

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49561

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.V.1961 (P 96 520)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 14.VI.1965

Kl. 12o, 25

MKP C 07 c 5/02 u
M

UKD

Współtwórcy wynalazku: inż. George Roderick Donaldson, dr Vladimir Haensel

Właściciel patentu: Universal Oil Products Company Des Plaines (Stany Zjednoczone Ameryki Północnej)

Sposób uwodorniania węglowodorów aromatycznych

1

Znane są sposoby uwodorniania aromatycznych węglowodorów do odpowiednich cykloparafin za pomocą wodoru w temperaturze do 427° i pod ciśnieniem, w obecności katalizatora składającego się z ognioodpornego nośnika z tlenku glinu, na którym umieszczone są małe ilości metalu z grupy platyny, zwłaszcza 0,1—1% wagowych platyny. Takie katalizatory powodują uwodornianie, wykazując wysoką aktywność początkową. Trudności występują jednak przy uwodornieniu aromatycznych węglowodorów zanieczyszczanych związkami siarki. Już 0,1—3 części wagowych siarki na milion części wagowych węglowodoru mogą oddziaływać szkodliwie przy uwodornieniu węglowodorów.

Praktycznie czyste węglowodory aromatyczne, na przykład benzen, uwodorniano często do cyklicznych parafin, takich jak cykloheksan, na katalizatorze zawierającym nikiel. Opisano już sposób uwodorniania benzenu przy zastosowaniu katalizatora składającego się z tlenku glinu i 10% niklu oraz wolframu. W sposobie tym, w celu wstępnego ogrzania większości przeznaczonego do uwodornienia materiału, początkowo przekazywano w wymienniku ciepło wychodzących z aparatury produktów reakcji jedynie gazom uwodorniającym, a dopiero w dalszym ciągu procesu ogrzewano w wymienniku ciepła przeznaczony do uwodornienia benzen razem z gazem uwodorniającym. W procesie tym, będącym procesem ciągłym, moż-

2

na osiągnąć zdolność przerobową benzenu wynoszącą 0,5—0,8 kg na każdy litr objętości katalizatora i godzinę. Przy przerobie zawierającego siarkę benzenu lub innego węglowodoru powstaje jednak siarkowodór, który dezaktywuje katalizator niklowy, tworząc siarczek niklu. Reakcja niklu z siarkowodorem, podczas której powstaje siarczek niklu i wodór, jest wprawdzie częściowo odwracalna, jednakże nie w tym stopniu, aby możliwe było odzyskanie takiej ilości niklu w katalizatorze, która wystarczałaby do dalszego prowadzenia procesu uwodornienia. Na skutek dezaktywacji katalizatora niklowego należało więc przerwać proces w celu regeneracji lub wymiany katalizatora.

Celem wynalazku jest opracowanie ciągłego procesu uwodornienia, za pomocą którego można by z węglowodorów aromatycznych zanieczyszczonych siarką otrzymywać praktycznie czyste cykloparafiny, przy czym proces ma być prowadzony przez dłuższy okres czasu bez potrzeby usuwania siarki z substratu i regeneracji katalizatora.

Stwierdzono, że podczas prowadzenia uwodorniania aromatycznego węglowodoru w obecności katalizatora stanowiącego platynę osadzoną na nośniku z tlenku glinu, platyna tworzy wprawdzie z siarkowodorem siarczek platyny i wodór, lecz reakcja ta jest łatwo odwracalna, zwłaszcza gdy podwyższy się temperaturę uwodorniania. Z drugiej strony podwyższenie temperatury prowadzi

jednak do wystąpienia reakcji ubocznych w samym procesie uwodorniania. Na przykład powstaje wówczas metylocyklopentan i parafiny o prostym łańcuchu. Ponadto część aromatycznego substratu nie ulega uwodornieniu i zanieczyszcza produkt.

W stanie równowagi reakcji platyny z siarkowodorem zachodzi zależność

$$\frac{[\text{PtS}_x]}{[\text{Pt}]} = K \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_2]}$$

z której wynika, że usunięcie siarkowodoru z układu prowadzi do zmniejszenia ilości nieaktywnego siarczku platyny.

W sposobie według wynalazku prowadzi się uwodornienie aromatycznego węglowodoru do węglowodoru cykloparafinowego za pomocą wodoru w temperaturze do 427°C i pod ciśnieniem w obecności katalizatora, w którym ognioodporny nośnik tlenkowy składający się co najmniej w większości z tlenku glinu, pokryty jest metalem z grupy platyny w ilości 0,1–2% wagowych, zwłaszcza platyną w ilości 0,1–1%. Sposób według wynalazku odróżnia się od dotychczas znanych tym, że uwodornienie prowadzi się za pomocą wodoru zawierającego parę wodną w ilości odpowiadającej nasyceniu wodoru wodą przy temperaturze nie większej niż 38°C i ciśnieniu 6,8–136 atm w obecności katalizatora, który oprócz nośnika i metalu z grupy platyny zawiera dodatkowo metal alkaliczny lub metal ziem alkalicznych w ilości 0,01–5% wagowych.

W sposobie według wynalazku istotne jest więc to, że służący do uwodorniania wódór jest nasycony wodą, a w katalizatorze oprócz nośnika i metalu z grupy platyny znajduje się pewna ilość metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych. Jako substancję wyjściową w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku można stosować aromatyczny węglowódór zawierający związki siarki w ilościach od 0,1–3 części wagowych (w przeliczeniu na elementarną siarkę) na milion części wagowych węglowodorów, a stosując opisane warunki, można w procesie ciągłym, trwającym setki godzin, otrzymywać z benzenu produkt zawierający cykloheksan o czystości 99,6% objętościowych i więcej, przy czym nie potrzeba regenerować lub wymieniać katalizatora, jakkolwiek materiał wyjściowy zawiera więcej wymienioną ilość związków siarki. Odpada więc drogi i często kłopotliwy zabieg całkowitego odsiarczania służących jako surowiec związków aromatycznych przed ich uwodornieniem.

Znane jest w zasadzie zastosowanie katalizatorów platynowych na nośnikach z tlenku glinu przy uwodornianiu benzenu do cykloheksanu albo etylobenzenu do etyloheksanu. Wiadomo również, że przy wytwarzaniu katalizatorów z platyny i tlenku glinu służących do uwodornienia związków aromatycznych do cykloparafin, korzystne jest nasycanie parą wodną powietrza, które przeznaczone jest do kalcynowania katalizatora w temperaturach od 250–595°C, ponieważ przy kalcynowaniu w obecności nawilżanego powietrza uzyskuje się lepsze związane platyny z tlenkiem glinu. Znany jest też proces wytwarzania mas kon-

taktowych zawierających platynę lub pallad na odwodnionym zasadowym tlenku, takim jak tlenek glinu, w którym przy otrzymywaniu ognioodpornego tlenku (jeżeli ten nie jest z natury alkaliczny) stosuje się środek alkaliczny taki jak dwuwęglan sodu, jako środek strącający. W tym samym procesie wymywa się jednak dwuwęglan sodu z katalizatora przed lub po redukcji, na skutek czego gotowy katalizator wolny jest od alkaliów. Wyżej opisany sposób ma na celu to, by strącenie metalu z grupy platyny następowało jedynie na powierzchni nośnika i zapobieżenie wytrąceniu tego metalu w porach nośnika.

