



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

# UIBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101997900597201</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>19/05/1997</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>19/11/1998</b>

<b>Sezione</b>	<b>Classe</b>	<b>Sottoclasse</b>	<b>Gruppo</b>	<b>Sottogruppo</b>
B	01	J		

Titolo

CATALIZZATORI DI IDROGENAZIONE

*Giuliano*

La presente invenzione riguarda catalizzatori di idrogenazione comprendenti palladio supportato su carbone attivo, il loro metodo di preparazione e l'impiego degli stessi in reazioni di idrogenazione.

**MI 97 A 116 1**

Riguarda in particolare l'impiego dei catalizzatori nella purificazione di acido teraftalico da impurezze comprendenti 4-carbossibenzaldeide (4-CBA).

Catalizzatori di idrogenazione comprendenti palladio supportato su carbone attivo sono noti in letteratura. La loro preparazione viene effettuata facendo assorbire un composto di palladio su carbone attivo e riducendo poi il composto assorbito a palladio metallico.

Dall'USP 3,138,560 è noto che se si fa assorbire il palladio da una soluzione di tetracloropalladato di sodio o di cloruro di palladio gran parte del palladio viene immediatamente ridotto e depositato sulla superficie sotto forma di film sottile di palladio metallico.

I catalizzatori così ottenuti sono scarsamente attivi. La riduzione del palladio a palladio metallico viene attribuita a gruppi funzionali quali i gruppi aldeidici presenti sulla superficie del carbone attivo.

**19 MAG. 1997**

Ad evitare tale riduzione si è fatto ricorso all'impiego di soluzioni del composto di palladio contenenti un agente ossidante quale acqua ossigenata.

Al fine di poter depositare sulla superficie del carbone attivo cristalliti di palladio di dimensioni relativamente piccole (possibilmente inferiori a 35 Å) si è fatto ricorso all'impiego di soluzioni del composto di palladio in solventi organici (USP 4,476,242). In questo caso la totalità del palladio si trova concentrata in uno strato dello spessore inferiore a 70-80 micron.

Risultati analoghi a quelli sopra menzionati si ottengono se il palladio viene

*Carla Paulson*

depositato da soluzioni acquose di tetranitropalladato di sodio (USP 4,421,676).

Secondo i metodi convenzionali, la preparazione del catalizzatore viene effettuata lavando con acqua il carbone attivo al fine di eliminare il polverino; il carbone così trattato viene disperso in acqua con correzione eventuale della basicità a cui viene poi aggiunta goccia a goccia la soluzione acquosa del sale di palladio.

Le impurezze presenti nell'acido tereftalico ottenuto per ossidazione di p-xilene sono costituite essenzialmente da acido paratoluico e da 4 - CBA.

Mentre l'acido paratoluico può essere rimosso per raffreddamento e cristallizzazione delle soluzioni di acido tereftalico che lo contengono, la rimozione di 4-CBA richiede la trasformazione per riduzione in composti separabili per cristallizzazione.

La trasformazione viene effettuata per idrogenazione su catalizzatori al palladio supportati su carbone attivo.

I catalizzatori devono essere dotati di elevata attività e selettività al fine di ridurre la concentrazione di 4-CBA ai livelli accettabili dagli utilizzatori dell'acido tereftalico e di convertire la stessa in composti separabili per cristallizzazione.

Si è ora inaspettatamente trovato che l'attività e selettività dei catalizzatori comprendenti palladio supportato su carbone attivo possono essere notevolmente migliorate se la impregnazione del carbone viene effettuata a secco facendo assorbire il composto di palladio da soluzioni acquose preferibilmente concentrate di un composto di palladio impiegate in quantità uguale o inferiore al volume dei pori del carbone attivo.

