

Винахід стосується безупинного способу одержання продуктів окиснення циклогексану шляхом каталітичного рідкофазного окиснення газами, що містять кисень, причому газу в основному рівномірно контактують із рідким циклогексаном, щонайменше, в одній реакційній зоні.

Способи окиснення вуглеводнів із застосуванням молекулярного кисню і, зокрема, окиснення циклогексану до циклогексанолу і циклогексанону відомі з рівня техніки. Наприклад, в заявці DE №2136744 і в патенті США №3,957,876 описаний спосіб одержання розчинів, що містять циклогексил-гідроперекис, шляхом окиснення циклогексану зонами, причому суміш циклогексану і розчинного каталізатора на основі кобальту зверху донизу пропускають через колонку, що має тарілки, а газ, що містить кисень, подають зустрічним потоком знизу нагору. Колонка має розміщену на її верхньому кінці зону витрати кисню і примикаючі знизу до даної зони зони окиснення, причому останні виконані з можливістю незалежної подачі в них кисню в різних кількостях. Метою даного способу винятково є одержання циклогексил-гідроперекису, який одержують із виходом 15ваг.%, у перерахуванні на загальну кількість продуктів окиснення.

У патенті США №4,675,450 описаний спосіб одержання циклогексил-гідроперекису, аналогічний способіві відповідно до заявки DE №2136744, причому окиснення циклогексану здійснюють у присутності розчинного каталізатора на основі кобальту і складного ефіру фосфорної кислоти.

В заявці DE №1287575 описаний спосіб окиснення рідкого циклогексану за декілька, безпосередньо послідовних стадій окиснення, причому на кожну стадію подають газ, що містить кисень. При цьому газ уводять із забезпеченням того, що на кожній стадії швидкість подачі кисню в основному відповідає швидкості витрати кисню, причому на останню стадію додатково подають інертний газ. Таким чином, неминуче створюється нерівномірна подача і нерівномірний розподіл кисню в реакційній суміші, внаслідок чого знижується вихід. Реакційна зона підрозділена на камери за допомогою вигнутих донизу пластинок, які не перекривають весь поперечний перетин. Газ вводять під згаданими пластинками в газову фазу наступної фази окиснення, яка тече донизу, що при описаному як придатне здійснення реакції з "навантаженими тарілками" також приводить до нерівномірної подачі кисню, нерівномірному потоку реакційної суміші і, у гіршому випадку, до утворення наповнених газом, що містить кисень, просторів під тарілками, що підвищує небезпеку утворення здатної до займання суміші і вибуху.

У патенті DE №2515419, що відповідає патенту США №3,987,100, описано спосіб одержання циклогексанолу і циклогексанолу шляхом окиснення циклогексану в режимі зустрічного потоку в колонці, що має тарілки, в присутності розчинної бінарної каталізаторної системи, що включає від 0,1 до 5 частин на мільйон кобальту і від 0,02 до 0,9 частин на мільйон хрому. При цьому окремі тарілки виконані, наприклад, у виді перфорованих пластинок, через які газ, що містить кисень, може підніматися, а циклогексан стікати донизу.

Аналогічно заявці DE №1287575 на частині тарілок або ж на всіх тарілках можна додатково вводити газ, що містить кисень (за винятком зони витрати кисню у верхній частині колонки). І в даному випадку введення кисню здійснюють з забезпеченням того, що практично весь кисень, що подається на кожну стадію, витрачається на цій стадії. Крім того, кількість і/або розмір отворів перфорованих пластинок збільшується в напрямку від дна до верхньої частини реактора, і на верхніх тарілках не вводиться кисню. Це означає, що і у випадку за даним способом, як і за способом відповідно до заявки DE №1287575, введення кисню і його розподіл у реакторі, а також потік реакційної суміші є нерівномірними. Через те, що вільна площа тарілок дуже невелика, вона складає лише приблизно 1,2%, і у випадку даного способу є небезпека утворення під тарілками наповнених газом просторів, що приведуть до небезпеки вибуху.

У жодному з вищенаведених літературних джерел не описаний спосіб одержання продуктів окиснення циклогексану, відповідно до якого газ, що містить кисень, вводять безпосередньо в рідку фазу, де він утворює пухирці, внаслідок чого в реакторі більше не має безупинної газової фази, і відповідно до якого кисень вводять у реакційну суміш як можна більш рівномірно.

