

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **027382**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2017.07.31

(21) Номер заявки
201400659

(22) Дата подачи заявки
2012.12.03

(51) Int. Cl. **B01J 10/00** (2006.01)
C07C 29/132 (2006.01)
C07C 31/135 (2006.01)
C07C 45/33 (2006.01)
C07C 45/53 (2006.01)
C07C 49/403 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕСИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ЦИКЛОГЕКСАНОЛ И ЦИКЛОГЕКСАНОН

(31) 11192421.3

(32) 2011.12.07

(33) EP

(43) 2014.11.28

(86) PCT/EP2012/074210

(87) WO 2013/083512 2013.06.13

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КАП Ш Б.В. (NL)

(72) Изобретатель:
**Тинге Йохан Томас, Версюрен Ирис,
Дагюнет Коринн (NL)**

(74) Представитель:
Воробьева Е.В. (RU)

(56) US-A1-2008064902
EP-A1-0579323

(57) В изобретении представлен непрерывный способ получения смеси циклогексанола и циклогексанола, где указанный способ включает в себя: а) окисление в секции окисления циклогексана в присутствии кислородсодержащего газа без катализатора, содержащего переходный металл, с образованием окисленной реакционной смеси; б) охлаждение в секции охлаждения окисленной реакционной смеси от температуры T_1 до температуры T_3 ; в) разложение в секции разложения окисленной реакционной смеси с образованием разложенной реакционной смеси, при этом разложенная реакционная смесь имеет температуру T_4 ; и d) удаление циклогексана из разложенной реакционной смеси; отличающийся тем, что стадия б) включает в себя i) охлаждение окисленной реакционной смеси от температуры T_1 до температуры T_2 при помощи внутрипроцессного теплообменника, выполненного с возможностью нагревания разложенной реакционной смеси, полученной на стадии в), от температуры T_4 до температуры T_5 ; и ii) охлаждение окисленной реакционной смеси от температуры T_2 до температуры T_3 при помощи охлаждающего устройства; и устройство для осуществления этого способа.

B1

027382

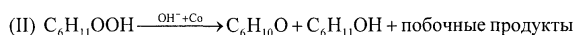
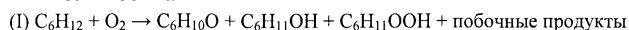
027382

B1

Изобретение относится к способу получения смеси, содержащей циклогексанол и циклогексанон.

Циклогексанол и циклогексанон могут быть получены в промышленном масштабе из циклогексана двухстадийным способом. На первой стадии происходит окисление циклогексана кислородсодержащим газом с образованием смеси, содержащей циклогексанол, циклогексанон и циклогексилгидропероксид. Обычно на данной первой стадии циклогексан окисляют в жидкой фазе воздухом. В промышленном масштабе данное окисление обычно проводят или некатализируемым, или катализируемым способом с растворимым кобальтовым катализатором в одном или более реакторах при температуре в диапазоне 130-200°C. Испарившийся циклогексан и другие продукты в газообразном выходящем потоке конденсируются и извлекаются, и отходящие газы покидают систему. Смесь продукта получают из выходящего жидкого потока из реактора или реакторов, и непрореагировавший циклогексан рециркулируют (Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York, 1979, 3rd Edition, Vol. 7, pp. 410-416; и Ullmanns, Encyklopadie der Technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1975, 4th Edition, Vol. 9, pp.689-698).

В известных способах, как правило, первая стадия (окисление) происходит в секции окисления, где происходит реакция (I). Полученная окисленная реакционная смесь состоит из циклогексанола, циклогексанона, циклогексилгидропероксида, непрореагировавшего циклогексана и некоторых незначительных побочных продуктов. На второй стадии данная окисленная реакционная смесь разлагается в присутствии фазы, содержащей гидроксид-ионы, и кобальтового катализатора по реакции (II) в секции разложения с образованием разложенной реакционной смеси. Гидроксид-ионы также нейтрализуют кислые побочные продукты (не показано). Для простоты реакции (I) и (II) показаны здесь в виде несбалансированных уравнений. Побочные продукты, образованные в реакции (I) и в реакции (II), обычно отличаются по составу, концентрациям и количествам



Разложенную реакционную смесь затем направляют к секции ректификации, и циклогексан отгоняют оттуда. Дальнейшие стадии переработки дают смесь циклогексанона и циклогексанола.

В EP 0579323 описан такой способ, в котором окисленную реакционную смесь, выходящую из секции окисления, охлаждают по меньшей мере на 10°C, предпочтительно по меньшей мере на 30°C перед тем, как позволить произойти разложению циклогексилгидропероксида. Разложение циклогексилгидропероксида осуществляют после охлаждения под действием катализатора, содержащего переходный металл. Охлаждение может осуществляться с помощью теплообменников или за счет расширения.

