

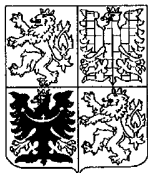
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 2371

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **21.12.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **22.12.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19757297**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.05.2001**
(Věstník č. 5/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/08388**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/32224**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 01 J 23/72

B 01 J 37/02

C 07 C 45/00

(71) Přihlašovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Heineke Daniel, Maikammer, DE;

Meissner Ruprecht, Weisenheim, DE;

Hesse Michael, Worms, DE;

Gehrken Henning-Peter, Münster, DE;

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hájkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy oxidických katalyzátorů
obsahujících měď s oxidačním číslem větším než
0 a takto vyrobený katalyzátor**

(57) Anotace:

Způsob přípravy oxidického katalyzátoru obsahujícího měď s oxidačním číslem větším než 0, zahrnuje zpracování pevného oxidického nosiče s vodným roztokem obsahujícím nejméně jednu sůl mědi a nejméně jeden ve vodě rozpustný organický polymer, který koordinačně váže ionty mědi v koncentracích od 0,1 do 100 g/l, a dále zahrnuje kalcinaci, přičemž organický polymer je zvolen z homopolymerů a kopolymerů N-vinylpyrrolidonu. Katalyzátor takto vyrobený, kde měď uložená na nosiči má průměrnou velikost částic pod 20 nm a způsob dehydrogenace sekundárních alkoholů na odpovídající ketony s použitím tohoto katalyzátoru.

CZ 2000 - 2371 A3

Způsob přípravy oxidických katalyzátorů obsahujících měď s oxidačním číslem větším než 0 a takto vyrobený katalyzátor

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu přípravy oxidických katalyzátorů obsahujících měď s oxidačním číslem větším než 0 pomocí napouštění pevného oxidického nosiče vodným roztokem soli mědi a následnou kalcinací. Uvedený vynález se též týká katalyzátorů, které se získají tímto způsobem a jejich použití pro dehydrogenaci sekundárních alkoholů na ketony, zvláště dehydrogenaci cyklohexanolu na cyklohexanon.

Dosavadní stav techniky

Katalytická dehydrogenace sekundárních alkoholů je široce používána v průmyslu pro výrobu ketonů, například pro výrobu cyklohexanonu z cyklohexanolu (viz například K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4 vydání, Verlag Chemie, Weinheim, str. 274 (1994)). Tyto způsoby jsou známy v mnoha variantách (kromě ztělesnění tohoto vynálezu) a tedy stačí objasnit podstatu. Způsoby obvykle zahrnují průchod alkanolu nebo směsi alkanolu a ketonu přes měděný katalyzátor při zvýšené teplotě, obecně nad 200 °C. Zde je důležité zdůraznit, že katalytická dehydrogenace alkoholů na ketony je vratná a že se rovnováha reakce se snižující teplotou posouvá směrem k výchozím látkám. Dále, při nízké teplotě se rovnováha ustavuje pomalu, čímž obecně znemožňuje dosažení vyšší konverze, neboť konverze je nízká. Naopak, pokud je proces veden při

zvýšené teplotě, například při teplotě vyšší než 400°C, se získají díky vedlejším reakcím nižší hodnoty selektivity vzhledem k produktu, například v některých případech probíhá při těchto teplotách výrazně dehydratace alkoholů nebo dimerizace produkovaných ketonů.

Alkanoly jsou často dehydrogenovány při teplotách pod 400°C za použití katalyzátorů obsahujících jako aktivní složku měď na pevném oxidickém nosiči. Obsah mědi v takových katalyzátorech může být až do 50 % hmotnostních vzhledem k celkové hmotnosti katalyzátoru. Typickými nosiči oxidického typu jsou keramické oxidy jako jsou oxid křemičitý, například křemen, křemičitany, hlinitokřemičitany, oxid hlinitý, oxid zirkoničitý a oxid titaničitý, též zeolity a pemza. Stejně jako měď jako aktivní složka, jsou v dosavadním stavu techniky často obsažena malá množství alkalických kovů jako aktivátory.

