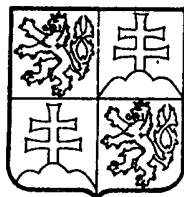


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 723

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 37/18
B 01 J 23/74
C 07 C 87/36

(21) PV 0921-88.I
(22) Přihlášeno 15 02 88

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 06 02 91

(75) Autor vynálezu

PAŠEK JOSEF prof. ing. DrSc.,
DVOŘÁK BOHUMÍR ing. CSc., PRAHA,
GRAPL JIŘÍ ing.,
PAVLAS PAVEL ing., OSTRAVA,
LUBOJACKÝ JAROMÍR ing., JISTEBNÍK

(54)

Způsob redukce hydrogennačního kobal-
tového katalyzátoru

(57) Je navržen nový způsob redukce kobal-
tového katalyzátoru pro hydrogenaci ani-
linu na cyklohexylamin. Podstata řešení
spočívá v tom, že se kobaltový katalyzá-
tor redukuje při teplotě 200 až 220 °C
v proudu vodíku minimálně 100 hodin.

Vynález popisuje způsob redukce kobaltového katalyzátoru pro selektivní hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin.

Účinnou složkou většiny hydrogenačních katalyzátorů je kov, jemně rozptýlený na nosiči. Disperzita kovové složky a další užité vlastnosti katalyzátoru jsou určovány složením katalyzátorové hmoty, ale především její technologií. Mezi důležité technologické operace patří redukce. Tato finální operace je často prováděna až u spotřebitele. U kovových katalyzátorů je to především proto, že vysoce disperzní kov, celé řady méně ušlechtilých kovů (Ni, Fe, Co, Cu) je na vzduchu nestálý a přechází působením vzdušného kyslíku již při teplotě okolí na oxid. V těchto případech výrobce dodává katalyzátor v neaktivované nebo ve stabilizované formě. Kovový katalyzátor obsahuje účinnou složku ve formě prekursoru. Prekurzorem je nejčastěji oxid, hydroxid, karbonát, nitrát příslušného kovu, nebo směs uvedených látek. Na aktivní kov se prekurzor obvykle transformuje redukcí vodíkem při zvýšené teplotě. Teplota nutná pro tuto chemickou reakci je závislá nejen na typu kovu a jeho obsahu na nosiči, ale i na chemickém složení nosiče a technologii katalyzátoru. Čím nižší je obsah kovu na nosiči a čím silnější jsou interakce prekursoru aktivní složky s nosičem, tím vyšší je teplota aktivace takového katalyzátoru.

Pro převedení prekursorů aktivní složky kobaltových hydrogenačních katalyzátorů na kovovou disperzi doporučuje většina výrobců teplotu vyšší než 270 °C, výjimkou není ani teplota kolem 400 °C. Pro hydrogenační procesy, katalyzované niklovými, nebo kobaltovými katalyzátory v plynné fázi, je naopak použití teploty vyšší než 250 °C zcela ojedinělé. Pro tuto teplotní oblast a exothermický charakter hydrogenačních procesů jsou s výhodou používány trubkové reaktory chlazené organickým přenašečem tepla, nebo vroucí vodou za tlaku. Konstruktivní řešení trubkových reaktorů a topná média však jen zřídka splňují nároky na dosažení teploty nutné pro redukci neaktivovaných forem kobaltových katalyzátorů.

Tento problém byl, a nejen pro kobaltové katalyzátory, vyřešen výrobou a používáním tzv. stabilizovaných katalyzátorů. Ve stabilizovaném katalyzátoru je značná část jeho aktivní složky v účinné kovové formě. Pouze povrchová a několik podpovrchových vrstev je po odstranění adsorbovaného vodíku, který je příčinou pyrofosforečnosti katalyzátoru, stabilizováno vrstvou adsorbovaných molekul kyslíku, respektive oxidu uhlíčitého, nebo organických látek vůči oxidaci aktivního kovu vzdušným kyslíkem. Redukci stabilizovaných katalyzátorů lze provádět při nepoměrně nižší teplotě a je proto realizovatelná v procesních trubkových hydrogenačních reaktorech.

Způsob stabilizace kobaltového katalyzátoru pro cyklohexylaminový proces popisuje čs. autorské osvědčení č. 234 642. Avšak ani řešení s použitím stabilizovaného kobaltového katalyzátoru není bez nedostatků. Mechanická pevnost kobaltového katalyzátoru pro syntézu cyklohexylaminu v průběhu jeho primární aktivace poněkud klesá. Manipulace a transport stabilizovaného katalyzátoru zvyšuje jeho otěr, při neopatrném zacházení může docházet až k narušení celistvosti tablet. Zvýšení počáteční mechanické pevnosti tablet není žádoucí, protože způsobuje snížení efektivní katalytické aktivity a pokles selektivity katalyzátoru.

