



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257158

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 23/94

(22) Přihlášeno 12 05 86

(21) PV 3403-86.N

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)

Autor vynálezu

GRAPL JIŘÍ ing., PAVLAS PAVEL ing., LACINA PAVEL ing., OSTRAVA,
LUBOJACKÝ JAROMÍR ing., JISTEBNÍK

(54) Způsob regenerace kobaltového katalyzátoru pro hydrogenaci anilinu na
cyklohexylamin

Způsob regenerace kobaltového katalyzátoru pro hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin, u kterého došlo ke snížení aktivity, selektivity a eventuálně i nárůstu hydrodynamického odporu katalytické vrstvy v důsledku usazování vysokomolekulárních látek na povrchu katalyzátoru. Podstata řešení spočívá v tom, že na deaktivovaný katalyzátor se za zvýšené teploty působí cyklohexylaminem ve kterém jsou úsady rozpustné. Řešení je možno použít při regeneraci kobaltového katalyzátoru v reaktorech pro hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin.

Vynález se týká regenerace kobaltového katalyzátoru používaného pro selektivní hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin.

Při hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin na kobaltových katalyzátorech dochází k deaktivaci katalyzátoru. Tento děj je důsledkem tvorby vysokomolekulárních organických úsad, které postupně blokují aktivní povrch katalyzátoru. Jelikož se hydrogenace anilinu provádí většinou v trubkových chlazených reaktorech, vznikající úsady také zmenšují volný průřez trubek a tím zvyšují hydrodynamický odpor reaktoru. Zvýšení hydrodynamického odporu má vliv jak na zvýšení spotřeby energie potřebné na protlačení reakční směsi reaktorem tak na zhoršení selektivity reakce v důsledku negativního vlivu vyššího tlaku v reaktoru na selektivitu. Velký hydrodynamický odpor reaktoru se tak někdy stává důvodem pro výměnu katalyzátoru, i když je jeho aktivita ještě dostatečná. Rychlost tvorby úsad závisí na podmínkách, které panují v reaktoru a na složení vstupující reakční směsi.

Částečné odstranění úsad a tím zlepšení aktivity resp. snížení hydrodynamického odporu lze docílit regenerací katalyzátoru, která spočívá v tom, že na katalyzátoru se vede směs kyslíku a inertu při teplotě 300–500 °C nebo se ještě na katalyzátor působí vodní parou. Tím dojde k oxidaci a částečnému odstranění úsad. Tento způsob regenerace je např. předmětem U.S. patentů č. 2 626 246 a 3 812 057.

Nevýhodou spalování organických úsad kyslíkem je ta skutečnost, že je nutno pracovat při vysokých teplotách, na které běžně používané reaktory pro výrobu cyklohexylaminu nejsou konstruovány. Regenerace je časově náročná, vyžaduje složité zařízení a dokonalou kontrolu. Po regeneraci musí následovat dlouhodobá redukce při teplotě cca 260 °C, což lze provádět pouze v reaktorech, které lze na tuto teplotu vyhřát.

U reaktorů chlazených vroucí vodou, které používají jako náplň pasivovaný katalyzátor, by bylo nutno katalyzátor z reaktoru vyprázdnit. Navíc je obnovení aktivity pouze částečné, jelikož při spalování nikdy nedojde k dokonalému odstranění úsad. Vysoké teploty mohou způsobit částečný rozpad katalyzátoru, takže může naopak ještě dojít k zvýšení hydrodynamického odporu vrstvy. Uvedené nedostatky odstraňuje způsob regenerace kobaltového katalyzátoru podle vynálezu, který se vyznačuje tím, že na katalyzátor se působí při teplotě 120–135 °C: cyklohexylaminem, ve kterém se úsady rozpouštějí. Znečištěný cyklohexylamin se spolu s ostatním surovým cyklohexylaminem zpracuje destilací a úsady, které zůstanou v těžkých podílech z destilace, se spolu s nimi likvidují spalováním. Při tomto způsobu regenerace nedochází k poklesu mechanické pevnosti tablet katalyzátoru.

Oproti známým způsobům regenerace kobaltového katalyzátoru má regenerace podle vynálezu několik výhod:

- a) Nevyžaduje žádné zvláštní zařízení kromě přívodu kapaliny do reaktoru.
- b) Lze provádět přímo v každém reaktoru pro výrobu cyklohexylaminu, jelikož rozpouštění úsad se provádí při nižších teplotách, než jaké jsou při vlastní hydrogenaci anilinu.
- c) Katalyzátor po regeneraci není nutno redukovat, protože nedojde k oxidaci kobaltu.
- d) Použitý cyklohexylamin se zpracuje s ostatním surovým cyklohexylaminem na čistý cyklohexylamin a úsady, které kvantitativně zůstanou v těžkých zbytcích z destilace a spolu s nimi se likvidují spálením.
- e) Dojde prakticky k úplnému obnovení aktivity katalyzátoru.
- f) Doba potřebná pro regeneraci je mnohem kratší. Důsledkem všech uvedených výhod je celkové prodloužení životnosti katalyzátoru a snížení jeho jednicové spotřeby při současných úsporách energie, pracovních sil a zvýšení roční výroby oproti způsobu vedení procesu bez regenerace nebo s regenerací kyslíkem.
- g) Regeneraci katalyzátoru lze provést jinými organickými kapalinami jako aceton, benzen, metylisobutylketon a anilin.