Однако существует проблема со способами известного уровня техники, заключающаяся в том, что при охлаждении, применяемом к окисленной реакционной смеси, например с помощью водяного охлаждения, из системы отводится энергия.

В этом же самом способе разложенная реакционная смесь подается в секцию ректификации, где тепло обязательно используется для удаления циклогексана перегонкой разложенной реакционной смеси. Поэтому энергия подводится в систему.

Авторы настоящего изобретения установили, что, по меньшей мере, некоторое количество энергии, отводимой из системы на охлаждение окисленной реакционной смеси перед разложением, может быть возвращено в систему с помощью разложенной реакционной смеси перед перегонкой.

Задачей настоящего изобретения является создание усовершенствованного способа получения смеси циклогексанона и циклогексанола, в частности создание способа получения смеси циклогексанона и циклогексанола, который требует меньших энергозатрат, чем известные способы.

Указанная выше задача может быть решена с помощью введения в способ теплообменника, чтобы передавать тепло от окисленной реакционной смеси к разложенной реакционной смеси. Таким образом, теплообменник должен быть расположен между секцией окисления и секцией разложения, с одной стороны, и между секцией разложения и секцией ректификации, с другой стороны.

Соответственно настоящее изобретение предлагает непрерывный способ получения смеси циклогексанона и циклогексанола, причем указанный способ включает в себя:

- a) окисление в секции окисления циклогексана в присутствии кислородсодержащего газа без катализатора, содержащего переходный металл, с образованием окисленной реакционной смеси;
- b) охлаждение в секции охлаждения окисленной реакционной смеси от температуры T_1 до температуры T_3 ;
- c) разложение в секции разложения окисленной реакционной смеси с образованием разложенной реакционной смеси, при этом разложенная реакционная смесь имеет температуру T_4 ; и
- d) удаление циклогексана из разложенной реакционной смеси; отличающийся тем, что стадия b) включает в себя:
 - i) охлаждение окисленной реакционной смеси от температуры T_1 до температуры T_2 с помощью внутрипроцессного теплообменника, выполненного с возможностью нагревания разложенной реакционной смеси, полученной на стадии c), от температуры T_4 до температуры T_5 ; и
 - ii) охлаждение окисленной реакционной смеси от температуры T_2 до температуры T_3 с помощью

охлаждающего устройства.

Настоящее изобретение, кроме того, предлагает устройство, подходящее для осуществления описанного выше способа, причем указанное устройство содержит:

- a) секцию окисления;
- b) секцию охлаждения;
- c) секцию разложения и
- d) секцию извлечения циклогексана;

и отличается тем, что секция охлаждения содержит:

- i) внутрипроцессный теплообменник и
- ii) охлаждающее устройство; и

причем устройство имеет такую конфигурацию, что реакционная смесь проходит в порядке от a) к i), к ii), к c), назад через i) к d).

Способ по настоящему изобретению особенно полезен, поскольку меньшее количество охлаждающей воды требуется для понижения температуры окисленной реакционной смеси между секцией окисления и секцией разложения. Кроме того, меньшее количество теплоты нужно подводить извне процесса для отделения циклогексана в секции ректификации от реакционной смеси, полученной в секции разложения.

Способ по настоящему изобретению дополнительно имеет следующие дополнительные неожиданные преимущества.

Охлаждение реакционной смеси между секцией окисления и секцией разложения с помощью охлаждающей воды, как известно в области техники, может привести к проблеме загрязнения за счет кристаллизации органических кислот, например адипиновой кислоты и гидроксикапроновой кислоты, образующихся в качестве побочных продуктов в устройстве окисления. Это вызвано локализованными низкими температурами поверхности в теплообменнике, в свою очередь, вызванных относительно низкой температурой охлаждающей воды. В заявленном способе первую стадию охлаждения осуществляют с реакционной смесью, происходящей из секции разложения. Такая реакционная смесь имеет более высокую температуру, чем охлаждающая вода, и в результате уменьшает степень локализованного охлаждения и, следовательно, загрязнения путем кристаллизации органических кислот.

В противоположность этому в способах известного уровня техники тепло вводится в реакционную смесь после секции разложения и/или в секции ректификации обычно с помощью пара. Указанный пар может быть причиной локализованных горячих точек в теплообменнике, приводя к образованию побочных продуктов (известных как "тяжелые фракции", например, олигомеры циклогексанона). Уменьшение использования пара для нагревания реакционной смеси, таким образом, приводит к снижению времени контакта реакционной смеси с любыми такими горячими точками. Кроме того, разность температур между реакционной смесью и горячей точкой будет меньше, поскольку реакционная смесь была до этого нагрета. Соответственно образуется меньшее количество побочных продуктов, и выход реакции увеличивается.

