



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0154 195

Int.Cl.³

3(51) B 01 J 23/74

B 01 J 23/94

C 07 C 85/11

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J/ 225 035

(22) 07.11.80

(44) 03.03.82

- (71) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT"; DD;
(72) LAMBRECHT, WOLFGANG, DR., DIPL.-CHEM.; WYGODA, SIEGFRIED;
THAETNER, RICHARD, DR., DIPL.-CHEM.; KIESER, HARTMUT, DIPL.-CHEM.; DD;
(73) siehe (72)
(74) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", FOIP, 4220 LEUNA 3

(54) VERFAHREN ZUR AKTIVIERUNG VON NICKELKATALYSATOREN FÜR DIE NITROAROMATENHYDRIERUNG

(57) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Aktivierung von Katalysatoren für die Nitroaromatenhydrierung, das es gestattet, bei sparsamem Wasserstoffeinsatz Katalysatoren mit hoher Aktivität und gutem Sedimentationsverhalten zu gewinnen. Die Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Aktivierung von Nickelkatalysatoren zu entwickeln, die auch bei Verwendung des Kreislaufes des Reduktionsgases einen hohen Reduktionsgrad aufweisen. Diese Aufgabe wird gelöst, indem der zu reduzierende Katalysatorvorgänger langsam bis auf einen Temperaturbereich von 620 bis 670 K im Wasserstoffstrom aufgeheizt wird. Anschließend wird der Wasserstoffgehalt im Reduktionskreislauf durch kontinuierliches Ausschleusen des verunreinigten Kreislaufgases und durch Einspeisen von reinem Wasserstoff auf mindestens 90 % eingestellt. Dieses Verfahren dient der Reduktion von Nickelkatalysatoren, die zur Nitroaromatenhydrierung eingesetzt werden können.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, 22. 5. 1980
Dr. L/Te

LP 79 126

Titel der Erfindung

Verfahren zur Aktivierung von Nickelkatalysatoren für die
Nitroaromatenhydrierung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren für die Reduktion von Nickelkatalysatoren, die zur Nitroaromatenhydrierung eingesetzt werden können.

Charakterisierung der bekannten Lösungen

Als hydrieraktive Komponente von Nickelkatalysatoren für die Nitroaromatenhydrierung und andere Hydrierungen wirkt die Oberfläche des metallischen Nickels. Entscheidend für die katalytische Aktivität von Nickel-Hydrierkatalysatoren ist deshalb die Ausbildung einer großen metallischen Nickeloberfläche bei ihrer Herstellung. Die Qualität der Katalysatoren kann schon durch die Art der Präparation der Katalysatorvorgänger (oxidischer Katalysator) in weiten Grenzen variiert werden. Während der Herstellung des Katalysators wird durch die Verteilung des Nickels im Katalysatorvorgänger, zum Beispiel auf einem Träger, durch die Art der Bindung des Nickels an den Träger, durch die

Porosität und eine Anzahl weiterer Faktoren die grundsätzliche Eignung eines Katalysators für die vorgesehene Hydrierreaktion vorbestimmt. Bei allen Nickelkatalysatoren muß jedoch vor ihrem Einsatz das Nickel aus der oxidischen Form zumindest teilweise in die metallische Form überführt werden. Bei dieser Aktivierung der oxidischen Katalysatorvorgänger wird die katalytische Aktivität der Katalysatoren endgültig eingestellt. Bei ungünstigen Reduktionsbedingungen werden vollkommen inaktive Katalysatoren auch aus oxidischen Katalysatorvorgängern erhalten, die eigentlich alle Voraussetzungen für eine hohe katalytische Aktivität besitzen. Hauptgrund für die ungenügende Aktivität ist in diesen Fällen meist ein unzureichender Reduktionsgrad (Anteil des metallischen Nickels am Gesamtnickel des Katalysators). Die reduzierten Katalysatoren besitzen dann einen zu geringen Anteil an metallischem Nickel und damit an katalytisch wirksamer metallischer Nickeloberfläche. Andererseits ermöglichen optimale Reduktionsbedingungen eine volle Ausnutzung der Katalysatoren. Unreduzierte Nickelanteile im Katalysator sind ohne katalytische Wirkung und verursachen beträchtliche Mehrkosten durch erhöhten Katalysatoreinsatz bei den Hydrierprozessen. Aus diesem Grunde ist die Reduktion der oxidischen Katalysatorvorgänger eine der wichtigsten und empfindlichsten Stufen im Prozeß der Katalysatorherstellung.

