



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **224 315 A1**4(51) C 07 C 31/135
C 07 C 29/20**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 262 419 3

(22) 27.04.84

(44) 03.07.85

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Wilde, Michael, Dr. Dipl.-Chem.; Thätner, Richard, Dr. Dipl.-Chem.; Lambrecht, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Ohl, Klaus; Peger, Frank, Dipl.-Ing.; Seefluth, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Görke, Hans-Jürgen, Dipl.-Ing.; Höring-
klee, Walter, Dr. Dipl.-Chem.; Strecker, Peter, Dipl.-Chem., DD**(54) Verfahren zur Hydrierung von Phenolen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Phenolen zu den entsprechenden Cyclohexanolen in der Gasphase, das besonders für die Verarbeitung schwefelhaltiger carbochemischer Einsatzstoffe, z. B. von Kresolen, geeignet ist. Das Ziel ist ein Verfahren zur Hydrierung schwefelhaltiger Phenole unter Einsatz eines Katalysators, der sich durch erhöhte Laufzeit auszeichnet. Die Aufgabe, ein ökonomisches Verfahren zur Hydrierung von Phenolen durch Einsatz eines verbesserten Katalysators zu entwickeln, wird gelöst, indem ein Nickel/Aluminiumoxid-Katalysator mit einem Porenvolumen im Porenradialbereich > 50 nm von mindestens $0,15$ cm³/g und einer Berstdruckfestigkeit von mindestens 15 MPa verwendet wird.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Merseburg, 26.1.1984

LP 83 167

Titel der Erfindung

Verfahren zur Hydrierung von Phenolen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Phenolen zu den entsprechenden Cyclohexanolen mit besonderer Eignung für die Verarbeitung carbochemischer, schwefelhaltiger Produkte, beispielsweise von Kresolen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß für die Hydrierung schwefelhaltiger Phenole $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren eingesetzt werden können. Die Leistung und Lebensdauer der Katalysatoren hängen entscheidend von ihrer Aktivität, mechanischen Festigkeit und der Fähigkeit, Schwefel in Form von Nickelsulfid zu binden, ab. Ein hohes Aufnahmevermögen für Schwefel erfordert dabei das Vorliegen entsprechend großer Gehalte an metallischem Nickel. Derartige Katalysatoren werden häufig über die Zwischenstufe einer Fällung von Aluminium-Nickel-Mischhydroxiden hergestellt.

Es hat sich jedoch erwiesen, daß Katalysatoren auf der Basis von Mischfällungen (z.B. DD-PS 33 173) bei der Hydrierung stark schwefelhaltiger carbochemischer Phenole nur geringe Laufzeiten erreichen. Diese Nachteile versucht man nach DE-AS 1 263 711 durch Auffällung der Aktivkomponente(n) auf γ -Al₂O₃ einer Teilchengröße von vorzugsweise 1 bis 5 μ m und Zusätze von CdO bzw. ZnO zu umgehen. Derartige Zusätze vermindern jedoch sowohl die Aktivität als auch die mechanische Festigkeit.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Hydrierung schwefelhaltiger Phenole unter Einsatz eines Katalysators, der sich durch erhöhte Laufzeit auszeichnet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein ökonomisches Verfahren zur Hydrierung schwefelhaltiger Phenole durch Einsatz eines verbesserten Katalysators zu entwickeln. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Hydrierung von Phenolen in der Gasphase bei Drücken von 0,1 bis 2,0 MPa und Temperaturen der Wärmeaustauscherflüssigkeit von 408 bis 473 K gelöst, indem erfindungsgemäß ein tablettierter Nickel/Aluminiumoxid-Katalysator mit einem Porenvolumen im Porenradienbereich > 50 nm von mindestens 0,15 cm³/g und eine Berstdruckfestigkeit von mindestens 15 MPa verwendet wird.

Zur Erreichung des geforderten Berstdrucks des reduzierten Katalysators ist mit zunehmendem Nickelgehalt eine steigende Berstdruckfestigkeit (des unreduzierten Katalysators) beim Tablettieren einzustellen.

Im Vergleich zu den bekannten mischgefällten Katalysatoren zeichnen sich die erfindungsgemäßen Muster neben einer höheren Makroporosität unter vergleichbaren Herstellungsbedingungen außerdem durch eine bessere Auswaschbarkeit (und damit geringere Natriumgehalte) sowie durch eine erhöhte Reduzierbarkeit aus.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Die Vorstufe des Vergleichskatalysators A wurde durch Mischfällung aus Aluminiumnitrat-, Nickelnitrat- und Sodalösung hergestellt. Anschließend erfolgten Filtration, Waschen, Trocknen, Tablettieren zu 4 x 4 mm-Pillen, vierstündige Reduktion bei 673 K im Wasserstoffstrom und Stabilisierung mit sauerstoffhaltigem Stickstoff.

