

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 126479

Int. Cl. C 07 c 5/00 Kl. 12 o-25

Patentsøknad nr. 2681/68 Inngitt 4.7.1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 18.1.1969

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 12.2.1973

Prioritet begjært fra: 17.7.1967 USA,
nr. 653952

Texaco Development Corporation, (a Corporation of Delaware),
135 East 42nd Street, New York, N.Y., USA.

Oppfinnere: Dorrance Parks Bunn, Jr., 5206 Grape Road,
Edward Francis Janes, 8703 Manhattan Drive og
Dale Williams, 5238 Lymbar, alle: Houston, Tex., USA.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Fremgangsmåte til fremstilling av cykloheksan fra toluen.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til fremstilling av cykloheksan fra toluen ved først å fremstille en intermediær benzentilførsel ved dealkylering og føre reaksjonsblandingen fra dealkyleringsenheten direkte inn i en hydrogeneringsseksjon. Man kan i foreliggende fremgangsmåte anvende vanlig hydrogentilførsel slik denne forekommer i resirkuleringsledninger i oljeraffinerier.

Det er velkjent å fremstille benzen fra toluen. Dette kan enten utføres ved termisk hydrodealkylering eller ved katalytiske metoder. Det er kjent å fremstille cykloheksan fra ren benzen hvorved benzen føres inn i et reaksjonskar sammen med hydrogen, eller hvortil hydrogen gis adgang. Karet inneholder en egnet hydrogeneringskataly-

126479

sator som en nikkelholdig katalysator. Ved fremstillingen av cykloheksan har det hittil vært vanlig først å fremstille benzen, som så ble avdestillert og utskilt og deretter ført som en ren strøm inn i cykloheksanenheten. Dette har selvfølgelig medført forøkte omkostninger i separeringsoperasjonen, og således øket prisen på det fremstilte cykloheksan. Det er derfor ønskelig å tilveiebringe systemer som kan operere kontinuerlig fra en toluenrik tilførsel og som gir et godt utbytte av cykloheksan. Det er videre ønskelig å tilveiebringe fremgangsmåter hvor dealkyleringsenheten og cykloheksanenheten tilføres hydrogen fra samme tilførsel, som så kan justeres til de ønskede molforhold av hydrogen både i dealkyleringsenheten og cykloheksanenheten. En slik enhet vil senke fremstillingsomkostningene, idet man da får tilført det nødvendige hydrogen til begge reaksjoner.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en integrert dealkylerings-cykloheksanenhet, hvorved toluen kan omdannes til cykloheksan.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte for fremstilling av cykloheksan fra en toluenrik strøm, og hvor man anvender en enkel hydrogentilførsel som supplerer hydrogen både til en dealkyleringsenhet og til en hydrogeneringsseksjon.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte til fremstilling av cykloheksan fra toluen ved demetylering av toluen fulgt av katalytisk hydrogenering av det dannede benzen, og denne fremgangsmåte er kjennetegnet ved at toluen og hydrogen bringes i kontakt under termiske dealkyleringsbetingelser i fravær av katalysator, hvorefter den totale reaksjonsblanding føres direkte til en hydrogeneringssone hvor den bringes i kontakt med ytterligere hydrogen under hydrogeneringsbetingelser.

I US patent nr. 3 284 522 beskrives en fremgangsmåte til fremstilling av cykloheksan fra alkylbenzener ved katalytisk dealkylering i nærvær av hydrogen fulgt av avkjøling og hydrogenering av dealkyleringsproduktet. Foreliggende oppfinnelse skiller seg fra denne kjente metode i to henseender, nemlig at dealkyleringen er termisk og ikke katalytisk, og istedenfor direkte reduksjon av avkjølt dealkyleringsprodukt uten anvendelse av ytterligere hydrogen, tilsetter man i foreliggende fremgangsmåte mer hydrogen før reduksjonen til cykloheksan.

