

FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

272 632

(11)

(13) - B1

(51) Int. Cl.⁵
B 01 J 23/72,
C 07 C 49/11

(21) PV 08758-88 L
(22) Prihlásené 28 12 88

(40) Zverejnené 14 05 90
(45) Vydané 11 11 91

(75) Autor vynálezu

JUHÁŠ STANISLAV ing. CSc.,
OLEJNÍK VINCENT ing., STRÁŽSKE
CHOVANEK JÁN ing.,
FILIP BOHUMIL ing., MICHALOVCE
HRONEC MILAN ing. CSc., BRATISLAVA
PETRIK IMRICH ing., MICHALOVCE
BINDAS JÁN, VRANOV NAD TOPĽOU
MIKITKA VLADIMÍR ing., HUMENNÉ

Spôsob pomeďovania katalyzátora dehydrogenácie

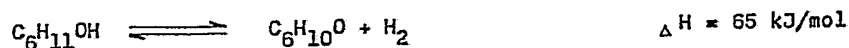
(54)

(57) Účelom riešenia je spôsob pomeďovania katalyzátora zinok na železe s vylepšenou kvalitou medenej vrstvičky na povrchu katalyzátora. Uvedeného účelu sa dosiahne tým, že pomeďovacím roztokom sa pôsobí na vzájomne pohybujúce sa častice pomeďovaného katalyzátora, ktorých pohyb sa vytvára gravitačným zosuvom, vynúteným otáčaním sa pomeďovacej nádoby, pričom stredná rýchlosť pohybu častíc medzi sebou je od 0,6 m/s do 3 m/s, pričom doba pohybu otierajúcich sa častíc v roztoku je od 0,2 do 0,8 doby pomeďovania a zvyšok doby sa častice otierajú mimo roztok.

Vynález rieši spôsob pomeďovania katalyzátora dehydrogenácie.

Medziprodukt výroby kaprolaktamu cyklohexanón sa vo svetovej produkcii vyrába hlavne oxidáciou cyklohexanu potom dehydrogenáciou fenolu. V oboch prípadoch je potreba dehydrogenovať cyklohexanol na cyklohexanón.

Proces dehydrogenácie cyklohexanolu sa uskutočňuje katalyticky pri teplote 550 K až 750 K.



Reakcia je endotermická, uskutočňuje sa v trubkovom reaktore, pričom teplo sa najčastejšie dodáva spaľnými plynmi z horenia zemného plynu alebo horenia vodíka z vlastného procesu.

Prídavok vody /RO 79 492/ retarduje dehydrogenáciu cyklohexanolu na cyklohexen. Značný prídavok vody /DE 2 347 097/ môže však priniesť energetické nevýhody. Prídavok kyslíka /PL 136 018/ dovoľuje proces uskutočňovať adiabaticky avšak za vysokých nárokov na bezpečnosť.

Ekonomiku procesu dehydrogenácie cyklohexanolu na cyklohexanón vo významnej miere určuje použitý katalyzátor. Z hľadiska zloženia je známy celý rád skúmaných ako aj priemyslovo využívaných katalyzátorov.

Na báze fosfidov je známy niklový katalyzátor najčastejšie promotovaný sodíkom /SU 716 583/ vo forme hydroxidu a kobaltový katalyzátor /SU 632 387/. Kobaltový katalyzátor sa najčastejšie používa vo forme nanesej na prírodný nosič tzv. pletený turf /SU 697 177/ /SU 856 939/. Tiež sú známe horčíkový katalyzátor /Emeljanov N.P.: DAN BSSR 12 1968, 10, 914-7/ a paládiový-ruténiový membránový katalyzátor /Basov N.L.: SOV. - fr. seminár po katalýze, Sb. Dokl. Moskva 1983, 34-7/.

Zinkový katalyzátor môže byť nanesený na uhlíku /SU 249 354/, vo forme oxidu zinočnatého /RO 66 847/, v zliatine s chromom /Glozman S.S.: Tr. Vass. Nuč. Issled. Proc., Inst. Monomeroev 1 1969, 1, 82-9, Zakrevskij V.K.: Chim. prom. st. Moskva 1980, 9, 527 - 8/ alebo vo forme chromanu zinočnatého /SU 348 540, RO 79 942/.

Klasický uvádzaný medený katalyzátor pre titulný proces si vyžaduje nízke teploty a na požadovanú konverziu je nutné malé zaťaženie /Orizarsky I.: Geterogenyje Katalyzatory Trudy Meždu narodnogo Simpózia 3 rd. 1975, publ. 1978 Izd. BAN Sofia, Vladea R.: Rev. Chim. 30 1980, 8, 759-62/.

