

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66023

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.I.1967 (P 118 617)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.I.1973

Kl. 12o,25

MKP C07c 13/18

UKD

Właściciel patentu: The British Petroleum Company Limited,
Londyn (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania cykloheksanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cykloheksanu przez uwodornienie węglowodorów aromatycznych o małej zawartości siarki wobec katalizatora niklowego w podwyższonej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu.

Wiadomo, że w przypadku stosowania jako materiału wyjściowego benzenu lub toluenu w procesach uwodorniania wymagana jest bardzo niska zawartość siarki. Na przykład wskazanym jest, aby benzen stosowany do wytwarzania cykloheksanu przez uwodornienie miał bardzo niską zawartość siarki, jeżeli uwodornienie prowadzi się w obecności katalizatora wrażliwego na działanie siarki, takiego jak nikiel.

Wiadomo także, że siarka wiąże się z niklem w umiarkowanych temperaturach i przy umiarkowanym ciśnieniu i w związku z tym proces odsiarczania węglowodorów aromatycznych za pomocą niklu jest potencjalnie możliwy do przeprowadzenia. Jednakże stwierdzono, że aby proces ten był efektywny w ciągu długiego okresu czasu, należy prowadzić go w obecności wodoru. Prawdopodobnie jest to spowodowane faktem, że siarka występuje w postaci organicznych związków, i gdy zostanie zaadsorbowana, powstają nienasycone rodniki organiczne, które mają skłonność do polimeryzacji na powierzchni niklu i zmniejszenia jego katalitycznej aktywności. W obecności wodoru nienasycone rodniki zostają uwodornione do nieszkodliwych nasyconych węglowodorów. Potrzeba

2

obecności wodoru z kolei wprowadza ryzyko uwodornienia aromatycznych węglowodorów i realna wartość sposobu odsiarczania za pomocą niklu sprowadza się do znalezienia warunków, w których odsiarczanie zachodzi w zasadzie bez uwodornienia węglowodorów aromatycznych.

Wynalazek obejmuje regulowanie cząstkowego ciśnienia wodoru przynajmniej podczas początkowego stadium, gdy nikiel ma wysoką aktywność uwodorniania.

Według wynalazku frakcję zawierającą aromatyczny węglowódor i o zawartości od 1—50 ppm wagowych siarki odsiarcza się wstępnie praktycznie bez uwodornienia aromatycznych węglowodorów, które po odsiarczeniu z kolei poddaje się uwodornieniu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że frakcję ropy naftowej, zawierającą co najmniej 95% niskowrzących węglowodorów aromatycznych, zwłaszcza benzenu, o zawartości 1—50 ppm siarki, wolną od olefin odsiarcza się wstępnie przez przepuszczanie, korzystnie w fazie gazowej wraz z wodorem nad katalizatorem z niklu osadzonym na nośniku zwłaszcza na sepiolicie o zawartości 1—50% wagowych niklu w postaci elementarnej. Stosunek molowy globalnej ilości wodoru doprowadzonego do układu do węglowodoru wynosi $0,05 \div 0,2 : 1$, temperatura 75—250°C a ciśnienie 6,8—34 kg/cm², przy czym prędkość objętościowa wynosi 0,2—5,0 obj/godz.

W czasie procesu odsiarczania utrzymuje się równoważone ciśnienie cząstkowego wodoru większe od minimum niezbędnego dla zapobieżenia dezaktywacji katalizatora, lecz mniejsze od tego przy którym zachodzi uwodornienie węglowodorów w wysokości do 10% molowych, a następnie frakcję węglowodorową odsiarczaną do zawartości 2 ppm siarki poddaje się uwodornieniu.

Fracja zawierająca aromatyczny węglowódor nie musi się składać w całości z węglowodorów aromatycznych, lecz wówczas korzystnie pozostałe składniki powinny być nasyconymi węglowodorami. Korzystnie surowiec wyjściowy zawiera przynajmniej 95% węglowodorów aromatycznych, zwłaszcza benzenu. Otrzymywanie cykloheksanu przez uwodornienie benzenu jest ważnym procesem przemysłowym, odkąd cykloheksan jest stosowany w produkcji nylonu, jako rozpuszczalniki i jako substancja reagująca w chemicznych syntezach. Cykloheksan do wyrobu włókien przy produkcji nylonu musi mieć czystość nie mniejszą niż 99,5% i powinien zawierać mniej niż 500 ppm wagowych węglowodorów aromatycznych.

Odsiarczanie sposobem według wynalazku umożliwia stosowanie surowca zawierającego od 1 do 50 ppm wagowych, korzystnie nie więcej niż 10 ppm wagowych siarki w każdej postaci, włącznie z siarką tiofenową. Surowce zawierające większe ilości siarki mogą być poddawane wstępnie dowolnemu znanemu katalitycznemu sposobowi hydroodsiarczania, w obecności katalizatorów o słabej aktywności uwodorniania, na przykład tlenków kobaltu i molibdenu na tlenku glinowym, dla zredukowania zawartości siarki do pożądanego poziomu. Można również stosować więcej niż jedno stadium odsiarczania prowadząc proces sposobem według wynalazku. Jeżeli prowadzi się wstępne hydroodsiarczanie, wytworzony siarkowódor musi być usunięty, zanim surowiec wejdzie w kontakt z osadzonym na nośniku niklem w dalszym procesie odsiarczania. W procesie uwodorniania prowadzonym sposobem według wynalazku można również stosować surowiec aromatyczny zawierający do 2 ppm wagowych siarki, mimo, że sposób odsiarczania prowadzi do otrzymywania produktu zawierającego mniej niż 1 ppm wagowych siarki.

