



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217 344

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 09 80
(21) PV 6259-80

(51) Int. Cl. B 01 J 23/72
C 07 C 85/11

(40) Zveřejněno 26 03 82
(45) Vydáno 01 08 85

(75)
Autor vynálezu

DVOŘÁK BOHUMÍR ing.CSc.,
PAŠEK JOSEF doc.ing.CSc.,
HUDEC ANTONÍN ing.,
VEGER MILOŠ ing.,
LUBOJACKÝ JAROMÍR ing.,
PAVLAS PAVEL ing.,

PRAHA,
JABLONEC nad NISOU,
OSTRAVA,
JISTEBNÍK,
OSTRAVA

(54)

Měděný katalyzátor pro hydrogenaci aromatických nitrosloučenin
v plynné fázi a způsob jeho přípravy

Vynález se týká měděného katalyzátoru vhodného pro výrobu aromatických aminů katalytickou redukcí nitrolátek vodíkem v plynné fázi.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že nosič měděného katalyzátoru, obsahujícího 25 až 50 hmot. % mědi, je tvořen směsí křemičitanů a volných oxidů křemíku, hořčíku a jednoho ze skupiny vápník, zinek, mangan, chrom. Katalyzátor se připravuje vzájemným srážením dvou vícesložkových roztoků, z nichž jeden je směsí dusičnanu měďnatého, hořečnatého a jednoho alternujícího ze skupiny Ca, Zn, Mn, Cr a druhý uhličitánem sodným a hydroxidem sodným alkalinizovaný roztok vodního skla. Vysrážená sloučenina se filtruje, promývá, suší a dále tepelně zpracovává.

Vynález se týká měděného katalyzátoru pro výrobu aromatických aminů katalytickou redukcí nitrolátek vodíkem v plynné fázi a způsobu jeho přípravy.

K přípravě aromatických aminolátek katalytickou redukcí odpovídajících nitrosloučenin jsou nejčastěji používány měděné katalyzátory. Ne každý měděný katalyzátor je ekonomicky efektivní pro průmyslové účely. Jeho efektivnost je vedle katalytické aktivity a selektivity určována především životností. Životnost měděných katalyzátorů, speciálně při jejich aplikaci na redukcí nitroskupiny v plynné fázi, je limitována stabilitou vůči sintraci mědi, stabilitou mechanické pevnosti výlisků, kontaminací povrchu katalyzátoru uhlíkatými úsadami a resistencí vůči otravě sirnými sloučeninami.

Zvýšení tepelné stability mědi vůči sintraci se dosahuje především nanášením měděné složky na vysokopovrchové nosiče typu kysličník křemičitý nebo kysličník hlinitý, ale i kysličník chromitý tak, aby byla zajištěna vysoká disperzita mědi, a dále používáním tzv. stabilizátorů, mezi něž patří především barya, manganu, chromu a hořčíku. Příkladem prvního typu katalyzátoru s dobrou tepelnou stabilitou je mikrosferoidální katalyzátor, jehož postup přípravy je popsán v US patentu 2 891 094, nebo drobně zrněný katalyzátor $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, jehož postup přípravy je popsán v US pat. 3 136 818. Tyto katalyzátory mají mikroporézní strukturu, jsou vhodné pro technologie využívající fluidní techniky. Velký difúzní odpor těchto katalyzátorů spolu s vysokou reakční rychlostí redukce nitroskupiny mají za následek malé efektivní využití zrna katalyzátoru, a proto nejsou vhodné pro reaktory s pevným katalyzátorovým ložem.