Z uvedeného dôvodu je nutné meď používať ako katalyzátor vo forme zliatin alebo nanesení na nosič. Sú známe katalyzátory meď v kombinácii s mangánom /SU 697 179, SU 979 324/, s horčíkom /SU 411 888, Zrblova I.P.: Chim. promst. Moskva 1979, 12, 713-14/ a vápnikom /Kozlov N.S.: Vesci AN BSSR, Ser. chim. navuk 1978, 5, 84-6/. Medený katalyzátor v kombinácii s hliníkom je buď vo forme zliatiny /Petrova V.: Chim. Ind. Sofia 1983, 9, 401-3/ alebo vo forme nanesej na alumina /SU 522 853/. V kombinácii s kremíkom je promotovaný oxidom draselným /Beľskaja R.I.: Vesci AN BSSR, Ser. chim. navuk 1975, 2, 97-102/ alebo vo forme nanesej na silikagel /Kocurkova L.: Chem. prum. 30 1980, 2, 71-4/. Na uhlíku je meď nanesená s paládiom /Červený L.: Chem. prum. 29 1979, 3, 127-8/ prípadne je meď nanesená na tzv. sungite, čo je prírodná zmes oxidov /SU 910 178/.

Oxid meďnatý ako katalyzátor je najčastejšie používaný v kombinácii s oxidom chromitým /JP 83 157 741/ promotovaný oxidom bárnatým /FR. 1 513 220/ alebo oxidom bárnatým a grafitom /SU 574 433/. Dobrým katalyzátorom sa javí aj meď v kombinácii s chromom a horčíkom /Beľskaja R.I.: Vesci AN BSSR, Ser. chim. navuk 1977, 4, 41-5/, prípadne

s kobaltom /JP 80 136 241/, s kobaltom na báze fosfodov /SU 936 989/.

Najviac publikované a pravdepodobne aj využívané sú katalyzátory meď na oxide zinočnatom /CS 151 166, Emeljanov N.P: DAN BSSR 11 1967, 3, 233-6/, pričom meď môže byť zanesená vo forme oxalátu /FR 2 030 602, US 3 652 460/ s následnou oxidáciou a hydrogennáciou katalyzátora v troch cykloch. Modifikovaný môže byť pomocou oxidu barnatého a ruteničitého v pomere 2:1 /SU 978 909/ prípadne pomocou uhličitanu sodného /GB 1 060 484/ Katalyzátor z meďi a zinku môže byť modifikovaný chrómom /Medvedova O.N.: Prvo organ. produktov, Moskva 1982, 15-22/ alebo vápnikom, báriom a stronciom /Beiskaja R.I.: Vesci AN BSSR, Ser. Chim. nauk 1981, 6, 112-6/.

Známy je BASF katalyzátor H 5 - 10 chemickým zložením oxid zinočnatý aktivovaný promotormi. Je vo forme extrudérov o priemere 4 mm alebo 6 mm. Vyznačuje sa objemovou hustotou približne $1\,650\text{ kg/m}^3$ a mechanickou pevnosťou viac ako 10 kg.

Nižšou objemovou hustotou približne $1\,400\text{ kg/m}^3$ sa vyznačuje katalyzátor pripravený z pozinkovaného nízkouhlíkového železného plechu strihaním a formovaním do tvaru neuzavretých rúriek o približnom rozmere $\varnothing\,7\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 0,5\text{ mm}$. Obsah zinku v katalyzátore je približne 7 % hmot. Uvedeným spôsobom pripravený katalyzátor v mieste strihu plechu má obnažený železný nosič. Priemerná konverzia cyklohexanolu pri teplote cca 673 K je približne 75 %. Zvyšovanie teploty v reakcii umožňuje zvýšiť konverziu, avšak úmerne klesá selektivita reakcie a v dôsledku toho vzrastajú surovinové náklady a komplikuje sa proces čistenia cyklohexanónu. Tiež je žiaduca dlhšia regenerácia katalyzátora, ktorá spočíva vo vypaľovaní tzv. polymerných až zuhoľnatených smol pomocou vzduchu.

Tento katalyzátor je vylepšený /PL 102 493/ nanosením meďi v množstve od 0,001 do 0,5 kg na meter štvorcový povrchu katalyzátora. Priemerná konverzia cyklohexanolu ako aj selektivita premeny na cyklohexanón je o niečo vyššia ako pri použití katalyzátora zinku na železe, ale napriek tomu ekonomika procesu je poznačená už uvedenými nedostatkami.

