

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

222669

(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 28 11 78
(21) (PV 7806-78)

(40) Zveřejněno 15 09 82

(45) Vydáno 15 09 85

(51) Int. Cl.³

B 01 J 23/44

(72) Autor vynálezu

BODNÁR JÁNOS, BUDAPEŠŤ, LUGOSI GYÖRGY, FELSÖGÖD, NAGY GYÖRGY LAJOS,
BUDAPEŠŤ (MLR)

(73) Majitel patentu

CHINAIN GYOGYSZER ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA RT., BUDAPEŠŤ (MLR)

(54) Způsob výroby nepyroforického paladiového katalyzátoru

1

Vynález se týká způsobu výroby nepyroforického paladiového katalyzátoru.

Kovového paládía, jeho derivátů a solí se běžně používá jako katalyzátorů při hydrogenačních a dehydrogenačních reakcích. Vzhledem k nepříznivým technologickým vlastnostem kovového paládía se tyto katalyzátory v praxi používají nanesené na nosiči. Jako nosiče se obvykle používá aktivního dřevěného uhlí pro jeho příznivé technologické vlastnosti, protože se snadno regeneruje a je levné. Při přípravě katalyzátorů na nosiči tvořeném aktivním uhlím se paládiové soli rozpustí ve vodě nebo v kyselině, připraví se suspenze s aktivním uhlím a k této suspenzi se přidává alkálie, výhodně hydroxid sodný, až do neutrální hodnoty pH, a granulě hydroxidu paládía, vyloučeného na aktivním uhlí, se redukuje v kovové paládium reakcí s plynným vodíkem. Takto připravený katalyzátor se vysuší; po vysušení reaguje se vzdušným kyslíkem za vzplanutí plamenem. Nebezpečí nehod a technologickou nevýhodnost tohoto postupu je možno odstranit pouze otrávením katalyzátoru, čímž se ovšem sníží jeho účinnost.

Rovněž je známo, že použitím povrchově aktivních látek je možno v roztoku paládiových solí vytvořit micely, a tyto micely za sníženého tlaku odpařit na nosič a rozložit hydroxidem sodným za vzniku granulí paládía o rovnoměrně rozložené velikosti částic odpovídající velikosti micel. Tak je možno metodou Turkeviče a spolupracovníků připravit katalyzátor, který je dostatečně vysoce aktivní, nikoliv však pyroforický (Science, 169 /1970/, str. 873).

Dále je známo, že ionty paládía, nacházející se na iontoměničových sorbentech, se mohou po redukci například tepelným zpracováním pohybovat v povrchové oblasti a mohou se tam hromadit působením van der Waalsových sil. Podobný jev je možno pozorovat při pohybu molekul hydroxidu paládía, ačkoliv v tomto případě se hromadění vysvětluje tvorbou chemických vazeb typu Pd-O-Pd, doprovázenou odštěpením vody.

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby nepyroforického paládiového katalyzátoru, majícího řízenou velikost částic a aktivitu, který se vyznačuje tím, že se aktivní uhlí o rovnoměrném rozložení pórů suspenduje ve zředěném roztoku, obsahujícím méně než 0,1 molu, s výhodou méně než 0,05 molu chloridu paládia, popřípadě v přítomnosti alifatického alkoholu o 1 až 6 atomech uhlíku, vzniklá suspenze se míchá po dobu 0,5 až 5 hodin při teplotě v rozmezí od 0 do 40 °C, s výhodou při teplotě místnosti, katalyzátor na aktivním uhlí se odfiltruje, načež se na chlorid paládia sorbovaný na nosiči popřípadě působí alkálií, přičemž se míchá po dobu 1 až 5 hodin při teplotě v rozmezí od 10 do 35 °C k nahromadění sorbovaného chloridu paládia v povrchové oblasti katalyzátoru a pak se paládiová sloučenina popřípadě redukuje, kteréžto postupy se podle potřeby libovolně často opakují, a posléze se takto získaný katalyzátor popřípadě promyje, načež se vysuší.

Bylo zjištěno, že ze solí nebo komplexních solí paládia, které jsou adsorbovány na aktivním uhlí o rovnoměrném rozložení pórů, je možno vyrobit nepyroforický a příslušně vysoce aktivní katalyzátor o rovnoměrné velikosti částic působením alkálie. Jako aktivního uhlí o rovnoměrném rozložení pórů se výhodně používá dřevěného uhlí aktivovaného vodní parou, které obsahuje póry o průměru převážně menším než 15×10^{-10} m.

