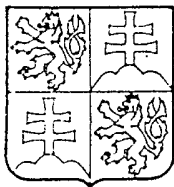


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 696

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 C 13/18

(21) PV 9793-87.L

(22) Přihlášeno 27 12 87

(40) Zveřejněno 13 12 89

(45) Vydáno 04 06 91

(75) Autor vynálezu ŠVAJGL OLDŘICH Ing. CSc.,  
POKORNÝ PETR Ing., LITVĚNOV,  
ŠUBER JOSEF Ing., MOST

(54) Způsob výroby cyklohexanu

(57) Popisuje se výroba cyklohexanu, přičemž se používá lehkého odfředěného benzinu obsahujícího  $C_5$  a  $C_6$  nebo  $C_6$  uhlovodíky, v nichž je 5 až 20 % hmot.  $C_6$ -cyklanů a to převážně metylcyklopentanu vedle benzinu. Benzin se katalyticky isomerizuje na chlorem aktivovaném platínovém katalyzátoru při teplotách, kdy je termodynamická rovnováha posunuta k cyklohexanu a nedochází k hydrodecyklizaci a hydrokrakování. Vzniklý cyklohexan se získává superfrakcionační destilací se současným výhodným izolováním jiných frakcí a bez oktanové degradace zbylého isomerizátu.

Vynález se týká výroby cyklohexanu z lehkého odsířeného benzínu po jeho isomerizaci na bifunkčním katalyzátoru, přičemž se vznikající cyklohexan izoluje rektifikací na účinné koloně.

Cyklohexanové koncentráty a čistý cyklohexan jsou trvale významné suroviny pro výrobu vláken, rozpouštědel a dalších organických chemikálií. Nejběžnější způsoby výroby vycházejí z benzenu, který se katalyticky hydrogenuje na vysoce čistý cyklohexan. Méně užívaný je způsob izolace rektifikací z uhlovodíkových směsí buď přímo z ropy, nebo z produktů sekundárního zpracování. Tímto postupem lze vyrobit cca 85%ní, cyklohexanový koncentrát, neboť doprovodné dimethylpentany vroucí velmi blízko cyklohexanu se nedají ani účinnou rektifikací oddělit. Navíc je nutno před rektifikací provést katalytickou hydrogenaci přítomného benzenu. Tím se navíc zvýší výtěžek cyklohexanu, avšak náklady na výrobu se zvýší spotřebou vodíku a postupem při zvýšené teplotě a tlaku.

Vynález vychází také z lehkého benzínu, avšak po jeho isomerizaci na bifunkčním katalyzátoru. Způsob výroby cyklohexanu z lehkého odsířeného benzínu jeho katalytickou isomerizací na bifunkčním katalyzátoru a následující destilací spočívá podle vynálezu v tom, že lehký benzin pocházející z ropy nebo/a ze sekundárních procesů zpracování ropy obsahující směs alkanických a cyklických uhlovodíků převážně s uhlíkovým číslem 5 nebo/a 6 včetně benzenu uvádí do styku s plynem obsahujícím vodík pod tlakem 2 až 10 MPa a při teplotách 100 až 250 °C a s objemovou rychlostí 0,5 až 4 h<sup>-1</sup> za přítomnosti katalyzátoru obsahujícího 0,2 až 0,6 % hmot. platiny, 3,5 až 15 % hmot. chloru na aktivovaném oxidu hlinitém v gama nebo eta formě a s přísadkou 50 až 400 ppm chloru ve formě chlorderivátů uhlovodíků a nejméně dvěma chlory na jednom uhlíku, výhodně ve formě tetrachlormetanu a produkt se destilačně rozdělí na jednu nebo několik frakcí vroucích od 20 do 75 až 79 °C, frakcí od 75 až 79 °C do 81 až 85 °C a zbytek nad 81 až 85 °C při tlaku 20 až 90 kPa a s poměrem zpětného toku k destilátu 5 až 20 na kolonách s 20 až 150 teoretickými platy. Lehký benzin pocházející z ropy nebo/a ze sekundárních procesů zpracování ropy, zejména z reformování nebo z extrakce aromátů, obsahuje 5 až 20 % hmot. C<sub>6</sub>-cyklohexanů, z čehož je až 95 % metylcyklopentanu, do 5 % hmot. benzenu a obsah C<sub>7</sub>-uhlovodíků je do 10 % hmot., výhodně do 2 % hmot. Plyn s obsahem vodíku pochází z katalytického reformování a obsahuje 65 až 90 % obj. vodíku vedle C<sub>1</sub> až C<sub>4</sub> nasycených uhlovodíků. Při isomerizaci se výhodně volí teploty 120 až 150 °C, s nižší teplotou ve druhé ze dvou částí katalytického prostoru a objemová rychlost se výhodně volí mezi 1 až 2 h<sup>-1</sup>. Při rektifikaci se výhodně získávají frakce do 55 až 58 °C, 58 až 65 °C, 65 až 79 °C a cyklohexanový koncentrát vroucí mezi 79 až 83 °C.

