

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 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 Cyclohexanon 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-Calciumcarbonat 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 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 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.

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 Nitratingprobe feststellbar ist, und trocknet ihn anschließend bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 90 bis 5 150°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 10 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 15 Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren, solange sich dabei kein Aragonit (d.h. durch Nachweis mittels Röntgendiffraktometrie) bildet.

Nach dem Calcinieren kann man gewünschtenfalls das calcinierte 20 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 25 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, 30 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 35 aktive Komponenten Zinkoxid und Calciumcarbonat (in der Calcit-Modifikation) und als passive Komponente gewünschtenfalls Graphit enthalten.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen folgende physikalische 40 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 , 45 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. 10

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 pro Liter an Katalysator und pro Stunde. 15

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 $7,8 \pm 1,0$ aufrecht erhalten 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.

10 Der Katalysator wurde ausgebaut (K1₁₄₀) und hatte die in Tabelle 1 angegebenen physikalischen Eigenschaften.

Vergleichsbeispiel 2 - Dehydrierung mit K₂O, ohne Wasserstoff

15 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 Sim - als auch Seitendruck festigkeit 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 [%]	zugesetzter 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 Dehydrierungskatalysator 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 das erhaltene Pulver wie unter (d) und gewünschtenfalls (e) beschrieben weiterbearbeitet.
- 35
- 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



13

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

Dehydrogenation of secondary cyclic alcohols

The present invention relates to a process for dehydrogenating
5 secondary alcohols in the presence of a catalyst comprising zinc
oxide and calcium carbonate at elevated temperature in the gas
phase.

DE-A 1,443,462 discloses a process for dehydrogenating primary
10 and secondary alcohols in which the alcohol used is
dehydrogenated at elevated temperature in the gas phase over
catalysts consisting predominantly of zinc oxide to give the
corresponding aldehyde or ketone. The catalyst can contain both
15 copper compounds and alkaline earth metals. During the
dehydrogenation, ie. after hydrogen elimination has commenced,
the hydrogen feed in the process described is discontinued. In
particular, the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone
is described, but the yield of cyclohexanone is only 81.5 %.
Apart from 17 % of unreacted cyclohexanol, the reaction mixture
20 contains from 0.1 to 0.5 % of hydrocarbons and 1 % of
higher-boiling condensation products.

DE-B 1,296,625 describes a process for preparing cyclohexanone
from cyclohexanol contaminated with organic acids and esters at
25 elevated temperatures in the presence of a zinc-containing
catalyst comprising zinc oxide-zinc carbonate or mixtures of zinc
oxide-zinc carbonate with calcium oxide-calcium carbonate or with
magnesium oxide-magnesium carbonate. A disadvantage of this
process is the excessive decrease in the pellet hardness in
30 long-term operation which leads to frequent replacement of the
catalyst and corresponding down times. The decrease in the pellet
hardness in long-term operation results from the massive
decomposition of the carbonates by organic acids or from phase
transformations.

35

Acta Chim. Acad. Sci. Hung 107 (1981) 343-360, Acta Chim. Acad.
Sci. Hung 97 (1978) 439-449 disclose that in the dehydrogenation
of cyclohexanol in the presence of hydrogen and catalysts
comprising elements of the eighth transition group, e.g. rhodium,
40 nickel and platinum, increased amounts of cracking products and
formation of phenol and benzene are observed in comparison with
processes not using hydrogen. This is not observed in the
dehydrogenation of aliphatic alcohols: thus DE-A 2,028,350
describes a process for dehydrogenating [sic] aldehydes and
45 ketones, in particular for preparing acetone and methyl isobutyl
ketone, over a copper-containing catalyst in the presence of
hydrogen. It may be remarked that although this reference

mentions cyclohexanol as starting material among many others, there are no experimental data on the dehydrogenation of cyclohexanol. In all probability it would also be possible to prepare cyclohexanone by the process described in DE-A 2,028,350, 5 but in the light of the abovementioned Acta Chim. Acad. Sci. Hung 107 (1981) 343-360 and also Acta Chim. Acad. Sci. Hung 97 (1978) 439-449 one would have to expect by-products which prohibit economical use.

