



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 54428

(13) C2

(51) 7 C07C7/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИДІЛЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

1

(21) 98126347
(22) 01 12 1998
(24) 17 03 2003
(46) 17 03 2003, Бюл. № 3, 2003 р.
(72) Осмоловський Володимир Олексійович, Шепелев Євген Трохимович
(73) Науково-дослідне і впроваджувальне підприємство "Ректифікація-хімтех"
(56) RU, 2104262, C1, 1998
EP, 0023379, A2, 1981
EP, 0072589, A1, 1983
EP, 0316142, A3, 1989
EP, 0777636, A1, 1997
WVO, 9606817, 1996

2

Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана -М. Химия, 1967, с 101-105

(57) Спосіб виділення циклогексану з реакційної суміші синтезу циклогексанону і циклогексанолу шляхом ректифікації, який відрізняється тим, що процес ведуть послідовно в двох ректифікаційних колонах, із верха першої колони відводять газу, воду і частину циклогексану, що не прореагував, із куба - частково збагачену фракцію продуктів реакції, із верха другої колони відводять другу головну частину циклогексану, а з куба колони - концентровану фракцію продуктів реакції при температурі 75 - 120°C

Винахід відноситься до способу виділення циклогексану з реакційної суміші синтезу циклогексанону та циклогексанолу і може знайти застосування в хімічній промисловості при одержанні капролактаму та адипинової кислоти

Відомий спосіб виділення циклогексану шляхом ректифікації під тиском близьким до атмосферного в одній колоні, відповідно з котрим продукти окислення подають в ректифікаційну колону, де виділяють основну кількість циклогексанолу при температурі 130 - 150°C в кубі, доводячи його залишкову кількість до 3 - 10% [Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана, под редакцией М.С. Фурмана, А.М. Гольдмана - М. Химия, 1967 - с 103]

Недоліком відомого способу являється втрата циклогексану під дією в кубі колони високої температури, а також утворення домішок, погіршуючих якісні показники циклогексанону та кінцевого продукту - капролактаму

Найбільш близьким технічним рішенням являється удосконалений спосіб виділення циклогексану шляхом ректифікації в одній колоні при температурі в кубі 120°C та концентрації циклогексану в кубовій продукції 12 - 21% мас., використаний в стендових дослідженнях процесу розділення реакційної суміші (Труди ГИАП, М., 1959, с. 376)

Недоліком цього способу являється те, що він сприяє утворенню газових викидів. В технологіч-

ному процесі в реакційній суміші, яка подається в колону, існують розчинені гази, котрі на виході із агрегату необхідно відмити від циклогексану і потім направити на знешкодження. Для цього вверху колони підтримують тиск 1,7 - 2,7 МПа і в результаті, щоб одержати в кубі колони залишкову концентрацію циклогексану 12 - 21% мас., необхідно підтримувати температуру в кубі колони 130 - 140°C, що приводить до підвищення втрат циклогексану та погіршення якості продукції

В основу винаходу покладена задача створення удосконаленого способу виділення циклогексану із реакційної суміші синтезу циклогексанону та циклогексанолу шляхом зменшення термообробки рідини, яка містить велику концентрацію циклогексанону, що дозволить зменшити втрати циклогексанону, поліпшити його якість й підвищити якість отриманого з нього капролактаму

Поставлені завдання вирішуються тим, що в способі виділення циклогексану із реакційної суміші синтезу циклогексанону і циклогексанолу шляхом ректифікації, згідно заявленому способу процес проводять в двох ректифікаційних колонах, де з верха першої колони виводять газу, воду та частину непрореагованого циклогексану, з куба - частково збагачену фракцію продуктів реакції, із верха другої колони відводять другу основну частину циклогексанону, а із куба колони - концентровану фракцію продуктів реакції при температурі 75 -