Rozborem podmínek podle vynálezu lze určit hlavní znaky novosti. První spočívá v použití procesu katalytické isomerizace při nižších teplotách, kdy existují výhodné termodynamické rovnováhy mezi cyklohexanem a metylcyklopentanem a kdy již hydrogenace benzenu je prakticky totální. Výrazným rysem je volba destilačního řezu suroviny a tím také složení. Benzin má obsahovat převážně metylcyklopentan z C<sub>6</sub>-cyklohexanů a málo, případně žádný cyklohexan. Tím je dáno, že bude silně omezena koncentrace doprovodných isoheptanů vroucích jako cyklohexan. Dalším významným rysem jsou podmínky převodu metylcyklopentanu na cyklohexan, kde lze snížením teploty ze 150 na 130 °C zvýšit stupeň přeměny v důsledku posunu termodynamické rovnováhy. Nižší teploty také zaručují, že nedojde k větší hydrodecyklizaci C<sub>6</sub>-cyklohexanů, případně k jejich hydrokrakování. Bylo experimentálně dokázáno, že reakční rychlost isomerizace je dostatečná i při nižší teplotě. Také rektifikace má velký význam, neboť současně s výrobou cyklohexanového koncentrátu se mohou získat jednak vysokooktanové frakce jednak rozpouštědla obsahující C<sub>6</sub>-alkány, což již bylo zjištěno dříve. Pro výrobu cyklohexanového koncentrátu a cyklohexanu lze ovšem všechny přední frakce spojit. Vzhledem k tomu, že OČVM a OČMM cyklohexanu je zhruba 83 a 76, nedojde k poklesu kvality isomerizátu po izolaci cyklohexanu. Výhodně se tedy cyklohexan vyrábí při výrobě C<sub>6</sub>-alkanických rozpouštědel z isomerizátu, kde vzniká zbytek vroucí nad 70 °C, v němž bývá až 45 % hmot. cyklohexanu a hlavními dalšími složkami jsou metylcyklopentan a n-hexan. Nemí vyloučeno ani větší zakonzentrování C<sub>6</sub>-cyklohexanů v procesu např. oddestilováním částí pentanů, zvláště isopentanu ze suroviny, pak však je třeba řídit v chráněném rozmezí tlaků, teplot a procesních podmínky k současné výhodné isomerizaci C<sub>6</sub>-alkanů zvláště na 2,2 dimethylbuten a zbylých

pentanů na isopentan.

V níže uvedeném příkladu je předmět vynálezu znázorněn. Podmínky však nemají omezující účinek na rozsah vynálezu.

#### Příklad

Lehký odsařený benzin vroucí mezi 25 a 75 °C měl složení uvedené v tabulce 1. Byl uveden do jednotky katalytické isomerizace s 85%ním vodíkem (zbytek  $C_1-C_4$  nasycené uhlovodíky) z katalytického reformování a isomerizován při těchto konstantních parametrech:  $p = 7,5$  MPa,  $LHSV = 2\ h^{-1}$ , poměr  $H_2 : CH = 2,5$  molárních a při teplotách 135/130 a 155/150 °C ve dvou reaktorech za sebou zařazených.

V tabulce jsou dále uvedeny výsledky isomerizace podle kvality získaných produktů. Je zřejmé, že pro zvýšení výroby cyklohexanu je třeba nižších teplot, nižších prosazení, kdy je konverze metylcyklopentanu větší a štěpení menší.

Tabulka 1

Surovina a produkty katalytické isomerizace při dvou teplotách

| surovina                                |                   | produkt 135/130 |                | produkt 155/150 |                |
|-----------------------------------------|-------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| chromatogr.                             | složení v % hmot. | A <sup>+</sup>  | B <sup>+</sup> | A <sup>+</sup>  | B <sup>+</sup> |
| C <sub>4</sub>                          | 0,9               | 0,2             | 0,1            | 0               | 0              |
| iC <sub>5</sub>                         | 20,9              | 27,6            | 36,8           | 35,3            | 39,9           |
| nC <sub>5</sub>                         | 31,5              | 24,8            | 16,6           | 13,4            | 12,9           |
| 2,2 dMC <sub>4</sub>                    | 0,2               | 3,2             | 9,1            | 10,6            | 12,9           |
| cC <sub>5</sub>                         | 4,3               | 2,6             | 2,3            | 2,2             | 1,7            |
| 2,3 dMC <sub>4</sub>                    |                   | 4,1             | 4,0            |                 |                |
| 2MC <sub>5</sub>                        | 13,3              | 14,7            | 13,4           | 17,6            | 16,6           |
| 3MC <sub>5</sub>                        | 8,1               | 8,1             | 7,3            | 8,9             | 7,7            |
| nC <sub>4</sub>                         | 15,6              | 8,8             | 5,1            | 6,1             | 4,9            |
| McC <sub>5</sub>                        | 5,3               | 2,9             | 2,4            | 2,8             | 1,6            |
| Be                                      | 0,6               | 0               | 0              | 0               | 0              |
| cC <sub>6</sub>                         | 0                 | 0               | 0,1            | 0,2             | 0,2            |
| cC <sub>6</sub> / McC <sub>5</sub> + Be |                   |                 |                |                 |                |
| + cC <sub>6</sub> v %                   | 3,3               | 49,1            | 53,8           | 36,4            | 44,8           |
| štěpení cC <sub>6</sub> %               | -                 | 6,6             | 14,8           | 27,9            | 52,5           |

