



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 73 01 22 (P. 160389)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 74 02 01

Opis patentowy opublikowano: 88 11 30

MKP C07c 13/18

Int. Cl.² C07C 13/18

CZYTELNIJA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Andrzej Kasznia, Jerzy Osoba, Konstanty Makal,
Marek Żyliński, Bogusław Łonak, Jerzy P. Gawłowski,
Józef Grzegorzewicz, Józef Szparski

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego, Tarnów
(Polska)

Sposób katalitycznego uwodorniania benzenu do cykloheksanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego uwodorniania benzenu do cykloheksanu przy użyciu samego wodoru lub mieszaniny gazów i par zawierających wodór, w układzie dwóch lub więcej stref reakcyjnych.

Wysokie wymagania odnośnie czystości cykloheksanu jako surowca do syntezy, w danym przypadku syntezy kaprolaktamu, oraz trudności techniczne związane z oddzieleniem domieszek o zbliżonej temperaturze wrzenia, głównie benzenu, preferują wykorzystanie w technice metod syntezy cykloheksanu o bardzo wysokim stopniu konwersji benzenu na cykloheksan, przekraczającym 99,9%.

Znane procesy uwodorniania benzenu przeprowadza się w układach złożonych z kilku, zwykle dwóch lub trzech stref reakcyjnych, w których pary benzenu zmieszane z wodorem lub mieszaniną gazów i par zawierających wodór kontaktuje się, przy podwyższonej temperaturze 50–500°C i ciśnieniu 1–250 atm, z katalizatorem uwodornienia, będącym zazwyczaj metalem VIII grupy układu okresowego osadzonym na odpowiednim nośniku. Uwodornienie benzenu jest reakcją silnie egzotermiczną — wydzielane ciepło reakcji jest równe 50 kcal/mol. Wskutek tego, aby uzyskać warunki kontrolowanego procesu uwodornienia oraz zapobiec zachodzeniu niepożądanych reakcji ubocznych, jak izomeryzacji cykloheksanu do metylocyklopentanu względnie metanizacji należy zastosować bardzo

2

selektywny katalizator, lub zabezpieczyć dobry odbiór ciepła reakcji.

W znanych rozwiązaniach przemysłowych stosuje się do tego celu rozcieńczanie par benzenu dużym nadmiarem wodoru lub mieszaniną par i gazów zawierających wodór, lub rozcieńcza się parami cykloheksanu, który recyrkułuje przez poszczególne strefy reakcyjne. Doprowadza się także do stref reakcyjnych benzen w takich ilościach, aby jego udział w reagującej mieszaninie był stosunkowo niewielki. Proponowano również wykorzystanie katalizatorów ze sztucznie obniżoną aktywnością, sporządzonych przez mieszanie katalizatora świeżego z katalizatorem zdeaktywowanym oraz w miarę utraty aktywności tak sporządzonego katalizatora częściowe jego zastąpienie katalizatorem świeżym. W innym rozwiązaniu proponowano użycie reaktorów z cienką warstwą katalizatora.

Wadą wymienionych wyżej sposobów są zwiększone nakłady inwestycyjne i koszty eksploatacyjne jakie wynikają ze stosowania tych sposobów. Poza tym ich wspólną wadą jest również to, że nie rozwiązują całkowicie problemu dobrego odbioru ciepła ze strefy reakcyjnej. Wskutek rozdrabniania się katalizatora w złożu tworzą się obszary, w których pomimo pozornie kontrolowanych dla całego złoża warunków reakcji uwodorniania temperatura może przekroczyć zakres selektywnego uwodorniania benzenu do cykloheksanu.

Celem wynalazku jest uniknięcie powstawania

niepożądanych produktów ubocznych przy katalitycznym uwodornieniu benzenu do cykloheksanu, poprzez dobór odpowiednich parametrów procesu.

Stwierdzono, że rozwiązanie zadania według wynalazku osiąga się przez prowadzenie procesu uwodorniania benzenu podwyższając stopniowo, w miarę utraty aktywności katalizatora uwodornienia w początkowej lub początkowych strefach reakcyjnych panujące w nich ciśnienia, aż do osiągnięcia ciśnienia utrzymywanego w ostatniej strefie procesu uwodornienia. Mieszaninę par benzenu z czynnikiem uwodorniającym wprowadza się do początkowej lub początkowych stref reakcyjnych i kontaktuje ze złożem katalitycznym przy początkowym ciśnieniu 1,2 do 15 razy niższym od ciśnienia utrzymywanego w ostatniej strefie reakcyjnej, którego wartość leży w zakresie 2 do 40 atn, korzystnie 3 do 25 atn a temperatura stref wynosi od 120 do 280°C, korzystnie 130—220°C. Wspomniane podwyższanie ciśnienia przeprowadza się zachowując w produktach uwodornienia opuszczających początkową lub początkowe strefy w przybliżeniu stały stopień przemiany benzenu na cykloheksan, wynoszący 30—99,5%, korzystnie 65—99,5%.

