



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) 263848

(13) B1

(21) PV 5996-87.F
(22) Přihlášeno 14 08 87

(40) Zveřejněno 16 09 88
(45) Vydáno 15 07 89

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

(75)
Autor vynálezu

GRAPL JIŘÍ ing., PAVLAS PAVEL ing., OSTRAVA, DVOŘÁK
BOHUMÍR ing. CSc., PRAHA, LUBOJACKÝ JAROMÍR ing., JISTEBNÍK

(54) Způsob aktivace kobaltového katalyzátoru pro selektivní hydrogenaci anilinu

(57) Navržený postup řeší způsob zlepšení vlastností kobaltového katalyzátoru pro hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin v plynné fázi. Podstata postupu spočívá v tom, že katalyzátor je po redukci vodíkem zpracováván v horkém, nejlépe vroucím cyklohexylaminu. Navržený postup je možno použít v reaktoru pro hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin.

Vynález popisuje způsob aktivace kobaltového katalyzátoru, vedoucí ke zvýšení jeho selektivity a aktivity pro selektivní hydrogenaci a nilinu na cyklohexylamin.

Účinnou složkou katalyzátoru pro selektivní hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin v plynné fázi je kovový kobalt jemně rozptýlený na nosiči. V takové formě však výrobce kobaltový katalyzátor nedistribuuje a často ani nevyrábí, neboť tato forma je pyroforická, na vzduchu nestálá. Aktivní kovová disperze musí být proto buď předem stabilizována, anebo se připravuje aktivací prekursorů kobaltu až před vlastní aplikací katalyzátoru.

Aktivace stabilizovaného katalyzátoru spočívá v odstranění povrchově sorbovaného kyslíku, popř. jiné látky. Aktivace katalyzátoru s prekursory, kterými jsou nejčastěji oxidy, hydroxid, amokomplexy, event. soli některých anorganických či organických kyselin, je založena na jejich přeměně na kovový kobalt. K této přeměně dochází buď redukcí, nebo tepelným rozkladem a následnou redukcí oxidů. Podmínky redukce mají značný vliv na výslednou aktivitu a selektivitu katalyzátoru. Tak např. nízká teplota a nedostatečná doba redukce vede k přípravě katalyzátoru s nízkou aktivitou a selektivitou. Vysoká teplota redukce, nebo dlouhá expozice při této teplotě rezultuje rovněž v přípravě málo aktivního katalyzátoru.

Vedle podmínek redukce mají značný vliv na aktivitu, ale především na selektivitu katalyzátoru příměsi. Zatímco negativní vliv podmínek redukce lze jejich optimalizací eliminovat, vliv některých příměsí na selektivitu nelze volbou podmínek redukce potlačit nebo odstranit. Při systematickém studiu příčin proměnné selektivity kobaltového katalyzátoru pro cyklohexylaminový proces jsme našli postup, který umož-

ňuje dodatečně zvýšit selektivitu i aktivitu katalyzátoru pro tento proces.

Nově navrhovaný způsob aktivace nosičového kobaltového katalyzátoru pro selektivní hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin spočívá v tom, že katalyzátor je po redukcí vodíkem zpracováván v horkém (80 až 135 °C), nejlépe vroucím cyklohexylaminu po dobu 2 až 24 hodin. Doba expozice v cyklohexylaminu závisí na teplotě, ale hlavně na obsahu nežádoucích příměsí, jejichž povrchové koncentrace je selektivní extrakcí cyklohexylaminem snižována pod určitou limitní hodnotu.

Předností popsaného způsobu zvyšování selektivity a aktivity kobaltového katalyzátoru pro cyklohexylaminový proces je, že ho lze realizovat v procesním reaktoru, a to nejen na začátku, ale i v průběhu vlastního katalytického procesu. Popsaný vynález nejlépe dokumentují dále uvedené příklady.

