

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69464

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o,25

Zgłoszono: 21.VII.1967 (P 121 833)

Pierwszeństwo: 21.VII.1966 Stany Zjednoczone
Ameryki

MKP C07c 5/10

Opublikowano: 30.XI.1973

UKD

Twórca wynalazku: Javier Zulueta

Właściciel patentu: Air Products And Chemicals, Inc., Filadelfia (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób uwodorniania benzenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego uwodorniania benzenu do cykloheksanu o wysokiej czystości.

Cykloheksan stosuje się do ekstrakcji olejków eterycznych, jako zmywacz farb i lakierów i jako rozpuszczalnik w przemyśle tworzyw sztucznych, szczególnie do żywic stosowanych do pokrywania drutu. Jednakże największym zastosowaniem cykloheksanu jest stosowanie go jako półproduktu przy otrzymywaniu cykloheksanolu, cykloheksanonu i kwasu adypinowego. Większość produkowanego obecnie cykloheksanu jest zużywana do produkcji nylonu-6 i nylonu-6,6, w której jest zalecana wysoka czystość (rzędu 99+%) cykloheksanu.

Ze względu na zbliżone temperatury wrzenia węglowodorów, występujących we frakcjach ropy naftowej, jak również skłonności cyklicznych węglowodorów do tworzenia azeotropów, większość produkowanego obecnie cykloheksanu otrzymuje się na drodze uwodornienia benzenu, a nie przez wyodrębnienie go z ropy naftowej. W większości znanych sposobów katalitycznego uwodorniania benzenu występują trudności regulacji temperatury z powodu egzotermicznego charakteru reakcji uwodorniania przy czym uzyskuje się niski stopień konwersji przy wysokich szybkościach objętościowych.

W opisie patentowym nr 49 561 omówiono sposób uwodorniania węglowodorów aromatycznych w trzech strefach reakcyjnych połączonych ze sobą szeregowo, przy czym węglowodory aromatyczne

2

stanowiące surowiec rozdziela się na trzy części i równoległymi strumieniami wprowadza się do każdej strefy reakcyjnej. Do pierwszego reaktora wprowadza się zatem cały wodór, część aromatycznego surowca oraz całą ilość recyrkulowego węglowodoru. Odcinek z drugiego reaktora łączy się z ostatnią porcją węglowodoru aromatycznego i kieruje do trzeciego reaktora.

Obecnie stwierdzono, że cykloheksan, o czystości około 99,9% można otrzymać przy 100%-owej w zasadzie konwersji benzenu w procesie zachodzącym w szeregowym przepływie benzenu przez kilka stref reakcyjnych przy doprowadzaniu całej ilości benzenu wraz z wodorem do pierwszej strefy reakcyjnej i utrzymanie możliwie największego obrotu surowca.

Regulację temperatury procesu uzyskuje się przez odpowiednie dobranie ilości katalizatora, objętościowej szybkości przepływu i ciśnienia.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku w pierwszym reaktorze benzen i wodór poddaje się reakcji na katalizatorze uwodorniania, przy szybkości doprowadzania substratu wynoszącej 25—50 kG/godzina/kG katalizatora w temperaturze około 120—260°C i pod ciśnieniem w granicach 13,5—37,5 atmosfer, przy czym uwodornieniu podlega 30—45% wprowadzanego benzenu. Odciek z pierwszej strefy reakcyjnej chłodzi się i poddaje ponownemu katalitycznemu uwodornieniu w drugiej strefie reakcyjnej przy szybkości doprowadzania substratu wy-

noszącej 10—25 kG/godzina/kG katalizatora w temperaturze około 135—260°C i pod ciśnieniem 13,5—37,5 atmosfer, przy czym uwodornieniu podlega 35—50% benzenu wprowadzanego do pierwszego reaktora, po czym odciek z drugiej strefy reakcyjnej chłodzi się i znów poddaje katalitycznemu uwodornieniu w trzeciej strefie reakcyjnej przy szybkości 0,5—4 kG/godzina/kG katalizatora w temperaturze około 135—232°C i pod ciśnieniem 13,5—37,5 atmosfer, uzyskując w zasadzie całkowite uwodornienie pozostałego benzenu. W celu otrzymania czystego cykloheksanu odciek z trzeciej strefy reakcyjnej przepuszcza się przez bęben powietrzny lub inne urządzenie oczyszczające.

