



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.01.76 (P. 186590)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.77

Opis patentowy opublikowano: 16.07.1979

Int. Cl.² B01J 23/72
C07C 49/30

Twórcy wynalazku: Andrzej Kasznia, Józef Szparski, Tadeusz Jagiełło, Konstanty Makal, Jerzy P. Gawłowski, Roman Duraczyński

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe im. Feliksa Dzierżyńskiego, Tarnów (Polska)

Katalizator do procesu odwodorniania cykloheksanolu do cykloheksanonu i sposób jego wytwarzania

1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do procesu odwodorniania cykloheksanolu do cykloheksanonu i sposób wytwarzania tego katalizatora.

Cykloheksanon będący półproduktem w technologii produkcji kaprolaktamu otrzymuje się w skali przemysłowej poprzez katalityczne odwodornienie cykloheksanolu głównie na katalizatorze cynkowo-żelazowym, stanowiącym stopy cynku i żelaza, mieszaniny proszków żelaza i cynku o różnym stosunku składników, względnie ocynkowane wytwory z żelaza. Te ostatnie są to przede wszystkim pierścienie uformowane z ocynkowanej, niskowęglowej blachy stalowej, przy czym grubość powłok cynkowych może się wahać od kilkudziesięciu do kilkuset mikrometrów.

Niezależnie od postaci katalizatora w celu uzyskania wysokiego stopnia konwersji cykloheksanolu, proces odwodornienia trzeba prowadzić w temperaturze około 420°C, przy czym w miarę obniżania się aktywności katalizatora, dla podtrzymania przereagowania na tym samym poziomie, musi się zwiększać stopniowo temperaturę procesu odwodornienia.

Wadą wynikającą ze stosowania wspomnianego katalizatora jest fakt, że ze wzrostem temperatury odwodornienia wzrasta równocześnie zawartość niepożądanych produktów ubocznych w produkcie odwodornienia. I tak, dla przykładu, przy zwiększaniu temperatury odwodornienia z 350°C do 480°C konwersja cykloheksanolu do cykloheksanonu na katalizatorze cynkowo-żelazowym, uformowanym z ocynkowanego żelaza w pierścienie o średnicy 5—6 mm, rośnie z 34,6% do 88,5 %, lecz równo-

2

częściej wzrasta zawartość niepożądanych produktów ubocznych: cykloheksen-2-onu-1 z 0,003 % do 0,26 %, cykloheksanu z 0,01 % do 0,3 %, cykloheksenu z 0,04 % do 2,1 % cykloheksenylocykloheksanonu z 0,04 % do 2 %. W konsekwencji tego bardzo poważnie wzrastają straty surowcowe oraz komplikuje się proces wydzielania i oczyszczania cykloheksanonu.

W procesie wytwarzania cykloheksanonu na katalizatorze cynkowo-żelazowym trzeba zatem często przerywać tok produkcji i przeprowadzać regenerację katalizatora przez przedmuchiwanie złoża mieszkankami azotu i powietrza oraz wypalanie nagromadzonych na powierzchni katalizatora sadzy i substancji smolistych. Zmniejsza to zdolność produkcyjną reaktora i w dużym stopniu absorbuje nadzór techniczny instalacji, a także stwarza możliwość powstawania w tym czasie rys i pęknięć wymurówki ogniotrwałej korpusu reaktora.

Inną wadą katalizatorów cynkowo-żelazowych jest tendencja do zgrzewania się poszczególnych ziaren katalizatora po dłuższej jego pracy, w wysokiej temperaturze co znacznie utrudnia i czyni pracochłonnym zabieg usuwania zużytego katalizatora z rur reaktora. Obserwuje się również niekiedy w tych warunkach zjawisko pęczenia kontaktu, które może doprowadzić do rozerwania rur reakcyjnych, względnie wyrywania rur reakcyjnych z dna sitowego reaktora.

Ze stanu techniki znane są prace, w których celem obniżenia temperatury procesu odwodornienia cykloheksanolu zaleca się stosować jako katalizatory: miedź typu Raneya lub osadzoną na nośnikach z aktywnymi dodat-

kami bizmutu, glinu, chromu, magnezu, żelaza, cynku, niklu, baru i tym podobnych.

Jednakże cykloheksanon surowy powstający przy odwodornieniu cykloheksanolu na katalizatorach miedziowych ustępuje pod względem jakości ketonowi wytworzonemu na katalizatorach cynkowo-żelazowych.

Wśród produktów ubocznych występuje głównie cykloheksen i 2-cykloheksylocykloheksanon, a ich łączna zawartość może wynosić 2—5 % wagowo, nawet przy niższym stopniu konwersji cykloheksanolu. Skomplikowany jest również proces regeneracji zdolności katalitycznej dla katalizatorów tego typu.

