



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

212 920

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 13 05 80
(21) PV 3306-80

(51) Int. Cl.³ B 01 J 23/72
//B 01 J 23/76
//B 01 J 23/90

(40) Zverejnené 31 08 81
(45) Vydané 01 01 84

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing.DrSc., NOVÁKY
POLIEVKA MILAN ing.CSc., PRIEVIDZA
JUREČEKOVÁ EMÍLIA ing., ŽABOKREKY NAD NITROU
KAVALA MIROSLAV ing., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob regenerácie katalyzátora na báze kovovej medi

Spôsob regenerácie katalyzátora na báze kovovej medi (Raney-meď, oxidy medi, oxidy medi s inými katalyzátormi jedno-
stupňovej syntézy), používaného na jedno-
stupňovú výrobu karbonylových a/alebo
alkoholických zlúčenín s 3 až 12 atómami
uhlíka v molekule, pri teplote 90 až
400 °C, spravidla v prúde nosného plynu,
sa uskutočňuje premývaním dvojmocným
a/alebo trojmocným alkoholom s počtom
uhlíkov v molekule 2 až 6 pri prietoku
1 až 10 cm³.cm⁻³_{kat}.h⁻¹ (3 až 5 cm³.cm⁻³_{kat}.
.h⁻¹) pri teplote 40 až 150 °C (80 až
100 °C).

Vynález sa týka spôsobu regenerácie známych meďnatých a ďalších aldolyzačno-dehydratačno-hydrogenačných katalyzátorov používaných pri jednostupňovej výrobe hlavne metylizobutylketónu, diizobutylketónu, prípadne tiež metylizobutylkarbinolu z acetónu a/alebo izopropylalkoholu. Katalyzátory pri poklese ich aktivity sa pomerne ľahko regenerujú pôsobením dostupných petrochemických produktov.

Známe je (Čs. patent 140 306; Macho V.: Chem. průmysl 25/50, 253 (1975)), že na nikelatochromitom katalyzátore, dokonca nielen za prívodu vodíka, ale dokonca aj za použitia dusíka ako nosného plynu, vzniká z acetónu metylizobutylketón a diizobutylketón vedľa malého množstva mezityloxydu a vedľajších produktov. Podobne je to aj v prípade paládia na bázičných katalyzátoroch, ako apládia na kyslíčniku horečnatom (britský pat. 1 015 003), ale aj paládia na iónomeničoch (NSR pat. 1 193 931) a na kombinovanom katalyzátore, pozostávajúcom z medi a/alebo jej oxidov a najmenej jedného oxidu chrómu, vápnika, bárya, zinku, keď sa z acetónu vyrába metylizobutylketón a diizobutylketón (Čs. pat. 145 869). Podobne je tomu v prípade katalyzátora pozostávajúceho z medi, oxidu kremičitého a kyseliny trihydrogénfosforečnej (USA pat. 2 802 876), ako i z oxidu meďnatého, aktivovaného prídavkami oxidu toričitého a hlinitého (Bolotov B.A. a kol.: Ž. prikl. chim. 28, 414 (1955); 31, 903 (1958); autor. osvedč. ZSSR 98 414), ako aj na Raney-medi (aut. osvedčenie ČSSR 188 400), na ktorých sa metylizobutylketón netvorí len z acetónu, ale aj izopropylalkoholu. Avšak napriek evidentným pozitívnym výsledkom, tieto spôsoby neriešia regeneráciu katalyzátora. Podobná situácia je aj pri meďnatochromitých a meďnatochromitobárnatých katalyzátoroch (aut. osvedč. ZSSR 445 263). Isté zlepšenie sa dosahuje v regenerácii uvedených a ďalších katalyzátorov vodíkom pri teplote okolo 350 °C (Karimov M., Sultanov A.S., Šarapov F.S.: C.A. 85, 77589m (1976)). Nevýhodou však nie je len potreba vysokej teploty, ale aj nízka účinnosť. Tieto problémy sa však darí riešiť spôsobom podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob regenerácie katalyzátora na báze kovovej medi, s výhodou Raney-medi a/alebo oxidu meďnatého samotného, alebo v kombinácii s oxidmi prvkov II.A, III.A, IV.A, V.A a VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov, používaného na jednostupňovú výrobu karbonylových a/alebo alkoholických zlúčenín s 3 až 12 atómami uhlíka v molekule, pri teplote 90 až 400 °C, spravidla v prúde nosného plynu uskutočňuje tak, že pri poklese aktivity sa katalyzátor regeneruje premývaním dvojmocným a/alebo trojmocným alkoholom s počtom uhlíkov v molekule 2 až 6, s výhodou vo forme vodného a/alebo alkoholického roztoku s počtom uhlíkov v molekule jednomocného alkoholu 1 až 3, o koncentrácii 0,1 až 100 % hmot., pri prietoku 1 až 10 cm³.cm⁻³_{kat}.h⁻¹, s výhodou 3 až 5 cm³.cm⁻³_{kat}.h⁻¹, pri teplote 40 až 150 °C, s výhodou 80 až 100 °C.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je dlhá životnosť katalyzátorov na báze medi, umožnená ľahkou a teplotne zvlášť nenáročnou regeneráciou účinku dvojmocných/alebo trojmocných alkoholov, najmä etylénglykolu, dietylénglykolu, trietylénglykolu, butándiolov, glycerolu, trimetylolpropánu a neopentylglykolu. Ďalšou výhodou je technicky