Таким образом, способ настоящего изобретения имеет не только преимущество теплообмена между реакционными смесями, но и осуществление его при низкой разнице температур для избежания побочных эффектов, которые возникают в способах известного уровня техники.

Используемый в настоящем документе термин "окисленная реакционная смесь" относится к реакционной смеси, которая была подвергнута окислению в секции окисления, но еще не подвергалась разложению в секции разложения. "Окисленная" означает, что произошла описанная выше реакция (I). Следует понимать, что данный термин не означает, что реакционная смесь полностью окисляется.

Секция окисления обычно представляет собой систему реакторов, расположенных последовательно или в трубчатом реакторе с отделениями. Обычно кислород или кислородсодержащие газы подают в каждый реактор или часть реактора. Окисление может быть катализируемым или некатализируемым. Предпочтительно оно является некатализируемым. Если окисление является некатализируемым, его обычно проводят при более высокой температуре, чем катализируемое окисление. Соответственно перепад температуры от окисления к разложению, как правило, будет больше для способа, включающего некатализируемое окисление. Способ настоящего изобретения поэтому более выгоден для способа, включающего такую реакцию некатализируемого окисления.

В качестве кислородсодержащего газа можно использовать кислород как таковой, воздух с высоким или низким содержанием кислорода или кислород в смеси с азотом или другим инертным газом. Воздух является предпочтительным, но его можно смешивать с дополнительным количеством инертного газа, чтобы исключить риск возникновения взрывов. В таком случае обычно вводят такое количество кислородсодержащего газа в реакторы, чтобы концентрация кислорода в отходящем газе оставалась ниже предела взрывоопасности.

Используемый в настоящем документе термин "без катализатора, содержащего переходный металл" означает без эффективного количества такого катализатора. Следовые количества катализатора, содержащего переходный металл, могут присутствовать в реакционной смеси и не оказывают ощутимого влияния. Таким образом, может присутствовать количество катализатора, содержащего переходный металл,

которое практически не оказывает влияние на фракцию циклогексилгидропероксида.

Секция разложения содержит одно или несколько устройств разложения, расположенных последовательно. Устройство разложения представляет собой реактор, в котором осуществляется реакция (II). Используемый в настоящем документе термин "разложенная реакционная смесь" относится к реакционной смеси, которая была подвергнута разложению в секции разложения. "Разложенная" означает, что произошла описанная выше реакция (II). Следует понимать, что данный термин не означает, что реакционная смесь полностью разложена. По определению разложенная реакционная смесь уже подверглась окислению, как описано выше.

Температура в каждом устройстве разложения составляет, как правило, от 20 до 150°C; предпочтительно от 50 до 130°C. Разложение циклогексилгидропероксида обычно осуществляют с использованием катализатора, содержащего переходный металл, например кобальт или хром или их смесь. Для повышения эффективности разложение, как правило, проводят при более низкой температуре, чем окисление. Оно осуществляется предпочтительно, как описано в EP-A-004105 или EP-A-092867.

Секция разложения может содержать одно или несколько промывочных устройств. Секция разложения может содержать один или несколько теплообменников. В одном варианте осуществления секция разложения содержит промывочное устройство, за которым следует теплообменник, за которым следует промывочное устройство.

Циклогексан может быть удален из разложенной реакционной смеси методами, известными специалистам в данной области техники. Как правило, циклогексан отгоняют из реакционной смеси в секции ректификации. Секция ректификации, как правило, содержит несколько ректификационных колонн, расположенных последовательно. Секция ректификации может предшествовать частичное мгновенное испарение циклогексана из реакционной смеси. Присутствие операции частичного мгновенного испарения имеет преимуществом удаление фракции низкокипящих компонентов, в том числе инертных газов, которые препятствуют теплопередаче в конденсаторах/ребойлерах. Это особенно важно, когда различные ректификационные колонны работают последовательно. Влияние присутствия частичного мгновенного испарения на теплоту, необходимую для введения в разложенную реакционную смесь для отгонки циклогексана, может быть довольно ограниченным.

Теплообменник представляет собой устройство для передачи тепла от одного потока текучей среды к другому. Теплообменник может быть прямым (в котором смешиваются потоки текучей среды) или косвенным (в котором потоки текучей среды остаются отделенными друг от друга разделительной стенкой). Внутрипроцессный теплообменник представляет собой косвенный теплообменник, в котором технологическая текучая среда из одной части процесса передает теплоту к технологической текучей среде в другой части процесса. Перед тем как окисленная реакционная смесь и разложенная реакционная смесь входят во внутрипроцессный теплообменник, температура окисленной реакционной смеси выше, чем температура разложенной реакционной смеси. Таким образом, в настоящем изобретении окисленная реакционная смесь используется для нагревания разложенной реакционной смеси. Иными словами, внутрипроцессный теплообменник сконфигурирован таким образом, что окисленная реакционная смесь нагревает разложенную реакционную смесь, и разложенная реакционная смесь охлаждает окисленную реакционную смесь.

