



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 17.III.1966 (P 113 545)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 10.X.1968

Kl. 12 g, 11/06

MKP B 01 j 11/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr Ernest Fabisz, mgr inż. Zbigniew Gortel,
prof. dr Józef Oblój

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia
Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora w postaci drobnoziarnistej, przeznaczonego do procesów redukcji.

Katalityczne procesy redukcji w zależności od postaci stosowanego katalizatora prowadzi się odpowiednią techniką. Jeżeli katalizator stosuje się do procesu w granulkach, pastylkach lub jest jakkolwiek uformowany, wówczas redukcja zachodzić może w złożu stałym przez przepływ cieczy, gazów lub par przez warstwę katalizatora, co pozwala na prowadzenie reakcji metodą ciągłą i regenerację katalizatora w tym samym urządzeniu, w którym przebiega redukcja. Natomiast operując katalizatorem w postaci drobnoziarnistej, redukcję prowadzi się w zawiesinie, co z jednej strony zapewnia dokładne zetknięcie się substancji redukowanej z katalizatorem i dobrą wydajność procesu, ale jednocześnie jest kłopotliwe z punktu widzenia technologicznego, gdyż konieczne jest oddzielanie katalizatora od produktu reakcji w oddzielnej operacji. Katalizatory drobnoziarniste otrzymuje się przez rozdrabnianie twardych katalizatorów na odpowiednich zgniataczach, młynach, a następnie przesiewa na odpowiednich sitach. Stąd wyodrębnia się odpowiednie frakcje o potrzebnym ziarnie i redukcje znanymi sposobami.

Wiadomo, że katalizatory drobnoziarniste nie nadają się do pracy w złożu stałym ponieważ katalizator tego typu użyty w warstwie powoduje zakłó-

2

cenia procesu na skutek dużych oporów przepływu cieczy lub par ewentualnie gazów, co jest powodem częstego zapychania się reaktora.

Znany sposób wytwarzania katalizatorów przeznaczonych do procesów redukcji polega na tym, że uformowane w granulki lub w pastylki węglany, lub tlenki miedzi, palladu lub cynku redukuje się wodorem w podwyższonej temperaturze około 200°C. Proces prowadzi się w atmosferze azotu i po uzyskaniu temperatury około 200°C stopniowo dozuje się wodór. W tych warunkach proces redukcji zachodzi powoli i katalizator po redukcji nie traci swego uprzednio uformowanego kształtu.

Przygotowane znanym sposobem katalizatory nie spełniają swego zadania, gdy są stosowane w złożu stałym w takich procesach redukcji, w których wymagane jest zakończenie reakcji na określonym stadium, a więc tam, gdzie konieczny jest ściśle określony czas kontaktu z katalizatorem. Tłumaczy się to tym, że z powodu ograniczonej szybkości dyfuzji substratów reakcji do środka pastylki katalizatora i produktu reakcji w odwrotnym kierunku, czas kontaktu z katalizatorem jest niejednakowy dla całej masy przepływającej przez złoże katalizatora.

Celem wynalazku było znalezienie sposobu wytwarzania takiego katalizatora, który by nadawał się do prowadzenia procesów redukcji, zwłaszcza takich, w których reakcję prowadzi się do pew-

nego stadium uwodornienia, jak na przykład redukcja nienasyconych kwasów tłuszczowych do nienasyconych alkoholi, przy czym postać tego katalizatora nadawałaby się do pracy w złożu stałym.

Stwierdzono, że ten cel w pełni uzyskuje się, jeżeli związki metali takich jak miedź, chrom, cynk, pallad, nikiel, kobalt, żelazo lub ich mieszaniny podgrzewa się do temperatury 160–220°C z jednoczesnym ciągłym przepuszczaniem wodoru lub mieszaniny azotu i wodoru, przy czym zachodzi w tej granicy temperatur gwałtowna egzotermiczna redukcja powodująca wzrost temperatury ponad 220°C.

W sposobie według wynalazku podgrzewanie katalizatora prowadzi się wprost w strumieniu wodoru lub gazu o wysokiej koncentracji wodoru na przykład mieszaniny azotowodorowej o stałym składzie. Temperaturę reakcji reguluje się szybkością napływu gazu.

Po osiągnięciu temperatury charakterystycznej dla określonego katalizatora redukcja zachodzi w sposób gwałtowny z wydzielaniem dużych ilości ciepła. Gwałtowność redukcji i związane z tym chwilowe przegrzanie katalizatora do wysokiej temperatury powoduje, że katalizator przybiera formę pod względem fizycznym bardzo korzystną dla jego aktywności i upakowania w złożu stałym. Takie uformowanie katalizatora pozwala na uzyskanie bardziej wyrównanego czasu kontaktu poszczególnych drobin z centrami aktywnymi katalizatora, co sprzyja selektywności reakcji głównych, a zmniejsza wydajność reakcji ubocznych.