Technisch wird diese Aktivierung üblicherweise mit einem reduzierendem Gas bei hohen Temperaturen bis 900 K durchgeführt. Nach den bekannten Verfahren wird dazu ein reduzierendes Gas durch eine Schüttung des unreduzierten Katalysators geleitet. Dabei wird üblicherweise Wasserstoff als Reduktionsgas verwendet. Ein hoher Reduktionsgrad soll bei möglichst kurzen Reduktionszeiten und geringem Wasserstoffverbrauch aus ökonomischen Gründen erreicht werden. Die bekannten technischen Verfahren arbeiten deshalb bei solch hohen Temperaturen, denn durch die Erhöhung der Reduktionstemperatur wird die Geschwindigkeit der Reduktion wesentlich gesteigert, und es werden nur vergleichs-

weise kurze Reduktionszeiten erforderlich. Dies trifft jedoch nur für Verfahren zu, bei denen der Wasserstoff im geraden Durchgang durch die Reduktionsanlage geführt wird (DE-AS 1 667 194). Diese Verfahren liefern bei ausreichend hohen Reduktionstemperaturen in ökonomisch vertretbaren Reduktionszeiten ausreichend hohe Reduktionsgrade der Katalysatoren. Der wesentliche Nachteil dieser Verfahren besteht jedoch darin, daß ein sehr hoher Wasserstoffverbrauch unvermeidbar ist. Der Wasserstoff kann beim einmaligen Durchgang durch die Reduktionsanlage nur ungenügend genutzt werden.

Die bekannten Verfahren zur Aktivierung von Nickelkatalysatoren für die Nitroaromatenhydrierung unter Kreislaufführung des Wasserstoffs während der Reduktion (DD-PS 23 410) ermöglichen eine wesentlich bessere Nutzung des Wasserstoffs. Bei diesen Verfahren wird die Schüttung des oxidischen Katalysatorvorgängers im Wasserstoffstrom aufgeheizt. Der Wasserstoff wird anschließend über Abscheider geleitet, in denen das Reduktionswasser abgetrennt wird. Ein Gebläse führt den Wasserstoff wieder in den Reduktionsreaktor zurück. Die Ergebnisse der Reduktion sind bei diesem Verfahren jedoch nicht befriedigend. Es müssen sehr hohe Reduktionstemperaturen und lange Reduktionszeiten eingehalten werden, um die oxidischen Katalysatorvorgänger zu einem größeren Anteil zu reduzieren. Auch bei solchen scharfen Bedingungen werden jedoch unbefriedigende Reduktionsgrade erhalten. Der Prozeß der Reduktion ist bei dieser Fahrweise außerdem relativ empfindlich gegen störende Einflüsse. Geringfügige Abweichungen vom Reduktionsprogramm wirken sich stark negativ auf den Reduktionsgrad aus.

Die nach diesen bekannten Verfahren mit Kreislaufführung des Reduktionsgases aktivierten Katalysatoren zeigen bei der Hydrierung von Nitroaromaten geringe Aktivität. Es müssen deshalb große Mengen an Katalysator je Masseneinheit der zu hydrierenden Nitroverbindung eingesetzt werden. In den Anlagen zur Hy-

