



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

199 151

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 23 05 66

(21) PV 3468-66

(32)(31)(33) 14 08 65 (WP 12 0/112 607)

Německá demokratická republika

(51) Int. Cl.³ B 01 J 23/44

//B 01J23/02

//C 07 C 49/46

(40) Zveřejněno 07 12 71

(45) Vydáno 15 06 82

(75)

Autor vynálezu SMEYKAL KARL dr.

SCHAEFER HANS dr., LEUNA

VEIT JOACHIM ing.chem., LEUNA

NAUMANN HANS-JOACHIM dr.

BECKER KURT dipl.chem., BAD DÜRRENBURG

BLOCK ALOIS, MERSEBURG (NDR)

(54) Katalyzátor pro výrobu cyklohexanonu selektivní hydrogenací fenolu

1

Vynález se týká katalyzátoru pro výrobu cyklohexanonu selektivní hydrogenací fenolu za teploty pod 250 °C v parní fázi.

Je známo, že lze získat cyklohexanon působením plynů obsahujících vodík na rostavený fenol v jednostupňové reakci za teploty nejvýše 225 °C a při tlaku až asi 10 MPa za přítomnosti ve fenolu suspendovaného katalyzátoru, který obsahuje asi 5 % kovového paládía, vázaného na aktivním uhlí a obsahujícího 1000 až 7000 ppm sodíku, jako uhličitanu nebo hydroxidu sodného. Při kontinuálním postupu se po 9 hodinách a při životnosti katalyzátoru trvající jen několik dní získá produkt, který se skládá v podstatě z cyklohexanonu, cyklohexanolu a nezreagovaného fenolu. Při tomto postupu se sice získává cyklohexanon s výtěžností průměrně 95 %, nevýhoda postupu však tkví v tom, že použitý katalyzátor má nanejvýš krátkou životnost a že je třeba po hydrogenaci katalyzátoru oddělit filtrací, což vyžaduje složitou aparaturu a vede ke ztrátám paládía. Vedle toho se musí relativně velká množství paládía uvádět do oběhu. Vzhledem k dlouhému trvání reakce musí být použito velkých reakčních nádob.

Je dále známo, že lze provádět selektivní hydrogenaci fenolu vodíkem na pevných katalyzátorech v plynné fázi, přičemž se rovněž používá paládiových katalyzátorů

s podílem paládía 0,5 až 3 % na nosičích tvořených kysličníkem hlinitým nebo kysličníkem křemičitým za teploty 75 až 250 °C a při tlaku 50 až 300 kPa. Produkty, které se získávají za použití těchto katalyzátorů, obsahují většinou jen mezi 60 až 79 % cyklohexanenu vedle kalísavých množství nezreagovaného fenolu a vedlejšího produktu cyklohexanolu.

Přitom lze při použití 3% paládiového katalyzátoru, jak ukázala praxe, dosáhnout při poměrně krátké době reakce výtěžků činících až 92 %, účinnost katalyzátoru však tak rychle klesá, že nepřichází v úvahu technické použití těchto katalyzátorů.

V literatuře se uvádí, že maximální životnost výše popsaných katalyzátorů je nejvýše 9 týdnů, tento údaj se však vztahuje na výtěžky pených 70 % cyklohexanenu. Pro výrobu cyklohexanenu selektivní hydrogenací fenolu přicházejí ve velkém provozním měřítku jen ty katalyzátory v úvahu, které vedle vysokého stupně konverze fenolu zajišťují vysokou selektivnost tvorby cyklohexanenu a současně mají dlouhou životnost. Vysoká konverze fenolu je proto žádoucí, protože při vysokém obsahu fenolu v hydrogenačních produktech, z nichž lze obtížně destilací oddělovat cyklohexanon, se tvoří fenol-cyklohexanonový azeotrop stejně jako fenol-cyklohexanolový azeotrop.

Účelem vynálezu je odstranit vylicené nevýhody známých katalyzátorů. Tím vyvstal úkol vyvinout katalyzátor pro selektivní hydrogenaci fenolu, u něhož se zdaří získání reakčního produktu, ve kterém je obsaženo nejméně 90 % cyklohexanenu a který má životnost několikaměsíční.

Tento úkol je podle vynálezu řešen tak, že se pro výrobu cyklohexanenu selektivní hydrogenací fenolu za teploty pod 250 °C v plynné fázi použije katalyzátoru, který obsahuje vedle 0,3 až 5 hmot. % paládía na γ -kysličníku hlinitém 2 až 60 hmot. %, s výhodem 10 až 40 hmot. % hydroxidu kovu alkalické zeminy, vztaheno na úhrn hmotnosti katalyzátoru.

Zvláště účinné jsou katalyzátory, které obsahují jako hydroxid alkalické zeminy hydroxid vápenatý.

