



FEDERÁLNÝ ÚRAD
PRÉ VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍU

272 631

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
B 01 J 23/72,
C 07 C 49/11

(21) PV 08757-88 J

(22) Prihlášené 27 12 88

(40) Zverejnené 14 05 90

(45) Vydané 11 11 91

(75) Autor vynálezu

JUHÁŠ STANISLAV ing., CSc., STRÁŽSKE
OLEJNÍK VINCENT ing., STRÁŽSKE
LICHVÁR MILAN ing., CSc., MICHALOVCE
MOLNÁR GABRIEL ing., MICHALOVCE
ČERVENÁK JOZEF, DUBRAVKA
KELLNER MICHAL ing., CSc., HUMENNÉ
CHOVANEČ JÁN ing., MICHALOVCE
FILIP BOHUMIL ing., MICHALOVCE
KOLEŠAR JÁN ing., STRÁŽSKE
AMBROŽ FRANTIŠEK ing., MICHALOVCE
HRDNEC MILAN ing., CSc., BRATISLAVA
PETRIK IMRICH ing., MICHALOVCE
BÍNDAS JÁN, VRANOV NAD TŮPĽOU
MIKITKA VLADIMÍR ing., HUMENNÉ

(54)

Spôsob pomeďovania dehydrogenačného katalyzá-
tora

(57) Účelom riešenia je spôsob pomeďovania
katalyzátora zinok na železe s dobrou kva-
litou medenej vrstvičky na povrchu kataly-
zátora. Uvedeného účelu sa dosiahne tým, že
pomeďovanie sa reguluje časovým priebehom
operácií pomeďovania.

Vynález rieši spôsob pomeďovania dehydrogenačného katalyzátora.

Medziprodukt výroby kaprolaktamu cyklohexanón sa vo svetovej produkcii vyrába hlavne oxidáciou cyklohexánu, potom dehydrogenáciou fenolu. V oboch prípadoch je potreba dehydrogenovať cyklohexanol na cyklohexanón.

Proces dehydrogenácie cyklohexanolu sa uskutočňuje katalyticky pri teplote 550 K až 750 K.



Reakcia je endotermická, uskutočňuje sa v trubkovom reaktore, pričom teplo sa najčastejšie dodáva spaľnými plynmi z horenia zemného plynu alebo horenia vodíka z vlastného procesu.

Prídavok vody (RO 79 492, DE 2 347 097) retarduje dehydrogenáciu cyklohexanolu na cyklohexén, môže však prinášať energetické nevýhody. Prídavok kyslíka (PL 136 018) dovoľuje proces uskutočňovať adiabaticky, avšak za vysokých nárokov na bezpečnosť.

Ekonomiku procesu dehydrogenácie cyklohexanolu na cyklohexanón vo významnej miere určuje použitý katalyzátor. Z hľadiska zloženia je známy celý rad skúmaných, ako aj priemyslovo využívaných katalyzátorov.

Na báze fosfidov je známy niklový katalyzátor najčastejšie promotovaný sodíkom (SU 716 583) vo forme hydroxidu a kobaltový katalyzátor sa najčastejšie používa vo forme nanesej na prírodný nosič tzv. plstený turf (SU 697 177, SU 856 939). Tiež sú známe horčíkový katalyzátor (Emeljanov N.P.: DAN BSSR 12 1968, 10, 914-7) a paládiový-reténiový membránový katalyzátor (Basov N.L.: Sov. - fd. seminár po katalizu, Sb. Dokl. Moskva 1983, 34-7).

Zinkový katalyzátor môže byť nanesený na uhlíku (SU 249 354), vo forme oxidu zinočnatého (RO 66 847), v zliatine s chrómom (Glozmann S.S.: Tr. Vses. Nuč. Issled. Proc., Inst. Monomeroev 1 1969, 1, 82-9), Zakrevskij V.K.: Chim. prom. st. Moskva 1980, 9, 527-8) alebo vo forme chromanu zinočnatého (SU 348 540, RO 79 942).