Dále bylo zjištěno, že adsorpci a tím i nahromadění, způsobené následným zpracováním alkálií, je možno příznivě ovlivnit přidáním přísad, které blokují část povrchu, tzn. že působení přísad je namířeno proti adsorpčnímu pochodu. Jako přísad je možno použít alifatických alkanolů, s výhodou alkoholů s 1 až 6 atomy uhlíku.

Též bylo zjištěno, že je možno použitím alkoholů zvýšit hustotu solí paládia na povrchu aktivního uhlí, přičemž se koncentrace solí udržuje na nezměněné nízké hodnotě. Při způsobu podle vynálezu je možno kromě dokonale nevratné adsorpce dosáhnout takové hustoty iontů paládia, která následkem sterické blízkosti podporuje nahromadění, kterého je zapotřebí pro zajištění vhodné vysoké aktivity.

Rovněž bylo zjištěno, že hromadění iontů paládia a jeho hydroxylových derivátů v povrchové oblasti je možno účinně regulovat množstvím alkálie, použité pro rozklad, a volbou délky doby tvorby granulí; tím je možno připravit katalyzátor se stejným obsahem kovu, avšak mající různou velikost částic a aktivity.

Podle jednoho provedení vynálezu je možno připravit zředěný roztok solí dvojmocného nebo čtyřmocného paládia nebo směsi těchto solí za použití přísady, s výhodou nižšího alifatického alkoholu, v množství způsobujícím, že aktivní uhlí o rovnoměrném rozložení pórů pohltí 50 až 100 % celkového množství solí paládia.

Sůl nebo komplexní sůl paládia se použije jako zředěný roztok v maximální koncentraci 0,1, s výhodou méně než 0,05 molu. Je možno použít roztoku soli nebo komplexní soli paládia ve vodě nebo v organickém rozpouštědle, v anorganické nebo organické kyselině nebo ve směsi těchto látek. Výhodně se používá směsi soli nebo komplexní soli paládia, vody, anorganické kyseliny a nižšího alkoholu. Po přidavku aktivního uhlí se suspenze s výhodou míchá alespoň 1 hodinu, aby bylo zabezpečeno kompletní proniknutí do pórů. Po skončené absorpci se aktivní uhlí s naneseným katalyzátorem odfiltruje a struktura adsorpční vrstvy se rozloží podle požadovaného stupně aktivity (nebo se ponechá nezměněna). Rozklad se s výhodou provádí při teplotě v rozmezí 0 až 40 °C, zejména při teplotě místnosti, po dobu 0,5 až 5 hodin působením alkálie, s výhodou hydroxidem sodným, draselným nebo amonným ve tří- až šestinásobném nadbytku, vztaženo na paládium, přičemž se katalyzátor přidá do alkálie, čímž se takto zabrání nekontrolovanému opětovnému upravení adsorbované vrstvy při nepřetržitě se měnícím kyselém roztoku.

Je-li snahou dosáhnout maximální aktivity, přemění se soli paládia v adsorpční vrstvě úplně v hydroxid kovu přidáním ekvivalentního množství alkálie. Po rozkladu alkálií je zapotřebí 1 až 5 hodin, aby se za stálého míchání při teplotě místnosti nahromadění dokončilo.

Katalyzátor se pak odfiltruje, promyje demineralizovanou vodou a hydrogenuje po dobu 0,5 až 3 hodin v demineralizované vodě, s výhodou za tlaku 0,51 až 1,02 MPa. Po hydrogenaci se nahromaděné granule kovu přemění v kovové paládium.

V případě, že přísada, použitá v předchozím sorpčním postupu pro zvýšení hustoty povrchu, zabránila sorpci celkového množství soli, se hydrogenovaný katalyzátor vrátí zpět do adsorpční soustavy. V průběhu tohoto opakovaného postupu se obvykle nevratně adsorbuje veškeré množství soli na vytvořených aktivních místech (granulích paládia). Výše popsané nahromadění a redukce se opakuje a tím je možno získat katalyzátor, obsahující paládium v množství 0,1 až 10 hmotnostních %, s výhodou 5 hmotnostních %, mající dostatečně rovnoměrnou velikost částic a různou aktivitu v závislosti na velikosti částic. Způsobem podle vynálezu se získá paládiový katalyzátor o průměrné velikosti částic v rozmezí 40 až 800×10^{-10} m, s výhodou v rozmezí 60 až 400×10^{-10} m. Je nutno zdůraznit, že způsob podle vynálezu je popřípadě možno provádět v několika stupních.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že se katalyzátor připraví dobře reprodukovatelnými technologickými postupy a že způsob podle vynálezu není nákladný.

