



(51) МПК
C07C 5/10 (2006.01)
C07C 13/18 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008142366/04, 22.11.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 22.11.2006

(30) Конвенционный приоритет:
 27.03.2006 US 11/389,955

(45) Опубликовано: 10.06.2010 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: US 2005209491 A1, 22.09.2005. US 6429338
 B1, 06.08.2002. SU 319206 A1, 05.03.1979. RU
 2185240 C2, 20.07.2002.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
 фазу: 27.10.2008

(86) Заявка РСТ:
 US 2006/045173 (22.11.2006)

(87) Публикация РСТ:
 WO 2007/126421 (08.11.2007)

Адрес для переписки:
 129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):
 РЮ Дж. Юн (US)

(73) Патентообладатель(и):
 КАТАЛИТИК ДИСТИЛЛЕЙШН
 ТЕКНОЛОДЖИЗ (US)

(54) ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к модифицированному медью никелевому катализатору для гидрирования ароматического соединения с получением гидрированного циклического соединения, включающему от 4 до 10 мас.% Ni и от около 0,2 до 0,9 мас.% Cu, нанесенных на носитель из переходного оксида алюминия, имеющего удельную площадь поверхности по

методу ВЕТ от около 40 до 180 м²/г и объем пор от около 0,3 до около 0,8 см³/г, причем катализатор содержит один или более модифицирующих компонентов, выбранных из группы, состоящей из Ag и Ru. Также изобретение относится к способу гидрирования ароматических соединений в реакционном потоке, использующему отмеченный выше катализатор. 2 н. и 17 з.п. ф-лы, 6 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 5/10 (2006.01)
C07C 13/18 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2008142366/04, 22.11.2006**

(24) Effective date for property rights:
22.11.2006

(30) Priority:
27.03.2006 US 11/389,955

(45) Date of publication: **10.06.2010 Bull. 16**

(85) Commencement of national phase: **27.10.2008**

(86) PCT application:
US 2006/045173 (22.11.2006)

(87) PCT publication:
WO 2007/126421 (08.11.2007)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):
RJu Dzh. Jun (US)

(73) Proprietor(s):
**KATALITIK DISTILLEJSĤN TEKNOLODZhIZ
(US)**

(54) HYDROGENATION OF AROMATIC COMPOUNDS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a copper-modified nickel catalyst for hydrogenation of an aromatic compound to obtain a hydrogenated cyclic compound containing from 4 to 10 wt % Ni and from approximately 0.2 to 0.9 wt % Cu, deposited on a support made from transition aluminium oxide with BET specific surface area from approximately 40 to 180 m²/g and pore volume from approximately 0.3 to

approximately 0.8 cm³/g, where the catalyst contains one or more modifying components selected from a group consisting of Ag and Ru. The invention also relates to a method of hydrogenating aromatic compounds in a reaction stream which uses the catalyst given above.

EFFECT: increased efficiency of the method of hydrogenating aromatic compounds.

19 cl, 6 tbl, 6 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к способу гидрирования ароматических соединений, такому как гидрирование бензола до циклогексана, и никелевому катализатору на носителе для этого, модифицированному до 0,9 мас.% Cu.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Циклогексан является главным предшественником для производства нейлоновых продуктов, и потребность в нем остается высокой. Циклогексан впервые был получен прямой фракционной перегонкой подходящих сырых нефтепродуктов на нефтеперегонных заводах. В настоящее время основная часть циклогексана получается путем прямого гидрирования бензола. Как правило, реакцию проводят в паровой или смешанной фазе с использованием процесса с неподвижным слоем. Температура в реакторе поддерживается на уровне между 350 и 500°F (176,6-260°C). Более высокие температуры могут вести к термодинамическим ограничениям степени конверсии бензола, термическому крекингу и повышенному образованию побочных продуктов. В общем, количество побочных продуктов в выходящем из реактора для гидрирования потоке увеличивается с повышением температуры гидрирования или степени конверсии бензола, или обоих факторов.

Петерсон (Peterson) в патенте США № 2373501 представляет жидкофазный процесс гидрирования бензола до циклогексана, в котором поддерживается разность температур между верхней частью слоя катализатора, куда подается бензол, и выходной частью, откуда выводится по существу чистый циклогексан. Разность температур обусловлена изменением теплоты экзотермической реакции, выделяющейся все меньше по мере того, как все меньшее количество бензола преобразуется при снижении концентрации бензола. Более конкретно, верхняя зона слоя катализатора находится при более высокой температуре, чем нижняя зона слоя катализатора. Водород подается противотоком относительно потока бензола/циклогексана. Спиральные теплообменники для регулирования температуры располагаются внутри реактора для поддержания разности температур, если теплота экзотермической реакции является недостаточной, или для охлаждения слоя катализатора, если выделяется слишком много тепла. Петерсон признает, что, хотя основная доля его реакции имеет место в жидкой фазе, часть бензола и циклогексана испаряется, в особенности вблизи верхней области реактора, где концентрация бензола максимальна и степень конверсии самая высокая. Для конденсации сжижаемого материала и возвращения его в реактор предусмотрен обратный холодильник. Таким образом, существенная доля теплоты реакции удаляется путем конденсации реагентов, испаренных в ходе реакции. Петерсон поддерживает уровень жидкости выше верхней поверхности слоя катализатора, но оставляет пространство для паров, уходящих в обратный холодильник, где удаляется теплота реакции.