*Arndt*

Preferibilmente l'impregnazione del supporto viene effettuata spruzzando la soluzione del composto di palladio sul carbone attivo impiegando di preferenza quantità di soluzione pari da 1/2 a 1/5 del volume dei pori del carbone (il volume dei pori è dato dal peso di carbone attivo impiegato nella supportazione moltiplicato per la porosità del carbone).

Operando secondo la succitata tecnica, meno del 50% del palladio si trova in uno strato di profondità fino a 50 micron, il restante essendo compreso in uno strato tra 50 e 400 micron.

La determinazione della distribuzione del palladio viene effettuata mediante microsonda elettronica a raggi x (EMPA = electron microprobe analysis).

I composti di palladio utilizzabili possono essere di varia natura. Esempi sono gli alogenuri, il diacetato, il nitrato, i sali alcalini dell'acido cloroplatinico, i complessi di Pd con ammine, i sali quali il tetranitropalladato di sodio ( $\text{Na}_2 \text{Pd} (\text{NO}_2)_4$ ).

Preferibilmente vengono impiegati composti dotati di elevata solubilità in acqua quale il tetracloropalladato di sodio. In questo caso il sale di palladio viene impiegato in concentrazioni di 1-10% in peso.

Negli altri casi la concentrazione del composto di palladio è di preferenza pari al 50-100% della sua concentrazione di saturazione misurata a temperatura ambiente.

Per lo spruzzaggio delle soluzioni vengono impiegate apparecchiature di tipo noto da cui la soluzione viene in genere spruzzata con velocità di 0.1-1 ml di soluzione al minuto per ogni 100 g di supporto.

Si opera di preferenza a temperatura ambiente. Aumentando la temperatura, si accelera la velocità di essiccamento con possibilità di formazione di una

*Carlo*

fase dispersa molto fine; aumenta però anche la velocità di riduzione spontanea del palladio con possibile formazione indesiderata di un film sottile di palladio metallico disposto sulla superficie del supporto.

Dopo spruzzaggio, il supporto impregnato con la soluzione del composto di palladio, in cui il palladio può trovarsi già in parte allo stato di palladio metallico, viene trattato con agenti riducenti di tipo noto impiegati per la riduzione del palladio a palladio metallico, al fine di completare la riduzione del palladio.

Si possono utilizzare composti quali formaldeide, ipofosfito sodico, glucosio ed altri. Si può impiegare anche idrogeno purchè la riduzione venga effettuata a temperatura ambiente o di poco superiore (l'uso di temperature elevate porta ad un accrescimento indesiderato dei cristalliti).

Molto convenientemente si impiega una soluzione di ipofosfito ad una concentrazione di 8-10% impiegando un volume di soluzione inferiore al volume dei pori. Il catalizzatore viene poi drenato dalla soluzione, lavato ed essiccato.

Il carbone attivo impiegato per la preparazione dei catalizzatori può essere di origine animale o vegetale. Il carbone di cocco è preferito. L'area superficiale del carbone è preferibilmente superiore a 600 m<sup>2</sup>/g (BET) e può arrivare fino a 1000 m<sup>2</sup>/g e più; la porosità (BET) è compresa tra 0,3 e 0,9 cm<sup>3</sup>/g. Preferibilmente il carbone viene impiegato in forma granulare con granulometria in genere compresa tra 2 e 15 mesh; possono però essere impiegati carboni attivi in forma di scaglie, pellets o altre forme granulari.

La frazione fine del carbone (polverino) viene eliminata in corrente d'aria a secco e/o per setacciatura.

Preferibilmente il carbone attivo viene pretrattato prima dello spruzzaggio della soluzione del composto di Pd con una soluzione acquosa acidificata, ad esempio contenente 1-5 % in peso di HCl concentrato. La soluzione viene spruzzata sul carbone attivo in quantità pari o inferiore al volume dei pori.

Il trattamento con la soluzione acida migliora l'attività del catalizzatore.

