



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: B 01 J

23/44

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑪

622 439

②① Numéro de la demande: 6219/77

②② Date de dépôt: 20.05.1977

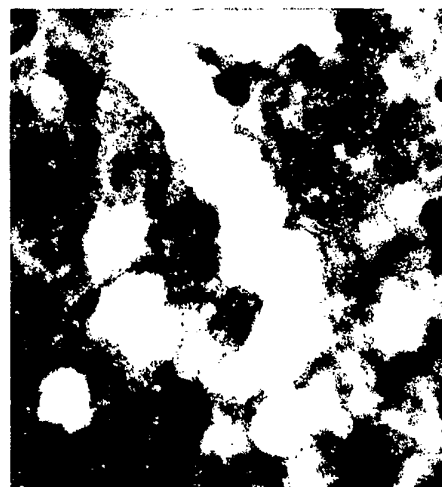
③⑩ Priorité(s): 21.05.1976 GB 21100/76

②④ Brevet délivré le: 15.04.1981

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 15.04.1981⑦③ Titulaire(s):
Johnson, Matthey & Co., Limited, London (GB)⑦② Inventeur(s):
Alfred James Bird, Hounslow/Middx (GB)⑦④ Mandataire:
Hug Interlizenz AG, Birmensdorf ZH⑤④ **Procédé de préparation d'un catalyseur de palladium déposé sur un support de catalyseur ainsi obtenu.**

⑤⑦ Lors de l'utilisation de catalyseurs de palladium constitués par du palladium métallique déposé dans des supports granulaires, poreux, solides, ces catalyseurs doivent posséder une faible activité spécifique par unité de surface de métal déposé.

Pour surmonter au moins partiellement ce défaut, ces catalyseurs sont préparés en déposant de la vapeur d'un composé de palladium sur un support granulaire, poreux, solide et pendant ce dépôt on maintient le support à une température supérieure à la température de décomposition du composé de palladium. Ainsi le palladium repose sur l'extérieur des grains du support et est déposé seulement dans les ouvertures des pores ayant un diamètre supérieur à 50 Å.



5% Pd/

X 150000

REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur de palladium déposé sur un support, caractérisé en ce qu'on dépose de la vapeur d'un composé de palladium sur un support granulaire, poreux, solide et, pendant ce dépôt, on maintient le support à une température supérieure à la température de décomposition du composé de palladium.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le palladium métallique provenant de la décomposition du composé de palladium est déposé sur la surface externe des grains du support et dans les pores ayant un diamètre supérieur à 50 Å.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le support granulaire, poreux, solide est choisi parmi les produits suivants: carbone poreux, charbon, alumine, kieselguhr, ou gel de silice poreux.

4. Procédé selon les revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que le composé de palladium est du diacétylacétone de palladium (II).

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on maintient le support à une température de 300°C et en ce qu'on agite le support avant et pendant le dépôt de ce composé.

6. Procédé selon les revendications 1 et 5, caractérisé en ce que, avant le dépôt, on dispose ce composé et ce support dans des récipients séparés et le composé est chauffé avant d'être transféré dans le récipient contenant le support.

7. Procédé selon les revendications 1 et 6, caractérisé en ce que le transfert et le transport sont réalisés sous vide.

8. Catalyseur obtenu au moyen du procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il comprend du palladium métallique déposé sur un solide granulaire, poreux, de telle façon que le palladium métallique repose sur l'extérieur des grains et est déposé seulement dans les ouvertures des pores ayant un diamètre supérieur à 50 Å.

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur de palladium déposé sur un support et le catalyseur ainsi obtenu.

Des catalyseurs de palladium comprenant du palladium métallique déposé sur des supports granulaires, poreux, solides doivent nécessairement posséder une faible activité spécifique par unité de surface de métal déposé. Il est un but de la présente invention de surmonter au moins partiellement ce défaut.

Le procédé de préparation du catalyseur de palladium selon l'invention se caractérise en ce qu'on dépose de la vapeur d'un composé de palladium sur un support granulaire, poreux, solide et, pendant ce dépôt, on maintient le support à une température supérieure à la température de décomposition du composé de palladium.