ľahko dostupný široký sortiment meďnatých katalyzátorov, ďalej možnosť kombinovať spôsob podľa vynálezu aj s inými známymi regeneračnými metódami katalyzátorov, napr. v prípade Raney-medi vodnými roztokmi alkálií.

Ako východiskové suroviny na jednostupňovú výrobu karbonylových a/alebo alkoholických zlúčenín s 3 až 12 atómami uhlíka prichádzajú okrem samotného acetónu a izopropylalkoholu do úvahy ich vodné roztoky, zmesi, ako napr. vodný roztok technického izopropylalkoholu priamo z jeho výroby hydratáciou propánu, regenerovaná zmes acetónu s izopropylalkoholom i s prímiesami iných organických zlúčenín.

Regenerácia katalyzátorov na báze medi sa uskutočňuje uvedenými dvojmocnými a/alebo trojmocnými alkoholmi buď samotnými, ale najlepšie vo forme vodných alebo alkoholických roztokov, prípadne acetónového roztoku, pričom teplota regenerácie môže byť od teploty miestnosti až po teplotu varu dvojmocného a/alebo trojmocného alkoholu; najvhodnejšie sú však teploty okolo 100 °C. Spôsob sa môže uskutočňovať pretržitou, polokontinuálnou a kontinuálnou. Regenerácia sa uskutočňuje spravidla v prúde nosného plynu. Takým plynom môže byť vodík, dusík, hélium, argón, oxid uhľnatý, oxid uhličitý, vzduch, metán, etán a pri teplote nad 100 °C takú funkciu môže plniť tiež vodná para. Produktami jednostupňovej výroby, okrem hlavných produktov, ktoré sa spravidla delia a neskonvertované východiskové suroviny recirkulujú, sú tiež vedľajšie produkty. Takýmito hlavnými produktami sú metylizobutylketón, diizobutylketón, izopropylalkohol, mezityloxid, foróny. Vedľajšími produktami sú mezitylén, dihydroizoforón, dihydroforón, izoforón, diizopropyléter, 2-metylpentén, 2-metylpentán, 1,3,5-trimetylcyklohexán, 3,3,5-trimetylcyklohexán, 2,6-dimetyl-2-heptanón, 3-izobutyl-1,5-dimetylbenzén a 3-izobutyl-5-izobutylén-1-metylbenzén. Tieto vedľajšie, spravidla niežiaduce produkty, znižujú výťažok hlavných produktov, sa tvoria najmä pri teplotách nad 280 °C alebo pri príliš dlhých kontaktných dobách. Pritom na selektivitu má vplyv aj prostredie, najmä druh nosného plynu. V prípade dusíka sa napr. metylizobutylketón a diizobutylketón tvorí v podstate len s izopropylalkoholom, ako východiskovou surovinou, ale podstatnými komponentami surových produktov z acetónu ako východiskovej suroviny sú mezityloxid, izomezityloxid a foróny. V prípade vodíka sú to predovšetkým metylizobutylketón, diizobutylketón, izopropylalkohol a metylizobutylkarbinol.