Wiadomo również, że w aktywowanych tlenkach glinu, dostępnych w handlu i służących do wytwarzania katalizatorów platynowych przeznaczonych do reformowania, znajdują się również takie tlenki glinu, które zawierają 0,1% tlenku sodu. Nie było jednak wiadomo, że do uwodorniania aromatycznych węglowodorów należy wybierać właśnie takie katalizatory platynowe na nośniku z tlenku glinu, które zawierają metal alkaliczny w ilościach od 0,01–5% wagowych i że takie katalizatory nadają się do uwodorniania zawierających siarkę aromatycznych węglowodorów w procesie ciągłym, trwającym wieleset godzin i przy zastosowaniu wodoru nasyconego parą wodną. Przy wytwarzaniu katalizatorów platynowych osadzonych na nośniku i służących do uwodorniania związków aromatycznych do cykloparafin, postępowano dotąd zawsze tak, by katalizatory w żadnym przypadku nie zawierały metali alkalicznych.

Korzystnie jest gdy w sposobie według wynalazku stosuje się katalizator platynowy osadzony na tlenku glinu, zawierający 0,01–0,7% wagowych litu i gdy uwodornienie prowadzi się, stosując nadmiar wodoru, wynoszący nie mniej niż 4 mole wodoru na mol ciekłego w normalnych warunkach węglowodoru. Ponadto korzystnie jest gdy węglowódór aromatyczny zanieczyszczony siarką uwodornia się w mieszaninie z odpowiednim węglowodorem cykloparafinowym w stosunku 0,5–5 moli cykloparafiny na mol węglowodoru benzenowego.

Tlenek glinu w katalizatorze stosowanym w sposobie według wynalazku nie powinien zawierać więcej niż 3% krzemionki, ponieważ w przeciwnym przypadku występuje skłonność do hydrokrakingu, bowiem hydrokraking jak wiadomo zachodzi w obecności substancji zawierających tlenek glinu i krzemionkę. Ciśnienie w strefie reakcyjnej powinno wynosić 6,8–136 atm., korzystnie 20,4–68 atmosfer, a temperatura 93–427°C, najlepiej 93–316°C. Szczególnie korzystnie jest, gdy stosuje się wiele stref reakcyjnych, które połączone są częściowo szeregowo a częściowo równolegle. Dzięki temu można osiągnąć w praktyce całkowitą przemianę benzenu na cykloheksan w temperaturach, w których nie występują niepożądane reakcje uboczne. Na przykład miesza się mniej więcej 1/3 ilości substratu benzenowego z prowadzonym w obiegu kołowym cykloheksanem i wodorem i wprowadza się tę mieszaninę w temperaturze 204°C do pierwszej strefy reakcyjnej, z której wychodzi ona w temperaturze 260°C, jakkol-

wiek temperatury maksymalne wynoszą w tej strefie 316—371°C. Po wyjściu z pierwszej strefy produkt miesza się z drugą $\frac{1}{3}$ częścią substratu benzenowego i uzyskaną mieszaninę wprowadza się do drugiej strefy reakcyjnej przy temperaturze 204°C. W ten sam sposób produkt wypływający z drugiej strefy miesza się z ostatnią $\frac{1}{3}$ częścią substratu benzenowego i wprowadza tę mieszaninę w temperaturze 204°C do trzeciej strefy reakcyjnej.

Na rysunku przedstawiono schemat prowadzonego sposobem według wynalazku procesu uwodornienia benzenu do praktycznie czystego cykloheksanu.

Ze zbiornika 1 prowadzi się benzen przewodem 2 i miesza się go z krążącym w obiegu zamkniętym wodorem i cykloheksanem w przewodzie 3 przed wprowadzeniem do nagrzewnicy 4. Cykloheksan stosuje się w takiej ilości, by jego stosunek molowy do benzenu prowadzonego równoległe do reaktorów 6, 12 i 18 wynosił od 0,5:1 do 5:1. Reakcja uwodornienia jest egzotermiczna i po zainicjowaniu w podwyższonej temperaturze przebiega samorzutnie. W nagrzewnicy 4 doprowadza się temperaturę mieszaniny benzenu, cykloheksanu i wodoru dożądanego poziomu, po czym mieszaninę doprowadza się do wlotu reaktora 6 przewodem 5. W reaktorze utrzymuje się ciśnienie na poziomie 6,8—136 atmosfer, zwłaszcza 20—68 atmosfer. Podwyższenie ciśnienia przyspiesza nie tylko uwodornienie lecz również hydrokraking wraz z towarzyszącym mu wydzielaniem koksu. Z reaktora 6 mieszanina wypływa przewodem 7 i miesza się w przewodzie 8 z benzenem doprowadzonym w takiej samej ilości jak pierwotnie wprowadzono do reaktora 6. Mieszaninę doprowadza się przewodem 9 do chłodnicy 10. Ponieważ reakcja uwodornienia jest egzotermiczna, trzeba substrat wprowadzony do drugiego reaktora 12 ochłodzić do żądanej temperatury wlotowej. Ochłodzona mieszanina przepływa do reaktora 12 przewodem 11. Produkt z tego reaktora miesza się w przewodzie 13 z dalszą ilością benzenu, odpowiadającą mniej więcej ilości benzenu wprowadzanego pierwotnie do reaktora 6. Mieszaninę prowadzi się przewodem 15 do chłodnicy 16 oraz przewodem 17 do trzeciego reaktora 18.

Chłodnice 10 i 16 są jednocześnie segmentami głównej chłodnicy pośredniej 25. System chłodzenia pośredniego zastosowano, by ułatwić regulowanie temperatur wlotowych dla reaktorów 12 i 18. Czynnik wymieniający ciepło, taki jak woda, płynie od chłodnicy pośredniej 25 przez wspólny przewód 26 i rozdzielony zostaje za pomocą przewodu 29 do chłodnicy 10, a za pomocą przewodu 27 do chłodnicy 16, po czym jest zwracany przewodami 28 i 30 do chłodnicy 25. Produkt z reaktora 18 prowadzi się przewodem 19 do wysokociśnieniowego rozdzielacza 20, w którym panuje ciśnienie nieco niższe niż w reaktorze 18. W tym reaktorze ciśnienie jest z kolei nieco niższe niż w reaktorze 12. Korzystnie jest, gdy w aparaturze panuje ciśnienie od 20,4—68 atmosfer, a najlepiej gdy ciśnienie to jest bliskie 20,4 atmosfer. Rozdzielacz 20 pracuje mniej więcej w temperaturze pokojowej lub niż-

szej, aby z znajdującej się w nim komory rozprężania możliwe było usunięcie gazowych w temperaturze pokojowej składników za pomocą przewodu 22. Produkty ciekłe odprowadza się z rozdzielacza 20 przewodem 21. Część tych produktów ciekłych zwraca się przewodem 3 aby zmieszać je ze świeżym benzenem z przewodu 2. Przedtem miesza się ciekły cykloheksan z sprężonym wodorem z przewodu 52. Pochodzenie tego wodoru krążącego w obiegu zamkniętym zostanie opisane dokładniej poniżej. Wodór wprowadza się w takiej ilości, by w produkcie wypływającym z reaktora 18 stosunek wodoru do węglowodorów o sześciu atomach węgla był wyższy niż 4:1.