Ларкин и др. (Larkin et al.) в патенте США № 5189233 представляют еще один жидкофазный процесс гидрирования бензола до циклогексана. Однако Ларкин и др. используют высокое давление (2500 psig) для поддержания реагентов в жидком состоянии. В дополнение Ларкин и др. описывают применение постепенного увеличения количества активного катализатора по мере снижения концентрации бензола для регулирования температуры и нежелательных побочных реакций.

Хью и др. (Hui et al.) в патенте США № 4731496 представляют газофазный процесс гидрирования бензола до циклогексана над специальным катализатором. Описанный там катализатор представляет собой никель, нанесенный на смесь диоксида титана и диоксида циркония.

Патент США № 6750374 представляет процесс гидрирования бензола с использованием водорода, содержащего до около 15 мол.% примесей, таких как монооксид углерода и легкие углеводороды, с использованием оксида алюминия в качестве носителя для катализатора, содержащего от около 15 до 35 мас.% Ni и от
5 около 1 до 15 мас.% Cu. Катализатор может содержать дополнительные элементы, такие как Mo, Zn, Co, Fe.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение представляет способ и катализатор, используемый в
10 способе гидрирования ароматических соединений, таких как бензол, анилин, нафталин, фенол и поликарбоксилатные производные бензола, путем гидрирования ароматического соединения в присутствии катализатора, включающего от 4 до 14 мас.% Ni, предпочтительно от 9 до 10 мас.% Ni, и до около 0,9 мас.% Cu, предпочтительно от около 0,2 до 0,4 мас.% Cu, нанесенных на носитель из
15 переходного оксида алюминия, имеющий удельную площадь поверхности, измеренную методом ВЕТ (БЭТ, Брунауэра-Эммета-Теллера), от около 40 до 180 м²/г, и объем пор от около 0,3 до около 0,8 см³/г. Гидрирование ароматических соединений преимущественно проводится в присутствии высококипящего растворителя.

Предпочтительный растворитель должен иметь температуру кипения, по меньшей мере на 10°F (5,55°C) более высокую, чем таковая у гидрируемого ароматического соединения и гидрированного циклического соединения. Преимуществами применения высококипящего растворителя являются более высокая производительность
20 получения циклогексана и поддержание температуры в зоне каталитической реакции в желаемом диапазоне. Высококипящий растворитель обеспечивает улучшение продуктивности реакционной системы независимо от того, модифицирован ли никелевый катализатор медью или нет.

При производстве циклогексана бензол присутствует в реакционном потоке в
30 количестве от 1 до 60 мас.%, предпочтительно от 3 до 40 мас.%. Поток водорода может представлять собой чистый водород или может содержать вплоть до 5 мол.% примесей, включающих монооксид углерода. Остальные компоненты в реакционном потоке могут представлять собой циклогексан, высококипящий растворитель или смесь циклогексана и высококипящего растворителя. Если используется
35 высококипящий растворитель, растворитель может составлять от 10 до 90 мас.%, предпочтительно от 20 до 80 мас.% реакционного потока. Высококипящий растворитель может быть выделен из выходящего рециркулирующего потока и возвращен в реактор для гидрирования. Содержание циклогексана в
40 рециркуляционном потоке растворителя может быть от 0,0 до 80 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 30 мас.%.

Настоящее изобретение также включает модифицированный медью никелевый катализатор, применяемый в гидрировании ароматического соединения для получения гидрированного циклического соединения, включающий от 4 до 14 мас.% Ni и от
45 около 0,2 до 0,4 мас.% Cu, нанесенный на носитель из переходного оксида алюминия, имеющий удельную площадь поверхности, измеренную методом ВЕТ (БЭТ), от около 40 до 180 м²/г и объем пор от около 0,3 до около 0,8 см³/г.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНОГО ВАРИАНТА ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Настоящее изобретение имеет отношение к процессу каталитического гидрирования ароматических соединений, таких как бензол, анилин, нафталин и фенол, в присутствии усовершенствованного, модифицированного медью катализатора на

