

Verfahren zur Dehydrierung von sekundären cyclischen Alkoholen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dehydrierung von sekundären Alkoholen in Gegenwart eines Katalysators, enthaltend Zinkoxid und Calciumcarbonat, bei erhöhter Temperatur in der Gasphase.

10

Aus der DE-A 1,443,462 ist ein Verfahren zur Dehydrierung von primären und sekundären Alkoholen bekannt, in dem der eingesetzte Alkohol bei erhöhter Temperatur in der Gasphase an vorwiegend aus Zinkoxid bestehenden Katalysatoren zum entsprechenden Aldehyd

15 bzw. Keton dehydriert wird. Der Katalysator kann sowohl Kupferverbindungen als auch Erdalkalien enthalten. Während der Dehydrierung, d.h. nach dem Einsetzen der Wasserstoffabspaltung, wird in dem beschriebenen Verfahren die Wasserstoffzufuhr eingestellt. Insbesondere wird die Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclo-
20 hexanon beschrieben, wobei die Ausbeute an Cyclohexanon allerdings nur 81,5% beträgt. Neben 17% unumgesetztem Cyclohexanol besteht das Reaktionsgemisch aus 0,1 bis 0,5% Kohlenwasserstoffen und 1% höhersiedenden Kondensationsprodukten.

25 Die DE-AS 1,296,625 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanon aus mit organischen Säuren und Estern verunreinigtem Cyclohexanol bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart eines zinkhaltigen Katalysators, bestehend aus Zinkoxid-Zinkcarbonat oder Mischungen von Zinkoxid-Zinkcarbonat mit Calciumoxid-Calciumcar-
30 bonat oder mit Magnesiumoxid-Magnesiumcarbonat. Nachteilig an diesem Verfahren ist die zu starke Abnahme der Tablettenhärte im Dauerbetrieb, was zu häufigem Auswechseln des Katalysators und entsprechenden Ausfallzeiten führt. Die Abnahme der Tablettenhärte im Dauerbetrieb erfolgt durch die massive Zersetzung der
35 Carbonate durch organische Säuren bzw. durch Phasenumwandlungen.

Aus Acta Chim. Acad. Sci. Hung 107 (1981) 343-360 als auch aus Acta Chim. Acad. Sci. Hung 97 (1978) 439-449 ist bekannt, daß bei der Dehydrierung von Cyclohexanol in Gegenwart von Wasserstoff
40 und Katalysatoren, die Elemente der achten Nebengruppe wie Rhodium, Nickel und Platin enthalten, im Gegensatz zur Verfahrensweise ohne Wasserstoff vermehrt Crackprodukte und Bildung von Phenol und Benzol zu beobachten ist. Dies wird bei der Dehydrierung aliphatischer Alkohole nicht beobachtet: so beschreibt
45 die DE-A 2,028,350 ein Verfahren zur Dehydrierung von Aldehyden und Ketonen, insbesondere zur Herstellung von Aceton und Methylisobutylketon, an einem Kupferhaltigen Katalysator in Gegenwart

von Wasserstoff. Nebenbei sei angemerkt, daß zwar Cyclohexanol als Ausgangsprodukt unter vielen anderen mitaufgeführt wird, jedoch liegen keine experimentellen Daten zur Dehydrierung von Cyclohexanol vor. Man wird nach dem in der DE-A 2,028,350 beschriebenen Verfahren aller Voraussicht nach auch Cyclohexanon herstellen können, jedoch wird man im Lichte der o.g. Acta Chim. Acad. Sci. Hung 107 (1981) 343-360 als auch Acta Chim. Acad. Sci. Hung 97 (1978) 439-449 mit Nebenprodukten zu rechnen haben, die eine wirtschaftliche Anwendung verbieten.