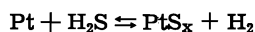
Resztę ciekłego cykloheksanu wprowadza się przewodem 53 do stabilizatora 54, który umożliwia odprowadzenie praktycznie czystego cykloheksanu przewodem 55. Lekkie węglowodory parafinowe takie jak pentany, butany i propan oraz zaabsorbowany wodór odprowadza się ewentualnie przewodem 56 i wprowadza je do łapacza 57, z którego część lekkich węglowodorów zwraca do stabilizatora 54. Resztę tych produktów wprowadza się przewodem 59 i używa jako paliwo lub do innych celów. Wodór i nie kondensujące lekkie parafiny, takie jak metan i etan wypuszcza się przewodem 60 do atmosfery lub stosuje jako paliwo.

Gazowy w normalnych warunkach materiał odprowadza się z rozdzielacza 20 przewodem 22 i 32 do kolumny 45 do przemywania, zawierającej substancje alkaliczne. Aby regulować ilości metanu i etanu, krążących w obiegu zamkniętym, przewód 22 jest wyposażony w przewód wylotowy 23 mający zawór regulacyjny ciśnieniowy 24. Proces według wynalazku zostaje ułatwiony, jeżeli odprowadza się z aparatury wystarczającą ilość gazu, aby utrzymać stężenie metanu i etanu w krążących gazach na poziomie takim, na jakim substancje te wprowadzone zostają do procesu. Zawór kontrolny 24 służy do utrzymywania ciśnienia w strefach reakcyjnych na żądanym poziomie.

Ponieważ uwodornienie wymaga stosowania trzech moli wodoru na mol benzenu, więc należy doprowadzać do procesu wodór. W procesach katalitycznego reformowania otrzymuje się duże ilości gazu zawierającego znaczne ilości wodoru, często 80% objętościowych, które można użyć do procesu według wynalazku. Strumień takiego gazu zawierającego wodór wprowadza się przewodem 33 do płuczki aminowej 34, w której usunięte zostają siarkowodór i co najmniej część lekkich parafin, zanieczyszczających doprowadzany do procesu wodór. W płuczkach najkorzystniej jest stosować dwuetanolaminę. Dwuetanolaminę zawierającą siarkowodór doprowadza się przewodem 36 do aparatury służącej do odzyskiwania amin i doprowadza ją z powrotem do procesu przewodem 35.

Przemity wodór wchodzi poprzez przewód 37 do części dennej absorbera 38 zawierającego lekkie oleje. Mniej więcej w połowie wysokości absorbera 38 znajduje się króciec przelewowy 61, poniżej którego doprowadza się lekkie oleje o temperaturze wrzenia 149—260°C przewodem 39. W części dennej absorbera 30 poniżej cylindra 61

plynie strumień wodoru w przeciwnym kierunku do lekkiego oleju z przewodu 39. Olej ten absorbuje z strumienia wodoru lekkie parafiny. Wodór przechodzi następnie przez przewód 40 do łapacza 43 oleju lekkiego. W łapaczu tym olej węglowodorowy zawierający lekkie parafiny destyluje się. Produkt denny składający się z lekkich olejów jest praktycznie wolny od metanu, etanu i propanu, które przewodem 44 zostają usunięte. Lekkie oleje wypływają przewodem 39 i przechodzą z powrotem do absorbera 38. Powyżej cylindra 61 stosuje się benzen do chwytania ewentualnie obecnych cięższych węglowodorów, które z absorbera 38 porywane są strumieniem wodoru. Benzen wprowadza się przewodem 41 i wyprowadza wraz z zaabsorbowanymi lekkimi olejami przewodem 42. Benzen ten można doprowadzić do aparatury służącej do odzyskiwania lekkich olejów, z której oleje prowadzi się do absorbera 38 przewodem 39. Wodór wychodzący z absorbera 38 przewodem 31 jest praktycznie wolny od siarkowodoru i parafin, łączy się w przewodzie 32 z gazem z przewodu 22 i rozdzielacza 20, a mieszaninę wprowadza się przewodem 32 do dolnej części płuczki 45, zawierającej środek alkaliczny. Płuczka ta zawiera cylinder przelewowy 62, poniżej którego wprowadza się na przykład wodorotlenek sodu za pomocą przewodu 46, aby usunąć ewentualnie obecne resztki siarkowodoru, lekkich parafin i dwuetanolaminy. Należy podkreślić, że bogaty w wodór strumień gazu w przewodzie 22 stanowi część strumienia doprowadzanego do kolumny 45 służącej do przemywania. Jak wyżej podano, zastosowanie zawierającego platynę katalizatora umożliwia użycie wyższych temperatur w reaktorach 6, 12 i 18, przy czym powstaje siarkowodór dzięki odwracalności reakcji



Siarkowodór ten stanowi wraz z wodorem większą część fazy gazowej opuszczającej rozdzielacz 20. Jego usunięcie w kolumnie 45 stanowi ważną cechę sposobu według wynalazku, na skutek której przyłączenie wodoru następuje jedynie w obecności siarkowodoru, powstającego ze związków siarki, które wchodzi do aparatury ze zbiornika 1 poprzez przewody 2, 8 i 14. Jeżeli środek alkaliczny zostanie zużyty, można go usunąć przez przewód 47. Powyżej cylindra 62 kolumna 45 wyposażona jest w wlot 48 i wylot 49 dla wody służącej do usunięcia wodorotlenku sodu porwanego przez płynący ku górze wodór. Nasycony parą wodną wodór przepływa przez przewód 50 do króćca ssącego sprężarki, która spręża go do ciśnienia 6,8–136 atmosfer przy temperaturze 15,6–38°C i przetłacza go przewodem 52 do przewodu 3, którym płynie krążący w obiegu zamkniętym cykloheksan. Mieszanina cykloheksanu i wodoru miesza się wreszcie ze świeżym benzenem w przewodzie 2. Stosunek molowy wodoru do węglowodoru oblicza się na podstawie ilości węglowodorów, mających 6 atomów węgla, które zawarte są w produkcie wypływającym w reaktorze 18. Wodór tłoczony jest przez sprężarkę 51 w takiej ilości, aby w produkcie wypływającym z reaktora 18

było nie mniej niż 4 mole wodoru na 1 mol węglowodoru o 6 atomach węgla. Nadmiar węglowodoru zapewnia pokrycie zapotrzebowania na wodór podczas uwodorniania, ułatwia regulowanie temperatury wlotowej do reaktora 6 i zmniejsza znacznie skłonność do tworzenia w reaktorach koksu i innego materiału zawierającego węgiel.