Celem niniejszego wynalazku jest wyeliminowanie wskazanych powyżej wad i opracowanie katalizatora nowego typu, umożliwiającego przeprowadzenie procesu odwodornienia cykloheksanolu do cykloheksanonu w niższych temperaturach niż w przypadku znanych dotychczas katalizatorów cynkowo-żelazowych, lecz z równie wysokimi stopniami konwersji, o wysokim stopniu selektywności i przedłużonym czasie eksploatacji pomiędzy kolejnymi okresami regeneracji katalizatora.

Zgodnie z niniejszym wynalazkiem katalizator do procesu odwodornienia cykloheksanolu do cykloheksanonu jest układem warstwowym metali, w którym na pocynkowanym podłożu żelaznym utworzona jest powłoka z miedzi naniesionej w ilości średnio od 0,0001 g do 0,050 g na 1 cm² powierzchni podłoża, a korzystnie od 0,0003 g do 0,010 g na 1 cm² powierzchni podłoża.

Sposób wytwarzania katalizatora według wynalazku polega na zanurzeniu lub polewaniu uprzednio oczyszczonego i ewentualnie odpowiednio uformowanego podłoża roztworem soli miedziowej lub amomiedziowej o stężeniu od 0,01 mola do 1,1 moli w litrze w temperaturze nie przekraczającej 45°C, korzystnie w temperaturze 15—35°C, aż do uzyskania pożądanej ilości miedzi na podłożu, a następnie przemyciu wodą, ewentualnie rozcieńczonym roztworem amoniaku i/lub rozcieńczonym kwasem mineralnym lub organicznym i wodą oraz wysuszeniu i ewentualnie uformowaniu katalizatora w znany sposób.

Zgodnie z wynalazkiem powłoki z miedzi mogą być nakładane z kąpeli chemicznych zawierających dodatki substancji ułatwiających redukcję miedzi z jej soli jak na przykład hydrazyna lub jej pochodne, a także formaldehyd i podfosforyny.

Rozwiązaniem sposobu wytwarzania katalizatora według wynalazku jest również nakładanie powłoki miedzianej najpierw z roztworu amoniakalnego, a następnie z roztworu kwaśnego soli miedzi.

Roztwór stosowany do nakładania powłoki może być wykorzystywany wielokrotnie, najlepiej po uzupełnieniu w nim zawartości miedzi do stężenia początkowego.

Katalizator według wynalazku został przebadany w przemysłowej instalacji odwodornienia cykloheksanolu do cykloheksanonu i wykazał szereg istotnych zalet w porównaniu ze stosowanymi dotychczas katalizatorami cynkowo-żelazowymi.

Optymalna temperatura procesu odwodornienia z użyciem katalizatora według wynalazku jest niższa o 30—50°C od temperatur w jakich trzeba pracować stosując katalizator cynkowo-żelazowy. Konwersja cykloheksanolu wahała się w granicach 75—80 % wagowo i nie obniżała się mimo, że okres eksploatacji jednostki pomiędzy dwoma kolejnymi reaktywacjami złoża przedłużono dwukrotnie. W całym tym okresie nie obserwowano wzrostu

oporów przepływu reagentów przez przestrzeń reakcji co dowodzi, że na złożu katalizatora praktycznie nie zachodzą procesy powodujące gromadzenie się sadzy i substancji smolistych. Obniżył się również wskaźnik zużycia metanu służącego jako medium dostarczające ciepło reakcji. Poprawiła się także selektywność procesu odwodornienia cykloheksanolu.

Na katalizatorze sporządzonym według wynalazku otrzymano cykloheksanon surowy, w którym zawartość cykloheksanu w porównaniu z produktem uzyskanym z analogicznie pracującej instalacji lecz załadowanej katalizatorem cynkowo-żelazowym była niższa o 0,03 %, cykloheksenu o 0,2 %, cykloheksenylocykloheksanonu o 0,6 %.

Innymi słowy w wyniku stosowania katalizatora według wynalazku osiąga się korzystniejsze wskaźniki zużycia surowców i mediów energetycznych oraz bardziej efektywne wykorzystanie aparatury, a co za tym idzie i zwiększenie produkcji reaktora.

Przykład I. 50 g blachy stalowej ocynkowanej uformowanej w pierścieniu o średnicy 5—6 mm i tej samej wysokości zanurzono do roztworu sporządzonego przez zmieszanie 100 ml 0,4 molarnego roztworu siarczanu miedziowego oraz 24 ml wody amoniakalnej ($d=0,92 \text{ g/cm}^3$). Po upływie 2 minut roztwór soli amomiedziowej zdekantowano i pomiedziowane pierścienie przemyto 300 ml 0,5 % kwasu siarkowego, a następnie wodą do odczynu obojętnego. Otrzymany katalizator zawierał przeciętnie 1,1 mg Cu/1 cm² powierzchni.

Przykład II. 50 g blachy stalowej ocynkowanej zanurzono do roztworu sporządzonego przez zmieszanie 100 ml 0,8 molarnego roztworu siarczanu miedziowego z 50 ml wody amoniakalnej ($d=0,92 \text{ g/cm}^3$) i 20 ml 2 %-owego roztworu siarczanu hydrazyny. Po upływie 1,5 minuty blachę wyjęto i opłukano 0,1 %-owym roztworem kwasu siarkowego. Po wysuszeniu na powietrzu z pomiedziowanej blachy uformowano pierścienie o średnicy 15 mm i tej samej wysokości. Otrzymany katalizator zawierał przeciętnie 3,8 mg Cu/1 cm² powierzchni.

