



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16. 04. 77 (P. 197 468)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04. 12. 78

Opis patentowy opublikowano: 15. 05. 1982

Int. Cl.² C07C 51/20

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Miejscowość: _____

Twórcy wynalazku: Urszula Szałajko, Jerzy Padowicz

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego, Gliwice (Polska)

**Sposób utleniania węglowodorów nasyconych, zwłaszcza
naftowych w fazie ciekłej oraz urządzenie do utleniania
węglowodorów nasyconych zwłaszcza w fazie ciekłej**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania węglowodorów nasyconych zwłaszcza frakcji naftowych w fazie ciekłej oraz urządzenie do utleniania węglowodorów nasyconych.

Sposób utleniania węglowodorów w fazie ciekłej, przebiegający autokatalitycznie lub w obecności katalizatorów prowadzi się w celu otrzymania kwasów karboksylowych lub kwasów karboksylowych z innymi grupami funkcyjnymi czyli tzw. oksykwasów. Utlenianie prowadzi się tlenem powietrza (znane są również metody stosujące powietrze wzbogacone w tlen), w podwyższonych temperaturach 380—430°K, pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym do 2 MPa. W instalacjach przepływowych ciekłą zawartość reaktora utleniania odprowadza się w sposób ciągły do systemu urządzeń, w których następuje wydzielenie produktów (zwykle metodą ekstrakcji wodnym roztworem NaOH). Część surowca, która nie uległa przemianie do kwasów karboksylowych złożona z nieprzereagowanych węglowodorów i związków tlenowych o niższym stopniu utleniania jest przemywana wodą. Po oddzieleniu większej części wody przez odstawianie, fazę organiczną podgrzewa się do temperatury 370—380 K, celem odparowania pozostałej części wody i wraz z wytworzoną parą wodną zwraca do reaktora utleniania, do którego doprowadza się także świeży surowiec węglowodorowy w ilości potrzebnej do utrzymania stałego poziomu cieczy.

Sposoby utleniania węglowodorów w fazie ciekłej

2

są realizowane w urządzeniach typu zbiornikowego. Reaktor utleniania jest zwykle zbiornikiem cylindrycznym wyposażonym w urządzenie dyszowe lub mechaniczne mieszadło turbinowe służące do intensywnego kontaktowania gazowego czynnika utleniającego tlenu z ciekłymi węglowodorami znajdującymi się w reaktorze. Wytworzone kwasy karboksylowe wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej w dwóch lub trzech kolonach z wypełnieniem lub w kilkustopniowym układzie mieszalników i odstojników. (U. Szałajko, Kwasy tłuszczowe z ciekłych alkanów naftowych, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Chemia z. 5 nr 25, 1961; F. Asinger, Die Petrochemische Industrie, Akademie Verlag, Berlin 1971, M. K. Cyskowski, Sintez żyрных кислот и спиртов окислением жидких парафинов, Goschimizdat, Leningrad 1960).

Utlenianie węglowodorów sposobem według wynalazku prowadzi się w urządzeniu przepływowym w ten sposób, że świeże nasycone węglowodory razem z wodną emulsją nieprzereagowanych węglowodorów oraz związków tlenowych niezmydlonych wprowadza się do strefy utleniania w fazie ciekłej w przeciwnym kierunku do oparów i gazów wydzielających się w reakcji opuszczających strefę dla oddzielania i usuwania wody i niskocząsteczkowych związków tlenowych. Przy takim wprowadzaniu substratów następuje frakcjonowanie wprowadzanego surowca.