Taki sposób prowadzenia procesu uwodornienia można łatwo przystosować do operacji prowadzonych na skalę przemysłową. Stosowanie bardzo dużej szybkości przepływu i możliwość regulowania stopnia konwersji, zwłaszcza w pierwszym i drugim reaktorze pozwala na skuteczną regulację wymiany ciepła w egzotermicznej reakcji uwodornienia, przez co unika się lokalnego przegrzewania katalizatora, a tym samym powstawania ubocznych związków zanieczyszczających właściwy produkt.

Zaletą sposobu według wynalazku jest nie tylko możliwość regulacji temperatury bez potrzeby projektowania specjalnie chłodzonych reaktorów, lecz również zastosowanie względnie małej ilości katalizatora w pierwszej strefie reakcyjnej, w której dezaktywacja katalizatora jest największa. Zastosowanie reaktorów obrotowych w pierwszej strefie reakcyjnej umożliwia regenerację lub wymianę katalizatora bez przerywania procesu.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku, surowcem przeznaczonym do uwodornienia jest benzen oraz wodór. Wodór można uzyskać z bogatych w ten gaz ciągów rafineryjnych, takich jak gazy z dehydrogenacji lub można go dostarczać z dowolnych standartowych generatorów. Stosowanie sposobu według wynalazku prowadzi niemal do całkowitego uwodornienia benzenu a czystość produktu jest tylko nieznacznie mniejsza (procentowo nierozróżnialna) niż czystość benzenu. Wynika stąd, że im większa będzie czystość benzenu tym większa będzie czystość produktu. Dla uzyskania na przykład cykloheksanu o czystości 99,9%, czystość benzenu wsadowego powinna wynosić co najmniej 99,95%.

Sposób według wynalazku przedstawiono schematycznie na załączonym rysunku. Na rysunku przedstawiono przykładowo cztery oddzielne reaktory, lecz należy rozumieć, że można stosować również większą lub mniejszą liczbę reaktorów oraz, że reaktory mogą mieć wspólną obudowę lub, że można stosować jeden zbiornik, mający wydzielone strefy reakcji. Niektóre zawory, pompy, ogrzewacze, skraplacze, sprężarki itp. zostały na rysunku pominięte w celu jego uproszczenia.

Benzen podawany przewodem 2 łączy się z gazem zawierającym wodór w ilości 3—20 moli gazu na 1 mol benzenu doprowadzanym przewodem 58 i część tej mieszaniny regulowanej zaworem 3, przepływa przewodami 4 i 6, a pozostałą część w ilości regulowanej zaworem 55 płynie przewodami 54, 56, 57.

Mieszanina przepływa następnie przewodami 59 oraz 10 do pierwszej strefy reakcji. Pierwsza strefa

reakcji obejmuje przynajmniej dwa pracujące na przemian reaktory 16 i 18. Podczas gdy jeden z tych reaktorów jest włączony do ciągu produkcyjnego, drugi reaktor lub reaktory pierwszej strefy reakcji mogą być regenerowane lub wypełniane świeżym katalizatorem. W związku z tym zawory 13, 14, 24 i 26 są tak ustawione, że umożliwiają ciągły przepływ mieszaniny substratów przewodem 10, 11 do reaktora 16 i po wyjściu z reaktora przewodem 20 i 28 lub przewodem 12, do reaktora 18 i po wyjściu przewodem 22 i 28.