We frakcji węglowodorowej siarka występuje w postaci zarówno związanej, jak i nie związanej, i wyrażana jest w każdym przypadku jako siarka elementarna.

Nikiel jest podatny na dezaktywację przez materiały zawierające siarkę, chociaż ma on szereg zalet, dających mu przewagę nad innymi substancjami katalitycznymi stosowanymi do uwodorniania aromatycznych węglowodorów. Katalizatory niklowe na nośniku stosowane w sposobie według wynalazku mogą zawierać każdy ze znanych naturalnych lub syntetycznych materiałów nośnikowych, takich jak ogniotrwałe tlenki pierwiastków z grup II do V układu okresowego, albo ziemia okrzemkowa, pumeks, albo sepiolit. Sepiolit jest bardzo korzystnym materiałem nośnikowym i to zarówno w procesie odsiarczania jak i uwodorniania prowadzonym sposobem według wynalazku. W sposobie tym stosuje się nikiel osadzony na se-

piolicie wytworzony i aktywowany metodą omówioną w brytyjskim opisie patentowym nr 899 652. Nie jest jednakże konieczne, aby ten sam katalizator był stosowany w procesie odsiarczania i w następnym z kolei procesie uwodorniania albo w obydwóch stadiach procesu uwodorniania.

Nikiel osadzony na sepiolicie i aktywowany według wspomnianego wyżej brytyjskiego opisu patentowego zawiera 1—50% wagowych niklu (wyrażonego jako nikiel elementarny), zwłaszcza 5—25% wagowych. Ma on bardzo rozwiniętą powierzchnię niklu i wysoką aktywność oraz selektywność. Jest zdolny do zachowania swej aktywności uwodorniania w obu stadiach uwodorniania aż do osiągnięcia stosunku atomowego siarki : niklu jak 0,1 : 1, choć jego zdolność do wiązania siarki jest o wiele wyższa. Stwierdzono, że absorpcja siarki zachodzi przynajmniej do stosunku atomowego siarki : niklu takiego jak 0,75 : 1. Ponieważ zdolność wiązania siarki przez nikiel osadzony na nośniku jest bardzo wysoka i jest znana, możliwe jest zastosowanie osadzonego na nośniku niklu, w takiej ilości, aby zapewnić ekonomiczną trwałość katalizatora. Stwierdzono, że można uzyskać aktywność katalizatora trwającą ponad jeden rok w przypadku niklu osadzonego na sepiolicie stosując surowiec wyjściowy zawierający 1,3 ppm wagowych siarki tiofenowej.

W związku z wymaganym w procesie odsiarczania warunkiem, żeby obecna była niewielka ilość wodoru dla zapobieżenia dezaktywacji powierzchni katalizatora, należy jednak regulować stopień uwodorniania, przynajmniej wówczas gdy powierzchnia katalizatora jest świeża, aby zapobiec występowaniu nadmiernego wzrostu temperatury, ponieważ uwodornianie benzenu nad niklem jest reakcją egzotermiczną. Wynalazek zapewnia występowanie uwodornienia w stadium odsiarczania tylko w małym stopniu i w związku z tym wydziela się tylko dopuszczalna ilość ciepła.

Jak już wspomniano wyżej, stwierdzono, że obecność wodoru jest potrzebna jeżeli odsiarczanie prowadzi się stosując jako katalizator nikiel osadzony na nośniku. Wymaga to niewielkiej ilości wodoru i, jak zostanie później wykazane, można zapewnić dostarczenie wodoru w wystarczającej ilości przez dobór odpowiedniego ciśnienia cząstkowego wodoru.

Stałe równowagi dla reakcji $C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$ można wyliczyć ze znanych swobodnych energii powstawania benzenu i cykloheksanu przy różnych temperaturach. Przy założeniu różnych poziomów konwersji benzenu do cykloheksanu możliwe jest wyliczenie cząstkowego ciśnienia wodoru w stanie równowagi i sporządzenie wykresu cząstkowego ciśnienia wodoru w zależności od temperatury. Wykres taki przedstawia fig. 2 na rysunku. Krzywe na tym wykresie odpowiadają poszczególnym stosunkom cykloheksanu do benzenu w % molowych.

Z wykresu tego widocznym jest, że istotne równoważne ciśnienie cząstkowe wodoru występuje przy temperaturach powyżej 204°C nawet przy niskich stopniach konwersji. Przy ciśnieniu cząstkowym wodoru wynoszącym tylko 0,035 kg/cm² wyliczono, że wodór znajduje się w ilości stokrotnej w

stosunku do ilości wymaganej dla zapobieżenia dezaktywacji powierzchni katalizatora wskutek polimeryzacji. Jakkolwiek nie jest to pokazane na wykresie przedstawionym jako fig. 2, ciśnienie cząstkowe wodoru wystarczające dla zapobieżenia dezaktywacji powierzchni niklu może być osiągnięte przy temperaturach tak niskich jak 50°C.

Konwersja odpowiadająca 5% molowym może być uważana za zadowalający kompromis pomiędzy potrzebą uniknięcia nadmiernego uwodornienia i wymaganiami utrzymania właściwego ciśnienia cząstkowego wodoru a z wykresu na fig. 2 wynika, że taki poziom konwersji powoduje, że w temperaturze 204°C cząstkowe ciśnienie wodoru będzie wynosić 0,035 kg/cm². Konwersja wynosząca 10% molowych powoduje ciśnienie cząstkowe wodoru nieco większe niż ciśnienie przy temperaturze 204°C.

