



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28. XII. 1963 (P 103 333)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25. I. 1968

Kl. 12 o, 25

MKP ~~C 07 f~~

C 07c, 13/18

UKD

Twórca wynalazku: mgr inż. Andrzej Krzysztoforski

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego, Tarnów
(Polska)

**Sposób odzyskiwania nieprzereagowanego cykloheksanu
z mieszaniny poreakcyjnej uzyskiwanej w procesie utleniania
cykloheksanu**

1

Utlennianie cykloheksanu powietrzem w fazie cie-
klej do cykloheksanolu, cykloheksanonu i kwasu
adypinowego prowadzi się z uwagi na kinetykę re-
akcji i ekonomikę procesu przy ograniczonym stop-
niu konwersji. Przyjęty stopień konwersji zależy od
pożądanego udziału kwasów karboksylowych w pro-
dukcie reakcji. Znane rozwiązania stosują konwer-
sję od 4 do 20%. Nieprzereagowany cykloheksan
odzyskuje się następnie z mieszaniny poreakcyjnej
najczęściej drogą destylacji i zwraca do procesu
utleniania. Z uwagi na skłonność cykloheksanonu
do polimeryzacji i możliwość estryfikacji cyklohe-
ksanolu powstającymi jednocześnie w procesie
kwasami, szczególnie korzystnie jest stosować de-
stylację heteroazeotropową (z parą wodną) lub de-
stylację pod zmniejszonym ciśnieniem.

Konieczność stosowania ograniczonego stopnia
konwersji pociąga za sobą recyrkulację dużych ilości
nieprzereagowanego cykloheksanu oddzielanego od
mieszaniny poreakcyjnej drogą destylacji; wymaga
to dużej aparatury oraz użycia znacznych ilości pa-
ry wodnej i wody chłodzącej, co rzutuje na koszt
produkcji. Zagadnieniem o zasadniczym znaczeniu
jest wobec tego ekonomiczne rozwiązanie operacji
odzyskiwania nieprzereagowanego cykloheksanu.

Wiadomo, że wobec prowadzenia procesu utle-
niania cykloheksanu pod ciśnieniem znacznie wyż-
szym od ciśnienia stosowanego przy destylacji
mieszaniny poreakcyjnej, należy między tymi eta-
pami redukować ciśnienie, wskutek czego nastę-

2

puje rozprężenie mieszaniny poreakcyjnej i adia-
baticzne odparowanie części nieprzereagowanego
cykloheksanu.

Znane rozwiązania nie wykorzystują w sposób
właściwy faktu rozprężania mieszaniny poreakcyj-
nej, z reguły wprowadzając po zredukowaniu
ciśnienia całość mieszaniny poreakcyjnej do ko-
lumnny destylacyjnej. Tak na przykład w sposobie
przytoczonym w niemieckim opisie patentowym
nr 1146876, mieszaninę poreakcyjną rozpręża się
w kolumnie, a pary cykloheksanu powstałe w dro-
dze rozprężania odbiera się łącznie z pozostałą
częścią nieprzereagowanego cykloheksanu, odpa-
rowanego wskutek ogrzewania do temperatury
110°C pozostałości poekspansyjnej w dolnej części
tejże kolumny. Znane rozwiązania nie wykorzy-
stują też w odpowiedni sposób znacznej entalpii
jednostkowej mieszaniny poreakcyjnej, znajdują-
cej się w reaktorze pod ciśnieniem 12—30 atn
i w temperaturze 120—180°C. W niektórych roz-
wiązaniach stosuje się nawet przeponowe chłó-
dzenie mieszaniny poreakcyjnej przed redukcją
ciśnienia.

Stwierdzono, że nieprzereagowany cykloheksan
można odzyskać w sposób bardziej ekonomiczny,
jeżeli rozprężanie i destylację przeprowadzi się
jako dwie niezależne operacje, przewidując osobny
odbór cykloheksanu odebranego w formie par
powstałych w wyniku rozprężania i zwrócenie go
do procesu po skropleniu.

Cykloheksan odebrany po rozprężeniu w formie par zawiera mało cykloheksanolu oraz cykloheksanonu i może być zwracany wprost do procesu utleniania. W razie potrzeby stężenie cykloheksanolu i cykloheksanonu można dodatkowo obniżyć prostym sposobem, na przykład przez deflegmację. Sposób według wynalazku ma tę przewagę nad sposobem podanym we wspomnianym niemieckim opisie patentowym nr 1146876, że unika się mieszania stosunkowo czystych par cykloheksanu powstałych w wyniku rozprężania z parami innych związków znajdujących się w kolumnie destylacyjnej.

Sposobem według wynalazku rozprężanie do ciśnienia stosowanego przy destylacji mieszaniny poreakcyjnej prowadzi się w jednym lub dwu stopniach, z odpowiednim wykorzystaniem ciepła, co pozwala ograniczyć zużycie pary wodnej i wody chłodzącej i poprawić bilans energetyczny i ekonomikę produkcji cykloheksanolu, cykloheksanonu i kwasu adypinowego z cykloheksanu.

