



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

234 481

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 10 83
(21) (PV 7640-83)

(51) Int. Cl.³ C 07 C 13/18;
C 10 G 45/62

(40) Zveřejněno 31 08 84
(45) Vydáno 01 03 87

(75)

Autor vynálezu ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc.,
VITVAR MILAN ing.,
POKORNÝ PETR ing.,
PRAŽÁK VÁCLAV ing., LITVÍN OV

(54) Způsob výroby cyklohexanu z ropných benzinových frakcí při současné výrobě n-hexanových koncentrátů

Vynález popisuje výrobu cyklohexanu z ropných benzinových frakcí při současné výrobě n-hexanových koncentrátů kombinací destilace a velmi nízkoteplotné hydrogenace spojené s isomerizací cyklonů na katalytickém systému tvořeném platinou a chlorovanou aluminou.

Vynález se týká způsobu výroby cyklohexanu z ropných benzinových frakcí při současné výrobě n-hexanových koncentrátů kombinací rektifikace, katalytické isomerizace a případně recirkulace metylcyklopentanu.

Koncentráty n-hexanu jsou velmi vhodná rozpouštědla při Zieglerových polymeracích olefinů, neboť vynikají inertností k reakční směsi a zaručují tak vznik výhodných typů polymerů, zvl. při polymeraci propylenu nebo etylen-propylenu a pod. Navíc jejich vlastnosti zaručují nízkou deaktivaci katalyzátoru a sníženou koncentraci těkavých složek ve vznikajícím produktu polymerace. Předpokladem je nízký obsah aromatických a nenasycených uhlovodíků a přiměřená koncentrace metylcyklopentanu. Jsou povoleny max. desetina % benzenu a olefinů. Koncentrace metylcyklopentanu nemá překračovat řádově jednotky procent. Suroviny, z nichž se tento koncentrát vyrábí, však neodpovídají uvedeným přísným požadavkům a je nutno je složitě upravovat chemicky i fyzikálně-chemicky. Ropný odsířený lehký benzin obsahuje uhlovodíky C_5 až C_7 , v nichž je podle druhu ropy až několik % benzenu, obsah nenasycených uhlovodíků definovaný bromovým indexem, bývá několik set mg Br/100 g, hmot. poměr n-hexanu k metylcyklopentanu bývá až 1 : 1. K odstranění benzenu a olefinů slouží převážně katalytická hydrogenace v parní fázi pod tlakem za přítomnosti platiny nebo niklu nebo oxidů wolframu a niklu či molybdenu a niklu na alumině. Zvláště hydrogenace benzenu je náročná z hlediska potřeby vysoké konverze. Volí se nízké objemové rychlosti a vysoký pracovní tlak. Oddělení n-hexanu a metylcyklopentanu představuje vždy problém způsobený blízkými body varu a snižování poměru n-hexanu k metylcyklopentanu zhoršuje výtěžek n-hexanového koncentráту s definovanou koncentrací metylcyklopentanu a n-hexanu.

Přítomný metylcyklopentan je kvalitní vysokooktanovou složkou, popř. se dá dehydroisomerisovat na benzen. Jeho přeměna na důležitý organický meziprodukt cyklohexan je nepříznivě ovlivněna termodynamickou rovnováhou; ve směsi rychle s teplotou klesá % cyklohexanu a při hydrogenacích nad 200°C je obsah cyklohexanu ve směsi malý a k jeho získání je nutno volit mnohonásobnou recirkulaci nezreagovaného metylcyklopentanu.

Hlavní postup výroby cyklohexanu vychází z benzenu katalytickou hydrogenací za cirkulace produktu na kovových katalyzátorech. Je nutno používat tlaku 2 až 5 MPa a obvyklý katalyzátor je nikl, případně platina. Benzen musí mít čistotu 99,8 až 99,9 %, aby se dosáhlo požadované čistoty cyklohexanu. Katalyzátory jsou velmi citlivé na jedy, zvláště síru, a benzen se musí nákladně čistit. Přidává se značný přebytek vodíku (4 až 11 molů/mol benzenu). K odstranění vysokého tepla reakce je nutno recyklovat produkt, chladit mezi vrstvami katalyzátoru a zařazuje se druhý reaktor k úplnému dokončení reakce (99,5 %). Cyklohexan izolovaný z ropných frakcí nemá požadovanou čistotu pro další zpracování.

