



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241216
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 23/74
C 07 C 5/05

(22) Přihlášeno 01 12 83
(21) (PV 8968-83)

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(75)
Autor vynálezu

ZAPLETAL VLADIMÍR ing. CSc.; PROCHÁZKA VLADIMÍR ing. CSc.,
PRAHA; ČMOLÍK JIŘÍ ing. CSc.; UHLÍŘ FRANTIŠEK, ÚSTÍ nad Labem;
KUDOVÁ JAROSLAVA; PRCHLÍK JAROSLAV ing. CSc., PRAHA;
RŮŽIČKA JIŘÍ ing., ÚSTÍ nad Labem

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

1

2

Způsob přípravy vysoce selektivního a aktivního niklového katalyzátoru na nosiči pro hydrogenace polynenasycených mastných kyselin a jejich esterů v rostlinných olejích a živočišných tucích. Na sraženinu hydroxidu nikelnatého nebo uhličitanu-hydroxidu nikelnatého, získanou srážením nikelnaté soli alkáliemi, se před redukcí vodíkem působí roztokem alkalického metaboritanu a amoniaku a/nebo sloučeniny odvozené od amoniaku. Výsledný katalyzátor lze využít při selektivních hydrogenacích v tukovém průmyslu a v organické a palivářské technologii.

Vynález se týká způsobu přípravy selektivního niklového katalyzátoru na nosiči, vhodného zejména pro hydrogenace polynenasycených mastných kyselin a jejich esterů v rostlinných olejích a živočišných tucích na di- nebo mononenasycené sloučeniny.

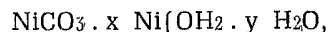
Niklové katalyzátory (většinou na křemelině jako nosiči) se používají pro hydrogenace rostlinných olejů a živočišných tuků již od roku 1902, kdy pro tento účel W. Normann prvně použil vyredukovaný nikl. Během dalších let potom byla navržena řada postupů přípravy niklových katalyzátorů, lišících se způsobem srážení, druhem výchozí soli, srážedla a nosiče nebo druhem a obsahem modifikátorů, kterými bývají obvykle kovy jako je měď, stříbro, chrom, zirkonium, thorium, cín, rhenium a kovy VIII. skupiny periodické soustavy. Použití modifikátorů má za cíl nejen dosažení vyšší aktivity výsledného niklového katalyzátoru, ale také zlepšení jeho selektivity. V posledních letech se pro selektivní hydrogenace polynenasycených organických sloučenin doporučují katalyzátory, které obsahují jako účinnou složku borid niklu, který vzniká působením alkalického borohydridu na rozpustnou nebo nerozpustnou nikelnatou sůl (amer. pat. č. 2 461 661). Tyto katalyzátory však nenašly širší využití v průmyslové praxi, především z ekonomických důvodů (vysoká spotřeba a cena alkalických borohydridů).

Byly proto hledány jiné způsoby, jak zvýšit aktivitu a selektivitu katalyzátoru pro selektivní hydrogenace. Jedním z nich je postup, který vychází ze způsobu přípravy niklového katalyzátoru, zahrnujícího srážení nikelnaté soli na nosiči alkáliemi a redukcí získaného hydroxidu nikelnatého nebo uhlčitánu-hydroxidu nikelnatého vodíkem (čs. pat. č. 111 791 a 130 468). Tento způsob se modifikuje tím, že se vzniklá sraženina hydroxidu nikelnatého nebo uhlčitánu-hydroxidu nikelnatého vystaví působení roztoku alkalického borohydridu a výsledný katalyzátor po redukcí vodíkem pak vykazuje podstatně vyšší aktivitu a selektivitu pro hydrogenace polynenasycených sloučenin (čs. aut. osv. 211 004).

Dalším výzkumem bylo zjištěno, že vysoké selektivity i aktivity niklového katalyzátoru lze dosáhnout, jestliže se na hydroxid nikelnatý nebo uhlčitánu-hydroxid nikelnatý genace polynenasycených sloučenin (čs. aut. osv. 211 004).

Na tomto poznatku je založen předložený vynález, jehož předmětem je způsob přípravy selektivního niklového katalyzátoru na nosiči pro hydrogenace polynenasycených mastných kyselin a jejich esterů v rostlinných olejích a živočišných tucích zahrnující srážení rozpustné nikelnaté soli samotné nebo s přídavkem soli mědi, stříbra, chromu, zirkonia, thoria, cínu, rhenia nebo některého kovu VIII. skupiny periodické soustavy v

množství 0,1 až 10 % hmot., alkáliemi za vzniku hydroxidu nikelnatého a/nebo uhlčitánu-hydroxidu nikelnatého o složení



kde

x a y je 1 až 30, filtraci, promytí, sušení a redukcí vodíkem. Podstata vynálezu spočívá v pracovním postupu, při kterém se na sráženině hydroxidu nikelnatého a/nebo uhlčitánu-hydroxidu nikelnatého při pH vyšším než 9,5 působí po dobu 10 až 120 minut při teplotě 20 až 98 °C roztokem alkalického metaboritanu a amoniaku a/nebo sloučeniny odvozené od amoniaku, s výhodou amonné soli, v molárním poměru 1:1 v takovém množství, že výsledná koncentrace těchto látek v 1 litru suspenze obsahující 2 až 5 hmot. % pevných částic sraženiny je v rozmezí 0,002 až 0,3 mol.