La quantità di Pd fissata sul carbone attivo è in genere compresa tra 0.1 e 5% in peso, preferibilmente nel caso di catalizzatori per la purificazione dell'acido tereftalico tra 0.2 e 0.6 % in peso, più preferibilmente tra 0.3 e 0.5 % in peso. Oltre al palladio possono essere presenti altri metalli quali rodio o rame. La purificazione dell'acido tereftalico greggio utilizzando i catalizzatori dell'invenzione viene effettuata per riscaldamento di una sospensione dello stesso in acqua operando in temperature tra circa 100° e 300°C e con una pressione di idrogeno da circa 15 a 100 bar.

I catalizzatori possono essere impiegati anche per la depurazione delle acque potabili da ioni nitrato e/o nitriti e cloruri organici (esempio, trielina). Preferibilmente in questo caso i catalizzatori oltre al palladio comprendono anche rame in rapporto Pd/Cu da 2:1 a 20:1.

Nel caso dei nitrati si opera a temperatura ambiente facendo passare l'acqua ed una corrente di idrogeno su un letto fisso del catalizzatore mentre nel caso dei cloruri si opera tra 15° e 150°C.

I catalizzatori al palladio ottenuti con il metodo dell'invenzione sono caratterizzati da una distribuzione dei cristalliti del palladio sulla superficie dei granuli del carbone attivo tale che meno del 50% del palladio è compreso in uno strato di 50 micron, il restante è distribuito tra 50 e 400 micron.

L'area superficiale dei cristalliti del palladio riferito al palladio è superiore a

150 m<sup>2</sup>/g palladio e può arrivare oltre 300 m<sup>2</sup>/g; riferita al catalizzatore è superiore a 0.8 m<sup>2</sup>/g e può arrivare a 1.5-2 m<sup>2</sup>/g.

L'area superficiale riferita al palladio è ricavata dai dati di chemisorbimento di CO; quella riferita al catalizzatore da determinazione BET.

La dimensione media dei cristalliti è inferiore in genere a 100 Å° nella direzione longitudinale; può scendere in alcuni casi (in particolare nei catalizzatori ottenuti per spruzzaggio a valori inferiori a 50 Å° o anche a 35 Å° (35 Å° rappresenta il limite al di sotto del quale non è possibile determinare la dimensione dei cristalliti mediante misure ai raggi X; la dimensione media dei cristalliti viene determinata da dati di diffrazione ai raggi X). La percentuale di cristalliti con dimensione media inferiore a 35 Å° viene determinata per differenza tra la concentrazione del Pd sul catalizzatore (determinata per via chimica) e quella ricavata dalla percentuale di cristalliti con dimensioni superiori a 35 Å°.

I catalizzatori dell'invenzione sono inoltre caratterizzati da valori di chemisorbimento di CO riferito al catalizzatore superiore a 0.2 ml CO/g cat e che può arrivare fino a 0.5 ml CO/g cat; il chemisorbimento riferito al palladio è superiore a 50 ml/g Pd e può arrivare fino a 100 ml/g Pd.

La misura di chemisorbimento di CO viene effettuata inviando volumi noti di CO sul campione.

Tali invii sono eseguiti fino a quando il campione saturato con CO non è più in grado di chemisorbire e rilascia volumi costanti di CO e corrispondenti a quelli inviati (descrivere gli aspetti di maggiore rilievo delle condizioni operative del chemisorbimento e le caratteristiche del campione).

Le misure sono effettuate a temperatura ambiente: 6 g (circa) di catalizzato-

*Ursula*

re secco sono introdotti in un portacampioni ad U munito di rubinetto d'ingresso e di uscita.

Il campione, prima dell'analisi viene trattato con idrogeno a temperatura ambiente in modo da ridurre il Pd che può essersi ossidato durante l'operazione di essiccamento del campione e, anche per eliminare ogni traccia di ossigeno che comporterebbe la trasformazione del CO in CO<sub>2</sub>.

Il campione è quindi flussato con elio per eliminare ogni traccia di idrogeno.

