaznivo ovplyvní proces oxidácie cyklohexánu na žiadané produkty, tj. cyklohexanon a cyklohexanol.

Vynález rieši spôsob zvýšenia selektivity oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanon v kvapalnej fáze plynom obsahujúcim kyslík.

Reakcia oxidácie cyklohexánu patrí medzi reakcie, kde často prebiehajú následné reakcie. V záujme udržania vysokej selektivity reakcie sa pracuje takmer s úplnou konverziou kyslíka a nízkou konverziou cyklohexánu. Snaha posunúť režim do kinetickej oblasti vedie k zámernému znižovaniu reakčnej rýchlosti a to preferuje reaktory s veľkou zádržou kvapaliny. Z hľadiska výkonu aj selektivity je účelné voliť kaskádu reaktorov s prebublávanou vrstvou kvapaliny s výhodou komorový reaktor s vhodnou variantou dispergácie plynu v kvapaline, ktorá zaisti veľký merný medzifázový povrch.

Napriek tomu, že uvedené požiadavky sú v procese oxidácie cyklohexánu v priemyslovom meradle splnené vo vhodnej miere dochádza ku vzniku značného množstva vedľajších a/alebo následných produktov. Sú to organické mono a dikarboxylové kyseliny, hydroxykyseliny, aldehydy, ketóny, alkoholy, estery, cyklické a lineárne uhľovodíky. Tieto vedú cestou esterifikačných, éterifikačných, kondenzačných, polyesterifikačných, polyéterifikačných, polykondenzačných a polymerizačných reakcií ku vzniku ďalších organických zlúčenín, ktoré spolu s uvedenými tvoria nežiadúci odpad z výroby cyklohexanonu. Uvedenými reakciami z časti vznikajú aj vysokomolekulárne zlúčeniny, ktoré sú príčinou zanášania stien reaktora a následných reakcnoseparačných zariadení najmä v miestach nedostatočne miešaných.

S cieľom dosiahnutia požadovanej konverzie a/alebo selektivity boli vyvinuté rôzne spôsoby oxidácie cyklohexánu. Známý je postup, kde cyklohexan a plyn obsahujúci kyslík sa pridávajú do každej komory v konštantnom objemovom pomere, pričom pridávané množstvo cyklohexánu je úmerné uvoľnenému teplu (SU 503 843).

CS — AO č. 256 583 chráni postup, pri ktorom sa cez kvapalinu prebubláva plyn obsahujúci kyslík v množstve 0,89 až 1,5 kmólu za hodinu na 1 m³ prebublávanej kvapaliny.

Tiež je známy postup, pri ktorom je obmedzená koncentrácia kyslíka v odplynch na maximálne 2% obj. (BE 827 835) a postup s dodržiavaním účinnej výšky stĺpca prebublávanej kvapaliny na hodnote v rozsahu od 1 do 2 metrov (PL 241 914).

Koncentračnú a teplotovú homogenitu zabezpečujúcu vysokú selektivitu reakcie spĺňa 4 až 8 komorový reaktor (PL 64 449) tvorený horizontálne uloženým cylindrickým plášťom, prepádovými prepážkami a prepážkami zamedzujúcimi kontakt medzi párnymi zložkami jednotlivých komôr, ktoré môžu byť opatrené prídavnou prepážkou na účinnejšie zamedzenie spätného toku medzi ko-

morami (PL 94 062), ktorej vzdialenosť od plášťa je 1 až 400 mm (PL 134 291).

Zlepšenie dispergácie plynu v prebublávanej kvapaline rieši spôsob charakterizovanej priemernou lineárnou rýchlosťou výtoku oxidačného plynu otvormi presne matematicky definovanými vo vzťahu polohy otvoru na barbotážnom zariadení (PL 241 111) prípadne použitím rozdeľovača plynu s nerovnomerne rozmiestnenými otvormi vo vodorovnom priereze reaktora v smere kolmom na smer prúdenia reakčnej zmesi. Taktiež je známe riešenie zabezpečujúce vysoký stupeň využitia kyslíka pomocou výhodne rozmiestnených rozdeľovacích prepážok rozdielnou vzdialenosťou a rozdielnym priemerom otvorov od vertikálnej osi barbotážneho zariadenia (PL 136 028).

V priebehu experimentov sa ukázalo, že pre proces oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanon vo viacstupňových reaktoroch je veľmi dôležitá účinná dispergácia oxidačného katalyzátora do cyklohexánu prebublávaného plynom obsahujúcim kyslík. Uvedené postupy a spôsoby zväčša nevenujú tejto problematike pozornosť, resp. len rámcovo. Prívod katalyzátora je najčastejšie riešený pod hladinu cyklohexánu v jednotlivých stupňoch oxidačného reaktora a to vhodnou trúbkou, pričom do prvého stupňa sa zväčša dávkuje podstatná časť katalyzátora, pretože sa jedná o štartovací stupeň.