Le catalyseur selon l'invention se caractérise en ce qu'il comprend du palladium métallique déposé sur un solide granulaire, poreux, de telle façon que le palladium métallique repose sur l'extérieur des grains du support et est déposé seulement dans les ouvertures des pores ayant un diamètre supérieur à 50 Å.

Le composé de palladium préféré est le diacétylacétone de palladium (II) et un support préféré est le charbon en poudre. Selon le procédé de l'invention, on chauffe un ballon sous vide contenant le composé de palladium, de telle façon que ce composé est distillé et subit une sublimation sur la surface de carbone en poudre que l'on agite, de préférence, par rotation d'un ballon contenant le composé de palladium. De préférence, on chauffe simultanément le carbone à une température supérieure au point de décomposition du composé de palladium. On a trouvé que le palladium métallique se dépose sur les surfaces externes des grains

de carbone et seulement dans les orifices des pores qui ont un diamètre supérieur à 50 Å. On a trouvé également que le palladium ne se dépose presque pas dans les orifices des pores ayant un diamètre inférieur à 50 Å.

La longueur des pores est habituellement égale à 10 fois leur diamètre à l'ouverture. Donc, le pore de grande dimension couvrant la longueur de la fig. 2 a approximativement une longueur de 1000 Å et un diamètre de 100 Å. La surface interne du pore, recouverte de points noirs sur toute sa longueur, prouve la présence de palladium métallique sur la totalité de la longueur du pore.

On a trouvé que les pores ayant un diamètre situé dans le domaine de 50 à 500 Å comportent des dépôts de palladium métallique sur leur surface interne jusqu'à une profondeur située dans le domaine de 100 à 500 Å.

De tels catalyseurs sont utiles pour l'hydrogénation catalytique d'huiles d'origine animale et végétale, comestibles, pour améliorer leurs qualités sans, en même temps, détruire la valeur nutritive et comestible de l'huile.

Les catalyseurs selon l'invention conviennent parfaitement pour le procédé d'hydrogénation décrit dans la demande de brevet suisse N° 1543/77 concernant l'hydrogénation de dérivés triénoïques non saturés d'acide gras présents dans les huiles d'origine animale et végétale en dérivés non saturés diénoïques. Certains effets d'un catalyseur Pd/C selon la présente invention sont donnés dans la demande de brevet citée ci-dessus. De tels catalyseurs possèdent des avantages considérables pour ce qui est de la vitesse beaucoup plus faible de l'isomérisation cis-trans, de la migration de la double liaison et de la saturation indésirable des doubles liaisons.

Des supports convenables qui peuvent être employés sont le carbone poreux, l'alumine et le kieselguhr et les différentes formes de gel de silice poreux qui sont disponibles comme support de catalyseur.

La structure obtenue du catalyseur a été confirmée par la micrographie électronique (voir les microphotographies des fig. 2 et 3) et par l'étude au procédé ESCA (spectroscopie électronique pour l'analyse chimique) qui montrent que la presque totalité du palladium sous forme métallique est soit à l'extérieur des grains, soit présente dans les ouvertures des pores ayant un diamètre supérieure à 50 Å.

Les résultats de l'activité spécifique par mètre carré de surface de métal d'un catalyseur selon l'invention comparé à un catalyseur de palladium déposé sur du carbone préparé selon un procédé habituel sont donnés dans l'exemple 3.

Des mesures au procédé ESCA avec les deux types de catalyseurs confirment la présence du palladium à ou près de la surface du support seulement dans le catalyseur selon la présente invention. En ce qui concerne les mesures au procédé ESCA, on sait que la quantité d'éléments est proportionnelle à la surface sous le pic. Alors que la surface des pics du carbone reste la même pour les deux types de catalyseurs, les pics du palladium (étant donné que Pd produit un doublet) sont plus élevés pour le catalyseur selon la présente invention. Ainsi qu'il est connu, la libération d'électrons permettant des lectures au procédé ESCA se fait seulement à partir de la couche supérieure de la structure (c'est-à-dire de la surface ayant une profondeur maximale de 100 Å); la valeur accrue mesurée pour le Pd est une indication du dépôt en plus grande quantité de palladium métallique à la surface de la structure.