Stwierdzono, że regulowanie ciśnienia wodoru wprowadzonego do reaktora, w którym prowadzi się odsiarczanie może powodować, w przypadku świeżego katalizatora, spadek temperatury, ponieważ w tym przypadku przy zasilaniu wodorem do wyznaczonego ciśnienia może być wprowadzona nadmierna ilość wodoru. Z tego względu stosuje się w sposobie według wynalazku regulowanie przepływu.

Reakcję odsiarczania prowadzi się w fazie ciekłej lub gazowej albo w fazie mieszanej (gaz/ciecz). Zwłaszcza korzystne jest prowadzenie procesu w fazie gazowej. W fazie ciekłej stosowany jest korzystnie przepływ w reaktorze z dołu do góry. Można stosować katalizator stacjonarny albo w postaci złoża fluidalnego. W przypadku katalizatora w postaci złoża fluidalnego duże prędkości cieczy mogą powodować porywanie katalizatora z produktem, w takim razie byłby potrzebny osadnik do regeneracji produktu.

Jak już wyżej wspomniano, reakcja odsiarczania korzystnie przebiega w fazie gazowej, co pozwala na utrzymanie cząstkowego ciśnienia wodoru na pożądanym niskim poziomie. Maksymalne ciśnienie w urządzeniu ogranicza się do ciśnienia pary benzenu w pożądanym temperaturze operacji. Przy temperaturze 204°C nadciśnienie w urządzeniu jest w ten sposób ograniczone do około 14 kg/cm², a przy 232°C do około 21 kg/cm². W przypadku prowadzenia reakcji w możliwie wysokich temperaturach wzrasta zdolność wiązania siarki przez katalizator i jego aktywność odsiarczania oraz także równoważne ciśnienie cząstkowe wodoru.

W praktyce górna granica temperatury prowadzenia procesu jest wyznaczona przez reakcje uboczne, takie jak kraking, izomeryzacja i rozerwanie pierścienia, przy czym kraking ma największe znaczenie. Jeśli katalizator jest częściowo zdezaktywowany, temperatura procesu może wzrosnąć i nie zachodzi powstawanie produktu ubocznego.

Prędkość objętościowa powinna tak być duża, jak to jest możliwe przy wymaganym poziomie odsiarczania. Z wyżej przytoczonych względów stopień uwodornienia węglowodorów aromatycznych nie może przekraczać 10% objętościowych. W tym

celu warunki prowadzonego procesu należy dobrać z następujących zakresów:

temperatura	50 do 290°C (korzystnie 75 do 250°C)
5 nadciśnienie	0—141 kg/cm ² (korzystnie 6,8—34 kg/cm ²)
prędkość objętościowa	0,05—10 obj./obj./godz. (korzystnie 0,2—5,0 obj./obj./godz.)
10 stosunek molowy globalnej ilości wprowadzonego z zewnątrz wodoru do ilości węgłowodoru	0,01 : 1 do 0,5 : 1 (korzystnie 0,05 do 0,2 : 1)

Granicznych wartości temperatur nie można przekraczać w żadnym przypadku. Temperatura u wylotu reaktora nie może przekraczać górnej granicy, a temperatura przy wlocie musi być powyżej dolnej granicy. Jak wiadomo, gdy katalizator jest świeży w obecności zbyt dużej ilości wodoru może wystąpić nadmierny wzrost temperatury. Jednakże, gdy katalizator jest częściowo nasiarczony można stosować temperaturę wyższą, niż przy zastosowaniu katalizatora świeżego, przy czym nie występuje nadmierny wzrost temperatury powodowany zwykle wywiązującym się ciepłem reakcji ubocznych, które w tych warunkach nie zachodzą.

Możliwe jest dostosowanie warunków reakcji w stadium odsiarczania benzenu tak, że uzyskuje się równoważne cząstkowe absolutne ciśnienie wodoru około 0,7 kg/cm². Jednakże cząstkowe ciśnienie absolutne wodoru 0,0007—0,7 kg/cm² może być stosowane aż do przekroczenia stosunku atomowego siarki : niklu odpowiadającego 0,1 : 1.

Jeśli produkt reakcji odsiarczania ma być rozdzielony natychmiast na normalnie ciekły produkt i wodór w separatorze działającym przy ciśnieniu równym przynajmniej ciśnieniu reakcji, wynoszącym 0—141 kg/cm², korzystnie 6,8—34 kg/cm² (na przykład w separatorze wysokiego ciśnienia), szczególnie korzystną jest metoda, w której stosuje się zasilanie separatora dodatkową ilością wodoru lub innego gazu. Pozwala to ominąć trudności polegające na tym, że ilość wodoru, która rozpuszcza się w benzenie w separatorze nie może się zbyt różnić od całkowitej ilości obecnego wodoru i w tych warunkach wytworzenie potrzebnego ciśnienia reakcji jest powolne i ma określoną granicę.

Opisany sposób odsiarczania materiału wyjściowego jest częścią ogólnego procesu, w którym odsiarczany materiał poddaje się uwodornieniu pod ciśnieniem wodoru, przy czym stadium odsiarczania łączy się bezpośrednio z późniejszymi stadiami procesu bez potrzeby użycia separatora wysokiego ciśnienia.

Materiał zawierający do 2 ppm wagowych siarki, otrzymany ze stadium odsiarczania, uwodornia się nad niklem osadzonym na nośniku w dwóch stadiach. Pierwsze z nich określa się jako stadium „głównego reaktora”, a drugie jako stadium „wykończającego reaktora”.