- 10 It is an object of the present invention to provide a process in which cyclic ketones, in particular cyclohexanone, can be obtained in higher selectivities and yields than hitherto possible and in which the formation of cracking products and aromatic by-products is minimized. The present invention is also 15 to make available a catalyst which in long-term operation has a good pellet hardness, particularly in respect of compressive strength on the end face and lateral compressive strength, so that the catalyst has to be replaced less often than hitherto.
- 20 We have found that this object is achieved by a process for dehydrogenating secondary alcohols in the presence of a catalyst comprising zinc oxide and calcium carbonate at elevated temperature in the gas phase, wherein secondary cyclic alcohols are used and the dehydrogenation is carried out in the presence 25 of hydrogen and a catalyst whose active components comprise from 30 to 60 % by weight of zinc oxide and from 40 to 70 % by weight of calcium carbonate in the calcite modification.

In addition, a dehydrogenation catalyst and a process for its 30 preparation and its use have been found.

Secondary alcohols which can be used according to the present invention are cycloaliphatic alcohols having from 5 to 16 carbon atoms, for example cyclopentanol, cyclohexanol, 35 4-methylcyclohexanol, cyclooctanol, cyclododecanol and cyclohexadecanol, preferably cyclohexanol.

The zinc oxide-containing catalyst used according to the present invention is a catalyst whose active components comprise from 30 40 to 60 % by weight, preferably from 40 to 50 % by weight, of zinc oxide and from 40 to 70 % by weight, preferably from 50 to 60 % by weight, of calcium carbonate in the calcite modification.

In a preferred embodiment, the catalyst of the present invention 45 has a BET specific surface area of from 5 to 50 m²/g, preferably from 10 to 30 m²/g.

Such a catalyst is obtainable according to the present invention by precipitation of sparingly soluble zinc and calcium compounds from water-soluble zinc and calcium compounds using a base and subsequent work-up in a manner known per se, wherein

- 5
- (a) the base used is a water-soluble basic carbonate,
 - (b) if desired, the sparingly soluble zinc and calcium compounds are filtered off after precipitation,
 - 10 (c) the zinc and calcium compounds, which may have been filtered off, are washed,
 - (d) the washed zinc and calcium compounds from (c) are dried to
15 give a powder, and subsequently
 - (e) the powder from (d) is calcined at not above 600°C, and
 - (f) if desired, the calcined powder is pressed to give shaped
20 bodies.

Water-soluble zinc and calcium salts which can be used are acetates, sulfates, nitrates, preferably nitrates such as zinc nitrate, zinc acetate, zinc sulfate, calcium acetate, calcium
25 nitrate, preferably zinc nitrate and calcium nitrate. The aqueous solutions of the appropriate salts usually have concentrations in the range from 3 to 25 % by weight, preferably from 10 to 25 % by weight, in particular 20 % by weight.

30 The molar ratio of zinc to calcium is selected such that after calcination the active components of the catalyst comprise from 30 to 60 % by weight of zinc oxide and from 40 to 70 % by weight of calcium carbonate in the calcite modification.

35 Bases used are water-soluble basic carbonates such as alkali metal carbonates, e.g. sodium carbonate, potassium carbonate, alkali metal hydrogen carbonates, e.g. sodium hydrogen carbonate, potassium hydrogen carbonate, ammonium carbonate or ammonium hydrogen carbonate and mixtures thereof, preferably sodium
40 carbonate, particularly preferably in the form of its aqueous solutions generally having concentrations in the range from 0.5 to 30, preferably from 10 to 25, gram of base/100 gram of solution.

45 The precipitation is generally carried out at from 10 to 90°C, preferably from 40 to 80°C. After the precipitation, the precipitate can be filtered off if desired. The precipitate,

which may have been filtered off, is generally washed with water, preferably until nitrate can no longer be detected by means of the nitrate ring test, and is subsequently dried at preferably from 90 to 150°C to give a dry powder. Drying can be carried out
5 in a static or moving bed, preferably by spray drying.

According to the present invention, the dried powder is calcined at not above 600°C, preferably in the range from 300 to 600°C, in particular from 400 to 475°C, preferably in air. According to
10 observations up to now, prolonged heating at above 600°C leads to the formation of the aragonite modification of CaCO_3 . Brief heating to above 600°C is not detrimental to the preparation of the catalysts of the present invention, as long as no aragonite is formed (ie. cannot be detected by means of X-ray
15 diffractometry).