Další výhodou způsobu podle vynálezu je jeho vhodnost pro přípravu katalyzátorů odlišné účinnosti a různé velikosti částic při též obsahu kovu. Vyrobené katalyzátory je možno skladovat a zpracovávat vzhledem k rovnoměrné velikosti částic v suchém stavu, čímž je v průmyslovém měřítku co nejvíce zmenšena pravděpodobnost vzniku nehody.

Vynález je blíže objasněn dále uvedenými příklady, jimiž však jeho rozsah není nikterak omezen.

P ř í k l a d 1

a) Příprava roztoku paládia

Ke 4 g (0,037 molu) kovového paládia se přidá 19,7 ml 36% čisté kyseliny chlorovodíkové a 10 ml vody. Pak se přikape 4,5 g roztoku chlorečnanu sodného o hmotnostní koncentraci 80 %, takovou rychlostí, že je kapky ještě možno počítat. Reakční směs se chladí studenou vodou. Po skončení přidavku se reakční roztok míchá 10 minut při teplotě místnosti a pak se pomalu (během 0,5 až 1 hodiny) zahřeje na teplotu varu vodní lázně, při níž se pak míchá 1,5 hodiny, načež se ochladí. V dalším popisu se roztokem paládia rozumí takto připravený roztok.

b) Směs 20 g aktivního uhlí (Norit Carbo C extra) o velkém povrchu s rovnoměrným rozložením pórů, výhodně aktivovaného vodní parou, 10,58 g roztoku chloridu paládia, obsahujícího 9,5 % paládia, v kyselině chloristé, 200 ml demineralizované vody a 10 ml butanolu se míchá po dobu 1 hodiny. Převážná část chloridu paládia se adsorbuje na aktivním uhlí. Směs se pak filtruje a uhlí na filtru, obsahující vlhký chlorid paládia, se míchá 1 hodinu se 350 ml 0,1 N roztoku hydroxidu sodného, načež se směs zfiltruje a uhlí se promyje tím, že se pětkrát po sobě suspenduje ve 200 ml demineralizované vody. Uhlí obsahující hydroxid paládia, se pak suspenduje ve 200 ml demineralizované vody, hydrogenuje 40 minut za tlaku v rozmezí 0,51 až 0,30 MPa, načež se zfiltruje. Takto získané vlhké uhlí obsahující paládium se pak znovu přidá do matečného louhu, získaného po první sorpci a stále ještě obsahujícího chlorid paládia.

Vzniklá směs se míchá po dobu 1 hodiny, načež se zfiltruje. Filtrát již neobsahuje chlorid paládia. Odfiltrované uhlí obsahující katalyzátor se míchá se 150 ml 0,1 N roztoku hydroxidu sodného, načež se zfiltruje, promyje 4x suspendováním vždy ve 200 ml demineralizované vody, načež se takto získané uhlí obsahující hydroxid paládia suspenduje ve 200 ml demineralizované vody a hydrogenuje za tlaku 0,51 až 0,30 MPa po dobu 40 minut. Po skončené hydrogenaci se uhlí obsahující paládium odfiltruje, promyje dvakrát vždy 200 ml demine-

realizované vody, načež se suší za sníženého tlaku a později při teplotě místnosti až do konstantní hmotnosti. Získá se tím 20,7 g katalyzátoru.

Složení:

obsah paládía	~ 5 %
obsah aktivního uhlí	~ 90 %
obsah vody	~ 4 až 5 %
obsah popela	~ 40 %
pH vodného roztoku po protřepání	~ 5
objem pórů	1,5 ml/g
povrch BET	1 270 m ² /g
průměrná velikost částic	~ 150 až 200.10 ⁻¹⁰ m

Aktivita katalyzátoru vyplývá z údajů uvedených v tabulce I.

