

УДК 547.592.1

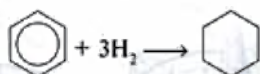
РАЗРАБОТКА НОВОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНА

д.т.н., проф. Э.И. Левданский, д.т.н., доц. А.Э. Левданский, к.т.н. Д.И. Чиркун

Химическая промышленность является одной из важнейших отраслей промышленного комплекса Республики Беларусь. Значимое место в этой отрасли занимает ОАО «Гродно Азот», которое выпускает аммиак, карбамид, капролактамы, жидкие удобрения — КАС, сульфат аммония, серную кислоту. Продукция предприятия поставляется в страны Европы, Азии, Америки и Африки. Дальнейшее расширение рынков сбыта и наращивание экспорта требует интенсификации производственных процессов, повышения качественных характеристик выпускаемой продукции. Поэтому вопросы модернизации существующих технологических схем, без сомнений, являются здесь весьма актуальными.

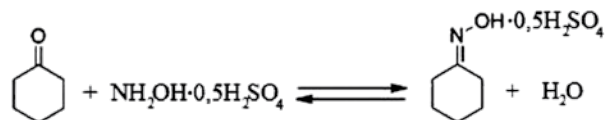
Одним из основных продуктов, выпускаемых ОАО «Гродно Азот», является капролактамы, производимый в объеме более 100 тыс. тонн в год. Рассмотрим в общих чертах технологическую схему получения капролактама.

В качестве сырья для получения капролактама используют фенол, толуол, анилин и бензол. Технико-экономическими расчетами доказано [1], что бензольная схема является более предпочтительной, и по ней в мире производится основная масса капролактама. По этой технологии первой стадией является гидрирование бензола с целью получения циклогексана [2, 3].

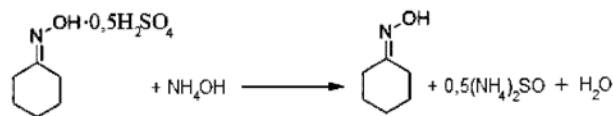


Полученный циклогексан подвергается жидкофазному окислению кислородом воздуха с целью получения циклогексанона $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$. Механизм реакции окисления циклогексана до циклогексанона рассмотрим подробнее несколько

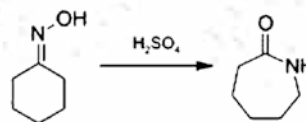
ниже. Полученный и очищенный циклогексанон подается на стадию оксимирования, где он взаимодействует с сернокислым раствором гидроксиламина и превращается в циклогексаноноксим. Реакция оксимирования протекает по следующему уравнению:



Для нейтрализации серной кислоты в реакционную смесь вводят водный раствор аммиака, что приводит к образованию циклогексаноноксиима и водного раствора сульфата аммония



После отделения сульфата аммония осуществляется реакция перегруппировки циклогексаноноксиима, которая протекает в присутствии олеума

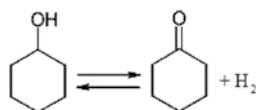


После этой реакции осуществляется нейтрализация полученного раствора аммиачной водой с получением водного раствора капролактама и раствора сульфата аммония. После нейтрализации раствор сульфата аммония отделяется и совместно с сульфатом аммония, полученным на стадии оксимирования, направляется на дальнейшую переработку с целью получения кристаллического продукта. Водный раствор капролактама с концентрацией последнего около 3% подвергается очистке, упариванию и дистилляции.

Все вышеприведенные реакции, такие как гидрирование бензола, оксимирование циклогексанола, перегруппировка циклогексанооксида проходят довольно интенсивно, и выход целевых продуктов на всех стадиях достигает 96—99%.