Klasický uvádzaný medený katalyzátor pre titulný proces si vyžaduje nízke teploty a na požadovanú konverziu je nutné malé zaťaženie (Orizarsky I.: Geterogenyje Katalyzatory Trudy Meždunarodnogo Simpozija 3 rd. 1975, publ. 1978 Izd. BAN Sofia, Vladea R.: Rev. Chim., 30 1980, 8, 759-62).

Z uvedeného dôvodu je nutné mať používať ako katalyzátor vo forme zliatin alebo nanesenú na nosič. Sú známe katalyzátory med v kombinácii s manganom (SU 697 179, SU 979 324), s horčíkom (SU 411 888, Zrblova I.O.: Chem. prom. st. Moskva 1979, 12, 713 - 14) s vápnikom (Kozlov N.S.: Vesci AN BSSR, Ser. chim. navuk 1978, 5, 84-6). Medený katalyzátor v kombinácii s hliníkom je buď vo forme zliatiny (Petrova V.: Chim. Ing., Sofia 1983, 9, 401-3) alebo vo forme nanesej na alumine (SU 522 853). V kombinácii s kremíkom je promotovaný oxidom draselným (Beľskaja R.I.: Vesci AN BSSR, Ser. chim. navuk 1975, 2, 97-102) alebo vo forme nanesej na silikagel (Kocurkova L.: Chem. Prum. 30 1980, 2, 71-4). Na uhlíku je med nanesená s paládiom (Červený L.: Chem. prum. 29 1979, 3, 127-8) prípadne je med nanesená na tzv. šungite, čo je prírodná zmes oxidov (SU 910 178).

Oxid meďnatý ako katalyzátor je najčastejšie používaný v kombinácii s oxidom chromitým (JP 83 157 741) promotovaný oxidom barnatým (FR 1 513 220) alebo oxidom barnatým a grafitom (SU 574 433). Dobrým katalyzátorom sa javí aj med v kombinácii s chromom a horčíkom (Beľskaja R.I.: Vesci AN BSSR, Ser. chim. navuk 1977, 4, 41-5), prípadne s kobaltom (JP 80 136241), s kobaltom na báze fosfidov (SU 891 145), alebo s kobaltom na nosiče tzv. plstenom turfe (SU 936 989).

Najviac publikované a pravdepodobne aj využívané sú katalyzátory med na oxide zinočnatom (CS 151 166, Emeljanov N.P.: DAN BSSR 11 1967, 3, 233-6) pričom med môže byť nanesená vo forme oxalatu (FR 2 030 602, US 3 652 460) s následnou oxidáciou a hydroge-

náciou katalyzátora v troch cykloch. Modifikovaný môže byť pomocou oxidu barnatého a rutiničelého v pomere 2 : 1 (SU 978 909) prípadne pomocou uhličitanu sodného (GB 1 060 484). Katalyzátor z medi a zinku môže byť modifikovaný chrómom (Medvedova O.N.: Pr.-vo organ. produktov, Moskva 1982, 15-22) alebo vápnikom, báriom a stronciom (Bašskaja R.I.: Vesci AN BSSR, Ser. chim. nauk 1981, 6, 112-6).

Známy je BASF katalyzátor H 5-10 chemickým zložením oxid zinočnatý aktivovaný promotormi. Je vo forme extrudérov o priemere 4 mm alebo 6 mm. Vyznačuje sa objemovou hustotou približne $1\,650\text{ kg/m}^3$ a mechanickou pevnosťou viac ako 10 kg.

