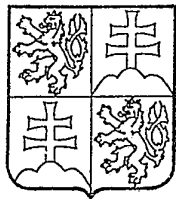


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

272 791

(11)

(13) B 2

(51) Int. Cl.⁵

C 07 C 27/10,

C 07 C 49/403

(21) PV 5109-88.L

(22) Přihlášeno 15 07 88

(30) Právo přednosti 15 07 87 PL (P-266877)

(40) Zveřejněno 11 04 90

(45) Vydáno 02 12 91

(72) Autor vynálezu

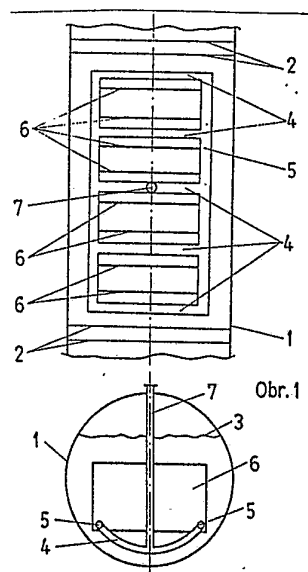
(73) Majitel patentu

KRZYSZTOFORSKI ANDRZEJ ing., TARNÓW, BALCERZAK KAZIMIERZ,
WARSZAWA, GUCWA ANTONI JANUSZ ing., TARNÓW, JANITZ ALINA ing.
WARSZAWA, KASZNIA ANDRZEJ ing., TARNÓW, KMIEĆ JÓZEF ing.,
DEBICA, LUBIEWA-WIELEZYŃSKI WOJCIECH ing., WARSZAWA, MACZUGA
JAN ing., TARNÓW, POCHWALSKI MAREK ing., PULAWY, POHORECKI
RYSZARD ing., WARSZAWA, RYGIEL STANISŁAW ing., SZPARSKI
JÓZEF ing., TARNÓW, USZYŃSKI ALEKSANDER ing., PULAWY,
VIEWEGER TADEUSZ ing., ZYLBERSZTEJN MICHAŁ ing., WARSZAWA (PL)
ZAKŁADY AZOTOWE IM.F.DZIERŻYŃSKIEGO, TARNÓW (PL)

(54)

Zařízení pro oxidaci cyklohexanu

(57) Zařízení pro oxidaci cyklohexanu se skládá z horizontálního bubnu rozděleného do několika sekcí, opatřeného distribučními trubkami pro oxidační plyn s více perforovanými rameny 4, která jsou kolmá ke směru toku reakční kapaliny. Jednotlivá ramena 4 distribučních trubek leží ve vzdálenosti 400 až 550 mm tak, že se bubliny oxidačního plynu ze sousedních ramen nemísí. Mezi jednotlivými rameny jsou umístěny cirkulační přepážky 6, které jsou ponořené pod hladinu 3 kapaliny a které ponechávají volný prostor nad dnem reaktoru.



Obr. 2

Vynález se týká zařízení k oxidaci cyklohexanu v kapalné fázi za použití plynu obsahujícího kyslík, dále zajištění zlepšení selektivity procesu a vyššího stupně využití kyslíku.

Oxidace cyklohexanu v kapalné fázi je technologická metoda obecně používaná v chemickém průmyslu.

Oxidace uhlovodíků v kapalné fázi je technologická metoda, která se v chemickém průmyslu běžně používá. Při oxidaci cyklohexanu jsou požadované produkty - cyklohexanol a cyklohexanon - oxidovatelné mnohem snadněji než samotný cyklohexan a reagují za tvorby vedlejších produktů, hlavně mono- a dikarboxylových kyselin. Tím dochází k těžkostem při dosahování vysoké selektivity reakce.

Bez ohledu na omezení stupně konverze použité metody je další známou metodou zlepšení selektivity postupu oxidace uhlovodíků její provedení v několika seriově spojených reakčních stupních omezujících takzvané zpětné mísení. Způsob zavedení oxidačního plynu do reakční kapaliny je významným faktorem v postupech oxidace uhlovodíků.