основе никеля, нанесенного на пористый носитель. Гидрирование бензола дает циклогексан. Но поток продукта гидрирования из каталитического реактора содержит другие нежелательные побочные продукты, такие как пентан, циклопентан, метилциклопентан, н-гексан и метилциклогексан. Поток продукта обычно содержит следовое количество бензола, до около 200 м.д. (ppm) по массе. Для производства высокочистого циклогексана является весьма желательным присутствие менее чем 10 м.д. бензола. В общем, количество побочных продуктов в потоке, выходящем из реактора для гидрирования, увеличивается с ростом температуры гидрирования или степени конверсии, или обоих факторов. В особенности количество побочных продуктов быстро нарастает при температуре гидрирования выше, чем около 340°F (171,1°C). Гидрирование анилина образует циклогексилламин. Но нежелательными побочными реакциями являются дезаминирование, образование ди- и трифениламина и разнообразных более тяжелых продуктов. Преимущество настоящего изобретения состоит в сокращении количества побочных продуктов так, что простая перегонка потока продуктов гидрирования дает в качестве продукта высокочистый циклогексан. Предпочтительно циклогексановый продукт содержит не более чем около 50 м.д., предпочтительно не более чем 30 м.д. по массе примесей, включающих непрореагировавший бензол, кроме примесей, приходящих вместе с подаваемым сырьевым бензолом. Выходящий из реактора для гидрирования поток содержит небольшие количества циклогексена. Поскольку циклогексен может быть легко подвергнут гидрированию до циклогексана путем рециркуляции выходящего из реактора потока или применения небольшого отдельного реактора без образования существенных количеств побочного продукта, он не рассматривается как нежелательный побочный продукт. Настоящее изобретение представляет значительное усовершенствование продуктивности получения циклогексана, а также сокращение общего уровня примесей в полученном потоке циклогексана из зоны каталитической реакции до значения менее чем 10 м.д., если гидрирование бензола проводится в присутствии тяжелого растворителя, такого как декалин и декан. Дополнительное преимущество применения тяжелого растворителя состоит в значительно меньшей рециркуляции водорода.

Реакция гидрирования может быть проведена в любом физическом устройстве, таком как колонна каталитической дистилляции, реактор с неподвижным слоем, реактор с неподвижным слоем и кипящими реагентами, реактор с механическим перемешиванием, реакторы с орошаемым слоем или любые комбинации таковых. Поскольку реакция гидрирования бензола является экзотермической реакцией, реакция гидрирования в традиционном процессе с неподвижным слоем предпочтительно проводится с рециркуляцией выходящего из реактора потока для разбавления свежего подаваемого бензольного сырья, которое воспринимает теплоту реакции. Хотя рециркуляция выходящего из реактора потока не является необходимой для реактора каталитической дистилляции, она может быть выбрана как применимая.

Настоящие катализаторы преимущественно включают Ni и Cu и необязательно один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из Ag, Ru, Re, Zn, Mo и Pd, которые нанесены на носитель, включающий сорта переходного оксида алюминия, такие как кристаллический оксид алюминия типов гамма, каппа, дельта, тета и альфа, или смесь, включающую два или три выбранных из них типа. Предпочтительное содержание никеля в катализаторе составляет от около 9 до 10 мас.%, и предпочтительные уровни содержания меди составляют от около 0,2 до 0,4 мас.%. Катализатор, применяемый в настоящем изобретении, получается нанесением никеля и

меди на пористый носитель. Назначение меди состоит в улучшении каталитической активности и селективности. Катализатор может содержать один или более элементов в качестве вторых необязательных модифицирующих компонентов из Ag, Ru, Re, Zn, Mo и Pd. Нанесение активных металлических компонентов может быть проведено любым способом, таким как первоначальное импрегнирование, пропитка с распылительным нанесением покрытия. Предпочтительный носитель будет иметь средний размер частиц от около 0,5 мм до около 3 мм, предпочтительно от около 1 мм до около 2,5 мм.

Переходный оксид алюминия получается путем прокаливания при температурах от около 850 до около 1200°C, и предпочтительно имеет следующие физические свойства после прокаливания при температурах от около 850 до около 1200°C: удельная площадь поверхности, измеренная по методу ВЕТ (БЭТ), от около 40 до около 180 м²/г, предпочтительно от 50 до 120 м²/г, и объем пор от около 0,3 до около 0,8 см³/г. Переходный оксид алюминия представляет собой кристаллический оксид алюминия типов дельта, тета, каппа или смесь, включающую два или три из типов гамма, каппа, дельта, тета и альфа.

