



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.06.75 (P. 181484)

Pierwszeństwo: 25.06.74 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 22.05.76

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Republiki Federalnej Niemiec

Int. Cl.²

C07C 5/10

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania cykloalifatycznych węglowodorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cykloalifatycznych węglowodorów przez katalityczne uwodornienie aromatycznych węglowodorów.

Znane są już sposoby, którymi aromatyczne węglowodory drogą katalitycznego uwodornienia można przekształcić w odpowiednie węglowodory cykloalifatyczne. Wiadomo jest np., że można uwodornić benzen do cykloheksanu, toluen do metocykloheksanu, ksyleny do dwumetylocykloheksanów, etylobenzen do etylocykloheksanu, izopropylbenzen do izopropylcykloheksanu, naftalen do tetra- i/lub dekahydronaftalenu, a metylonaftalen do metylotetra- i/lub metylo dekahydronaftalenu. Według niektórych z tych sposobów wodorowanie prowadzi się w fazie ciekłej, a według innych wodoruje się w fazie gazowej. Opisane są również połączone sposoby wodorowania w fazie gazowej i w fazie ciekłej. Jednak wszystkie znane dotychczas sposoby wodorowania aromatycznych węglowodorów są obciążone szeregiem wad.

O ile sposób prowadzony jest w fazie gazowej, to odnośnie wynikających z tej metody wad, w niemieckim opisie patentowym nr 1 184 756 opisyującym sposób katalitycznego uwodorniania aromatycznych węglowodorów podano następujące wywody:

„Sposoby prowadzone w fazie gazowej, praktycznie dają tylko niewielką wydajność na jednostkę objętości strefy reakcyjnej, a mianowicie nie tylko

2

ze względu na trudności skutecznego chłodzenia tej strefy. Prowadzi to albo do zastosowania obszernej aparatury, która wymaga stosunkowo dużych i kosztownych instalacji wewnętrznego chłodzenia, jednak bez możliwości uniknięcia miejscowego przegrzewania się katalizatora, co powoduje zmniejszenie jego aktywności, albo prowadzi to do silnego rozcieńczenia aromatycznych węglowodorów, np. odpowiednimi produktami reakcji uwodornienia. Dlatego też dla produktów wodorowania konieczne jest znowu zainstalowanie urządzeń odzyskujących, co wskazuje, że całe urządzenie daje tylko niewielką wydajność.” (opis patentowy RFN nr 1 184 756, kolumna 1, wiersze 26—42).“

15 Przykładowo wodorowanie w fazie gazowej dla przekształcania benzenu w cykloheksan, w obecności katalizatorów niklu jest opisane w opisie patentowym St. Zjednoczonych Ameryki nr 3 146 187, przy czym benzen jest uwodorniany w postaci rozcieńczonej w dwóch reaktorach ustawionych jeden za drugim przy zawracaniu do obiegu nieprzereagowanych produktów wyjściowych. Prowadzenie reakcji tym sposobem stwarza wybitne trudności ze względu na duże koszty aparatury i ze względu na różnorodne procesy rozdzielania i zwrotnego doprowadzania, i na prowadzenie procesu pod zwiększonym ciśnieniem.

25 Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 070 640 aromatyczne węglowodory uwodornia się przy ciśnieniu 21,5—42,9

kG/cm² tj. około 21—42 barów, w obecności platyny, niklu, palladu, rodu, żelaza i/lub niklu Raney'a, jako katalizatora ewentualnie osadzonego na nośniku, przy czym stosuje się kolejno dwa różne układy katalityczne różniące się między sobą zawartością metalu. Prowadzona reakcja tym sposobem jest niejednolita również i dla kontroli temperatury reakcji, ponieważ początkowo stosuje się rozcieńczoną masę katalizatora, tj. mniej aktywny katalizator, a później reakcję prowadzi się w obecności aktywnego katalizatora (patrz opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 070 640 kolumna 2, wiersze 41—54). Wykonanie tego sposobu związane jest więc tak samo ze znacznymi kosztami.

Przy prowadzeniu uwodorniania aromatycznych węglowodorów w fazie ciekłej stosuje się katalizator w postaci zawieszony i dlatego musi on być w sposób ciągły doprowadzany do reakcji, jak i znowu usuwany z naczyń reakcyjnych (wyłożony opis patentowy RFN DAS 1 116 218).

Wady związane z uwodornianiem aromatycznych węglowodorów w fazie gazowej i fazie ciekłej występują również i przy połączeniu tych obu metod razem i prowadzeniu procesu w fazie gazowej i ciekłej. (opis patentowy RFN nr 1 184 756).