Косвенные теплообменники хорошо известны специалистам в данной области техники. Примерами косвенных теплообменников, подходящих для настоящего изобретения, являются кожухотрубные, пластинчатые и трубчатые теплообменники. Как правило, косвенный теплообменник содержит кожухотрубный косвенный теплообменник. Кожухотрубный косвенный теплообменник является предпочтительным, поскольку он способен пропускать большой поток.

Состав каждой из окисленной реакционной смеси и разложенной реакционной смеси представлен, главным образом, циклогексаном. В связи с этим удельная теплоемкость каждой реакционной смеси примерно одинакова. Скорость потока разложенной реакционной смеси может быть ниже, чем скорость потока окисленной реакционной смеси из-за удаления побочных продуктов реакции окисления и разложения (и опционально из-за расширения окисленной реакционной смеси перед поступлением в секцию разложения).

Охлаждающее устройство используется для понижения температуры окисленной реакционной смеси. Охлаждающее устройства предпочтительно применяют охлаждение расширением, но охлаждение может также осуществляться с помощью теплообменников, например с помощью применения охлаждающей воды в косвенном теплообменнике. Если применяют расширение, часть циклогексана испаряется (как правило, с некоторым количеством C₁-C₆ компонентов). Испарившийся циклогексан предпочтительно подают обратно в секцию окисления. В связи с расширением одновременно происходит концентрирование циклогексилгидропероксида, который затем разлагается.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ, дополнительно включающий вслед за стадией d) стадию e) очистки указанной смеси циклогексанона и циклогексанола. Очистку обычно проводят способами, известными в области техники. Как правило, очищенные смеси циклогексанона и циклогексанола получают с помощью перегонки. С помощью перегонки могут быть удалены как компоненты с более низкими, так и с более высокими точками кипения, чем точки кипения у цикло-

гексанона и циклогексанола. В дополнение к этому циклогексанол может быть превращен в циклогексанон.

Как правило, $T_2 \geq T_4$. Как правило, $T_1 \geq T_5$. Предпочтительно в настоящем способе одновременно $T_2 \geq T_4$ и $T_1 \geq T_5$.

Как правило, T_1 составляет от 130 до 180°C. Предпочтительно T_1 составляет от 140 до 170°C, например 160°C.

Как правило, T_3 составляет от 40 до 80°C. Предпочтительно T_3 составляет от 50 до 70°C.

Как правило, T_4 составляет от 80 до 130°C. Предпочтительно T_4 составляет от 90 до 110°C.

Разница между двумя температурами, X и Y, может быть выражена в виде $\Delta T_{X,Y}$. В таком случае $\Delta T_{X,Y} = T_X - T_Y$. В способе настоящего изобретения, как правило, $\Delta T_{1,2}$ составляет от 40 до 70°C; где $\Delta T_{1,2} = T_1 - T_2$. Предпочтительно $\Delta T_{1,2}$ составляет от 50 до 65°C, более предпочтительно $\Delta T_{1,2}$ составляет примерно 60°C.

Полностью эффективным внутрипроцессным теплообменником является теплообменник, в котором температура нагретой реакционной смеси, покидающей теплообменник, является такой же, что и температура горячей реакционной смеси, входящей во внутрипроцессный теплообменник. Преимущество такой полностью эффективной системы заключается в понижении стоимости нагрева и охлаждения системы. На практике желательно, чтобы данные температуры были настолько близкими, насколько это возможно. Иными словами, в настоящем изобретении T_5 находится как можно ближе к T_1 . В одном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ, в котором $\Delta T_{1,5}$ составляет менее 20°C; где $\Delta T_{1,5} = T_1 - T_5$. Предпочтительно $\Delta T_{1,5}$ составляет менее 10°C; более предпочтительно $\Delta T_{1,5}$ составляет менее 5°C.

Как правило, стадия d) включает перегонку. С помощью перегонки циклогексан удаляют с головным погонном из одной или нескольких ректификационных колонн. Предпочтительно стадия d) включает опционально частичное мгновенное испарение, за которым следует перегонка в одной или нескольких ректификационных колоннах.

В устройстве настоящего изобретения секция извлечения циклогексана, d), как правило, содержит испаритель частичного мгновенного испарения, за которым следует одна или несколько ректификационных колонн. Испаритель частичного мгновенного испарения функционирует для удаления части низкокипящих компонентов (например, растворенных инертных газов) с помощью испарения.