Vynález přináší nové řešení pro výrobu cyklohexanu z ropných benzinových frakcí při současné výrobě n-hexanových koncentrátů. Postup spočívá v tom, že hydrogenačně rafinovaný benzin z ropy o bodu varu 30 až 180°C, obsahující pod 1 ppm síry, vody a dusíku, se destilačně rektifikuje na frakci^A vroucí v rozmezi 20 až 75°C, obsahující ve směsi iso- a n-alkanů 2 až 20 % hmot. metylcyklopentanu (I) a cyklohexanu (II) v hmot. poměru 100 : 1 až 20, v molárním poměru I : II 200 až 3 : 1, frakce A se případně navíc smísí s metylcyklopentanovým koncentrátem B v hmot. poměru 100 : 1 až 20 na směs C, která se vede při teplotě 30 až 150°C na katalyzátor obsahující 0,2 až 0,8 % hmot. platiny na alumině aktivované 3 až 20 % hmot. chloru s rychlostí 1 až 12 obj. směsi A nebo C / obj. katalyzátoru za hodinu, při tlaku 2 až 10 MPa za přítomnosti plynu obsahujícího vodík vedle lehkých nasycených uhlovodíků a max. 1 ppm obj. vody v molárním poměru vodík : uhlovodíky směsi A nebo C, 1 až 5 : 1 a s 1 až

2 000 ppm hmot. chlorderivátu uhlovodíku s atomárním poměrem uhlíku : chloru min. 1 : 2. Produkt se pak postupně destilací dělí ve třech stupních na C_1 až C_4 uhlovodíky spolu s chlorem, C_5 a i C_6 uhlovodíky, n-hexanový koncentrát a směs metylcyklopentanu s cyklohexanem. Ta se dělí na metylcyklopentanový koncentrát B, který se případně vrací do frakce A, a cyklohexan. Katalyzátor pro isomerizaci metylcyklopentanu obsahuje výhodně 0,3 až 0,45 % hmot platiny a je aktivován 3 až 8 % hmot. chloridu hlinitého a může obsahovat 0,01 až 0,8 % hmot. vody. Jako aktivátor se výhodně používá tetrachlormetan, trichlormetan, dichlormetan příp. hexachloreten. Plyn obsahující vodík pochází z katalytického reformování benzinů a obsahuje 60 až 95 % obj. vodíku. N-hexanový koncentrát izolovaný z produktu má obsah 50 až 90 % hmot. n-hexanu vedle 3-methylpentanu a metylcyklopentanu a metylcyklopentanový koncentrát má 50 až 95 % hmot. metylcyklopentanu vedle n-hexanu a cyklohexanu.

Rozborem vynálezu vyplývá proti dosavadnímu stavu řada předností. Výroba cyklohexanu a metylcyklopentanu při současné výrobě n-hexanového koncentráту je ekonomicky a energeticky méně náročná. Isolace cyklohexanu z ropných frakcí rektifikací je prakticky nemožná pro znečištění isoheptany. Výroba cyklohexanu z benzenu vychází z drahé suroviny a je energeticky a technologicky náročnější. Při technologii podle vynálezu je cyklohexan prakticky posledním uhlovodíkem produktu isomerizace a lze ho snadno destilačně izolovat, neboť rozdíl bodu varu proti metylcyklopentanu je 9°C , cyklohexan je tak cenným produktem, který ekonomicky a energeticky zefektňuje výrobu n-hexanových koncentrátů. Z definice předmětu vynálezu lze vyčíst, že pro reakci se hodí chlorem aktivovaný platinový katalyzátor buď suchý nebo z 1 až 80 % deaktivovaný vodou. Stupni deaktivace se přizpůsobují reakční podmínky, přičemž pro katalyzátor z větší míry deaktivovaný platí horní hranice teplotního rozmezí a dolní hranice objemové rychlosti, příp. též horní hranice tlaku. Vynález paralelně klade dva druhy nízkotepeelných isomerizačních katalyzátorů, jednak aktivovaného in situ halogenidy uhlovodíků, jednak off situ chloridem hlinitým, což^{je} zahrnuto v koncentraci chloru na katalyzátoru.

Ilustrativně je vynález ukázán na příkladu, jehož podmínky

však nemají omezovat jeho rozsah.