10

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem cyclische Ketone, insbesondere Cyclohexanon, in höheren Selektivitäten und Ausbeuten als bislang möglich erhalten werden können, und bei dem die Bildung von Crackprodukten und aromatischen Nebenprodukten minimiert wird. Des weiteren sollte ein Katalysator zur Verfügung gestellt werden, der im Dauerbetrieb eine gute Tablettenhärte, insbesondere mit Bezug auf Stirndruckfestigkeit und Seitendruckfestigkeit, aufweist, so daß ein Katalysatorwechsel weniger oft als bislang durchgeführt werden muß.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Dehydrierung von sekundären Alkoholen in Gegenwart eines Katalysators, enthaltend Zinkoxid und Calciumcarbonat, bei erhöhter Temperatur in der Gasphase gefunden, indem man sekundäre cyclische Alkohole einsetzt, die Dehydrierung in Gegenwart von Wasserstoff durchführt, und einen Katalysator einsetzt, dessen aktive Komponenten von 30 bis 60 Gew.-% aus Zinkoxid und von 40 bis 70 Gew.-% aus Calciumcarbonat in der Calcit-Modifikation besteht.

30

Des weiteren wurde ein Dehydrierungskatalysator sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung gefunden.

Als sekundäre Alkohole kann man erfindungsgemäß cycloaliphatische Alkohole mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen wie Cyclopentanol, Cyclohexanol, 4-Methylcyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclododecanol und Cyclohexadecanol, bevorzugt Cyclohexanol, einsetzen.

Als Zinkoxid-haltigen Katalysator setzt man erfindungsgemäß einen Katalysator ein, dessen aktive Komponenten von 30 bis 60, bevorzugt von 40 bis 50 Gew.-% aus Zinkoxid und von 40 bis 70, bevorzugt von 50 bis 60 Gew.-% aus Calciumcarbonat in der Calcit-Modifikation besteht.

45 In einer bevorzugten Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Katalysator eine spezifische Oberfläche nach BET von 5 bis 50, vorzugsweise von 10 bis 30 m²/g auf.

Ein solcher Katalysator ist erfindungsgemäß durch Ausfällen von schwerlöslichen Zink- und Calciumverbindungen aus wasserlöslichen Zink- und Calciumverbindungen mit einer Base und anschließende Aufarbeitung in an sich bekannter Weise erhältlich, wobei man

- 5
- (a) als Base ein wasserlösliches basisches Carbonat einsetzt,
 - (b) gewünschtenfalls die schwerlöslichen Zink- und Calciumverbindungen nach dem Ausfällen filtriert,
 - 10 (c) die gewünschtenfalls filtrierten Zink- und Calciumverbindungen wäscht,
 - (d) die gewaschenen Zink- und Calciumverbindungen aus (c)
 - 15 trocknet unter Erhalt eines Pulvers, und anschließend
 - (e) das Pulver aus (d) bei Temperaturen von nicht über 600°C calciniert, und
 - 20 (f) gewünschtenfalls das calcinierte Pulver zu Formkörpern verpreßt.

Als wasserlösliche Zink- und Calciumsalze kann man Acetate, Sulfate, Nitrate, bevorzugt Nitrate wie Zinknitrat, Zinkacetat, 25 Zinksulfat, Calciumacetat, Calciumnitrat, bevorzugt Zinknitrat und Calciumnitrat, einsetzen. Üblicherweise kann man wäßrige Lösungen der entsprechenden Salze in Konzentrationen im Bereich von 3 bis 25, bevorzugt von 10 bis 25, insbesondere 20 Gew.-%, einsetzen.

30 Das Molverhältnis von Zink zu Calcium wählt man so, daß nach dem Calcinieren die aktiven Komponenten des Katalysators von 30 bis 60 Gew.-% aus Zinkoxid und 40 bis 70 Gew.-% aus Calciumcarbonat in der Calcit-Modifikation vorliegen.

35 Als Base verwendet man wasserlösliche basische Carbonate wie Alkalimetallcarbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogen- 40 carbonat sowie deren Mischungen, vorzugsweise Natriumcarbonat, besonders bevorzugt in Form ihrer wäßrigen Lösungen in Konzentrationen im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 30, bevorzugt von 10 bis 25 Gramm Base/100 Gramm Lösung.