Oxidační plyn je zaváděn do reakční kapaliny v její nejspodnější vrstvě. Je zaváděn ve formě bublinek, získaných použitím například perforovaného dna, porézních distributorů vyrobených z keramiky nebo sintrovaných kovů nebo distribuovaný pomocí vhodně perforovaných trubek. U trubkových distributorů vyrobených například ve formě mříží s horizontálním uspořádáním jsou trubky uspořádány a perforovány takovým způsobem, aby se získal - stejně jako u perforovaného dna a porézních distributorů - jednotný tok oxidačního plynu nad celou rovinou distributoru a jednotná rychlost jeho průtoku objemem reakční kapaliny. Proto nad povrchem distributoru vzniká vzestupný pohyb celého objemu kapaliny a sestupný pohyb této kapaliny je možný pouze při hranicích plochy distributoru poblíž stěn reaktoru. Tento systém zabráňuje mísení v oddělených sekcích reaktoru, protože vzestupující kapalina musí procházet delší cestou než dosáhne sestupné zóny (podél stěn reaktoru nebo podél stěn příčných přepážek, rozdělujících reaktor na sekce). Tento způsob zavedení oxidačního plynu může způsobit celkové vyčerpání rozpuštěného kyslíku, což může mít za následek, že v dané sekci vzniknou velké objemy, kde reakce neproběhne, způsobené nedostatkem rozpuštěného kyslíku a skutečností, že se dále nerozpouští v horních zónách sloupce kapaliny, který je v kontaktu s oxidujícím plynem a ve kterém je stupeň vyčerpání kyslíku vysoký. Jelikož vsádka oxidačního plynu na sekci reaktoru je konstantní, část objemu sekce nevyužitá pro reakci má za následek to, že v jiných částech sekce dochází k předávkování oxidační směsí a dochází k další oxidaci - tj. oxidaci požadovaných produktů na produkty vedlejší. V reaktorech s většími průměry jsou sestupné zóny tvořeny dodatečně v ose reaktoru tvořeným horizontálním válcem nebo jsou také zóny, které jsou s jeho osou paralelní.

Známa zařízení pro oxidaci uhlovodíků zahrnují několik oddělených reaktorů nádržkového typu seriově spojených trubkovým systémem nebo jsou ve formě jednoho reaktoru zahrnujícího několik serií spojených reaktorových sekcí. Například reaktor doložený v popisu polského patentu č. 64449 je horizontální buben rozdělený do sekcí páry připojených dělicích stěn, z nichž na jedné je přepadová přepážka pro reakční kapalinu a druhá uzavírá parní prostor sousedících sekcí. Tyto sekce jsou perforovány trubkovými distributory vyrobenými například ve formě mříží, kterou je oxidační plyn zaváděn do reakční kapaliny.

Reaktor uvedený v polském patentu č. 136028 je zlepšenou verzí tohoto řešení. Zlepšení spočívá ve struktuře mříží trubkových distributorů složených z více ramen zakřivených podle dna reaktoru, která jsou umístěna křížem k ose reaktoru a spojena s trubkovými prvky

paralelně s jeho osou. Zlepšení spočívá také v takových perforacích distributorů, které ve svých horních vyústěních jsou umístěny ve větších vzdálenostech, než v jejich centrálních částech. Tento způsob umožňuje dosažení jednotného výtoku oxidačního plynu z distributoru ve stejnou dobu, zabráňuje nadměrné intenzitě průtoku plynu na koncích ramen, mající za následek nedostatečnou absorpci kyslíku.

Toto řešení také dovoluje možnost vynechání některých neperforovaných sekcí distributoru, tj. v podélné ose reaktoru, sloužících pro vytvoření podélné sestupné zóny kapaliny, a to nejen v reaktoru nebo mezi reakčními stěnami, ale také nad těmito neperforovanými sekcemi.

Jak v rozsahu technologie, tak v rozsahu použitých zařízení nevyčerpávají známá řešení možnosti pro dosažení dalšího zlepšení selektivity postupu oxidace uhlovodíků a stupně využití kyslíku, tj. snížení jeho koncentrace v odpadních plynech.

