Союз Советских Социалистических Республик

Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 730363

(61) Дополнительное к авт. свид-ву –

(22) Заявлено 07.04.77 (21) 2472363/23-04

с присоединением заявки № –

(23) Приоритет –

Опубликовано 30.04.80. Бюллетень № 16

Дата опубликования описания 03.05.80

(51) М. Кл.[2]
B 01 J 37/02
B 01 J 37/08
B 01 J 29/06
C 07 C 15/00

(53) УДК 66.097.3(088.8)

(72) Авторы изобретения: Г. Н. Кошель, М. М. Макаров, Б. Н. Бычков, М. И. Фарберов, Д. А. Большаков, В. А. Яншевский и Ю. В. Чуркин

(71) Заявитель: Ярославский политехнический институт

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНИЛЦИКЛОГЕКСАНА

1

Изобретение относится к способам получения катализаторов основного органического синтеза, в частности, к способу получения катализатора для получения фенилциклогексана.

Наиболее близким к предлагаемому является способ приготовления катализатора для получения фенилциклогексана (ФЦГ) путем пропитки алюмосиликатного носителя, содержащего,%: Al_2O_3 10–11, SiO_2 89–90, кристаллического цеолита типа "НУ" 15–16, окислы редкоземельных элементов 0,5–3, растворами солей никеля и вольфрама. Носитель без предварительной термообработки в течение 1,5–2 ч при перемешивании обрабатывают раствором азотнокислого никеля из расчета нанесения 3% никеля к весу носителя. Полученную массу сушат на воздухе в течение 3–4 ч при 130–150°С, а затем прокаливают на воздухе в течение 3–4 ч при 560°С. На прокаленную катализаторную массу из вольфрамата аммония наносят вольфрам из расчета

2

нанесения 20% вольфрама к весу носителя. Полученную массу сушат на воздухе в течение 3 ч при 120–150°С, прокаливают на воздухе в течение 3 ч при 560°С и восстанавливают водородом при атмосферном давлении в течение 2 ч при 360°С. Применение известного катализатора для получения ФЦГ из бензола осуществляют при 150–280°С, давлении водорода 30–60 атм, концентрации катализатора 5–30 вес% времени реакции 2 ч, что позволяет получать ФЦГ с выходом на прореагировавший бензол 75% при конверсии бензола 50%.

Основным недостатком катализатора является низкая производительность по ФЦГ, которая составляет 0,525 г/гкат.ч, что связано с увеличением объема реакционной аппаратуры.

Цель изобретения – получение катализатора с повышенной активностью.

Поставленная цель достигается способом, заключающимся в пропитке алюмосиликатного носителя водными раство-

рами солей никеля и вольфрама с последующими сушкой, прокаливанием на воздухе и восстановлением водородом при атмосферном давлении и дополнительной обработке ароматическим углеводородом, выбранным из группы, содержащей бензол, толуол, этилбензол, о-ксилол и фенилциклогексан, в атмосфере азота, водорода или углекислого газа при 150–230°С и давлении 25–24 атм в течение 0,5–2,5 ч и термической обработке на воздухе при 100–600°С в течение 6–8 ч со скоростью подъема температуры 80–85°С в ч.

Пример 1 (контрольный). 100 г алюмосиликатного носителя, содержащего вес.%: Al_2O_3 10–11, SiO_2 89–90, кристаллического цеолита типа "НУ" 15–16, включающего 0,5–8 окислов РЗЭ, – пропитывают солями никеля и вольфрама.

Носитель без предварительной термообработки в течение 2 ч при перемешивании пропитывают 12%–ным водным раствором азотнокислого никеля.

После пропитки катализаторную массу сушат на воздухе при 130–150°С в течение 3–4 ч, а затем прокаливают на воздухе при 560°С в течение 3–4 ч.