Det er to hovedfordeler som oppnåes ved å tilsette ekstra hydrogen til dealkyleringsavløpet før hydrogeneringstrinnet. Den

første er prosessens opererbarhet, dvs. det foretrukne forhold mellom hydrogen og hydrokarbon i dealkyleringstrinnet er omkring 5:1, mens det foretrukne forhold mellom hydrogen og benzen i hydrogeneringsdelen er omkring 9:1. For det annet, hvis alt resirkuleringshydrogen ble ført til dealkyleringstilførselen, ville den økonomiske fordel ved prosessen også reduseres fordi dette ville kreve høyere kompresjon. Istedenfor å komprimere den delen av det hydrogen som tilsettes til hydrogeneringsinnløpet fra 35 til 42 kg/cm², hvilket nå er nødvendig, ville det måtte bli komprimert til 63 kg/cm² for å kunne føres inn i dealkyleringsreaktoren. Likeledes ville cykloheksanen i gassen til dealkyleringsdelen bli dehydrogenert, og deretter måtte den bli rehydrogenert med et visst produkttap. En eventuell økning i strømming gjennom dealkylerings-oppvarmingsinnretningen ville naturligvis også øke dennes størrelse og pris samt størrelsen og prisen på utvekslingsapparatene. Dette er de primære grunner for tilsetting av det ytterligere hydrogen som skal til for hydrogeneringsreaksjonen umiddelbart foran hydrogeneringsdelen.

De anvendte prosessparametere for dealkyleringsenheten er ikke kritiske. Det er vanligvis foretrukket å ha et molforhold hydrogen til toluen i dealkyleringsenheten på minst 2:1 og en reaksjonstemperatur på minst 650°C, fortrinnsvis på minst 750°C. Denne enhet kan være utstyrt med avkjølingsledninger for hydrogenet for derved å holde temperaturen på reaksjonen under ca. 790°C, ettersom dealkyleringen har en tendens til å være sterkt eksotermisk. Hydrogeneringsseksjonen opereres ved et molforhold hydrogen til tilført hydrokarbon på mellom ca. 5:1 og 15:1, fortrinnsvis 8:1 - 13:1, mest foretrukket ca. 9:1. Hydrogeneringsseksjonen omfatter minst ett kar utstyrt med en egnet hydrogeneringskatalysator som f.eks. en nikkel-på-aluminiumoksydkatalysator eller en platina-på-aluminiumoksydkatalysator. En egnet nikkel-på-aluminiumoksydkatalysator selges kommersielt under betegnelsen "Nil404T". Temperaturen i hydrogeneringsseksjonen kan variere fra ca. 150°C - 260°C, fortrinnsvis mellom 205°C og 230°C, og trykket kan variere fra 21 til 57 kg/cm², fortrinnsvis omkring 35 kg/cm².

For å gi en bedre forståelse av foreliggende oppfinnelse vil det nå bli gitt en beskrivelse med henvisning til den vedlagte tegning, som viser den beste modifikasjon man hittil har funnet for utføring av foreliggende oppfinnelse. En toluenrik tilførsel føres via

126479

ledning 2 inn i ledning 4 som er tilsatt hydrogen fra gasskompressor 6. Hydrogen til hydrokarbon-molforholdet i ledning 4 varierer mellom 2 og 12, mer spesielt mellom 4 og 6. Den toluenrike tilførsel samt tilført hydrogen føres inn i en termisk dealkyleringsenhet som omfatter tre celler. Ledning 10 som tilføres reaksjonsblanding fra ledning 4, passerer gjennom cellene samtidig som den passerer gjennom oppvarmingsinnretningen 8 (dealkyleringsenhet). Temperaturen i første celle er tilstrekkelig til å øke temperaturen i reaksjonsblandingen til over terskel for reaksjon, vanligvis til en temperatur på ca. 650°C . Reaksjonsblandingen føres deretter inn i en annen celle og oppvarmes med ledsagende avkjøling, idet man anvender hydrogen bråkjøling fra en hydrogenkilde som ikke er vist på tegningen. Temperaturen holdes i alle tilfeller under 790°C . Den således oppvarmede og bråkjølte reaksjonsblanding føres inn i en tredje oppvarmet celle, hvor temperaturen holdes under 790°C ved hjelp av en annen hydrogen-bråkjølende strøm. Avløpet fra dealkyleringsenheten 8 føres gjennom en spillvarmekjel 12, hvor den føres i indirekte varmeveksling med kjelevann. Avløpet føres deretter gjennom en varmeveksler 13 og en annen varmeveksler 14 slik at avløpet blir avkjølt samtidig som blandingen i ledning 4 blir oppvarmet. Hele reaksjonsblandingen fra dealkyleringsenheten blir så tilført en hydrogeneringsenhet. Blandingen forlater varmeveksleren i ledning 16 ved en temperatur på 150°C og et trykk på ca. $50 - 57 \text{ kg/cm}^2$. Den blir så delt i tre ledninger 18, 20 og 22 som hver inneholder en tredjedel av den totale blanding fra dealkyleringsenheten. Dealkyleringsavløpet i ledning 18 blir ført inn i ledning 24 som inneholder hydrogen under et trykk på ca. 50 kg/cm^2 , og som blir tilført fra gasskompressor 6. Dealkyleringsblandingen i ledning 20 tilføres hydrogeneringsreaktor 26 direkte. Denne reaktor tilsettes også hydrogen og reaksjonsblandingen fra dealkyleringsenheten via ledning 24. En resirkulert blanding fra hydrogeneringsenheten i ledning 30 blandes med avløpet fra dealkyleringsenheten i ledning 20, og hele blandingen føres inn i reaktor 26. Den benzen som er fremstilt i dealkyleringsenheten blir hydrogenert i reaktor 26 i nærvær av en nikkel-på-aluminiumkatalysator og føres ut via ledning 32 sammen med en vesentlig varmemengde som er utviklet på grunn av den sterkt eksoterme reaksjon i hydrogeneringsenheten. Ledning 32 tilføres så den gjenværende tredjedel av avløpet fra dealkyleringsenheten i ledning 22. Reaksjonsproduktet fra reaktor 26 i ledning 32