Gaz zawierający wodór przepływający przez reaktory składa się z mieszaniny doprowadzanego jako uzupełnienie wodoru i wodoru odzyskiwanego w wysokociśnieniowym rozdzielaczu. Gaz ten przemywa się najpierw ługiem w celu usunięcia siarkowodoru, a następnie wodą w celu usunięcia resztek ługu, przy czym gaz ten nawilża się do zawartości 0,2% molowych pary wodnej. Nasycony parą wodną wodór prowadzony jest bezpośrednio poprzez sprężarkę 51 do przewodu 52 i miesza się z krążącym w obiegu zamkniętym cykloheksanem w przewodzie 3. Często we wprowadzonym do reakcji benzenie znajduje się dość znaczna ilość wody. Z tego względu całkowita ilość wody wprowadzana do reaktora może wynosić około 1% molowych. Proces i katalizator według wynalazku nie są wrażliwe na nadzwyczaj duże stężenie siarki, jeżeli proces prowadzi się w obecności wody w ilości około 1% molowych.

Metal alkaliczny lub ziem alkalicznych wprowadza się do znanego w zasadzie, osadzonego na tlenku glinu katalizatora platynowego w postaci wodnego roztworu soli, takiej jak chlorek, siarczan lub azotan litu, sodu, wapnia, rubidu, magnezu, strontu i/lub cezu. Temperaturę wlotową do każdego reaktora utrzymuje się na ogół na poziomie co najmniej 93°C tak, by temperatura wylotowa wynosiła 204–427°C, a najlepiej by nie przekraczała temperatury 371°C. W celu łatwiejszego sterowania procesem uwodornienia okazało się korzystne utrzymywanie temperatur wlotowych do reaktora na stosunkowo wysokim, lecz nie najwyższym poziomie, na przykład 149°C. Ułatwia to rozkład siarczku platyny, a siarkowodór można z łatwością usunąć z aparatury. Zastosowanie obiegu cykloheksanu ułatwia regulowanie temperatury wylotowej, jak również temperatury maksymalnej we wnętrzu katalizatora umieszczonego w reaktorze.

Jakkolwiek stosowane w reaktorach ciśnienie wynosi 6,8–136 atmosfer, korzystne jest gdy stosuje się ciśnienie 20,4–68 atmosfer. Wyższe ciśnienia przyspieszają wprawdzie uwodornienie pierścienia aromatycznego, zwiększają jednak również stopień hydrokrakingu i otwarcie pierścienia. Tworzenie lekkich węglowodorów powoduje oczywiście zmniejszenie wydajności cykloheksanu. Zastosowanie średniego ciśnienia 20,4–68 atmosfer w połączeniu z wyżej i niżej opisanymi czynnikami, powoduje polepszenie przebiegu uwodornienia i pozwala na uzyskanie dużych wydajności objętościowych praktycznie czystych cykloparafin. Prędkość objętościowa doprowadzania benzenu wynosi 1–5 jednostek objętościowych wprowadzanego na godzinę benzenu na jednostkę objętościową katalizatora. Do obliczeń przyjmuje się całkowitą ilość katalizatora znajdującą się we wszystkich reaktorach i liczy w ten sposób, jak gdyby znaj-

dawała się ona w jednym tylko reaktorze i jak gdyby całkowita ilość benzenu przepuszczana była przez ten katalizator. Praktycznie czysty cykloheksan stosuje się w takiej ilości, by stosunek molowy cykloheksanu, który wprowadza się do pierwszego reaktora w aparaturze mającej kilka reaktorów, do całkowitej ilości doprowadzanego do aparatury benzenu płynącego równolegle do poszczególnych reaktorów wynosił od 0,5 : 1 do 5 : 1.

Na skutek prowadzenia katalizy w warunkach według wynalazku uzyskuje się duże wydajności objętościowe cykloheksanu o czystości co najmniej 99,5% przez dłuższy okres czasu. Z tego względu nie potrzeba wyłączać lub wymieniać i regenerować katalizatora. Często uzyskuje się sposobem według wynalazku stały strumień cykloheksanu o czystości 99,85%.

Niżej podane przykłady mają na celu objaśnić sposób według wynalazku i osiągane za jego pomocą korzyści. Opisany w przykładach katalizator miał nośnik z tlenku glinu wolny od chlorowców. Platynę zawierał w ilości 0,75% wagowych a lit w ilości 0,274% wagowych. Nośnik wytworzono przez reakcję wodorotlenku amonu z chlorkiem glinu, na skutek której otrzymano wodorotlenek glinu. Po otrzymaniu kulistych cząstek wodorotlenek glinu suszono i kalcynowano w temperaturze około 482°C. Wprowadzenie platyny i litu następowało przez równoczesne napawanie kuleczek jednym wodnym roztworem kwasu chloroplatynowego i wodorotlenku litu. Produkt suszono następnie na łaźni wodnej w temperaturze około 99°C i prażono w ciągu 5 godzin w temperaturze około 500°C w powietrzu.

Przykład I. Proces prowadzono przez 840 godzin w jednym reaktorze wykonanym ze stali nierdzewnej typu 316. Ilość katalizatora składającego się z tlenku glinu, platyny i litu mogła być w reaktorze zmieniana i wynosiła od 25 do 100 cm³. Reaktor był wyposażony w termoelementy służące do pomiaru temperatury wlotowej, wylotowej i we wnętrzu reaktora. Powyżej katalizatora zastosowano spiralę grzejną, służącą do równomiernego nagrzewania i wyposażoną na całej długości w płaszcz z brązu.

Produkt z reaktora prowadzono do wysokociśnieniowego rozdzielacza, w którym temperatura wynosiła 13°C, z którego ciekły cykloheksan odprowadzano do kolumny służącej do oddzielania butanu (debutanizatora). W kolumnie tej usuwano lekkie parafiny. Wypływał z niej strumień praktycznie czystego cykloheksanu, który był analizowany. Produkt ten był zbliżony do produktu, który możnaby było otrzymać w procesie przemysłowym. Wodór używany do uzupełniania pobierano z wysokociśnieniowych butli i mieszano z gazem z wysokociśnieniowego rozdzielacza. Aparatura była wyposażona w płuczki, służące do usunięcia siarkowodoru i wody z strumienia bogatego w wodór gazu. Substrat stanowiła mieszanina 25% benzenu i 75% cykloheksanu. Przeprowadzano ją przez odpowiednie urządzenie osuszające, wypełnione żelazem krzemionkowym i łączono ją z wolnym od siarkowodoru gazem przed wprowadzeniem do reaktora. W celu obserwowania wpły-

wu siarkowodoru i/lub wody na katalizator platynowo-litowy i na reakcję, zastosowano urządzenia umożliwiające odłączenie płuczki i osuszacza. Zastosowano również środki umożliwiające dodanie w żądanych ilościach związków tiofenowych merkaptanów i związków tworzących w warunkach reakcji wodę do ciekłej mieszaniny cykloheksanu i benzenu.