Nižšou objemovou hustotou približne $1\,400\text{ kg/m}^3$ sa vyznačuje katalyzátor pripravený z pozinkovaného nízkouhlíkového železnatého plechu strihaním a formovaním do tvaru neuzavretých ruriiek o približnom rozmere $\varnothing\,7\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 0,5\text{ mm}$. Obsah zinku v katalyzátore je približne 7 % hmot. Uvedeným spôsobom pripravený katalyzátor v mieste strihu plechu má obnažený železný nosič. Priemerná konverzia cyklohexanolu pri teplote cca 673 K je približne 75 %. Zvyšovanie teploty v reakcii umožňuje zvýšiť konverziu avšak úmerne klesá selektivita reakcie a v dôsledku toho vzrastajú surovinové náklady a komplikuje sa proces čistenia cyklohexanolu. Tiež je žiadúca dĺžka regenerácia katalyzátora, ktorá spočíva vo vypaľovaní tzv. polymerných až zuhoľnatených smol pomocou vzduchu.

Tento katalyzátor je vylepšený (PL 102 493) nanosením medi v množstve od 0,001 do 0,5 kg na meter štvorcový povrchu katalyzátora. Pomeďovanie sa uskutočňuje ponorom katalyzátora do roztoku meďnatej soli alebo amomeďnatej soli prípadne sa polieva roztokom. Priemerná konverzia cyklohexanolu pri teplote cca 673 K je približne 80 %.

Podstatou tohoto vynálezu je spôsob pomeďovania dehydrogenačného katalyzátora zinkom na železe chemickým vylučovaním medi z roztoku jej anorganických solí o koncentrácii v rozsahu od 0,02 mólu na liter do 2 mólov na liter v prítomnosti amoniaku s mólovým pomerom amoniaku ku medi v rozsahu od 0,2 do 20. Vyznačuje sa tým, že na premiešavané častice katalyzátora sa v prvej sedmíne doby pomeďovania pôsobí amoniakálnou vodou a vo zvyšných šiestich sedmínach doby pomeďovania amoniakálnou vodou a meďnatou soľou, ktorá sa pridá do amoniakálnej vody v kryštalickej forme v druhej sedmíne doby pomeďovania.

Výhodou pomeďovania podľa tohoto postupu je pomalá tvorba vrstvičky medi, čo spôsobuje, že táto je rovnomerná a pevne prichytená.

Príklad

Do pomeďovacieho zariadenia sa predsadí 75 kg katalyzátora z pozinkovaného nízkouhlíkového železného plechu pripraveného strihaním a formovaním do tvaru neuzavretých ruriiek o približnom rozmere $\varnothing\,7\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 0,5\text{ mm}$ s obsahom zinku približne 7 % hmot. Katalyzátor sa prekryje vodou v množstve 45 kg a pridá sa 2,8 kg amoniakálnej vody o koncentrácii amoniaku približne 25 % hmot. Za miešania sa po minúte pridá 1 kg síranu meďnatého ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{ H}_2\text{O}$). Po odfarbení roztoku približne po dobe 7 minút sa roztok zdekantuje a premyje vodou päťkrát v množstve cca 45 kg. Katalyzátor sa vysuší pri teplote nad 50°C s výhodou v teplovzdušnej sušiarňi. Použitý katalyzátor sa vyznačuje 99 %-nou selektivitou v reakcii dehydrogenácie cyklohexanolu, spotrebou zemného plynu $27,46\text{ m}^3$ na tonu vyrobeného cyklohexanolu, životnosťou 1,5 roka a minimálne mesačným pracovným cyklom.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob pomeďovania dehydrogenačného katalyzátora zinok na železe chemickým vylučovaním medi z roztokov jej anorganických solí o koncentrácii v rozsahu od 0,02 mólu na liter do 2 mólov na liter v prítomnosti amoniaku s mólovým pomerom amoniaku ku medi v rozsahu

hu od 0,2 do 20 vyznačujúci sa tým, že na premiešané častice katalyzátora sa v prvej sedmíne doby pomeďovania pôsobí amoniakálnou vodou a vo zvyšných šiestich sedmínach doby pomeďovania amoniakálnou vodou a meďnatou soľou, ktorá sa pridá do amoniakálnej vody v kryštalickej forme v druhej sedmíne doby pomeďovania.