Si effettuano quindi gli invii di volumi noti di CO (misurati con un loop tarato a volume noto) in un flusso di gas inerte (elio); la misura dei volumi assorbiti è effettuata con una cella a conducibilità termica.

Il cromatogramma relativo al chemiasorbimento presenta vari picchi: ogni picco è relativo ad un invio di CO sul campione.

L'attività catalitica (misurata secondo un test standard di idrogenazione di 4-CBA ed espressa come pendenza della retta ottenuta riportando il logaritmo della concentrazione di 4-CBA in funzione del tempo di reazione in minuti) è superiore a 0.05, e può arrivare fino a 0.08. L'attività espressa come rapporto tra la pendenza ed il peso di Pd in grammi è superiore a 10 e può arrivare fino a 20. La conversione di 4-CBA dopo 45' di reazione è superiore a 90% e può arrivare fino a 99%.

La reazione di idrogenazione viene effettuata in una autoclave da 2 litri munita di agitatore a pale e di cestello portacatalizzatore in rete.

Una valvola automatica permette di immergere il cestello nella soluzione di reazione solo nel momento in cui si raggiungono le condizioni di reazione (temperatura di 200°C). L'autoclave è munita di pescante da cui è possibile

*Luca Naban*

eseguire prelievi a tempi stabili.

1.5 l. di soluzione acquosa contenente 500 ppm di 4-CBA vengono introdotti nell'autoclave e 0.750 g di catalizzatore sono caricati nel cestello portacatalizzatore in posizione sollevata.

L'autoclave viene chiusa, lavata prima con argo per eliminare ogni traccia di ossigeno, poi con azoto. Vengono quindi caricate 18 bar di idrogeno prima di far partire l'agitazione e il riscaldamento.

Raggiunta la temperatura di esercizio (200°C), ma prima di immergere il cestello nella soluzione, viene eseguito un prelievo che rappresenta il prelievo a tempo zero.

In seguito, a tempi stabiliti (5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 e 90 minuti) vengono effettuati prelievi successivi. Tutti i prelievi vengono analizzati mediante HPLC per determinare il contenuto di 4-CBA residua e acido idrossimetilbenzoico e paratoluico formati.

Oltre alla elevata attività, i catalizzatori dell'invenzione sono caratterizzati anche da notevole selettività nella riduzione di 4 - CBA a acido paratoluico e idrossimetilbenzoico (a titolo di esempio, dopo 45' operando secondo il test sopra descritto si formano da 200 a 300 ppm degli acidi sopra citati).

Impiegando catalizzatori di tipo noto ottenuti ad esempio secondo l'USP 4,476,242 ed operando secondo il test sopra riportato si ottengono pendenze inferiori a 0.04 delle rette del logaritmo della concentrazione di 4-CBA in funzione del tempo in minuti. La concentrazione dell'acido paratoluico e dell'acido p idrossimetilbenzoico è inferiore a 100 ppm.

I seguenti esempi vengono forniti a titolo illustrativo ma non limitativo dell'invenzione.



### Esempio 1

500 g. di carbone di cocco in scaglie avente area superficiale (BET) di e porosità (BET) di 0.68 a/g e granulometria compresa fra 4 e 8 mesh, da cui il polverino è stato eliminato per blanda setacciatura e flussaggio con azoto, vengono caricati in una giara munita di motovariatore che permette alla stessa di ruotare (24 rpm).

Sul carbone mantenuto in rotazione vengono spruzzati in 20 minuti 40 ml di una soluzione acquosa contenente di 7.1 g di  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  in 600 ml di acqua portata a pH tra 0 e 1 con HCl e addizionata di 6 ml di  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 35% in peso.

L'impregnazione viene effettuata a temperatura ambiente con la giara in rotazione.

Al termine dello spruzzaggio il carbone attivo che mantiene il suo aspetto originario viene trattato con 300 ml di soluzione acquosa contenente 25 g di  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Il catalizzatore viene drenato, lavato ed essiccato a 120°C.