Odsiarczany materiał wprowadza się do reaktora głównego korzystnie w fazie mieszanej (gaz/ciecz),

a odprowadza z reaktora korzystnie w fazie gazowej. Może on jednak występować w fazie mieszanej albo w fazie gazowej przy opuszczaniu reaktora, zależnie od rozmiaru uwodornienia mającego miejsce w reaktorze i od stopnia chłodzenia. Materiał wejściowy powinien występować o ile to możliwe w fazie gazowej, lecz w takim przypadku, kiedy temperatura wylotu jest stała, byłaby potrzebna znaczna ilość chłodzenia obiegowego. Ponieważ zasadnicza część uwodornienia zachodzi w pierwszym stadium procesu uwodornienia, to jest w głównym reaktorze, większa część ciepła wytworzonego przez reakcję uwodornienia zostaje wytworzona w tym stadium i chłodzenie jest potrzebne do regulacji temperatury w tym stadium w obrębie pożądaných granic. To chłodzenie można osiągnąć albo przez recykl ciekłego produktu reakcji, albo przez użycie chłodzonego reaktora rurowego.

Produkt reakcji zawraca się dogodnie do obiegu z wylotu głównego reaktora, albo z wylotu reaktora wykończającego. Zastosowanie recyklu cieczy powoduje podwyższenie prędkości liniowej, a w konsekwencji powiększenie reaktora dla uzyskania tego samego czasu kontaktowania. Można tego uniknąć przez zastosowanie chłodzonego reaktora rurowego, z katalizatorem umieszczonym w rurach i przeprowadzanym nad nim czynnikiem chłodzącym. W ten sposób ogranicza się wzrost temperatury do wymaganego zakresu. W tego typu reaktorze może być osiągnięta wyższa średnia temperatura warstwy katalizatora, niż to jest możliwe za pomocą reaktora adiabatyicznego. Odpowiednimi czynnikami chłodzącymi dla chłodzonego reaktora rurowego są para, woda pod ciśnieniem, gaz, a ponadto każda substancja, która jest trwała termicznie w granicach zakresu temperatury procesu. W takim układzie czynnikiem ograniczającym jest prędkość z jaką ciepło może być odprowadzone dla utrzymania katalizatora przy temperaturze mieszczącej się w granicach możliwego do przyjęcia zakresu. Jeżeli stosuje się chłodzony reaktor rurowy jako główny reaktor uwodornienia, korzystnie jest prowadzić stadium uwodornienia od początku do końca w fazie gazowej, ponieważ inaczej mogą wystąpić trudności rozdziału.

Najbardziej odpowiednim czynnikiem chłodzenia obiegowego jest cykloheksan i wskazane jest, aby znajdował się on w miarę możliwości przy wlocie głównego reaktora w fazie ciekłej, ponieważ ciepło parowania będzie towarzyszyć efektowi chłodzenia, i to minimum ilości cykloheksanu, które jest niezbędne do osiągnięcia potrzebnego chłodzenia może być zawrócone do obiegu. To znaczy, że całkowity surowiec zasilający dla procesu uwodornienia, to jest świeżo odsiarczony benzen oraz część utworzonego cykloheksanu wprowadza się do głównego reaktora w temperaturze możliwie niskiej, jednak na tyle wysokiej, aby katalizator był dostatecznie aktywny dla zapewnienia wymaganego stopnia uwodornienia. W celu osiągnięcia całkowitej konwersji benzenu do cykloheksanu w jednym stadium byłoby potrzebne ograniczenie temperatury wyjściowej do poniżej 300°C, w przeciwnym razie reakcja uwodornienia nie przebiegałaby do końca. W rzeczywistości temperatura reakcji mu-

siałaby być niższa niż około 200°C, aby cząstkowe ciśnienie wodoru zostało utrzymane na odpowiednim poziomie w stosunku do całkowitego ciśnienia. Ponadto w celu uzyskania całkowitej konwersji i utrzymania w tym samym czasie wzrostu temperatury w całym reaktorze na odpowiednim poziomie, byłby potrzebny taki obieg, który obniżyłby nadmiernie ciśnienie cząstkowe wodoru. Alternatywa zastosowania wyższego całkowitego ciśnienia albo bardzo dużego nadmiaru wodoru nie byłaby praktyczną w procesie przemysłowym.

Aby uniknąć tych trudności, w drugim stadium uwodornienia stosuje się niechłodzony reaktor. 90—99% wagowych, korzystnie około 95% wagowych cykloheksanu wytwarza się w głównym reaktorze uwodornienia, a dalsza konwersja następuje w reaktorze wykończającym. Przy tych niższych poziomach konwersji w głównym reaktorze można zastosować wyższą temperaturę wyjściową w reaktorze głównym, niż w przypadku przeprowadzenia 100% konwersji w głównym reaktorze, w jednostopniowym procesie uwodornienia, przy utrzymaniu odpowiedniego ciśnienia cząstkowego wodoru.

Wyższe ciśnienie cząstkowe wodoru można łatwiej utrzymać w reaktorze wykończającym niż w reaktorze głównym, a zakończenie uwodornienia można przeprowadzić bez niedopuszczalnego wzrostu temperatury, nawet wówczas, gdy nie stosuje się chłodzenia. W reaktorze wykończającym można operować fazą mieszaną (gaz/ciecz) albo fazą parową, a jego temperatura wyjściowa jest korzystnie niższa niż temperatura wyjściowa głównego reaktora, ponieważ jest to korzystne dla osiągnięcia wysokich poziomów konwersji.