Физические формы предпочтительных оксидов алюминия в настоящем изобретении могут быть любыми формами, такими как сферы, экструдаты, таблетки и гранулы, которые предпочтительно имеют диаметры менее чем около 1/4 дюйма (6,4 мм), предпочтительно 1/8 дюйма (3,2 мм), и менее чем около 1/2 дюйма (12,7 мм) в длину, и предпочтительно менее чем 1/4 (6,4 мм) дюйма в длину для экструдатов или таблеток.

Нанесение никеля на носитель может быть проведено путем однократного или многократного импрегнирования. Раствор соединения никеля готовят растворением соединения никеля или никельорганического соединения в органическом растворителе или воде. Примеры соединений никеля представляют собой соли никеля, такие как нитрат никеля, или металлоорганические соединения никеля, такие как ацетат никеля, формиат никеля, ацетилацетонат никеля и алкоголяты никеля. Продукт импрегнирования высушивают и прокаливают при температуре в диапазоне от 200 до 600°C, предпочтительно от 250 до 500°C.

Когда гидрирование бензола проводится в реакторе с неподвижным слоем, который работает в режиме кипячения реагентов, или в реакторе каталитической дистилляции, теплота реакции гидрирования утилизируется путем испарения циклогексанового продукта. Результатом испарения является внутреннее охлаждение реакционной зоны гидрирования. Головной погон в виде потока паров, отбираемого с верха реактора каталитической дистилляции, который действует в присутствии или в отсутствие высококипящего растворителя, включает циклогексан и водород.

Гидрирование бензола согласно изобретению можно осуществлять при температуре от 140°F до 340°F и давлении в интервале от 150 до 350 psig.

Контрольный пример 1

Для гидрирования бензола был испытан имеющийся в продаже 28%-ный (по массе) Ni-катализатор (трехдольчатые экструдаты диаметром 1,2 мм). Кристаллическую форму носителя из оксида алюминия для этого катализатора представляет гамма-оксид алюминия. Физические свойства этого катализатора составляли удельную площадь поверхности по методу БЕТ (БЭТ) 113 м²/г, объем пор по общей адсорбции азота 0,43 см³/г и средний диаметр пор 15 нм. 50 граммов катализатора загрузили в смонтированный вертикально реактор с неподвижным слоем с восходящим потоком, изготовленный из нержавеющей стали (диаметр 1 дюйм (25,4 мм)×длина 20 дюймов (508 мм)). Для контроля температуры в реакторе на каждом конце

каталитической зоны были установлены две термопары. Катализатор был поставлен производителем в активированной и пассивированной форме, и с рекомендуемой реактивацией при температуре 482°F (250°C) в потоке газообразного водорода. Катализатор был реактивирован при температуре 250°F (121,1°C) в газовом потоке с расходом 300 см³/мин при 33 об.% газообразного водорода в азоте в течение 1,5 часов и затем при температуре 575°F (301,6°C) в течение 5 часов в потоке чистого газообразного водорода с расходом 350 см³/мин. Гидрирование бензола проводили при разнообразных условиях. Результаты перечислены в таблице 1.

Таблица 1

Температура, °F	300	320	340	340	350	360
Давление, psig	250	250	250	250	250	250
Скорость подачи бензола, мл/мин	6	6	11,2	6	6	6
Степень конверсии бензола, %	18,21	20,21	21,59	17,71	18,41	17,86
Селективность образования циклогексана и циклогексена, мол.%	99,95	99,87	99,91	99,84	99,84	99,82
Побочные продукты на 100% циклогексана и циклогексена в совокупности, мас. м.д.						
Циклопентан	439	1114	644	1296	1359	1520
Метилциклогексан	0	0	7	0	0	0
Гексан	0	0	7	0	0	0
Метилциклопентан	692	1306	472	1546	1669	1881
Сумма побочных продуктов	1131	2420	1130	2842	3028	3401
Циклогексен	854	165	1661	1201	1309	2056

Пример 2

Носитель из гамма-оксида алюминия сферической формы (диаметр 1,68 мм) прокалили при температуре 1100°C в течение 3 часов. Сферы оксида алюминия до прокаливания имели удельную площадь поверхности, измеренную по методу ВЕТ (БЭТ), 145 м²/г, объем пор по общей адсорбции азота 0,925 см³/г и средний диаметр пор 21,6 нм. После прокаливания диаметр сферических частиц оксида алюминия изменился до 1,45 мкм, удельная площадь поверхности которого по методу ВЕТ (БЭТ) составила 56 м²/г, объем пор по общей адсорбции азота 0,701 см³/г и средний диаметр пор 36,2 нм. Рентгеновский дифракционный анализ его показал главным образом наличие тета-оксида алюминия и небольшое количество дельта-оксида.