Przykład III. 50 g blachy stalowej ocynkowanej zanurzono do 0,2 molarnego roztworu soli amomiedziowej o temperaturze 30—35°C. Po upływie 4,5 minuty blachę wyjęto z kąpeli miedziującej oraz sphukano kolejno 1 %-owym roztworem wodorotlenku amonowego i 0,15 %-owym roztworem kwasu siarkowego. Po osuszeniu na powietrzu z blachy uformowano katalizator w postaci pierścieni o wymiarach jak w przykładzie I. Zawierał on przeciętnie 1,22 mg Cu/1 cm² powierzchni.

Przykład IV. 570 g blachy stalowej ocynkowanej uformowanej w pierścieniu jak w przykładzie I zanurzono do 1000 ml 0,04 molarnego roztworu soli miedziowej o pH około 3,5. Po upływie 20—30 sekund roztwór soli miedziowej zdekantowano i pierścienie przemyto 1 litrem wody destylowanej oraz osuszone. Otrzymany katalizator zawierał 0,45 mg Cu/1 cm² powierzchni.

Przykład V. Do trzech rur o średnicy 25 mm i wysokości 1100 mm z umieszczoną na dnie siatką nośną załadowano po 400 ml pierścieni wykonanych z blachy stalowej ocynkowanej o wymiarach jak w przykładzie I, odłuszczonych przez przemycie rozpuszczalnikami, np. tróchloroetylenem i osuszonych na powietrzu. Do pierwszej rury wiano 1 litr 0,06 molarnego roztworu soli miedziowej. Wyphywający z dołu rury roztwór zebrano i dodano do niego soli miedziowej w ilości koniecznej do podwyższenia stężenia soli miedzi w roztworze do wartości początkowej. Otrzymany roztwór przelano przez drugą rurę, po-

5

czym ponownie jak wyżej podwyższono stężenie miedzi w roztworze i przelano go przez trzecią rurę. Złoże w każdej z rur opłukano wodą. Otrzymano 1200 ml pomiedziowanego katalizatora zawierającego przeciętnie 0,65 mg Cu/1 cm² powierzchni.

Przykład VI. 50 g blachy stalowej ocynkowanej uformowanej w pierścienie jak w przykładzie I zanurzono do roztworu sporządzonego przez zmieszanie 70 ml 0,4 molarne roztworu siarczanu miedziowego oraz 17 ml wody amoniakalnej ($d=0,915 \text{ g/cm}^3$). Po upływie 5 minut roztwór zdekantowano, a pierścienie przemyto 100 ml 1 %-owego roztworu wodorotlenku amonowego i dwukrotnie porcjami po 50 ml 0,15 %-owego kwasu siarkowego. Następnie pierścienie zanurzono na 3 minuty do 0,4 molarne roztworu siarczanu miedziowego i w końcu przepłukano je dwukrotnie porcjami po 100 ml 0,5 %-owego kwasu siarkowego oraz wodą i osuszono na powietrzu. Otrzymany katalizator zawierał przeciętnie 5,5 mg Cu/1 cm² powierzchni.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator do procesu odwodornienia cykloheksanolu do cykloheksanonu, stanowiący układ warstwowy metali, **znamienny tym**, że składa się z ocynkowanego podłoża żelaznego i naniesionej na nim powłoki z miedzi

6

w ilości średnio od 0,0001 g do 0,050 g na 1 cm² powierzchni podłoża, a korzystnie od 0,0003 g do 0,010 g na 1 cm² powierzchni podłoża.

2. Sposób wytwarzania katalizatora do procesu odwodornienia cykloheksanolu do cykloheksanonu, **znamienny tym**, że oczyszczone i ewentualnie uformowane podłoża żelazne ocynkowane zanurza się w roztworze lub polewa roztworem soli miedziowej lub amomiedziowej o stężeniu od 0,01 mola do 1,1 moli w litrze w temperaturze nie przekraczającej 45°C, korzystnie w temperaturze 15—35°C, aż do uzyskania pożądanej ilości miedzi na podłożu, następnie przemywa wodą, ewentualnie rozcieńczonym roztworem amoniaku i/albo rozcieńczonym kwasem mineralnym lub organicznym i wodą oraz suszy i ewentualnie formuje w znany sposób.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się roztwory do nakładania powłok z miedzi zawierające dodatki znanych substancji ułatwiających proces redukcji miedzi z jej soli.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że powłoki z miedzi nakłada się najpierw z roztworu amoniakalnego, a następnie z kwaśnego roztworu soli miedzi.

5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że roztwór użyty do nakładania powłoki miedziowej wykorzystuje się ponownie po uzupełnieniu w nim stężenia soli miedzi.