Uvedené nedostatky byly odstraněny zařízením podle vynálezu k oxidaci cyklohexanu v kapalně fázi, obsahujícím horizontální buben, rozdělený do několika sekcí opatřených distribučními trubkami pro oxidační plyn s perforovanými rameny kolmými ke směru toku kapaliny, jehož podstata spočívá v tom, že jednotlivá ramena distribučních trubek jsou umístěna ve vzájemné vzdálenosti od 400 do 550 mm.

Výhodně jsou mezi jednotlivými rameny cirkulační přepážky, umístěné pod hladinou kapaliny s volným prostorem nad dnem reaktoru.

Mezi rameny jsou výhodně umístěné dvě cirkulační přepážky.

Mezi rameny je výhodně umístěna jedna cirkulační přepážka.

Zařízení k oxidaci cyklohexanu v kapalně fázi podle vynálezu je horizontální válcový buben, rozdělený do série sekcí opatřených trubkovými distributory oxidačního plynu. Distributory se skládají z většího počtu perforovaných ramen, která jsou kolmá na směr toku kapaliny. Jednotlivá ramena distributorů jsou umístěna v takových vzájemných vzdálenostech, které brání smísení plynových bublin ze sousedních ramen, přičemž tato vzdálenost je v rozmezí od 400 do 550 mm. Pro zvýšení cirkulace se používá cirkulačních přepážek umístěných mezi jednotlivými rameny a s nimi paralelních. Tyto přepážky jsou ponořeny pod povrch kapaliny tak, že nad dnem reaktoru zůstane volný prostor. Tyto přepážky jsou umístěny v párech mezi sousedními rameny. V tomto případě tvoří oddělené prostory vzestupné kapaliny - nad rameny - a sestupné kapaliny - mezi přepážkami-. Podle jiného výhodného provedení zařízení podle vynálezu jsou přepážky umístěny jednotlivě mezi dvěma sousedícími rameny.

V tomto případě pak neoddělují vzestupné a sestupné plochy kapaliny, nýbrž cirkulace podél jednotlivých ramen distributorů.

V zařízení podle vynálezu je reakční kapalina, která se pohybuje od vstupu do reakční sekce k jejímu výstupu, dopravována směrem vzhůru proudem bublin oxidačního plynu, který je přiváděn příčně ke směru toku této kapaliny. Kapalina pak padá dolů v příčně neplynované oblasti mezi proudy bublin oxidačního plynu, který je přiváděn příčně ke směru toku této kapaliny. Kapalina pak padá dolů v příčně neplynované oblasti mezi proudy bublin. Na dně kapalina opět přichází do styku s bublinami plynu a ještě jednou je dopravována směrem vzhůru. Při průchodu od vstupního k výstupnímu otvoru reakční sekce tedy kapalina

několikrát stoupá a klesá. Tím dojde k intenzivní, vícestupňové cirkulaci reakční kapaliny okolo roviny kolmé ke směru toku kapaliny v oblastech sestupného pohybu kapaliny, kam není přiváděn čerstvý oxidační plyn. Kyslík, který je již rozpuštěn v cyklohexanu, je takto spotřebován v reakci a reakce pak probíhá při nižší koncentraci kyslíku, což je výhodné pro dosažení selektivity reakce. Cirkulace reakční kapaliny okolo roviny kolmé ke směru toku této kapaliny probíhá pak buď jako taková, nebo se provádí současně se známou cirkulací okolo roviny rovnoběžně se směrem toku kapaliny.

Zařízení podle vynálezu je schematicky zobrazeno na připojených obrázcích, kde na obr. 1 znázorňuje horizontální podélný řez sekci reaktoru a obr. 2 vertikální příčný řez touto sekci.

