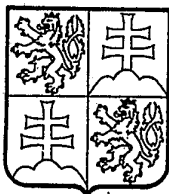


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

273 169

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 27/12
C 07 C 35/08
C 07 C 49/403

(21) PV 167-86.M

(22) Přihlášeno 09 01 86

(40) Zveřejněno 12 07 90

(45) Vydáno 03 01 92

(72) Autor vynálezu

KRZYSZTOFORSKI ANDRZEJ ing., REDZI JAN ing., LONAK BOGUSLAW ing.,
MACZUGA JAN ing., KASZNIA ANDRZEJ ing., GUCWA MARIAN ing.,
RYGIEL STANISLAW ing., TARNÓW, POCHWAŁSKI MAREK ing., PULAWY,
VIEWEGER TADEUSZ ing., ZYLBERSZTEJN MICHAŁ ing., WARSZAWA (PL)

(73) Majitel patentu

ZAKLADY AZOTOWE IM. FELIKSA DZIERZYNSKIEGO, TARNÓW (PL)

(54)

Způsob vícestupňové oxidace cyklohexanu
v kapalně fázi

(57) Je řešen způsob vícestupňové oxidace cyklohexanu plynem obsahujícím kyslík ve vícedílném reaktoru barbotérového typu nebo v baterii reaktorů zapojených do série, při kterém se dosahuje vysokého stupně využití kyslíku při vlastním dávkování kyslíku. Tento způsob spočívá v tom, že množství oxidačního plynu o 1 až 50 % menší, než průměrné množství vypočtené pro celý vícedílný reaktor nebo baterii reaktorů, se přivádí do alespoň jednoho z počátečních reakčních stupňů za jednotku doby a jednotku reakčního prostorového objemu.

Vynález se týká způsobu vícestupňové oxidace cyklohexanu v kapalně fázi, prováděné ve vícedílném reaktoru barbotérového typu nebo v baterii reaktorů, zapojených do série, přičemž oxidační plyn se přivádí do jednotlivých reakčních stupňů.

Oxidace cyklohexanu zpravidla probíhající v kapalně fázi je procesem, který je hodně využíván v chemickém průmyslu s cílem získat cyklohexanol, cyklohexanon nebo/a jejich směs. Tyto látky jsou poloprodukty při výrobě kaprolaktamu nebo/a kyseliny adipové a v konečné fázi polyamidových vláken a plastických materiálů.

Tento proces zpravidla probíhá za tlaku řádově 0,8 až 1,0 MPa a při teplotě 150 až 165 °C, s výhodou za přidání katalyzátoru, jako je například sůl kovů s měnlivou valencí, a to v reaktorech barbotérového typu a za použití oxidačního plynu. Tímto oxidačním plynem je u většiny známých postupů atmosférický vzduch. Ten může být například zředěn recirkulovaným vypouštěným plynem nebo obohacený kyslíkem.

Vzhledem k tomu, že selektivita procesu klesá, tj. obsah méně užitečných vedlejších produktů v surovém produktu vzrůstá, jak stupeň konverze stoupá, celý postup probíhá při limitovaném stupni konverze, řádově 4 až 8 %.

Totéž nutno vzít v úvahu při reakci, která se má provádět při vícestupňovém systému, který umožňuje dosáhnout dynamických charakteristik reakčního systému obdobně jako je dosahováno optimálních dynamických charakteristik u várky nebo u trubkového reaktoru.

V uvedeném případě výše zmíněné typy reaktorů se nemohou použít za průmyslových podmínek, a to z praktických důvodů.

U známých postupů činí počet reakčních stupňů 2 až 8. Vícestupňové zařízení se dříve zapojovalo a v mnoha případech ještě stále zapojuje sériovým spojením několika reaktorů v baterii. Významným pokrokem v této oblasti se stal reaktor podle polského patentu č. 64 449, který umožnil provádět vícestupňový proces v jednom vícedílném reaktoru. Tím se odstranila nutnost propojování potrubí, které je z hlediska průmyslové praxe nebezpečné a značně se ušetřily náklady na kyselinovzdorný materiál i prostor.

