



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211004

(11) (B1)

/22/ Přihlášeno 02 01 80
/21/ /PV 5-80/

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/74
C 07 C 5/05

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 04 83

(75)

Autor vynálezu

ZAPLETAL VLADIMÍR ing. CSc., PRCHLÍK JAROŠLAV ing. CSc., PRAHA,
UHLÍŘ FRANTIŠEK, ČMOLÍK JIŘÍ ing. CSc., RŮŽIČKA JIŘÍ ing.,
ÚSTÍ nad Labem, SPĚVÁČEK VÁCLAV ing., PROCHÁZKA VLADIMÍR ing. CSc.,
PRAHA, STUCHLÍK JIŘÍ ing., SREY

(54) Způsob přípravy niklového katalyzátoru na nosiči pro selektivní hydrogenace

Způsob přípravy niklového katalyzátoru na nosiči pro selektivní hydrogenace.

Vynález spadá do oboru organické technologie a řeší přípravu katalyzátoru na bázi niklu o vysoké aktivitě a selektivitě pro hydrogenace polynenasycených organických sloučenin na sloučeniny di- nebo mononenasycené. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se na hydroxid nikelnatý a/nebo zásaditý uhličitán nikelnatý, případně s přidavkem soli Cu, Ag, Zr, Th, Sn, Re nebo některého kovu VIII. skupiny působí před zpracováním kalcinací a redukcí roztokem alkalického borohydridu. Katalyzátor připravený podle vynálezu lze využít při selektivních hydrogenacích v tukovém průmyslu a v organické a palivářské technologii.

Vynález se týká způsobu přípravy niklového katalyzátoru na nosiči, vhodného zejména pro selektivní hydrogenace polynenasycených organických sloučenin na di- nebo mononenasycené sloučeniny.

Niklové katalyzátory na nosiči, například křemelině, alumině, silikagelu, apod., patří mezi nejdéle a v praxi často používané heterogenní katalyzátory. Pro jejich přípravu byla navržena řada postupů, při nichž katalyticky účinná hmota vzniká kalcinací a redukcí výchozího hydroxidu nikelnatého nebo zásaditého uhličitanu nikelnatého, které se získají srážením nikelnatých solí hydroxidy nebo alkalickými uhličitany. Pro zvýšení aktivity a selektivity je též doporučováno modifikovat katalyzátor některými kovy, jako je Cu, Ag, Cr, Zr, Th, Sn, Re a kovy VIII. skupiny periodické soustavy.

Podrobným studiem bylo zjištěno, že selektivitu a aktivitu niklového katalyzátoru lze zvýšit, jestliže se některé hydroxylové skupiny vrstevnaté struktury hydroxidu nikelnatého a/nebo zásaditého uhličitanu nikelnatého nahradí v průběhu přípravy katalyzátoru aniontem $(BH_4)^-$

Na tomto poznatku je založen předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy niklového katalyzátoru na nosiči pro selektivní hydrogenace polynenasycených organických sloučenin na di- nebo mononenasycené sloučeniny, srážením nikelnaté soli na nosiči alkáliemi. Podstata vynálezu spočívá v pracovním postupu, při kterém se na získaný hydroxid nikelnatý a/nebo zásaditý uhličitán nikelnatý o složení $NiCO_3 \cdot x Ni(OH)_2 \cdot y H_2O$, kde x je 1 až 30 a y je libovolné číslo, působí po dobu 5 až 60 minut za teploty 20 až 100 °C a při pH vyšším než 10 roztokem alkalického borohydridu v množství 0,005 až 1,25 molu/mol Ni. Získaná hmota se promyje, vysuší a po úpravě na požadovanou velikost zrna se redukuje při 250 až 480 °C do stupně redukce 0,40 až 0,99. Účinek katalyzátoru podle vynálezu lze zvýšit tím, že se hydroxid nikelnatý a/nebo zásaditý uhličitán nikelnatý zpracuje spolu s přísadkou soli Cu, Ag, Cr, Zr, Th, Sn, Re nebo některého kovu VIII. skupiny periodické soustavy v množství 0,1 až 10 %.

V důsledku působení alkalického borohydridu v roztoku na sraženinu, získanou smísením roztoku některé rozpustné nikelnaté soli s příslušnou alkálií, dochází k záměně některých hydroxylových skupin v povrchových vrstvách struktury hydroxidu nikelnatého a/nebo zásaditého uhličitanu nikelnatého aniontem $(BH_4)^-$. Výsledný katalyzátor vykazuje několikanásobně vyšší aktivitu a selektivitu pro hydrogenace polynenasycených organických sloučenin na sloučeniny di- nebo mononenasycené.

Dále je uvedeno několik příkladů provedení způsobu podle vynálezu.