У заявці EP №0135718 описаний безупинний спосіб окиснення вуглеводнів у рідкій фазі, зокрема, окиснення циклогексану, відповідно до якого газ, що містить кисень, вводять у рідку реакційну суміш в деяких місцях реакційної зони через спрямовані донизу соплові отвори. При цьому реакційна зона підрозділена на декілька камер, причому не може утворитися суцільна газова фаза. Більш детально, цього можна досягти, наприклад, за допомогою барботажної колони, за допомогою перфорованих пластинок підрозділеної на камери, через яку знизу нагору пропускають циклогексан із розчинним у ньому каталізаторі на основі кобальту. Над перфорованими пластинками через сопла вводять газ, що містить кисень, причому внаслідок чітко визначених швидкості випуску газу і кількості випускаемого газу, утворюються пухирці певного розміру. Завдяки цьому рідка реакційна суміш у всій реакційній зоні в основному рівномірно контактує з молекулярним киснем, причому уникають недоліків за способом відповідно до заявки DE №1287575. У способі відповідно до заявки EP №0135718 рідкі вуглеводні і газу, що містять кисень, прямоютоком пропускають через реактор. Даний спосіб вимагає поліпшення щодо високого вмісту циклогексану в газі, що випускається, і селективності окиснення щодо утворення циклогексанолу і циклогексанону. Зокрема бажано знизити кількість побічних продуктів, що містять кислоту, (наприклад, капронової кислоти), які необхідно видалити з реакційної суміші шляхом промивання водою і натровим лугом, причому утворюються стічні води з високим вмістом солі і підвищеним вмістом органічних сполук.

Тому в основу даного винаходу покладена задача розробити поліпшений спосіб одержання продуктів окиснення циклогексану, в якому усунуті вищеписані недоліки.

Зненацька було знайдено, що зазначена задача вирішується за допомогою способу одержання продуктів окиснення циклогексану шляхом окиснення газами, що містять кисень, у рідкій фазі за рахунок того, що рідкий циклогексан і газу, що містять кисень, зустрічним потоком пропускають через реакційну зону з забезпеченням рівномірної подачі кисню в реакційне середовище.

Таким чином, об'єктом винаходу є спосіб одержання продуктів окиснення циклогексану шляхом каталітичного рідкофазного окиснення газами, що містять кисень, причому газу контактують із рідким циклогексаном в основному рівномірно, щонайменше, в одній реакційній зоні, який відрізняється тим, що рідкий циклогексан і газу, що містять кисень, зустрічним потоком пропускають через реакційну зону.

Для здійснення запропонованого способу придатні реактори з лежачими або ж, краще, із стоячими реакційними зонами. Відповідно до кращого варіанту реакційні зони підрозділені на камери, тобто, на

ділянки, для запобігання ефекту зворотного змішування. У випадку лежачих реакційних зон даної мети можна досягти, наприклад, за допомогою переливів або розділювальних стінок із пропускними каналами, а у випадку стоячих реакційних зон - наприклад, за допомогою перфорованих пластинок, встановлених на регулярних відстанях.

Переважно завдяки зазначеним конструктивним ознакам у реакційній зоні більше не утвориться суцільної газової фази.

В запропонованому способі на відміну від способу відповідно до заявки EP №0135718 рідкий циклогексан і газ, що містять кисень, зворотним током пропускаються через реакційну зону.

Для окиснення використовують газ, що містять молекулярний кисень. При цьому концентрація кисню складає переважно від 5 до 30 об'єм. %. Краще газ, що містять кисень, вводять у рідкий циклогексан через сопла в деяких місцях реакційної зони. Доцільно при цьому соплові отвори спрямовані донизу.

Відповідно до кращого варіанту запропонованого способу швидкість випуску газів, містять кисень, у кожного сопла складає від 0,01 до 1м/сек., краще від 0,03 до 0,3м/сек.

Далі, краще витрата кожного сопла складає від 0,01 до 10л/сек., зокрема від 0,1 до 1,0л/сек.

Соплові отвори в основному рівномірно розподілені по об'єму реакційної зони. Цього досягають, наприклад, шляхом розміщення соплових отворів у різних місцях реакційної зони, в основному на однакових відстанях, які рівномірно розподілені по поперечному перетину реакційної зони.