45 Die Fällung führt man im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 90, vorzugsweise von 40 bis 80°C durch. Nach dem Ausfällen kann man gewünschtenfalls den Niederschlag abfiltrieren.

Der gewünschtenfalls abfiltrierte Niederschlag wäscht man in der Regel mit Wasser, bevorzugt solange, bis kein Nitrat mehr mittels der Nitratringprobe feststellbar ist, und trocknet ihn anschließend bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 90 bis 150°C unter Erhalt eines getrockneten Pulvers. Die Trocknung kann in ruhender oder bewegter Schicht, vorzugsweise durch Sprühtrocknung, erfolgen.

Das getrocknete Pulver wird erfindungsgemäß bei Temperaturen von nicht höher als 600°C, bevorzugt im Bereich von 300 bis 600°C, insbesondere von 400 bis 475°C, bevorzugt in Luft, calciniert. Nach bisherigen Beobachtungen führt eine längere Erhitzung über 600°C zur Bildung der Aragonit-Modifikation von CaCO_3 . Eine kurzfristige Erhitzung über 600°C ist dann nicht hinderlich für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren, solange sich dabei kein Aragonit (d.h. durch Nachweis mittels Röntgendiffraktometrie) bildet.

Nach dem Calcinieren kann man gewünschtenfalls das calcinierte Pulver zu Formkörpern wie Tabletten, Ringe, Zylinder etc., bevorzugt Tabletten, verpressen.

In einer bevorzugten Ausführungsform verpreßt man das calcinierte Pulver zusammen mit Graphit, bevorzugt mit 0,1 bis 5, besonders bevorzugt mit 1 bis 2,5, insbesondere 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, Graphit.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform verpreßt man das uncalcinierte Pulver aus Schritt (c) (s.o.) zu Formkörpern, bevorzugt zu Tabletten, und calciniert die so erhaltenen Formkörper wie unter Schritt (d) beschrieben.

Die so erhaltenen calcinierten Pulver und Formkörper können als Katalysatoren eingesetzt werden, wobei diese Katalysatoren als aktive Komponenten Zinkoxid und Calciumcarbonat (in der Calcit-Modifikation) und als passive Komponente gewünschtenfalls Graphit enthalten.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen folgende physikalische Eigenschaften auf:

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform setzt man einen Katalysator der erfindungsgemäßen Art ein, der ein Porenvolumen im Bereich von 0,10 bis 0,50, insbesondere von 0,20 bis 0,35 cm^3/g , bei einem Porendurchmesser im Bereich von 5 nm bis 300 μm aufweist, wobei besonders bevorzugt mindestens 85 %, vorzugsweise

mehr als 90 % dieses Porenvolumens mit einem Porendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,5 μm verbunden ist.

Besonders bevorzugte Katalysatoren der genannten Art sind solche, 5 die eine Stirndruckfestigkeit im Bereich von 500 bis 4000 N/cm^2 , insbesondere von 1000 bis 2500 N/cm^2 und eine Seitendruckfestigkeit von 30 bis 300 N, vorzugsweise 50 bis 200 N aufweisen. Diese Werte lassen sich auch ohne Calcination erzielen. Wichtig ist, daß unter Betriebsbedingungen (Reaktionsbedingungen) diese ange- 10 gebenen Festigkeitsbereiche erhalten bleiben. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn keine Phasenumwandlungen nachfolgen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist diese Bedingung gegeben.

Die spezifische Oberfläche nach BET beträgt im allgemeinen 5 bis 15 m^2/g , vorzugsweise 10 bis 30 m^2/g . Das Porenvolumen im Porendurchmesserbereich zwischen 5 nm und 300 μm besitzt Werte üblicherweise zwischen 0,1 und 0,5 cm^3/g , vorzugsweise 0,2 bis 0,35 cm^3/g mit der Maßgabe, daß mindestens 85 %, vorzugsweise mehr als 90 % dieses Porenvolumens im Porendurchmesserbereich von 0,01 20 bis 0,5 μm liegen.