Především však využití tohoto reaktoru přineslo významný vzrůst provozní selektivity ve srovnání s dřívější praxí.

Základní důležitost při oxidaci cyklohexanu má požadavek, aby byl dobře využit kyslík obsažený v oxidačním plynu. Tento problém je především ekonomického rázu, protože velké množství kyslíku ve vypouštěném zpracovaném plynu zvyšuje spotřebu okysličovacího plynu. I když to je nenákladný plyn, jedná-li se o atmosférický kyslík, vyžaduje značných nákladů jak co se týče investic, tak elektrické energie při kompresi na požadovaný provozní tlak.

Dále je zde nezměřitelný aspekt celé problematiky, a to bezpečnost práce. Přesto, že tu nejsou při běžných provozních podmínkách podmínky pro vytváření výbušné kyslíko-cyklohexanové směsi, protože celý systém je vzhledem k teplotě pod horní hranicí bezpečnosti, příliš vysoká koncentrace kyslíku v odcházejícím odpadním plynu může být v následujících fázích nebezpečnou, například ve fázi chlazení plynu.

Proto ponechání příliš vysoké koncentrace kyslíku v odpadních plynech snižuje hranici bezpečnosti, která odděluje běžné provozní parametry od hranic bezpečnosti, určené možností tvorby výbušné směsi v systému. Obsah kyslíku v odpadním plynu je také důležitý z hlediska rozměru reaktoru, konkrétně z hlediska objemu reaktoru, použitého k oxidaci cyklohexanu. Zjistilo se, že používání reaktorů o menší velikosti při zachování nezměněných parametrů postupu způsobuje, že obsah kyslíku v odpadním plynu vzrůstá. Nutnost udržení obsahu kyslíku na únosné úrovni je potom jeden z důvodů, aby se používalo reaktorů o poměrně velké kapacitě.

U továren na výrobu cyklohexanu, které se v současné době staví s kapacitou řádově 100 000 tun/rok, může objem reaktoru značně překročit 100 m³. To s sebou však přináší vážné potencionální nebezpečí z hlediska bezpečnosti, protože reaktory obsahují převážně

cyklohexan o teplotě znatelně překračující teplotu varu za atmosférického tlaku.

V případě, že by aparatura byla někde propustná, může nastat náhlé odpařování cyklohexanu za vzniku tzv. výbušného mraku, který byl například příčinou známé katastrofy v to- várně na oxidaci cyklohexanu v Flixborough ve V. Británii v r. 1974.

Oprava proti takovému unikání je řešena v polském patentovém spisu č. 96 763. Základ- ním principem tzv. vnitřní bezpečnosti systému však musí být omezení obsahu hořlavých lá- tek v reaktoru, a to kdekoli je to možné.

Je známo, a to jak u reaktoru podle polského patentového spisu č. 64 449, tak u bate- rie reaktorů, používaných u jiných postupů, že se používá jednotného dávkování oxidačního plynu pro jednotlivé reakční stupně, přibližně úměrně k jejich objemu nebo/a k množství cyklohexanu, přítomnému v každém z nich.

Cílem vynálezu bylo vypracovat způsob vícestupňové oxidace cyklohexanu, který by umož- nil lépe zužitkovat kyslík, zaváděný do reakce s oxidačním plynem nebo/a který by odstra- nil překážky, stojící v cestě zmenšování rozměrů reaktoru, vzhledem k nadměrnému růstu kon- centrace kyslíku ve vypouštěných plynech.

Proti očekávání bylo zjištěno, že uvedeného cíle je možné dosáhnout vhodným dávkováním oxidačního plynu u jednotlivých reakčních stupňů.

Způsob podle vynálezu zahrnuje dávkování oxidačního plynu takovým způsobem, že do alespoň jednoho z počátečních reakčních stupňů se přivádí za jednotku času a jednotku obje- mu reaktoru takové množství oxidačního plynu, které je menší než průměrné množství propo- čtené pro celý vícedílný reaktor nebo pro celou baterii.