+ A ..... prosazení 4 h<sup>-1</sup>

+ B ..... prosazení 2 h<sup>-1</sup>

Produkt byl rektifikován na 80 patrové koloně při tlaku 53,0 kPa a se zpětným tokem 10 dílů k 1 dílu destilátu. Získaly se cyklohexanové koncentráty v kvalitě uvedené v tabulce 2.

Při použití valupního lehkého benzínu, v němž bylo v C<sub>6</sub>-cyklované frakci 35 až 40 % cyklohexanu se zhoršila výtěžnost cyklohexanu na 75 % a jeho čistota z 49 na 47 %. Při použití teplot při isomerizaci 165 °C došlo k rozštěpení a decyklizaci 70 % hmot. C<sub>6</sub>-cyklovanů a úměrným poklesem výtěžku cyklohexanu.

Tabulka 2

Kvalita cyklohexanových koncentrátů získaných podle vynálezu

| cyklohexanový koncentrát | I.           | II.          |
|--------------------------|--------------|--------------|
| chrom. složení % hmot.   |              |              |
| iC <sub>7</sub>          | 5,1          | 1,1          |
| nC <sub>7</sub>          | 2,1          | 0            |
| cC <sub>6</sub>          | 86,5         | 98,9         |
| McC <sub>6</sub>         | 6,3          | 0            |
| Be                       | nepřítomen + | nepřítomen + |

+ pod 0,001 % hmot.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1.

Způsob výroby cyklohexanu z lehkého odsířeného benzínu jeho katalytickou isomerizací na bifunkčním katalyzátoru a následující destilací, vyznačený tím, že se lehký benzin, pocházející z ropy nebo/a ze sekundárních procesů zpracování ropy obsahující směs alkanických a cyklických uhlovodíků převážně s uhlíkovým číslem 5 nebo/a 6 včetně benzenu, uvádí do styku s plynem obsahujícím vodík pod tlakem 2 až 10 MPa a při teplotách 100 až 250 °C a s objemovou rychlostí 0,5 až 4 h<sup>-1</sup> za přítomnosti katalyzátoru obsahujícího 0,2 až 0,6 % hmotnostních platiny, 3,5 až 15 % hmotnostních chloru na aktivním oxidu hlinitém v gama nebo eta formě a s přidavkem 50 až 400 ppm chloru ve formě chlorderivátů uhlovodíků a nejméně dvěma chlory na jednom uhlíku, výhodně ve formě tetrachlormetanu a produkt se destilačně rozdělí na jednu nebo několik frakcí vroucích od 20 do 75 až 79 °C, frakce od 75 až 79 °C do 81 až 85 °C a zbytek nad 81 až 85 °C při tlaku 20 až 90 kPa a s poměrem zpětného toku k destilátu 5 až 20 na kolonách s 20 až 150 teoretickými patry.

2.

Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že lehký benzin pocházející z ropy nebo/a ze sekundárních procesů zpracování ropy, zejména z reformování nebo z extrakce aromátů, obsahuje 5 až 20 % hmotnostních C<sub>6</sub>-cyklanů, z čehož je až 95 % metylcyklopentanu, do 5 % hmotnostních benzenu a obsah C<sub>7</sub>-uhlovodíků je do 10 % hmotnostních, výhodně do 2 % hmotnostních.

3.

Způsob podle bodu 1 a 2, vyznačený tím, že plyn s obsahem vodíku pochází z katalytického reformování a obsahuje 65 až 90 % objemových vodíku vedle C<sub>1</sub> až C<sub>4</sub> nasycených uhlovodíků.

4.

Způsob podle bodu 1 až 3, vyznačený tím, že teploty při isomerizaci jsou 120 až 150 °C, s nižší teplotou ve druhé ze dvou částí katalytického prostoru, a objemová rychlost je mezi 1 až 2 h<sup>-1</sup>.

5.

Způsob podle bodu 1 až 4, vyznačený tím, že se získávají frakce do 55 až 58 °C, 58 až 65 °C, 65 až 79 °C a cyklohexanový koncentrát vroucí v rozmezí 79 až 83 °C.