Содержание никеля после сушки и прокаливания катализаторной массы составляет 3% к весу носителя. На прокаленную катализаторную массу наносят 20 вес.% вольфрама путем шестикратной пропитки катализаторной массы водным раствором паравольфрамата аммония с концентрацией 6,5 вес.% с сушкой при 120–150°С в течение 3 ч после каждого нанесения. После пропитки вольфрамом катализаторную массу покаливают на воздухе в течение 3 ч при 560°С и восстанавливают водородом при атмосферном давлении в течение 2 ч при 360°С.

В автоклав загружают 17,58 г (0,2252 моль) бензола и 6,6 г катализатора. В течение 2 ч при перемешивании проводят реакцию гидродимеризации бензола при 200°С и давлении водорода 35 атм.

Состав продуктов, г: 6,56 г (0,0410 моль) ФЦГ; 1,0416 г (0,0124 моль) циклогексана; 1,3068 г (0,0054 моль) дициклогексилбензола.

Конверсия бензола 49,2%.

Выход ФЦГ на прореагировавший бензол 74,1%, циклогексана 11,2%, дициклогексилбензола 14,7%.

Производительность катализатора по 0,496 г/г кат·ч.

Пример 2. В автоклав загружают 12 г (0,1538 моль) бензола и 8,0 г катализатора, приготовленного как в примере 1. В течение 0,5 ч катализатор обрабатывается бензолом в атмосфере водорода при 175°С и давлении 30 атм. Обработанный катализатор выгружают и в течение 6 ч нагревают на воздухе при 100–580°С со скоростью подъема температуры 80°С в ч. Обработанный катализатор перед использованием восстанавливают водородом, как в примере 1.

Пример 3. В автоклав загружают 17,58 г (0,2252 моль) бензола и 6,6 г обработанного катализатора. В течение 1 ч при перемешивании проводят гидродимеризацию бензола при 200°С и давлении 35 атм.

Состав продуктов: 6,832 г (0,0427 моль) ФЦГ; 0,9147 г (0,0109 моль) циклогексана, 1,379 г (0,0057 моль) дициклогексилбензола.

Конверсия бензола 50,4%. Выход ФЦГ на прореагировавший бензол 75,3%, циклогексана 9,6%, дициклогексилбензола 15,1%.

Производительность катализатора по ФЦГ 1,035 г/г кат·ч.

Пример 4. В автоклав загружают 12 г толуола и 8 г катализатора, приготовленного как в примере 1. В течение 0,5 ч катализатор обрабатывают толуолом в атмосфере азота при 175°С и давлении 30 атм. Обработанный катализатор выгружают из автоклава, сушат и прокаливают на воздухе при увеличении температуры 100°–580°С со скоростью подъема температуры 80°С в ч. Обработанный катализатор восстанавливают водородом как в примере 1.

В автоклав загружают 17,58 г (0,2252 моль) бензола и 6,6 г обработанного катализатора. В течение 1 ч проводят гидродимеризацию бензола при 200°С и давлении 35 атм.

Состав продуктов: 6,4144 г (0,0401 моль) ФЦГ; 0,8837 г (0,0105 моль) циклогексана, 1,4351 г (0,0059 моль) дициклогексилбензола.

Конверсия бензола 48,2%.

Выход ФЦГ на прореагировавший бензол 73,9, циклогексана 9,7, дициклогексилбензола 16,4%.

Производительность катализатора по ФЦГ 0,971 г/г кат·ч.

Пример 5. В автоклав загружают 12 г ФЦГ и 8 г катализатора, приготовленного как в примере 1. В течение 0,5 ч катализатор обрабатывают ФЦГ в атмосфере CO_2 при 175°С и давлении 30 атм. Далее катализатор обрабатывают как в примере 2.

В автоклав загружают 17,58 г бензола и 6,6 г обработанного катализатора. В течение 1 ч проводят гидродимеризацию бензола при 200°С и давлении 35 атм.

Состав продуктов: 6,5344 г (0,04081 моль) ФЦГ; 0,9450 г (0,0112 моль) циклогексана; 1,1495г (0,0047 моль) дициклогексилбензола.