Наиболее сложно протекает реакция получения циклогексанола путем жидкофазного окисления циклогексана кислородом воздуха. Установка окисления циклогексана в большинстве случаев состоит из каскада реакторов (обычно от 2 до 4), работающих последовательно. В каждый реактор снизу через барботер подается воздух, рабочее давление в реакторах 0,8—0,9 МПа, температура поддерживается на уровне 145—160 °С. Время окисления составляет от 0,5 до 1 часа. В качестве катализатора используется раствор стеората или нефтената кобальта в циклогексане. Тепло, выделяемое в результате реакции окисления, отводится из реактора за счет частичного испарения циклогексана. Реакционные газы, содержащие азот, окислы углерода, небольшое количество непрореагировавшего кислорода, а также пары циклогексана удаляются из реакторов и поступают на абсорбцию.

При окислении циклогексана в качестве целевых продуктов получают не только циклогексанон $C_6H_{10}O$, но и циклогексанол $C_6H_{11}OH$. Причем последнего продукта образуется больше, чем циклогексанола. Так как для получения капролактама необходим циклогексанон, то циклогексанол извлекают из смеси и подвергают реакции дегидрирования



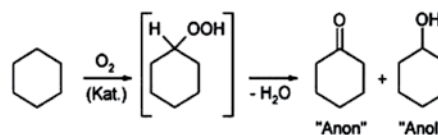
Дегидрирование циклогексанола в циклогексанон осуществляют в паровой фазе при оптимальной температуре 240—250 °С путем пропускания паров через катализатор. Процесс этот прост в аппаратном оформлении и хорошо управляем. Недостатком процесса окисления является то, что степень конверсии циклогексана, подаваемого в реакторы, составляет всего около 5%. При этом содержание целевых продуктов (циклогексанон и циклогексанол) в этих 5% составляет около 75%. При увеличении степени конверсии циклогексана выход целевых продуктов резко снижается, увеличивается количество побочных продуктов. Таким образом, при окислении циклогексана возникает ряд проблем:

1) большие потери дорогостоящего циклогексана на образование побочных продуктов;

2) значительные энергозатраты на извлечение путем ректификации из реакционной смеси непрореагировавшего циклогексана для возврата его обратно в реакторы;

3) дополнительные энергозатраты и применение дорогостоящего оборудования для выделения и утилизации из реакционной смеси побочных продуктов.

Следует отметить, что проблема окисления циклогексана, как и других углеводородов, привлекает внимание большого количества исследователей. Результаты их исследований показывают, что реакция жидкофазного окисления циклогексана протекает по ценному механизму с выраженным разветвлением. Впервые теорию цепных реакций разработал академик Семенов Н.И., за что был удостоен Нобелевской премии [4]. В дальнейшем эта теория получила развитие в работах Н.М. Эмануэля, М.С. Фурмана и др. [5, 6]. Согласно этой теории, циклогексанон является промежуточным продуктом в цепной реакции окисления циклогексана. Основным первичным молекулярным продуктом жидкофазного окисления циклогексана является гидроперекись циклогексила, при распаде которой образуются циклогексанон и циклогексанол.



При дальнейшем взаимодействии продуктов окисления с кислородом воздуха образуются кислоты, эфиры, х-масла, смолы. Многие исследователи отмечают, что состав этих продуктов весьма сложен и до настоящего времени недостаточно изучен. Следует отметить, что приведенная схема начального этапа окисления циклогексана также из-за недостаточной изученности является упрощенной [3].

Изучение работ по окислению циклогексана позволило выявить ряд факторов, который необходимо учитывать при создании промышленных установок. В молекулах циклогексанола и циклогексанола связи, находящиеся по соседству с атомом кислорода, заметно ослаблены, поэтому эти соединения окисляются значительно легче, чем исходный циклогексан [2]. Этот фактор практически минимизирует степень конверсии циклогексана, которая, как уже выше упоминалось, в промышленных установках составляет около 5%.