drierung der Nitroaromaten mit Kreislauf des Hydrierproduktes zwischen einem Hydrierreaktor und einem Sedimentationsbehälter zur Rückführung des suspendierten Katalysators treten bei den hohen Katalysatorkonzentrationen im Hydrierprodukt, die wegen der geringen Aktivität der Katalysatoren bei Einsatz der bekannten Reduktionsverfahren mit H_2 -Kreislauf erforderlich sind, Verstopfungen im Rohrsystem zwischen Hydrierreaktor und Sedimentationsbehälter auf. Diese Versetzungen machen häufiges Abstellen und Reinigen der Hydrieranlagen notwendig. Außerdem führt die ungenügende Reduktion bei den bekannten Aktivierungsverfahren mit Wasserstoff-Kreislauf zu Katalysatoren, die ein schlechtes Sedimentationsverhalten aufweisen. Im Sedimentationsbehälter der Hydrieranlagen werden diese ungenügend aktivierten Katalysatoren nicht ausreichend vom Hydrierprodukt abgetrennt. Der im abgeführten Hydrierprodukt enthaltene Katalysator ist noch katalytisch aktiv, er kann jedoch nicht mehr in das Reaktionssystem zurückgeführt werden. Dadurch steigt der Katalysatorverbrauch weiter an. Der im Hydrierprodukt enthaltene Katalysator verursacht außerdem Störungen bei der Weiterverarbeitung des Reaktionsgemisches.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Aktivierung von Nickelkatalysatoren für die Nitroaromatenhydrierung zu finden, das es gestattet, bei sparsamem Wasserstoffeinsatz Katalysatoren mit hoher Aktivität und gutem Sedimentationsverhalten zu gewinnen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Aktivierung von Nickelkatalysatoren zu entwickeln, das es ermöglicht, Nickelkatalysatoren für die Nitroaromatenhydrierung mit hohem Reduktionsgrad auch bei Verwendung eines Kreislaufes

des Reduktionsgases zu gewinnen.

Diese Aufgabe wird gelöst, indem erfindungsgemäß ein zu reduzierender Katalysatorvorgänger in mindestens 3 Stunden auf höchstens 370 K und in mindestens weiteren 4 Stunden bis auf 520 K und anschließend bis auf einen Temperaturbereich von 620 bis 670 K im Wasserstoffstrom aufgeheizt wird, der Wasserstoffgehalt im Reduktionskreislauf durch kontinuierliches Ausschleusen des verunreinigten Kreislaufgases und durch Einspeisen von reinem Wasserstoff auf mindestens 90 % eingestellt wird. Vorteilhafterweise wird das verunreinigte Kreislaufgas vor dem Einspeisen des reinen Wasserstoffes ausgeschleust. Vorzugsweise wird der Wasserstoffgehalt auf 97 % eingestellt. Wesentlich ist, daß die Dauer der Aktivierung unter 15 Stunden liegt. Dabei muß unter kontinuierlicher Messung der Zusammensetzung des Kreislaufgases die Einschleusung von reinem Wasserstoff am Eingang des Reduktionsbehälters und die Ausschleusung eines Teiles des Kreislaufgases am Ausgang des Reduktionsbehälters erfolgen.

Beim Aufheizen der üblichen oxidischen Katalysatorvorgänger, die durch Fällung mit Hilfe von carbonatischen Fällungsmitteln hergestellt wurden, tritt eine Zersetzung der carbonatischen Anteile des unreduzierten Katalysators ein. In dieser Phase des Reduktionsprozesses reichert sich das Kohlendioxid im Kreislaufgas an. Bei weiterem Aufheizen des Reduktionsbehälters wird der Katalysatorvorgänger zunehmend reduziert. Am aktivierten Katalysator reagiert das im Kreislauf mitgeführte Kohlendioxid mit dem Wasserstoff zu Methan. Bei dieser Reaktion werden beträchtliche Mengen an Wasserstoff verbraucht. Der Gehalt des Kreislaufgases an Wasserstoff sinkt, während der Gehalt an Methan entsprechend ansteigt. Ein geringer Anteil an Wasserstoff im Reduktionsgas führt zu einer starken Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Ausschleusen des Methans aus dem Kreislauf und gleichzeitiges Einspeisen von reinem Wasserstoff in den Kreislauf ermöglicht es, bei Kenntnis der momentanen Was-

serstoff-Gehalte im Kreislaufgas den Wasserstoff-Partialdruck im Kreislauf konstant zu halten. Bei hohem Wasserstoff-Partialdruck wird der unreduzierte Nickelkatalysator mit hoher Geschwindigkeit reduziert.