Конверсия бензола составляет 47,6%.

Выход фенилциклогексилбензола на прореагировавший бензол 76,2%; циклогексана 10,5: дициклогексилбензола 13,3%.

Производительность катализатора по ФЦГ 0,990 г/г кат·ч.

Пример 6. В автоклав загружают 12 г ортоксилола и 8 г катализатора, приготовленного как в примере 1. В течение 0,5 ч катализатор обрабатывают о-ксилолом в атмосфере H_2 при 175°С и давлении 30 атм. Далее катализатор обрабатывают как в примере 2.

В автоклав загружают 17,58 г бензола и 6,6 г обработанного катализатора. В течение 1 ч проводят гидродимеризацию бензола при 200°С и давлении 35 атм.

Состав продуктов: 6,4352 г (0,0402 моль) ФЦГ, 1, 2314 г (0,0146 моль) циклогексана, 1,5715г (0,0065 моль) дициклогексилбензола.

Конверсия бензола 50,9%.

Выход ФЦГ на непрореагировавший бензол 70,2%, циклогексана 12,8%, дициклогексилбензола 17,0%.

Производительность катализатора по ФЦГ 0,975 г/г кат·ч.

Пример 7. В автоклав загружают 12 г этилбензола и 8 г катализатора, приготовленного как в примере 1. В течение 0,5 ч катализатор обрабатывают этилбензолом в атмосфере N_2 при 175°С и давлении 30 атм. Далее катализатор обрабатывают как в примере 2.

В автоклав загружают 17,58 г бензола и 6,6 г обработанного катализатора. В течение 1 ч проводят гидродимеризацию бензола при 200°С и давлении 35 атм.

Состав продуктов: 6,4640 г (0,0404 моль) ФЦГ; 1,2936 г (0,0154 моль) циклогексана; 1,6915 г (0,0070 моль) дициклогексилбензола.

Конверсия бензола 52,1%.

Выход ФЦГ на прореагировавший бензол 68,9%, циклогексана 13,2%, дициклогексилбензола 17,9%.

Производительность катализатора по ФЦГ 0,979 г/г кат·ч.

Пример 8. В автоклав загружают 12 г бензола и 8 г катализатора, приготовленного как в примере 1. В течение 0,5 часа катализатор обрабатывают бензолом в атмосфере водорода при 150°С и давлении 25 атм. Далее катализатор обрабатывают как в примере 2.

В автоклав загружают 17,58 г бензола и 6,6 г обработанного катализатора. В течение 1 ч проводят гидродимеризацию бензола при 200°С и давлении 35 атм.

Состав продуктов: 6,8464 г (0,0428 моль) ФЦГ; 0,9928 г (0,0118 моль) циклогексана; 1,1422 г (0,0047 моль) дициклогексилбензола.

Конверсия бензола 49,6%.

Выход ФЦГ на прореагировавший бензол 76,7%, циклогексана 10,6%; дициклогексилбензола 12,7%.

Производительность катализатора по ФЦГ 1,037 г/г кат·ч.

Пример 9. В автоклав загружают 12 г бензола и 8 г катализатора, приготовленного как в примере 1. В течение 2,5 ч катализатор обрабатывают бензолом в атмосфере при 230°С и давлении 45 атм. Далее катализатор обрабатывают как в примере 2.)

В автоклав загружают 17,58 г бензола и 6,6 г обработанного катализатора. В течение 1 ч гидродимеризацию бензола при 200°С и 35 атм.

Состав продуктов: 6,6720 г (0,0417 моль) ФЦГ 0,9744 г (0,0116 моль) циклогексана; 1,6600 г (0,0068 моль) дициклогексилбензола.

Конверсия бензола 51,4%.

Выход ФЦГ на прореагировавший бензол 72,1%; циклогексана 10,1%, дициклогексилбензола 17,8%.

Производительность катализатора по ФЦГ 1,011 г/г кат·ч.