Zaletą wynalazku jest uzyskiwanie produktu cykloheksanu o wysokim stopniu czystości z uniknięciem powstawania niepożądanych produktów ubocznych. Ponadto eliminuje się przy tym konieczność wprowadzania do obiegu dużych ilości wodoru lub cykloheksanu celem rozcieńczania benzenu, jak też staje się zbędne sztuczne obniżanie aktywności katalizatora uwodornienia.

Sposób według wynalazku objaśniony jest w poniższym przykładzie z powołaniem się na rysunek. Do odparowywacza 1 podaje się 143,2 części wagowych benzenu i miesza z zawróconym strumieniem par i gazów oddzielonych od cykloheksanu czystego, zawierających 42 Nm³ wodoru. Otrzymaną mieszaninę uzupełnioną wodorem świeżym do łącznej ilości 108 Nm³ wodoru, kontaktuje się w pierwszej strefie reakcyjnej ze świeżym katalizatorem uwodornienia, stanowiącym nikiel naniesiony na tlenek glinu, umieszczonym wewnątrz rurek reaktora 2, w temperaturze około 160°C i pod ciśnieniem 1,5 atn. Wyprowadzone z reaktora produkty uwodornienia ochładza się w wymienniku ciepła 3 oraz oddziela się od gazów odlotowych w urządzeniu rozdzielczym 4. Otrzymana z pierwszej strefy reakcyjnej mieszanina produktów wstępnego uwodor-

nienia zawiera około 10% wagowych benzenu i 90% wagowych cykloheksanu, co odpowiada stopniowi przereagowania benzenu do cykloheksanu 88,5%. Mieszaninę tę spręża się pompą 5 do ciśnienia 9 atn i kieruje do odparowywacza 6, w którym zostaje zmieszana z wodorem doprowadzonym w ilości 56,5 Nm³. Wytworzoną mieszaninę par i gazów kieruje się do drugiej strefy reakcyjnej w reaktorze 7, gdzie reakcja uwodornienia przebiega na tym samym katalizatorze i przy tej samej temperaturze pod ciśnieniem utrzymywanym na poziomie 9 atn. Otrzymany produkt uwodornienia ochładza się w wymienniku ciepła 8 i oddziela od nadmiaru wodoru w urządzeniu rozdzielczym 9 po czym oddzielony wodór zawierający pary cykloheksanu rozpręża się i zawraca ponownie do przerobu kierując do odparowywacza 1. Rozdzielacze 10 i 11 na obiegach chłodniczych reaktorów służą dla odprowadzenia par z poszczególnych mediów chłodniczych. Otrzymany przy tym końcowy produkt zawiera poniżej 0,001% węglowodorów aromatycznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznego uwodorniania benzenu do cykloheksanu przy użyciu samego wodoru lub mieszaniny gazów i par zawierających wodór, w układzie dwóch lub więcej stref reakcyjnych, znamienny tym, że proces uwodorniania prowadzi się podwyższając stopniowo, w miarę utraty aktywności katalizatora uwodornienia w początkowej lub początkowych strefach reakcyjnych panujące w nich ciśnienia aż do osiągnięcia ciśnienia utrzymywanego w ostatniej strefie procesu uwodornienia, przy czym w początkowej lub początkowych strefach reakcyjnych utrzymuje się ciśnienie 1,2 do 15 razy niższe od ciśnienia utrzymywanego w ostatniej strefie reakcyjnej w zakresie 2 do 40 atn, korzystnie 3 do 25 atn a temperatura prowadzenia procesu wynosi 120 do 280°C, korzystnie 130 do 220°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stopniowe podwyższanie ciśnienia w początkowej lub początkowych strefach reakcyjnych przeprowadza się zachowując w produktach uwodornienia, opuszczających te strefy, w przybliżeniu stały stopień przemiany benzenu na cykloheksan, wynoszący 30—99,5%, korzystnie 65—99,5%.