Pożądane może być okresowe odwracanie strumienia substancji reagujących w głównym reaktorze, ponieważ siarka nie usunięta całkowicie w stadium odsiarczania ma skłonność do dezaktywacji katalizatora po stronie wlotu reaktora, gdzie temperatura, a zatem zdolność absorbowania siarki przez katalizator jest niższa niż przy wylocie. Przy przepływie odwracalnym katalizator o wyższej zdolności absorpcji siarki wchodzi w zetknięcie z materiałem węglowodorowym ze stadium odsiarczania, co w konsekwencji przedłuża trwałość katalizatora w głównym reaktorze.

W procesie według wynalazku stosuje się wodór handlowo czysty albo mieszaną gaz pochodzący z rafinacji, taki jak gaz odpadowy z reformera parowego, zawierający także metan, albo gaz usuwany z reformera katalitycznego. Gazy zawierające węglowodory o dwóch lub więcej atomach węgla w cząsteczce mogą być użyte pod warunkiem, że warunki reakcji, a zwłaszcza temperaturę starannie się reguluje dla uniknięcia, w obecności świeżego niklu, spadku temperatury. Korzystnie stosuje się gaz zawierający co najmniej 50%, zwłaszcza 70—90% molowych wodoru. Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że wodór wytworzony przez reforming parowy gazu ziemnego albo ropy naftowej może być zastosowany w sposobie według wynalazku bez potrzeby sprężania.

Według znanych metod gaz może być zawracany do głównego reaktora, a jeśli stosuje się gaz mieszany, na przykład zawierający metan, to me-

tan usuwa się lub nie usuwa ze strumienia gazu obiegowego w zależności od potrzeby, albo metan usuwa się z cieczy opuszczającej separator wysokiego ciśnienia. W tym ostatnim przypadku może być pożądane odzyskiwanie produktu zawartego w usuwanym gazie, na przykład przez absorpcję na aktywowanym węglu drzewnym albo innym odpowiednim adsorbencie.

Warunki reakcji obu stadiów uwodornienia w sposobie odsiarczania i uwodornienia benzenu przy zastosowaniu chłodzonego obiegu głównego reaktora i nie chłodzonego reaktora wykończającego, przy zastosowaniu niklu osadzonego na sepiolicie jako katalizatora we wszystkich stadiach, są następujące:

Główny reaktor uwodornienia

temperatura	25—350°C (korzystnie 50—300°C)
nadciśnienie	1,7—141 kg/cm ² (korzystnie 3,4—34 kg/cm ²)
prędkość objętościowa	0,25—10,0 obj./obj./godz. (korzystnie 0,5—5 obj./obj./godz.)
stosunek ilości produktu wytworzonego do ilości produktu zawracanego do obiegu	2 : 1—10 : 1 (korzystnie 2,5 : 1—6 : 1)
stosunek ilości wodoru zawracanego do global- nej ilości wprowadzanego z zewnątrz wodoru	9—891 m ³ /m ³ (korzystnie 36—178 m ³ /m ³)
Reaktor wykończający — temperatura	25—350°C (korzystnie 50—300°C)
ciśnienie	1,7—141 kg/cm ² (korzystnie 3,4—34 kg/cm ²)
prędkość objętościowa	0,25 do 10,0 obj./obj./godz. (korzystnie 0,5 do 5,0 obj./obj./godz.)
stosunek ilości wodoru zawracanego do ilości globalnej wodoru dopro- wadzanego z zewnątrz	18—891 m ³ /m ³ (korzystnie 90—360 m ³ /m ³)

Zaznacza się, że poszczególne stadia procesu dotyczą zastosowania jednego lub więcej reaktorów w każdym stadium. Koniecznym jest tylko, aby katalizatory w każdym stadium były oddzielne i aby istniała możliwość niezależnego regulowania parametrów procesu w każdym stadium.

Jedną z postaci wykonania sposobu według wynalazku, w którym benzen odsiarcza się a następnie odsiarczony benzen poddaje się uwodornieniu, wyjaśnia uproszczony schemat technologiczny, przedstawiony na rysunku fig. 1. Należy podkreślić, że ten schemat technologiczny przedstawia łącznie stadium odsiarczania i uwodornie-

nia, chociaż to pierwsze stadium można wykorzystywać niezależnie od stadiów uwodorniania.

W załączonym schemacie technologicznym benzen wprowadza się do układu przewodem 1, za pomocą pompy 2, a wodór albo mieszany gaz zawierający wodór wprowadza się przewodem 3 zaopatrzonym w zawór 4. Mieszanina przechodzi do reaktora odsiarczania 6 i stąd do głównego reaktora 7, przy czym uzupełniający wodór jest dostarczany przewodem 3 zaopatrzonym w inny zawór 4. Z głównego reaktora 7 cykloheksan, resztkowy nieprzekształcony benzen i nadmiar wodoru przechodzą do separatora wysokociśnieniowego 8, z którego mieszanina cykloheksanu i benzenu jest zwracana do obiegu przewodem 5 i zaworem 4 do przewodu wejściowego 1, jeżeli to jest pożądane dla regulowania cząstkowego ciśnienia wodoru w reaktorze odsiarczania. Gaz zwraca się do obiegu przewodem 9 a cykloheksan — benzen zawraca za pomocą pompy 11 przewodem 10. Mniejsza część mieszaniny cykloheksanu i benzenu przechodzi przewodem 12 i zaworem 4 do reaktora wykończającego 13 i stąd do separatora wysokiego ciśnienia 14, z którego cykloheksan przechodzi przewodem 15 do magazynu, a gaz z separatora 14 zwraca się do głównego reaktora. Jeśli stosuje się gaz mieszany w wyżej podanym składzie, gazy obojętne mogą być wypuszczone w miejscu znajdującym się między separatorem 8 i przewodem 9, ponieważ gaz opuszczający separator 8 posiada wyższą zawartość gazów obojętnych niż gaz w separatorze 14. Uzupełnienie wodoru w reaktorze wykończającym może być przeprowadzone wprost przewodem 3, zaopatrzonym w dodatkowy zawór 4.