W pierwszej strefie reakcji surowiec kontaktuje się z katalizatorem uwodorniającym typowym dla tego typu procesu w temperaturze reakcji w granicach 120°—260°C i przy szybkości podawania benzenu 25—50 (kG/godzina/kG katalizatora), uzyskuje się uwodornienie co najmniej 30 i nie więcej niż 45 procent wagowych wprowadzonego benzenu.

Jeśli to jest wymagane, temperatura odcieku z pierwszej strefy reakcji jest regulowana przez bezpośredni kontakt z recyrkulującym cykloheksanem w ilości 1—3 korzystnie 2,5 mola na mol wyjściowego benzenu. Oziębienie za pomocą recyrkulującego cykloheksanu następuje bezpośrednio przed lub po opuszczeniu strefy reakcyjnej, przez odciek lub pośrednio w wymienniku ciepła albo jednocześnie pośrednio i bezpośrednio.

Recyrkulujący cykloheksan przepływa przewodem 30 i rozgałęzieniami tego przewodu, to jest przewodami 31 i 32 i przez przewód 33 lub 37 wprowadzany jest do dolnej części reaktora 16 lub 18 gdzie przez bezpośredni kontakt z odciekem w kolumnie reguluje jego temperaturę lub przepływa przewodami 35 lub 39 do przewodu 20 lub 22 gdzie łączy się z odciekem z pierwszej strefy reakcji powodując obniżenie jego temperatury. Przepływ recyrkulującego cykloheksanu w tych przewodach reguluje się zaworami 40, 41, 42 i 43. Odciek z pierwszej strefy reakcji poprzez przewód 20 i przewód 28 płynie przez wymiennik ciepła 5, w którym może być zastosowany do podgrzewania strumienia zasilającego i następnie przewodami 45 i 47 przepływa do drugiej strefy reakcji. Dodatkową potrzebną regulację temperatury można osiągnąć w wymienniku ciepła 46, tak że temperaturę w drugiej strefie reakcji utrzymuje się w żądanym zakresie temperatur.

W drugiej strefie reakcji odciek o uregulowanej temperaturze 120°—205°C kontaktuje się z katalizatorem uwodorniającym w warunkach uwodorniania w reaktorze 49 przy temperaturze w zakresie 135°—260°C i szybkości przepływu mieszaniny reakcyjnej w kG/godzinę/kG katalizatora wynoszącej 10—25, uzyskując uwodornienie od 30—50 procent benzenu, wprowadzonego do pierwszej strefy reakcji. Ten stopień konwersji uzyskuje się nie uwzględniając stosowania recyrkulującego cykloheksanu, wprowadzonego w celu odprowadzania ciepła reakcji uwodorniania z odcieku z pierwszej strefy reakcji.

Temperaturę odcieku z drugiej strefy reakcji, płynącego przewodem 51, można regulować w wymienniku ciepła 52 za pomocą doprowadzanego przewodem 54, 56 i 57 benzenu, którego przepływ reguluje się zaworem 55. Temperatura odcieku z drugiej strefy reakcji może być następnie regulo-

wana w wymienniku ciepła 61 w temperaturze 120°—190°C, przewodem 62 przeprowadza się mieszaninę poreakcyjną z drugiej strefy reakcji do trzeciej strefy reakcji. W trzeciej strefie reakcji odciek o ustalonej temperaturze z drugiej strefy reakcji, kontaktuje się z katalizatorem uwodornienia w reaktorze 64, w warunkach uwodornienia w temperaturze 135°—232°C i przy szybkości przepływu 0,5—4 kG/godzinę/kG katalizatora uzyskuje się całkowite uwodornienie benzenu, wprowadzane-
go do trzeciej strefy reakcji.