P ř í k l a d 1

Do zahřátého roztoku sody byla za míchání přilévána suspenze silikagelu v roztoku síranu nikelnatého při 95 °C. Srážení bylo dokončeno roztokem hydroxidu sodného v takovém množství, aby molární poměr alkálií k niklu byl 2:1. Získaná sraženina, která po filtraci, promytí a vysušení měla složení $NiCO_3 \cdot 10,5 Ni(OH)_2 \cdot 7 H_2O$, byla při pH = 10,5 podrobena po dobu 60 minut působení 10% vodného roztoku borohydridu sodného (pH = 10). Poté byla sraženina odfiltrována, třikrát promyta methanolem a po vysušení redukována při 260 až 280 °C po dobu 10 hodin. Takto připravený katalyzátor vykazoval podstatně vyšší aktivitu i selektivitu při hydrogenaci cyklooktadienu v kapalně fázi než katalyzátor získaný obdobným způsobem, při kterém však sraženina zásaditého uhličitanu nikelnatého nebyla vystavena působení borohydridu sodného. Kvantitativní výsledky, včetně podmínek hydrogenace, jsou doloženy v připojené tabulce I.

P ř í k l a d 2

Byl použit postup jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že byl srážen roztok dusičnanu

nikelnatého, obsahující 10 % dusičnanu stříbrného. Katalyzátor získaný redukcí vzorku při 350 °C byl 3krát aktivnější a 2,8krát selektivnější pro hydrogenaci cykloodekatrienu na cykloodecen než stejný vzorek, nepromytý roztokem borohydridu sodného.

P ř í k l a d 3

Do srážecí nádoby byla předložena suspenze křemeliny v roztoku chloridu nikelnatého, obsahujícím 0,1 % PdCl_2 , a po zahřátí na 98 °C bylo vysrážení zásaditého uhličitanu nikelnatého provedeno sodou v množství 2,1 molu na mol niklu. K suspenzi v matečném roztoku pak bylo přidáno 0,01 % mol borohydridu sodného a směs o pH 13,7 byla míchána po dobu 10 minut při 98 °C. Po filtraci, promytí a vysušení byl katalyzátor redukován při 450 °C do stupně redukce 0,85. Selektivita výsledného katalyzátoru pro hydrogenaci cyklooktadienu na cykloekten se v důsledku zpracování s borohydridem sodným zvýšila 3,1krát.

P ř í k l a d 4

Roztok dusičnanu nikelnatého, obsahující tepelně stálý oxidický nosič, byl srážen při 30 °C hydroxidem sodným v množství 1,5 molu na 1 mol niklu. Získaná suspenze hydroxidu nikelnatého byla smísená s roztokem borohydridu sodného (v množství 0,6 molu na 1 mol niklu) a zahřívána při 70 až 80 °C po dobu 60 minut. Po filtraci, promytí, vysušení, kalcinaci a redukcí do stupně redukce 0,63 vykazoval katalyzátor 5,3krát vyšší selektivitu než obdobný vzorek, nezpracovaný s alkalickým borohydridem.

T a b u l k a I

Porovnání průběhu hydrogenace cyklooktadienu s katalyzátorem připraveným dle příkladu 1 (katalyzátor A) a s katalyzátorem připraveným stejným postupem bez působení borohydridu sodného (katalyzátor B).

Podmínky reakce: teplota 30 °C; tlak vodíku $1,0374 \cdot 10^5$ Pa; koncentrace katalyzátoru 0,833 g niklu na 1 litr reakční směsi; rozpouštědlo n-heptan.

čas (min)	KATALYZÁTOR A			KATALYZÁTOR B		
	koncentrace jednotlivých komponent (mol/l . 10 ⁻²)					
	D	M	P	D	M	P
0	5,44	0	0	5,38	0	0
5	3,38	1,96	0,04	4,56	0,77	0,05
10	1,84	3,38	0,11	3,90	1,31	0,18
20	0,32	4,56	0,50	2,84	1,97	0,55
30	0,03	4,36	1,02	2,10	2,23	1,01
40	0	3,88	1,54	1,59	2,28	1,48
50	0	3,40	2,02	1,18	2,21	1,98
70	0	2,58	2,86	0,67	1,85	2,84
90	0	1,92	3,50	0,36	1,44	3,54
110	0	1,42	4,04	0,21	1,10	4,06
130	0	1,02	4,44	0,13	0,78	4,48
150	0	0,72	4,72	0,06	0,56	4,75

D = cyklooktadien

M = cyklookten

P = cyklooktan

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy niklového katalyzátoru na nosiči pro selektivní hydrogenace polyne-nasycených organických sloučenin na di- nebo mononenasycené sloučeniny, srážením nikelnaté soli na nosiči alkáliemi, vyznačený tím, že na získaný hydroxid nikelnatý a/nebo zásaditý uhličitán nikelnatý o složení $\text{NiCO}_3 \cdot x \text{Ni(OH)}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$, kde x je 1 až 30 a y je libovolné číslo, se za teploty 20 až 100 °C a při pH vyšším než 10 působí po dobu 5 až 60 minut roztokem alkalického borohydridu v množství 0,005 až 1,25 molu na 1 mol niklu, načež se získaná hmota promyje, vysuší a po úpravě na požadovanou velikost zrna redukuje při 250 až 480 °C do stupně redukce 0,40 až 0,99.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že hydroxid nikelnatý a/nebo zásaditý uhličitán nikelnatý se zpracuje spolu s přidavkem soli mědi, stříbra, chromu, zirkonia, thoria, cínu, rhenia nebo některého kovu VIII. skupiny periodické soustavy v množství 0,1 až 10 %.