Для повышения эффективности процесса окисления циклогексана исследователями предлагаются различные способы. Например, согласно патенту французских исследователей, повысить степень конверсии до 8% и увеличить выход целевых продуктов до 85—88% можно путем увеличения температуры реакции до 180—200 °С [7]. Установлено, что с ростом температуры скорость окисления циклогексана увеличивается быстрее, чем скорость превращения промежуточных продуктов, и при этом время реакции сокращается до 10 минут. Кроме того, при таких высоких температурах катализатор не оказывает существенного влияния на процесс окисления, поэтому его можно не использовать и удешевить производство. Однако, чтобы обеспечить температуру реакции 200 °С при условии жидкофазного окисления циклогексана необходимо поднять давление в реакторе выше 2 МПа. Перевести действующие

установки наших предприятий на такой режим работы не представляется возможным, так как они не рассчитаны на соответствующие технологические параметры.

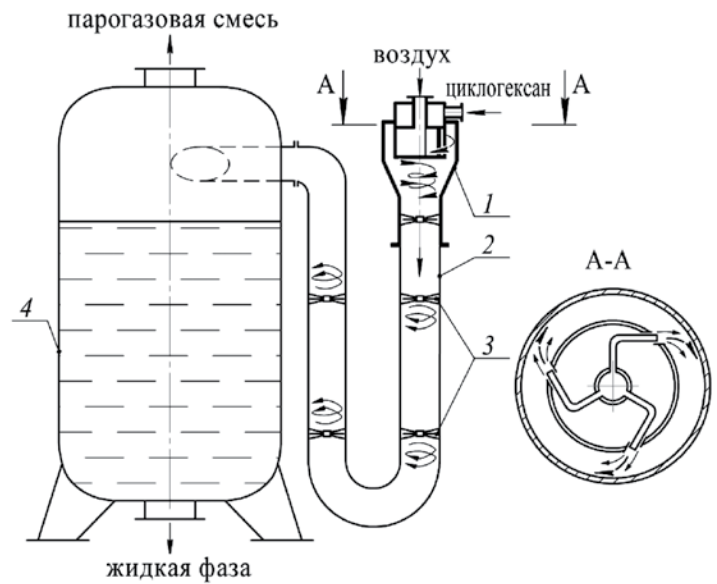
Практический интерес вызывает возможность окисления циклогексана кислородом воздуха в парогазовой системе. Однако исследования, проведенные академиком Н.М. Эмануэлем и его сотрудниками [6], показали, что такая реакция происходит при температуре 350 °С и идет очень глубоко с образованием в конечном итоге продуктов окисления в виде CO , CO_2 и H_2O .

В последнее время во многих странах весьма активно ведутся исследования по химическому превращению углеводородов в плазме, хотя их практическое применение весьма ограничено. Так, в Институте химии нефти Сибирского отделения РАН занимают данную проблемой, сотрудниками института опубликованы материалы исследований по окислению паров циклогексана чистым кислородом при воздействии на эту парогазовую смесь барьерным электрическим разрядом [8—10]. Впечатляющие результаты по интенсификации этого процесса были получены при такой организации процесса, когда продукты окисления конденсировались на стенках реактора и, при этом, пленка конденсата быстро выводилась из аппарата. Степень конверсии циклогексана достигала 48,2%, а селективность процесса окисления по целевым продуктам, циклогексанону и циклогексанолу, составляла 99,25%. Однако энергозатраты на реакцию составили 6,7 кВт/ч на 1 кг полученного продукта. Все результаты экспериментов получены на лабораторной установке с шириной канала для движения парогазовой смеси в разрядной зоне 1 мм. Полученные результаты, несомненно, значительны, однако, как отмечают в своих заключениях исследователи, [9] до промышленного их применения необходимо решить ряд проблем, прежде всего снижение энергоемкости процесса и повышение селективности плазмохимических процессов при переходе к промышленным агрегатам.

Анализ работ, где рассматриваются схемы промышленных установок окисления циклогексана и конструкции реакторов показывает, что они имеют недостатки и для повышения эффективности данного процесса требуется их совершенствование [2, 3, 11]. В работе [11] отмечается, что при образовании одного из первых продуктов окисления — гидроперекиси, скорость самой реакции присоединения кислорода весьма велика, поэтому кинетика процесса определяется в основном диффузией кислорода в жидкости. Следовательно, на первой стадии окисления должна быть обеспечена развитая поверхность контакта между воздухом и циклогексаном.