Temperaturę odcieku z trzeciej strefy reakcji odprowadzanego przewodem 66 reguluje się odpowiednio za pomocą wymiennika ciepła 67 w zakresie temperatur od 20°—65°C po czym odciek przepływa przewodem 68 do bębna odparowującego 70, w którym rozdziela się fazę ciekłą i gazową. Gaz z bębna 70 przechodzi przewodem 72 po czym część jego odprowadza się przewodem 73. Pozostała część recyrkuje przewodem 75 i 58 do przewodu 2 gdzie łączy się z substratem. Przewodem 76 doprowadzany jest do przewodu 75 gaz zawierający wodór w ilości kompensującej zużyty wodór w reakcji tak, aby uzyskać 3—20 moli tego gazu na 1 mol uwodornianego związku doprowadzanego przewodem 2. Podobnie część fazy ciekłej, która stanowi produkt uwodornienia poprzez przewód 78 recyrkuje przewodami 30, 31 i 32. Pozostała część fazy ciekłej, którą stanowi całkowicie czysty cykloheksan jest odbierana przewodem 80.

W omówionym układzie stosowany jest katalizator typowy dla reakcji uwodornienia, przy czym w każdej strefie reakcji może być on jednakowy lub różny. Jako katalizator stosuje się nikiel, kobalt, platynę, pallad, rod, żelazo lub ruten, korozyjnie osadzone na nośnikach, takich jak tlenek glinowy, krzemionka, pumeks, azbest, ziemia okrzemkowa, diatomid itp. Katalizatory te mogą być stosowane w układzie stacjonarnym, ruchomym lub w złożu fluidalnym. Jednakże korzystne jest złoże stacjonarne lub fluidalne.

Stężenie stosowanego w reakcji wodoru nie jest wielkością krytyczną i może się wahać w granicach 30—100%. Dla gazu zawierającego wodór o czystości poniżej 60% wodoru może zająć konieczność regulacji warunków reakcji zwiększające koszty inwestycyjne i koszty produkcji. Zazwyczaj do uwodorniania stosuje się wodór z domieszką gazów rozcieńczających, takich jak azot lub metan. Jeśli potrzeba, cały lub część recyrkulującego strumienia gazowego można oczyszczać, na przykład przez skraplanie, w celu wydzielenia jednego lub kilku gazów obojętnych lub rozcieńczających, a zwłaszcza tlenku węgla i składników zawierających siarkę. W reakcji uwodornienia stosuje się ciśnienie rzędu 13,5—37,5 atmosfer. Wysokie ciśnienie może prowadzić do reakcji ubocznych (reakcje rozkładowe). Przy obniżeniu ciśnienia, temperatura, w której rozpoczynają się reakcje rozkładu wzrasta, lecz jednocześnie wyższa temperatura konieczna jest do zainicjowania reakcji uwodornienia.

Przykład. W prowadzonej sposobem według wynalazku reakcji jako katalizator stosuje się korozyjnie nikiel osadzony na silikażelu i ładuje się go tak, aby w każdym reaktorze pierwszej strefy reakcyjnej znajdowało się go około 363,2 kg, w dru-

giej około 635,6 kg i w trzeciej strefie reakcyjnej — około 4086 kg. Do pierwszej strefy reakcji doprowadza się w przybliżeniu 148 kmoli benzenu, 562 mole metanu i 1656 moli wodoru i utrzymuje się w niej temperaturę pomiędzy 135°C na wejściu a 260°C na wyjściu.

Odciek z pierwszej strefy reakcyjnej chłodzi się przez zmieszanie z 296 molami cyrkulującego cykloheksanu. Uzyskany przez takie zmieszanie strumień, zawierający 346 moli cykloheksanu i 97,5 mola benzenu, kontaktuje się z katalizatorem uwodornienia w drugiej strefie reakcyjnej, w której utrzymuje się temperaturę pomiędzy 150°C na wejściu i 250°C na wyjściu.