Die Fällung der Katalysatorvorstufe ist bei der Vergleichsprobe B durch Umsetzung von Nickelnitrat- und Sodalösung mit γ - Al_2O_3 , im Falle der erfindungsgemäßen Katalysatoren C, D und E mit Böhmit gekennzeichnet. Die übrigen Herstellungsschritte entsprechen denen des Katalysators A.

Beispiel 2

Je 30 ml Katalysator wurden einer katalytischen Prüfung bei der Phenolhydrierung unter Atmosphärendruck unterzogen. Zunächst erfolgte eine einstündige Nachreduktion der stabilisierten Proben bei 453 K und 200 l H_2 /h. Der katalytische Test wurde mit einem Gemisch aus 50 % Phenol und 50 % Cyclohexanol, das 30 ppm Schwefel enthielt, durchgeführt. Die Dosiergeschwindigkeit betrug 100 ml/h, die Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit 200 l/h und die Temperatur des Heizmantels 413 K. Im folgenden sind neben einigen weiteren Katalysatorcharakteristika die durchschnittlichen Restphenolmengen bei sechsstündigem Betrieb der Anlage aufgeführt:

Katalysator analytisch bestimmter Porenvolumen Berst- Restphenol
 Nickelgehalt in mit $r_3 \rightarrow 50\text{nm}$ druck in Masse-%
 $\frac{\text{Ni}}{\text{Ni}+\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot 100\%$ in cm^3/g in MPa

A	58,5	0,04	21	1,1
B	38,9	0,19	12	0,8
C	46,5	0,18	30	0,6
D	45,1	0,22	17	0,5
E	57,1	0,18	17	0,3

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren C, D und E weisen die höchsten Aktivitäten (die geringsten Phenolgehalte) auf. Der auf der Basis einer Mischfällung hergestellte Katalysator A besitzt nur ein geringes Makroporenvolumen. Die unter Verwendung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ präparierte Probe B ist trotz eines relativ geringen Nickelgehalts bereits durch eine niedrige mechanische Festigkeit charakterisiert. Ein Vergleich der erfindungsgemäßen Katalysatoren C und E belegt, daß die Probe mit dem höheren Nickelgehalt (E) bei gleicher Porosität eine geringere mechanische Festigkeit und eine höhere Aktivität besitzt.

Gegenüber Katalysator A weist das erfindungsgemäße Muster E mit dem etwa gleichen Nickelgehalt neben der größeren Makroporosität weitere Vorzüge auf. Die bessere Auswaschbarkeit zeigt sich im verminderten Na_2O -Gehalt (0,07 % gegenüber 0,34 % bei Probe A). Außerdem verfügt Katalysator E nach einstündiger Nachreduktion der reduzierten und stabilisierten Probe bei 453 K mit 25 % metallischem Nickel gegenüber 16 % bei Katalysator A über eine wesentlich bessere Reduzierbarkeit. Wird die Reduktion im Verlauf der Herstellung nicht 4 h bei 673 K, sondern 10 h bei 703 K ausgeführt, gilt die gleiche Aussage: Katalysator E enthält 38 % metallisches Nickel, Katalysator A nur 30 %.

Beispiel 3

Zur katalytischen Prüfung in einer Druckapparatur wurden je 50 ml Katalysator, verdünnt mit 200 ml Raschigringen, eingesetzt. Die Temperatur betrug 423 K, und es wurde das gleiche Einsatzprodukt wie in Beispiel 1 verwendet (Dosiergeschwindigkeit 100 ml/h). Aufeinanderfolgende vier Prüfperioden sind wie folgt charakterisiert:

Periode	Dauer	LH_2/h	Druck in MPa	Bemerkungen
1	12	800	0,2	
2	12	1200	1,0	
3	10	1200	1,0	zusätzlich 5 ml Thiophenol dosiert
4	6	1200	1,0	

Nachstehend sind die Restphenolgehalte (in Masse-%) angegeben:

Katalysator (entsprechend Beispiel 1)	1. Periode	2. Periode	4. Periode
A	6,3	2,2	22,7
B	2,7	3,3	22,0
C	2,7	2,1	16,5

Bei Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators C wurden in jedem Fall (Auch nach zusätzlicher Schwefelung) die niedrigsten Restphenolgehalte registriert.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Hydrierung von Phenolen in der Gasphase bei Drücken von 0,1 bis 2,0 MPa und Temperaturen der Wärmeaustauscherflüssigkeit von 408 bis 473 K in Gegenwart eines Nickel/Aluminiumoxid-Katalysators mit einem Ni/Al₂O₃-Masseverhältnis von 2:3 bis 3:2, dadurch gekennzeichnet, daß ein tablettierter Nickel/Aluminiumoxid-Katalysator mit einem Porenvolumen im Porenradienbereich > 50 nm von mindestens 0,15 cm³/g und einer Berstdruckfestigkeit von mindestens 15 MPa verwendet wird.