GB-A-1 081 491 zveřejňuje Cu/Al₂O₃, SU-A 465 217 zveřejňuje Cu/Li/SiO₂ a SU-A 522 853 zveřejňuje Cu/K/Al₂O₃ pro neoxidativní dehydrogenaci cyklohexanolu. Dotyčné katalyzátory s obsahem mědi se obecně připraví nanesením aktivní složky s obsahem mědi buď na předem vyrobený nosič, srážením soli mědi nebo nanesením vhodné soli mědi nebo spouštěním složek za vzniku katalyzátoru.

Chang a kol. v (Appl. Catal. A 103, 233 až 242 (1994)) popisují katalyzátory s obsahem mědi pro dehydrogenaci cyklohexanolu na cyklohexanon, které se dají získat reduktivním srážením mědi na α-Al₂O₃ jako nosiči. Reduktivní srážení je nevýhodné v tom, že nosič musí být obecně nejdříve naočkován ušlechtilým kovem jako je platina, rhodium, iridium, zlato nebo palladium pro zajištění dosažení jednotného povlaku mědi na nosiči. Tímto jsou způsobeny další náklady. Navíc jsou katalyzátory popsané Changem a kol. ve formě těžko tabletovatelných prášků, majících omezenou

zpracovatelnost na tvarované předměty jako jsou tablety. Tyto katalyzátory jsou tedy nevhodné pro průmyslové použití.

Chung et al. [přesná citace] (Appl. Catal. A 115, 29 až 44 (1994)) dále popisuje katalyzátory s obsahem mědi, které se získají alkalickým srážením mědi z vodného roztoku solí mědi na nosič z oxidu křemičitého. Ve skutečnosti katalyzátory které se dají získat zde popsaným způsobem mají srovnatelně vysokou selektivitu, ale jejich aktivita je pro požadovaná použití příliš nízká.

Kromě toho katalyzátory známé za dosavadního stavu techniky se zvětšující se dobou provozu ztrácejí aktivitu. Následně při prodlouženém chodu se musí průběžně zvyšovat pracovní teplota reaktoru, což způsobuje ztrátu selektivity. Navíc zvyšování teploty urychluje deaktivaci katalyzátoru.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu je poskytnout katalyzátor pro neoxidativní dehydrogenaci sekundárních alkoholů na odpovídající ketony, které mají zároveň vysokou aktivitu a zároveň vysokou úroveň selektivity. Navíc nesmí ztrácet svou aktivitu při prodlouženém provozování. Navíc katalyzátor musí být hospodárný při získávání a má mít zlepšené mechanické vlastnosti.

Nyní jsme našli, že tohoto předmětu se dosáhne pomocí katalyzátoru, který se dá získat zpracováním materiálu pevného oxidického nosiče s vodným roztokem soli obsahujícím nejméně jeden ve vodě rozpustný organický polymer,

který váže koordinační vazbou ionty mědi a následnou kalcinací.

Uvedený vynález tedy poskytuje způsob přípravy oxidického katalyzátoru obsahujícího měď v oxidačním stavu větším než 0, který zahrnuje zpracování pevného oxidického nosiče s vodným roztokem obsahujícím nejméně jednu sůl mědi a nejméně jeden ve vodě rozpustný organický polymer, který váže ionty mědi koordinační vazbou v koncentracích do 0,1 to 100 g/l, a poté kalcinaci. Tento vynález dále poskytuje katalyzátor, který se tímto způsobem dá získat.

Podle tohoto vynálezu mají vhodné, ve vodě rozpustné polymery, které vážou koordinační vazbou ionty mědi buď karboxylové skupiny nebo mají aminoskupiny a/nebo karboxamidové skupiny. Polymery obsahující karboxylové skupiny jsou obvykle homo- nebo kopolymery olefinických nenasyčených karboxylových kyselin, například homo- a kopolymery kyseliny akrylové, kyseliny methakrylové, kyseliny krotonové, kyseliny maleinové, kyseliny fumarové a kyseliny itakonové. Obecně obsahují vhodné polymery s obsahem karboxylových skupin ne méně než 50 % molárních vzhledem k celkovému počtu konstitutivních monomerů, dříve popsanych olefinických nenasyčených karboxylových kyselin.