В монографиях [2, 3] указывается, что при окислении циклогексана необходимо обеспечивать хорошее перемешивание жидкости, а чтобы окисление происходило во всем объеме жидкой фазы нужно обеспечивать равномерное распределение пузырей газа по всему сечению аппарата, но не допускать длительного контакта жидкости с газом. В работе [2] отмечается, что барботажные реакторы имеют, как правило, большой объем, поэтому их надо использовать для проведения реакций, протекающих с

Рисунок 1. Схема установки окисления циклогексана.



- 1 — гидродинамический смеситель-турбулизатор;
- 2 — трубчатый турбулентный реактор;
- 3 — турбулизаторы;
- 4 — реактор разложения гидроперекиси.

невысокой скоростью. В тоже время существующие конструкции реакторов окисления циклогексана и принцип их работы противоречат вышеизложенным требованиям. Эти реакторы представляют собой вертикальные пустотелые цилиндрические аппараты соизмеримых диаметра и высоты порядка трех и более метров. Патрубки подвода циклогексана и отвода реакционной смеси обычно расположены противоположно в верхней части на боковой поверхности реактора. Барботер для подачи воздуха устанавливается у дна аппарата и представляет собой изготовленное из трубы кольцо диаметром около 2 метров, на верхней стороне которого имеются отверстия. При работе реактора основной его объем занимает жидкость, через которую снизу барботируется воздух. Естественно, в объеме жидкости над кольцом происходит хорошее перемешивание, и реакция окисления протекает интенсивно. В тоже время значительная часть жидкости, поступающей в реактор, двигается вдоль стенок и вообще не участвует в реакционном процессе. Для столба жидкости, находящегося над центром кольца, проход через барботажный слой будет несколько затруднен, время пребывания увеличивается, возможен дополнительный контакт циклогексана с воздухом. Прохождение реакционной смеси последовательно через каскад реакторов также приводит к дополнительному контакту продуктов окисления с воздухом, что способствует их дальнейшему цепному окислению и образованию нецелевых веществ. В монографии [2] математически доказано, что в реакторах идеального вытеснения достигается больший выход целевых продуктов по сравнению с реакторами идеального

смешения, при этом, как показывает практика, процесс перемешивания в применяемых реакторах с барботерами весьма далек от идеального смешения.

С учетом вышеизложенного нами предлагается новая установка скоростного окисления циклогексана, в которой устранены многие недостатки существующих схем. Разработанная установка представлена на рис. 1, ее устройство достаточно простое, процесс окисления происходит здесь в режиме прямотока, т.е. по схеме идеального вытеснения. Исходные циклогексан и воздух в нужной пропорции подаются с высокой скоростью в гидродинамический смеситель-турбулизатор 1, [12] откуда закрученная воздушно-жидкостная смесь поступает в трубчатый реактор 2, представляющий собой трубу с установленными через некоторое расстояние турбулизаторами 3 в виде многолопастных завихрителей или шнековых вставок. Турбулизаторы 3 служат для предотвращения расслаивания воздушно-жидкостной смеси. Пройдя через трубчатый реактор 2, смесь поступает в реактор разложения гидроперекиси 4. Ввод смеси осуществляется тангенциально, в результате чего жидкая фаза в виде пленки стекает вниз по внутренней стенке аппарата, а газовая фаза, включающая воздух и пары циклогексана, направляется через верхний патрубок реактора на абсорбцию. Реактор 4 предназначен для разложения гидроперекиси циклогексана, поэтому в нем необходимо поддерживать определенный уровень прореагировавшей жидкости.

Основной задачей, которая ставилась нами при разработке данной установки, являлось создание развитой поверхности контакта фаз на начальном участке, где происходит взаимодействие чистого циклогексана с воздухом, содержащим максимальное количество кислорода. Поставленная задача решается путем применения гидродинамического смесителя-турбулизатора. В этом устройстве происходит наложение фаз друг на друга в виде тонких слоев в высокоскоростном вихревом потоке, в результате чего образуется интенсивно перемешивающаяся воздушно-капельная смесь с очень развитой поверхностью контакта фаз.