W wyniku przeciwnieprądowego frakcjonowania sub-

stratów zasilających reaktor następuje odprowadzenie wody i niskocząsteczkowych związków tlenowych, które są inhibitorami procesu utleniania. Związki te zostają usunięte ze strumienia substratów spływającego do strefy utleniania. Równocześnie w strumieniu ciekłych substratów są absorbowane i zawracane do reaktora węglowodory i kwasy karboksylowe (C_5 i wyższe) unoszone ze strefy utleniania przez gazy. Utlenianie prowadzi się tlenem powietrza korzystnie o temperaturze 393 do 423°K zależnie od rodzaju surowca do stopnia przemiany surowca węglowodorowego określonego liczbą kwasową 16—45 mg KOH/g. Ten stopień przemiany jest większy niż w znanych sposobach, w których utlenianie prowadzi się do 5—15 mg KOH/g w obawie przed wytworzeniem zwiększonych ilości niepożądanych związków wielofunkcyjnych np. hydroksykwasów. Zastosowanie segmentu frakcjonującego w urządzeniu według wynalazku pozwala na osłabienie występowania tego zjawiska, dzięki zwiększeniu stopnia oddzielenia produktów reakcji hamujących proces utleniania węglowodorów.

Urządzenie do utleniania węglowodorów nasyconych według wynalazku składa się z czteroczęściowego reaktora kolumnowego złożonego z właściwej części reakcyjnej, deflegmatora, oddzielnicy wody kondensacyjnej i części frakcjonującej. Część reakcyjna znajdująca się w dolnej części reaktora jest od góry połączona z częścią frakcjonującą, która ma postać skrubera z wypełnieniem, w którego górnej części znajduje się oddzielnica wody kondensacyjnej. Od góry reaktor utleniania zamyka deflegmator umieszczony bezpośrednio nad oddzielnicą wody kondensacyjnej. Reaktor jest połączony z aparatem do rozdzielania produktów utleniania, który ma w części środkowej przestrzeń mieszania wyposażoną w mieszadło mechaniczne, przy czym przestrzeń mieszania jest umieszczona koncentrycznie w przestrzeni odstawanania i oddzielona jest od niej przegrodą z cylindrycznym przelewem. Wewnątrz część przemywania jest oddzielona od przestrzeni mieszania i przestrzeni odstawanania pełną przegrodą i połączona z przestrzenią odstawanania rurą przelewową.

Wydzielenie składników kwaśnych z mieszaniny poreakcyjnej przeprowadza się w sposób ciągły w urządzeniu kolumnowym złożonym z trzech części, z których część środkowa jest wyposażona w mieszadło mechaniczne. Zewnątrz przestrzeni mieszania znajduje się przestrzeń odstawanania części węglowodorowej od produktów zobojętniania składników kwaśnych. Przestrzeń ta jest oddzielona od części środkowej przegrodą uformowaną w cylindryczny przelew. Dolna część aparatu oddzielona od przestrzeni mieszania i odstawanania pełną przegrodą jest przeznaczona do przemywania węglowodorów doprowadzanych rurą przelewową oddzielanych w części odstawanania od reagenta stosowanego do wydzielenia składników kwaśnych.

W sposobie według wynalazku część nieprzereagowanych do celowego produktu składników razem ze świeżym surowcem doprowadza się poprzez segment frakcjonujący, spełniający funkcję wymiennika ciepła i masy. Dzięki umożliwieniu wymiany ciepła i masy pomiędzy strumieniem zasilającym reaktor a parami węglowodorów, niskocząsteczkowych związków tlenowych i wody doprowadzanymi z powietrzem z reaktora następuje oddestylowanie wody z zawracanej do reaktora nieprzereagowanej części surowca, podgrzewanie wstępne surowca świeżego, wytworzenie w kolumnie oroszenia ze skondensowanych par unoszonych z reaktora z powietrzem i zawrócenie ich do przestrzeni reakcyjnej. Powoduje to z jednej strony znaczne poprawienie bilansu energetycznego procesu, z drugiej strony zwiększenie stopnia oddzielenia wody reakcyjnej, działającej hamująco na proces utleniania węglowodorów i nawrócenia do reaktora unoszonych z powietrzem związków organicznych.