Lepší efektivní využití zrna má katalyzátor s kombinovaným nosičem křemelina-silika-gel, jehož postup přípravy je předmětem čs. autorského osvědčení 175 686. Stabilita tohoto katalyzátoru vůči sintraci, ale zvláště stabilita mechanických vlastností jsou pro průmyslovou aplikaci v procesu katalytické redukce nitrobenzenu nevyhovující. Velmi dobrou stabilitu vůči sintraci, ale i stabilitu mechanických vlastností vykazují katalyzátory s příměsemi stabilizujícími disperzi mědi. Mezi tyto typy katalyzátorů patří mědnatochromité katalyzátory s příměsemi BaO a MnO_2 a katalyzátor, jehož složení a postup přípravy jsou popsány polským patentem 67 727. Zmíněný katalyzátor se vyznačuje tím, že vedle měděné aktivní komponenty obsahuje 30 až 60 hmot. % kysličníku hořečnatého a 5 až 50 % kysličníku křemičitého, přičemž oxid křemičitý obsažený v katalyzátoru je ve formě amorfního křemičitanu hořečnatého. Nevýhodou uvedeného typu katalyzátoru je, že katalyzátorová hmota je málo stlačitelná a na suché cestě se velmi obtížně formuje. Lisovací podmínky jsou nastavitelné v úzké oblasti, což je pro tabletování v provozním měřítku nevhodná vlastnost, vedoucí k velké nehomogenitě v mechanické pevnosti výlisků, popřípadě k vysoké spotřebě raznic. Dalším nedostatkem, projevujícím se především nižší efektivní katalytickou aktivitou, je jeho poměrně vysoká sypná hmotnost, a to 1100 až 1250 kg/m^3 . Vysoká sypná hmotnost 1400 až 1750 kg/m^3 je též nedostatkem mědnatochromitých katalyzátorů.

Všechny uvedené nedostatky odstraňuje měděný katalyzátor a způsob jeho přípravy podle vynálezu.

Měděný katalyzátor pro hydrogenaci aromatických nitrosloučenin v plynné fázi,

obsahující 25 až 50 hmot. % mědi na nosiči, podle vynálezu se vyznačuje tím, že nosič je tvořen směsí křemičitanů a volných oxidů křemíku, hořčíku a jednoho ze skupiny kovů vápník, zinek, mangan, chrom. Jednotlivé složky v nosiči jsou v molárních poměrech :

$\text{SiO}_2/\text{MgO} = 1$ až $1,2$ a $\text{MgO}/\text{MeO} = 7,2$ až $2,6$, kde Me je vápník, zinek, mangan, chrom. Podstatou způsobu přípravy měděného katalyzátoru podle vynálezu je, že katalyzátor je připravován vzájemným srážením při teplotě 20 až 50°C , výhodně 20 až 35°C , dvou vícesložkových vodných roztoků, z nichž jeden je směsí dusičnanu měďnatého, hořečnatého a jednoho alternativního ze skupiny vápník, zinek, mangan, chrom, a druhý uhličitanem sodným a hydroxidem sodným alkalizovaný roztok vodního skla. Srážení je prováděno při hodnotě pH výsledné směsi 9 až 13 a odfiltrovaná, promytá, vysušená a zformovaná hmota je tepelně zpracována ve vzdušné atmosféře při teplotě 350 až 550°C .

Směsné srážení je výhodné provádět za intenzivního míchání připouštěním alkalizovaného roztoku vodního skla ke směsi roztoku dusičnanů, přičemž hodnota pH na konci srážení se pohybuje v rozmezí 9 až 13 .

Směsné srážení je také výhodné provádět při konstantní hodnotě pH výsledné směsi v rozmezí 9 až 13 , výhodně 10 až 12 , přičemž srážení je realizováno paralelním nátokem dvou uvedených vodných roztoků s konstantním poměrem rychlostí jejich dávkování. Směs je intenzivně míchána. Získaná hmota se odděluje od měděného louhu filtrací, sraženina se důkladně promyje vodou teplou 70 až 90°C . Při teplotě 105 až 120°C vysušená a zformovaná katalyzátorová hmota se podrobí kalcinaci ve vzdušné atmosféře při teplotě 350 až 550°C , nejlépe při 450 až 500°C .