Vhodnými komonomery jsou zvláště monomery s vysokou rozpustností ve vodě (např. >60 g/l při 25 °C), například amidy dříve popsanych nenasyčených olefinických karboxylových kyselin, N-vinylaktamy a hydroxyalkylestery dříve popsanych olefinických nenasyčených karboxylových kyselin. Výhodnými polymery s obsahem karboxylatových skupin jsou homopolymery a kopolymery kyseliny akrylové.

Typickými polymery s obsahem amidových skupin jsou homo- a kopolymery amidů monoolefinických nenasyčených karboxylových kyselin, například polymery akrylamidu a/nebo methakrylamidu. Takové polymery obsahují obecně nejméně 50

% molárních jednotek, odvozených z monomerů s obsahem amidových skupin v polymerované podobě. Vhodnými komonomery jsou dříve popsané olefinické nenasycené karboxylové kyseliny nebo N-vinylaktamy. Další třída polymerů s obsahem amidových skupin obsahuje ne méně než 50 % molárních jednotek, odvozených z N-vinylaktamů jako jsou N-vinylpyrrolidon, N-vinylkaprolaktam a N-vinylpiperidon. Vhodnými komonomery pro N-vinylaktamy jsou výše popsané olefinické nenasycené karboxylové kyseliny, jejich amidy, jejich hydroxyalkylestery, ester kyseliny vinyloctové, ester kyseliny vinylpropionové a heterocykly obsahující dusík s nasubstituovanou vinylovou skupinou, jako jsou vinylpyridiny a vinylimidazol.

Polymery obsahující aminoskupinu zahrnují nejen homo- a kopolymery monomerů obsahujících aminoskupinu, ale též polymery, které se dají získat polymeranalogickou konverzí funkčních skupin na aminoskupiny. Příklady prvních monomerů jsou homo- a kopolymery aminoalkylakrylátů a -methakrylátů, jako je N,N-dimethylaminoethylakrylát a N,N-dimethylaminoethyl-methakrylát, vinylpyridinů a vinylimidazolů. Vhodnými komonomery pro monomery obsahující aminoskupinu jsou například amidy olefinických nenasycených karboxylových kyselin, N-vinylaktamy a heterocykly obsahující dusík s nasubstituovanou vinylovou skupinou. Polymery jejichž aminoskupiny se získají polymeranalogickou reakcí funkčních skupin na polymeru, zahrnují produkty hydrolýzy polymerů založených na N-vinylamidech, například produkty hydrolýzy homo- a kopolymerů N-vinylacetamidu a též hydrogenační produkty polymerů založených na olefinických nenasycených nitrilech, například hydrogenační produkty homo- a kopolymerů akrylonitrilu a methakrylonitrilu.

Ve vodě rozpustné polymery použité podle tohoto vynálezu mají obecně hmotnostní průměrnou molekulovou hmotnost (M_w) větší než 500 daltonů a menší nebo rovnu 10^6 daltonů.

Výhodné ve vodě rozpustné polymery podle tohoto vynálezu mají molekulovou hmotnost (M_w) v rozsahu od 1000 do 100 000, zvláště v rozsahu od 2000 do 50 000, zvláště výhodně v rozsahu od 5000 to 30 000 daltonů. Jsou dobře známy odborníku v oboru a jsou komerčně dostupné nebo připravitelné známými způsoby.