(13) C2

(11) 54428

(19) UA

120°C

Особливістю заявляемого способу виділення циклогексану являється те, що за рахунок здійснення процесу у двох колонах, відбору в першій колоні газу та частини циклогексану при розбавленій фракції продуктів реакції в кубі колоні, а в другій колоні відбору залишеної основної частини циклогексану при концентрованій фракції продуктів реакції в кубі колоні і температурі 75 - 120°C, досягається зменшення термообробки продуктів реакції в кубах колон, чим зменшуються втрати циклогексанону, утворення мікродомішок, та підвищення якості продукції. В прототипі всі пари, які виходять із вичерпуючої частини колоні в укріплюючу частину, створюються в кубі колоні в зоні найбільшої концентрації циклогексанону (при концентрації циклогексану в суміші 25 - 30%). В заявляемому способі більша частина, або всі пари створюються в м'яких умовах в кубі першої колоні при малій концентрації продуктів реакції і високій концентрації низькокип'ячого компонента-циклогексану, а в другій колоні при порівняно низьких температурах 75 - 120°C. Температуру 75°C в кубі другої колоні підтримують пониженням тиску в агрегаті. Нижче температуру підтримувати не доцільно, так як дуже знижується температура вверху колоні і проводить конденсацію парів, які виходять із верха колоні, стає тяжко, необхідні великі поверхні конденсаторів. Температура 120°C досягається підвищенням концентрації в кубовій рідині продуктів реакції (циклогексанону та циклогексанолу). Подальше підвищення температури не доцільно, так як починається помітне утворення висококип'ячих домішок.

На фіг 1 показана схема здійснення способу по прототипу, а на фігурах 2, 3 схема пропонованого способу виділення циклогексану.

Сутність пропонованого способу полягає в наступному:

Реакційну суміш 1 (фіг 2) після дроселювання потоку, який виходить із вузла синтезу, направляють в першу колону 3, яка працює під тиском 0,11 - 0,35МПа вверху колоні, в котрій із суміші виділяють потік 5 розчинених газів, частину непрореагованого циклогексану 7 та домішки води потоком 7А, а решту частину продуктів реакції з великою залишковою концентрацією непрореагованого циклогексану виводять із куба колоні потоком 8 (при температурі 105 - 131°C), котрий направляють в наступну колону 12, діючи під тиском вверху колоні 0,04 - 0,11МПа, в котрій через верх колоні виділяють залишений циклогексан потоком 17, а концентровану фракцію продуктів реакції виводять із куба потоком 13 при температурі 75 - 120°C. На фіг 3 показана схема, в котрій сировиною служить потік 1, який пройшов відмивку від кислот при низькій температурі. Доказом здійснення заявляемого способу виділення циклогексану являються наступні приклади.

ПРИКЛАД 1 (порівняльний)

Реакційна суміш синтезу циклогексанону і циклогексанолу з температурою 150 - 155°C і тиском 1,5 - 1,7МПа дроселюють до тиску приблизно 0,2МПа і в вигляді парорідинної суміші 1 (фіг 1) при температурі 95 - 110°C разом з продуктом рециркулу 2 подають в ректифікаційну колону 3, пра-

цюючи під тиском вверху ~ 0,17 - 0,25МПа. Пари, які виходять із верха колоні, конденсуються в конденсаторі 4, несконденсовані гази покидають конденсатор потоком 5, дистиллят, який утворився частково повертають в колону в вигляді флегми 6, основну ж частину 7 дистилляту направляють у вузол синтезу. Потік парів, який виходить із верха колоні, складаються із парів, утворених в випарнику 9 парів 10 та парів живлення 11, 43000кг/год парів 11 утворюються у м'яких умовах із рідинної фази потоку живлення 1, яка складається в основному із циклогексану (~94% мас), при температурі 95 - 110°C, а 134774кг/год парів 10 утворюються в жорстких умовах із кубового продукту, який утримує ~29,2% циклогексанолу, 8, 1% Na-органічних солей та висококип'ячих домішок і тільки 30% циклогексану при температурі 130°C. Із-за жорстких умов упарювання в кубі перетворюється в другу сполучення 0,5% циклогексанону та створюються домішки, які трудно відділяються від циклогексанону на послідовних стадіях. Величини та склад потоків приведені в таблицях 1, 2.