Uwodornienie prowadzono z prędkością (określaną w częściach objętościowych ciekłego substratu na godzinę i jednostkę objętości katalizatora) wynoszącą 1,75 w przeliczeniu na świeży benzen. Na skutek tego osiągnięto łączną prędkość objętościową cieczy wynoszącą 7. Katalizator stosowano w postaci warstwy o objętości 35 cm³. Ciśnienie wodoru wynosiło 27,2 atmosfer. Mieszaninę wprowadzanego jako uzupełnienie wodoru i bogatego w wodór gazu wprowadzano za pośrednictwem sprężarki w ilości 269 normalnych litrów na godzinę, co odpowiada stosunkowi molowemu wodoru do węglowodoru 5 : 1. Substrat składający się z cykloheksanu i benzenu wprowadzano w ilości 245 ml/godzinę. Część strumienia gazu po reakcji usuwano poprzez zawór regulacyjny. Ilość odprowadzanego gazu wynosiła nieco więcej niż 14,16 normalnych litrów na godzinę podczas całego czasu trwania procesu. Jeżeli niżej nie podano inaczej, warunki te utrzymywano podczas całego czasu trwania procesu.

Krążący w obiegu zamkniętym gaz prowadzono pod ciśnieniem nad warstwą sodu o dużej powierzchni w celu usunięcia siarkowodoru i otrzymania stosunkowo suchego gazu krążącego w aparaturze. W tych częściach aparatury, gdzie było celowe otrzymanie nasycenia wodą, na przykład w miejscach odpowiadających w procesie przemysłowym kolumnie z ługiem lub w miejscach, gdzie trzeba było stosować nasycony wodą świeży benzen, zastosowano za warstwą sodu urządzenie do nasycania wodą. Ilość wody wprowadzaną do reaktora regulowano temperaturą tego urządzenia. Urządzenie do nasycania wodą pracowało pod ciśnieniem reaktora.

Korzyści osiągane w sposobie według wynalazku najlepiej wynikają z opisu części procesu od 508—557 godzin jego trwania. Ta część procesu prowadzona była w obecności 1,9 części wagowych siarki ogólnej na milion części wagowych wprowadzanego benzenu. Temperatura wlotowa do katalizatora wynosiła 225°C, temperatura wylotowa była w praktyce stała i wynosiła 258°C. Temperatura maksymalna wynosiła 320°C.

Substrat benzenowy stanowił benzen ekstrakcyjny o temperaturze krzepnięcia 5,46°C, co odpowiada czystości 99,89% molowych. Zawartość siarki w substracie określono metodą redukcji niklowej. Wynosiła ona 0,9 części na milion. Zawartość tiofenu wynosiła 0,3 części na milion. Za pomocą trzeciorzędowego butylmerkaptanu i tiofenu zwiększono zawartość siarki do wartości 1,9 części na milion. Zawartość wody wynosiła 0,2% molowych. Jest to ilość, która odpowiada nasyceniu przy 21°C. Przez utrzymywanie w urządzeniu nasycającym wodą temperatury 10°C podniesiono ogólną zawartość wody do 0,27% molowych w stosunku do

caikowitej ilości substratu benzenowo-cykloheksanowego. Wartość ta jest nieco wyższa niż 0,20% molowych, których należałoby się spodziewać po przepuszczeniu mieszaniny przez płuczkę wieżową z ługiem. Ta zwiększona zawartość wody dowodzi, że bardzo korzystne wyniki osiągnięte przy zastosowaniu niniejszego sposobu były niespodziewane. Na ogół przyjmuje się bowiem, że już 0,05% molowych wody w substracie powoduje hydrokraking. Z tych względów należałoby się spodziewać, że znacznie wyższa zawartość wody spowoduje w sposobie według wynalazku niekorzystne zjawiska hydrokrakingu i otwierania pierścienia, które uniemożliwią osiągnięcie dobrych wydajności objętościowych praktycznie czystego cykloheksanu.

Wyniki osiągnięte pomiędzy 508 a 557 godziną zestawiono w tablicy 1, a mianowicie zarówno dla produktu bezpośrednio po wyjściu z reaktora, oczywiście bez bogatego w wodór gazu, jak również po debutanizacji. Przez debutanizację usunięto mniej więcej 0,3% objętościowych butanu, który stanowił zanieczyszczenie substratu w zbiornikach ciśnieniowych. Butan nie powstawał podczas procesu. Śladowe ilości pentanu pochodziły prawdopodobnie z tego samego źródła, ponieważ analizy produktu nie wykazały pentanu w ciekłym produkcie.

Tablica 1

Skład produktu *)

	Po wytworzeniu	Debutanizowany
Benzen w procentach wagowych **)	0,022	0,021
Skład węglowodorów ***)		
Izobutan	0,003	—
n-butan	0,307	0,007
Izopentan	0,002	—
n-pentan	0,007	—
n-heksan	0,045	0,046
Metylocyklopentan	0,016	0,016
Cykloheksan + benzen	99,962	99,931
Razem	100,0	100,0
Temperatura krzepnięcia w stopniach C.	5,57	6,15
Czystość cykloheksanu w procentach molowych według analizy	99,60	99,91
według punktu krzepnięcia	99,59	99,83

* Próba pobrana pomiędzy 518 i 557 godziną trwania procesu

***) Przez analizę w nadfiolecie

**) Przez chromatografię gaz-ciecz.

Na początku procesu (to jest od godziny 0 do godziny 32-giej) stosowano 1,9 części siarki ogólnej na milion części substratu benzenowego przy temperaturze wlotowej około 150°C. Podczas tego okresu zaobserwowano prędkie inaktywowanie katalizatora, objawiające się stałym spadkiem temperatury maksymalnej i stałym wzrostem zawartości benzenu w ciekłym produkcie. Łącznie objawy te wskazują na spadek aktywności katalizatora i selektywności uwodornienia benzenu do cykloheksa-

nu. Podczas 32—80 godzin stosowano 1,9 części siarki ogólnej na milion i temperaturę wlotową około 178°C. Stężenie benzenu w płynnym produkcie wynosiło 0,02% molowych a maksymalna temperatura katalizatora była niezmienna i wynosiła 327°C. Z powyższego wynika, że spadek aktywności katalizatora został zatrzymany. Od 80 do 175 godziny zmniejszono zawartość siarki do 1,2 części na milion, przy czym stosowano wodę w substracie w ilości 0,02% molowych. Temperatura wlotowa wynosiła podczas tego okresu około 200°C. Nieoczekiwanie temperatura maksymalna katalizatora nie zmieniła się i wynosiła 323°C. Zawartość benzenu w produkcie określona w drodze analizy w nadfiolecie była stosunkowo niska i wynosiła 0,0002% molowych (2 części na milion). Podczas 175 do 208 godziny podniesiono stężenie siarki do 1,6 części na milion a zawartość wody do 0,04% molowych, a temperaturę wlotową do 210°C. Nie zauważono przy tym żadnych zmian w przebiegu procesu. Maksymalna temperatura katalizatora wynosiła 323°C, a zawartość benzenu w produkcie wynosiła 0,0002—0,0004% molowych (2—4 części na milion). Do tego momentu usuwano stale siarkowodór z bogatego w wodór gazu krążącego w aparaturze.