Zařízení k oxidaci cyklohexanu v kapalně fázi je tvořeno horizontálním bubnem rozděleným do šesti sekcí, ohraničených stěnami 1 s dělicími přepážkami 2. S výjimkou šesté sekce určené pro rozklad cyklohexenylhydrogenperoxidu jsou všechny sekce opatřeny mřížovými distributory oxidačního plynu s obloukovými perforovanými trubkovými rameny 4 uloženými příčně k ose reaktoru a s elementy spojujícími podélné trubky 5. Mezi jednotlivými rameny jsou páry přepážek 6 umístěny pod hladinou 3 reakční kapaliny nad dnem reaktoru. Vzduch je do distributorů dodáván přívodem 7.

Příklady provedení.

P ř í k l a d 1

Ve vertikálním válcovém reaktoru o celkovém objemu 110 m^3 rozděleném do 6 sekcí, byla kontinuálním způsobem prováděna oxidace cyklohexanu vzduchem pod tlakem $0,8 \text{ MPa}$ a při teplotě 160°C . Bylo použito $130 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ cyklohexanu za přídavku 1 ppm kobaltu ve formě naftenátu kobaltnatého jako katalyzátoru a vzduchu o celkovém objemu $5800 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Jednotlivé sekce reaktoru s dělicími přepážkami 2 byly ohraničeny stěnami 1. S výjimkou šesté sekce určené pro rozklad cyklohexenylhydrogenperoxidu byly všechny zbývající sekce opatřeny mřížovými distributory oxidačního plynu, obsahujícími obloukovou perforovanou trubkovou ramena 4 uložená příčně k ose reaktoru, a podélné trubky 5 spojující elementy. Ramena 4 byla umístěna tak, že se vyloučilo mísení bublin tvořených v sousedních ramenech. Jejich vzdálenost činila 450 mm . Mezi jednotlivými rameny 4 byly páry přepážek 6 umístěny tak, že byly ponořeny pod hladinou 3 reakční kapaliny a nad dnem reaktoru ponechaly volný prostor. Vzduch byl do distributorů dodáván přívodem 7.

Dělicími přepážkami 2 jednotlivých sekcí vzduch proudil od ramen 4 distributorů ve formě proudu bublin, tvarovaného do plochého proudu napříč směru toku kapaliny a odděleně od zón bez přístupu vzduchu. V proudových zónách měla reakční kapalina společně se vzduchovými bublinami v sestupný pohyb, zatímco v zónách nevzduchových, oddělených od výše uvedených, vzniká sestupný pohyb kapaliny. Proto vzniká intenzivní cirkulace v objemu kapaliny zpracovávané oxidačním činidlem.

Dosažená selektivita reakce stanovená na základě výsledků analýzy kapalného produktu reaktoru vztažená na: cyklohexanol, cyklohexanon a cyklohexylhydrogenperoxid, činila 85% .

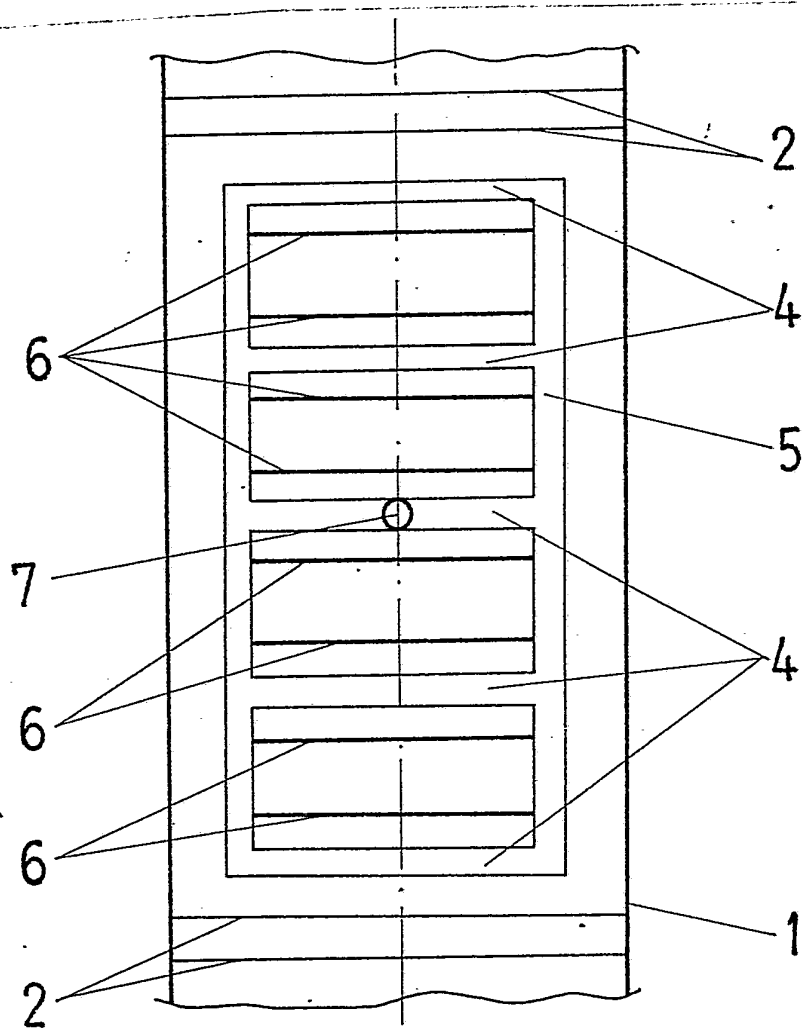
P ř í k l a d 2. Srovnávací příklad.