Přednost je podle tohoto vynálezu dávana homo- a kopolymerům N-vinyl-laktamů, zvláště N-vinylpyrrolidonu. Z těchto je přednost dávana homo- a kopolymerům, zvláště homopolymerům, které mají průměrnou molekulovou hmotnost v rozsahu od 1000 do 100 000, zvláště v rozsahu od 2000 do 50 000 a nejvýhodněji v rozsahu od 5000 do 30 000. Homo- a kopolymery N-vinyl-laktamů jsou velmi dobře známy odborníku v oboru, například z Ullmannovy Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. vydání, sv. A21, str. 752 až 756, a též z Römpf, Chemielexikon, 9. vydání, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1989 až 1992, str. 3583 a násl. a též tam citované odkazy (viz též Davidson, Handbook of Water-Soluble Gums and Resins, McGraw-Hill, New York - Londýn, str. 21.1 až 21.21 (1980); Houben-Weyl, E20/2, 1267 až 1276).

Při způsobu podle tohoto vynálezu je měď nanášena na pevný oxidický nosič impregnačním nosiče vodným roztokem obsahujícím nejméně jednu sůl mědi a nejméně jeden ve vodě rozpustný polymer v množství popsaném výše. Měď se nanáší takovým způsobem, že se na pevném oxidickém nosiči vyloučí v oxidačním stavu vyšším než 0.

Inventivní zpracování pevného oxidického nosiče s vodným roztokem soli mědi může být v podstatě dosaženo dvěma odlišnými cestami. V jednom ztělesnění tohoto vynálezu se pevný oxidický nosič impregnuje vodným roztokem soli mědi obsahujícím ve vodě rozpustný polymer, vysuší a pokud je nezbytné tak se tento postup opakuje až do dosažení požadovaného obsahu mědi. Impregnace je možno dosáhnout například

postříkáním pevného oxidického nosiče ve fluidním loži vodným roztokem soli mědi. Příklady vhodných zařízení zahrnují potahovací pánve a granulátory s fluidním ložem. Dále se dá pevný oxidický nosič impregnovat tak, že se rozptýlí ve vodném roztoku soli mědi a ve vodě rozpustného polymeru, odfiltruje a vysuší (viz dále), pokud je nutno opakovaně, až se dosáhne požadovaného obsahu mědi.

Ve výhodném ztělesnění způsobu podle tohoto vynálezu se měď nanáší s užitím srážedla pro vysrážení mědi na pevný oxidický nosič. Pevný oxidický nosič se obecně rozptýlí ve vodném roztoku obsahujícím nejméně jednu sůl mědi a nejméně jeden ve vodě rozpustný polymer a poté se přidá srážedlo. K vodné suspenzi pevného oxidického nosiče mohou být přidány jak sůl mědi, tak ve vodě rozpustný polymer v rozpuštěné podobě nebo jako pevná látka. To podstatné v tomto vynálezu je, že polymer a sůl mědi jsou přítomné v rozpuštěné podobě ve vodné disperzi nosiče před přidáním srážedla. Po vysrážení se výsledná pevná látka (nosič s vysráženou sloučeninou mědi) odfiltruje a vysuší. Před vysušením výsledné pevné látky se může promýt vodou nebo s vodou mísitelným rozpouštědlem pro odstranění přebytku srážedla. Sušení probíhá obecně při teplotách přes 100 °C a za atmosférického tlaku. Nicméně se může sušit za sníženého tlaku a, pokud je nezbytné, za nízké teploty. Doba sušení se obecně pohybuje v rozsahu od 1 až do 48 hodin. Teplota sušení obecně nepřekračuje 200 °C.

Vhodná srážedla zahrnují vodné roztoky ve vodě rozpustných solí, zahrnujících fosforečnanové, sulfidové, uhličitanové, oxalatové nebo hydroxidové ionty v koncentraci dostatečné pro vysrážení mědi. Přidáním srážedla se měď vysráží na pevném oxidickém nosiči jako těžko rozpustná sůl. Na rozdíl od elektrolytického poměďování je zde měď přítomna v oxidačním stavu vyšším než 0. Typická srážedla zahrnují soli alkalických kovů s výše

popsanými anionty, zvláště soli sodné a draselné. Sulfidové ionty se mohou použít v podobě sirovodíku.