V důsledku působení alkalického metaboritanu za uvedených podmínek na prekursor katalyzátoru dojde k substituci některých hydroxylových nebo uhlčitanových iontů boritanovými a výsledný katalyzátor po redukcí vodíkem vykazuje několikanásobně vyšší aktivitu i selektivitu než běžně připravované katalyzátory.

Výhodou způsobu přípravy katalyzátoru podle vynálezu jsou nižší náklady ve srovnání s postupy, založenými na použití borohydridů alkalických kovů. Významným přínosem je také zvýšení bezpečnosti práce: borohydridy jsou toxické látky, vyvolávající podráždění kůže až popáleniny. Alkalické metaboritany jsou naproti tomu při styku s pokožkou zcela neškodné.

Způsob přípravy niklového katalyzátoru podle vynálezu a jeho účinky jsou dále ilustrovány příklady provedení vynálezu.

Příklad 1

Do roztoku uhlčitánu sodného byla při teplotě 98 °C přidána suspenze křemelin v roztoku 76,3 g $\text{NiCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a srážení bylo dokončeno přídavkem hydroxidu sodného. Na vzniklou suspenzi, obsahující 3,8 hmot. % pevných částic sraženiny, se potom při uvedených teplotě působilo 15 minut při pH 13,9 roztokem metaboritanu sodného a chloridu amonného v molárním poměru 1:1, přičemž množství obou uvedených látek v 1 litru suspenze bylo 0,003 mol. Potom byla sraženina odfiltrována, promyta a po vysušení redukována 2 h při 450 °C. Takto získaný katalyzátor byl v množství 0,025 % hmot. Ni použit k hydrogenaci sójového oleje. Při 180 °C se dosáhlo snížení jódového čísla o 30 jednotek za 4krát kratší dobu, než za stejných podmínek při použití katalyzátoru, připraveného stejným způsobem, avšak bez působení metaboritanu sodného a amonné soli. Selektivity se lišily asi desetinásobně.

Příklad 2

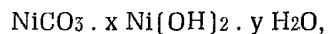
Do suspenze křemeliny v roztoku obsahující 90 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ byl při teplotě 20 až 25 °C přidán roztok hydroxidu sodného v molárním poměru k niklu 1 : 2, obsahující současně v molárním poměru 1 : 1 metaboritan sodný a dimethylformamid, jejichž výsledná koncentrace činila 0,2 mol na 1 litr suspenze, která po vysrážení síranu nikelnatého obsahovala 2,6 hmot. % pevných částic prekurzoru katalyzátoru. Potom byla teplota zvýšena na 95 °C a udržována na této hodnotě po 120 min při pH 10. Po odfiltrování, promytí a vysušení byla získaná sraženina redukována při 490 °C po dobu 1 h. Získaný katalyzátor byl použit v množství 0,05 hmot. procent Ni k hydrogenaci řepkového oleje při 180 °C. Jeho aktivita byla třikrát vyšší a selektivita osmkrát vyšší než u katalyzátoru získaného obdobným způsobem, avšak bez působení metaboritanu sodného a dimethylformamidu.

Příklad 3

Do suspenze křemeliny v roztoku 90 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ byl při teplotě 75 °C přidáván po dobu 1 h roztok obsahující 47,5 g uhlíkatu sodného. Ke vzniklé suspenzi, obsahující 4,5 hmot. % pevných částic katalyzátorového prekurzoru, byl přidán roztok obsahující v ekvimolárním poměru metaboritan sodný a síran amonný v takovém množství, že výsledná koncentrace obou látek v 1 litru suspenze byla 0,08 molu. Suspenze pak byla zahřívána při 100 °C po dobu 2 h při pH ~10. Po odfiltrování, promytí a vysušení byla získaná sraženina redukována při 450 stupních Celsia po dobu 2 h. Získaný katalyzátor vykazoval prakticky stejné vlastnosti jako katalyzátor, jehož příprava je popsána v příkladu 2.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy selektivního niklového katalyzátoru na nosiči pro hydrogenace polynenasycených mastných kyselin a jejich esterů v rostlinných olejích a živočišných tucích, zahrnující srážení nikelnaté soli samotné nebo s přísadkou mědi, stříbra, chromu, zirkonia, thoria, cínu, rhenia nebo některého kovu VIII. skupiny periodické soustavy v množství 0,1 až 10 % hmot., alkáliemi za vzniku hydroxidu nikelnatého a/nebo uhlíkatu-hydroxidu nikelnatého o složení



kde

x a y je 1 až 30, filtraci, promytí, sušení a redukcí vodíkem, vyznačený tím, že na sraženinu hydroxidu nikelnatého a/nebo uhlíkatu-hydroxidu nikelnatého se při pH vyšším než 9,5 působí po dobu 10 až 120 minut při teplotě 20 až 98 °C roztokem alkalického metaboritanu a amoniaku a/nebo sloučeniny odvozené od amoniaku, s výhodou amonné soli, v molárním poměru 1 : 1 v takovém množství, že výsledná koncentrace těchto látek v 1 litru suspenze obsahující 2 až 5 hmot. % pevných částic sraženiny je v rozmezí 0,002 až 0,3 mol.