Краще відстані вздовж реакційної зони рівні 0,1- до 3-разового діаметру реакційної зони. Зокрема вони обрані з забезпеченням того, що у газових пухирцях, що піднімаються від попереднього місця введення газу молекулярний кисень витрачений ще не цілком, а складає, наприклад, від 60 до 90% початкового вмісту. Шляхом даного заходу забезпечується в основному рівномірний просторовий розподіл газу, що містить кисень, у циклогексані, що підлягає окисненню. При цьому через кожний сопловий отвір вводиться в основному однакова кількість газу. Шляхом комбінації обох вищеписаних заходів, а саме, введення в основному однакових кількостей газу і введення газу в місцях реакційної зони, в яких кисень від попереднього введення цілком ще не витрачений, досягається рівномірна концентрація кисню в реакторі. Цим і відрізняється спосіб відповідно до винаходу від описаного в заявці DE №1287575 способу й аналогічних способів.

Внаслідок вищеписаного введення газу, що містить кисень, через соплові отвори в рідку фазу циклогексану утворюються пухирці, що мають певний діаметр, переважно рівний або такий, що перевищує 10мм, наприклад, такий, що складає від 10 до 100мм. Пухирці спершу мають більший діаметр, ніж "рівноважні" пухирці, на які вони розпадаються при проході через реакційну зону. Під "рівноважними" пухирцями розуміють пухирці, що утворюються на певній відстані від соплового отвору шляхом розпаду або коалесценції, причому, наприклад, в системі циклогексану і повітря утворюються "рівноважні" пухирці із середнім діаметром, що складає приблизно від 1 до 10мм.

У придатній установці для введення газу, що містить кисень, можуть бути подаючі трубопроводи з великою кількістю дуже маленьких отворів, що забезпечують визначене зниження тиску, причому газ, що містить кисень, подають рівномірно в кожне місце випуску газу. З кожного отвору газ поступає в закритій верху і відкритій низу простір, розміри якого обрані з забезпеченням описаних вище кращих кількостей газу, що відходить, і швидкості введення газу в рідке реакційне середовище. Для цього можна, наприклад, вводити газ, що містить кисень, через тонкий отвір у розширену зону, відкриту донизу і закриту - крім тонкого отвору - зверху. Розширена зона може мати циліндричну, конусну, прямокутну або квадратну форму, або ж форму у виді дзвона або розширеної на одному кінці труби. При цьому її нижній край може бути зигзагоподібним або косим. Геометричну форму розширеної зони вибирають з урахуванням вищевказаних швидкостей подачі газу і кількостей газу, що випускається із соплового отвору, і фахівець буде мати можливість легко розраховувати її на основі вказаних даних.

До циклогексану, що підлягає окисненню, додають каталізатор, краще каталізатор на основі кобальту. Придатні каталізатори описані, наприклад, у патенті DE №2515419.

Температура реакції в реакційній зоні складає від 120 до 180°, краще від 130 до 160°, а тиск - від 5 до 30 бар, краще від 10 до 20 бар. Тиск і температуру погоджують із забезпеченням того, що в будь-який момент взаємодія протікає в рідкій фазі.

Відповідно до певного варіанту запропонованого способу одержання продуктів окиснення циклогексану використовують стоячу реакційну зону. Для цього конкретно можна використовувати один баштовий реактор або ж декілька послідовно включених баштових реакторів. Стояча реакційна зона підрозділена на камери за допомогою перфорованих пластинок, встановлених на рівних відстанях. Переважно перфоровані пластинки мають вільний поперечний перетин (загальну площу отворів) від 3 до 20%, зокрема, від 5 до 10%. Над кожною перфорованою пластинкою рівномірно по поперечному перетину розподілені сопла, причому випускні отвори можуть бути виконані з розширеннями, отвори яких переважно спрямовані донизу. Через реакційну зону зверху донизу пропускають рідкий циклогексан. Одночасно через сопла вводять газ, що містить кисень. Рідкий циклогексан і газ, що містить кисень, пропускають через реакційну зону зворотним током і газ, що відходить, відокремлюють у верхній частині реакційної зони. При цьому взаємодія здійснюється, наприклад, при температурі приблизно від 140 до 160°C, і при тиску приблизно від 12 до 16 бар.

Кількісне співвідношення введенного газу, що містить молекулярний кисень, і циклогексану переважно погоджують із забезпеченням вмісту молекулярного кисню в газі, який випускається з реакційної зони, що не перевищує 2,5об'єм.%, наприклад, що складає від 0,1 до 1,5об'єм.%.