Предпочтительно секция извлечения циклогексана на стадии d) содержит серию ректификационных колонн. Более предпочтительно имеются три или четыре ректификационные колонны. Ректификационные колонны предпочтительно работают по ступенчатому принципу. Иными словами, пары из первой ректификационной колонны используются для нагрева второй ректификационной колонны, и пары из второй ректификационной колонны используются для нагрева третьей ректификационной колонны, и опционально пары из третьей ректификационной колонны используются для нагрева четвертой ректификационной колонны. Предпочтительно секция извлечения циклогексана d) содержит последовательность ректификационных колонн, которые объединены таким образом, что головной поток из первой ректификационной колонны используется в качестве источника тепла второй ректификационной колонны.

На фиг. 1 представлен вариант осуществления способа известного уровня техники, в котором настоящее изобретение не было реализовано. Свежий циклогексан подают по каналу (11), и циклогексан, удаляемый в секции извлечения циклогексана (F), подают по каналу (16) в секцию окисления (A), содержащую один или несколько реакторов окисления. Кислородсодержащий газ подают в (A) по каналу (12). Окисленная реакционная смесь, содержащая циклогексанон, циклогексанол, циклогексилгидропероксид, побочные продукты и непрореагировавший циклогексан, проходит по каналу (1) в охлаждающее устройство (C), которое содержит один или несколько косвенных теплообменников. Охлажденная окисленная реакционная смесь затем подается в секцию разложения (D), которая содержит один или несколько реакторов разложения и один или несколько жидкость-жидкостных сепараторов. Водный каустический раствор, содержащий катализатор переходного металла, пропускают в секцию разложения (D) по каналу (13); отделенную водную фазу отводят по каналу (14). Разложенную реакционную смесь пропускают по каналу (4) в секцию извлечения циклогексана (F), содержащую одну или несколько ректификационных колонн.

Удаляемый циклогексан подается по каналу (16) в секцию окисления (A). Смесь, содержащая, главным образом, циклогексанон, циклогексанол и циклогексан, выходит по каналу (15).

На фиг. 2 представлен вариант осуществления способа в соответствии с настоящим изобретением. Свежий циклогексан подают по каналу (11), и циклогексан, удаляемый в секции извлечения циклогексана (F), подают по каналу (16) в секцию окисления (A), содержащую один или несколько реакторов окисления. Кислородсодержащий газ подают в (A) по каналу (12). Окисленная реакционная смесь, содержащая циклогексанон, циклогексанол, циклогексилгидропероксид, побочные продукты и непрореагировавший циклогексан, проходит по каналу (1) во внутрипроцессное теплообменное устройство (B), которое содержит один или несколько внутрипроцессных теплообменников, где она охлаждается. Охлажден-

ная окисленная реакционная смесь далее подается по каналу (2) в охлаждающее устройство (С), которое содержит один или несколько косвенных теплообменников, где она дополнительно охлаждается. Дополнительно охлажденная окисленная реакционная смесь затем подается в секцию разложения (D), которая содержит один или несколько реакторов разложения и один или несколько жидкость-жидкостных сепараторов. Водный каустический раствор, содержащий катализатор переходного металла, пропускают по каналу (13) в секцию разложения (D); отделенную водную фазу отводят по каналу (14). Разложенная реакционная смесь поступает по каналу (4) во внутрипроцессное теплообменное устройство (В), где она нагревается. Нагретая разложенная реакционная смесь подается по каналу (5) в секцию (Е) частичного мгновенного испарения, которая содержит один или несколько мгновенных испарителей, где часть низкокипящих компонентов удаляется с помощью мгновенного испарения. Отделившуюся при мгновенном испарении разложенную реакционную смесь затем пропускают по каналу (6) в секцию извлечения циклогексана (F), содержащую одну или несколько ректификационных колонн. Удаляемый циклогексан подается по каналу (16) в секцию окисления (А). В некоторых случаях секцию (Е) мгновенного испарения обходят, и нагретую разложенную реакционную смесь пропускают по каналу (5) непосредственно в секцию извлечения циклогексана (F) (не показано на фиг. 2). Смесь, содержащая, главным образом, циклогексанон, циклогексанол и циклогексан, выходит по каналу (15).

На фигурах температуры T_1 - T_5 соответствуют следующим точкам. T_1 является температурой окисленной реакционной смеси, покидающей секцию окисления (А); T_2 является температурой охлажденной окисленной реакционной смеси, покидающей внутрипроцессный теплообменник (В); T_3 является температурой охлажденной окисленной реакционной смеси, покидающей охлаждающее устройство (С); T_4 является температурой разложенной реакционной смеси, покидающей секцию разложения (D); и T_5 является температурой нагретой разложенной реакционной смеси, покидающей внутрипроцессный теплообменник (В).

