ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206552
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[3]
B 01 J 21/04
B 01 J 23/02
C 07 C 49/303

/22/ Přihlášeno 16 10 68
/21/ /PV 7114-68/
/32//31//33/ Právo přednosti
od 18 10 67 /WP 12 o/127 801/
Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 12 82

(75)
Autor vynálezu
BECKER KURT, BAD DÜRRENBERG, BLOCK ALOIS, MERSEBURG,
MEYE HORST dr., HALLE, NAUMANN HANS-JOACHIM dr., LIPSKO,
SCHAEFER HANS dr., SMEYKAL KARL dr., LEUNA a VEIT JOACHIM, HALLE /NDR/

(54) Katalyzátor pro výrobu cyklohexanonu selektivní hydrogenací fenolu

Vynález se týká katalyzátoru pro výroby cyklohexanonu selektivní hydrogenací fenolu. Selektivní hydrogenace fenolu za přítomnosti katalyzátoru obsahujícího paládium je popisována v popisu k čs. autorskému osvědčení č. 199 151.

Podle citované publikace jsou známy katalyzátory pro selektivní hydrogenaci fenolu za vzniku cyklohexanonu, které vedle 0,3 až 5 % hmot. paládia na gama-kysličníku hlinitém obsahují 2 až 60 % hmot., s výhodou 10 až 40 % hmot. hydroxidu kovu alkalických zemin, vztaženo na úhrnnou hmotnost katalyzátoru.

Při použití těchto katalyzátorů se při postupu v parní fázi za teplot od 100 až 200 °C, s výhodou 120 až 170 °C, dosahuje konverze fenolu větší než 95 %, přičemž reakční produkt obsahuje 92 až 96 % cyklohexanonu, 2 až 4 % cyklohexanolu vedle malého procentuálního podílu nezreagovaného fenolu. Životnost katalyzátoru činí v jedné provozní periodě asi 1 000 hodin. Opakovanou regenerací in situ se dosahuje životnost katalyzátoru 6 000 provozních hodin, aniž je možno pozorovat znatelné snížení výkonu katalyzátoru.

Úkolem, který sleduje vynález, je zlepšit katalyzátory popsané v uvedené publikaci, pokud jde o jejich aktivnost, selektivnost a životnost, popřípadě rozšířit oblast výchozích látek, které se hodí pro výrobu katalyzátorů.

Uvedený úkol řeší vynález, který se týká katalyzátoru pro výrobu cyklohexanonu selektivní hydrogenací fenolu za teploty pod 250 °C v parní fázi, obsahujícího 0,3 až 5 % hmot. paládia na gama-kysličníku hlinitém, vyznačený tím, že obsahuje dále 2 až 60 % hmot., s výhodou 10 až 40 % hmot., směsi hydroxidů kovů alkalických zemin, případně ve směsi s kysličníky kovů alkalických zemin, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

Při použití katalyzátorů modifikovaných podle vynálezu se dosáhne konverze fenolu až 99,9 %, přičemž reakční produkt obsahuje 97 až 98 % cyklohexanonu, 1,5 až 2,5 % cyklohexanolu a přibližně 1 % fenolu. Životnost katalyzátorů činí v jednom provozním období 2 500 až 3 000 hodin. Opakovanou regenerací in situ se dosahuje životnost katalyzátorů až přes 9 000 provozních hodin, aniž se dalo zjistit znatelné snížení katalytického výkonu.

P ř í k l a d 1

83,5 g práškové aktivní hlinky (forma gama-kysličníku hlinitého) vyrobené šestihodinovým žíháním hydratovaného kysličníku hlinitého vysušeného za teploty 100 °C, přičemž žíhání se provádí za teploty 450 °C, se smísí s 20 g kysličníku vápenatého a 5 g kysličníku barnatého a zamíchá se 135 ml vody, vysuší při 120 °C a zahřívá 6 hodin na 450 °C.

Produkt se mele za přísady 2 % grafitu jako kluzné složky a slisuje na válečky. 116,5 g těchto výlisků se napustí roztokem chloridu paladnatého, vyrobeného rozpuštěním 0,83 g bezvodého chloridu paladnatého v 70 ml vody za přísady několika kapek koncentrované kyseliny chlorovodíkové, odpaří se do sucha a 7 hodin se redukuje v proudu vodíku při teplotě 300 °C. Katalyzátor se pak dodatečně redukuje 120 ml vodného 10% roztoku hydrazinhydrátu, pak se promyje k odstranění chloru a vysuší v proudu dusíku při 120 °C. Přes 80 ml tohoto katalyzátoru se za reakční teploty 150 °C a za normálního tlaku za hodinu vede směs 70 l vodíku a 4 l par fenolu.

Po kondenzaci a oddělení vodíku obsahuje reakční produkt 97 % cyklohexanonu, 2,5 % cyklohexanolu a 0,1 % fenolu. Tento pokus se prováděl kontinuálně 3 500 hodin, načež pak stupeň přeměny rychle poklesl na 85 %. Po regeneraci dosahuje katalyzátor zase své původní aktivnosti a selektivnosti.

Pokus se provádí po opakovaném regenerování celkem 9 000 provozních hodin, aniž bylo možno zjistit snížení výkonu katalyzátoru.

P ř í k l a d 2

106,7 g práškového hydratovaného kysličníku hlinitého, vysušeného při 100 °C (rovná se 75 g gama-formy kysličníku hlinitého) se smísí s 20 g kysličníku vápenatého a 5 g kysličníku hořečnatého, dále se 125 ml vody a vysuší se při 120 °C. Suchá směs se za přísady 2 % grafitu jako kluzného prostředku semele, lisuje na válečky a 6 hodin se zahřívá na 450 °C. 110,3 g těchto výlisků se napustí chloridem paladnatým v roztoku, jak je popsáno v příkladu 1, odpaří do sucha a redukuje 15 hodin v proudu vodíku při 300 °C.

Reakce probíhá stejně jako v předcházejícím příkladu. Reakční produkt obsahuje 98 % cyklohexanonu, 1,5 % cyklohexanolu a 0,1 % fenolu. Po přibližně 3 000 hodinách klesá rychle stupeň přeměny na 85 %. Po regeneraci dosahuje katalyzátor zase znovu svou původní aktivnost a selektivnost. Pokus se prováděl po vřazení několika regenerací celkem 9 000 provozních hodin, aniž bylo možno zjistit pokles výkonu katalyzátoru.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Katalyzátor pro výrobu cyklohexanonu selektivní hydrogenací fenolu za teploty pod 250 °C v parní fázi, který obsahuje 0,3 až 5 % hmot. paládia na gama-kysličníku hlinitém, vyznačený tím, že obsahuje dále 2 až 60 % hmot., s výhodou 10 až 40 % hmot., směsi hydroxidů kovů alkalických zemin, případně ve směsi s kysličníky kovů alkalických zemin, vztaženo na celkovou hmotu katalyzátoru.

Severografia, n. p., závod 7, Most