Popsaný postup výroby a složení katalyzátoru vede k dobře tabletovatelné katalyzátorové hmotě, dovolující v souladu s požadavky na mechanickou pevnost výlisku v širokém rozsahu měnit lisovací podmínky. Předností popisovaného způsobu výroby katalyzátoru je, že připravené výlisky mají při vysoké mechanické pevnosti (cca 30 MPa) relativně nízkou sypanou hmotnost 900 až 980 kg/m^3 , a tedy v důsledku vyšší porózy poměrně dobré efektivní využití zrna katalyzátoru. Velikost hodnoty sypané hmotnosti je závislá na složení připravovaných katalyzátorů, klesá se snižujícím se obsahem aktivní komponenty a s klesajícím poměrem MgO/MeO , zvláště v přítomnosti vápenaté a zinečnaté příměsi. Katalytická aktivita připravovaných katalyzátorů s rostoucím obsahem mědi naopak roste. Při obsazích mědi pod 30 hmot. % je katalytická aktivita již relativně nízká, nad 45 hmot. % se již poněkud snižuje stabilita mechanické pevnosti i stabilita vůči sintraci. Dispersitu aktivní komponenty a tím i katalytickou aktivitu zvyšují všechny ve vynálezu popisované příměsi, pozitivní vliv na zvýšení katalytické aktivity však má i postup směsného srážení při konstantní hodnotě pH.

Způsob výroby měděného katalyzátoru podle vynálezu vede k přípravě vysoce selektivních a aktivních katalyzátorů, jejich katalytická aktivita je srovnatelná s dražšími mědnatochromitými katalyzátory a je o 20 až 50% vyšší než aktivita měděného katalyzátoru na silikátu jako nosiči.

Vynález blíže objasňuje následující příklady.

Příklad 1

Do srážecí nádoby o objemu 5 L byl předložen 13 % vodný roztok dusičnanů (I). 1.53 kg roztoku (I) obsahovalo 0,093 kg kryst. dusičnanu měďnatého, 0,092 kg kryst. dusičnanu kořečnatého a 0,013 kg kryst. dusičnanu vápenatého. Do tohoto roztoku byl za stálého intenzivního míchání dávkován 10 % alkalizovaný roztok vodního skla, obsahující 0,109 kg vodního skla sodného o koncentraci SiO_2 25 hmot. % a 0,061 kg hydroxidu sodného. Při srážení vznikala světle pastelově modrá, jemně disperzní sedlina, matečný roztok měl na konci srážení hodnotu pH cca 11. Po dvouhodinovém stání byla suspenze filtrována, dobře promyta destilovanou vodou teplou 70 až 80 °C, filtrační koláč sušen po dobu 15 hodin v sušárně při teplotě 105 až 115 °C. Suchá hmota byla po vydrčení zhomogenizována s 2 hmot. % grafitu a tabletována. Tablety byly kalcinovány 3 hod. při teplotě 350 °C a 1 hod. při 500 °C.