Výhodnými srážedly pro vodné roztoky jsou ve vodě rozpustné uhličitany a hydroxidy, například vodné roztoky uhličitanu sodného, uhličitanu draselného, hydroxidu sodného a hydroxidu draselného. Nejvýhodnějšími srážedly jsou vodné roztoky uhličitanu sodného nebo uhličitanu draselného.

Srážení může být prováděno jak při teplotě místnosti, tak při zvýšené teplotě. Srážení se s výhodou provádí při teplotách nad 50 °C, zvláště pokud se jako srážedlo použije uhličitan nebo hydroxid. Srážedlo se s výhodou nepřidává v jedné dávce, ale během delší doby, s výhodou v rozsahu od 0,5 do 10 hodin, zvláště v rozsahu od 1 do 5 hodin.

Způsob podle tohoto vynálezu se obecně provádí s použitím oxidického materiálu jako nosiče, který je vybrán ze skupiny keramických oxidů jako je oxid křemičitý, například dinas a silikagely, křemičitany, hlinitokřemičitany, oxid hlinitý, zvláště α -alumina, oxid zirkoničitý a oxid titaničitý nebo jejich směsi a též zeolity a pemza. Látky výhodné jako nosič pro tento vynález zahrnují nejméně 80 % hmotnostních oxidu křemičitého, například ve formě silikagelu nebo ve formě dinasu. Materiály oxidického nosiče použité podle tohoto vynálezu mají obecně měrný povrch BET (jak se měří podle německé normy DIN 66 131) větší než 30 m²/g, s výhodou nad 50 m²/g, zvláště nad 100 m²/g. Plocha povrchu BET nepřekročí 600 m²/g, zvláště 500 m²/g. Ve výhodném ztělesnění tohoto vynálezu se jako oxidický materiál nosiče používá dinas, který má měrný povrch BET v rozsahu od 200 do 400 m²/g.

Vodné roztoky soli mědi použité ve způsobu podle tohoto vynálezu zahrnují obecně ve vodě rozpustnou sůl mědi v koncentracích od 0,05 do 5 mol/l, s výhodou od 0,1 do 3

mol/l (vzhledem k vodné fázi před přidáním srážedla nebo vzhledem k roztoku mědi použitému jako impregnační prostředek). Koncentrace obecně závisí na rozpustnosti soli mědi, nebo je určována na základě proveditelnosti. Typickými solemi mědi jsou octan měďnatý, chlorid měďnatý, síran měďnatý, dusičnan měďnatý a též odpovídající hydráty těchto solí. Koncentrace polymeru rozpustného ve vodě se v těchto roztocích pohybuje v rozsahu od 0,1 do 100 g/l, s výhodou v rozsahu od 0,5 do 50 g/l, zvláště výhodně v rozsahu od 1 do 10 g/l. Poměr mědi k polymeru je obecně v rozsahu od 100:1 do 1:2, s výhodou v rozsahu od 50:1 do 1:1, zvláště v rozsahu od 20:1 do 2:1 (hmotnostní poměr měď:polymer).

Inventivní zpracování pevného materiálu oxidického nosiče vodným roztokem soli mědi může být následováno kalcinací. Kalcinační krok se s výhodou provádí v atmosféře vzduchu nebo v atmosféře inertního plynu, s výhodou dusíku, při teplotách od 250 do 450 °C. Kalcinace obecně trvá od 1 do 24 hodin.

Práškový katalyzátor získaný způsobem podle tohoto vynálezu je obecně s výhodou lisován do tvarovaného předmětu jako jsou tablety, provazce, kroužky, kolečka jako od vagonu, hvězdy, voštinová tělesa, koule, granule nebo výrobky získané vytlačováním, s výhodou tablety, výhodně smíšením s tabletovacími pomocnými prostředky. Mohou být použity obvyklé pomocné tabletovací prostředky. Příklady jsou grafit, stearát hořečnatý, methylcelulózy (jako je Walocel®), prášek mědi nebo jejich směsi. Tvarové předměty se mohou tvarovat před nebo po kalcinačním kroku.