After calcination, the calcined powder can, if desired, be pressed to give shaped bodies such as pellets, rings, cylinders, etc., preferably pellets.
20

In a preferred embodiment, the calcined powder is pressed together with graphite, preferably with from 0.1 to 5 % by weight, particularly preferably from 1 to 2.5 % by weight, in particular 2 % by weight, of graphite, based on the total mass.
25

In a further preferred embodiment, the uncalcined powder from step (c) (see above) is pressed to form shaped bodies, preferably to form pellets, and the shaped bodies thus obtained are calcined as described under step (d).
30

The calcined powders and shaped bodies thus obtained can be used as catalysts, these catalysts containing zinc oxide and calcium carbonate (in the calcite modification) as active components and, if desired, graphite as passive component.
35

The catalysts of the present invention have the following physical properties:

In a further preferred embodiment, the catalyst of the type
40 claimed in the present invention has a pore volume in the range from 0.10 to 0.50 cm^3/g , in particular from 0.20 to 0.35 cm^3/g , at a pore diameter in the range from 5 nm to 300 μm , where particularly preferably at least 85 %, preferably more than 90 %, of this pore volume is associated with a pore diameter in the
45 range from 0.01 to 0.5 μm .

Particularly preferred catalysts of the type mentioned are those which have a compressive strength on the end face in the range from 500 to 4000 N/cm², in particular from 1000 to 2500 N/cm² and a lateral compressive strength of from 30 to 300 N, preferably from 50 to 200 N. These values can also be achieved without calcination. The important thing is that these strength ranges are retained under operating conditions (reaction conditions). However, this is only the case if no phase transformations occur. This condition is met by the process of the present invention.

10

The BET specific surface area is generally from 5 to 50 m²/g, preferably from 10 to 30 m²/g. The pore volume in the pore diameter range from 5 nm to 300 μm is usually from 0.1 to 0.5 cm³/g, preferably from 0.2 to 0.35 cm³/g, with the proviso that at least 85 %, preferably more than 90 %, of this pore volume is in the pore diameter range from 0.01 to 0.5 μm.

The compressive strength on the end face of the pellets is preferably from 500 to 4000 N/cm², in particular from 1000 to 2500 N/cm² and the lateral compressive strength of the pellets is preferably from 30 to 300 N, preferably from 50 to 200 N.

In a particularly preferred embodiment, the precipitate of sparingly soluble zinc and calcium compounds, preferably zinc hydroxide carbonate and calcium carbonate, is washed on filter presses, the filter cake thus obtained is slurried with water and the slurry is dried by spraying in a spray dryer. The spray-dried powder obtained in this way can then be further processed as described above.

30

According to the present invention, the gaseous secondary, cyclic alcohol, preferably cyclohexanol, into which from 1 to 20 % by volume, preferably from 5 to 10 % by volume, of hydrogen, based on the amount of alcohol, has been mixed is brought into contact with the catalyst used in a manner customary per se, for example in a fixed-bed reactor or in a fluidized-bed reactor, preferably in a tube reactor in which the catalyst is arranged as a fixed bed. The product mixture is usually worked up by distillation.

In general, the alcohol to be used is vaporized in a manner known per se, for example in a vaporizer, and the desired amount of gaseous hydrogen is then mixed in.

The temperature of the gas phase in the reaction zone is usually selected so as to be in the range from 200 to 500°C, preferably from 300 to 450°C. In a preferred embodiment, the temperature range is selected such that a conversion in the range from 50 to

90 %, preferably from 65 to 75 %, of alcohol is obtained. In the case of cyclohexanol as starting compound, the temperature is selected so as to be in the range from 350 to 400°C.

- 5 The pressure of the gas phase in the reaction zone is generally selected so as to be in the range from 80 to 4000 kPa, preferably from 100 to 1000 kPa.

The space velocity over the catalyst is generally selected so as
10 to be in the range from 0.5 to 3.0, preferably from 0.6 to 2.0, liters of alcohol per liter of catalyst per hour.

In a preferred embodiment, the hydrogen is separated from the reaction mixture leaving the reaction zone and is added to the
15 gas mixture entering the reaction zone.

The ketones such as cyclohexanone prepared according to the present invention are important large-scale industrial products. For example, cyclohexanone is customarily further used,
20 preferably in the resulting mixture with cyclohexanol, for preparing adipic acid.

The advantage of the process of the present invention is that cyclic ketones, in particular cyclohexanone, can be obtained in
25 higher yields than hitherto possible, and the formation of cracking products and aromatic by-products is minimized.