Таким образом, при работе предложенной установки будут отсутствовать застойные зоны, время нахождения реакционной смеси в зоне химических превращений уменьшится на порядки по сравнению с известными схемами.

Авторами статьи проведены гидродинамические испытания лабораторной модели гидродинамического смесителя-турбулизатора, однако для промышленного внедрения необходимо провести полупромышленные опыты на реальных средах при рабочей температуре и давлении. Отметим также, что предложенная конструкция смесителя-турбулизатора успешно внедрена в процесс оксимирования капролактама.

Разработка может быть использована и для осуществления других технологических процессов, где требуется обеспечить развитую поверхность фаз или осуществить равномерное смешение двух или более жидкостей.

Литература

1. Фурман М.С. Прогнозирование направлений технического прогресса в производстве капролактама на основе инженерно-экономического анализа / М.С. Фурман, М.Б. Мокс, Е.И. Чечик // Химическая промышленность. — 1975. — № 5. — С. 12—15.
2. Производство капролактама / Под общ. ред. В.И. Овчинникова, В.Н. Ручинской. — М.: Химия, 1977. — 264 с.
3. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана / Под общ. ред. М.С. Фурмана, А.М. Гольдмана. — М.: Химия, 1967. — 240 с.
4. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / Н.Н. Семенов. — М.: Академия наук СССР, 1958. — 346 с.
5. Эмануэль Н.М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н.М. Эмануэль, Е.И. Денисов, З.К. Майзус. — М.: Наука, 1965. — 274 с.
6. Березин И.В. Окисление циклогексана / И.В. Березин, Е.Т. Денисов, Н.М. Эмануэль. — М.: Издательство МГУ, 1962. — 456 с.
7. Procédé de préparation du cyclohexanol et de la cyclohexanone: patent 1545509 FR, МКИ7 C07C35/08 / Vickers zimmer AG+. — № 19670130227 FR // Европейский бюллетень изобретений. — 1968. — № 45. — С. 58.
8. Способ получения циклогексанола и циклогексанона: пат. 2127248 С1 Российская Федерация, МПК7 C07C27/12, B01J19/08 / Е.В. Сироткина, С.В. Кудряшов, Е.О. Коваль; заявитель Институт химии нефти СО РАН — № 97113365/04; заявл. 05.08.1997; опубл. 10.03.1999 // Бюллетень изобретений. — 1999. — № 8. — С. 125.
9. Кудряшов С.В. Окисление $\text{H}-\text{C}_5-\text{C}_8$ углеводородов и циклогексана в реакторе с барьерным разрядом. Часть 1. Результаты экспериментальных исследований / С.В. Кудряшов [и др.] // Известия Томского политехнического университета. — 2006. — № 6. — т. 309. — С. 92—96.
10. Кудряшов С.В. Окисление $\text{H}-\text{C}_5-\text{C}_8$ углеводородов и циклогексана в реакторе с барьерным разрядом. Часть 2. Моделирование реакции окисления циклогексана / С.В. Кудряшов [и др.] // Известия Томского политехнического университета. — 2007. — № 3. — т. 311. — С. 115—120.
11. Ингольд К.У. Новые нефтехимические процессы и перспективы развития нефтехимии / К.У. Ингольд; под. общ. ред. И.В. Малеича. — М.: Химия, 1976. — 550 с.
12. Устройство для смешения жидкостей: а. с. 634770 СССР, МКИ7 B01F5/06 / Э.И. Левданский, В.А. Иванов, Н.Н. Жук; Гродненское производственное объединение «АЗОТ» имени С.О. Притыцкого. — № 2308420; заявл. 30.12.1975; опубл. 30.11.1978 // Открытия. Изобрет. — 1978. — № 36. — С. 65.