Газ, виведений із верхньої частини реактора, далі містить циклогексан у кількості максимум 45об'єм.%, переважно максимум 40об'єм.%, який після конденсації можна рециркулювати в реактор. Таким чином, запропонований спосіб вигідним чином дозволяє знизити вміст циклогексану в газі, який випускається, що у випадку вищеписаних реакторів, які дозволяють обмеження кількості утвореного відхідного газу, дозволяє підвищити продуктивність, тобто, максимально досягнути конверсію циклогексану. При цьому температура газу, що випускається, переважно нижче, ніж найбільш низька температура реакції в реакційній зоні.

Переробку сирого продукту окиснення здійснюють шляхом відомих методів, наприклад, шляхом промивання водою і/або водним лугом як, наприклад, гідроксидом натрію, причому утворюються стічні

води, що містять кислоту і/або сіль. Поділ очищеного продукту на головні продукти, а саме, циклогексанол і циклогексанон, і виділення циклогексану, що не прореагував і утворених в меншій кількості подальших продуктів окиснення здійснюють звичайним методом, наприклад, шляхом фракціонованої перегонки.

Запропонований спосіб вигідним чином дозволяє рівномірно розподілити молекулярний кисень у підлягаючому окисненню циклогексані, причому не потрібно додаткових механічних засобів для розмішування. Зокрема, не утвориться суцільної газової фази.

Шляхом подачі реагентів зворотним потоком через реакційну зону можна уникнути вищеописаних недоліків. Підвищується загальна конверсія циклогексану, і одночасно поліпшується селективність окиснення щодо переважного утворення циклогексанолу і циклогексанону. Зокрема за рахунок зниження вмісту карбонових кислот (капронової кислоти) у продуктах окиснення знижується забруднення стічних вод, які одержуються при промиванні сирого продукту окиснення водою і водним лугом.

Запропонований спосіб пояснюється за допомогою нижченаведених прикладів, але не обмежується ними.

Приклади

Приклад 1 (порівняльний приклад)

Циклогексан піддають окисненню в окисній установці, що складається з трьох послідовно включених реакторів, кожний з об'ємом 40 м^3 , висотою 16м, діаметром 1,8м, вузлом переробки (видалення кислот шляхом промивання водою і виділення, а також нейтралізації з застосуванням натрового луку) і вузлом для перегонки. Реактори обладнані вузлом для рівномірного розподілу повітря по поперечному перетину і висоті реактора. В наявну в реакторі рідину вводять газ на 7 рівнях на відстані 2м один від одного. Для зниження ефекту зворотного змішування під вузлами для розподілу газу на відстані, що дорівнює 30см, у реакторі встановлені перфоровані пластинки (діаметр отворів - 40мм, вільна площа в перерахуванні на поперечний перетин реактора - 4%). Вузол для розподілу газу кожного рівня виконаний у виді труби з умовним проходом 32см, на нижньому боці якої виконані 33 отвори діаметром 3мм, рівномірно розподілених по поперечному перетину реактора. Кожний отвір має трубочку довжиною 60мм і діаметром 25мм. Швидкість випуску газу в робочих умовах складає 0,25м/сек. В дану систему реакторів, в яких тиск верхньої частини складає приблизно 13 бар, знизу при температурі 140°C подають 80т у годину циклогексану, причому реакцію здійснюють прямотоком. Перед подачею в перший реактор до циклогексану добавляють 0,1 частин на мільйон кобальту у виді солі етилгексенової кислоти.

Приклад 2 (відповідно до винаходу)

Реакцію здійснюють в установці відповідно до приклада 1, однак, зворотнім током, причому циклогексан подають зверху.

Результати прикладів наведені в таблиці.

Таблиця

	Приклад 1 (прямоток)	Приклад 2 (зворотній потік)
максимальна конверсія, що досягається при роботі в вищеописаній реакційній установці, %	4,9	5,6
Конверсія циклогексану (%)	4,9	5,0
Селективність щодо циклогексанолу і циклогексанону (%)	77,5	78,3
температура газу, що випускається, ° (C)	153	141

Як видно в таблиці, окиснення циклогексану помітно поліпшується при способі у зворотному потоці, причому є ще можливість збільшення продуктивності, якщо у вищеописаній реакційній установці проводити реакцію в оптимальних умовах, що забезпечують вищевказану максимальну конверсію.