Odciek z drugiej strefy reakcyjnej zawierający 414 moli cykloheksanu i 31 moli benzenu wprowadza się do trzeciej strefy reakcyjnej, w której utrzymuje się temperaturę pomiędzy 150°C na wejściu i 205°C na wyjściu. W trzeciej strefie reakcyjnej uzyskuje się całkowitą konwersję i otrzymuje się cykloheksan o czystości około 99,9%.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku, ciśnienie w reaktorach wynosi około 30 atmosfer, a szybkości przepływu wynoszą: około 31,9 w pierwszym reaktorze, około 12 w drugim i około 0,58 w trzeciej strefie reakcyjnej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób uwodorniania benzenu do cykloheksanu w szeregowym układzie reaktorów w podwyższonej temperaturze pod zwiększonym ciśnieniem w obecności katalizatora uwodornienia przy jednoczesnym zwracaniu części otrzymywanego cykloheksanu, **znamienny tym**, że mieszaninę benzenu i gazu zawierającego wodór kontaktuje się z katalizatorem uwodorniającym w pierwszej strefie reakcji przy szybkości doprowadzanego benzenu wynoszącej 25—50 kG/godzinę/kG katalizatora uzyskując uwodornienie około 30—45% benzenu wprowadzonego do pierwszej strefy reakcyjnej, po czym odciek z pierwszej strefy reakcji chłodzi się przez zmieszanie jej z recyrkulującym cykloheksanem i otrzymany schłodzony odciek kontaktuje się z katalizatorem uwodorniającym w drugiej strefie reakcji przy szybkości doprowadzania odcieku wynoszącej 10—25 kG/godzina/kG katalizatora uzyskując uwodornienie od 35—50% benzenu wprowadzonego do pierwszej strefy reakcji, po czym odciek z drugiej strefy reakcji chłodzi się i schłodzony odciek z drugiej strefy reakcji kontaktuje się w trzeciej strefie reakcji uwodorniania z katalizatorem uwodorniającym przy szybkości doprowadzania odcieku wynoszącej 0,5—4 kG/godzina/kG katalizatora uzyskując całkowite uwodornienie pozostałego benzenu, po czym odciek z trzeciej strefy reakcji rozdziela się na frakcję ciekłą i gazową, przynajmniej część frakcji gazowej zawierającej wodór zwraca się do pierwszej strefy reakcji, część frakcji ciekłej zawierającej cykloheksan zwraca się i używa do chłodzenia odcieku z pierwszej strefy reakcji, natomiast pozostała część cykloheksanu odbiera się jako produkt.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że recyrkuje się do pierwszej strefy reakcji 1—3 moli cykloheksanu na mol wprowadzanego benzenu.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że do pierwszej strefy reakcji wprowadza się mieszaninę benzenu i gazu zawierającego wodór w stosunku 3—20 moli gazu zawierającego wodór na mol benzenu, a do schładzania odcieku z pierwszej strefy reakcji stosuje się 1—3 moli cykloheksanu.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że odciek z pierwszej strefy reakcji przed przeprowadzeniem do drugiej strefy reakcji chłodzi się do temperatury w granicach około 120°—205°C, a odciek z drugiej strefy reakcji przed przeprowadzeniem go do trzeciej strefy reakcji chłodzi się do temperatury w granicach 120—190°C.

5. Sposób według zastrz. 3 i 4, **znamienny tym**, że w pierwszej strefie reakcji utrzymuje się tem-

peraturę w granicach 120—260°C, w drugiej strefie reakcji w granicach 135—260°C, a w trzeciej strefie reakcji w granicach 135—232°C.

6. Sposób według zastrz. 3—5, **znamienny tym**, że w strefach reakcyjnych utrzymuje się ciśnienie robocze w granicach 13,5—37,5 atmosfer.

7. Sposób według zastrz. 3—6, **znamienny tym**, że odciek z reaktora w drugiej strefie reakcji stosuje się do podgrzewania benzenu doprowadzonego do pierwszej strefy reakcji.

8. Sposób według zastrz. 3—7, **znamienny tym**, że odciek z reaktora w pierwszej strefie reakcji stosuje się do podgrzewania benzenu doprowadzanego do pierwszej strefy reakcji.