Examples

- 30 Example 1: preparation of a calcined catalyst (Cl_0)

For the preparation of the catalyst, two solutions are required. Solution 1 is an aqueous solution of zinc nitrate and calcium nitrate having a concentration of 20 % by weight in which the
35 molar ratio of zinc:calcium = 1:1.6. Solution 2 is a 2M aqueous sodium carbonate solution.

Both solutions are heated to 70°C and pumped in parallel into a precipitation vessel. The feed rate of the solutions is regulated
40 such that a pH of 7.8 ± 1.0 is maintained during the precipitation. The precipitate obtained in this parallel precipitation is filtered off and washed with water until nitrate can no longer be detected (test using FeSO_4 solution and concentrated H_2SO_4 , known as the nitrate ring test). The precipitate is subsequently
45 slurried in water and spray dried. The powder thus obtained is heated in air for 5 hours at 450°C and, after cooling and addition

of 2 % by weight of graphite, pressed to give 5x5 mm pellets. The physical data for the catalyst ("Cl₀") are shown in Table 1.

Example 2: dehydrogenation using Cl₀

5

920 g of the catalyst Cl₀ prepared as described in Example 1 were installed in a tube reactor having a length of 0.6 m and an internal diameter of 0.05 m. Via a vaporizer, 640 ml/h of liquid cyclohexanol were fed in gaseous form into the reactor. 7 l/h of
10 hydrogen were metered in upstream of the reactor. The temperature of the reaction mixture in the reaction zone was maintained at 331°C. At this temperature, the conversion based on cyclohexanol used was 70 %. The reaction mixture leaving the reactor was cooled to room temperature with release of hydrogen. The liquid
15 reaction products were analyzed by gas chromatography. At a conversion of 70 %, a selectivity of 99.0 % and a residue of 0.70 % were obtained after 1800 hours. The catalyst (Cl₁₈₀₀) had the physical properties shown in Table 1.

20 Comparative Example 1 - Preparation of an uncalcined catalyst and dehydrogenation therewith

Calcium carbonate and zinc hydroxide carbonate were precipitated from an aqueous zinc and calcium nitrate solution by means of 2M
25 sodium carbonate solution, as described in Example 1. The precipitate was washed free of nitrate and after slurrying with H₂O was spray dried. The dry powder thus obtained was, after addition of 2 % by weight of graphite, pressed to give 5 x 5 mm pellets. The catalyst thus obtained ("C2₀") has the physical
30 properties indicated in Table 1. X-ray analysis shows calcite as main component and aragonite and zinc hydroxide carbonate as secondary components. 920 g of this catalyst were, as described in Example 2, tested at a cyclohexanol conversion of 70 %. After 1800 hours, the selectivity of the catalyst was 98.5 % and the
35 amount of residue formed was 0.88 %. The catalyst (C2₁₈₀₀) had the physical properties indicated in Table 1.

Example 3: dehydrogenation using Cl₀ (140 h)

40 920 g of the catalyst (Cl₀) prepared as described in Example 1 were installed in a tube reactor having a length of 0.6 m and an internal diameter of 0.05 m. Via a vaporizer, 640 ml/h of liquid cyclohexanol were fed in gaseous form into the reactor. 7 l/h of hydrogen were metered in upstream of the reactor. The temperature
45 in the reaction zone was maintained at 341°C. At this temperature, the conversion based on cyclohexanol used was 70 %. The reaction mixture leaving the reactor was cooled to room temperature with

release of hydrogen. The liquid reaction products were analyzed by gas chromatography. At a conversion of 70 %, a selectivity of 98.7 % and a residue of 0.80 % were obtained after 140 hours. The catalyst was removed from the reactor (C1₁₄₀) and had the physical properties indicated in Table 1.

Comparative Example 2: dehydrogenation using C2₀, without hydrogen

Example 3 was repeated using catalyst (C2₀) from Comparative Example 1 with the further differences that no hydrogen was used, the reaction temperature was 323°C and the duration of the experiment was 143 hours. At a conversion of 70 %, the selectivity based on cyclohexanol used was 96.6 % and the residue was 2.37 %. The catalyst removed from the reactor (C2₁₄₃) had the physical properties indicated in Table 1.