Смешанный раствор нитрата никеля и нитрата меди приготовили растворением 86,5 граммов Ni(NO₃)₂·2,5H₂O в 25,95 граммах воды. В роторный импрегнатор поместили 300 граммов прокаленного оксида алюминия. Смешанный раствор набрызгивали на перекатывающиеся сферические частицы оксида алюминия внутри роторного импрегнатора с использованием жидкостного распылителя в течение периода около 15 минут. Содержимое роторного импрегнатора высушили путем вдувания горячего воздуха при температуре около 200°C. Высушенный продукт прокалили при температуре 350°C в течение 2 часов.

Второй смешанный раствор приготовили растворением 65 граммов Ni(NO₃)₂·6H₂O и 1,8 грамма Cu(NO₃)₂·2,5H₂O в 19,5 граммах воды. Второе импрегнирование выполнили на продукте первого импрегнирования подобным образом, как первое импрегнирование. Высушенный продукт импрегнирования прокалили при температуре 380°C в течение 2 часов.

В расчете на количество использованных материалов конечный катализатор должен содержать 9,22 мас.% Ni и 0,35 мас.% Cu. Исследование сферических частиц катализатора под микроскопом показало, что активные металлические компоненты

были осаждены в наружном слое сферических частиц. Средняя толщина слоя составляла около 0,33 мм. Физические свойства этого катализатора представляли собой удельную площадь поверхности 60 м²/г, объем пор по общей адсорбции азота 0,56 см³/г и средний диаметр пор 39 нм. 50 граммов этого катализатора поместили в такой же реактор, как использованный в контрольном примере 1. Катализатор был активирован при температуре 250°F (121,1°C) в газовом потоке с расходом 300 см³/мин при 33 об.% газообразного водорода в азоте в течение 1,5 часов и затем в течение 3 часов при каждой из температур 670°F (354,4°C) и 770°F (410°C) путем пропускания чистого газообразного водорода с расходом 350 см³/мин. Гидрирование бензола проводили при разнообразных условиях. Результаты перечислены в таблице 2. Как показано в таблице 2, потоки продуктов реакции гидрирования из реактора не содержат каких-либо обнаруживаемых количеств побочных продуктов. Эффективность этого катализатора превосходит таковую у общепотребительных никелевых катализаторов.

Таблица 2

Температура, °F	300	320	320	340	340	350	360
Давление, psig	250	250	250	250	250	250	250
Скорость подачи бензола, мл/мин	6	6	11,2	11,2	6	6	6
Степень конверсии бензола, %	24,45	18,69	28,28	21,48	25,59	14,34	19,44
Селективность образования циклогексана и циклогексена, мол.%	100	100	100	100	100	100	100
Побочные продукты в потоке продукта, в расчете на 100% циклогексана и циклогексена в совокупности, мас. м.д.							
Циклопентан	0	0	0	0	0	0	0
Метилциклогексан	0	0	0	0	0	0	0
Гексан	0	0	0	0	0	0	0
Метилциклопентан	0	0	0	0	0	0	0
Сумма побочных продуктов	0	0	0	0	0	0	0
Циклогексен	1613	4734	1285	2088	1549	3115	2235

Пример 3

Никелевый катализатор приготовили согласно Патентной публикации США № 2005-0033099-A1. γ -Оксид алюминия (трехдольчатые экструдаты диаметром 1,3 мм) прокалили при температуре около 1000°C в течение 3 часов на воздухе. γ -Оксид алюминия имел удельную площадь поверхности, измеренную по методу ВЕТ (БЭТ), 252 м²/г, объем пор по общей адсорбции азота 0,571 см³/г и средний диаметр пор 8,85 нм. Раствор нитрата никеля приготовили растворением 183,6 г Ni(NO₃)₂·6H₂O в 295 граммах воды. В роторный импрегнатор поместили 300 граммов прокаленного оксида алюминия и затем раствор нитрата никеля наливали на кувыркающиеся экструдаты оксида алюминия в роторном импрегнаторе. Через 15 минут перекачивания в холодном состоянии содержимое роторного импрегнатора высушили при температуре около 200°C путем вдувания горячего воздуха в роторную сушилку. Высушенный продукт прокалили при температуре 380°C в течение 2 часов. В расчете на количество нитрата никеля, использованного для приготовления этого катализатора, конечный катализатор должен иметь 11 мас.% Ni на носителе из оксида алюминия. Измерение физических свойств конечного катализатора показало удельную площадь поверхности по методу ВЕТ 133 м²/г, объем пор по общей адсорбции азота 0,622 см³/г и средний диаметр пор 18,6 нм.