Příklad 2

Do srážecí nádoby objemu 6 L byly předloženy 2 L destilované vody, zalkalizované hydroxidem sodným na hodnotu pH = 11,5. Do intenzivně míchané vody pak byly ze zásobníku paralelně dávkovány srážecí roztoky (I, II), při dodržení konstantního poměru rychlosti jejich dávkování. Srážecí roztok (I) byl 10,2 % vodný roztok solí, obsahující 0,798 kg kryst. dusičnanu měďnatého, 0,790 kg kryst. dusičnanu hořečnatého a 0,139 kg krystalického dusičnanu vápenatého, resp. 0,143 kg kryst. dusičnanu zinečnatého, nebo 0,139 kg kryst. dusičnanu manganatého, event. 0,193 kg kryst. dusičnanu chromitého, druhý roztok (II), 13 % alkalizovaný roztok vodního skla, obsahoval 0,932 kg vodního skla sodného o koncentraci SiO_2 25 hmot. %, 0,450 kg hydroxidu sodného a 0,240 kg bezvodného uhličitanu sodného. Při paralelním nátoku srážecích roztoků popsaného složení probíhalo srážení při konstantní hodnotě pH rovné přibližně 11. V průběhu srážení byla ze srážecí nádoby kontinuálně odpouštěny suspenze vznikající katalyzátorové hmoty tak, aby celkový objem suspenze byl během srážení konstantní. Ze srážecí nádoby odtékala suspenze do zásobníku. Takto semikontinuálně připravená šarže byla ponechána zrání po 3 hodiny. Potom byla suspenze na filtru oddělena od matečného louhu a důkladně promyta vodou teplou 60 až 80 °C. Filtrační koláč byl při teplotě 110 až 115 °C sušen po dobu 13 hodin v elektricky vytápěné teplovzdušné sušárně. Suchá hmota byla po vydrčení smíchána s 2 hmot. % grafitu a tabletována. Tablety o rozměrech 5 x 5,2 mm byly kalcinovány při teplotě 500 °C po dobu 3 hodin, na kalcinační teplotu byly vyhrátý během 60 minut.

Příklad 3

Do srážecí nádoby, ve které bylo předloženo 250 L demineralizované vody, zalkalizované na hodnotu pH = 11, byly za intenzivního míchání paralelně dávkovány dva vícesložkové roztoky, při dodržení konstantního poměru rychlostí jejich dávkování. Roztok I (588 L) obsahoval 39,9 kg kryst. dusičnanu měďnatého, 39,5 kg kryst. dusičnanu hořečnatého a 5,7 kg kryst. dusičnanu vápenatého. Roztok II (657 lit.) obsahoval 46,6 kg vodního skla

sodného o koncentraci SiO_2 25 hmot. %, 22,5 kg hydroxidu sodného a 12 kg bezvodého uhlíkatu sodného. Po vysrážení, které bylo ukončeno za 30 minut, byla sytější pastelově modrá suspenze za občasného míchání ponechána 2 hodiny zrání. Takto připravená suspenze byla potom filtrována a promývána demineralizovanou, 70 až 90 °C teplou vodou. Mechanicky rozmělněný filtrační koláč byl sušen v teplovzdušné sušárně při teplotě 100 až 110 °C po dobu 15 hodin. Suchá hmota byla rozdrcena v čelistovém drtiči a frakce s velikostí zrna pod 0,8 mm po smíchání s 2 hmot. % maziva tabletována. Výlisky velikosti 5,0 x 5,15 mm byly kalcinovány ve vzdušné atmosféře při teplotě 500 °C po dobu 3,5 hodiny. Tablety katalyzátoru byly na kalcinační teplotu zahřáty během 80 minut.

Příklad 4

Katalytická aktivita měděných katalyzátorů byla testována reakcí, redukce nitrobenzenu na anilin, probíhající v plynné fázi v integrálním, pseudoizotermním reaktoru. Katalytické vlastnosti katalyzátorů připravených postupem popsáním v příkladech 1 až 3 charakterizují hodnoty relativních katalytických aktivit (a_1 , a_2), uvedených v tabulce I. Hodnoty relativních katalytických aktivit jsou vztaženy k aktivitě komerčně vyráběného katalyzátoru měď na silikagelu, jehož aktivita byla zvolena jednotkovou, a byly získány jako poměr zatížení srovnávaných katalyzátorů, při nichž je dosaženo stejné konverze. Vliv příměsi na katalytické vlastnosti katalyzátoru $\text{Cu/MgO} - \text{SiO}_2$ demonstruje srovnání hodnot relativních katalytických aktivit katalyzátorů, jejichž postup přípravy je uveden v příkladech 1 - 3, s hodnotou relativní katalytické aktivity katalyzátoru připraveného podle polského patentu 67 727.