20

25

30

35

40

45

Table 1

Physical data for the catalysts

Example No.	BLET surface area [m ² /g]	Total pore volume in the range from 0.005 to 300 μ m pore diameter [m ³ /g]	Pore volume in the pore diameter range from 0.01 to 0.5 μ m [%]	Compressive strength on the end face N/cm ²	Lateral compressive strength [N]	Phases by X-ray analysis	Operating time [h]
1(C10)	14.6	0.23	96.8	1947	94	CaCO ₃ calcite (main component) ZnO (secondary component) C graphite	0
2(C1800)	12.1	0.21	94.5	847	46	CaCO ₃ calcite (main component) CaCO ₃ aragonite (secondary component) Zn ₄ CO ₃ (OH) ₆ H ₂ O C graphite	1800
Comparative Example 1 (C20)	12.5	0.19	84.0	1807	70	CaCO ₃ calcite (main component) CaCO ₃ aragonite (secondary component) Zn ₄ CO ₃ (OH) ₆ H ₂ O C graphite	0
Comparative Example 1 (C21800)	17.3	0.27	72.5	664	18	CaCO ₃ calcite (main component) ZnO (secondary component) CaCO ₃ aragonite (small amount) C graphite	1800

The catalyst C₁₀ according to the present invention has both a higher compressive strength on the end face and a higher lateral compressive strength than the uncalcined catalyst C₂₀. Furthermore the lateral compressive strength of the catalyst C₁ only drops after 1800 hours to 49 % of the initial value of the lateral compressive strength, while in the case of comparative catalyst C₂₁₈₀₀ containing aragonite the lateral compressive strength drops to a quarter (26 %) of the initial value, which in industrial use means more down time for replacing the aragonite-containing catalyst.

Table 2: Overview of the dehydrogenation experiments

Example	Temperature [°C]	Selectivity [%]	Amount of hydrogen added [l/h]	Conversion [%]	Residue ¹ [%]	Catalyst
2	331	99.0	7	70	0.70	Cl ₀ --->Cl ₁₈₀₀
Comparative Example 1	331	98.5	7	70	0.88	C2 ₀ --->C2 ₁₈₀₀
3	341	98.7	7	70	0.80	Cl ₀ --->Cl ₁₄₀
Comparative Example 2	323	96.6	0	70	2.37	C2 ₀ --->C2 ₁₄₃

1) Residue: based on the total mass of the liquid reaction mixture



We claim:

1. A process for dehydrogenating secondary alcohols in the presence of a catalyst comprising zinc oxide and calcium carbonate at elevated temperature in the gas phase, wherein secondary cyclic alcohols are used and the dehydrogenation is carried out in the presence of hydrogen and a catalyst whose active components comprise from 30 to 60 % by weight of zinc oxide and from 40 to 70 % by weight of calcium carbonate in the calcite modification.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the secondary cyclic alcohol used is cyclohexanol.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the catalyst used has a BET specific surface area in the range from 5 to 50 m²/g.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the catalyst used has a pore volume at a pore diameter in the range from 5 nm to 300 μm of from 0.1 to 0.5 cm³/g.
5. A process as claimed in claim 4, wherein at least 85 % of the pore volume has a pore diameter in the range from 0.01 to 0.5 μm.
6. A dehydrogenation catalyst having the active components comprising from 30 to 60 % by weight of zinc oxide and from 40 to 70 % by weight of calcium carbonate in the calcite modification.
7. A dehydrogenation catalyst as claimed in claim 6 having a BET specific surface area in the range from 5 to 50 m²/g.
8. A dehydrogenation catalyst as claimed in claim 6 or 7 having a pore volume at a pore diameter in the range from 5 nm to 300 μm of from 0.10 to 0.50 cm³/g.
9. A dehydrogenation catalyst as claimed in claims 6, 7 or 8, wherein at least 85 % of the pore volume of the catalyst has a pore diameter in the range from 0.01 to 0.5 μm.
10. A process for preparing the dehydrogenation catalyst as claimed in claim 6 by precipitation of sparingly soluble zinc and calcium compounds from water-soluble zinc and calcium



salt solutions using a base and subsequent work-up in a manner known per se, wherein