Podczas 209—302 godziny badano jaki wpływ ma płuczka gazowa na przebieg procesu. W tym okresie czasu odłączono płuczkę gazową i zwiększono zawartość siarki do 1,9 części na milion przez dodatek tiofenu i trzeciorzędowego butylomerkaptanu. Na skutek tego wystąpiła mała lecz stale postępująca dezaktywacja katalizatora. W 205 godzinie zawartość benzenu w produkcie wynosiła 0,0004% molowych. W 220 godzinie stężenie benzenu w produkcie wzrosło do 0,0006, w 225 godzinie — do 0,0009, w 252 godzinie do 0,0019. W 277 godzinie zawartość benzenu wzrosła do 0,0039, a w 292 godzinie i 296 godzinie odpowiednio do 0,016 i 0,025% molowych. Dalszą próbę badano pomiędzy 300 a 302 godziną. W próbie tej stężenie benzenu wynosiło 0,031% molowych. Włączenie do procesu płuczki oczyszczającej krążącej w obiegu zamknięty gaz po 302 godzinie spowodowało odwrócenie procesu inaktywacji. Należy przy tym zaznaczyć, że utrzymywano w tym czasie ogólną zawartość siarki w mieszaninie benzenu i cykloheksanu na wysokim poziomie 1,9 części na milion. W 317 godzinie stężenie benzenu wynosiło tylko 0,0012% molowych, a w 366 godzinie 0,010% molowych, natomiast w 386 godzinie 0,0007% molowych. Od 391 do 458 godziny obniżono temperaturę wlotową do 160°C i zwiększono stężenie wody do 0,95% molowych i zachowano stężenie siarki na poziomie 1,9 części na milion. Prawie natychmiast stwierdzono obniżenie się temperatury maksymalnej do około 300°C. Również stężenie benzenu w produkcie cykloheksanowym wzrosło do 0,13% molowych. Jest to wartość, która jest wyższa od dopuszczalnej, jeżeli wytwarza się praktycznie czyste cykloparafiny, zwłaszcza praktycznie czysty cykloheksan.

Od 458 do 508 godziny podwyższono temperaturę wlotową do 225°C, co spowodowało wzrost temperatury maksymalnej do wartości 322°C.

Należy podkreślić, że podczas tej części procesu utrzymywano stężenie siarki na poziomie 1,9 części na milion, a stężenie wody powiększono do 0,95% molowych. Te stosunkowo duże ilości zanieczyszczeń nie miały wpływu na przebieg procesu, gdyż stężenie benzenu w produkcie cykloheksanowym wynosiło w 477 godzinie 0,38% molowych, przy czym stężenie to spadało do wartości 0,30% w 508 godzinie. Warunki oraz wyniki części procesu od 508 do 557 godziny zestawiono powyżej w tablicy 1.

W części procesu od 557 do 622 godziny prowadzono proces przy zastosowaniu praktycznie suchego substratu płynnego jak również praktycznie suchego wodoru krążącego w obiegu zamkniętym, przy czym zwiększono zawartość zanieczyszczeń siarkowych do 3 części na milion. Zaobserwowano mały lecz stały wzrost stężenia benzenu w produkcie cykloheksanowym. Stężenie to wzrastało od 0,02% molowych do 0,16% molowych w 622 godzinie. Przy tym stanie procesu usunięto z aparatury ciekły substrat i traktowano katalizator suchym strumieniem wodoru o temperaturze 500°C. Następnie ponownie uruchomiono proces i 5 godzin później pobrano próbę cykloheksanu w celu określenia zawartości benzenu. Stężenie benzenu wynosiło 0,005% molowych. 10 godzin później stwierdzono jednak wzrost stężenia benzenu do 0,027% molowych. Ten stosunkowo duży wzrost obserwo-

dzinach zwiększono temperaturę wlotową do 311°C, co spowodowało wzrost temperatury maksymalnej do 345°C. Towarzyszył temu znaczny spadek stężenia benzenu do około 0,014% molowych.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że ostatni okres procesu od 557 do 820 godziny prowadzono w układzie praktycznie suchym. Zaobserwowano znaczny wzrost stężenia benzenu w produkcie, gdy stężenie siarki zwiększono od 1,5—3 części na milion, a następnie obniżono do 1,5 części na milion. Pracując przy stosunkowo wysokim stężeniu siarki i w nieobecności nasyconego wodą wodoru, krążącego w obiegu zamkniętym, trzeba było regenerować katalizator za pomocą traktowania go wodorem. Tego rodzaju regeneracja jest czasochłonna i nie powoduje ona przedłużenia aktywności katalizatora na dłuższy okres czasu. Stwierdzono przy tym, że katalizator w sposobie według wynalazku jest tak długo niewrażliwy na siarkę, jak długo stosuje się warunki pracy według wynalazku i prawidłową równowagę pomiędzy stężeniem siarki i zawartością wody. Fakt ten potwierdzony jest tym, że nie zaobserwowano wzrostu stężenia benzenu w produkcie podczas następnych 20 godzin trwania procesu, to jest do 840 godziny, w którym to czasie uruchomiono ponownie urządzenie nasycające wodą wodór krążący w układzie. Wyżej opisane wyniki zestawiono w postaci tablicy 2.