Пример 10. В автоклав загружают 12 г бензола и 8 г катализатора, приготовленного как в примере 1. В те-

чение 1,5 ч катализатор обрабатывают бензолом в атмосфере водорода при 190°С и давлении 35 атм. Далее катализатор обрабатывают как в примере 2.

В автоклав загружают 17,58 г бензола и 6,6 г обработанного катализатора. В течение 1 ч проводят гидродимеризацию бензола при 200°С и давлении 35 атм. Получают 6,976 г (0,0436 моль) ФЦГ; 0,9517 г (0,0113 моль) циклогексана, 1,2729 г (0,0052 моль) дициклогексилбензола.

Конверсия бензола 50,85%.

Выход ФЦГ на прореагировавший бензол 76,3%, циклогексана 9,9%, дициклогексилбензола 13,8%.

Производительность катализатора по ФЦГ 1,056 г/г кат·ч.

Пример 11. 8 г катализатора, приготовленного как в примере 1, обрабатывают в течение 0,5 ч бензолом в атмосфере водорода при 175°С и давлении 30 атм. Обработанный катализатор сушат и прокаливают на воздухе в течение 4,8 ч путем постепенного повышения температуры 100–580°С со скоростью нагрева 100°С в час.

В автоклав загружают 17,58 г (0,2252 моль) бензола и 6,6 г обработанного катализатора. В течение 1 ч при перемешивании проводят гидродимеризацию бензола при 220°С и давлении 35 атм. Получают 6,656 г (0,0416 моль) ФЦГ; 0,8079 г (0,0096 моль) циклогексана, 1,4762 г (0,0061 моль) дициклогексилбензола.

Конверсия бензола 49,7%.

Выход ФЦГ на прореагировавший бензол 74,9%; циклогексана 8,6%; дициклогексилбензола 16,5%.

Производительность катализатора по ФЦГ 1,008 г/г кат·ч.

Пример 12. 8 г катализатора, приготовленного как в примере 1, обрабатывают бензолом в течение 0,5 ч в атмосфере водорода при 175°С и давлении 30 атм. Обработанный катализатор сушат и прокаливают на воздухе в течение 6 ч постепенно повышая температуру 100–580°С со скоростью нагрева 80°С в ч.

В автоклав загружают 17,58 г (0,2252 моль) бензола и 6,6 г обработанного катализатора. В течение 1 ч при перемешивании проводят реакцию гидродимеризацию бензола при 200°С и давлении 35 атм.

Получают 0,4144 г (0,0401 моль) ФЦГ, 0,8837 г (0,0105 моль) циклогексана; 1,4351 г (0,0059 моль) дициклогексилбензола.

Конверсия бензола 48,2%.

Выход ФЦГ на прореагировавший бензол 73,9%; циклогексана 9,7%; дициклогексилбензола 16,4%.

Производительность катализатора по ФЦГ 0,971 г/г кат·ч.

Предлагаемый способ позволяет получить катализатор, имеющий производительность по ФЦГ ~в 2 раза выше, чем известный, что приводит к сокращению объема реакционной аппаратуры.

Формула изобретения

Способ приготовления катализатора для получения фенилциклогексана из бензола, включающий пропитку алюмосиликатного носителя водными растворами солей никеля и вольфрама, сушку, прокаливание на воздухе и восстановление водородом при атмосферном давлении, отличающийся тем, что, с целью получения катализатора с повышенной активностью, катализатор подвергают обработке ароматическим углеводородом выбранным из группы, содержащей бензол, толуол, этилбензол, о-ксилол и фенилциклогексан, в атмосфере азота, водорода или углекислого газа при 150–230°С и давлении 25–45 атм в течение 0,5–2,5 ч и термической обработке на воздухе при 100–600°С в течение 6–8 ч со скоростью подъема температуры 80–85°С в ч.

Составитель А. Бухаров
Редактор А. Долинич Техред С. Мигай Корректор Ю. Макаренко

Заказ 1407/1 Тираж 809 Подписное
ЦНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4