Katalyzátory podle vynálezu se vyrábějí účelně společným tvarováním γ -kysličníku hlinitého a kysličníku kovu alkalické zeminy, po kterém následuje napouštění vodným roztokem chloridu nebo dusičnanu paladnatého a redukce vodíkem.

Životnost katalyzátoru v jednom provozním období činí přibližně 1000 hodin. Při poklesu podílu cyklohexanenu v reakčním produktu pod 85 % lze regenerovat katalyzátory in situ předváděním plynu obsahujícího dusík a/nebo vzduch za teploty 140 až 250 °C, s výhodem 160 až 170 °C, po němž následuje hydrogenace ve stejném teplotním rozsahu.

Regenerace se účelně provádí tak, že se napřed provede vytěsnění reaktoru dusíkem, nato se v rostoucích podílech přidává k dusíku vzduch, vzduch se pak znovu vytlačí dusíkem a nakonec se přes katalyzátor vede vodík za účelem redukce. Katalyzátory tímto způsobem regenerované dosahují znovu plné hydrogenační aktivity. Tato regenerace se

může opakovat několikrát. Až dosud bylo možno postupovat tímto způsobem po 6000 provozních hodin, aniž se pozorovalo znatelné odeznívání aktivity katalyzátoru. Katalyzátor má po regeneraci v porovnání s prvními provozními obdobími zvýšenou selektivitu, což se projevuje za sníženého tvoření cyklohexanolu růstem podílu cyklohexanonu.

Příklad 1

83,5 g práškové aktivní hlínky (γ - kysličník hlinitý), získané zahříváním po dobu 6 hodin na 450 °C směsí kysličníku hlinitého a hydroxidu hlinitého, předtím vysušené při 100 °C, se smíchá s 25 g čistého kysličníku vápenatého, dále se 135 ml vody, vysuší při 120 °C a zahřívá 6 hodin na 450 °C. Produkt se s přísadou 2 % grafitu jako kluzného prostředku rozele a lisuje na válečky. 116,5 g těchto výlisků se napouští roztokem 0,83 g bezvodého chloridu paladnatého v 70 ml vody s přísadou několika kapek koncentrované kyseliny chlorovodíkové, odpaří do sucha a redukuje 7 hodin v proudu vodíku při 130 °C. Redukce se dokončí nato se 120 ml vodného roztoku vodného 10% roztoku kydrát hydrazinu, katalyzátor se pak promyje, až je zbaven chloru, a vysuší se v proudu dusíku při 120 °C.

Na 80 ml takto získaného katalyzátoru v reakční trubici se působí 20 hodin při 185 °C vodíkem. Po nastavení teploty 160 °C v reakčním prostoru se na katalyzátor přivádí za hodinu směs 70 l vodíku a 4 l fenolu v plynné fázi. Páry produktu reakce se chladí a shromažďují v odlučovači. Produkt reakce obsahuje průměrně 95 % cyklohexanonu a 2 % cyklohexanolu. Zbytek tvoří nezreagovaný fenol. Reakční produkt se zpracuje vakuumovou destilací při 6666 Pa. Jako hlavní frakce se získává podle plynové chromatografie čistý cyklohexanon. Po přibližně 900 provozních hodinách klesne rychle stupeň konverze na 85 %.

K regeneraci katalyzátoru se reakční trubice napřed proplachuje dusíkem. Katalyzátor se pak převáděním směsi vzduch-dusík v poměrech 1:25, 1:10, 1:5, 1:2, 1:1 a vzduchu regeneruje při 170 °C, přičemž regenerace trvá vždy za daných podmínek 90 minut. Poté se reakční trubice proplachuje 5 hodin dusíkem a pak redukuje 20 hodin vodíkem při 185 °C. Po regeneraci dosahuje katalyzátor znovu své původní aktivity a selektivity. Po celkem 6000 provozních hodinách nebylo možno zjistit žádné snížení aktivity a selektivity katalyzátoru. Životnost katalyzátoru mezi periodami regenerace činí průměrně 900 hodin.

Pro účely srovnání se vyrobí 110,5 g válcovitých výlisků z aktivní hlínky (γ - kysličník hlinitý), jež se získají šestihodinovým zahříváním na 450 °C práškového kysličníku hlinitého, vysušeného při 100 °C (rovná se 99,5 g kysličníku hlinitého), které se napouští γ roztokem chloridu paladnatého, získaného rozpouštěním 0,83 g bezvodého chloridu paladnatého v 70 ml vody za přísady několika kapek koncentrované kyseliny solné, odpaří se do sucha a redukuje v proudu vodíku 7 hodin při 300 °C. Redukce katalyzátoru se nato dokončí v 120 ml vodného 10% roztoku hydrátu hydrazinu, katalyzátor

se pak promyje, až je prost chloru, a vysuší v proudu dusíku při 120 °C.