Il contenuto di palladio era di 0.411% in peso.

Le altre caratteristiche del catalizzatore e la sua attività nella riduzione di 4 - CBA secondo il test standard in precedenza descritto sono riportate in tabella.

### Esempio 2

Si opera come nell'esempio 1 con la sola differenza che l'impregnazione del carbone viene effettuata mediante aggiunta in giara di 300 ml della soluzione del cloropalladato di sodio.

Il contenuto di Pd nel catalizzatore finito era di 0.464% in peso.

Le caratteristiche del catalizzatore e la sua attività sono riportate in tabella (Nota: i dati a suo tempo forniti potranno essere modificati al meglio, se necessario, non essendo il carbone attivo di questo esempio lavato con acqua per togliere il polverino).

Esempio 1 di confronto.

La prova dell'esempio 2 viene ripetuta con la differenza che il carbone viene lavato con acqua per eliminare il polverino e poi impregnato con 600 ml di soluzione del sale di Pd. Dopo 5 minuti dall'aggiunta, la soluzione appariva incolore e il supporto presentava aspetto metallico.

La riduzione viene completata mediante aggiunta di 50 ml di soluzione acquosa contenente 25 g di sodio ipofosfito.

Il contenuto in Pd nel catalizzatore finito era di 0.474% in peso.

Altre caratteristiche del catalizzatore e la sua attività secondo il test standar sono riportate in tabella.

Esempio 3

La preparazione dell'esempio 1 viene ripetuta con la sola differenza che il carbone attivo da cui è stato eliminato il polverino come nell'esempio 1 viene pretrattato con una soluzione acquosa di HCl prima dell'impregnazione con la soluzione del sale di palladio. Il pretrattamento con la soluzione di HCl viene effettuato con la stessa modalità impiegata per l'impregnazione e cioè spruzzando la soluzione di HCl (100 ml contenenti 3.5% in peso di HCl) sul carbone contenuto in giara mantenuto in rotazione.

Le caratteristiche del catalizzatore sono riportate in tabella.

Sulle fratture di alcuni granuli del catalizzatore è stata effettuata una analisi mediante microsonda elettronica a raggi X. Questa tecnica (EMPA = elec-

Cesca

tron microprobeanalysis) consiste nel rivelare la radiazione X primaria, caratteristica di un elemento, in un campione sottoposto a bombardamento elettronico.

Con il sistema EDX (o EDS= spettrometro a dispersione di energia) è possibile ottenere rapidamente la valutazione degli elementi costituenti il campione in esame e ottenere mappe di composizione. La risoluzione di tale sistema è però troppo bassa (150 ev) per ottenere informazioni attendibili riguardo alla concentrazione degli elementi in esame.

Per avere informazioni quantitative è necessario avere risoluzioni maggiori, che si ottengono utilizzando il sistema WDX (o WDS= spettrometro a dispersione di lunghezze d'onda). In questo caso si ottengono risoluzioni nettamente più elevate (10 ev) e i diagrammi quantitativi che riportano la percentuale di Pd in funzione della posizione del fascio sulla superficie della frattura sono stati ottenuti con tale sistema.

In questo caso l'analisi quantitativa completa lungo un asse dell'area di scansione viene ottenuta per punti spostando le coordinate del fascio di elettroni dopo ogni acquisizione, con l'ausilio di un computer.

Dal profilo della radiazione  $L^{\alpha}$  del palladio lungo una linea comprendente tutto lo spessore del granulo risulta che il palladio è compreso in uno strato di profondità di ca. 350 micron e che meno del 50% del palladio si trova in uno strato di profondità di 50 micron. La Fig. 1 riporta la percentuale di Pd in funzione della posizione del fascio sulla superficie della frattura.