50 граммов этого катализатора поместили в такой же реактор, как использованный

в контрольном примере 1. Катализатор был активирован способом, идентичным таковому в примере 2. Гидрирование бензола проводили при разнообразных условиях. Результаты перечислены в таблице 3. Сравнение характеристик производительности в таблице 3 с таковыми в таблице 1 для контрольного примера 1 показывает

5 превосходство эффективности этого катализатора перед общеупотребительными никелевыми катализаторами, хотя она была и не столь хорошей, как у катализатора в примере 2.

Таблица 3

10	Температура, °F	300	320	340	340	350	360
	Давление, psig	250	250	250	250	250	250
	Скорость подачи бензола, мл/мин	6	6	11,2	6	6	6
	Степень конверсии бензола, %	18,92	28,28	21,48	25,59	14,34	19,44
15	Селективность образования циклогексана и циклогексена, мол.%	100,00	100,00	99,97	99,94	99,95	99,97
	Побочные продукты в потоке продукта в расчете на 100% циклогексана и циклогексена в совокупности, мас. м.д.						
	Циклопентан	0	0	225	493	386	273
	Метилциклогексан	0	0	0	0	0	0
20	Гексан	0	0	0	0	0	0
	Метилциклопентан	0	0	0	0	0	0
	Сумма побочных продуктов	0	0	225	493	386	273
	Циклогексен	555	846	890	565	765	1846

25 Пример 4

Пример демонстрирует гидрирование бензола с рециркуляцией выходящего из реактора потока в отсутствие тяжелого растворителя. Но питание реактора включает подачу свежего бензольного сырья и выходящего из реактора потока, который

30 представляет собой циклогексан. Этот эксперимент демонстрирует гидрирование смешанного подаваемого потока для гидрирования, где смешанная подача представляет поток, полученный смешением 1 весовой части свежего бензола с 3 весовыми частями рециркуляционного потока, выходящего из реактора.

Такой же катализатор (50 граммов), как в примере 2, использовали в таком же

35 реакторе, как в контрольном примере 1. Катализатор активировали таким же способом, как в примере 2. Приготовили подаваемую смесь из бензола и циклогексана. Состав подаваемого сырьевого материала был 0,11 мас.% легких углеводородов, 25,41 мас.% бензола и 74,48 мас.% циклогексана. Гидрирование бензола проводили при разнообразных условиях. Примеси в подаваемом сырье и

40 потоках продуктов анализировали методом газохроматографического анализа следовых количеств. Результаты перечислены в таблице 4. Примеси в потоках продукта главным образом происходили от примесей в подаваемом сырье. В совокупности общее количество разнообразных примесей (перечисленных в

45 таблице 4), образованных во время гидрирования бензола согласно настоящему изобретению, составляет менее чем 10 м.д. Степень конверсии бензола может быть форсирована настолько сильно, что уровни содержания бензола в потоках, выходящих из реактора, могут быть снижены до значения менее чем 35 м.д. по массе. Этот пример демонстрирует, что есть возможность получать предельно высокую

50 степень конверсии (>99,99%) бензола при селективности образования циклогексана, эквивалентной примерно 99,999 мол.%. Значения продуктивности образования циклогексана при двух вариантах условий в двух правых колонках таблицы 4 составляли 29,2 и 31,8 м/час на 1 кг катализатора. Это демонстрирует превосходную

эффективность катализатора по сравнению с прототипом, представленным примером 1.

Таблица 4

5	Температура на входе, °F	144	158	145	160	159	160
	Температура на выходе, °F	299	329	310	300	322	322
	Давление, psig	230	230	230	230	230	230
	Скорость подачи H ₂ , см ³ /мин	155	185	287,5	340	500	500
	Скорость потока только подаваемого сырья, мл/мин	6	6	11,2	11,	2 9,6	10,5
10	Среднечасовая скорость подачи сырья (WHSV), час ⁻¹	5,8	5,8	10,8	10,8	9,2	10,1
	Степень конверсии бензола, %	77,26	99,81	74,21	83,26	100	99,99
	Продуктивность образования циклогексана (м/час/кг)					29,2	31,8
15	Следовой анализ (мас. м.д.)	Подаваемое сырье					
	Изопентан	1,7	1,2	1,9	0,9	1,0	1,9
	Метилпентан	12,5	12,0	14,3	12,7	13,1	10,9
	Пентан	1,3	1,9	1,6	1,6	1,8	1,8
	Циклопентан	5,9	8,1	6,4	7,2	7,4	5,9
20	Гексан	13,5	13,3	15,3	13,9	14,0	12,4
	Метилциклопентан	11,1	12,4	13,1	12,1	12,2	10,8
	Бензол	5,78*	0,05*	6,59*	4,27*	9,9	34,2
	Циклогексан	-	-	-	-	-	-
	Циклогексен	4,7	14,8	5,5	24,9	4,8	4,5
	Метилциклогексан	7,2	8,9	7,6	8,7	9,4	9,4
25	Толуол	3,1	3,2	3,2	2,3	1,7	0

*Мас. %

Пример 5

Этот пример демонстрирует гидрирование бензола в присутствии декалина в качестве высококипящего растворителя, где степени конверсии бензола в циклогексан близки к 100%.

