



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

Anerkannt nach dem Abkommen ueber die gegenseitige Anerkennung von Urheberscheinen und anderen Schutzdokumenten fuer Erfindungen vom 18.12.1976

ISSN 0433-6461

(11)

1574 95

Int.Cl.³ 3(51) B 01 J 23/74

C 07 C 5/05

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP B 01 J/ 2252 99
(31) PV5-80

(22) 17.11.80
(32) 02.01.80

(45) 17.11.82
(33) CS

(72) ZAPLETAL, VLADIMIR; PRCHLIK, JAROSLAV; UHLIR, FRANTIŠEK; ČMOLÍK, JIŘÍ; CS;
RUŽIČKA, JIŘÍ; SPEVÁČEK, VÁCLAV; PROCHÁZKA, VLADIMÍR; CS;
(73) ÚSTŘEDÍ PRO VYNALEZY A OBJEVY ČSAV, PRAHA; CS;

(89) siehe (31),(33)

(54) VERFAHREN ZUR GEWINNUNG EINES NICKELKATALYSATORS FUER DIE SELEKTIVE HYDRIERUNG

(57)Die Erfindung betrifft das Gebiet der anorganischen Technologie und bietet eine Loesung zur Gewinnung eines Katalysators auf der Grundlage von Nickel an, das eine hohe Aktivitaet und Selektivitaet bei der Hydrierung von mehrfach ungesaetigten Verbindungen bis zu zwei- und einfach ungesaetigten Verbindungen aufweist. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß Nickel-III-hydroxid und/oder Nickelhydroxid eventuell unter Zugabe eines Kupfer-, Silber-, Circonium-, Thorium-, Blei oder Rheniums Salzes bzw. eines Salzes eines der Metalle der 8. Gruppe der Elemente vor der Kalzinierung und Desoxydation der Wirkung eines basischen Borhydrids ausgesetzt wird. Der entsprechend der Erfindung gewonnene Katalysator kann auch zur selektiven Hydrierung bei organischen Technologien oder Technologien der Kraftstoffgewinnung angewendet werden.

Инт.Кл.³ В 01 J 23/74
С 07 С 5/05

ЗАПЛЕТАЛ Владимир, ПРХЛИК Ярослав, Прага, УГЛИРЖ Фран-
тишек, ЧМОЛИК Иржи, РУЖИЧКА Иржи, Усти над Лабем,
СПЕВАЧЕК Вацлав, ПРОХАЗКА Владимир, Прага, СТУХЛИК
Иржи, Србы

СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА НОСИТЕ-
ЛЕ ДЛЯ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Заявлено 02.01.80 (PV 5-80)

Авторское свидетельство 211 004

Изобретение касается способа приготовления никелево-
го катализатора на носителе, удобного особенно для про-
цесса селективного гидрирования полинепредельных орга-
нических соединений до ди- или мононепредельных соедине-
ний.

Никелевые катализаторы на носителе, например на диа-
томите, окиси алюминия, силикагеле, и.т.д., являются од-
ними из первых и на практике часто использованных гете-
рогенных катализаторов. Был предложен ряд методов их

приготовления, при которых каталитически активную массу получают кальцинированием и восстановлением исходных гидроокиси никеля или основного карбоната никеля, приготовленных путем осаждения никелевых солей щелочами или щелочными карбонатами. Для повышения активности и селективности тоже рекомендуют модифицировать катализатор добавками некоторых металлов, например меди, серебра, хрома, циркония, тория, олова, рения и металлов 8-ой группы элементов.

Подробное изучение показало, что селективность и активность никелевого катализатора можно повысить путем замещения некоторых гидроксильных групп слоистой структуры гидроокиси никеля и/или основного карбоната никеля анионом $(\text{NH}_4)^+$ в ходе процесса приготовления катализатора.

На этом знании основано предложенное изобретение, предметом которого является способ приготовления никелевого катализатора на носителе для процесса селективного гидрирования полинепредельных органических соединений до до- или мононепредельных соединений, путем осаждения никелевой соли на носителе щелочами. Сущность изобретения состоит в том, что полученные гидроокись никеля и/или основной карбонат никеля состава $\text{NiCO}_3 \cdot x \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$, где x лежит в пределах от 1 до 30 и y произвольное число, подвергают в продолжение 5-60 минут при температуре 20-100°C и при pH выше 10 действию раствора щелочного борогидрида в количестве от 0,005 до 1,25 моля на 1 моль никеля. Подготовленную массу промывают, высушивают и после формирования до требуемой крупности зерна ее восстанавливают при 250-480°C до степени восстановления 0,40-0,99. Действие катализатора согласно изобретению можно увеличить путем обработки гидроокиси никеля и/или основного карбоната никеля вместе с добавкой соли меди, серебра, хрома, циркония, тория, олова, рения или некоторого металла 8-ой группы

элементов в количестве 0,1 - 10 %.

Вследствие действия щелочного борогидрида в растворе на осадок, полученный смешением раствора никелевой соли с соответствующей щелочью, происходит замещение некоторых гидроксильных групп в поверхностных слоях гидроокиси никеля и/или основного карбоната никеля анионом $(\text{BH}_4)^-$. Результирующий катализатор показывает в несколько раз большую активность и селективность в процессе гидрирования полинепредельных органических соединений до ди- или монопредельных соединений.