W tej postaci wykonania sposobu według wynalazku można stosować typowe warunki dla prowadzonego procesu, a więc ogólne ciśnienie w każdym reaktorze wynosi 14 kg/cm², poszczególne temperatury w reaktorze odsiarczania, głównym reaktorze i reaktorze wykończającym wynoszą odpowiednio 204—260°C, 93—250°C i 160—220°C, a prędkość objętościowa w każdym reaktorze wynosi 1 obj./obj./godz., przy czym jako katalizator w obu procesach a mianowicie odsiarczania i uwodorniania stosuje się nikiel osadzony na sepiolicie. Jako gaz uwodorniający stosuje się gaz z reformingu parą gazu ziemnego lub ropy naftowej, zawierający 95% wodoru i dostarczony pod ciśnieniem 17 kg/cm², a do obiegu zwraca się 95% cykloheksanu, przy czym stosunek cykloheksanu zawracanego do materiału zasilającego wynosi 3,5:1 do 4,0:1 ażeby móc regulować temperaturę głównego reaktora. Przy osiągnięciu 95% konwersji w stadium głównego reaktora i dokończeniu konwersji w reaktorze wykończającym otrzymuje się cykloheksan zawierający tylko 1 ppm wagowych benzenu, bez istotnej dezaktywacji niklu osadzonego na sepiolicie.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład 1. a) Zawartość siarki w benzenie została zredukowana z 1,3 do 0,2 ppm wagowych nad katalizatorem z niklu osadzonego na sepiolicie w następujących warunkach:

ciśnienie	kg/cm ²	21
temperatura	°C	232 (maksimum)

prędkość objętościowa obj./obj./godz. 1,0
 gaz wprowadzany wodór
 stosunek molowy wprowadzonego
 H_2 : węglowodoru 0,1 : 1
 wtóry gaz do separatora wysokiego
 ciśnienia wodór
 stosunek molowy gazu wtórnego
 do węglowodoru jako stosunek
 molowy H_2 : węglowodoru 0,05 : 1

Podczas stadium odsiarczania uwodornienie benzenu do cykloheksanu było ograniczone do około 3,5% wagowych. Ta reakcja uwodornienia wywołała słaby wzrost temperatury o około 17°C nad krótkim odcinkiem warstwy katalizatora. Określa się to jako „gorący punkt”. W miarę postępu operacji zaabsorbowana siarka zatrzymywała wierzchnią warstwę katalizatora czyniąc go nieaktywnym na uwodornianie benzenu.

Przebieg procesu był kontynuowany w tych warunkach aż do 1007 godzin, w którym to czasie temperatura obniżyła się do 221°C. Przy tej temperaturze zawartość siarki w produkcie wynosiła 0,3 ppm wagowych. Przebieg procesu można było kontynuować w tych warunkach aż do 4400 godzin, w którym to czasie „gorący punkt” przesunął się o 39 procent w dół warstwy katalizatora. Dalsze kontynuowanie odsiarczania przy tej samej prędkości wykazywałoby, że trwałość katalizatora może wynosić 11.300 godzin albo 67 tygodni.

b) Obiegowy reaktor zasadniczego uwodornienia. Odsiarczony benzen zawierający 0,2 do 0,3 ppm wagowych siarki pochodzący z poprzedniego stadium procesu wprowadzano do reaktora głównego uwodornienia, w którym nastąpiła konwersja z wytworzeniem 95—97% wagowych cykloheksanu.

Zastosowano następujące początkowe warunki prowadzenia procesu:

ciśnienie	kg/cm ²	14
temperatura wlotu	°C	82
temperatura wylotu	°C	206
prędkość objętościowa świeżego zasilania	obj./obj./ /godz.	1,0
prędkość objętościowa zawracanego produktu	obj./obj./ /godz.	3,93
prędkość objętościowa całkowitego zasilania	obj./obj./ /godz.	4,96
gaz uzupełniający		wodór
stosunek ilościowy gazu zawracanego do gazu uzupełniającego	m ³ /m ³	891
stosunek ilości gazu zawracanego do globalnej ilości gazu doprowadzanego z zewnątrz	m ³ /m ³	178
ciśnienie cząstkowe wodoru przy wylocie reaktora	kg/cm ²	6,5

Zawartość siarki w cykloheksanie w tym stadium została zredukowana do około 0,1 ppm wagowych. Ze względu na to, że prędkość wiązania

się siarki z katalizatorem była bardzo niska, aktywność uwodorniająca katalizatora zmniejszała się bardzo powoli. Prędkość z jaką temperatura prowadzenia procesu musiała wzrastać dla utrzymania uwodornienia na wymaganym poziomie była następująca:

Godziny	Temperatura		Przybliżony stosunek atomowy siarki do niklu w katalizatorze	Zawartość cykloheksanu w produkcie % wagowe
	Wlot °C	Wylot °C		
0	82	207	0,	96,3
1000	90	217	0,0038	96,0
2000	102	235	0,0076	95,2
3000	109	239	0,0114	95,7
4000	117	251	0,0152	95,1
4590	124	260	0,0175	95,0

Jeśli byłaby utrzymana ta sama szybkość dezaktywacji katalizatora, szacunkowa trwałość katalizatora wyniosłaby 5500 godzin, w którym to czasie stosunek siarki : niklu wynosiłby 0,021 : 1.

c) Stadium uwodornienia wykończającego.