P ř í k l a d 2

Směs 10 g aktivního uhlí (Norit SX plus), s výhodou aktivovaného vodní parou a majícího velký povrch, 5,2 g roztoku obsahujícího 9,5 % chloridu paládía, jak popsáno v příkladu 1 a 100 ml demineralizované vody se míchá po dobu 1 hodiny. Během této hodiny je chlorid paládía absorbován aktivním uhlím. Suspenze se pak vnese do hydrogenačního zařízení a hydrogenuje po dobu 40 minut za tlaku 0,51 až 0,30 MPa. Uhlí s obsahem katalyzátoru se pak odfiltruje, čtyřikrát promyje suspendováním vždy ve 100 ml demineralizované vody, načež se vysuší nejprve za sníženého tlaku, pak při teplotě místnosti.

Průměr částic získaného katalyzátoru je v rozmezí 60 až 75.10⁻¹⁰ m. Jeho aktivita vyplývá z údajů uvedených v následující tabulce I.

T a b u l k a I

Vazba	Rychlost hydrogenace	
	katalyzátor podle příkladu 1	katalyzátor podle příkladu 2
nitrobenzen (NO ₂)	8,75 ml/min	0,95 ml/min
acetonitril (-C≡N)	0,72 ml/min	0,13 ml/min
1,4-butindiol (-C≡C-)	9,10 ml/min	13,20 ml/min
cyklohexen (-CH=CH-)	7,80 ml/min	0,17 ml/min

P ř í k l a d 3

Postupuje se jako v příkladu 1, jen se suspenze aktivního uhlí, obsahujícího chlorid paládía, v hydroxidu sodném míchá v obou případech vždy 5 hodin. Získá se paládiový katalyzátor o velikosti částic v rozmezí 500 až 600 x 10⁻¹⁰ m, který se výhodně použije pro selektivní hydrogenaci, je-li otráven sloučeninami obsahujícími síru.

P ř í k l a d 4

Postupuje se jako v příkladu 1, přičemž se však butanol nahradí 5 ml metanolu, 5 ml kyseliny octové a 1 ml n-oktylalkoholu. Jakost získaného katalyzátoru odpovídá jakosti katalyzátoru, připraveného postupem podle příkladu 1.

Příklad 5

Postupuje se jako v příkladu 2, avšak ke směsi, obsahující sůl paládía, se přidá 1 ml koncentrované kyseliny sírové. Získá se paládiový katalyzátor o velikosti částic v rozmezí od 500 do 600 x 10⁻¹⁰ m, který se výhodně použije pro selektivní hydrogenaci, je-li otráven sloučeninami obsahujícími síru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1: Způsob výroby nepyroforického paládiového katalyzátoru, majícího řízenou velikost

částic a aktivitu, vyznačující se tím, že se aktivní uhlí o rovnoměrném rozložení pórů suspenduje ve zředěném roztoku obsahujícím méně než 0,1 molu, s výhodou méně než 0,05 molu chloridu paládía, popřípadě v přítomnosti alifatického alkoholu o 1 až 6 atomech uhlíku, vzniklá suspenze se míchá po dobu 0,5 až 5 hodin při teplotě v rozmezí od 0 do 40 °C, s výhodou při teplotě místnosti, katalyzátor na aktivním uhlí se odfiltruje, načež se na chlorid paládía sorbovaný na nosiči popřípadě působí alkálií, přičemž se míchá po dobu 1 až 5 hodin při teplotě v rozmezí od 10 do 35 °C k nahromadění sorbovaného chloridu paládía v povrchové oblasti katalyzátoru a pak se chlorid paládía popřípadě redukuje, kterýžto postup se podle potřeby opakuje, a posléze se takto získaný katalyzátor popřípadě promyje, načež se vysuší.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije roztoku chloridu paládía, ve vodě nebo v organickém rozpouštědle, anorganické nebo organické kyselině nebo v jejich směsi.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako organického rozpouštědla se použije ketonu, s výhodou acetonu.

4. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako anorganické kyseliny se použije halogenovodíkové kyseliny, oxyhalogenovodíkové kyseliny nebo kyseliny sírové, výhodně kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny chloristé.

5. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako organické kyseliny se použije kyseliny mravenčí nebo kyseliny octové.

6. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se použije chloridu paládía, vody, anorganické kyseliny a alkanolu o 1 až 6 atomech uhlíku.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se redukce provede hydrogenací.

8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že se působení alkálií provede s výhodou hydroxidem sodným nebo hydroxidem draselným nebo hydroxidem amonným.

9. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se alkalické zpracování provede vnese-ním aktivního uhlí obsahujícího katalyzátor do alkálie.

10. Způsob podle bodů 1 a 8, vyznačující se tím, že se alkálie použije ve trojnásobném až šestinásobném nadbytku, vztaženo na množství paládía.