Sposób uwodorniania węglowodorów z szeregu benzenu w fazie zraszania jest opisany w opisie patentowym RFN DOS nr 1 443 888, przy czym jako katalizatory stosowane są metale szlachetne, szczególnie platyna, rod i ruten, naniesione na węglany ziem alkalicznych i siarczyny, kwas krzemowy, krzemiany i tlenek glinu, jako nośniki. Aczkolwiek dla prowadzenia reakcji tym sposobem wymagana jest tylko jedna jednostka reaktora co stanowi znaczną zaletą w porównaniu z pozostałymi sposobami katalitycznego uwodorniania aromatycznych węglowodorów, to jednak sposób opisany w DOS nr 1 443 888 nie jest zadowalający, ponieważ katalizatory po stosunkowo krótkim okresie użytkowania tracą swoją aktywność i nie mogą być regenerowane.

Należy zaznaczyć również, że we wszystkich dotychczas znanych sposobach wodorowania, które prowadzone są w ciekłej fazie i w których są wprowadzane katalizatory typu niklu Raney'a w postaci zawiesziny występuje niezadowalający okres użyteczności katalizatora. (np. opis patentowy RFN DAS nr 1 116 218).

W końcu dalszą znaczną wadą wszystkich dotychczas znanych katalitycznych sposobów uwodorniania aromatycznych węglowodorów jest, to że są one prowadzone pod zwiększonym ciśnieniem. W związku z wymienionymi opisami patentowymi należy jeszcze w uzupełnieniu wskazać opis patentowy RFN DAS nr 1 203 257 i opis patentowych St. Zjednoczonych Ameryki nr 3 432 565.

Stwierdzono, że można dogodnie wytworzyć cykloalfatyczne węglowodory przez uwodornienie w fazie gazowej węglowodorów aromatycznych w obecności trwale umiejscowionych katalizatorów palladowych, jeśli stosuje się katalizatory palladowe, zawierające pallad naniesiony na nośnik stanowiący tlenek glinu, który w ilości co najmniej 20% w przeliczeniu na wagową ilość nośnika,

przeprowadzony jest w spinel litowo-glinowy i prowadzi uwodornienie w fazie gazowej praktycznie bez nadciśnienia.

Spinel stosowany zgodnie z wynalazkiem jako nośnik otrzymuje się przez poddanie reakcji tlenku glinu ze związkami litu. Jeśli do wytwarzania spinelu stosuje się tlenek glinu o wysokiej aktywności w postaci grudek to wskazane jest aby charakteryzował się on powierzchnią właściwą 200—350 m²/g.

Jednak jako produkt wyjściowy można stosować również tlenek glinu o niższej powierzchni właściwej. Tlenek glinu można stosować we wszystkich jego postaciach, które jeszcze charakteryzują się wsiąkliwością, a przy wyżarzaniu w obecności związków litu tworzą spinel litowo-glinowy. Grudkowaty tlenek glinu, np. w postaci pałeczek, pigulek lub zwłaszcza w postaci kulistej, o wymiarach od 1—10 mm napawa się lub spryskuje roztworem związku litu i w końcu suszy. Jako związki litu można stosować wodorotlenek litu, sole litu z nieorganicznymi kwasami, jako azotan litu i chlorek litu, jak i sole litu z organicznymi kwasami, jak mrówczan litu i octan litu.

Przy napawaniu lub spryskiwaniu solami litu sole te jeszcze przed wytworzeniem spinelu można przeprowadzić w wodorotlenek litu lub tlenek litu na drodze chemicznego przekształcenia lub przez ogrzewanie. Wytworzenie spinelu następuje w temperaturze 900—1300°C, co wymaga np. 1—6 godzinnego okresu czasu. Uzyskuje się przy tym nośnik o wysokiej wytrzymałości mechanicznej. W danym przypadku można uzyskać stechiometryczne wytworzenie spinelu jeśli napawanie lub spryskiwanie każdym roztworem będzie przeprowadzane pomiędzy włączonym etapem suszenia i ewentualnego rozkładania lub przekształcania związków litu. Okres czasu trwania procesu wyżarzania i wysokość temperatury wyżarzania ma wpływ na powierzchnię właściwą i średnicę porów gotowego nośnika. Odpowiednimi nośnikami katalizatora okazały się nośniki o przeciętnej średnicy 200—800 Å, jak i powierzchni właściwej według BET od 20—120 m²/g. Na tak wytworzony nośnik można nanieść pallad w znany sposób.