50 граммов катализатора, приготовленного в примере 2, загрузили в такой же реактор, как использованный в контрольном примере 1. Катализатор активировали таким же способом, как в примере 2. Подаваемое сырье представляло собой смесь из 0,44 мас. % легких углеводородов, 25,26 мас. % бензола и 74,30 мас. % декалина. Среднее общее содержание объединенных примесей в подаваемом сырье, которое кипело при температурах, близких к температуре кипения циклогексана, составляло около 14,8 м.д. Гидрирование бензола проводили при разнообразных условиях. Примеси в подаваемом сырье и потоках продуктов анализировали стандартным методом газохроматографического анализа и методом газохроматографического анализа следовых количеств. Результаты перечислены в таблице 5. Примеси в продуктах при разнообразных условиях главным образом происходили от примесей в подаваемом сырье. В совокупности общее количество разнообразных примесей, образованных во время гидрирования бензола согласно настоящему изобретению, составляет менее чем 4 м.д. по массе, в расчете на 100% циклогексана. Следовое количество бензола в потоке продукта может быть снижено до менее чем 2 м.д. в циклогексановом продукте путем регулирования скорости подачи потока водорода в реактор для гидрирования при данной скорости подачи бензола.

Неожиданно не было обнаружено следовое количество циклогексена в любом потоке продукта. Продуктивность образования циклогексана была по меньшей мере на 40% выше, чем при проведении гидрирования в отсутствие высококипящего

растворителя в примере 4.

				Таблица 5	
	Температура на входе, °F	218	220	219	220
5	Температура на выходе, °F	322	330	328	333
	Давление, psig	230	230	230	230
	Скорость подачи H ₂ , см ³ /мин	400	430	385	405
	Скорость потока только подаваемого сырья, мл/мин	15	15	13	13
	Среднечасовая скорость подачи сырья (WHSV), час ⁻¹	16	16	13,9	13,9
10	Степень конверсии бензола, %	100	100	100	100
	Продуктивность образования циклогексана (м/час/кг)	50,9	50,9	44,2	44,3
	Следовой анализ (мас. м.д.)	Подаваемое сырье			
	Изопентан	1,0	1,4	1,2	1,6
	Пентан	1	0,3	0,3	0,3
15	Циклопентан	0	0,6	0,4	0,3
	Гексан	5,0	0,4	0,3	1,3
	Метилциклопентан	1,1	0,6	0,4	0,4
	Бензол	-	14,9	5,1	0,3
	Циклогексан	-	-	-	-
	Циклогексен	0,2	0	0	0
20	Метилциклогексан	4,7	7,0	6,7	6,5
	Толуол	2,1	0	0	0

Пример 6

Этот пример демонстрирует гидрирование бензола в присутствии декана в качестве высококипящего растворителя. Степени конверсии бензола были настолько высоки, что уровни содержания бензола в потоках продукта были близки к необнаруживаемым.

50 граммов катализатора, приготовленного в примере 2, загрузили в такой же реактор, как использованный в контрольном примере 1. Катализатор активировали таким же способом, как в примере 2. Подаваемое сырье представляло собой смесь из 0,10 мас.% легких углеводородов, 30,26 мас.% бензола и 69,64 мас.% декана. Среднее общее содержание объединенных примесей (исключая бензол) в подаваемом сырье, которое кипело при температурах, близких к температуре кипения циклогексана, составляло около 5,77 м.д. Гидрирование бензола проводили при разнообразных условиях. Примеси в подаваемом сырье и потоках продуктов анализировали стандартным методом газохроматографического анализа и методом газохроматографического анализа следовых количеств. Результаты перечислены в таблице 6. Примеси в продуктах при разнообразных условиях главным образом происходили от примесей в подаваемом сырье. В совокупности общее количество разнообразных примесей, образованных во время гидрирования бензола согласно настоящему изобретению, составляет около 11 м.д. по массе, в расчете на 100% циклогексана. Продуктивность образования циклогексана была эквивалентной или лучшей, чем в случае выполнения гидрирования в отсутствие высококипящего растворителя в примере 4.