Před měřením katalytické aktivity byly všechny katalyzátory aktivovány při teplotě 220 °C směsí plynů dusík a vodík v molárním poměru 10, po hodinové aktivaci byl molární poměr snížen na hodnotu 5, nakonec byly katalyzátory rovněž 1 hodinu aktivovány v proudu čistého vodíku při teplotě 260 °C. Katalytické vlastnosti připravených měděných katalyzátorů jsou shrnuty v tab. I.

Tabulka I .

Hodnoty relativních katalytických aktivit

Katalyzátor	Obsah Cu (hmot.%)	Typ použité příměsi	Mechanická pevnost po kalcinaci (MPa)	Velikost zrna (mm)	Rel.kat. aktivita a_1 a_2	
Komerční Cu/SiO_2	33	-	37,0		1,0	1,0
Příprav.podle pol. pat. 67 727		-	18,0		1,18	1,29
Viz příklad I	35	Ca^{2+}	23,5	5 x 5	1,36	1,29
	35	Ca^{2+}	29,7		1,59	1,48
Viz příklad II	35	Zn^{2+}	35,6		1,58	1,33
	35	Mn^{2+}	35,9		1,58	1,36
	35	Cr^{3+}	25,5		1,93	1,88
Viz příklad III	35	Ca^{2+}	26,4		1,48	1,43

Legenda k tabulce I :

- a_1 hodnota relativní katalytické aktivity vztažená na jednotku hmoty katalyzátoru,
 a_2 hodnota relativní katalytické aktivity vztažená na objemovou jednotku katalyzátoru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Měděný katalyzátor pro hydrogenaci aromatických nitrosloučenin v plynné fázi, obsahující 25 až 50 % hmot. mědi na nosiči, vyznačující se tím, že nosič je tvořen směsí křemičitanů a volných oxidů křemíku, hořčíku a jednoho ze skupiny vápník, zinek, mangan, chrom, přičemž jednotlivé složky v nosiči jsou v molárních poměrech :
 $\text{SiO}_2/\text{MgO}/1$ až 1,2 a $\text{MgO}/\text{MeO} = 7,2$ až 2,6, kde $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cr}$.
2. Způsob přípravy měděného katalyzátoru podle bodu 1, vyznačující se tím, že se při teplotě 20 až 50 °C, výhodně 20 až 35 °C vzájemně svazují dva vícesložkové vodné roztoky, z nichž jeden je směsí dusičnanu měďnatého, hořečnatého a jednoho alternujícího ze skupiny vápník, zinek, mangan, chrom a druhý uhličitanem sodným a hydroxidem sodným alkalizovaný roztok vodního skla, přičemž srážení je prováděno při hodnotě pH výsledné směsi v rozmezí 9 až 13, odfiltrovaná, promytá, vysušená a zformovaná hmota je tepelně zpracována ve vzdušné atmosféře při teplotě 350 až 550 °C.
3. Způsob přípravy měděného katalyzátoru podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že vzájemné srážení se provádí za intenzivního míchání připouštěním alkalizovaného roztoku vodního skla ke směsi vodného roztoku dusičnanů měďnatého, hořečnatého a jednoho alternujícího ze skupiny vápník, zinek, mangan, chrom, přičemž hodnota pH na konci srážení leží v rozmezí 9 až 13.
4. Způsob přípravy měděného katalyzátoru podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že směsné srážení se provádí při konstantní hodnotě pH výsledné směsi v rozmezí 9 až 13, výhodně 10 až 12, přičemž srážení je prováděno paralelním nátokem vodných roztoků, z nichž jeden je směsí dusičnanů měďnatého, hořečnatého a jednoho alternujícího ze skupiny vápník, zinek, mangan, chrom a druhý alkalizovaný roztok vodního skla, s konstantním poměrem rychlosti jejich dávkování, za intenzivního míchání.