Ďalšie podrobnosti spôsobu a výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentrácii 20 % hmot. sa za miešania a chladenia tak, aby teplota neprestúpila 40 °C, pridá 110 cm³ zliatiny zrnienia 0,3 až 0,9 mm tohto zloženia (v % hmot.): meď = 49,6; hliník = 50,3; vápnik = 0,03; stopy (resp. pod 0,001 % hmot.) kremíka, železa, horčíka. Dochádza pritom k rozpúšťaniu hliníka. Po 1 h rozpúšťania sa alkalický roztok zleje a znova sa pridá 400 g vodného roztoku hydroxidu sodného o konc. 20 % hmot. a zliatina sa nechá rozpúšťať 3 h. Potom sa

extrahovaná zliatina - skeletová meď (Raney-meď) premyje 10-krát po 300 g destilovanej vody až do neutrálnej reakcie a 100 cm^3 takto pripraveného katalyzátora (sypká hmota $149 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$) v dusíkovej atmosfére sa dálo do reaktora z pyrexového skla. Reaktor s obsahom uvedeného katalyzátora sa vyhreje na teplotu 180 až 280°C a pri prietoku vodíka $18,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ sa nastrekuje acetón v množstve $0,22 \text{ g} \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Z reaktora vychádzajúci surový produkt prochádza cez chladič a kvapalný produkt sa odlučuje. V závislosti od teploty sa získajú produkty charakterizované v tabuľke 1. Najdlhšie, 50 h sa uskutočňuje pokus pri teplote $260 \pm 2^\circ\text{C}$. Potom sa teplota v reaktore znižuje na 240°C a pri tejto teplote po ďalších 30 h sa získavajú výsledky uvedené v predposlednom riadku tab. 1.

Vzhľadom na pokles aktivity katalyzátora sa tento regeneruje nástrekom vodného roztoku etylénglykolu o konc. 50 % hmot. v množstve $4 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ počas 2 h pri teplote 125°C v prúde vodíka v množstve $18,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$.

Na takto regenerovanom katalyzátore sa pri teplote 240°C počas pokusu ďalších 20 h získali výsledky uvedené v poslednom riadku tab. 1.

Príklad 2

Podobným postupom ako v príklade 1 sa pripravuje Raney-meď ako katalyzátor jednostupňovej syntézy metylizobutylketónu a diizobutylketónu z izopropylalkoholu v prúde dusíka, ako aj v prúde vodíka. Tak pri zaťažení katalyzátora izopropylalkoholom $0,2 \text{ g} \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ a teplote 205°C sa pri konverzii 83 % dosahuje selektivita na metylizobutylketón 23,0 % na acetón 45,6 %, diizobutylketón 23,4 % a metylizobutylkarbinol 5,8 %. Pri teplote 250°C , za inak podobných podmienok, konverzia izopropylalkoholu dosahuje 90,7 % a selektivita na acetón 64,7 % na metylizobutylketón 33,3 %, metylizobutylkarbinol 3,3 % a diizobutylketón 0,8 %.

Na tom istom katalyzátore sa ďalej pri teplote 280°C počas 40 h konvertuje acetón pri zaťažení katalyzátora $0,22 \pm 0,02 \text{ g} \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ a prietoku vodíka $18,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ na 50 až 60 % na jeden prechod katalyzátorom, pričom selektivita na metylizobutylketón je 40 až 51 %, na diizobutylketón od 30 po 15 %, metylizobutylkarbinol 4 až 6 % a na izopropylalkohol okolo 16 %.

Potom postupne klesá aktivita katalyzátora tak, že pri uvedenom zaťažení a teplote 250°C poklesne konverzia na 30 % a selektivita na metylizobutylketón 35 % a diizobutylketón 1,6 %. Katalyzátor sa ďalej aktivuje premývaním vodným roztokom o konc. 50 % hmot. v množstve $4 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ pri teplote 100 až 125°C a prietoku vodíka $18,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Po regenerácii na tomto katalyzátore konverzia acetónu pri teplote 260°C , zaťažení $0,22 \text{ g} \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ a prietoku vodíka $19 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ dosahuje 60 %; selektivita na izopropylalkohol 21 %, metylizobutylketón 38 %, diizobutylketón 30 % a metylizobutylkarbinol 6 %.

Tabuľka 1

Teplota [°C]	Konverzia acetónu na 1 pre- chod ka- talyzáto- rom [%]	Selektivita premien acetónu v % na:					Rýchlostná konštanta premien acetónu k [h ⁻¹]
		izopropyl- alkohol	metylizo- butylke- ton	mezityl- oxid	metylizo- butylkar- binol	diizobutyl- keton	
180	16,9	71,5	9,1	0,0	0,0	0,0	0,0481
208	28,4	45,7	36,1	0,0	1,0	1,3	0,0934
222	31,6	9,2	56,3	0,0	1,3	9,6	0,117
240	34,5	3,5	66,5	0,0	0,3	19,0	0,134
260	39,8	2,7	70,1	0,2	0,3	18,9	0,158
240	21,7	28,9	45,4	0,0	0,0	0,8	0,0687
240	31,1	5,65	68,7	0,0	0,2	12,2	0,1000

Pri referenčných pokusoch sa ukazuje neúčinnosť regenerácie samotnou vodou, ako aj vodným roztokom sorbitolu.