Pozostałe 3—5 procent wagowych benzenu uwodorniono nad katalizatorem niklowym na sepiolicie w celu wyprodukowania czystego cykloheksanu w następujących warunkach:

ciśnienie	kg/cm ²	14
temperatura	°C	208
prędkość objętościowa	obj./obj./ /godz.	1,0
gaz uzupełniający		wodór
stosunek gazu zawracanego do gazu znajdującego się w obiegu	m ³ /m ³	207
stosunek molowy wodoru : węglowodoru przy wylocie reaktora		1 : 1
ciśnienie cząstkowe wodoru przy wylocie reaktora	kg/cm ²	7

W tych warunkach zawartość benzenu w produkcie wynosiła 1 do 2 ppm wagowych. Proces prowadzono 4880 godzin bez żadnej oznaki spadku aktywności katalizatora. Metoda oznaczania siarki nie pozwoliła na wykrycie jakiegokolwiek różnicy między zawartościami siarki w surowcu i w produkcie. Nie można obliczyć żywotności katalizatora. Z dostępnych danych można wnioskować, że katalizator będzie aktywny prawie bez ograniczenia.

Czystość cykloheksanu wynosiła 99,78 procent wagowych. Stadium odsiarczania przytoczone wyżej przeprowadzono w temperaturze 221°C, a produkt uwodorniony w wyżej podanych warunkach wykazywał czystość wynoszącą 99,86—99,92% wagowych. Odsiarczanie prowadzone w temperaturze 232°C powodowało tworzenie produktu ubocznego na nieco wyższym poziomie.

Przykład II. Benzen zawierający 0,4—0,9 ppm wagowych siarki pochodzący ze stadium od-

siarczania uwodorniano w dwóch stadiach zgodnie ze sposobem według wynalazku.

a) W głównym reaktorze nastąpiło 95—97% konwersji benzenu do cykloheksanu. Reaktor był chłodzony obiegowo, warunki prowadzenia procesu były identyczne jak w odpowiednim stadium w przykładzie I.

Otrzymany w tym stadium cykloheksan wykazywał zawartość siarki 0,2—0,5 ppm wagowych zależnie od zawartości siarki w surowcu wyjściowym. Prędkość z jaką temperatura prowadzenia procesu wzrastała, aby utrzymać wymagany stopień uwodornienia, jest dana poniżej:

Godziny	Temperatura		Stosunek atomowy siarki do niklu w katalizatorze	Zawartość cykloheksanu w produkcie % wagowe
	Wlot °C	Wylot °C		
0	82	206	0,	96,6
800	99	231	0,0063	95,7
1400	106	238	0,0095	95,9
2000	113	245	0,0143	95,2
2500	125	263	0,0168	95,4

Jeśli dezaktywacja katalizatora postępuje z tą samą prędkością, przybliżona żywotność katalizatora wyniesie 3200 godzin, co odpowiada stosunkowi siarki : niklu w katalizatorze 0,021 : 1.

b) Wykończający reaktor uwodornienia.

Pozostałość 3—5 procent wagowych benzenu uwodorniane nad katalizatorem niklowym na sepiolicie, w celu otrzymania czystego cykloheksanu w takich samych warunkach jak w przykładzie I. W tych warunkach zawartość siarki w cykloheksanie została zredukowana do około 0,1 ppm wagowych. W konsekwencji występował powolny spadek uwodorniającej aktywności katalizatora. Prędkość z jaką zawartość benzenu w produkcie końcowym wzrasta jest podana w następującej tabeli:

Godziny	Zawartość benzenu w produkcie ppm wagowe	Stosunek atomowy siarki do niklu w katalizatorze
0	1	0
1000	13	0,0025
2000	21	0,0050

Przybliżona żywotność katalizatora wynosi ponad 5000 godzin. Analiza surowca i produktu za pomocą gazowej chromatografii dały następujące wyniki:

	Składnik % wagowy	Benzen	Cykloheksan
10	cykloheksan	0,012	99,89
	benzen	99,922	0,002
	n-heptan	0,019	0,027
	inne parafiny	0,007	0,013
	metrylocyklopentan	0,003	0,010
15	metrylocykloheksan	0,024	0,040
	inne nafteny	0,010	0,018
	związki aromatyczne o C ₇	0,002	—
20	związki aromatyczne o C ₈	0,001	—
	Ogółem:	100,0	100,0

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania cykloheksanu przez uwodornienie węglowodorów aromatycznych o małej zawartości siarki, wobec katalizatora niklowego, w podwyższonej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu, **znamienny tym**, że frakcję ropy naftowej, zawierającą co najmniej 95% niskowrzących węglowodorów aromatycznych, zwłaszcza benzenu, a zawartości 1—50 ppm siarki, wolną od olefin odsiarcza się wstępnie przez przepuszczanie, korzystnie w fazie gazowej wraz z wodorem nad katalizatorem z niklu osadzonym na nośniku zwłaszcza na sepiolicie o zawartości 1—50% wagowych niklu w postaci elementarnej, przy stosunku molowym globalnej ilości wodoru doprowadzonego do układu do węglowodoru wynoszącym 0,05—0,2:1, w temperaturze 75—250°C, pod ciśnieniem 6,8—34 kg/cm² z prędkością objętościową wynoszącą 0,2—5,0 obj./godz. i przy zachowaniu w czasie odsiarczania równoważnego ciśnienia cząstkowego wodoru większego od minimum niezbędnego dla zapobieżenia dezaktywacji katalizatora, lecz mniejszego od tego, przy którym zachodzi uwodornienie węglowodorów w wysokości do 10% molowych, a następnie frakcję węglowodorową odsiarczoną do zawartości 2 ppm siarki poddaje się uwodornieniu.