Настоящее изобретение проиллюстрировано следующими примерами, но не ограничивается ими.

Примеры.

Сравнительный пример.

Пример осуществляли в действующей установке циклогексанона. Для удобства сравнения с примером по изобретению данные сравнительного примера рассчитывали с помощью моделирования установки циклогексанона, имеющей такую же мощность, что и установка примера.

Установка циклогексанона, состоящая из секции некатализируемой реакции окисления циклогексана, охлаждающего устройства, секции разложения, секции извлечения циклогексана и секции очистки циклогексанона, как описано выше со ссылкой на фиг. 1, непосредственно после очистки всей установки, в том числе ребойлера первой ректификационной колонны в секции извлечения циклогексана, эксплуатировалась при часовом массовом расходе разложенной реакционной смеси, покидающей секцию разложения, 500 метрических тонн. Сумма массовых долей циклогексанола и циклогексанона в органическом потоке, полученном после разложения, сохранялась на уровне 3,4%. В данном сравнительном примере секция окисления состоит из пяти последовательно соединенных реакторов окисления, использующих воздух в качестве источника кислорода. Секция охлаждения состоит из последовательности из 6 косвенных теплообменников кожухотрубного типа. Окисленная реакционная смесь, покидающая секцию некатализируемой реакции окисления циклогексана, имеет температуру примерно 165°C и давление примерно 1,2 МПа и протекает внутри трубок теплообменников. Вода используется в качестве охладителя и подается снаружи трубок теплообменников секции охлаждения. Охлажденная окисленная реакционная смесь, покидающая секцию охлаждения, подается в секцию разложения.

Секция разложения состоит из секции предварительной нейтрализации и секции двухфазного разложения. В секции предварительной нейтрализации входящая окисленная реакционная смесь промывается отработанным водным каустическим раствором, полученным из секции разложения. В секции двухфазного разложения промытая органическая фаза разлагалась с помощью водного каустического раствора в присутствии Со-содержащего гомогенного катализатора с последующим фазовым разделением полученной органической фазы и отработанного водного каустического раствора. Поток водного каустического раствора, полученный после промывки в секции предварительной нейтрализации, удаляли. В секции разложения температура органической фазы повышается благодаря высвобождению теплоты реакций нейтрализации и разложения циклогексилгидропероксида. Температура органического потока, разложенной реакционной смеси, покидающей секцию разложения, поддерживается примерно на 94°C с помощью регулировки водяного потока в секции охлаждения. Разложенная реакционная смесь подается в секцию извлечения циклогексана.

Секция извлечения циклогексана состоит из 3-х ректификационных колонн, которые работают по ступенчатому принципу. Иными словами, пары из первой ректификационной колонны используются для нагревания второй ректификационной колонны, и пары из второй ректификационной колонны используются для нагревания третьей ректификационной колонны. Разложенная реакционная смесь подается в первую колонну ректификации циклогексана, которая оснащена паровым ребойлером. Давление на выходе из этих трех ректификационных колонн составляет приблизительно 0,5, 0,3 и 0,1 МПа соответственно. Все эти ректификационные колонны работают с орошением для получения головных погонтов,

главным образом, циклогексана, с низкими концентрациями циклогексанона и циклогексанола. Полученные головные погоны используются повторно в секции окисления. Кубовый поток из последней ректификационной колонны содержит примерно 66 мас.% циклогексана, при этом остальная часть является в основном циклогексаном, циклогексанолом, легкими и тяжелыми фракциями. Кубовый поток из последней ректификационной колонны направляли в секцию очистки циклогексанона для дальнейшей очистки и превращения циклогексанола в циклогексанон.

При этих условиях рассчитана следующая производительность установки циклогексанона

Поток (№ канала)	1	3	4
Массовый расход (метрических тонн в час)	508	508	500
Температура (°C)	165	60	94
Состав (массовые доли)			
Циклогексан	95,26%	95,26%	96,07%
Оп/О1/СННР ^{*)}	3,78%	3,78%	3,55%
Другие компоненты	0,96%	0,96%	0,38%

^{*)} Оп/О1/СННР: сумма циклогексанона, циклогексанола и циклогексилгидропероксида.

При этих условиях потребление пара в ребойлере первой колонны ректификации циклогексана составляло 121,5 ГДж/ч. Тем не менее, прогнозируется загрязнение этого ребойлера, в результате чего передача энергии будет ухудшаться с течением времени. В целях поддержания адекватной работы установки установка, как ожидается, потребует ежегодного отключения приблизительно на три недели для удаления загрязнений из ребойлера. Могут быть подсчитаны потери в фактической ежегодной производительности установки циклогексанона вследствие отключения для удаления загрязнений, составляющие приблизительно 8250 метрических тонн в год. Количество тепла, которое передается к охлаждающей воде в секции охлаждения, составляет 133,2 ГДж/ч.