Príklad 3

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len ako katalyzátor miesto Raney-medi sa použije kyslíčnickový katalyzátor na nosiči o sypnej hmotnosti $1,080 \text{ kg.cm}^{-3}$ a tohto zloženia (v % hmot.): oxid meďnatý = 56,7; oxid chromitý = 0,3; oxid železitý = 0,2; zvyšok tvorí kremelina ako nosič. Pri teplote $260 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a zaťažení katalyzátora acetónom $0,25 \text{ g.cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ a prietoku vodíka $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ konverzia acetónu na jeden prietok dosahuje 39 %, selektivita na metylizobutylketón 53 %, diizobutylketón 14,3 %, izopropylalkohol 6 %; zvyšok tvoria vedľajšie produkty. Pri poklese konverzie na 25 % sa uskutočňuje regenerácia katalyzátora pôsobením vodného roztoku monoetylenglykolu o konc. 50 % hmot. pri teplote $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ počas 3 h pri nástreku $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Potom sa opätovne nastrekuje acetón, pričom jeho konverzia za uvedených podmienok stúpne na 37 %.

Príklad 4

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že po poklese konverzie acetónu na 21,7 % sa regenerácia katalyzátora uskutočňuje v jednom prípade nástrekom vodného roztoku o konc. 30 % 1,4-butándiolu a 10 % etylenglykolu v množstve $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ počas 2 h pri teplote $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ v prúde hélia v množstve $19 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ a v druhom prípade nástrekom etanolickeho roztoku dietylénglykolu a trimetylolpropánu

o konc. 20 % hmot. dietylén glykolu a 20 % hmot. trimetylolpropánu v množstve $4,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ počas 2 h pri teplote 90°C v prúde zmesi 92 % hmot. metánu, 6 % hmot. oxidu uhličitého a 2 % hmot. dusíka v množstve $18 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Na takto regenerovaných katalyzátoroch sa pri teplote 250°C nástreku acetónu $0,2 \text{ g} \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ a prietoku vodíka $19 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ dosiahnu výsledky, uvedené v tabuľke 2.

Regeneračné činidlo	Konverzia acetónu na jeden prechod katalyzátorom %	Selektivita premien acetónu v % na:				
		izopropylalkohol	metylizobutylketón	mezityloxid	metylénbutylkarbinol	diizobutylketón
vodný roztok 30 % 1,4-butándiolu a 10 % etylén glykolu	32,2	3,3	83,2	0,0	0,1	13,4
etanolický roztok s 20 % dietylén glykolu a 20 % trimetylolpropánu	33,4	3,1	82,6	0,0	0,2	14,1

Príklad 5

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že po poklese konverzie acetónu na 21,7 % sa regenerácia katalyzátora uskutočňuje nástrekom roztoku trietylén glykolu v izopropylalkohole s obsahom trietylén glykolu 30 % hmot. a vody 2,3 % hmot. v množstve $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ počas 3 h pri teplote 60°C v prúde dusíka s obsahom 1,5 % hmot. kyslíka v množstve $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$.

Na takto regenerovanom katalyzátore sa pri teplote 245°C , nástreku acetónu $0,23 \text{ g} \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ a prietoku vodíka $18 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ dosiahla konverzia acetónu na jeden prechod 31,8 % a selektivita na izopropylalkohol 3,5 %; metylizobutylketón 81,8; metylizobutylkarbinol 0,3 % a diizobutylketón 14,4 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob regenerácie katalyzátora na báze kovovej medi, s výhodou Raney-medi a/alebo oxidu meďnatého samotného, alebo v kombinácii s oxidmi prvkov II.A, III.A, IV.A, V.A a VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov, používaného na jednostupňovú výrobu karbonylových a/alebo alkoholických zlúčenín s 3 až 12 atómami uhlíka v molekule, pri teplote 90 až 400 °C, spravidla v prúde nosného plynu, vyznačujúci sa tým, že pri poklese aktivity sa katalyzátor regeneruje premývaním dvojmocným a/alebo trojmocným alkoholom s počtom uhlíkov v molekule 2 až 6, s výhodou vo forme vodného a/alebo alkoholického roztoku s počtom uhlíkov v molekule jednomocného alkoholu 1 až 3, o koncentrácii 0,1 až 100 % hmot., pri prietoku 1 až 10 $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat.}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, s výhodou 3 až 5 $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{kat.}}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, pri teplote 40 až 150 °C, s výhodou 80 až 100 °C.