Tablica 2

Godziny	Siarka	Woda % molowych	Temperatury w °C				Produkt cykloheksanowy	
	Części wagowe na milion		Grzejnik	Katalizator			Benzen % molowych	Temperatura krzepnięcia
				Wlotowa	Maksymalna	Wylotowa		
135	1,2	0,02	165	207	324	216	0,0002	6,08
195	1,6	0,04	165	210	327	220	0,0004	6,01
385	1,9	0,06	165	208	327	223	0,0007	5,71
450	1,9	0,95	165	157	300	239	0,11	—
500	1,9	0,95	200	222	321	259	0,034	5,74
545	1,9	0,27	200	225	320	256	0,022	5,57
620	3,0	brak	200	228	324	264	0,16	—
Obróbka wodorem przy 500 °C								
670	3,0	brak	200	219	321	260	0,031*	5,85
765	1,5	brak	200	221	321	260	0,0080	5,94
785	1,5	brak	180	194	292	238	0,055	—
820	1,5	brak	220	255	345	279	0,014	—
840	1,5	0,15	220	255	340	275	0,013	—

*) stale wzrastające stężenie benzenu.

wano podczas całego okresu aż do 675 godziny. W 675 godzinie zmniejszono stężenie siarki z 3 na 1,5 części na milion, po czym zaobserwowano prawie natychmiastowy spadek stężenia benzenu w produkcie do około 0,008% molowych. Po 725 godzinie trwania procesu stwierdzono stężenie benzenu 0,079% molowych. Proces prowadzono w tych warunkach aż do 770 godziny. Następnie zmniejszono temperaturę wlotową, co spowodowało odpowiedni spadek temperatury maksymalnej warstwy katalizatora, czemu towarzyszył znaczny wzrost stężenia benzenu w produkcie. Po 795 go-

W celu uproszczenia nie podano w tablicy 2 wszystkich parametrów procesu a umieszczono w niej dane jedynie z tych okresów procesu i poczynione podczas nich zmiany warunków, które miały najważniejszy wpływ na wyniki. Należy przy tym zwrócić uwagę na fakt, że proces prowadzono przez 840 godzin w sposób ciągły bez wymiany katalizatora.

Przykład II. Tlenek glinu wolny od fluoru, w postaci granulek o średnicy 3 mm, nasycono wodnym roztworem azotanu litu tak, by zawierał 0,7% wagowych litu. Następnie granulki suszono,

prażono w temperaturze 593°C, ochładzano do temperatury pokojowej a następnie nasycano wodnym roztworem kwasu chloroplatynowego aż do osiągnięcia zawartości 0,75% wagowych platyny. Otrzymane granulki suszono i prażono w mieszaninie powietrza i 20% pary wodnej w temperaturze 538°C.

Tak otrzymany katalizator stosowano do uwodornienia lekkiego oleju krakowego o temperaturze wrzenia 208–340°C, ciężarze właściwym 0,865 w 15°C i zawierającego 47% wagowych węglowodorów aromatycznych, 0,3% olefin i 0,6 części na milion siarki związanej, jak również 2 części na milion wolnej siarki. Substrat olejowy miał zakres temperatur wrzenia, który obejmował temperatury wrzenia dwuizopropylbenzenu i fenantrenu. Uwodornienie tego oleju prowadzono pod ciśnieniem 104 atmosfer za pomocą strumienia wodoru, który przemywany był ługiem sodowym i wodą pod tym ciśnieniem i był doprowadzany do reaktora w ilości 1060 litrów na litr ciekłego substratu olejowego. Przy przepływie 450 mililitrów oleju na godzinę przez 150 mililitrów katalizatora o temperaturze maksymalnej 342°C, produkt uwodornienia był prawie całkowicie nasycony, gdyż zawierał tylko 0,5% substancji aromatycznych i 0,1 części na milion wielopierścieniowych aromatycznych węglowodorów.

Wyżej wymienione wyniki otrzymywano podczas pierwszych 135 godzin trwania procesu. W późniejszym okresie od 232–240 godziny stosowano temperaturę reaktora 242°C i temperaturę maksymalną 342°C. Uwodorniony produkt zawierał wtedy jedynie ślady substancji aromatycznych i 0,1 części na milion wielopierścieniowych substancji aromatycznych w przeliczeniu na dwubenzopiren. Nawet po prowadzeniu procesu przez 288 godzin przy maksymalnej temperaturze katalizatora wynoszącej 342°C otrzymano uwodorniony olej zawiera-

jący tylko 0,3% substancji aromatycznych, co dowodzi, że otrzymano praktycznie całkowite uwodornienie wysokocząsteczkowych aromatycznych węglowodorów do odpowiednich węglowodorów cykloparafinowych.

Przykład III. Mieszaninę 12,5% wagowych naftalenu w cykloheksanie uwodorniono nad dwoma katalizatorami zawierającymi nośnik z tlenku glinu. Część tej mieszaniny przepuszczano nad jednym z nich a drugą część nad drugim. Pierwszy z tych katalizatorów zawierał 0,75% wagowych platyny i 0,94% wagowych chloru, a drugi 0,33% wagowych litu, 0,75% wagowych platyny i 0,24% wagowych chloru. Proces prowadzono w rurze stalowej pod ciśnieniem 55 atmosfer i przy stosunku molowym wodoru do węglowodoru wynoszącym 20:1 (w przeliczeniu na naftalen) przy prędkości objętościowej naftalenu wynoszącej 2 i przy temperaturze od 325–425°C. Wodór krążący w obiegu zamkniętym przemywany ługiem sodowym a następnie wodą pod ciśnieniem panującym w reaktorze.

Cykloheksan służący jako rozpuszczalnik dla naftalenu zawierał 99,9% cykloheksanu i mniej niż 0,01% metylocyklopentanu, podczas gdy naftalen zawierał 99,7% naftalenu i 0,3% metylonaftalenu, oraz mniej niż 0,03 części na milion siarki i mniej niż 1 część na milion azotu ogólnego.

Ciekły substrat w postaci 12,5-procentowego (wagowo) roztworu naftalenu w cykloheksanie oraz produkty uwodornienia analizowano w drodze spektrofotografii masowej. Produkty destylowano najpierw w celu usunięcia węglowodorów o sześciu i mniej atomach węgla, a wyżej wrzące produkty frakcjonowano, w celu rozdzielenia dekaliny, tetraliny oraz naftalenu. Wszystkie frakcje poddawano analizie na drodze spektrofotografii masowej. Wyniki zestawiono w tablicy 3.

Tablica 3

Warunki: 55 atmosfer, stosunek wodoru do substratu 20:1, temperatura 325–425°C, prędkość objętościowa w przeliczeniu na naftalen = 2
Przemiana w przeliczeniu na 100 moli przereagowanego naftalenu

Katalizator	Platyna – tlenek glinu			Lit – platyna – tlenek glinu		
Okres doświadczenia	1	2	3	1	2	3
Temperatura w °C	325	375	425	325	375	425
Ilość substratu naftaleniowego w molach	0,097	0,097	0,097	0,096	0,096	0,096
Skład produktu w molach						
Naftalen	ślady	0,00857	0,02570	ślady	0,00857	0,02420
Metyloindany	—	0,00375	0,00675	—	—	—
Tetralina	0,00378	0,02500	0,03550	0,00227	0,02950	0,03850
Cis-dekalina	0,01735	0,01662	0,00940	0,01010	0,00940	0,00578
Trans-dekalina	0,07370	0,04980	0,02020	0,07080	0,05210	0,02020
Razem	0,09483	0,10374	0,09755	0,08317	0,09957	0,08868
Przemiana w % molowych						
Naftalen przereagowany	100	91,7	73,7	100	91,4	72,7
Metyloindany	—	3,9	9,4	—	—	—
Tetralina	4,0	26,2	49,4	2,8	32,4	59,7
Cis-dekalina	18,3	17,5	13,1	12,1	10,3	9,0
Trans-dekalina	77,7	52,4	28,1	85,1	57,3	31,3
Stosunek Cis/trans-dekalina	0,24	0,33	0,47	0,14	0,18	0,29

Zastosowanie katalizatora litowoplatynowego na nośniku z tlenku glinu prowadziło do znacznego zmniejszenia izomeryzacji tetraliny i zmniejszenia innych niepożądanych reakcji, które występowały w obecności nie zawierającego litu katalizatora, co najmniej przy temperaturach wyższych niż 325°C. Całkowite uwodornienie naftalenu do dekaliny osiągnięto w temperaturze 325°C. W tych warunkach produkt był wolny od metyloindanów, zawierał małe ilości tetraliny, lecz składał się w zasadzie z mieszaniny cis- i trans-dekaliny, przy czym stosunek cis-dekaliny do trans-dekaliny był przy zastosowaniu zawierającego lit katalizatora znacznie mniejszy niż w obecności katalizatora na podstawie platyny i tlenku glinu.