Пример.

Установка циклогексанона, состоящая из секции некатализируемой реакции окисления циклогексана, внутрипроцессного теплообменника, охлаждающего устройства, секции разложения и секции извлечения циклогексана, как описано выше со ссылкой на фиг. 2, где устройство (Е) мгновенного испарения обходится, непосредственно после очистки всей установки, в том числе ребойлера первой ректификационной колонны в секции извлечения циклогексана, эксплуатировалась при часовом массовом расходе разложенной реакционной смеси, покидающей секцию разложения, 500 метрических тонн. Сумма массовых долей циклогексанола и циклогексанона в органическом потоке, полученном после разложения, сохранялась на уровне 3,4%.

В данном примере каждое из устройств внутрипроцессного теплообменника и секции охлаждения состоит из последовательности из 3 косвенных теплообменников кожухотрубного типа. Окисленная реакционная смесь, покидающая секцию некатализируемой реакции окисления циклогексана, имела температуру примерно 165°C и давление примерно 1,2 МПа. Окисленная реакционная смесь, покидающая секцию некатализируемой реакции окисления циклогексана, протекала снаружи вокруг теплообменных трубок во внутрипроцессном теплообменнике. Разложенная реакционная смесь, покидающая секцию разложения, протекала внутри теплообменных трубок внутрипроцессного теплообменника. В охлаждающем устройстве вода использовалась в качестве охладителя и подавалась снаружи трубок теплообменника секции охлаждения. Окисленная реакционная смесь, покидающая секцию рекуперации теплоты, протекала внутри трубок теплообменников.

Секция разложения состоит из секции предварительной нейтрализации и секции двухфазного разложения. В секции предварительной нейтрализации входящая окисленная реакционная смесь промывалась отработанным водным каустическим раствором, полученным из секции разложения. В секции двухфазного разложения промытая органическая фаза разлагалась с помощью водного каустического раствора в присутствии Со-содержащего гомогенного катализатора с последующим фазовым разделением полученной органической фазы и отработанного водного каустического раствора. Поток водного каустического раствора, полученный после промывки в секции предварительной нейтрализации, удаляли. В секции разложения температура органической фазы повышается благодаря высвобождению теплоты реакций нейтрализации и разложения циклогексилгидропероксида. Температура органического потока, разложенной реакционной смеси, покидающей секцию разложения, поддерживалась постоянной с помощью регулировки водяного потока в секции охлаждения. Разложенная реакционная смесь подается в секцию извлечения циклогексана.

Секция извлечения циклогексана состоит из 3-х ректификационных колонн, которые работают по ступенчатому принципу. Иными словами, пары из первой ректификационной колонны использовались для нагревания второй ректификационной колонны, и пары из второй ректификационной колонны использовались для нагревания третьей ректификационной колонны. Разложенную реакционную смесь подавали в первую колонну ректификации циклогексана, которая оснащена паровым ребойлером. Давление на выходе из этих трех ректификационных колонн составляло приблизительно 0,5, 0,3 и 0,1 МПа соответственно. Все эти ректификационные колонны работали с орошением для получения головных погон, главным образом, циклогексана, с низкими концентрациями циклогексанона и циклогексанола.

Полученные головные погоны использовались повторно в секции окисления. Кубовый поток из последней ректификационной колонны содержит примерно 66 мас.% циклогексана, при этом остальная часть является в основном циклогексаном, циклогексанолом, легкими и тяжелыми фракциями. Кубовый поток из последней ректификационной колонны направляли для дальнейшей очистки и превращения циклогексанола в циклогексанон.

При этих условиях была рассчитана следующая производительность установки циклогексанона

Поток	1	2	3	4	5	6
Массовый расход (метрических тонн в час)	508	508	508	500	500	497
Температура (°C)	165	108	60	94	152	151
Состав (массовые доли)						
Циклогексан	95,26%	95,26%	95,26%	96,07%	96,07%	96,11%
Оп/Ол/СННР ^{*)}	3,78%	3,78%	3,78%	3,55%	3,55%	3,56%
Другие компоненты	0,96%	0,96%	0,96%	0,38%	0,38%	0,33%

^{*)}Оп/Ол/СННР - сумма циклогексанона, циклогексанола и циклогексилгидропероксида.