Aparat proponowany do rozdzielania produktów utleniania od nieprzereagowanych węglowodorów stanowi, w odróżnieniu od dotychczas stosowanych, jedno urządzenie, w którym realizuje się kilka procesów jednostkowych mieszanie połączone z reakcją chemiczną, odstawanie i ekstrakcję. Zmniejsza to znacznie całkowitą przestrzeń zajmowaną przez urządzenie do rozdzielania produktów reakcji, jak też ilość linii transportujących w porównaniu ze znanymi urządzeniami przeznaczonymi do tego celu. Rozmieszczenie współosiowe części mieszalnikowej i odstawanania produktu powoduje zmniejszenie strat cieplnych.

Przedmiot wynalazku jest pokazany w przykładzie wykonania na rysunku, który przedstawia schemat urządzenia do utleniania węglowodorów w fazie ciekłej oraz obieg czynników reagujących.

Część reakcyjną 1 czteroczęściowego reaktora kolumnowego o pojemności 1,5 dm³ napełnia się do 2/3 objętości frakcją naftową o granicach temperatur wrzenia 523—623°K, pozbawioną węglowodorów aromatycznych lub frakcją n-alkanów o tym samym zakresie temperatur wrzenia. Surowiec węglowodorowy jest zmieszany uprzednio z nieprzereagowanymi węglowodorami i związkami tlenowymi o niższym stopniu przemiany niż kwasy, zawracanymi z urządzenia do oddzielania kwasów i reaguje w temperaturze 413°K w części reakcyjnej 1 z tlenem powietrza. Powietrze przechodzące przez warstwę węglowodorów jest doprowadzane z szybkością 3,5 dm³/h poprzez spiek umieszczony w dolnej części reaktora. Powietrze przechodzące przez warstwę węglowodorów reaguje z nimi, w wyniku czego powstają związki tlenowe o różnym stopniu utlenienia: kwasy, alkohole, ketony, aldehydy, hydroksykwasy. Po osiągnięciu najbardziej korzystnego stopnia przemiany surowca określanego liczbą kwasową 40 mg KOH/g opuszcza on strefę reakcji. Szybkość dozowania reagentów dobiera się tak, aby średni czas przebywania surowca w strefie reakcji wynosił 2 godziny.

Pary węglowodorów i produktów utleniania unoszone z powietrzem z przestrzeni reakcyjnej przechodzą kolejno przez część frakcjonującą 4, oddzielnica wody kondensacyjnej 3 i deflegmator 2. Ciekłe produkty reakcji razem z nieprzereagowanymi węglowodorami czyli tzw. oksydat są odprowadzane w części reakcyjnej 1 reaktora kolumnowego do środkowej części urządzenia do oddzielania kwasów karboksylowych wyposażonej w mieszadło mechaniczne 6. Do tej części doprowadza się w spo-

sób ciągly 5% roztwór ługu sodowego w ilości odpowiadającej 30 procentowemu nadmiarowi w stosunku do liczby zmydiania oksydatu. Powstające w wyniku zobojętniania mydła przechodzą poprzez cylindryczny przelew 9 do przestrzeni odstawania 7, oddzielonej od części środkowej przegrodą 8. Górna warstwa węglowodorowa, oddzielona od roztworu mydeł, który poddaje się oddzielnie obróbce termicznej i wydzielaniu kwasów, spływa rurą przelewową 12 do przestrzeni przemywania 10 oddzielonej od przestrzeni mieszalnikowej 5 i odstawania 7 pełną przegrodą 11, dokąd doprowadza się również wodę w celu usunięcia z warstwy węglowodorowej resztek roztworu ługu i mydeł.