Die Stirndruckfestigkeit der Tabletten beträgt vorzugsweise 500 bis 4000 N/cm^2 , insbesondere 1000 bis 2500 N/cm^2 und die Seitendruckfestigkeit der Pillen liegt bevorzugt zwischen 30 und 300 N, 25 vorzugsweise 50 bis 200 N.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wäscht man den Niederschlag aus schwerlöslichen Zink- und Calciumverbindungen, bevorzugt Zinkhydroxidcarbonat und Calciumcarbonat, auf Filter- 30 pressen, maischt den dabei erhaltenen Filterkuchen mit Wasser an, und versprüht die Maische zum Trocknen in einem Sprühturm. Das auf diese Weise erhaltene getrocknete Sprühpulver kann man danach wie oben beschrieben weiterverarbeiten.

35 Erfindungsgemäß bringt man den gasförmigen sekundären, cyclischen Alkohol, bevorzugt Cyclohexanol, dem 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 10 Vol.-% Wasserstoff, bezogen auf die Menge an Alkohol, zuge- mischt sind, in Kontakt mit dem eingesetzten Katalysator in an sich üblicher Weise, beispielsweise in einem Festbettreaktor oder 40 in einem Wirbelschichtreaktor, bevorzugt in einem Rohrreaktor, in dem der Katalysator fest angeordnet ist. Der Austrag wird üblicherweise destillativ aufgearbeitet.

Im allgemeinen verdampft man den einzusetzenden Alkohol in an 45 sich bekannter Weise, beispielsweise in einem Verdampfer, und mischt dann die gewünschte Menge an gasförmigem Wasserstoff zu.

Die Temperatur der Gasphase in der Reaktionszone wählt man üblicherweise im Bereich von 200 bis 500, vorzugsweise von 300 bis 450°C. In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man den Temperaturbereich so, daß man einen Umsatz im Bereich von 5 50 bis 90, bevorzugt von 65 bis 75 %, Alkohol erhält. Im Falle von Cyclohexanol als Ausgangsverbindung wählt man dann die Temperatur im Bereich von 350 bis 400°C.

Den Druck der Gasphase in der Reaktionszone wählt man im allgemeinen im Bereich von 80 bis 4000, vorzugsweise von 100 bis 1000 kPa.

Die Belastung des Katalysators wählt man im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 3,0, vorzugsweise von 0,6 bis 2,0 Liter Alkohol 15 pro Liter an Katalysator und pro Stunde.

In einer bevorzugten Ausführungsform trennt man aus dem die Reaktionszone verlassenden Reaktionsgemisch den Wasserstoff ab und setzt ihn der die Reaktionszone eintretenden Gasmischung zu.

20

Die erfindungsgemäß hergestellten Ketone wie Cyclohexanon sind wichtige großindustrielle Produkte. Beispielsweise wird Cyclohexanon üblicherweise, bevorzugt im anfallenden Gemisch mit Cyclohexanol, zur Herstellung von Adipinsäure weiterverwendet.

25

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß cyclische Ketone, insbesondere Cyclohexanon, in höheren Ausbeuten als bislang möglich erhalten werden kann, und bei dem die Bildung von Crackprodukten und aromatischen Nebenprodukten minimiert 30 wird.

Beispiele

Beispiel 1 - Herstellung eines calcinierten Katalysators (K1₀) 35

Für die Herstellung des Katalysators werden zwei Lösungen benötigt. Lösung 1 ist eine wäßrige Lösung von Zinknitrat und Calciumnitrat mit einer Konzentration von 20 Gew.-%, in der das Molverhältnis von Zink:Calcium = 1 : 1,6 ist. Lösung 2 ist eine 40 zweimolare wäßrige Natriumcarbonatlösung.