126479

og avløpet fra dealkyleringsenheten i ledning 22 blandes i ledning 34, noe som avkjøler blandingen i ledning 32. Blandingen i ledning 34 føres så gjennom en kjøler 36, hvor den føres i indirekte varmeveksling med kaldt vann. Ved hjelp av ledning 38 blir avløpet fra hydrogeneringsenheten ført inn i en annen hydrogeneringsenhet 40, som også inneholder en egnet hydrogeneringskatalysator, som f.eks. nikkel-på-aluminiumoksyd. Her blir resten av benzenen omdannet under likevektsbetingelser til cykloheksan med en temperatur på ca. 150° - 260°C og et trykk på ca. 35 kg/cm^2 . Det totale avløp føres ut via ledning 42 og føres så gjennom en varmeveksler 44 og deretter gjennom en kjøler 46 til en høytrykksseparator 48 via ledning 50. Hovedmengden av det hydrogen som er tilsatt reaksjonssystemet, utskilles fra denne høytrykksseparator, som anvender et trykk på ca. 35 kg/cm^2 , hvorpå hydrogenet føres via ledning 52 til en renseenhet 54, fra hvilken det avtappes metan i ledning 56, mens hydrogenrik gass tilføres via ledning 57. Den rensede hydrogen føres ut fra renseenhet 54 via ledning 60 og føres så inn i gasskompressor 6 for videre tilførsel til dealkyleringsenheten og hydrogeneringsenheten. En del av den flytende fase i høytrykksseparatoren tappes ut via ledning 62, føres gjennom pumpe 64 og føres så inn i ledning 30 for blanding med avløpet fra dealkyleringsenheten i ledning 20 for det formål å avkjøle og regulere reaksjonen i reaktor 26. En del av produktet i ledning 30 tappes ut og føres gjennom varmeveksler 44 i ledning 70 og blandes så med den hydrogen som tilføres reaktor 26 i ledning 24. Dette tjener også som en bråkjøling i reaktor 26. Hovedmengden av den flytende fase fra høytrykksseparator 48 fjernes i ledning 72 og føres så inn i en deetaniseringsenhet 74 som anvender et trykk på ca. 7 kg/cm^2 . Fra deetaniseringsenhet 74 fjernes gassen via ledning 76, og den omfatter i dette tilfelle metan og etan samt en mindre mengde hydrogen. Den stabiliserte væske fra deetaniseringsenhet 74 tappes ut via ledning 78 og føres til en cykloheksanfraksjoneringsenhet 80, hvorfra cykloheksanproduktet fjernes som en sidestrøm i ledning 82 ved ca. fjerde trau fra toppen. Man anvender her et pasteuriseringstypetårn. Toppproduktet fra cykloheksanfraksjoneringsenhet 80 har et trykk på ca. 3 kg/cm^2 og kondenseres og føres så tilbake i tårnet, idet man taper av en mindre mengde, for derved å unngå en oppbygning av lavtkokende urenheter i systemet. Denne sidestrøm betegnes med 84 og utgjør ca. $\frac{1}{2}\%$ av den totale tilførsel av cykloheksanet til fraksjoneringsenhet 80.