W przypadku rozprężania jednostopniowego pary, cykloheksanu powstałe w drodze adiabatycznego odparowania i odebrane z rozprężacza skrapla się i zawraca wprost do procesu utleniania cykloheksanu, a do kolumny destylacyjnej wprowadza się jedynie pozostałą w rozprężaczu ciecz, co pozwala zmniejszyć średnicę kolumny destylacyjnej i w przypadku stosowania destylacji z parą wodną ograniczyć ilość pary. Oprócz tego uzyskuje się polepszenie warunków wymiany masy w kolumnie destylacyjnej, gdyż gazy obojętne, rozpuszczone uprzednio w mieszaninie poreakcyjnej pod ciśnieniem procesu utleniania, ulegają desorpcji w czasie rozprężania mieszaniny poreakcyjnej i odprowadzane są wraz z parami cykloheksanu, które nie przechodzą już przez kolumnę destylacyjną.

Ciepło skraplania par cykloheksanu wychodzących z rozprężacza można odebrać w części lub całości za pomocą zimnego cykloheksanu, uzyskanego jako destylat z wyżej wspomnianej kolumny, który przed zawróceniem do procesu utleniania wymaga podgrzania. Ciepło skraplania można odebrać przeponowo lub bezprzeponowo.

W przypadku rozprężania dwustopniowego pary cykloheksanu wychodzące z rozprężacza I stopnia, pracującego pod ciśnieniem wyższym od ciśnienia stosowanego przy destylacji mieszaniny poreakcyjnej, wykorzystuje się jako medium grzejne w kolejnej operacji oddzielenia nieprzereagowanego cykloheksanu w drodze destylacji heteroazeotropowej lub próżniowej, i po przeponowym skropleniu w odparowniku kolumny destylacyjnej zawraca się do procesu utleniania. Nie odparowana w rozprężaczu I stopnia ciecz wchodzi przez zawór dławiący do rozprężacza II stopnia, który znajduje się pod ciśnieniem stosowanym przy destylacji mieszaniny poreakcyjnej.

Pary cykloheksanu z rozprężacza II stopnia, które zawierają niewielkie już ilości gazów obojętnych można wprowadzać do kolumny destylacyjnej lub też bezpośrednio skraplać i zawracać do procesu utleniania cykloheksanu. Nie odparowana w rozprężaczu drugiego stopnia ciecz spływa do kolumny destylacyjnej.

Podobnie jak w przypadku rozprężania jednostopniowego, ciepło skraplania par cykloheksanu wychodzących z rozprężacza II stopnia można odebrać przeponowo lub bezprzeponowo za pomocą zimnego cykloheksanu — destylatu, podgrzewanego przed zawróceniem do procesu utleniania.

Przedmiot wynalazku opisano w przykładach w oparciu o schematy układów przedstawionych na fig. 1 i 2, przy czym fig. 1 przedstawia układ z rozprężaniem jednostopniowym opisany niżej w przykładzie I, a fig. 2 — układ z rozprężaniem dwustopniowym opisany w przykładzie II.

Przykład I. Reaktor utleniania 1 pracujący pod ciśnieniem 20 atn i w temperaturze 150°C opuszcza mieszanina poreakcyjna w ilości około 5100 kg/h, zawierająca około 91% nieprzereagowanego cykloheksanu i 9% produktów reakcji. Na zaworze redukcyjnym mieszaninę dławii się do ciśnienia atmosferycznego i wprowadza do rozprężacza 2, gdzie w formie par oddziela się około 1780 kg/h cykloheksanu, a temperatura obniża się do około 80°C. Ciecz z rozprężacza 2 poddaje się w celu dalszego oddzielenia nieprzereagowanego cykloheksanu — destylacji heteroazeotropowej w układzie składającym się z kolumny destylacyjnej 3, odparownika obiegowego 4, skraplacza — chłodnicy 5 i rozdzielacza 6. Pary cykloheksanu z rozprężacza 2 skrapla się w skraplaczu 7, odbierając ciepło skraplania zimnym cykloheksanem — destylatem, oraz w skraplaczu 8 chłodzonym wodą. Cykloheksan — destylat i cykloheksan ze skraplaczy 7 i 8 zawraca się do procesu utleniania pompami obiegowymi 9 i 10.

Przykład II. Reaktor utleniania 1 pracujący pod ciśnieniem 20 atn i w temperaturze 150°C opuszcza mieszanina poreakcyjna w ilości około 5100 kg/h zawierająca około 91% nieprzereagowanego cykloheksanu i 9% produktów reakcji.

Na zaworze redukcyjnym mieszaninę dławii się do ciśnienia 1,5 atn i wprowadza do rozprężacza I stopnia 2, gdzie w formie par oddziela się około 950 kg/h cykloheksanu, a temperatura obniża się do około 115°C. Ciecz z rozprężacza 2 wchodzi przez zawór redukcyjny do rozprężacza II stopnia 3, pracującego pod ciśnieniem atmosferycznym, gdzie odparowuje około 830 kg/h cykloheksanu, a temperatura obniża się do 80°C. Ciecz i pary z rozprężacza 3 poddaje się destylacji heteroazeotropowej w układzie składającym się z kolumny destylacyjnej 4, odparowników obiegowych 5 i 6, skraplacza-chłodnicy 7 i rozdzielacza 8. Jako medium grzejne w odparowniku 5 służą pary cykloheksanu z rozprężacza 2. Skroplony w odparowniku 5 cykloheksan łączy się z cykloheksanem-destylatem z rozdzielacza 8 i zawraca się do procesu utleniania pompą obiegową 9.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania nieprzereagowanego cykloheksanu z mieszaniny poreakcyjnej uzyskiwanej w procesie utleniania cykloheksanu, przez