Durch das langsame Aufheizen des Reduktionsbehälters wird erreicht, daß der Beginn der Carbonatzersetzung exakt erkannt werden kann. Die kontinuierliche Messung der Gaszusammensetzung, die durch bekannte Methoden erfolgt, signalisiert sofort die Abnahme des Wasserstoff-Partialdruckes und ermöglicht das sofortige Reagieren durch Auskreisen eines Teiles des Kreislaufgases und Einspeisen von reinem Wasserstoff in den Kreislauf. Da erfindungsgemäß der Kreislaufgasanteil mit niedrigem Wasserstoff-Partialdruck direkt nach Verlassen des Reduktionsbehälters vor dem Vermischen mit Gasanteilen mit höherer Wasserstoffkonzentration ausgeschleust wird und da nur die zur Einstellung des konstanten Wasserstoff-Partialdruckes unbedingt erforderliche Menge an Kreislaufgas ausgeschleust wird, tritt nur ein relativ geringer Verlust an Wasserstoff ein. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht durch die Einhaltung eines konstanten hohen Wasserstoff-Partialdruckes während der gesamten Aktivierung eine hohe Reduktionsgeschwindigkeit.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht hauptsächlich darin, daß bei wesentlich geringerem Wasserstoffverbrauch als bei den bekannten Aktivierungsverfahren Katalysatoren mit höherem Reduktionsgrad und höherer katalytischer Aktivität als bei diesen Verfahren gewonnen werden. Gleichzeitig kann die Dauer der Aktivierung im Vergleich zu den bekannten Verfahren mit Kreislaufgasführung gesenkt werden. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aktivierten Katalysatoren weisen neben der erhöhten katalytischen Aktivität bei der Nitroaromatenhydrierung auch wesentlich bessere Sedimentationseigenschaften auf als Katalysatoren, die nach den bekannten Verfahren aktiviert wurden. Dadurch wird eine beträchtliche Senkung des Ka-

talysatorverbrauches bei der Nitroaromatenhydrierung sowohl infolge der verbesserten katalytischen Aktivität als auch infolge geringerer Verluste beim Abtrennen des Hydrierproduktes möglich.

Ausführungsbeispiele:

Für alle Beispiele wurde folgende Versuchsanlage eingesetzt:

In einen beheizbaren Reduktionsbehälter wurde Wasserstoff eingeleitet. Vom Ausgang des Reduktionsbehälters wurde der Wasserstoff durch ein Gebläse in den Eingang des Reduktionsbehälters zurückgeführt. In diesem Kreislauf konnte mit Hilfe eines kontinuierlichen Meßverfahrens die Wasserstoff-Konzentration im Kreislauf am Eingang und Ausgang des Reduktionsbehälters gemessen werden. Außerdem bestand die Möglichkeit, einen Teil des Kreislaufgases nach Verlassen des Reduktionsbehälters aus dem Kreislauf auszukreisen und am Eingang des Reduktionsbehälters reinen Wasserstoff in den Kreislauf zu führen.

Für alle Beispiele wurden Proben der gleichen unreduzierten Katalysatorcharge eingesetzt.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Die Aktivierung wurde nach folgendem Programm vorgenommen:

Gasbelastung des Katalysators:	100 v/vh
Temperaturprogramm:	
Aufheizen	bis 370 K in 1 1/2 Stunden
Weiterheizen	bis 520 K in 2 Stunden
Weiterheizen	bis 670 K in 3 1/2 Stunden
Halten	von 670 K während 8 Stunden

Im Kreislaufgas stellte sich eine Wasserstoff-Konzentration von durchschnittlich 15 % ein. Der unter diesen Bedingungen

reduzierte Katalysator A hatte einen Reduktionsgrad von 54 % (Anteil des metallischen Nickels am Gesamtnickel).