126479

Metylcykloheksan tappes ut som en sidestrøm i ledning 86, føres gjennom en kondensator 87 og føres inn i oppsamlingstank 88. Alt etter ønske kan den så føres ut via ledning 90 for pakking, eller den kan resirkuleres sammen med metylcyklopentan og andre lettere urenheter fra ledning 84 i ledning 92 til den termiske dealkyleringsenhet via dehydrogeneringsreaktor 96. På vei til den termiske dealkyleringsenhet føres blandingen i ledning 92 gjennom en dampvarmeveksler 94 og føres inn i dehydrogeneringsreaktor 96 etterat den er blandet med hydrogen tilført fra ledning 100. Molforholdet hydrogen til hydrokarbon i dehydrogeneringsreaktor 96 er 4:1, men kan varieres i området fra ca. 2:1 til 6:1. Denne enhet dehydrogenerer den tilstedeværende metylcykloheksan til toluen med ca. 100 % utbytte, og det således dehydrogenererte produkt kan resirkuleres til dealkyleringsenheten 8 i ledning 10 for videre opparbeiding slik det er beskrevet ovenfor.

I dehydrogeneringsreaktoren anvender man en romhastighet per time for væsken varierende fra 5 til 15. Man anvender en temperatur varierende fra ca. 450° til 510°C , fortrinnsvis ca. 470°C . Som katalysator anvender man egnet en platinisert aluminiumoksydkatalysator, som f.eks. "Engelhard RD-150", skjønt man også kan anvende andre egnede dehydrogeneringskatalysatorer. Trykket i reaktoren kan varieres mellom ca. 18 og 65 kg/cm^2 og er fortrinnsvis større enn trykket i dealkyleringsenheten.

Fra cykloheksanfraksjoneringsenhet 80 tappes det ut en mindre strøm i ledning 102, som så føres gjennom en rekokeenhet 104, hvorefter blandingen blir ført tilbake til cykloheksanfraksjoneringsenhet 80. Et bunnprodukt tappes ut fra cykloheksanfraksjoneringsenhet 80 via ledning 106. Disse bunnfraksjonene innbefatter dinucleatnaftener i en mengde på ca. 1 vektprosent i forhold til den totale tilførsel til cykloheksanfraksjoneringsenhet 80.

Det fremgår av det forannevnte at man her har tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av cykloheksan fra en toluenrik strøm, som ikke nødvendiggjør at man utskiller en benzenfraksjon fra dealkyleringsvæsken. Ved hjelp av foreliggende oppfinnelse kan man således føre dealkylatet direkte til hydrogeneringsenheten. I foreliggende fremgangsmåte så anvender man fordelaktig den hydrogen som er tilført dealkyleringsenheten til å tilveiebringe det ønskede forhold mellom hydrokarboner og hydrogen i hydrogeneringsenheten. Om-

126479

dannelsen av aromatiske stoffer til naftener i hydrogeneringsenheten er ialt vesentlig 100 %. Foreliggende fremgangsmåte kan løpe kontinuerlig i meget lange tidsrom og anvender hydrogen samt produktene meget effektivt til å regulere temperaturen i hydrogeneringsreaktoren i enhetene 26 og 40. Foreliggende fremgangsmåte nødvendiggjør heller ikke to separate hydrogentilførsler eller stort og kostbart utstyr for utskilling av de ønskede sluttprodukt. Cykloheksanproduktet er umiddelbart tilgjengelig for salg eller for omdannelse til adipinsyre eller andre foreløpige forbindelser for fremstilling av nylon 6 eller nylon 66-polymere. Det fremstilte metylcykloheksan er også umiddelbart tilgjengelig for salg eller kan brukes som et mykningsmiddel eller som et vanlig løsningsmiddel. Alternativt kan dette sistnevnte produkt hensiktsmessig dehydrogeneres og resirkuleres til den termale dealkyleringsenhet for der å bli omdannet til benzen og deretter til cykloheksan. Dette gir en ialt vesentlig 100 % omdannelse av toluen til cykloheksan med et minimum av reaksjonstrinn.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte til fremstilling av cykloheksan fra toluen ved demetylering av toluen fulgt av katalytisk hydrogenering av det dannede benzen, k a r a k t e r i s e r t v e d at toluen og hydrogen bringes i kontakt under termiske dealkyleringsbetingelser i fravær av katalysator, hvorefter den totale reaksjonsblanding føres direkte til en hydrogeneringssone hvor den bringes i kontakt med ytterligere hydrogen under hydrogeneringsbetingelser.

Anførte publikasjoner:

Tysk utl. skrift nr. 1204212 (12 o-1/01)
U.S. patent nr. 3284522 (260-667)

126479