Przykład IV. Mieszaninę 13,2% wagowych naftalenu i cykloheksanu (analogiczną jak w przykładzie III) poddawano w zasadzie takiemu samemu uwodornieniu jak w przykładzie III, jednak w obecności zasadowego katalizatora na tlenku glinu, który zawierał 0,75% wagowych platyny, 0,9% wagowych chloru i 1,9% wagowych potasu. Potas dodano w postaci wodnego roztworu azotanu potasowego, po czym katalizator kalcynowano 2 godziny przy temperaturze 538°C w atmosferze powietrza.

Uwodornienie prowadzono w rurowym reaktorze stalowym w temperaturze 424°C pod ciśnieniem 55 atmosfer, przy stosunku molowym wodoru do naftalenu wynoszącym 20:1 i przy prędkości objętościowej wynoszącej 2 w przeliczeniu na naftalen. Ciekłe produkty uwodornienia frakcjonowano i analizowano za pomocą spektrografu masowego analogicznie jak w przykładzie III. Wyniki zestawiono w tablicy 4.

Tablica 4

Uwodornienie naftalenu

Katalizator: tlenek glinu — platyna (0,75% wagowych) — chlor (0,9% wagowych) — potas (1,9% wagowych)

Warunki: temperatura 424°C

Ciśnienie 55 atmosfer

Stosunek molowy wodoru do naftalenu = 20:1

Prędkość objętościowa doprowadzania naftalenu = 2

Przemianę podano w przeliczeniu na 100 moli przereagowanego naftalenu.

Substrat w molach naftalenu	0,1030
Skład molowy produktu	
Naftalen	0,0250
Metyloindan	ślady
Tetralina	0,0468
Cis-dekalina	0,0043
Trans-dekalina	0,0253
Razem	0,1014
Przemiana w % molowych	
Zużyty naftalen	75,7
Metyloindan	ślady
Tetralina	61,3
Cis-dekalina	5,7
Trans-dekalina	33,0
Stosunek cis/trans-dekalina	0,17

Przykład V. Mieszanina naftalenu i cykloheksanu, analogiczna jak w przykładzie IV była uwodorniona przy temperaturze 426°C w obecności zasadowego katalizatora na tlenku glinu, zawierającego 0,75% wagowych platyny, 0,9% wagowych chloru, 1,9% wagowych wapnia. Wapń dodano w postaci azotanu wapnia do katalizatora zawierającego tlenek glinu, platynę i chlor, po czym kalcynowano otrzymaną mieszaninę w atmosferze powietrza w temperaturze 538°C.

Otrzymany ciekły produkt, który zawierał rozpuszczalnik cykloheksanowy i produkty uwodornienia, frakcjonowano i analizowano za pomocą spektrografu masowego, tak jak to podano w przykładzie III i IV. Otrzymane wyniki zestawiono w tablicy 5.

Tablica 5

Uwodornienie naftalenu

Katalizator: tlenek glinu — platyna (0,75% wagowych) — chlor (0,9% wagowych) — wapń (1,9% wagowych)

Warunki: Temperatura 426°C

Ciśnienie 55 atmosfer

Stosunek molowy wodoru do naftalenu = 20:1

Prędkość objętościowa wprowadzanego naftalenu = 2

Przemianę podano w przeliczeniu na 100 moli użytego naftalenu

Substrat w molach naftalenu	0,1030
Skład molowy produktu	
Naftalen	0,0289
Metyloindan	ślady
Tetralina	0,0491
Cis-dekalina	0,0043
Trans-dekalina	0,0253
Razem	0,1077
Przemiana w % molowych	
Zużyty naftalen	73,1
Metyloindan	ślady
Tetralina	62,3
Cis-dekalina	5,6
Trans-dekalina	32,1
Stosunek cis/trans-dekalina	0,17

Wyniki otrzymane w przykładach IV i V wykazują przy porównaniu z wynikami, które otrzymano w przykładzie III w obecności katalizatora, składającego się tylko z tlenku glinu, platyny i chloru, że wyeliminowana została w zasadzie izomeryzacja tetraliny do metyloindanów, jeżeli pracowano w obecności katalizatora, który zawierał potas (przykład IV) lub wapń (przykład V). Izomeryzacja taka przy uwodornieniu w temperaturze 425°C zachodziłaby w znacznym stopniu w obecności katalizatora składającego się tylko z tlenku glinu, platyny i chloru i nie zawierającego wolnego metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób uwodorniania węglowodorów aromatycznych, mogących zawierać związki siarki

w ilości 0,1—3 części wagowych (w przeliczeniu na siarkę elementarną) na milion części wagowych węglowodoru do węglowodorów cykloparafinowych za pomocą wodoru w podwyższonej temperaturze, wynoszącej do 427°C i pod ciśnieniem w obecności katalizatora, w którym na ognioodpornym nośniku, składającym się w zasadzie z tlenku glinu, osadzony jest metal z VIII grupy układu okresowego pierwiastków w ilości 0,1—2% wagowych, zwłaszcza platyna w ilości 0,1—1% wagowych, **znamienny tym**, że uwodornienie prowadzi się wodorem, zawierającym parę wodną w ilości odpowiadającej nasyceniu wodoru w temperaturze nie wyższej niż 38°C pod ciśnieniem 6,8—135 atmosfer oraz w obecności katalizatora,

który oprócz nośnika i metalu z grupy platyny zawiera dodatkowo metal alkaliczny lub metal ziem alkalicznych w ilości od 0,01—5% wagowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator platynowy na tlenku glinu, który zawiera 0,01—0,7% wagowych litu a uwodornienie prowadzi się przy nadmiarze wodoru nie większym niż 4 mole na mol ciekłego w normalnych warunkach węglowodoru.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że zanieczyszczony siarką węglowódor benzenowy uwodornia się w mieszaninie z odpowiednim węglowodorem cykloparafinowym użytym w ilości 0,5—5 moli na jeden mol węglowodoru aromatycznego.