Esempi 4 e 5

La preparazione dell'esempio 3 viene ripetuta con la sola differenza che nell'esempio 4 viene spruzzata una soluzione di 100 ml di HCl al 7% in

*Handwritten signature*

peso e che nell'esempio 5 vengono spruzzati 200 ml di una soluzione di HCl a 1.75% in peso.

Le caratteristiche dei catalizzatori sono riportate in tabella.

Esempio 2 di confronto.

Catalizzatore preparato secondo l'esempio C di USP 4,476,241.

12 g del carbone attivo in scaglie impiegato nell'esempio 1 sono lavati con metanolo per eliminare il polverino. Il metanolo viene decantato e il carbone trasferito in un pallone a 3 colli da 300 ml e poi sospeso in 40 ml di metanolo. La dispersione viene posta in agitazione immergendo le pale dell'agitatore nello strato superiore del liquido (non a contatto col solido).

Si raffredda a 5°C e si introduce goccia a goccia in 6 minuti una soluzione di 0.072 g di Pd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 50 ml di metanolo. Si mantiene sotto agitazione per 21h.

Viene poi aggiunta acqua ed il catalizzatore lavato ed essiccato a 60°C.

Il contenuto di Pd sul catalizzatore era di 0.17% in peso. Il catalizzatore presentava un aspetto metallico (indice di una scarsa dispersione del palladio).

Le caratteristiche del catalizzatore sono riportate in Tabella.

Una analisi mediante microsonda elettronica come descritto nell'esempio 3 indica che la totalità del palladio è compreso in uno strato di profondità di 60-70 micron. (Fig. 2)

*Handwritten signature*

**TABELLA**

CAT Esempio	Pd % peso	Chemi CO/g.cat	Cristalliti A°	Area Pd m <sup>2</sup> /g Pd	Attività pendenza	Attività pendenza/Pd	Conv 4-CBA a 45' / %
Es. 1	0.413	0.34	53	339	0.065	15.74	94.4
Es. 2	0.464	0.275	105	244	----	----	----
Es. 3	0.498	0.36	---	296	0.073	4.66	96.7
Es. 4	0.486	0.2	---	168	0.0572	11.77	92.9
Es. 5	0.485	0.31	---	264	0.0678	13.98	95.2
Es. cfr.1	0.474	0.17	87	148	0.0409	8.63	84.9
Es. cfr.2	0.17	0.04	76	97	0.0395	23.24	83.2

## RIVENDICAZIONI

1. Catalizzatori di idrogenazione comprendenti palladio metallico supportato su carbone attivo, in cui meno del 50% in peso del palladio è compreso in uno strato superficiale con profondità fino a 50 micron, il restante essendo compreso in uno strato da 50 a 400 micron.
2. Catalizzatori secondo la rivendicazione 1 in grado di chemisorbire ossido di carbonio in quantità superiore a 0.2 cc CO/g catalizzatore.
3. Catalizzatori secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui i valori del chemisorbimento dell'ossido di carbonio sono superiori a 10 cc CO/g Pd fissato sul carbone.
4. Catalizzatori secondo la rivendicazione 1 in cui il contenuto di palladio è compreso tra 0.05 e 5% in peso.
5. Catalizzatori secondo le rivendicazioni 2 e 3 in cui il contenuto di Pd è compreso da 0.1 a 0.6 % in peso.
6. Catalizzatori secondo le rivendicazioni 2 e 3 in cui il palladio ha area superficiale compresa tra 150 e 400 m<sup>2</sup>/g.
7. Catalizzatori secondo la rivendicazione 1 comprendenti oltre al palladio metalli scelti tra rodio e rame.
8. Catalizzatori secondo le rivendicazioni 2 e 3 in cui la dimensione media dei cristalliti di palladio è inferiore a 100 Å°.
9. Catalizzatori secondo le rivendicazioni 2 e 3 in cui la dimensione media dei cristalliti è inferiore a 50 Å°.
10. Catalizzatori secondo le rivendicazioni precedenti in cui il carbone attivo è di origine vegetale ed ha area superficiale maggiore di 600 m<sup>2</sup>/g.
11. Procedimento per la preparazione dei catalizzatori secondo le rivendica-

*Castellani*

zioni precedenti in una soluzione acquosa di un composto di palladio viene impregnata a secco su carbone attivo impiegando un quantitativo di soluzione uguale o inferiore al volume dei pori del carbone.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 10 in cui l'impregnazione viene effettuata mediante spruzzaggio.