ПРИКЛАД 2

Реакційну суміш 1 (фіг 2) у вигляді парорідинної суміші з температурою 128°C сумісно з потоком рециркулу 2 подають в колону ректифікації 3. Пари із верха колоні з температурою 125°C поступають в теплообмінник-конденсатор 4, несконденсовані гази виводять потоком 5, частину дистилляту 7 виводять із агрегату на повторне використання в вузол синтезу, потоком 7А виводять водяну фракцію. Із куба колоні виводять розбавлену фракцію продуктів реакції 8. Парова фаза, яка піднімається по висоті колоні 3, складається із парів, які прийшли з живленням, та утворених в кубі в випарнику 9 колоні 3. З живленням прийшло $G_1 = 23301\text{кг/год}$, парів. У випарнику 9 утворюється $G_2 = 73179\text{кг/год}$ парів.

Пари як в живленні колоні так і в випарнику 9 утворюються в м'яких умовах (випаровуються із суміші, утримуючої продуктів реакції всього 5 - 10%, решта циклогексан). Кількість циклогексанону, що розкладається в кубі колоні, не більше 0,06% від отриманого при синтезі. Для відділення більшої частини залишеного циклогексану потік 8 із куба колоні 3 направляється в колону 12. Із куба колоні 12 виводять фракцію продуктів реакції 13. Пари верха колоні конденсують у теплообміннику 15, частину 16 дистилляту використовують якості флегми, частину 17 виводять із агрегату в вузол синтезу. У кубі колоні 12 утворюється паровий потік 16 в кількості $G_4 = 77489\text{кг/год}$ також у відносно м'яких температурних умовах, (при зниженій температурі - 100°C, супроти 125 - 135°C). До того ж кількість парів циклогексану, які виділяються із концентрованої фракції продуктів реакції, зменшиться в $134774/77489 = 1,74$ рази порівняно з прикладом 1. Тому кількість циклогексанону, який розкладається, знижується до рівня - 0,1%. Тиск вверху колоні 3 0,325МПа, температура в кубі 131°C. Живлення 8 колоні 12 являє собою парорідинну емульсію з температурою ~86°C. Кількість парів $G_3 = 21949\text{кг/год}$. Величина та склад потоків приведені в таблицях 1, 2.

ПРИКЛАД 3

Початкова суміш 1 (фіг 2) у вигляді парорідин-

ної емульсії з температурою 102°C разом з продуктом рециркуляції поступає в ректифікаційну колонну 3, яка працює під тиском 0,17МПа вверху колони. Пари із верха колони з температурою 98°C поступає у теплообмінник-конденсатор 4, відкля дистилят частково вертають в колонну у вигляді флегми 6, частково потоком 7 виводять із агрегату в вузол синтезу. В колоні виділяють розчинені гази і виводять з потоком 5. З потоком 7 виділяють меншу частину оборотного циклогексану.

Паровий потік, який піднімається по висоті колони, утворюється в двох місцях: ~45587кг/год поступає з початковою сировиною з температурою 102°C і 29824кг/год парів утворюється в кубі колони при температурі 105°C. Обидва потоки утворюються в м'яких умовах - із розбавлених розчинів продуктів реакції (6,0 - 7,0%мас). Очікувані втрати циклогексанону при цьому складають 0,07%.

Для подальшого виділення циклогексану, що не прореагував, кубову рідину колони 3 потоком 8 спрямовують у колонну 12, що працює при зниженому тиску (0,04МПа вгорі колони) і при знижених температурах (75°C внизу колони). Паровий потік колони утворюється також у двох місцях: $G_3 = 20239 \text{ кг/год}$ входить з потоком живлення і з температурою ~66°C, а $G_4 = 83708 \text{ кг/год}$ утворюється в кубі при температурі 75°C. М'якість обставин утворення парової фази із концентрованого розчину продуктів реакції (~60%) забезпечується низькою температурою в кубі колони. Очікувані втрати циклогексанону при цьому складають 0,04%. Кількість утворених парів із концентрованого розчину знижується в $134774/83708 = 1,6$ рази. Величина та склад потоків представлені в таблицях 1, 2.