Následkem toho potom množství oxidačního plynu, které se vnáší do zbývajících, zejmé- na posledních částí vícestupňového reaktoru nebo do posledního reaktoru baterie reaktorů, je větší než průměrné množství vypočtené pro celý reaktor nebo pro celou baterii.

Podstatou způsobu vícestupňové oxidace cyklohexanu v kapalně fázi, za tlaku 0,8 až 1,0 MPa a teploty 150 až 165 °C, prováděné ve vícedílném reaktoru barbotérového typu nebo v baterii reaktorů zapojených do série, při kterém se oxidační plyn přivádí do jednotli- vých reakčních stupňů v množství od 15 do 150 m³ na 1 m³ reakčního objemu za hodinu, podle vynálezu je, že množství oxidačního plynu, které je menší o 1 až 50 % než průměrné množ- ství vypočtené pro celý vícedílný reaktor nebo baterii reaktorů, se přivádí do alespoň jed- noho z počátečních reakčních stupňů za jednotku doby a jednotku reakčního prostorového ob- jemu.

Způsob podle tohoto vynálezu se tedy může provádět tak, že diferencování dávek kyslí- ku se týká všech počátečních a konečných částí, například prvních dvou a posledních dvou částí pětídílného reaktoru, nebo se provádí tak, že difference množství plynu se týká menší- ho počtu částí nebo dokonce jen částí jediné.

Způsob podle vynálezu se může obdobně týkat i takového provedení, kde vícedílný reak- tor nebo baterie reaktorů má jednotlivé části nebo reaktory baterie téhož objemu, nebo ta- kového provedení, kde jednotlivé objemy jsou rozdílné. Využití myšlenky reakčního prostoru je určitou alternativou, protože při měnícím se množství oxidačního plynu, které se přivá- dí do reakce, může být v témže reakčním prostoru různé množství cyklohexanu, vzhledem k ob- jemovému přidání plynu do kapalno plynné disperze.

Výše popsaná alternativa však nevede k žádným znatelným přednostem.

Způsob podle tohoto vynálezu je dále blíže objasněn v příkladech provedení, z nichž příklady 1 a 3 jsou uvedeny pouze pro srovnání.

Objemy vzduchu jsou vztaženy na standardní podmínky, tlak 0,1 MPa a teplotu 0 °C.

Příklad 1

Vícedílný reaktor pro oxidaci cyklohexanu o celkovém objemu 80 m^3 je tvořen pěti částmi, z nichž každá má objem 16 m^3 . Při plnicím koeficientu 0,8 je reakční prostorový objem každé části $12,8 \text{ m}^3$. Tento reaktor, pracující pod tlakem 0,9 MPa a za teploty 160°C , s přidáním katalyzátorem na bázi naftenátu kobaltnatého, se plní vzduchem vháněným v množství $5\,000 \text{ m}^3/\text{h}$, přičemž do každé části se přivádí $1\,000 \text{ m}^3$ vzduchu za hodinu. Průměrná koncentrace kyslíku ve vypouštěném plynu, přepočteno na suchý plyn, činí 2,4 % objemových. Suchý reakční produkt má toto složení: 45,9 % cyklohexanolu, 22,5 % cyklohexanonu, 12,2 % cyklohexylhydroperoxidu, 14,9 % kyselin, esterů a jiných sloučenin netěkavých s vodní parou, 4,5 % kyselin, esterů a jiných sloučenin těkavých s vodní parou, přičemž údaje jsou přepočteny na směs neobsahující nezreagovaný cyklohexan. Selektivita způsobu stanovená pro cyklohexanol, cyklohexanon a cyklohexylhydroperoxid činí 81,9 % a byla vypočtena pro výše uvedenou směs, přičemž byly vzaty v úvahu ztráty plynných vedlejších produktů.