Beide Lösungen werden auf 70°C erhitzt und parallel in einen Fällungsbehälter gepumpt. Dabei wird der Zulauf der Lösungen so geregelt, daß während der Fällung ein pH-Wert von $7,8 \pm 1,0$ aufrechterhalten wird. Der bei dieser Parallelfällung entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser solange gewaschen 45 bis kein Nitrat mehr nachweisbar ist (Test mit FeSO₄-Lösung und

konz. H_2SO_4 , sogenannte Nitratringprobe). Anschließend wird der Niederschlag in Wasser angemaischt und sprühgetrocknet. Das so erhaltene Pulver wird 5 h bei 450°C an der Luft erhitzt und nach Abkühlung und Zusatz von 2 Gew.-% Graphit zu 5×5 mm Tabletten 5 verpreßt. Die physikalischen Daten zur Charakterisierung des Katalysators ("K1₀") sind in Tab. 1 aufgelistet.

Beispiel 2 - Dehydrierung mit K1₀

- 10 920 g des nach Beispiel 1 hergestellten Katalysators K1₀ wurden in einen Rohrreaktor mit einer Länge von 0,6 m und einem Innendurchmesser von 0,05 m eingebaut. Über einen Verdampfer wurden 640 ml/h flüssiges Cyclohexanol dem Reaktor gasförmig zugeführt. Vor dem Reaktor wurden 7 l/h Wasserstoff zudosiert. Die
- 15 Temperatur des Reaktionsgemisches in der Reaktionszone wurde auf 331°C gehalten. Bei dieser Temperatur betrug der Umsatz, bezogen auf eingesetztes Cyclohexanol, 70 %. Das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt unter Freisetzung von Wasserstoff. Die flüssigen Reaktionsprodukte wurden
- 20 gaschromatographisch analysiert. Bei einem Umsatz von 70 % wurden nach 1800 h eine Selektivität von 99,0 % und einen Rückstand von 0,70 % erhalten. Der Katalysator (K1₁₈₀₀) hatte die in Tab. 1 angegebenen physikalischen Eigenschaften.

25 Vergleichsbeispiel 1 - Herstellung eines nicht calcinierten Katalysators und Dehydrierung damit

- Es wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, aus einer wäßrigen Zink- und Calciumnitratlösung mittels 2 molarer Natriumcarbonatlösung
- 30 Calciumcarbonat und Zinkhydroxidcarbonat ausgefällt. Der Niederschlag wurde nitratfrei gewaschen und nach Anmaischen mit H_2O sprühgetrocknet. Das so erhaltene trockene Pulver wurde nach Zusatz von 2 Gew.-% Graphit zu 5×5 mm Pillen verpreßt. Der so erhaltene Katalysator ("K2₀") besitzt die in Tabelle 1 angegebenen
- 35 physikalischen Daten. Die Röntgenanalyse zeigt als Hauptmenge Calcit und als Nebenmengen Aragonit und Zinkhydroxidcarbonat. 920 g dieses Katalysators wurden, wie in Beispiel 2 beschrieben, bei einem Cyclohexanolumsatz von 70 % getestet. Die Selektivität des Katalysators betrug nach 1800 h 98,5 % und die gebildete Rück-
- 40 standsmenge 0,88 %. Der Katalysator (K2₁₈₀₀) hatte die in Tabelle 1 angegebenen physikalischen Eigenschaften.

Beispiel 3 - Dehydrierung mit K1₀ (140 h)

- 45 920 g des nach Beispiel 1 hergestellten Katalysators (K1₀) wurden in einen Rohrreaktor mit einer Länge von 0,6 m und einem Innendurchmesser von 0,05 m eingebaut. Über einen Verdampfer wurden

640 ml/h flüssiges Cyclohexanol dem Reaktor gasförmig zugeführt. Vor dem Reaktor wurden 7 l/h Wasserstoff zudosiert. Die Temperatur in der Reaktionszone wurde auf 341°C gehalten. Bei dieser Temperatur betrug der Umsatz, bezogen auf eingesetztes Cyclohexanol, 70 %. Das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt unter Freisetzung von Wasserstoff. Die flüssigen Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch analysiert. Bei einem Umsatz von 70 % wurden nach 140 h eine Selektivität von 98,7 % und einen Rückstand von 0,80 % erhalten. Der Katalysator wurde ausgebaut (K1₁₄₀) und hatte die in Tabelle 1 angegebenen physikalischen Eigenschaften.