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Die Aktivierung wurde nach folgendem Programm durchgeführt:

Gasbelastung des Katalysators:	100 v/vh	
Temperaturprogramm:		
Aufheizen	bis 370 K	in 1 1/2 Stunden
Weiterheizen	bis 520 K	in 2 Stunden
Weiterheizen	bis 670 K	in 3 1/2 Stunden
Halten	von 670 K während	8 Stunden

Während der Reduktion wurde der Wasserstoff-Gehalt im Gaskreislauf durch kontinuierliches, gleichmäßiges Ausschleusen eines Teiles des Kreislaufgases und Einschleusen von reinem Wasserstoff auf einen durchschnittlichen Wert von 50 % eingestellt. Zeitweilig traten minimale Wasserstoff-Konzentrationen von 30 % auf. Der unter diesen Bedingungen reduzierte Katalysator B hatte einen Reduktionsgrad von 76 %.

Beispiel 3 (erfindungsgemäßes Beispiel)

Die Aktivierung wurde nach folgendem Programm durchgeführt:

Gasbelastung des Katalysators:	100 v/vh	
Temperaturprogramm:		
Aufheizen	bis 370 K	in 3 Stunden
Weiterheizen	bis 520 K	in 4 Stunden
Weiterheizen	bis 670 K	in 3 Stunden
Halten	von 670 K während 5 Stunden	

Während der Reduktion wurde durch Ausschleusen des erforderlichen Teiles des Kreislaufgases und Einschleusen der erforder-

lichen Menge an reinem Wasserstoff in den Kreislauf eine konstante Wasserstoff-Konzentration von 97 % im Gaskreislauf eingeregelt. Der unter diesen Bedingungen reduzierte Katalysator C hatte einen Reduktionsgrad von 91 %.

Beispiel 4

Katalytische Prüfung (Nitrobenzolhydrierung)

In einer Schüttelapparatur wurde die katalytische Aktivität der Katalysatoren A bis C gemessen.

Folgende Bedingungen wurden eingehalten:

Reaktionsgemisch:	Anilin	25	ml
	Äthanol	15	ml
	H ₂ O	10	ml
	Nitrobenzol	0,5	g
	Katalysator	0,25	g
Temperatur:	300 K		
Druck:	Normaldruck		

In der folgenden Tabelle sind die katalytischen Aktivitäten der Katalysatoren zusammengestellt:

Tabelle

Beispiel	Katalysator	katalytische Aktivität (Mol Nitrobenzol/ Min. . g Kat.)
1 (Vergleich)	A	$1,2 \cdot 10^{-3}$
2 (Vergleich)	B	$1,9 \cdot 10^{-3}$
3 (erfindungsgemäß)	C	$2,8 \cdot 10^{-3}$

Die Ergebnisse zeigen die hohe katalytische Aktivität des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aktivierten Katalysators.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Aktivierung von Nickel-Katalysatoren für die Nitroaromatenhydrierung mit Kreislaufführung des Reduktionswasserstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß ein zu reduzierender Katalysatorvorgänger in mindestens 3 Stunden auf höchstens 370 K und in mindestens weiteren 4 Stunden bis auf 520 K und anschließend bis auf einen Temperaturbereich von 620 bis 670 K im Wasserstoffstrom aufgeheizt wird, der Wasserstoffgehalt im Reduktionskreislauf durch kontinuierliches Ausschleusen des verunreinigten Kreislaufgases und durch Einspeisen von reinem Wasserstoff auf mindestens 90 % eingestellt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1., dadurch gekennzeichnet, daß das verunreinigte Kreislaufgas vor dem Einspeisen des reinen Wasserstoffes ausgeschleust wird.
3. Verfahren nach Punkt 1., dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserstoffgehalt auf 97 % eingestellt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1. und 2., dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer der Aktivierung unter 15 Stunden liegt.
5. Verfahren nach Punkt 1. und 2., dadurch gekennzeichnet, daß der zu reduzierende Katalysator einen Karbonatgehalt, berechnet als CO_2 , von mindestens 6 % besitzt.