



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 26.IV.1965 (P 108 558)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 20.I.1967

Kl. 12 d, 25

MKP C 07 c 13/18

UKD

BIBLIOTEK

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Stanisław Ciborowski, mgr inż. Andrzej Krzysztoforski

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

Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej L

Sposób uwodornienia benzenu do cykloheksanu w fazie parowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego uwodornienia odsiarczonego benzenu do cykloheksanu w fazie parowej przy pomocy wodoru lub gazu zawierającego wodór.

Wiadomo, że benzen nie zawierający związków siarki lub zawierający ich nie więcej niż 3—5 części na milion w przeliczeniu na siarkę elementarną, uwodornia się stosunkowo łatwo do cykloheksanu w fazie parowej w obecności typowych katalizatorów uwodornienia, przy czym najszersze stosowane są katalizatory niklowe. Proces ten prowadzi się w znanych z literatury rozwiązaniach pod ciśnieniem w zakresie od 1 do 250 atmosfer, najczęściej jednak ponad 20 atn., oraz w temperaturach w granicach od 100 do 250°C, stosując gaz uwodorniający, którym może być wodór lub gaz zawierający wodór. Ze względu na to, że benzen i cykloheksan mają bardzo zbliżone temperatury wrzenia, rozdzielanie ich jest bardzo trudne. Dlatego też proces uwodornienia prowadzi się na ogół w takich warunkach, aby konwersja benzenu była całkowita, to znaczy 99,8—100,0%, wówczas usuwanie benzenu z produktu reakcji jest zbędne. Jak wynika z obliczeń termodynamicznych (S. Ciborowski, Przemysł Chemiczny 39, 228 (1960), dla uzyskania całkowitego przereagowania benzenu konieczny jest nadmiar wodoru, zależnie od warunków procesu, od 10 do 50% w stosunku do ilości stechiometrycznej. Wziąwszy pod uwagę możliwość pewnych wahań stężenia ben-

2

zenu w mieszaniu wprowadzanej do reaktora uwodornienia, nadmiar wodoru w tej mieszance winien być nie mniejszy niż 30%. Co najmniej więc około 25% wodoru wprowadzanego do reaktora nie przereagowuje i winno być zwrócone do procesu aby uniknąć strat.

Z przedstawionych wyżej względów w procesach przemysłowych uwodornienia benzenu do cykloheksanu w fazie parowej z reguły stosuje się obieg wodoru, który uzyskuje się za pomocą urządzeń mechanicznych z ruchomymi elementami na przykład sprężarek (Ind. Engng. Chem. 54, nr 7, 23—30, 1962). Sposób ten ma jednak szereg wad związanych z faktem, iż wodór obiegowy nasycony jest parami cykloheksanu, które zostają zaabsorbowane w oleju smarowniczym i mogą ulegać skraplaniu w czasie sprężania gazu, grożąc rozcieńczeniem oleju smarowniczego i zatarciem maszyny, względnie awarią w razie zebrania się w cylindrze pewnej ilości cieczy.

Dlatego też cyrkulacja wodoru urządzeniem mechanicznym wymaga stosowania dodatkowych urządzeń do dokładnego usuwania cykloheksanu z wodoru obiegowego i jest do przyjęcia raczej w wypadku wysokich ciśnień procesu, gdyż wówczas łatwiejsze jest dokładne usunięcie cykloheksanu z wodoru obiegowego. Tak na przykład obieg wodoru przetłaczanego sprężarką stosuje sposób uwodornienia benzenu opisany w patencie NRE

1082260, zalecający utrzymywanie ciśnienia procesu 20–35 atn.

Jednakże stosowanie tak wysokiego ciśnienia nie jest uzasadnione technologicznie, a pociąga za sobą zwiększone nakłady inwestycyjne i koszty eksploatacyjne. Jak wynika ze wspomnianych obliczeń termodynamicznych (potwierdzonych następnie eksperymentalnie), przy odpowiednim nadmiarze wodoru benzen można uwodorniać do cykloheksanu nawet przy ciśnieniu zbliżonym do atmosferycznego, co jednak w skali przemysłowej wymaga rozwiązania zagadnienia bezpiecznej recyrkulacji wodoru.

Stwierdzono, że zagadnienie to rozwiązuje całkowicie sposób według wynalazku, który nie wykazuje wyżej wymienionych wad, a polega na tym, że recyrkulację gazu uwodorniającego obiegowego prowadzi się przy pomocy urządzenia strumieniowego, przy czym czynnikiem napędowym jest całość lub część wprowadzanego do układu świeżego gazu uwodorniającego, sprężonego uprzednio do ciśnienia wyższego niż ciśnienie procesu uwodornienia.