Ďalšie zvýšenie koncentračnej homogenity dispergovaného oxidačného katalyzátora v kvapalnej fáze jednotlivých stupňov oxidačného reaktora umožňuje práve postup podľa uvedenej prihlášky vynálezu.

Podstatou tohto vynálezu je spôsob zvýšenia selektivity oxidácie cyklohexánu a cyklohexanonu v kvapalnej fáze plynom obsahujúcim kyslík v prítomnosti katalyzátora, vo viacstupňovom reaktore barbotážneho typu. Je charakterizovaný tým, že viac ako 30 % hmot. z množstva katalyzátora potrebného na oxidáciu cyklohexánu sa nastrekuje na začiatok reakčného systému vo vstupnom cyklohexáne, v mieste pred minimálne jedným miestnym odporom na vstupe do reaktora, čo umožní čiastočnú homogenizáciu katalyzátora s cyklohexánom sú pred vstupom do reaktora. Dávkovanie sa uskutočňuje cez systém dvoch až šesť rozdeľovacích elementov, ktoré môžu byť orientované v potrubí v smere alebo proti smeru prúdenia cyklohexánu.

Ostávajúca časť z celkového dávkovaného množstva katalyzátora sa nastrekuje do aspoň jednej komory oxidačného reaktora medzi prepádovú a hydraulickú prepážku prechodu kvapaliny z komory do komory, najvýhodnejšie od n-3-tej komory oxidačného reaktora v smere prúdenia cyklohexánu,

kde n je počet komôr v oxidačnom reaktore.

Výhodou navrhovaného riešenia je zlepšenie koncentračnej homogenity oxidačného katalyzátora v kvapalnej fáze, čo spôsobuje zvýšenie selektivity premeny cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, s priaznivými dôsledkami na mernú spotrebu surovín a zníženie tvorby živičnatých zlúčenín. Blížšie sú výhody ilustrované na príkladoch.

Príklad 1

Do šesťkomorového reaktora sa vedie 294,2 t/h cirkulačného cyklohexánu s obsahom 0,383 t/h cyklohexanolu, 0,206 t/h cyklohexanonu a 0,294 t/h vody. Zvyšok tvorí cyklohexán. Reaktorom pretekaná kvapalina sa prebubláva vzduchom v množstve 22,8 t/h. Pod hladinu každej komory je potrubím privedený oxidačný katalyzátor s obsahom 1,1 % hmot. kobaltu, pričom rozdelenie katalyzátora do komôr je nasledovné: do prvej komory 54 % hmot. a do ostatných komôr po 9,2 % hmot. z množ-

stva, ktoré zodpovedá koncentrácií 2,2 ppm v dávkovanom cyklohexáne. Na výstupe z reaktora sa získa cyklohexanón a cyklohexanol v množstve, ktoré zodpovedá selektívite procesu oxidácie v rozsahu 82,8 až 83,4 %.

Príklad 2

Z technologických podmienok uvedených v príklade 1 sa oxidačný katalyzátor v rovnakom množstve a tiež v rovnakej koncentrácii dávkuje pred oxidačný reaktor systémom troch perforovaných trúbiek v množstve 55 % hmot. a do prechodov medzi prepádovú a hydraulickú prepážku medzi treťou a štvrtou, štvrtou a piatou a piatou a šiestou komorou sa analogickým potrubím ako v príklade 1 dávkuje po 15 % hmot.

Pri tomto spôsobe dávkovanie oxidačného katalyzátora do oxidačného reaktora sa na jeho výstupe zlepši selektivita premeny cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanon v porovnaní s príkladom 1 o 0,2 až 0,5 %.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob zvýšenia selektivity oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanon v kvapalnej fáze plynom obsahujúcim kyslík, v prítomnosti katalyzátora, vo viacstupňovom reaktore barbotážneho typu vyznačujúci sa tým, že viac ako 30 % hmot. z množstva katalyzátora potrebného na oxidáciu cyklohexánu sa nastrekuje na začiatok reakčného systému vo vstupnom cyklohexáne v mieste pred minimálne jedným miestnym odporom na vstupe do reaktora, cez systém dvoch až šesť, s výhodou troch rozdeľova-

cích elementov, uložených do prívodného potrubia v smere prúdenia alebo proti smeru prúdenia cyklohexánu do reaktora, pričom ostávajúca časť z celkového dávkovaného množstva katalyzátora sa nastrekuje do aspoň jedného prechodu medzi prepádovú a hydraulickú prepážku prechodu kvapaliny z komory do komory reaktora, s výhodou od $n-3$ -tej komory oxidačného reaktora v smere prúdenia cyklohexánu, kde n je počet komôr v oxidačnom reaktore.