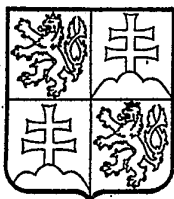


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 585

(11)

(13) B 1

(51) Int. Cl.⁵

B 01 J 23/44,

B 01 J 31/06

(21) PV 4341-88.K

(22) Přihlášeno 21 06 88

(40) Zveřejněno 14 05 90

(45) Vydáno 04 11 91

(75) Autor vynálezu

JEŘÁBEK KAREL ing.CSc.,
SETÍNEK KAREL ing.CSc., PRAHA

(54)

Katalyzátor sestávající ze sloučenin paládía
a polymerního ionexu jako nosiče a způsob
jeho výroby

(57)

Katalyzátor sestávající ze sloučenin
paládía a polymerního ionexu jako nosiče kte-
rý obsahuje kyselé aktivní sulfonové skupi-
ny $-SO_3H$ a tudíž i sloučeniny paládía pou-
ze v povrchových částech polymerního skele-
tu představujících 0,5 až 50 % polymerní
hmoty ionexu. Způsob výroby výše uvedeného
katalyzátoru se vyznačuje tím, že se na zá-
kladní polymer působí sulfonačním činidlem,
jako kyselinou sírovou, kysličníkem sírovým
nebo kyselinou chlorsulfonovou, sulfonační
reakce se po dosažení požadovaného stupně
sulfonace zastaví a na takto připravený
základní ionex se působí roztokem obsahují-
cím ionty nebo komplexy paládía.

Vynález se týká katalyzátoru, sestávajícího ze sloučenin paládía a polymerního ionexu jako nosiče a způsobu jeho výroby.

Silně kyselé organické ionexy jsou často používány jako katalyzátory průmyslově důležitých kyselých katalyzovaných reakcí, mohou však být použity také jako nosiče katalyzátorů na bázi sloučenin kovů nebo z nich vyredukovaných kovových částic. Kovová složka je na ionex zachycena iontovou výměnou z roztoku obsahujícího kovové ionty nebo iontové komplexy. Je-li vhodné, může potom být katalyzátor aktivován redukcí. Takto jsou připravovány katalyzátory pro některé průmyslové procesy (P.M. Lange, F. Martinola a s. *Deckl: Hydrocarbon Processing* 1985 (12) 51) a lze očekávat jejich uplatnění i v tzv. kvalifikované chemii.

Pro tyto účely se jako nosiče nejčastěji používají tzv. makroporesní (makroretikulární) ionexy. Kromě botnění polymerní hmoty ionexů v reakčním prostředí napomáhá přístupnosti kyselých aktivních skupin u tohoto typu ionexů i existence rozvinutého porezního systému. Těmito pory je však bezprostředně přístupný pouze zlomek všech kyselých skupin ionexu. Převážná většina kyselých skupin je uložena ve zbotnalé polymerní hmotě, jejíž struktura je z hlediska přístupnosti značně heterogenní (například K. Jeřábek: *Analytical Chemistry* 1985, 57, 1598). Obsah kyselých skupin v komerčních ionexech odpovídá vesměs plné funkcionalizaci polymerního skeletu. Aktivní skupiny jsou tedy rozmístěny v dobře i hůře přístupných částech polymerní hmoty. Při přípravě katalyzátorů, které mají obsahovat hydrogenační složku, jsou kovy vnášeny do ionexu iontovou výměnou z roztoku solí. Během tohoto procesu dojde k rovnoměrnému rozmístění iontů nebo iontových komplexů kovů v celé polymerní hmotě. Značná část kovů je tak uložena ve špatně dostupných oblastech, kde katalytická reakce může probíhat pouze obtížně nebo je zcela blokována. Na ionexy jsou nejčastěji nanášeny kovy VIII. skupiny periodické tabulky. Využití této většinou nákladné složky výsledného katalyzátoru může být rozdíly v dostupnosti polymerní hmoty ionexového nosiče značně snižováno. Bylo by účelné, aby kovová hydrogenační složka byla obsažena pouze v těch místech polymerního skeletu, kde jsou pro její katalytickou funkci dobré podmínky.

Předmětem tohoto vynálezu je katalyzátor, sestávající ze sloučenin paládía a polymerního ionexu jako nosiče, který obsahuje kyselé aktivní sulfonové skupiny $-SO_3H$ a proto i sloučeniny paládía pouze v povrchových částech polymerního skeletu představujících 0,5 až 50 % polymerní hmoty ionexu.

Dále je předmětem tohoto vynálezu způsob výroby výše uvedeného katalyzátoru, vyznačující se tím, že se na základní polymer působí sulfonačním činidlem, například kyselinou sírovou, kysličníkem sírovým nebo kyselinou chlorsulfonovou, sulfonační reakce se po dosažení sulfonace 0,5 až 50 % polymerní hmoty zastaví a na takto připravený základní ionex se působí roztokem obsahujícím ionty nebo komplexy kovů VIII. skupiny periodické tabulky.