Způsob regenerace kobaltového katalyzátoru dle vynálezu dokumentují následující příklady:

P ř í k l a d 1

Regenerace kobaltového katalyzátoru byla provedena v chlazeném trubkovém reaktoru používaném k hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin (CHA) po 3 500 hodinách provozu katalyzátoru. Během této doby poklesla celková aktivita katalyzátoru na 40 % původní aktivity a selektivita, vyjádřená obsahem vznikajících nežádoucích vedlejších produktů, se zhoršila 7krát. Hydrodynamický odpor katalytického lože se zvýšil o 125 %. Příčinou výše uvedených změn bylo zanesení katalyzátoru organickými úsadami. Analytickým rozbořem bylo zjištěno, že organické úsady obsahují široké spektrum různých typů aromatických látek o vysoké molekulové hmotnosti. Na jejich složení se však výrazně podílí pouze 3 typy látek a to z více než 95 % hmot. Jedná se o 2,5-dianilino-p-chinon, 1,5-dianilino-p-chinon-monoamil a 2,5-dianilino-p-chinon-dianil neboli azophemin. Tyto látky vznikají v hydrogenačním procesu oxidací anilinu a pak jeho následnou kondenzací. Jsou za tepla dobře rozpustné v řadě organických kapalin a lze je jejich působením velmi dobře odstranit z katalyzátoru. Na základě výše uvedených poznatků byly organické úsady z katalyzátoru odstraněny následujícím způsobem: Katalytické lože o celkovém objemu katalyzátoru 1,5 m³ a teplotě lázně v mezitrubkovém prostoru 135 °C bylo naplněno CHA a dále jím proplachováno rychlostí cca 300 l/h. Čistý CHA byl přiváděn do horní části reaktoru a ze spodní byl odváděn CHA znečištěný rozpuštěnými organickými úsadami. Odstraňování organických úsad z katalyzátoru působením CHA bylo ukončeno až po úplném odbarvení odtahovaného CHA.

Rozpuštěné organické úsady v CHA poskytují invenzivní barevné zabarvení, podle kterého lze dobře usuzovat na ukončení regenerace katalyzátoru. K odstranění organických úsad bylo spotřebováno celkem 12 m³ čistého CHA. Po vypuštění CHA z reaktoru bylo katalytické lože vysušeno v proudu dusíku za teploty lázně 130 °C. Po zahájení hydrogenace anilinu na CHA bylo dosaženo aktivity i selektivity kobaltového katalyzátoru jako u čerstvého katalyzátoru. Hydrodynamický odpor katalytického lože se snížil na původní hodnotu čerstvě nasypného katalyzátoru. Spotřebovaný CHA znečištěný rozpuštěnými organickými úsadami byl jednoduchou destilací přečištěn na svoji původní kvalitu.

P ř í k l a d 2

Na stejném zařízení a stejným způsobem byla provedena regenerace kobaltového katalyzátoru surovým CHA, tj. s CHA, který ještě nebyl destilován a v němž bylo obsaženo 5 % vedlejších produktů vznikajících při hydrogenaci anilinu na CHA. Při spotřebě 13 m³ surového CHA bylo takto provedenou regenerací docíleno stejných výsledků jako v příkladě 1.

P ř í k l a d 3

V laboratorním reaktoru o objemu 70 ml katalyzátoru byly prováděny regenerace desaktivovaného kobaltového katalyzátoru, který byl odebrán z provozního reaktoru po 3 500 hod provozu. Aktivita desaktivovaného katalyzátoru činila 40 % aktivity čerstvého katalyzátoru. Regenerace rozpuštěním vysokomolekulárních úsad bylo prováděno různými organickými kapalinami za podmínek uvedených v tabulce 1:

Použitá kapalina	Množství (ml)	Teplota (°C)	Aktivita po regeneraci (% aktivity čerstvého katalyzátoru)
aceton	500	50	91
benzen	500	73	93
MIBK	500	110	93
anilin	500	110	87

Vynález je možno využít při výrobě cyklohexylaminu hydrogenací anilinu v plynné fázi na pevně uloženém kobaltovém katalyzátoru v případech poklesu aktivity katalyzátoru nebo nárůstu hydrodynamického odporu katalytické vrstvy nebo u podobných technologií, kde pokles

aktivity katalyzátoru či nárůst hydrodynamického odporu katalytické vrstvy je způsoben vysokomolekulárními úsadami rozpustnými ve vhodných rozpouštědlech, která při působení na katalyzátor nesníží jeho pevnost.

P Ř E D M Ě T V Ý N Ě L E Z U

Způsob regenerace kobaltového katalyzátoru pro hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin v plynné fázi na pevném loži katalyzátoru, jehož deaktivace nebo zvýšený hydrodynamický odpor jsou způsobeny vysokomolekulárními organickými látkami ulpěnými na katalyzátoru vyznačený tím, že na katalyzátor se působí při teplotách 120-135 °C cyklohexylaminem.