Reakce fenolu proběhne způsobem výše popsaným. Produkt reakce obsahuje průměrně jen 75 % cyklohexanonu, 2,5 % cyklohexanolu a 20 % nezreagovaného fenolu vedle 2,5 % nečistot. Již po 230 provozních hodinách bylo možno pozorovat klesání stupně konverze na 70 %.

Příklad 2

99 g práškové aktivní hlinky (γ -kysličník hlinitý), získané tím, že se 6 hodin zahřívá na 450 °C směs kysličníku a hydroxidu hlinitého (rovná se 90 g kysličníku hlinitého) vysušená při 100 °C, se smíchá s 10 g čistého kysličníku vápenatého, smísí se se 175 ml vody, vysuší při 120 °C a zahřívá 6 hodin na 450 °C. Získaný produkt se mele s přísadou 2 % grafitu jako kluzného prostředku a lisuje do tvaru válečků.

113,5 g těchto výlisků se způsobem popsaným v příkladu 1 napouští stejným množstvím roztoku chloridu paladnatého a postupuje se dále jako v příkladu 1. Reakce fenolu a regenerace katalyzátoru se provádí jako v příkladu 1.

Produkt reakce obsahuje průměrně 92 % cyklohexanonu, 3 % cyklohexanolu a 1 % nečistot. Zbytek tvoří nezreagovaný fenol. Přibližně po 900 hodinách provozu poklesne stupeň konverze rychle na 80 %. Po regeneraci dosáhne katalyzátor znovu původní aktivity.

Po přibližně 5000 hodinách provozu nebylo možno pozorovat pokles aktivity a selektivity katalyzátor.

Příklad 3

106,7 g práškové směsi kysličníku a hydroxidu hlinitého (rovná se 75 g kysličníku hlinitého), vysušené na 100 °C, se smísí s 25 g čistého kysličníku vápenatého, smíchá s vodou a vysuší při 120 °C. Suchá směs se mele s přísadou 2 % grafitu jako kluzného prostředku, lisuje na válečky, které se zahřívají 6 hodin na 450 °C. 110,3 g těchto výlisků se napouští jako v příkladu 1 chloridem paladnatým, odpaří do sucha a redukuje 15 hodin v proudu vodíku při 300 °C.

80 ml katalyzátoru vpraveného do reakční trubice se hydrogenuje 20 hodin při teplotě 185 °C. Po nastavení teploty na 160 °C v reakčním prostoru se na katalyzátor přivádí každou hodinu směs 70 l vodíku a 5,3 l plynného fenolu. Produkt reakce obsahuje průměrně 92 % cyklohexanonu a 5 % cyklohexanolu. Zbytek je nezreagovaný fenol.

Asi po 900 provozních hodinách rychle klesá stupeň konverze na 85 %. Katalyzátor se regeneruje jako v příkladě 1. Po regeneraci vykazuje katalyzátor opět svou původní aktivitu a selektivitu.

Příklad 4

82,1 g práškového aktivního kysličníku hlinitého (rovná se 80 g γ -kysličníku hlinitého) se smísí s 59 g hydroxidu barnatého (25 g kysličníku barnatého), promíchá se 100 ml vody, suší při 120 °C a zahřívá 6 hodin na 450 °C. Získaný produkt se s přísadou 2 % grafitu jako kluzného prostředku mele a lisuje do válečku. Výlisky se napustí restokem 0,83 g bezvodého chloridu paladnatého v 60 ml vody s přidavkem několika kapek koncentrované kyseliny chlorovodíkové a dále se s nimi zachází, jak je popsáno v příkladu 1. Reakce fenolu a regenerace katalyzátoru probíhá jako v příkladu 1. Produkt reakce obsahuje průměrně 88 % cyklohexanonu, 6 % cyklohexanolu, zbytek je nezreagovaný fenol.

Asi po 850 hodinách provozu rychle poklesne stupeň konverze na 80 %. Katalyzátor po regeneraci dosáhne opět své původní aktivity i selektivity. Produkty získané podle příkladu 1 až 4 se zpracují rektifikační destilací. Získaný cyklohexanon vykazuje podle plynové chromatografie 100% čistotu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Katalyzátor pro výrobu cyklohexanonu selektivní hydrogenací fenolu za teploty pod 250 °C v plynné fázi, vyznačený tím, že obsahuje vedle 0,3 až 5 hmot. % paládía na γ -kysličníku hlinitém 2 až 60 hmot. %, s výhodou 10 až 40 hmot. %, hydroxidu kovů alkalických zemin, vztaženo na úhrn hmotnosti katalyzátoru.