ПРИКЛАД 4

Початкову суміш 1 (фіг 3) із вузла відмивки кислот після попереднього підігріву подають в ректифікаційну колонну 2, яка працює під тиском вверху колони 0,43МПа. Пари із верха колони з температурою 88°C поступають в конденсатор 4, дистилят збирають в збірник дистиляту 4А, потім виводять з нього потік 6 на зрошення колони, потоком 7 виводять частину оборотного циклогексану і направляють в голову процесу, потоком 7А виводять воду. Потік парів, який піднімається по висоті колони, утворюється в кубі колони в м'яких умовах: висока концентрація циклогексанону, низька концентрація продуктів реакції та порівняно низька температура кипіння (104°C). Кубову рідину колони 2 потоком 8 подають в наступну колонну для подальшого виділення непрореагованого циклогексану. Тиск вверху колони 9 атмосферний, температура вверху 81°C, внизу 120°C. Пари 10, які покидають верх колони 9, конденсують в конденсаторі 11, частину дистиляту потоком 12 повертають в верх колони, частину 13, яка являється видобутим циклогексаном, повертають в

цикл синтезу. Із куба колони 9 виводять порівняно концентровану фракцію основних продуктів реакції 14, яка містить ~83% суміші циклогексанону та циклогексанолу. Кількість парів, які утворюються в кубі першої колони в м'яких умовах ($t = 104^\circ\text{C}$, концентрація циклогексану 90,2% мас), знаходиться на рівні 108т/год, кількість створених в процесі термообробки циклогексанону домішок знаходиться на рівні 0,07% від циклогексанону в суміші. У кубі другої колони утворюється 73900кг/год парів при температурі 120°C. Це в $134774 - 73900 = 1,82$ рази менше, чим в прототипі.

Очікувана кількість циклогексанону, який розкладається, знаходиться на рівні 0,20%. Величина та склад потоків приведені в таблицях 1, 2.

Із матеріальних балансів, приведених в таблиці 1, видно, що в кожному прикладі кількість циклогексану, який перетворюється в продукти, віднесені до строчки «Ефіри, смоли та кислоти», різна. В прикладі порівняльному приріст кількості цих речовин (різниця між потоками 8 та 1) 9кг/год. В другому прикладі (різниця між потоками 13 та 1) 2,9кг/год. В третьому прикладі (різниця між кількістю в потоках 14 та 1) складає 1,95кг/год. В четвертому прикладі (різниця між наявністю в потоках 14 та 1) 4,9кг/год. Із таблиці 2 видно, що в прикладі 1 (порівняльному) 9 кг/год забруднення утворюється в колоні при температурі 131°C при кип'ятінні суміші, утримуючої 70% продуктів реакції, при випаровуванні з неї 13774кг/год парів. При частковій отпарці циклогексану при 131°C (приклад 2) із розбавленого розчину продуктів реакції (до 7,61%) та послідуочної упарці при 100°C з отпаркою меншої кількості парів (77489кг/год) кількість домішок знижується до 2,9кг/год. При подальшому зниженню температури в кубі першої колони до 104°C в кубі другої колони до 75°C (приклад 3) утворення домішок знижується до 1,95кг/год. Підвищення температури в кубі другої колони (приклад 4) до 120°C та випарка із концентрованої суміші (83% продуктів реакції) парів в кількості 79900кг/год (менше чим в прототипі) підвищує утворення побічних продуктів до 4,9кг/год. Це менше, чим в прототипі.