Obsah mědi v katalyzátoru (počítaný jako kovová měď) se bude běžně pohybovat v rozsahu od 0,01 do 50 % hmotnostních, s výhodou v rozsahu od 2 do 30 % hmotnostních, se zvláštní výhodou v rozsahu od 5 do 20 % hmotnostních, vzhledem k celkové hmotnosti katalytického materiálu.

Katalyzátory podle tohoto vynálezu mohou dále ze své výroby obsahovat do 2 % hmotnostních alkalických kovů, zvláště sodíku nebo draslíku. Měrný povrch BET katalyzátoru (jak se měří podle německé normy DIN 66 131) není obecně nižší než 30 m²/g, s výhodou je v rozsahu od 50 do 600 m²/g, zvláště výhodně je v rozsahu od 100 do 500 m²/g. Ve výhodném ztělesnění tohoto vynálezu je v rozsahu od 200 do 400 m²/g. Průměrná velikost částice soli mědi uložená na katalyzátoru podle tohoto vynálezu je obecně pod 20 nm. Velikost částice se může určit například transmisní elektronovou mikroskopií nebo určením velikosti krystalických oblastí rentgenovou difrakční (XRD) analýzou.

Katalyzátory podle tohoto vynálezu se mohou použít pro dehydrogenaci sekundárních alkoholů na odpovídající ketony. Sekundárními alkoholy nemusí být pouze alkoholy s otevřeným řetězcem, ale též cykloalkanoly. Výhodnými výchozími látkami pro způsob podle tohoto vynálezu jsou alkanoly a cykloalkanoly které mají v řetězci 3 až 14 atomů uhlíku. Zvláště výhodnými výchozími látkami jsou cykloalkanoly jako jsou cyklopentanol, cyklohexanol, methylcyklohexanoly a cyklodekanol. Katalyzátory podle tohoto vynálezu jsou obzvláště vhodné pro dehydrogenaci cyklohexanolu.

Výchozí látky pro dehydrogenaci nemusí být pouze ve formě čistých alkoholů, ale mohou to být též směsi různých alkoholů. Obvykle jsou stejně tak používány směsi alkoholu a produktu dehydrogenace. Výchozí látkou pro dehydrogenaci cyklohexanolu je obecně směs cyklohexanolu a cyklohexanonu. Může se použít též čistý cyklohexanol. Použitelná směs běžně obsahuje od 50 do 100 %, s výhodou od 60 do 99 %, zvláště 96 % hmotnostních cyklohexanolu a od 50 do 0 %, s výhodou od 40 do 1 %, zvláště 4 % hmotnostní cyklohexanonu. Cyklohexanon a cyklohexanol se často získají oxidací cyklohexanu a následným zakoncentrováním cyklohexanolu

oddestilováním cyklohexanonu a dalších podílů s nízkou teplotou varu.

Dehydrogenace sekundárních alkoholů na ketony se obecně provádí v plynné fázi při teplotách od 180 °C do 400 °C, s výhodou v rozsahu od 200 až do 350 °C, zvláště výhodně v rozsahu od 220 °C do 260 °C. Tlak se obecně volí v rozsahu od 50 kPa do 5 MPa a zvláště se využívá tlak atmosférický.

Katalyzátor se obecně před reakcí aktivuje vodíkem (fáze formování). To se obecně provádí průchodem proudu vodíku ředěného inertním plynem, s výhodou dusíkem, přes katalyzátor při určité teplotě, s výhodou při teplotě v rozsahu od 120 do 300 °C. Obsah vodíku v redukcujícím plynu se poté obyčejně plynule zvyšuje až nedochází k výrazné změně teploty.

Ve výhodném ztělesnění se nechá výchozí látka ve formě plynu procházet přes katalyzátor prostorovou rychlostí kapaliny od 0,1 do 100 h⁻¹, s výhodou od 0,1 do 20 h⁻¹. Výchozí látka se může mísit s inertním plynem jako je dusík nebo s párou. Dehydrogenační produkt může být pro další použití zpracováván běžným způsobem (pro cyklohexanon viz například DE-A 1 296 625 a DE-A 1 443 462).