Przykładowo, na nośnik nanosi się pallad w ilości 0,1—5% wagowych, korzystnie 0,5—2% wagowych, korzystnie 0,5—2% wagowych w przeliczeniu na masę gotowego katalizatora. W tym celu nośnik napawa się lub spryskuje, np. wodnym roztworem soli palladu. Do napawania lub spryskiwania odpowiednie są wszystkie handlowe związki palladu. Przed redukcją związków palladu do metalicznego palladu można związki palladu przekształcić w wodorotlenek palladu lub w tlenek palladu. Normalnie następującą potem redukcję związków palladu do palladu można prowadzić np. formaldehydem i hydrazyną w roztworze obojętnym lub alkalicznym lub za pomocą kwasu mrówkowego, wodoru, tlenku węgla lub etylenu. Można jednak również stosować i inne metody redukcji. Jest jednak celowe aby wytworzone tym sposobem katalizatory przed wprowadzeniem do reaktora wymyć destylowaną wodą dla usunięcia zawartych w nich anionów.

Jako wsad stosowany w sposobie według wynalazku odpowiednie są dowolne węglowodory aromatyczne. Przykładowo można stosować węglowodory z szeregu benzenowego i naftalenowego, które mogą być podstawione bocznymi alifatycznymi łańcuchami. Pierścień aromatyczny może być podstawiony jedną lub kilkoma resztami alkilowymi o 1–4 atomach węgla. Odpowiednimi węglowodarami dla sposobu według wynalazku są np. benzen, toluen, etylobenzen, n-propylobenzen, kumol, ksyleny, naftalen, metylo-naftalen i etylo-naftalen. Sposób według wynalazku na ogół prowadzi się w temperaturze 200–350°C z użyciem katalizatora. Praktycznie reakcję prowadzi się bezciśnieniowo, ponieważ przy przeprowadzaniu uwodornianego materiału przez reaktor potrzebne jest zaledwie pokonanie oporu spiętrzonego katalizatora.

Poddawany uwodornieniu aromatyczny węglowodór można odparować przed wprowadzeniem lub po wprowadzeniu do reaktora i doprowadzić do odpowiedniej temperatury. Jednak celowe jest nie całkowite odparowanie węglowodoru przeznaczonego do uwodorniania i odprowadzenie go jako niewielkiej ilości błotnistego produktu.

Wsad, w postaci gazowej mieszaniny złożonej z aromatycznych węglowodorów i wodoru na ogół podgrzany wstępnie do temperatury 140°C kieruje się do dolnej części rurowego reaktora, w którym znajduje się katalizator według wynalazku. W ciągu 1 godziny 1 litr katalizatora może być obciążony 100–500, korzystnie 150–200 g aromatycznego węglowodoru. Wodór wprowadzany jest w 5–15 krotnym nadmiarze molowym w przeliczeniu na aromatyczne węglowodory. Wodór może być wprowadzany w dowolnych miejscach układu reakcyjnego. Korzystnie, wprowadza się wodór po podgrzaniu aromatycznego węglowodoru, np. poza aparatem do odparowywania. Wodór nieużyty w procesie uwodorniania można zawrócić częściowo lub całkowicie do strumienia wprowadzanych do reakcji produktów.

Jako naczynia reakcyjne można stosować ogólnie znane reaktory. Przykładowo, można stosować reaktor w postaci rury o długości 1–6 m i przekroju wewnętrznym 25–75 mm, pojedynczej lub w postaci wiązki rur, które mogą być wyposażone w płaszcz chłodzący do odprowadzania ciepła reakcji. Mieszanina poreakcyjna odprowadzana z górnego końca reaktora jest tak dalece chłodzona, aby uwodorniony produkt mógł ulec możliwie całkowitemu wykropleniu. Na ogół wymaga to temperatury 5–10°C.

Wytworzony sposobem według wynalazku cykloalifatyczny węglowodór jest tak czysty, że bez dodatkowego oczyszczania może być bezpośrednio kierowany do następnego procesu. Przykładowo, wytworzony z benzenu cykloheksan może być bezpośrednio poddany utlenieniu do cykloheksanu/cykloheksanolu. Jeśli w przypadku zawracania do obiegu nieużytego w reakcji wodoru, wodór ten zawiera obojętne gazy, np. metan, to celowe jest oprowadzenie części strumienia zawracanego do obiegu gazu. Może to być np. konieczne dla otrzymania co najmniej 85% objętościowego wsadu gazów wodorowych.