13. Procedimento secondo le rivendicazioni 10 e 11 in cui l'assorbimento viene effettuato da soluzioni del composto di palladio a concentrazione pari al 70-90% della concentrazione di saturazione a temperatura ambiente.

14. Procedimento secondo le rivendicazioni da 10 a 12 in cui il carbone attivo viene pretrattato con soluzioni acide a pH tra 0 e 1 impiegando quantitativi di soluzione uguali o inferiori al volume dei pori del carbone.

15. Impiego dei catalizzatori delle rivendicazioni da 2 a 10 nella depurazione dell'acido tereftalico greggio ottenuto per ossidazione di p-xilene, contenente come impurezza 4-carbossibenzaldeide.

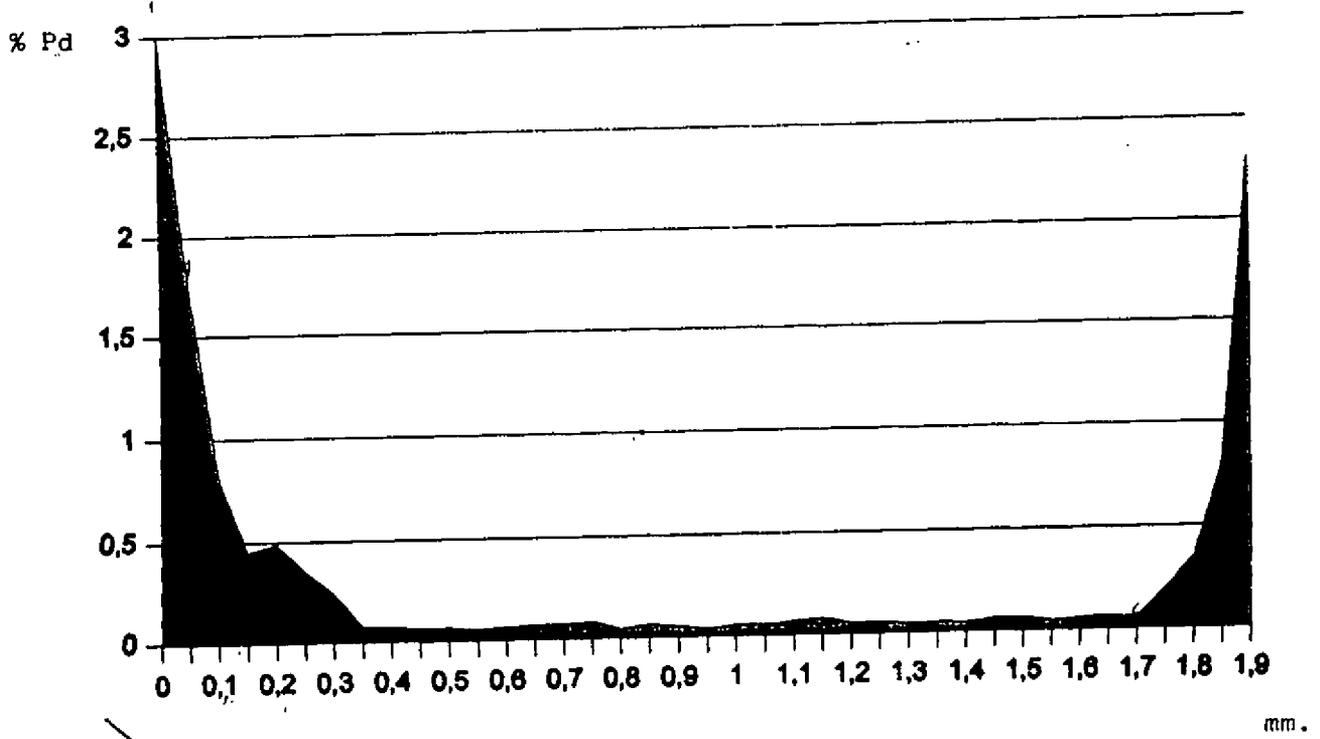
16. Impiego dei catalizzatori delle rivendicazioni da 1 a 10 nella depurazione di acqua contenenti ion nitrato e/o nitrito.