V dalším výhodném ztělesnění se vodík oddělí od reakční směsi při opouštění reakčního pásma a přidá se ke směsi plynů vstupující do reakčního pásma. Dále je výhodné recyklovat reakční směs až do dosažení požadované konverze.

Katalyzátor podle tohoto vynálezu je velmi aktivní a může tedy být provozován při výrazně nižších teplotách než katalyzátory používané v průmyslu v současnosti, rychle se aktivuje a poskytuje vysokou selektivitu a konverze poblíž rovnováhy. Navíc výrazná deaktivace se vyskytuje pouze po

zřetelně delších obdobích, než doposud obvyklé u existujících katalyzátorů.

Katalyzátor podle tohoto vynálezu je pozoruhodný pro dobrou tabletovatelnost, odpovídající tvrdost, vysokou konverzi při nízkých pracovních teplotách, vysoké selektivity na cyklohexanon a dlouhou dobu životnosti.

Příklady provedení vynálezu

I. Příprava katalyzátorů podle tohoto vynálezu (příklad vynálezu 1)

271 g oxidu křemičitého s měrným povrchem BET 270 m²/g se rozptýlí v jednom litru deionizované vody. Přidá se 5 g polyvinylpyrrolidonu (PVP od fy. Merck, číslo # 7443, průměrná molekulová hmotnost 25 000 g/mol) a 339 ml 2M vodného roztoku dusičnanu měďnatého. Suspenze se zahřívá na 90 °C. Přidá se 3000 ml koncentrovaného vodného roztoku uhličitanu sodného a za dobu přes 4 hodiny při teplotě 90 °C se dosáhne konstantní hodnoty pH asi 9,6. Várka se ochladí na teplotu místnosti a výsledná naředle černá suspenze se odfiltruje a promyje 80 litry vody. Prášek se poté suší při teplotě 120 °C po dobu 16 hodin. Poté se 2 hodiny kalcinuje při teplotě 300 °C.

Elementární analýza takto připraveného práškového katalyzátoru (atomovou absorpční spektroskopií) odpovídá obsahu mědi 15,1 % hmotn. (počítáno na elementární měď) a 1,0 % hmotn. sodíku (rovněž počítáno na elementární sodík).

Ohledání práškového katalyzátoru pomocí transmisní elektronové mikroskopie ukazuje, že uložené částice mědi mají výrazně menší průměr než je 10 nm.

100 g práškového katalyzátoru získaného v příkladu 1 se předběžně zhutní s 3 g grafitu a 1 g stearátu hořečnatého do tablet o průměru 20 mm a tloušťce 2 mm. Tablety se poté protlučou sítem o velikosti ok 1 mm a vytvarují lisováním do tablet o průměru 5 mm a tloušťce 3 mm. Pevnost tablety při bočním nárazu je 36 ± 4 N. Pevnost tablety při bočním nárazu byla určena použitím nástrojů od fy. Frank, model # 81557.

Srovnávací příklad 1

133,93 g trihydrátu dusičnanu měďnatého se rozptýlí v 1500 ml destilované vody dohromady s 200 g oxidu křemičitého (BET měrný povrch $372 \text{ m}^2/\text{g}$). Suspenze se ohřeje na teplotu 80°C . Během dvou hodin se při teplotě 80°C přikapá 500 ml vodného 0,3 N roztoku hydroxidu draselného. Poté se během 4 hodin přidá 4200 ml 0,3N vodného roztoku hydroxidu draselného do dosažení konstantní hodnoty pH asi 9,5. Teplota 90°C se udržuje po dobu čtyř hodin za neustálého míchání. Našedle černý katalyzátor se poté odfiltruje a suší při teplotě 120°C po dobu 8 hodin. Poté se kalcinuje při teplotě 300°C po dobu 5 hodin.

Elementární analýza (atomovou absorpční spektroskopií) takto připraveného práškového katalyzátoru odpovídá obsahu mědi 14,3 % hmotnostních (počítáno jako elementární měď) a 3,3 % hmotnostních draslíku (taktéž počítán jako elementární draslík).