Przemyte węglowodory są tłoczone pompą do strumienia świeżego surowca dodawanego w ilości potrzebnej do utrzymania stałego poziomu cieczy w reaktorze i doprowadzone do części frakcjonującej 4 reaktora kolumnowego. Następuje tu wstępne podgrzewanie surowca świeżego, oddestylowanie wody i niskocząsteczkowych związków tlenowych z zawracanej do reaktora części węglowodorowej oraz wytworzenia orosienia z części skondensowanych par unoszonych z powietrzem z przestrzeni reakcyjnej 1. Pozostała część par produktów lotnych ulega skropleniu w deflegmatorze 2 i ścieka do oddzielnika wody 3, w którym następuje oddzielenie wody kondensacyjnej, odprowadzanej na zewnątrz od węglowodorów spływających do przestrzeni reakcyjnej 1 poprzez segment frakcjonujący 4.

Postępując zgodnie z przykładem w warunkach ustabilizowanej dynamicznie instalacji w ciągu 10 godzin wprowadzono do reaktora 1 świeży surowiec. Wydajność pompy dozującej wynosiła 73 g frakcji naftowej na godzinę. Równocześnie w przestrzeni odstawania 7 odbierano roztwór mydeł wytworzonych w wyniku procesu. Z roztworu mydeł zebranego w ciągu 10 godzin trwania próby oddzielano kwasy karboksylowe przez wykwaszenie roztworu mydeł kwasem siarkowym. W wyniku otrzymano 425 g kwasów jednokarboksylowych o liczbie kwasowej 246 g KOH/g i liczbie estrowej 49 mg KOH/g. Wydajność procesu w tej próbie wynosiła: 58,2% przy szybkości tworzenia kwasów karboksylowych równej 42,5 g/h.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania węglowodorów nasyconych, zwłaszcza naftowych w fazie ciekłej tlenem powietrza do odpowiednich kwasów karboksylowych lub oksykwasów metodą ciągłą, z wydzieleniem z mieszaniny poreakcyjnej wytworzonych kwasów przez zmydlenie za pomocą alkaliów, w którym wodną emulsją nieprzereagowanych węglowodorów oraz niezmydlonych związków tlenowych wytworzoną podczas wydzielania kwasów z mieszaniny poreakcyjnej łączy się ze świeżymi nasyconymi węglowodarami i zawraca się w sposób ciągły do strefy utleniania, **znamienny tym**, że świeże nasycone węglowodory razem z wodną emulsją nieprzereagowanych węglowodorów oraz związków tlenowych niezmydlonych wprowadza się do strefy utleniania w fazie ciekłej w przeciwnym kierunku do oparów i gazów wydzielających się w reakcji, opuszczających strefę dla oddzielenia i usuwania wody i niskocząsteczkowych związków tlenowych.

2. Urządzenie do utleniania węglowodorów nasyconych, zwłaszcza naftowych w fazie ciekłej, składające się z reaktora i aparatu do rozdzielu produktów, **znamiennie tym**, że składa się z czteroczęściowego reaktora kolumnowego złożonego z właściwej części reakcyjnej (1), deflegmatora (2), oddzielnika wody kondensacyjnej (3) i części frakcjonującej (4), przy czym część reakcyjna (1) znajdująca się w dolnej części reaktora jest od góry połączona z częścią frakcjonującą (4), która ma postać skrubera z wypełnieniem, w którego górnej części znajduje się oddzielnik wody kondensacyjnej (3) a od góry reaktor utleniania zamyka deflegmator (2) umieszczony bezpośrednio nad oddzielnikiem wody kondensacyjnej (3), przy czym reaktor jest połączony z aparatem do rozdzielu produktów utleniania, który ma w części środkowej przestrzeń mieszania (5) wyposażoną w mieszadło mechaniczne (6), przy czym przestrzeń mieszania (5) jest umieszczona koncentrycznie w przestrzeni odstawania (7) i oddzielona jest od niej przegrodą (8) z cylindrycznym przelewem (9) wewnątrz, a część przemywania (10) jest oddzielona od przestrzeni mieszania (5) i przestrzeni odstawania (7) pełną przegrodą (11) i połączona z przestrzenią odstawania (7) rurą przelewową (12).