*Amsterdam*

Fig. 1

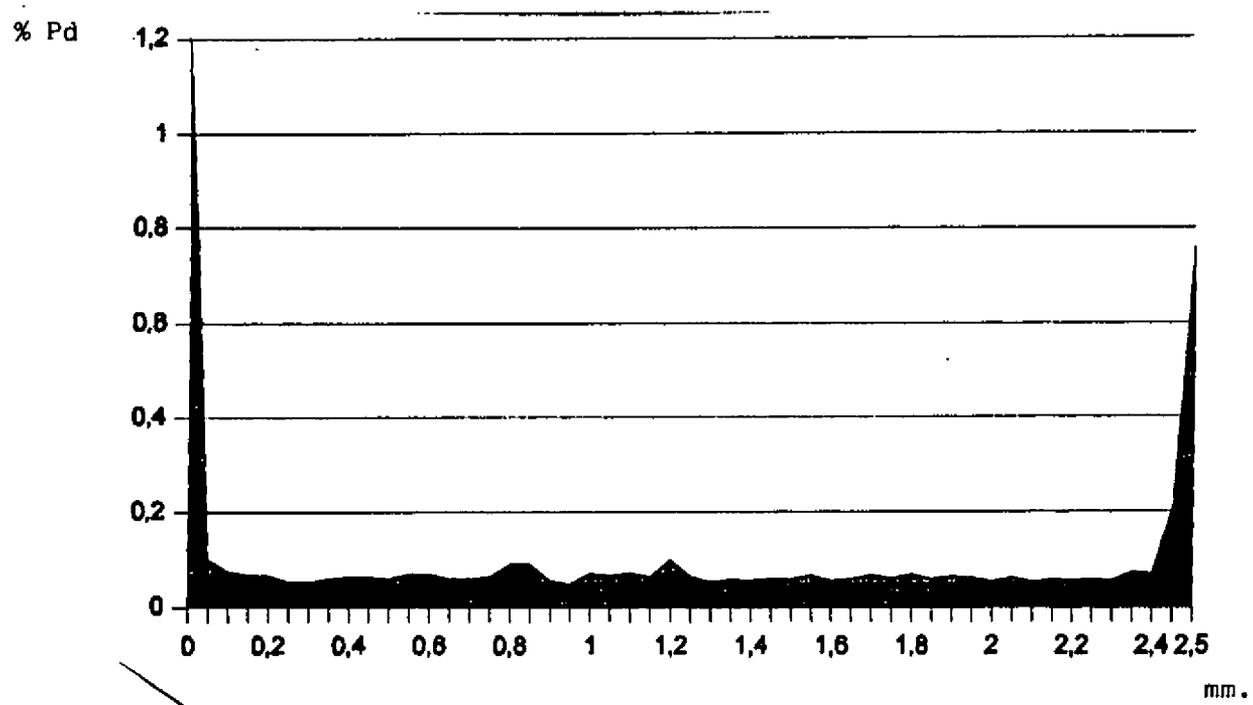
MI 97 A 1161



*W. Nelson*

Fig. 2

MI 97A 1161



*W. Nelson*