Vergleichsbeispiel 2 - Dehydrierung mit K₂O, ohne Wasserstoff

Beispiel 3 wurde wiederholt mit Katalysator (K₂₀) aus Vergleichsbeispiel 1 mit den weiteren Unterschieden, daß kein Wasserstoff eingesetzt wurde und die Reaktionstemperatur 323°C und die Versuchsdauer 143 h betrug. Die Selektivität betrug bei einem Umsatz von 70 %, bezogen auf eingesetztes Cyclohexanol, 96,6 %, der Rückstand betrug 2,37 %. Der ausgebaut Katalysator (K₂₁₄₃) hatte die in Tabelle 1 angegebenen physikalischen Eigenschaften.

25

30

35

40

45

Tabelle 1

Physikalische Daten der Katalysatoren

Bsp. Nr.	BET-Oberfläche [m ²]/g	Gesamtporenvolumen im Bereich von 300 bis 0,005 µm Porendurchmesser [m ³ /g]	Porenvolumen im Porendurchmesserbereich von 0,01 bis 0,5 µm [%]	Stirndruckfestigkeit N/cm ²	Seitendruckfestigkeit N	Röntgenanalyse Phasen	Standzeit [h]
1(K1 ₀)	14,6	0,23	96,8	1947	94	CaCO ₃ Calcit (Hauptmenge) ZnO (Nebenmenge) C Graphit	0
2(K1 ₁₈₀₀)	12,1	0,21	94,5	847	46	CaCO ₃ Calcit (Hauptmenge) CaCO ₃ Aragonit (Nebenmenge) Zn ₄ CO ₃ (OH) ₆ H ₂ O C Graphit	1800
Vergleichsbeispiel 1 (K2 ₀)	12,5	0,19	84,0	1807	70	CaCO ₃ Calcit (Hauptmenge) CaCO ₃ Aragonit (Nebenmenge) Zn ₄ CO ₃ (OH) ₆ H ₂ O C Graphit	0
Vergleichsbeispiel 1 (K2 ₁₈₀₀)	17,3	0,27	72,5	664	18	CaCO ₃ Calcit (Hauptmenge) ZnO (Nebenmenge) CaCO ₃ Aragonit (geringe Menge) C Graphit	1800

Der erfindungsgemäße Katalysator K1₀ weist gegenüber dem nicht calcinierten Katalysator K2₀, sowohl eine höhere Stirn- als auch Seitendruckfestigkeit auf. Ferner sinkt die Seitendruckfestigkeit nach 1800 h beim Katalysator K1 nur auf 49 % des Ausgangswertes für die Seitendruckfestigkeit, während beim Vergleichskatalysator K2₁₈₀₀ mit einem Gehalt an Aragonit die Seitendruckfestigkeit auf ein Viertel (26 %) des Ausgangswertes absinkt, was bei einer großtechnischen Nutzung mehr Ausfallzeiten zum Auswechseln des Aragonit-haltigen Katalysators bedeutet.

Tabelle 2 - Übersicht über die Dehydrierungsversuche

Beispiel	Temperatur [C°]	Selektivität [%]	zuge-setzter Wasserstoff [l/h]	Umsatz [%]	Rückstand ¹ [%]	Katalysator
2	331	99,0	7	70	0,70	K1 ₀ -> K1 ₁₈₀₀
Vergleichs-beispiel 1	331	98,5	7	70	0,88	K2 ₀ -> K2 ₁₈₀₀
3	341	98,7	7	70	0,80	K1 ₀ -> K1 ₁₄₀
Vergleichs-beispiel 2	323	96,6	0	70	2,37	K2 ₀ -> K2 ₁₄₃