Jiným známým řešením, umožňujícím redukovat niklové, ale zejména kobaltové nosiče katalyzátory v procesních trubkových hydrogenačních reaktorech, je snížení teploty redukce katalyzátoru pomocí vhodné příměsi. Takovým typem příměsí, které je nutno předem zabudovat do katalyzátoru, jsou snadnější redukovatelné oxidy mědi nebo jiné měďnaté soli. Uvedený způsob však není v případě kobaltového katalyzátoru pro selektivní hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin realizovatelný. Příměs měďnaté složky sice účinně snižuje teplotu redukce kobaltového katalyzátoru, kovová měď však progresivně katalyzuje vznik dicyklohexylaminu, a tím výrazně snižuje selektivitu katalyzátoru.

Diskutované nedostatky a problémy odstraňuje nově navržený způsob redukce kobal-

tového katalyzátoru, při kterém katalyzátor obsahující Co v množství 25 až 70 % hmot. je redukce proudů redukujícího plynu při teplotě 200 až 220 °C po dobu minimálně 100 hodin, přičemž redukující plyn obsahuje minimálně 85 obj. % vodíku a proudí vrstvou katalyzátoru za tlaku 0,1 až 0,5 MPa objemovou rychlostí 150 až 1 000 m³/m³h.

Experimentálně jsme prokázali, že nosičový katalyzátor kobaltový hydrogennační se slabou interakcí kov-nosič (například katalyzátor podle čs. autorského osvědčení č. 101 477) lze za určitých podmínek zredukovat při teplotě nižší než 230 °C.

Předností popsaného vynálezu je, že redukce kobaltového katalyzátoru pro výrobu cyklohexylaminu lze provádět přímo v procesním trubkovém reaktoru, kde lze obvykle dosáhnout jen 230 °C, a že není nutné před redukcí upravovat katalyzátor, tj. měnit jeho složení, nebo ho transformovat v jiném zařízení do stabilizované formy.

Přitom katalytické vlastnosti nízkoteplotně redukovaného katalyzátoru jsou dokonce lepší než vlastnosti katalyzátoru redukovaného standardním výrobcem předepsaným postupem.

Dále uváděné příklady předkládají praktické ukázky předmětu vynálezu.

Příklad 1

V tabulce 1 jsou shrnuty výsledky, dokumentující vliv způsobu redukce komerčního kobaltového katalyzátoru pro průmyslovou výrobu cyklohexylaminu na jeho katalytické vlastnosti. Redukce i testování vlastností katalyzátoru bylo prováděno v laboratorním integrálním reaktoru, pracujícím na jeden průchod. Válcové tablety katalyzátoru byly po ředění inertním, dobře tepelně vodivým materiálem uloženy ve vrstvě dlouhé asi 12 cm. Vrstva obsahovala asi 30 ml katalyzátoru a stejný objem inertního materiálu.

Tabulka 1

Vliv způsobu redukce komerčního kobaltového katalyzátoru na jeho katalytické vlastnosti.

Pokus č.	Podmínky aktivace					Relativní kat. aktivita
	Redukující plyn		teplota		dobu	
	Konc. H ₂ % red.	tlak MPa	průtok l/h	(°C)	(h)	
1	99,9	0,1	1000	260	10	1,00
2	99,9	0,1	1000	220	75	0,81
3	95,0	0,1	1000	220	100	1,04

Pokusy 1 až 3 (tab. 1) se liší podmínkami redukce, testování katalytické aktivity je však provedeno za identických experimentálních podmínek. V pokusu 1 byl katalyzátor redukován standardním, výrobcem předepsaným postupem a takto redukovanému katalyzátoru byla přiřazena jednotková aktivita. Snížení rychlosti redukce, změnou redukční teploty (pokus 2) není pro dosažení stejné katalytické aktivity dostatečně kompenzováno prodloužením doby jeho redukce na 75 hodin. Způsob a podmínky redukce, které jsou předmětem vynálezu (pokus 3) již zajišťují přípravu katalyzátoru standardních vlastností.

Příklad 2

Vliv nově navržených podmínek redukce na vlastnosti komerčního kobaltového katalyzátoru pro cyklohexylaminový proces byl testován v modelové trubce. Parametry trubky i způsob jejího chlazení je shodný s uvedenými vlastnostmi trubek provozního cyklohexylaminového reaktoru. Přibližně 3,3 l katalyzátoru bylo redukováno proudem plyné redukční směsi objemové rychlosti 375 m³/m³h, obsahující 95 obj. % vodíku za tlaku 0,15 MPa

a teplotě v rozmezí 214 až 219 °C. Za těchto podmínek byl katalyzátor redukován 100 hodin. Aktivita katalyzátoru redukováného za popsaných podmínek byla zcela srovnatelná s aktivitou katalyzátoru redukováného ve stejném zařízení za standartních podmínek.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob redukce kobaltového hydrogennačního katalyzátoru vyznačující se tím, že katalyzátor obsahující 25 až 70 hmot. % kobaltu se redukuje v proudu redukujícího plynu při teplotě 200 až 220 °C po dobu minimálně 100 hodin, přičemž plyn obsahuje minimálně 85 obj. % vodíku a proudí vrstvou katalyzátoru za tlaku 0,1 až 0,5 MPa objemovou rychlostí 150 až 1 000 m³/m³h.