Sposób według wynalazku w porównaniu z dotychczas znanymi sposobami uwodorniania aromatycznych węglowodorów charakteryzuje się następującymi zaletami:

1. Dla przeprowadzenia reakcji wymagany jest jeden reaktor.

2. Uwodornianie może być prowadzone bez zastosowania ciśnienia.

3. Nie wymaga zawracania do reakcji nieprereagowanych aromatycznych węglowodorów.

4. Reakcję prowadzi się z jednym jednolitym katalizatorem, charakteryzującym się długim okresem użytkowania, pełną reaktywnością i wysoką selektywnością.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady, z których przykład I objaśnia sposób przygotowania katalizatora, a przykład II prowadzenie procesu.

Przykład I. Sposób wytwarzania katalizatora 2,86 l o kulistej postaci γ -tlenku glinu o średnicy 4–6 mm i powierzchni właściwej około 250 m²/g nasycono, w temperaturze 30°C, 1 litrem wodnego roztworu, do którego uprzednio dodano kolejno 296 g kwasu mrówkowego i 233 g 54% roztworu wodnego wodorotlenku litu. Nasycony tlenek glinu wysuszono w temperaturze 150°C pod obniżonym ciśnieniem, po czym ponownie nasycono tym samym roztworem i ponownie wysuszono w temperaturze 150°C pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany tym sposobem nośnik wyżarzano w ciągu 6 godzin w temperaturze 1050°C do wytworzenia spinelu.

Wytworzenie spinelu potwierdzono rentgenowską analizą struktury produktu. Gotowy nośnik miał powierzchnię właściwą 25 m²/g i wewnętrzną średnicę porów 700Å. Po nasyceniu kwasowym roztworem 82,7 g wodzianu chłorku palladu^{II} i redukcji alkaliczną 20% formaliną oraz wymyciu chłorku destylowaną wodą i po wysuszeniu gotowy katalizator zawierał 1,8% wagowych palladu.

Przykład II. 2000 ml 1,8% katalizatora palladowego, wytworzonego według przykładu I, wypełniono rurowy reaktor o długości 1 m i wewnętrznej średnicy 50 mm, zaopatrzony w płaszcz chłodzący wypełniony olejem. Po obróbce katalizatora wodorem w temperaturze 150–200°C w ciągu około 24 godzinnego okresu czasu, płaszcz chłodnicy oziębiono do temperatury 110–120°C i przez katalizator przepuszczano w ciągu 1 godziny 400 ml benzenu w postaci pary, razem z 600 l wodoru. Ciepło reakcji z reaktora odprowadzano za pomocą chłodnicy, przy czym ustaliła się wyraźna strefa reakcji, która miała maksymalną temperaturę około 240–250°C. Molarny stosunek benzenu do wodoru wynosił 1:6.

Do kołowego obiegu zawracano wodór w ilości 600 l/godzinę. W przeliczeniu na benzen przemiana była 100%. Selektywność w przybliżeniu była 100%, co odpowiadało około 100% wydajności cykloheksanu. Otrzymany produkt reakcji zawierał 99,9% cykloheksanu.

Przykład III. Według sposobu opisanego w przykładzie II przepuszczano przez katalizator 400 ml toluenu w postaci pary na godzinę razem z 600 l wodoru, stwierdzając również ustalenie się wy-

rażnej strefy reakcji o maksymalnej temperaturze około 230—240°C. Molarny stosunek toluenu do wodoru wynosił 1:7, przy czym do obiegu zawracano 600 l wodoru na godzinę. Przemiana w przeliczeniu na toluen wynosiła 100% przy około 100% selektywności, co odpowiadało około 100% wydajności uzyskanego metylocykloheksanu. Otrzymany produkt zawierał 99,9% metylocykloheksanu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania cykloalifatycznych węglowodorów przez uwodornienie w fazie gazowej aro-

matycznych węglowodorów w obecności trwale usytuowanego katalizatora palladowego, **znamien-ny tym**, że dla uzyskania całkowitej przemiany stosuje się katalizator palladowy zawierający pallad naniesiony na nośnik stanowiący tlenek glinu, który co najmniej w 20% wagowych, w przeliczeniu na całkowitą masę nośnika, jest przekształcony w spinel litowo-glinowy i proces uwodorniania w fazie gazowej prowadzi praktycznie bez nadciśnienia.