				Таблица 6	
	Температура на входе, °F	165	165	164	164
50	Температура на выходе, °F	335	327	334	334
	Давление, psig	230	230	230	230
	Скорость подачи H ₂ , см ³ /мин	400	400	450	450
	Скорость потока только подаваемого сырья, мл/мин	9	8,5	10	10

	Среднечасовая скорость подачи сырья (WHSV), час ⁻¹	9,6	8	11
	Степень конверсии бензола, %	100	100	100
	Продуктивность образования циклогексана (м/час/кг)	36,4	32,6	40,5
	Следовой анализ (мас. м.д.)	Подаваемое сырье		
5	Изопентан	0,2	0,2	0,2
	Циклопентан	0,1	0,9	0,9
	Метилпентан	<0,1	0,1	<0,1
	Гексан	0,2	0,9	0,5
	Метилциклопентан	1,7	2,4	2,0
10	Бензол	-	0,02	<0,01
	Циклогексан	2,5	-	-
	Циклогексен	<0,1	1,4	1,3
	Метилциклогексан	2,3	4,6	4,5
	Толуол	1,7	0	0

15

Формула изобретения

1. Способ гидрирования ароматических соединений в реакционном потоке, включающий контактирование указанного реакционного потока с водородом в условиях давления и температуры для реагирования водорода и ароматических соединений в присутствии катализатора, включающего от 4 до 14 мас.% Ni и от 0,2 до около 0,9 мас.% Cu, нанесенных на носитель из переходного оксида алюминия, имеющий удельную площадь поверхности по методу ВЕТ от около 40 до 180 м²/г и объем пор от около 0,3 до около 0,8 см³/г, для получения гидрированного циклического соединения, причем катализатор содержит один или более модифицирующих компонентов, выбранных из группы, состоящей из Ag и Ru.

2. Способ по п.1, в котором содержание Cu в катализаторе составляет от около 0,2 до 0,4 мас.%.

3. Способ по п.2, в котором содержание Ni в катализаторе составляет от около 9 до 10 мас.%.

4. Способ по п.2, в котором катализатор дополнительно содержит один или более модифицирующих компонентов, выбранных из группы, состоящей из Re, Zn, Mo и Pd.

5. Способ по п.1, в котором ароматическое соединение представляет собой бензол и присутствует в реакционном потоке в количестве от 1 до 60 мас.%, а гидрированное циклическое соединение включает циклогексан.

6. Способ по п.1, который проводят в присутствии растворителя, имеющего температуру кипения по меньшей мере на 10°F выше, чем у гидрируемого ароматического соединения и гидрированного циклического соединения.

7. Способ по п.6, в котором содержание Cu составляет от около 0,2 до 0,4 мас.%.

8. Способ по п.7, в котором содержание Ni в катализаторе составляет от около 9 до 10 мас.%.

9. Способ по п.7, в котором катализатор дополнительно содержит один или более модифицирующих компонентов, выбранных из группы, состоящей из Re, Zn, Mo и Pd.

10. Способ по п.6, в котором ароматическое соединение представляет собой бензол и присутствует в реакционном потоке в количестве от 1 до 60 мас.%, а гидрированное циклическое соединение включает циклогексан.

11. Способ по п.6, в котором растворитель составляет от 10 до 90 мас.% реакционного потока.

12. Модифицированный медью никелевый катализатор для гидрирования ароматического соединения с получением гидрированного циклического соединения,

включающий от 4 до 10 мас.% Ni и от около 0,2 до 0,9 мас.% Cu, нанесенных на носитель из переходного оксида алюминия, имеющего удельную площадь поверхности по методу BET от около 40 до 180 м²/г и объем пор от около 0,3 до 5 около 0,8 см³/г, причем катализатор содержит один или более модифицирующих компонентов, выбранных из группы, состоящей из Ag и Ru.

13. Катализатор по п.12, в котором катализатор дополнительно содержит один или более модифицирующих компонентов, выбранных из группы, состоящей из Re, Zn, Mo и Pd.

10 14. Катализатор по п.12, в котором содержание Cu составляет от около 0,2 до 0,4 мас.%.

15 15. Катализатор по п.12, в котором содержание Ni составляет от около 9 до 10 мас.%.

16. Катализатор по п.12, в котором содержание Ni составляет от около 9 до 10 мас.%, содержание Cu составляет от около 0,2 до 0,4 мас.%, и катализатор дополнительно содержит один или более модифицирующих компонентов, выбранных из группы, состоящей из Re, Zn, Mo и Pd.

17. Катализатор по п.12, в котором переходный оксид алюминия получают путем прокаливании при температуре от около 850 до около 1200°C.

18. Катализатор по п.12, в котором носитель из переходного оксида алюминия имеет удельную площадь поверхности по методу BET от около 50 до около 120 м²/г.

19. Катализатор по п.12, в котором переходный оксид алюминия включает один или более из дельта оксида алюминия, тэта оксида алюминия и каппа оксида алюминия.

30

35

40

45

50