Příklady

Prekursorem aktivní složky komerčního kobaltového katalyzátoru pro selektivní hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin je směs oxidu kobaltnatého-kobaltitého a uhlíkatu dihydroxydikobaltnatého. Tyto prekursorů konvertují při redukcí vodíkem na jemně rozptýlený, kovový kobalt. V následující tabulce I jsou porovnány katalytické vlastnosti standardně redukovaného katalyzátoru (1) s katalyzátorem (2), který byl po standardní redukcí vodíkem zpracován 6 hodin za atmosférického tlaku ve vroucím cyklohexylaminu. Relativní hodnoty aktivity a selektivity byly měřeny v laboratorním integrálním reaktoru za srovnatelných podmínek, jmenovitě při teplotě chladicí lázně 160 °C a molárním poměru vodíku : anilinu = 20.

Tabulka I

Vliv způsobu aktivace na vlastnosti kobaltového katalyzátoru pro selektivní hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin

Označ. katal.	Způsob aktivace				Relativní katalytická aktivita selektivita	
	redukce H ₂ teplota (°C)	dobu (h)	zpracování v CHA teplota (°C)	dobu (h)		
1	260	10	—	0	1,00	1,00
2	260	10	135	6	1,05	1,82

CHA — cyklohexylamin

Hodnota selektivity udává poměr obsahů dicyklohexylaminu v reakčních směsích po hydrogenaci anilinu na standardním (1) a posuzovaném (2) katalyzátoru při konstantní konverzi.

Příklad 2

Komerční kobaltový katalyzátor má stejné složení jako v příkladu 1, liší se však

proveniencí a kvalitou oxidu kobaltnato-kobaltitého. Vliv kvality této suroviny na vlastnosti komerčního katalyzátoru je patrný ze srovnání katalyzátorů (1) a (3), viz tabulka II.

Vliv způsobu aktivace podle vynálezu na vlastnosti katalyzátoru přesvědčivě dokumentuje porovnání katalytické aktivity a selektivity katalyzátorů (3) a (4).

Tabulka II

Vliv způsobu aktivace na vlastnosti kobaltového katalyzátorů pro selektivní hydrogenaci anilinu na cyklohexylamin.

Označ. katal.	Způsob aktivace		Relativní katalytická			
	redukce H ₂ teplota (°C)	zpracování v CHA dobu (h)	teplota (°C)	dobu (h)	aktivita	selektivita
1	260	10	—	0	1,00	1,00
3	260	10	—	0	0,91	0,094
4	260	10	135	0	1,16	0,71

Význam symbolů a veličin stejný jako v tabulce I.

Příklad 3

Nově navržený způsob aktivace byl vyzkoušen v produkčním cyklohexylaminovém

reaktoru. Způsob aktivace podle vynálezu byl aplikován na jednu z výrobních šarží komerčního kobaltového katalyzátoru, částečně deaktivovaného po přibližně 10 000 hodinách jeho provozu. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce III.

Tabulka III

Vliv nového aktivčního postupu na vlastnosti částečně deaktivovaného kobaltového katalyzátoru pro výrobu cyklohexylaminu.

Způsob aktivace		Doba		Zatížení katalyzátoru (kg _{AM} ⁻³ · · kat ^{h-1})	Konverze (%)	Obsah DCHA (hmot. proc.)
redukce H ₂ teplota (°C)	dobu (h)	zpracování v CHA teplota (°C)	činnosti katalyz. (h)			
245	90	—	0	0	330	94,0
245	90	120	12	10 100	330	99,5
						9,8
						5,0

CHA a DCHA — cyklohexylamin a dicyklohexylamin

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob aktivace kobaltového katalyzátoru pro selektivní hydrogenaci anilinu v plynné fázi vyznačený tím, že se na katalyzátor

po redukci vodíkem působí 80 až 135 °C teplým, s výhodou vroucím cyklohexylaminem po dobu 2 až 24 hodin.