Příklad 2

Způsob se provádí za analogických podmínek ve stejném reaktoru jako v příkladu 1 pouze s tím rozdílem, že vzduch se vhání do jednotlivých částí reaktoru v množství $660 \text{ m}^3/\text{h}$ do první části, $830 \text{ m}^3/\text{h}$ do druhé části, $1\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ do třetí části, $1\,170 \text{ m}^3/\text{h}$ do čtvrté části a $1\,340 \text{ m}^3/\text{h}$ do páté části. Průměrná koncentrace kyslíku ve vypouštěném plynu, přepočteno na suchý plyn, činí 1,2 % objemových. Surový reakční produkt má toto složení: 45,8 % cyklohexanolu, 22,5 % cyklohexanonu, 13 % cyklohexylhydroperoxidu, 14,4 % kyselin, esterů a jiných sloučenin netěkavých s vodní parou, 4,3 % kyselin, esterů a jiných sloučenin těkavých s vodní parou, přičemž údaje jsou přepočteny na směs neobsahující nezreagovaný cyklohexan. Selektivita způsobu stanovená pro cyklohexanol, cyklohexanon a cyklohexylhydroperoxid činí 82,6 % a byla vypočtena pro výše uvedenou směs, přičemž byly vzaty v úvahu ztráty plynných vedlejších produktů.

Příklad 3

Způsob oxidace cyklohexanu se provádí jako v příkladu 1, přičemž celkový objem reaktoru činí 50 m^3 a objem každé z pěti částí je 10 m^3 . Při plnicím koeficientu 0,8 je reakční prostorový objem každé části 8 m^3 . Průměrná koncentrace kyslíku ve vypouštěném plynu, přepočteno na suchý plyn, činí 3,2 % objemových. Surový reakční produkt má toto složení: 45,2 % cyklohexanolu, 21,9 % cyklohexanonu, 12,8 % cyklohexylhydroperoxidu, 15,5 % kyselin, esterů a jiných sloučenin netěkavých s vodní parou, 4,6 % kyselin, esterů a jiných sloučenin těkavých s vodní parou, přičemž údaje jsou přepočteny na směs, která neobsahuje nezreagovaný cyklohexan. Selektivita způsobu stanovená pro cyklohexanol, cyklohexanon a cyklohexylhydroperoxid činí 80,7 % a byla vypočtena pro výše uvedenou směs, přičemž byly vzaty v úvahu ztráty plynných vedlejších produktů.

Příklad 4

Způsob oxidace cyklohexanu se provádí za provozních parametrů, celkového objemu reaktoru, objemu jednotlivých částí a plnicího koeficientu, jaké jsou uvedeny v příkladu 3, přičemž vzduch se vhání za podmínek popsaných v příkladu 2. Průměrná koncentrace kyslíku ve vypouštěném plynu, přepočteno na suchý plyn, činí 2,1 % objemových. Surový reakční produkt má toto složení: 45,2 % cyklohexanolu, 22,0 % cyklohexanonu, 13,3 % cyklohexylhydroperoxidu, 15,1 % kyselin, esterů a jiných sloučenin netěkavých s vodní parou. Selektivita způsobu stanovená pro cyklohexanol, cyklohexanon a cyklohexylhydroperoxid činí 81,3 % a byla vypočtena pro výše uvedenou směs, přičemž byly vzaty v úvahu ztráty plynných vedlejších produktů.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob vícestupňové oxidace cyklohexanu v kapalně fázi, za tlaku 0,8 až 1,0 MPa a teploty 150 až 165 °C, prováděné ve vícedílném reaktoru barbotérového typu nebo v baterii reaktorů zapojených do série, při které se oxidační plyn přivádí do jednotlivých reakčních stupňů v množství od 15 do 150 m³ na 1 m³ reakčního objemu za hodinu, vyznačující se tím, že množství oxidačního plynu o 1 až 50 % menší, než průměrné množství vypočtené pro celý vícedílný reaktor nebo baterii reaktorů, se přivádí do alespoň jednoho z počátečních reakčních stupňů za jednotku doby a jednotku reakčního prostorového objemu.