Exemple 1:

On dispose 8,8 g de diacétylacétone de palladium (II) correspondant à 2,5 g de palladium métallique dans le récipient 1 de l'appareil représenté dans la fig. 1. Dans le récipient 2, on dispose 50 g de charbon 3, au préalable séché à 105°C dans un four à air. L'appareil est assemblé et raccordé à une pompe à vide 4, en passant par un piège froid à azote liquide.

On entoure le récipient 2 par un four à air électrique réglé au moyen d'un thermostat 5; on immerge le récipient 1 partiellement dans un bain d'huile de silicone 6 dont la température est réglée par thermostat.

On actionne la pompe à vide et on atteint un vide de 0,1 mm ou davantage. On chauffe le four à air entourant le récipient 2 lentement jusqu'à 300°C, alors qu'on fait tourner le contenu du récipient 2 à une vitesse de 40 t/mn pour permettre l'élimination des matières volatiles adsorbées par le charbon. Lorsque la température a atteint 300°C, on fixe le thermostat du bain d'huile de silicone entourant le récipient 1 à 160-165°C et on l'allume. Après 2 h, lorsque la totalité du diacétylacétate de palladium (II) a été volatilisée, on éteint le bain d'huile de silicone et le four à air et on laisse refroidir. Après le refroidissement, on laisse pénétrer de l'azote dans l'appareil jusqu'à ce que la pression soit égale à la pression atmosphérique. On déconnecte alors l'appareil au joint à rotule et on enlève le catalyseur.

Après avoir fixé le catalyseur dans un milieu de résine époxy, on le découpe au moyen d'un microtome à couteau à diamants pour obtenir des échantillons ayant une épaisseur de 500 Å et on l'examine au microscope électronique AEI EM6G. On a obtenu la micrographie électronique représentée dans la fig. 2.

Un pore de grandes dimensions contenant du palladium métallique sur la totalité de sa longueur peut être vu simultanément avec des sections transversales de certains pores de petites dimensions ne comportant pas de dépôt métallique. La figure a simplement pour but de montrer la structure du catalyseur selon la présente invention.

Exemple 2:

(Comparaison)

On prépare un catalyseur déposé sur le même charbon que dans l'exemple 1, par absorption d'acide chloropalladeux dans une solution aqueuse, réduction du composé de palladium en métal avec du formaldéhyde en milieu alcalin, et séchage du catalyseur à 105°C après lavage pour éliminer le milieu alcalin.

Un examen du catalyseur au microscope électronique AEI EM6G montre une répartition uniforme du métal sur les grains, comme dans la fig. 3. La fig. 3 est un agrandissement supérieur et des pores sont visibles, mais on peut voir que le dépôt métallique n'est pas confiné dans certaines zones, mais est réparti sur tout le support.

Exemple 3:

L'activité des catalyseurs préparés dans les exemples 1 et 2 a

été mesurée en hydrogénant (1) 20 ml de nitrobenzène à 6% dans du méthanol et (2) 20 ml d'acide oléique à 32% dans du méthanol, en présence de 0,1 g de catalyseur dans un réacteur agité. L'activité du catalyseur a été calculée en notant la vitesse à laquelle l'hydrogène était absorbé à partir d'un système de distribution gradué, constamment réglé pour maintenir la pression de gaz dans le système à 1 atm. La température du réacteur était maintenue à 30°C pendant l'hydrogénation au moyen d'un bain d'eau contrôlé par thermostat.

L'activité des deux catalyseurs des exemples 1 et 2 est montrée dans le tableau I, ainsi que leur surface métallique mesurée par chimisorption du monoxyde de carbone.

Tableau I

	Activité (Nitrobenzène)	ml/mn/0,1 g de catalyseur (Acide oléique)	Surface de métal (m ² /g)
Catalyseur de l'ex. 1	770	32,5	14
Catalyseur de l'ex. 2	25	11,5	52