- 5 (a) the base used is a water-soluble basic carbonate,
- (b) if desired, the sparingly soluble zinc and calcium compounds are filtered off after precipitation,
- 10 (c) the zinc and calcium compounds, which may have been filtered off, are washed,
- (d) the washed zinc and calcium compounds from (c) are dried to give a powder, and subsequently
- 15 (e) the powder from (d) is calcined at not above 600°C, and
- (f) if desired, the calcined powder is pressed to give shaped bodies.
- 20 11. A process for preparing the dehydrogenation catalyst as claimed in claim 10, wherein after step (c) and before step (d) the powder is pressed to give shaped bodies and is subsequently calcined at not above 600°C.
- 25 12. A process as claimed in claim 10, wherein the precipitate of sparingly soluble zinc and calcium compounds is washed on filter presses, the resulting filter cake is subsequently slurried with water, the slurry is then dried by spraying in a spray drier and the powder obtained is then further processed as described under (d) [sic] and, if desired, (e) [sic].
- 30 13. Use of the dehydrogenation catalyst as claimed in any of claims 6 to 9 or prepared as claimed in any of claims 10 to 12 for the dehydrogenation of secondary cyclic alcohols.
- 35 14. A dehydrogenation catalyst as claimed in any of claims 6 to 9 or prepared as claimed in any of claims 10 to 12, which in pellet form has a compressive strength on the end face in the range from 500 to 4000 N/cm² and a lateral compressive
- 40 strength in the range from 30 to 300 N.
15. A dehydrogenation catalyst as claimed in claim 14, wherein only calcite and zinc oxide can be detected by X-ray diffraction on the dehydrogenation catalyst.
- 45

Dehydrogenation of secondary alcohols

Abstract

5

In the dehydrogenation of secondary alcohols in the presence of a catalyst comprising zinc oxide and calcium carbonate at elevated temperature in the gas phase, secondary cyclic alcohols are used and the dehydrogenation is carried out in the presence of
10 hydrogen and a catalyst whose active components comprise from 30 to 60 % by weight of zinc oxide and from 40 to 70 % by weight of calcium carbonate in the calcite modification.

15

20

25

30

35

40

45



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 45/00, 49/403, B01J 27/232, 23/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/33853 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. September 1997 (18.09.97)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01124 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. März 1997 (06.03.97) (30) Prioritätsdaten: 196 09 954.4 14. März 1996 (14.03.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRÖCKER, Franz, Josef [DE/DE]; Schwanthaleralle 20, D-67061 Ludwigshafen (DE). HESSE, Michael [DE/DE]; Weinbießstrasse 10, D-67549 Worms (DE). MÄRKEL, Robert [DE/DE]; Bolander Weg 23, D-67136 Fußgönheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, KZ, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01124 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. März 1997 (06.03.97) (30) Prioritätsdaten: 196 09 954.4 14. März 1996 (14.03.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRÖCKER, Franz, Josef [DE/DE]; Schwanthaleralle 20, D-67061 Ludwigshafen (DE). HESSE, Michael [DE/DE]; Weinbießstrasse 10, D-67549 Worms (DE). MÄRKEL, Robert [DE/DE]; Bolander Weg 23, D-67136 Fußgönheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, KZ, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01124 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. März 1997 (06.03.97) (30) Prioritätsdaten: 196 09 954.4 14. März 1996 (14.03.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRÖCKER, Franz, Josef [DE/DE]; Schwanthaleralle 20, D-67061 Ludwigshafen (DE). HESSE, Michael [DE/DE]; Weinbießstrasse 10, D-67549 Worms (DE). MÄRKEL, Robert [DE/DE]; Bolander Weg 23, D-67136 Fußgönheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, KZ, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: PROCESS FOR DEHYDROGENATING SECONDARY CYCLIC ALCOHOLS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DEHYDRIERUNG VON SEKUNDÄREN CYCLISCHEN ALKOHOLEN (57) Abstract The dehydrogenation of secondary alcohols in the presence of a catalyst containing zinc oxide and calcium carbonate, at high temperature in the gas phase, in which use is made of secondary cyclic alcohols, the dehydration takes place in the presence of hydrogen, and a catalyst is used in which the active components consist of 30 to 60 wt% zinc oxide and 40 to 70 wt% calcium carbonate in the calcite modification. Also disclosed are a dehydrogenation catalyst, a process for its production and its use. (57) Zusammenfassung Dehydrierung von sekundären Alkoholen in Gegenwart eines Katalysators, enthaltend Zinkoxid und Calciumcarbonat, bei erhöhter Temperatur in der Gasphase, 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, sowie ein Dehydrierungskatalysator, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung.				