Здійснення десорбції та повного виділення розчинних газів із суміші в першій колоні дає можливість знизити температуру кипіння в кубі другої колони, а проведення двухстадійного процесу виділення циклогексану дозволяє зменшити кількість парів при упарці концентрованого продукту. Із-за підтримки низької концентрації продуктів реакції в кубі, знижуються втрати циклогексанону в кубі першої колони. В результаті створюються м'які умови виділення фракції продуктів реакції з мінімальними втратами циклогексанону та мінімальним забрудненням суміші домішками, важковиділяємими від циклогексанону та циклогексанолу.

ТАБЛИЦЯ 1.

Приклад 1.

Найменування	Од. вим.	1	2	5	6	7	8
Гази	кг/г	128	-	128	-	-	-
Вода	"	206	-	10	78	196	-
Циклогексан	"	122707	5880	50	50536	126150	2778
Циклогексанон	"	1802	60	-	60	150	1712
Циклогексанол	"	3346	60	-	20	50	3356
Ефіри, смоли і кислоти	"	501	-	-	-	-	510
Усього	кг/г	128690	6000	188	50694	126546	7956
Температура	°C	95-110	95	-	75-75	-	130

Приклад 2.

Найменування	Од. вим.	1	2	5	6	7	7A	8	13	14	16	17
Гази	кг/г	128	-	128	-	-	-	-	-	-	-	-
Вода	"	206	-	10	40	60	-	-	-	-	-	-
Циклогексан	"	122707	5880	50	36000	60000	136	68335,9	2366,1	99252	33064	66168
Циклогексанон	"	1802	60	-	48	80	-	1782	1702	120	40	80
Циклогексанол	"	3346	60	-	24	40	-	3366	3326	60	20	40
Ефіри, смоли і кислоти	"	501	-	-	-	-	-	502,1	503,9	-	-	-
Усього	кг/г	128690	6000	188	36112	60180	136	74186	7898	99432	33144	66288
Температура	°C	128	128	-	115	80	80	131/86	100	83	73	73

Приклад 3.

Найменування	Од. вим.	1	2	5	6	7	7A	8	13	14	16	17
Гази	кг/г	128	-	128	-	-	-	-	-	-	-	-
Вода	"	206	-	10	24	48	148	-	-	-	-	-
Циклогексан	"	122707	5880	50	25000	50000	-	78575	4423,05	103717	29645	74112
Циклогексанон	"	1802	60	-	35	70	-	1792	1702	126	36	90
Циклогексанол	"	3346	60	-	15	30	-	3376	3331	63	18	45
Ефіри, смоли і кислоти	"	501	-	-	-	-	-	502,25	502,95	-	-	-
Усього	кг/г	128690	6000	188	25074	50148	148	84204	99598	103947	29699	74247
Температура	°C	101	101	35	80	80	80	104	75	53	48	48

Приклад 4.

Найменування	Од. вим.	1	3	5	6	7	7A	8	10	12	13	14
Гази	кг/г	12	12	12	-	-	-	-	-	-	-	-
Вода	"	206	242	1	36	72	133	-	-	-	-	-
Циклогексан	"	122707	108005	5	36000	72000	-	150700,7	73900	25000	48900	1095,1
Циклогексанон	"	1802	-	-	50	100	-	1702	103	35	68	1634
Циклогексанол	"	3346	-	-	22	44	-	3302	43	15	28	3274
Ефіри, смоли і кислоти	"	501	-	-	-	-	-	502,3	-	-	-	505,9
Усього	кг/г	128574	108259	17	36108	72216	133	156207	74046	25050	48996	6509
Температура	°C	99	89	35	79	79	79	104	81	71	71	120

ТАБЛИЦЯ 2.

Зведена таблиця результатів для всіх прикладів.