W warunkach według wynalazku otrzymuje się katalizator w postaci drobnoziarnistej, który dzięki swej strukturze porowatej daje się z powodzeniem stosować do redukcji w złożu stałym, bez dalszej jego obróbki. Ma to znaczenie przede wszystkim w procesach katalitycznych o wysokiej selektywności, to jest w takich, w których czas zetknięcia katalizatora z surowcami jest ściśle ograniczony.

Jako związki metali korzystnie stosuje się chromiany, dwuchromiany, mrówczany, szczawiany, octany oraz związki kompleksowe zwłaszcza amoniakaty wyżej wymienionych metali.

Wytwarzany sposobem według wynalazku katalizator pozwala na stosowanie o 100% większych obciążeń jednostkowych w procesie redukcji niż katalizatory pastylkowane. Również selektywność procesu prowadzonego na takim katalizatorze, w stosunku do reakcji ubocznych jest prawie o 100% większa niż w przypadku stosowania katalizatorów pastylkowanych.

Ponadto katalizator wykazuje znacznie korzystniejsze własności fizyczne od katalizatorów pastylkowanych lub proszkowanych. Na przykład porowatość katalizatorów pastylkowanych jest rzędu 40%, natomiast katalizator drobnoziarnisty sporządzony według wynalazku posiada porowatość do 90%.

Także powierzchnia właściwa, wynosząca 40 m²/g, jest znacznie większa od powierzchni

właściwej katalizatorów pastylkowanych wynoszącej około 12 m²/g.

Przykład 1. Katalizator chromowo-cynkowy odważono w ilości 100 g i załadowano do reaktora rurowego o średnicy 32 mm i pojemności całkowitej 0,75 l. Po zamknięciu reaktora przedmuchano go azotem i następnie wodorem. Przy stałym przepływie wodoru włączono ogrzewanie reaktora i podnoszono stopniowo temperaturę złoza katalizatora. Po osiągnięciu temperatury około 165°C charakterystycznej dla tego katalizatora, rozpoczął się okres gwałtownej redukcji katalizatora. Termometr zanurzony w złożu wykazał skok temperatury w ciągu 5-ciu minut do 275°C. Następujący potem stopniowy spadek temperatury wskazywał na zakończenie okresu redukcji katalizatora. Tak przygotowany katalizator wypróbowano w procesie uwodornienia estrów kwasów tłuszczowych do alkoholi. Estrы względnie kwasy przepuszczano z szybkością około 300 g/ha czyli 3 kg/h na 1 kg katalizatora załadowanego. Stopień przereagowania według reakcji głównej do alkoholi tłuszczowych wynosił ponad 95%. Objętość usypowa katalizatora z pierwotnych 150 cm³ zwiększyła się po redukcji do około 300 cm³. Złoże katalizatora zredukowane daje słup równomiernie wypełniony

Przykład II. Do reaktora jak w przykładzie I załadowano katalizator miedziowo-chromowy i zredukowano go jak wyżej. Tak przygotowany katalizator wypróbowano w procesie redukcji estrów kwasów tłuszczowych do odpowiednich nasyconych alkoholi z wydajnością jak w przykładzie I.

Przykład III. Do reaktora jak w przykładzie I załadowano katalizator miedziowo-chromowo-cynkowy i zredukowano jak wyżej. Tak przygotowany katalizator wypróbowano w procesie uwodornienia estrów kwasów tłuszczowych do odpowiednich alkoholi z wydajnością jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora przez redukcję w podwyższonej temperaturze soli metali za pomocą wodoru, **znamienny tym**, że związki metali takich jak miedź, chrom, cynk, pallad, nikiel, kobalt, żelazo lub ich mieszaniny podgrzewa się do temperatury 160–220°C z jednoczesnym ciągłym przepuszczaniem wodoru lub mieszaniny azotu i wodoru, przy czym w tych granicach temperatur zachodzi w ciągu krótkiego czasu gwałtowna egzotermiczna reakcja redukcji powodująca wzrost temperatury ponad 220°C, po czym całość ochładza się.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że temperaturę reakcji reguluje się szybkością przepływu gazu.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako sole metali stosuje się chromiany, dwuchromiany, mrówczany, szczawiany, octany, względnie związki kompleksowe, korzystnie amoniakaty.