Příklad

234 481

Z ropného benzínu 30 až 180°C po hydrogenační rafinaci se rektifikací oddělila C₅ až C₆ frakce, jejíž složení je uvedeno v tabulce 1. Tato frakce je charakterizována vysokým poměrem mezi metylcyklopentanem a isohexanem. Frakce se vysušila směsí molekulového síta a alumogelu na vlhkost pod 1 ppm hmot. a spolu s 200 ppm CCl₄ a s plynem obsahujícím 85 % obj. vodíku vedle C₁ až C₄ nasycených uhlovodíků v mol. poměru 1 : 3 se vedla pod tlakem 3,5 MPa do reaktoru obsahujícího platinový katalyzátor. Složení katalyzátoru: 0,35 % platiny, 5 % chloru na alumině. Podmínky isomerizace: objemová rychlost 2,0 obj. frakce/obj. katalyzátoru . h, reakční teplota 120°C. V tabulce 1 je uvedeno chromatografické složení produktu.

Z tabulky vyplývá, že metylcyklopentan se prakticky zisomerizoval do rovnováhy a z produktu se vytěžilo redestilací zbytku po izolaci n-hexanu z každých 1 000 t produktu okolo 30 t cyklohexanu bez recirkulace metylcyklopentanu a přes 50 t při recirkulaci. Při praktické destilaci na 40 patrové koloně se isolovalo jako zbytek 92 %ní cyklohexan s výtěžkem 90 % teorie.

Tabulka

Složení C₅ až C₆ frakce z ropy a produktu

uhlovodík	surovina	produkt
butan	3,8	3,8
isopentan	21,3	23,0
n-pentan	32,2	30,5
isohexan	23,2	27,0
n-hexan	12,7	11,9
methylcyklopentan	5,0	2,5
cyklohexan	0,8	3,2
benzen	0,4	0 +
C ₇ +	0,6	0
olefiny podle Br-indexu mg Br/100 g	8	1

+ podle UV spektrometru - pod 10 ppm

PŘEDMĚT VYNALEZU

234 481

1. Způsob výroby cyklohexanu z ropných benzinových frakcí při současné výrobě n-hexanových koncentrátů kombinací rektifikace, katalytické isomerizace a případné recirkulace metylcyklopentanu, vyznačený tím, že hydrogenačně rafinovaný benzin z ropy 30 až 180°C, obsahující pod 1 ppm síry, vody a dusíku, se destilačně rektifikuje na frakci A vroucí v rozmezí 20 až 75°C obsahující ve směsi iso- a n-alkanů 2 až 20 % hmot. metylcyklopentanu (I) a cyklohexanu (II) v mol.poměru I : II 100 až 3 : 1, frakce A se případně navíc smísí s metylcyklopentanovým koncentrátem B v hmot. poměru 100 : 1 až 20 na směs C, která se vede při teplotě 30 až 150°C na katalyzátor obsahující 0,2 až 0,8 % hmot platiny na alumině aktivované 5 až 20 % hmot. chloru s rychlostí 1 až 12 obj. směsi A nebo C/obj. katalyzátoru za hodinu, při tlaku 2 až 10 MPa za přítomnosti plynu obsahujícího vodík vedle lehkých nasycených uhlovodíků s max. 1 ppm obj. vody v molárním poměru vodík : uhlovodíky směsi A nebo C 1 až 5 : 1 a s 1 až 2000 ppm hmot. chlorderivátu uhlovodíku s atomárním poměrem uhlíku : chloru min. 1 : 2, produkt se pak postupně destilací dělí ve třech stupních na C₁ až C₄ uhlovodíky spolu s chlorovodíkem, C₅ uhlovodíky a i C₆ uhlovodíky, n-hexanový koncentrát a směs metylcyklopentanu a cyklohexanem se dělí na metylcyklopentanový koncentrát B, který se případně vrací do frakce A, a cyklohexan.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že frakce A případně frakce C obsahuje do 5 % hmot. benzenu.

3. Způsob podle bodu 1 a 2, vyznačený tím, že katalyzátor obsahuje výhodně 0,3 až 0,45 % hmot. platiny a je aktivován 3 až 8 % hmot. chloridu hlinitého.

4. Způsob podle bodu 1 až 3, vyznačený tím, že katalyzátor obsahuje 0,01 až 0,8 % hmot. vody.

5. Způsob podle bodu 1 až 4, vyznačený tím, že chlorderivát uhlovodíku je tetrachlormetan, trichlormetan nebo dichlormetan, příp. hexachloreten.

6. Způsob podle bodu 1 až 5, vyznačený tím, že plyn obsahující vodík pochází z katalytického reformování benzinů a obsahuje 60 až 95 % obj. vodíku.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že n-hexanový koncentrát má 50 až 90 % hmot. n-hexanu vedle 3-metylpentanu a metylcyklopentanu a metylcyklopentanový koncentrát má 50 až 90 % hmot. metylcyklopentanu vedle n-hexanu a cyklohexanu.