Показники	Од. вим.	Приклади			
		1	2	3	4
Температура в кубі: першої колони другої колони	°C	130 -	131 100	104 75	104 120
Концентрація продуктів реакції: у вихідній суміші у кубі першої колони у кубі другої колони	% маси	4,28 70 -	4,28 7,61 63,3	4,28 6,73 55,6	4,28 9,8 83,0
Кількість парів, що утворюється, у кубі з концентрованої фракції	кг/г	134774	77489	83708	79900
Кількість циклогексанону, який розкладається у кубі першої колони у кубі другої колони	кг/г	9,0 -	1,1 1,8	1,25 0,7	1,3 3,6
Усього:		9,0	2,9	1,95	4,9

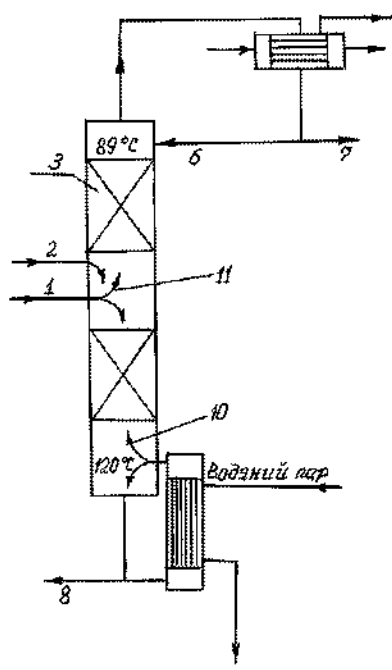


Fig. 1

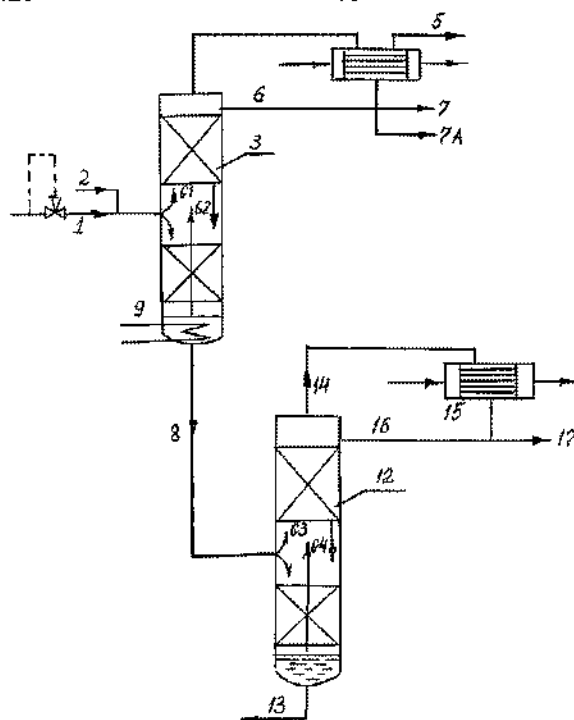


Fig. 2

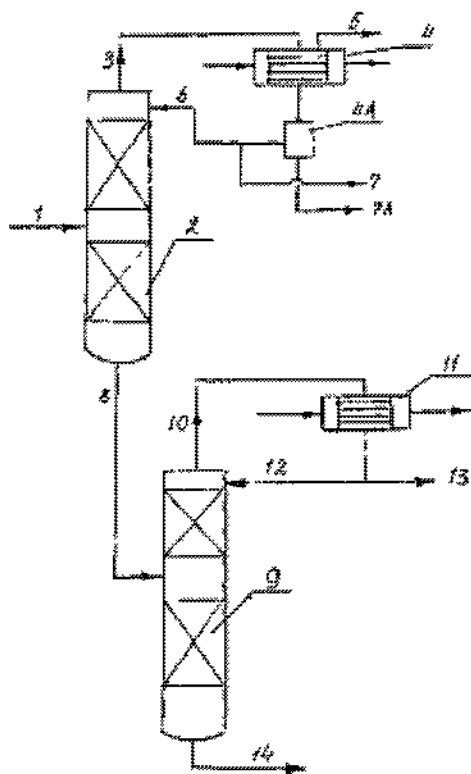


Fig. 3