Ниже приводятся некоторые примеры проведения способа согласно изобретению.

Пример 1

В нагретый раствор соды подливали при перемешивании суспензию силикагеля в растворе сульфата никеля при 95°C . Осаждение окончили раствором гидроокиси натрия в таком количестве, чтобы молярное отношение щелочи к никелю составляло 2:1. Полученный осадок, имеющий после фильтрации, промывки и сушки состав $\text{NiCO}_3 \cdot 10,5 \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, подвергли при $\text{pH} = 10,5$ в течение 60 минут действию 10%-ного водного раствора борогидрида натрия ^($\text{pH} = 10$). После того осадок отфильтровали, промыли три раза метанолом и потом восстанавливали при $260-280^\circ\text{C}$ в течение 10 часов. Таким образом приготовленный катализатор проявил существенно повышенную активность и селективность в процессе гидрирования циклооктадиена в жидкой фазе по сравнению с образцом, получаемым аналогичным способом, но не включающим обработку осадка карбоната никеля путем действия борогидрида натрия. Количественные результаты, включая условий гидрирования, приводятся в приложенной таблице 1.

Пример 2

Использовали способ по примеру 1 с той разницей, что

осаждали раствор нитрата никеля, содержащий 10 % нитрата серебра. Катализатор, полученный после восстановления образца при 350°C , проявил в три раза большую активность и в 2,8 раз большую селективность в процессе гидрирования циклододекатриена до циклодецена по сравнению с таким же образцом, но непромытым раствором борогидрида натрия.

Пример 3

В осадительный сосуд ввели суспензию диатомита в растворе хлорида никеля, содержащем 0,1 % PdCl_2 , и после нагрева до 98°C провели осаждение основного карбоната никеля содой в количестве 2,1 моля на 1 моль никеля. К суспензии в маточном растворе потом добавили 0,01 мол. % борогидрида натрия и смесь перемешивали в течение 10 минут при 98°C . После фильтрации, промывки и сушки катализатор восстанавливали при 450°C до степени восстановления 0,85. Селективность результирующего катализатора в процессе гидрирования циклооктадиена до циклооктена увеличилась вследствие переработки с борогидридом натрия в 3,1 раз.

Пример 4

Раствор нитрата никеля, содержащий термостойкий окисный носитель осаждали при 30°C гидроокисью натрия в количестве 1,5 моля на 1 моль никеля. Полученную суспензию гидроокиси никеля смешали с раствором борогидрида натрия (в количестве 0,6 моля на 1 моль никеля) и нагревали при $70-80^{\circ}\text{C}$ в течение 60 минут. После фильтрации, промывки, сушки, кальцинирования и восстановления до степени восстановления 0,63 катализатор проявил селективность в 5,3 раз выше, чем аналогичный образец, не переработанный с помощью щелочного борогидрида.

ТАБЛИЦА 1

Сопоставление хода процесса гидрирования циклооктадиена на катализаторе, приготовленном согласно примеру 1 (катализатор А) и на катализаторе, приготовленном таким-же способом, но без действия борогидрида натрия (катализатор В). Условия реакции: температура 30°C; давление водорода $1,0374 \cdot 10^5$ Па; концентрация катализатора 0,833 г никеля на 1 литр реакционной смеси; растворитель n-гептан.

время (мин)	КАТАЛИЗАТОР А			КАТАЛИЗАТОР В		
	концентрация отдельных компонентов (моль/литр $\cdot 10^{-2}$)					
	Д	М	П	Д	М	П
0	5,44	0	0	5,38	0	0
5	3,38	1,96	0,04	4,56	0,77	0,05
10	1,84	3,38	0,11	3,90	1,31	0,18
20	0,32	4,56	0,50	2,84	1,97	0,55
30	0,03	4,36	1,02	2,10	2,23	1,01
40	0	3,88	1,54	1,59	2,28	1,48
50	0	3,40	2,02	1,18	2,21	1,98
70	0	2,58	2,86	0,67	1,85	2,84
90	0	1,92	3,50	0,36	1,44	3,54
110	0	1,42	4,04	0,21	1,10	4,06
130	0	1,02	4,44	0,13	0,78	4,48
150	0	0,72	4,72	0,06	0,56	4,75

Д ... циклооктадиен

М ... циклооктен

П ... циклооктан

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ приготовления никелевого катализатора на носителе для процесса селективного гидрирования полинепредельных органических соединений до ди- или мононепредельных соединений, путем осаждения никелевой соли на носителе щелочами, отличающийся тем, что полученные гидроксид никеля и/или основной карбонат никеля состава $\text{NiCO}_3 \cdot x \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$, где x лежит в пределах от 1 до 30 и y -произвольное число, подвергают в течение 5-60 минут при температуре 20-100°C и при pH выше 10 действию раствора щелочного борогидрида в количестве 0,005-1,25 моля на 1 моль никеля, полученную массу промывают, высушивают и после формирования до требуемой крупности зерна ее восстанавливают при 250-480°C до степени восстановления 0,40 - 0,99.
2. Способ по п. 1 отличающийся тем, что гидроксид никеля и/или основной карбонат никеля перерабатывают совместно с добавкой соли меди, серебра, хрома, циркония, тория, олова, рения или некоторого металла 8-ой группы элементов в количестве 0,1 - 10 %.