V reaktoru o stejném celkovém objemu a počtu reakčních sekcí, jehož distributory byly opatřeny rameny ve vzájemné vzdálenosti 350 mm a který neměl rovnoběžné přepážky mezi jednotlivými rameny, které byly ponořeny pod hladinu reakční kapaliny tak, že nad dnem reaktoru zůstal volný prostor, byla prováděna oxidace cyklohexanu při stejném tlaku a teplotě a při stejném dávkování reakčních činidel. Při tomto provedení činila dosažená selektivita reakce 82,5 %.

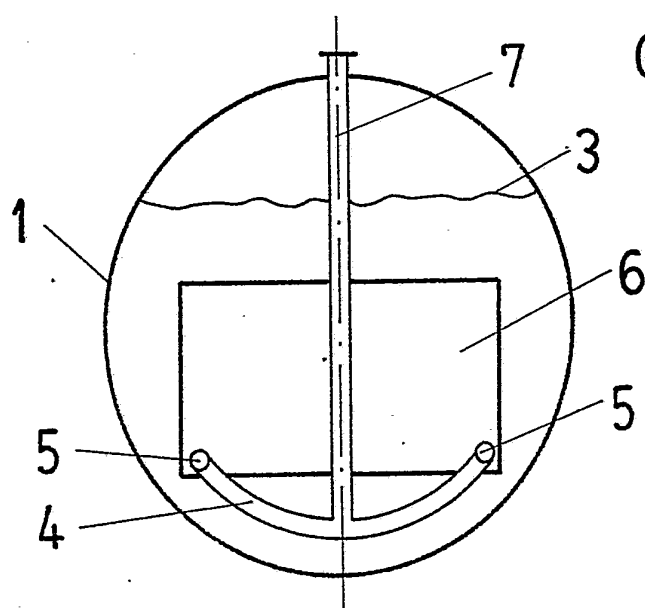
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Zařízení k oxidaci cyklohexanu v kapalně fázi, obsahující horizontální buben rozdělený do několika sekcí opatřených distribučními trubkami pro oxidační plyn, s perforovanými rameny kolmými ke směru toku kapaliny, vyznačené tím, že jednotlivá ramena (4) distribučních trubek jsou umístěna ve vzájemné vzdálenosti od 400 do 550 mm.
2. Zařízení podle bodu 1, vyznačené tím, že mezi jednotlivými rameny jsou cirkulační přepážky (6) umístěné pod hladinou (3) kapaliny a s volným prostorem nad dnem reaktoru.
3. Zařízení podle bodu 1, vyznačené tím, že mezi rameny (4) jsou umístěné dvě cirkulační přepážky (6).
4. Zařízení podle bodu 1, vyznačené tím, že mezi rameny (4) je umístěná jedna cirkulační přepážka (6).

1 výkres



Obr. 1



Obr. 2