Je při tom třeba vycházet z makroporezních (makroretikulárních) kopolymerů styrenu a divinylbenzenu, jejichž struktura byla formována přísadou rozpustidel do polymerační směsi. Působením této přísady jsou částice makroporezních kopolymerů prostoupeny sítí porů. Částice makroporezních kopolymerů styrenu a divinylbenzenu jsou vlastně seskupením velkého počtu velmi malých kuliček polymerní hmoty (o průměru řádově v desítkách nanometrů) a síť porů je tvořena mezerami mezi nimi. Povrchové vrstvy těchto mikrokuliček jsou tvořeny podstatně lépe botnější a proto dostupnou polymerní hmotou, než jejich středy. Zavádění kyselých aktivních skupin do polymeru se provádí sulfonací činidly, jako například kyselina sírová, plynný kysličník sírový, kyselina chlorsulfonová a podobně. Je-li sulfonace prováděna za mírných podmínek, je možné dosáhnout toho, aby v celém průřezu částic makroporezního ko-

polymeru probíhala sulfonace rovnoměrně od povrchu mikrokuliček směrem k jejich středu. Přerušili se reakce ve vhodném okamžiku, získá se materiál, ve kterém jsou kyselé aktivní skupiny přítomny pouze v dobře dostupných částech skeletu. Hydrogenační katalyzátor připravený na bázi takového parciálně sulfonového ionexu má podstatně vyšší aktivitu, než katalyzátor připravený se stejným množstvím aktivní kovové na základě konvenčního, plně sulfonovaného ionexu.

P ř í k l a d 1

Makroporezní kopolymer styrenu a divinylbenzenu obsahující 10 % divinylbenzenu a připravený s přísadou stearinu jako porogenu (30 % hmoty monomerů) byl sulfonován kyselinou sírovou o koncentraci 90 % při teplotě 90 °C po dobu 3 h. Získaný ionex měl výměnnou kapacitou 5,03 mmol/g, což odpovídá téměř úplné sulfonaci polymerního skeletu. Z tohoto ionexu byly iontovou výměnou z roztoku octanu paladnatného ve směsi acetonu a vody (objemový poměr obou složek 1 : 1) připraveny dva katalyzátory, jeden s obsahem 0,3 % hmot. a druhý s 0,6 % hmot. paládia. Katalyzátory byly promyty destilovanou vodou a vysušeny. Katalytická aktivita byla testována hydrogenací cyklopentenu. Redukce katalyzátoru byla prováděna během testu přímo v reakčním prostředí. 2 cm³ cyklopentenu byly hydrogenovány s použitím 0,03 g katalyzátoru při tlaku vodíku 1 MPa a teplotě 35 °C po dobu 3 h. S katalyzátorem obsahujícím 0,3 % hmot. paládia bylo dosaženo konverze cyklopentenu 8,4 %, s katalyzátorem obsahujícím 0,6 % hmot. paládia byla konverze 20,2 %.

P ř í k l a d 2

Stejný kopolymer jako v příkladu 1 byl sulfonován při teplotě 60 °C za podmínek jinak stejných jako v příkladu 1. Získaný ionex měl výměnnou kapacitu 1,6 mmol/g. Z tohoto ionexu byly za stejných podmínek jako v příkladu 1 připraveny katalyzátory, obsahující 0,3 a 0,6 % hmot. paládia. Při testu katalytické aktivity za podmínek stejných jako v příkladu 1 bylo s katalyzátorem obsahujícím 0,3 % hmot. paládia dosaženo konverze cyklopentenu 40,8 % a s katalyzátorem obsahujícím 0,6 % hmot. paládia byla dosažena konverze 66,7 %.

P ř í k l a d 3

Stejný kopolymer jako v příkladu 1 byl sulfonován při teplotě 25 °C po dobu 4 h za podmínek jinak stejných jako v příkladu 1. Výměnná kapacita takto připraveného ionexu byla 1,6 mmol/g. Z tohoto ionexu byly za stejných podmínek jako v příkladu 1 připraveny katalyzátory, obsahující 0,3 a 0,6 % hmot. paládia. Při testu katalytické aktivity za podmínek stejných jako v příkladu 1 bylo s katalyzátorem obsahujícím 0,3 % hmot. paládia dosaženo konverze cyklopentenu 84,5 % a s katalyzátorem obsahujícím 0,6 % hmot. paládia byla dosažena konverze 100 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalyzátor, sestávající ze sloučenin paládía a polymerního ionexu jako nosiče vyznačující se tím, že obsahuje kyselé aktivní sulfonové skupiny $-SO_3H$ a proto i sloučeniny paládía pouze v povrchových částech polymerního skeletu představujících 0,5 až 50 % polymerní hmoty ionexu.
2. Způsob výroby katalyzátoru podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na základní polymer působí sulfonačním činidlem, jako kyselinou sírovou, kysličníkem sírovým nebo kyselinou chlorsulfonovou, sulfonační reakce se po dosažení sulfonace 0,5 až 50 % polymerní hmoty zastaví a na takto připravený základní ionex se působí roztokem, obsahujícím ionty nebo komplexy paládía.