Sposób według wynalazku pozwala uniknąć wszelkich trudności związanych z zawartością cykloheksanu w obiegowym gazie uwodorniającym. Ze względu na to, że urządzenie strumieniowe nie posiada elementów ruchomych ani smarowanych, obecność cykloheksanu nie jest niebezpieczna i wystarczy jego wykroplenie z obiegowego gazu uwodorniającego w chłodnicy przeponowej przy użyciu przemysłowej wody chłodzącej. Warto podkreślić, że w urządzeniu strumieniowym sprężaniu obiegowego gazu uwodorniającego towarzyszy jego mieszanie z gazem uwodorniającym świeżym, przez co — odwrotnie niż w sprężarkach mechanicznych, w operacji sprężania układ oddala się od punktu rosy, a zatem wykraplanie się cykloheksanu nie jest możliwe. Jedynym zagadnieniem do rozwiązania może być fakt obecności w obiegowym gazie uwodorniającym drobnych kropeł cykloheksanu porwanych z separatora, które mogą w pewnym stopniu wywoływać erozję w części wlotowej urządzenia strumieniowego. Stwierdzono, że skutecznym zabezpieczeniem jest tutaj podgrzanie obiegowego gazu uwodorniającego przed zassaniem go przez urządzenie strumieniowe, przy czym najlepiej wykorzystać w tym celu ciepło mieszaniny poreakcyjnej, podgrzewając nim obiegowy gaz uwodorniający w wymienniku przeponowym.

Sposób według wynalazku eliminując konieczność dokładnego usuwania cykloheksanu z obiegowego gazu uwodorniającego umożliwia prowadzenie procesu w ekonomicznym zakresie niskich ciśnień od 0,3 do 20 atn., a najlepiej przy ciśnieniu rzędu 10 atn. Zastosowanie do recyrkulacji prostego i taniego urządzenia strumieniowego w miejsce sprężarki wydatnie zmniejsza koszt inwestycyjny instalacji.

Na podstawie przeprowadzonych przez współtwórców niniejszego wynalazku obliczeń, oraz badań eksperymentalnych stwierdzono, że wprowadzana ilość wodoru świeżego jest wystarczająca do uzyskania za pomocą urządzenia strumienio-

wego cyrkulacji, dającej nadmiar wodoru rzędu 100% w stosunku do ilości stechiometrycznej, przy czym uzyskiwany nadmiar zależy od ciśnienia procesu, ciśnienia wodoru świeżego, sumy oporów przepływu w układzie, zawartości inertyw w wodrze świeżym względnie obiegowym, oraz stopnia wykroplenia cykloheksanu z wodoru obiegowego. Możliwe jest wykorzystywanie jako czynnika napędowego jedynie części wodoru świeżego wprowadzanego do układu, wprowadzając pozostałą część do układu z ominięciem urządzenia strumieniowego. Przeprowadzone obliczenia potwierdzają możliwość zastosowania w sposobie według wynalazku zamiast czystego wodoru — gazu uwodorniającego zawierającego wodór, przy szerokim zakresie dopuszczalnych stężeń.

Sposób według wynalazku przedstawiony jest w przykładzie wykonania na rysunku.

Przykład: Świeży wodór w ilości 1800 Nm³/h sprężony sprężarką 1 do ciśnienia 20 atn. wchodzi do urządzenia strumieniowego 2, gdzie rozprężając się zasysa wodór obiegowy o ciśnieniu 9,5 atn. w ilości 1280 Nm³/h, zawierający kilka procent objętościowych cykloheksanu. Zmieszany w urządzeniu strumieniowym 2 wodór świeży i obiegowy o ciśnieniu 10,5 atn. podgrzewa się w wymienniku 3 i przepływa przez odparowalnik benzenu 4, gdzie nasycy się parami benzenu w ilości 1800 kg/h.

Mieszanina benzen — wodór zawierająca nieco cykloheksanu podgrzana w przegrzewaczu 5 wchodzi do reaktora kontaktowego 6, gdzie benzen ulega przereagowaniu na cykloheksan w temperaturze 160°C i przy ciśnieniu około 10 atn. Mieszanina poreakcyjna ochładza się w wymienniku 3, a częściowo wykroplony cykloheksan oddziela się w separatorze 7. Z kolei mieszanina poreakcyjna przepływa przez wymiennik 8, podgrzewając wodór recyrkulowany, a następnie dochładza się w chłodnicy wodnej 9 do temperatury około 40°C. Wykroplony cykloheksan oddziela się w separatorze 10. Nadmiar wodoru (wodór obiegowy) wraca poprzez wymiennik 8 na ssanie urządzenia strumieniowego 2. Pewną ilość wodoru (zależną od dopuszczalnego stężenia nagromadzających się inertyw) upuszcza się z separatora 10 do atmosfery przez chłodnicę końcową 11.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób uwodornienia benzenu do cykloheksanu w fazie parowej gazem uwodorniającym, którym może być wodór lub gaz zawierający wodór, z utrzymywaniem w mieszaninie reakcyjnej nadmiaru wodoru w stosunku do ilości stechiometrycznej i zwracaniem do procesu gazu uwodorniającego po wykropleniu z niego produktu reakcji, **znamienny tym**, że recyrkulację gazu uwodorniającego obiegowego prowadzi się przy pomocy urządzenia strumieniowego, przy czym czynnikiem napędowym jest całość lub część wprowadzanego do układu świeżego gazu uwodorniającego, sprężonego uprzednio do ciśnienia wyższego niż ciśnienie procesu uwodornienia.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

obiegowy gaz uwodorniający przed wprowadzeniem do urządzenia strumieniowego poddaje

się podgrzaniu ciepłem mieszaniny poreakcyjnej.