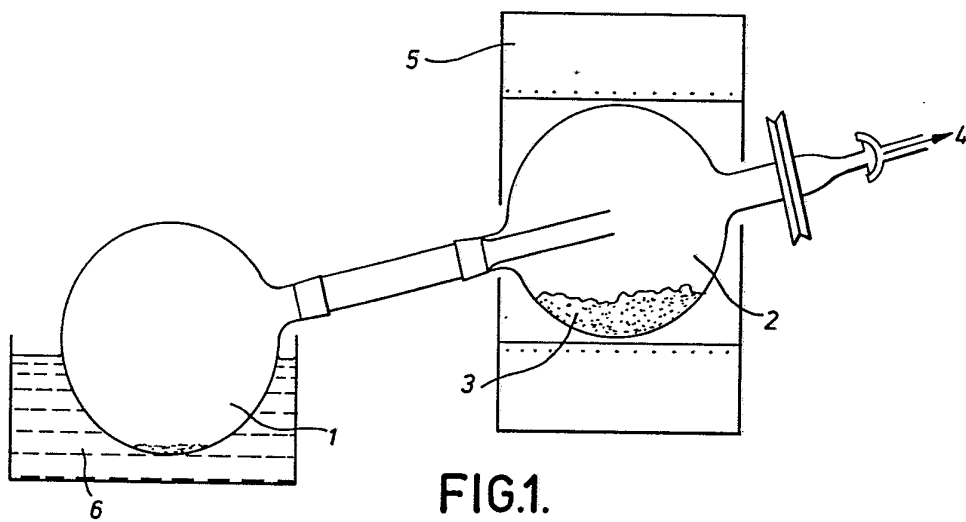
Le tableau 2 montre l'activité spécifique par unité de surface de métal (ml de H₂ absorbé par m² de surface de métal).

Tableau II:

Activité spécifique

	Nitrobenzène	Acide oléique
Catalyseur de l'ex. 1	550	23,2
Catalyseur de l'ex. 2	4,8	2,2

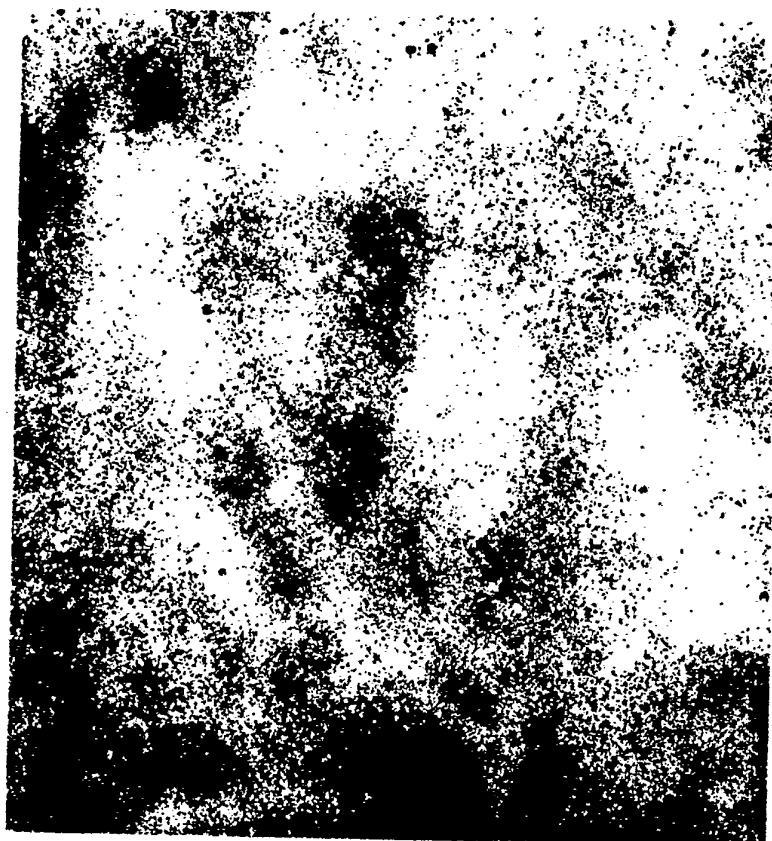
Comme on peut le voir dans le tableau II, le catalyseur préparé selon l'exemple 1 a de loin l'activité spécifique la plus élevée des deux exemples pour les deux réactions catalytiques et, en conséquence, le métal de palladium doit être déposé de façon plus serrée sur la surface du support de l'exemple 1 que dans l'exemple 2, ce qui a été mis en évidence par les micrographies électroniques des fig. 2 et 3 et par des mesures au procédé ESCA.



5% Pd/

X 150,000

FIG. 2.



5% Pd/

X 250000

FIG.3.