При этих условиях потребление пара в ребойлере первой колонны ректификации циклогексана составляло 49,9 ГДж/ч. Степень загрязнения этого ребойлера, как ожидается, будет значительно ниже. Вследствие уменьшения загрязнения ребойлера установка, как ожидается, будет работать в течение более чем 12 месяцев без какой-либо остановки для очистки данного ребойлера. Это приводит к значительному приросту фактической годовой производительности установки циклогексанона, рассчитанной как более 8250 метрических тонн в год, по сравнению с сравнительным примером. Количество тепла, которое передавалось к охлаждающей воде в секции охлаждения, составляло 55,7 ГДж/ч.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Непрерывный способ получения смеси, содержащей циклогексанон и циклогексанол, включающий:

- а) окисление в секции окисления циклогексана в присутствии кислородсодержащего газа без катализатора, содержащего переходный металл, с образованием окисленной реакционной смеси;
- б) охлаждение в секции охлаждения окисленной реакционной смеси от температуры T_1 , которая составляет от 130 до 180°C, до температуры T_3 , которая составляет от 40 до 80°C;
- в) разложение в секции разложения окисленной реакционной смеси с образованием разложенной реакционной смеси, при этом разложенная реакционная смесь имеет температуру T_4 , которая составляет от 80 до 130°C; и
- г) удаление циклогексана из разложенной реакционной смеси, при этом получают смесь, содержащую циклогексанон и циклогексанол;

отличающийся тем, что стадия б) включает в себя:

- и) охлаждение окисленной реакционной смеси от температуры T_1 до температуры T_2 с помощью внутрипроцессного теплообменника, выполненного с возможностью нагревания разложенной реакционной смеси, полученной на стадии в), от температуры T_4 до температуры T_5 , при этом $T_2 \geq T_4$ и $T_1 \geq T_5$; и
- ii) охлаждение окисленной реакционной смеси от температуры T_2 до температуры T_3 с помощью охлаждающего устройства.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий вслед за стадией г) стадию е) очистки указанной смеси циклогексанона и циклогексанола.

3. Способ по любому из пп.1 или 2, в котором $\Delta T_{1,2}$ составляет от 40 до 70°C; где $\Delta T_{1,2} = T_1 - T_2$.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором $\Delta T_{1,5}$ составляет менее 20°C, где $\Delta T_{1,5} = T_1 - T_5$.

5. Способ по п.4, в котором $\Delta T_{1,5}$ составляет менее 5°C.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором внутрипроцессный теплообменник содержит кожухотрубный косвенный теплообменник.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором стадия г) включает перегонку.

8. Способ по п.7, в котором стадия г) включает частичное мгновенное испарение, за которым следует перегонка в одной или нескольких ректификационных колоннах.

9. Устройство, подходящее для осуществления способа по любому из пп.1-8, где указанное устройство содержит:

- а) секцию окисления;
 - б) секцию охлаждения;
 - в) секцию разложения и
 - г) секцию извлечения циклогексана;
- которое отличается тем, что секция охлаждения содержит:

- и) внутрипроцессный теплообменник и
- ii) охлаждающее устройство;

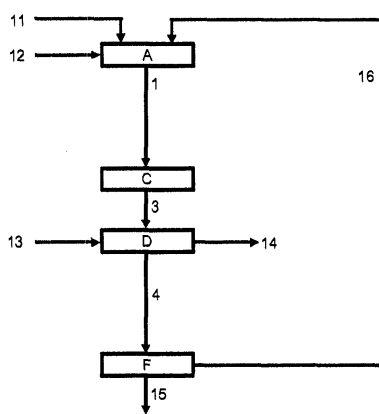
при этом внутрипроцессный теплообменник представляет собой косвенный теплообменник, в котором технологическая текучая среда из одной части процесса передает теплоту к технологической текучей

среде в другой части процесса,

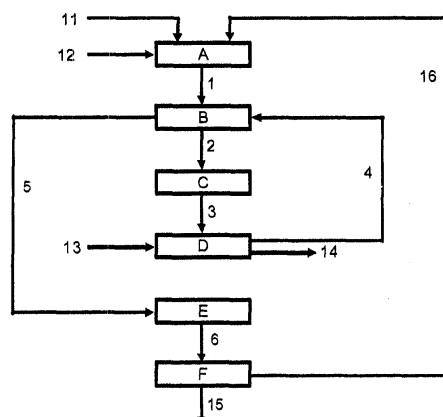
причем устройство имеет такую конфигурацию, что реакционная смесь проходит в порядке от а) к i), к ii), к с), назад через i) к d), при этом получают смесь, содержащую циклогексанон и циклогексанол.

10. Устройство по п.9, в котором секция извлечения циклогексана d) содержит испаритель частичного мгновенного испарения, за которым следует одна или несколько ректификационных колонн.

11. Устройство по п.9 или 10, в котором секция извлечения циклогексана d) содержит последовательность ректификационных колонн, которые объединены таким образом, что головной поток из первой ректификационной колонны используется в качестве источника тепла второй ректификационной колонны.



Фиг. 1



Фиг. 2