Posouzení katalyzátoru pomocí transmisní elektronové mikroskopie ukazuje, že uložené částice mědi mají podstatně menší průměr než 150 nm.

Takto získaný práškový katalyzátor se výše popsáním způsobem lisuje s 1,5 g grafitu za vzniku tablet velikosti 5×4 mm. Pevnost tablety při bočním nárazu je 60 ± 8 N.

II. Test katalyzátoru

Testy katalyzátorů se provádějí v trubkovém reaktoru o průměru 5 cm a délce 60 cm. Pro každý test se nainstaluje 200 ml katalyzátoru I a aktivuje před reakcí vodíkem. Katalyzátor se před zaváděním výchozí látky aktivuje 150 l N₂/h a 1,5 l H₂/h při teplotě 120 °C. Proud vodíku se zastaví, jakmile se teplota zvýší více než o 10°C. Teplota se poté zvyšuje po 20°C krocích na 200 °C, zatímco průtok plynu se udržuje konstantní. Při 200 °C se poté katalyzátor aktivuje 150 l N₂/h a 7,5 l H₂/h. Po aktivaci se katalyzátor zatíží směsí 96 % cyklohexanolu a 4 % cyklohexanonu při prostorové rychlosti asi 0,7 h⁻¹. Proudů vystupující z reaktoru se po různých časech analyzují plynovou chromatografií. Výsledky jsou ukázány v tabulce 1.

Tabulka 1

Katalyzátor	Teplota [°C]	Čas [h]	Konverze [%]	Selektivita [%]
Příklad vynálezu 1	217	34	49	99,4
	221	106	47	99,6
	234	322	48	99,4
	235	466	50	99,9
	235	562	51	99,9
Srovnávací příklad 1	224	34	7	99,4
	236	58	12	99,5
	237	106	10	99,4
	237	226	10	99,5
	236	346	9	99,3

Katalyzátor podle uvedeného vynálezu poskytuje konverzi poblíž rovnováhy s velmi vysokou selektivitou vyšší než 99 % při teplotách nižších než 220 °C. Při této teplotě katalyzátor vykazuje deaktivaci jen postupně, jak je zřejmé z malého zvýšení teploty potřebné pro udržení konverze.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob přípravy oxidického katalyzátoru obsahujícího měď s oxidačním číslem větším než 0, zpracováním pevného oxidického materiálu nosiče s vodným roztokem obsahujícím nejméně jednu sůl mědi a potom kalcinací, **v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e** se nanese měď vysrážením z vodného roztoku pomocí srážedla na pevný oxidický materiál nosiče, přičemž vodný roztok obsahuje nejméně jeden ve vodě rozpustný organický polymer v koncentraci od 0,1 do 100 g/l, který váže koordinační vazbou ionty mědi a je zvolen z homopolymerů a kopolymerů N-vinylpyrrolidonu.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e** srážení se provádí při teplotě vyšší než 50 °C.

3. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e** materiál oxidického nosiče má měrný povrch BET větší než 50 m²/g, jak se měří podle normy DIN 66131.

4. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e** materiál oxidického nosiče obsahuje nejméně 70 % hmotnostních SiO₂, vztaženo k celkové hmotnosti materiálu nosiče.

5. Způsob podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e** měď se nanáší na materiál nosiče v množství od 0,1 do 50 % hmotnostních, vztaženo k celkové hmotnosti katalyzátoru.

6. Katalyzátor obsahujícího měď s oxidačním číslem větším než 0, na pevném oxidickém materiálu nosiče, získatelný

způsobem podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, kde měď uložena na nosiči má průměrnou velikost částic pod 20 nm.

7. Způsob dehydrogenace sekundárních alkoholů na odpovídající ketony, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se dehydrogenace provádí na katalyzátoru podle nároku 6.

8. Způsob podle nároku 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že sekundárním alkoholem je cyklohexanol.