1) Rückstand: bezogen auf Gesamtmasse des flüssigen Reaktionsgemisches



Patentansprüche

1. Verfahren zur Dehydrierung von sekundären Alkoholen in
5 Gegenwart eines Katalysators, enthaltend Zinkoxid und Calciumcarbonat, bei erhöhter Temperatur in der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß man sekundäre cyclische Alkohole einsetzt, die Dehydrierung in Gegenwart von Wasserstoff durchführt, und einen Katalysator einsetzt, dessen aktive
10 Komponenten von 30 bis 60 Gew.-% aus Zinkoxid und von 40 bis 70 Gew.-% aus Calciumcarbonat in der Calcit-Modifikation besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
15 als sekundären cyclischen Alkohol Cyclohexanol einsetzt.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der eingesetzte Katalysator eine spezifische Oberfläche nach BET im Bereich von 5 bis 50 m²/g aufweist.
20
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der eingesetzte Katalysator ein Porenvolumen bei einem Porendurchmesser im Bereich von 5 nm bis 300 µm von 0,1 bis 0,5 cm³/g aufweist.
25
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 85 % des Porenvolumens Porendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,5 µm aufweisen.
- 30 6. Dehydrierungskatalysator mit den aktiven Komponenten aus 30 bis 60 Gew.-% Zinkoxid und von 40 bis 70 Gew.-% Calciumcarbonat in der Calcit-Modifikation.
7. Dehydrierungskatalysator gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der eingesetzte Katalysator eine spezifische
35 Oberfläche nach BET im Bereich von 5 bis 50 m²/g aufweist.
8. Dehydrierungskatalysator nach den Ansprüchen 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Porenvolumen
40 bei einem Porendurchmesser im Bereich von 5 nm bis 300 µm von 0,10 bis 0,50 cm³/g aufweist.



9. Dehydrierungskatalysator nach den Ansprüchen 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 85% des Porenvolumens des Katalysators einen Porendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,5 μm aufweisen.
- 5
10. Verfahren zur Herstellung des Dehydrierungskatalysators gemäß Anspruch 6 durch Ausfällen von schwerlöslichen Zink- und Calciumverbindungen aus wasserlöslichen Zink- und Calciumsalzlösungen mit einer Base und anschließende Aufarbeitung in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 10
- (a) als Base ein wasserlösliches basisches Carbonat einsetzt,
- (b) gewünschtenfalls die schwerlöslichen Zink- und Calciumverbindungen nach dem Ausfällen filtriert,
- 15
- (c) die gewünschtenfalls filtrierten Zink- und Calciumverbindungen wäscht,
- (d) die gewaschenen Zink- und Calciumverbindungen aus (c) trocknet unter Erhalt eines Pulvers, und anschließend
- 20
- (e) das Pulver aus (d) bei Temperaturen von nicht über 600°C calciniert, und
- 25
- (f) gewünschtenfalls das calcinierte Pulver zu Formkörpern verpreßt.
11. Verfahren zur Herstellung des Dehydrierungskatalysators nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Schritt (c) und vor Schritt (d) das Pulver zu Formkörpern verpreßt und anschließend bei Temperaturen von nicht über 600°C calciniert.
- 30
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den Niederschlag an schwerlöslichen Zink- und Calciumverbindungen auf Filterpressen wäscht, anschließend den dabei erhaltenen Filterkuchen mit Wasser anmaischt, dann die Maische zum Trocknen in einem Sprühturm versprüht, und danach
- 35
- das erhaltene Pulver wie unter (d) und gewünschtenfalls (e) beschrieben weiterbearbeitet.
- 40
13. Verwendung des Dehydrierungskatalysators gemäß den Ansprüchen 6 bis 9 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 10 bis 12 zur Dehydrierung von sekundären cyclischen Alkoholen.
- 45



14. Dehydrierungskatalysator nach den Ansprüchen 6 bis 9 oder
hergestellt nach den Ansprüchen 10 bis 12, dadurch gekenn-
zeichnet, daß er in Tablettenform eine Stirndruckfestigkeit
im Bereich von 500 bis 4000 N/cm² und eine Seitendruckfestig-
5 keit im Bereich von 30 bis 300 N aufweist.

15. Dehydrierungskatalysator nach Anspruch 14, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man durch Röntgendiffraktometrie des Dehydrie-
rungskatalysators nur Calcit und Zinkoxid nachweisen kann.

10

15

20

25

30

35

40

45