Podstatou tohoto vynálezu je spôsob pomeďovania katalyzátora dehydrogenácie zonok na železe chemickým vylučovaním meďi v prítomnosti amoniaku v pomeďovacom roztoku. Vyznačuje sa tým, že pomeďovacím roztokom v množstve od 0,3 kg do 1 kg s obsahom meďi od $3 \cdot 10^{-4}\text{ kg}$ do $2 \cdot 10^{-2}$ a amoniaku od $3 \cdot 10^{-3}\text{ kg}$ do $2 \cdot 10^{-2}\text{ kg}$ sa pôsobí na jeden kilogram častíc, majúcich zinok v rozsahu od 2 % hmot. do 20 % hmot. na povrchu železa, ktoré sa vzájomne otierajú v tesnej zosuvne pohyblivej vrstve, strednou rýchlosťou pohybu častíc medzi sebou v rozsahu od 0,6 m/s do 3 m/s po dobu od 2 minút do 20 minút, pričom doba pohybu otierajúcich sa častíc v roztoku je v rozsahu od 0,2 do 0,8 doby pomeďovania a zvyšok doby sa častice otierajú mimo roztok. Tiež sa vyznačuje tým, že pohyb častíc a ich gravitačne spôsobený návrat v tesnej, zosuvne pohyblivej vrstve sa vynucuje rotáciou zariadenia priemeru od 0,2 do 1 m okolo osi v uhle od 0° do 60° od horizontály rýchlosťou stáčania od 0,6 otáčok za minútu do 60 otáčok za minútu.

Výhodou pomeďovania podľa tohoto postupu je, že medzi jednotlivými časticami pomeďovaného katalyzátora nie sú trvalé styčné plochy, preto pomeďovanie je dostatočne rovnomerné vo vzťahu ku povrchu katalyzátora. Taktiež pomeďená vrstvička dostatočne pevne vylúčená sa oderie a znovu sa sprístupní povrch pre ďalšie pomeďovanie. Použitie takéhoto katalyzátora v reakcii dehydrogenácii cyklohexan si vyžaduje nízku spotrebu zemného plynu pre priebeh reakcie, pričom reakcia prebieha s vysokou selektivitou.

Příklad

Do pomeďovacieho zariadenia priemeru 70 cm výšky 80 cm sa predsadí 75 kg katalyzátora zinku na železe, 45 kg vody a 2,8 kg amoniakalnej vody v koncentrácii amoniaku vody v koncentrácii amoniaku približne 25 % hmot. Pomeďovacie zariadenie sa v osi nakloní tak, že os zariadenia zvisla s horizontálou 45° a po pridaní 1 kg síranu meďna-

tého sa zariadenie otáča rýchlosťou 26 otáčok za minútu po dobu 7 minút. Častice katalyzátora sa takto neustále vynášajú z pomeďovacieho roztoku a gravitačným vplyvom sa naspäť do roztoku po sebe zosúvajú. Po zastavení otáčania sa roztok zdekantuje a katalyzátor sa premyje vodou päťkrát vždy v množstve 45 kg za otáčania sa zariadenia ako pri samotnom pomeďovaní. Katalyzátor sa vysuší pri teplote nad 50°C s výhodou v teplovzdušnej sušiarňi. Použitie tohoto katalyzátora v reakcii dehydrogenácie cyklohexanolu na cyklohexanón sa vyznačuje 99 %-nou selektivitou a spotrebou $27,46\text{ m}^3$ zemného plynu na jednu tonu vyrobeného cyklohexanónu, pričom pracovný cyklus je minimálne 30 dní a životnosť minimálne 1,5 roka.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob pomeďovania katalyzátora dehydrogenácie zinok na železe chemickým vylučovaním medi v prítomnosti amoniaku vyznačujúci sa tým, že pomeďovacím roztokom v množstve od $0,3\text{ kg}$ do 1 kg s obsahom medi od $3 \cdot 10^{-4}\text{ kg}$ do $2 \cdot 10^{-3}\text{ kg}$ a amoniaku od $3 \cdot 10^{-3}\text{ kg}$ do $2 \cdot 10^{-2}\text{ kg}$ sa pôsobí na jeden kilogram častíc, majúcich zinok v rozsahu od 2 % hmot. do 20 % hmot. na povrchu železa, ktoré sa vzájomne otierajú v tesnej, zosuvne pohyblivej vrstve, strednou rýchlosťou pohybu častíc medzi sebou v rozsahu od $0,6\text{ m/s}$ do 3 m/s po dobu od 2 minút do 20 minút, pričom doba pohybu otierajúcich sa častíc v roztoku je v rozsahu od 0,2 do 0,8 doby pomeďovania a zvyšok doby sa častice otierajú mimo roztok.
2. Spôsob pomeďovania katalyzátora podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že pohyb častíc a ich gravitačne spôsobený návrat v tesnej, zosuvne pohyblivej vrstve, sa vynucuje rotáciou zariadenia, priemeru od $0,2\text{ m}$ do 1 m , okolo osi v uhle od 0° do 60° od horizontály, rýchlosťou otáčania od 0,6 otáčok za minútu do 60 otáčok za minútu.