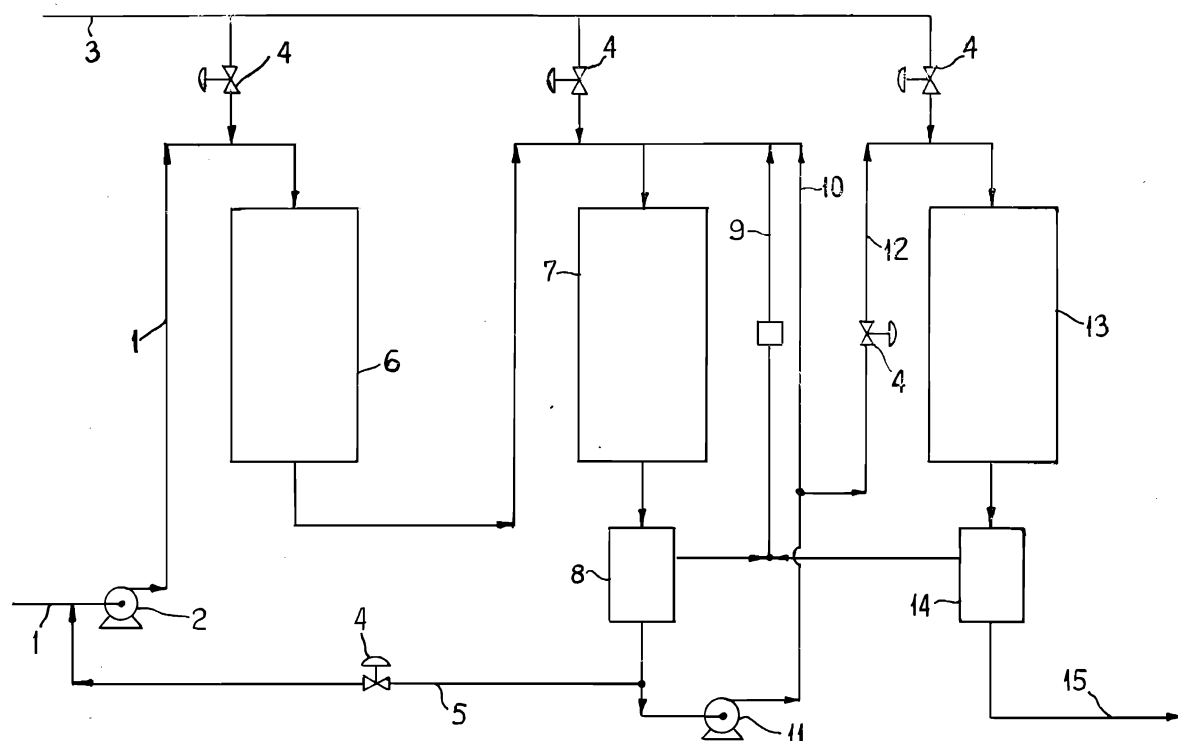


Fig.1

Konwersja odnosi się do stosunku cykloheksan/benzen

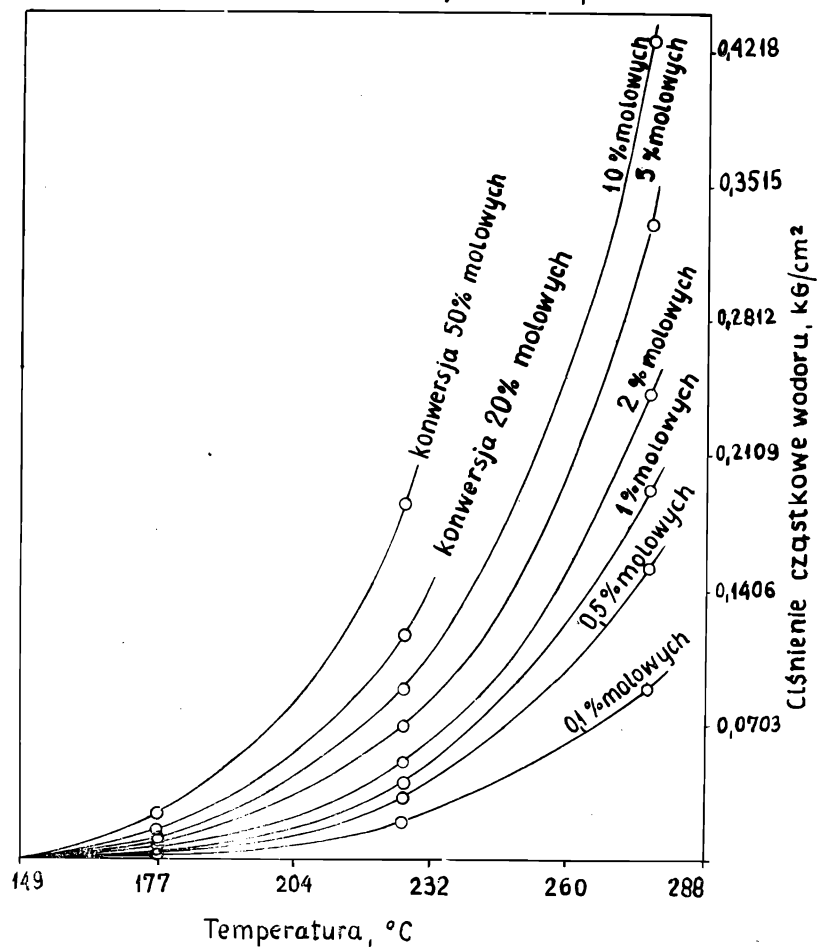


Fig.2