

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **03.07.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.07.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/19931316**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.02.2001**
(Věstník č. 2/2001)

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 2506

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷ :

B 01 J 25/00

(71) Přihlašovatel:

DEGUSSA-HÜLS AKTIENGESSELLSCHAFT,
Frankfurt am Main, DE;

(72) Původce:

Ostgard Daniel Dr., Kleinostheim, DE;
Freund Andreas Dr., White Plains, NY, US;
Rehren Claus Dr., Aschaffenburg, DE;
Berweiler Monika, Maintal, DE;
Stephani Günter Dr., Grosserkmannsdorf, DE;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Pevně uložené katalyzátory Raneyova typu

(57) Anotace:

Pevně uložené katalyzátory Raneyova typu se vyrábějí z vláken a/nebo vloček kovové slitiny, které se nejprve vyrábějí způsobem kelímkové extrakce kovů a pak tabletují, lisují do rohoží a/nebo se plní do kartuší. Katalyzátory se používají k hydrogenaci, dehydrogenaci, izomeraci, reduktivní alkylaci, reduktivní aminaci a/nebo hydrataci organických sloučenin.

CZ 2000 - 2506 A3

01-1542-00-Če

Pevně uložené katalyzátory Raneyova typu

Oblast techniky

Vynález se týká pevně uložených katalyzátorů Raneyova typu.

Dosavadní stav techniky

Aktivované kovové katalyzátory jsou známy z oblasti chemické techniky jako Raneyovy katalyzátory. Používají se, především v práškové formě, pro velký počet reakcí organických sloučenin, jako pro hydrogenaci, dehydrogenaci, izomeraci, reduktivní alkylation, reduktivní aminaci a hydrataci. Tyto práškové katalyzátory se vyrábějí ze slitiny katalyticky aktivních kovů, označovaných také jako katalyzátorové kovy, s dalšími slitinovými komponenty, rozpustnými v alkáliích. Jako katalyzátorové kovy se používají hlavně nikl, kobalt, měď nebo železo. Jako slitinový komponent, rozpustný v alkáliích, se zpravidla používá hliník, mohou však být použity také jiné komponenty, zejména zinek a křemík, nebo jejich směs s hliníkem.

Tyto takzvané Raneyovy slitiny se zpravidla vyrábějí způsobem lití do ingotů. U tohoto způsobu se směs katalyzátorových kovů a například hliníku nejdříve taví a pak odlévá do ingotů. Typická slitinová dávka představuje ve výrobním měřítku asi 10 až 100 kg na ingot. Podle spisu DE 21 59 736 jsou chladicí časy do dvou hodin. To odpovídá střední rychlosti ochlazování okolo 0,2/s. Naproti tomu se u způsobů, u kterých se používá rychlé chlazení (například u rozprašovacího způsobu), dosáhne poměrů od 102 do 106 K/s. Chladicí poměry jsou ovlivněny zejména velikostí částic a chladicím médiem

(viz Věda a technologie materiálů (vydáno R.W. Chanem, P. Haasenem, E.J. Kramerem, svazek 15, Zpracování kovů a slitin, 1991, VCH-Verlag Weinheim, strany 57 až 110). Způsob tohoto druhu je použit ve spise EP 0 437 788 B1, pro výrobu práškové Raneyovy slitiny. U tohoto způsobu se roztavená slitina o teplotě od 50 °C do 500 °C nad bodem tavení rozpráší a za použití vody a/nebo plynu ochladí.

Pro výrobu katalyzátorů se nejdříve jemně namele Raneyova slitina, pokud již nebyla připravena v požadované práškové formě. Pak se extrakcí alkáliemi úplně nebo částečně odstraní hliník, například roztokem žíravé sody. Přitom se aktivuje slitinový prášek. Po extrakci hliníku má slitinový prášek vysokou specifickou plochu (hodnota BET), mezi 20 až 100 m²/g a je bohatý na aktivní vodík. Aktivovaný katalyzátorový prášek je samozápalný a skladuje se pod vodou nebo pod organickými rozpouštědly, nebo se ukládá do organických sloučenin, které jsou pevné při pokojové teplotě.

Práškové katalyzátory mají nevýhodu v tom, že mohou být použity pouze při diskontinuálním procesu a po katalytické reakci musejí být odstraněny z reakčního média nákladnou sedimentací a/nebo filtrací. Proto byly zveřejněny různé způsoby výroby tvarového tělesa, které vedou k aktivaci kovových pevně uložených katalyzátorů po extrakci hliníku. Tak jsou k dostání například Raneyovy slitiny s hrubými částicemi, to znamená Raneyovy slitiny, které se melou jen hrubě a mohou být aktivovány zpracováním s roztokem žíravé sody. Extrakce a aktivace probíhá pak jenom v povrchové vrstvě, jejíž tloušťka může být nastavována podle podmínek, vyskytujících se při extrakci.

Podstatná nevýhoda katalyzátorů, vyrobených způsobem podle současného stavu techniky, spočívá v malé mechanické stabilitě aktivované vnější vrstvy. Protože katalyticky aktivní je pouze tato vnější vrstva katalyzátorů, vede otěr k rychlé dezaktivaci a obnovená aktivace hlouběji ležících vrstev slitiny při použití žíravé sody vede pak v nejlepším případě k částečné reaktivaci.

Patentová přihláška EP 0 648 534 B1 popisuje tvarované, aktivované Raneyovy pevně uložené katalyzátory a jejich výrobu. Výše popsané nevýhody, jako například špatná mechanická stabilita, která ústí z aktivace pouze vnější vrstvy, mají být přitom odstraněny. Aby bylo možné tyto katalyzátory vyrobit, používá se směs prášku katalyzátorové slitiny a pojiva, přičemž katalyzátorové slitiny obsahují alespoň jeden katalyticky aktivní katalyzátorový kov a extrahovatelné slitinové komponenty. Čisté katalyzátorové kovy nebo jejich směsi, které neobsahují žádné extrahovatelné slitinové komponenty, se používají jako pojivo. Použití pojiv v množství od 0,5 do 20 % hmotnostních v katalyzátorové slitině je podstatné, aby se po aktivaci dosáhlo dostatečné mechanické stability. Po formování katalyzátorové slitiny a pojiva s konvenčními tvarovacími pomůckami a vytvářením pórů, se získané, čerstvě vyrobené tvarové těleso vypaluje při teplotách pod 850 °C. Spékací procesy vyúsťují v jemné rozdělení pojiv a vedou k pevnému spojení mezi jednotlivými granulemi katalyzátorové slitiny. Tyto sloučeniny není možné, v protikladu ke katalyzátorovým slitinám, extrahovat, nebo je možné je extrahovat pouze v malé míře, takže mechanicky stabilní strukturu lze obdržet také po aktivaci. Přidané pojivo však má tu nevýhodu, že je v podstatě katalyticky neaktivní, takže počet aktivních center v aktivované vrstvě je snížen. Absolutně podstatné použití pojiv navíc znamená, že může být použita pouze omezená oblast tvorby pórů, aniž by byla ohrožena pevnost tvarového tělesa. Z toho důvodu nemůže být

sypná hustota takových katalyzátorů snížena na hodnotu menší než 1,9 kg na litr, aniž by se vyskytla ztráta pevnosti. To vede k závažné ekonomické nevýhodnosti při použití těchto katalyzátorů v průmyslovém procesu. Při použití nákladných katalyzátorových slitin, jako například slitin kobaltu, vede zejména vysoká sypná hustota k vysokým investicím na reaktorové lože, ačkoliv to je částečně kompenzováno vyšší aktivitou a dlouhotrvající stabilitou těchto katalyzátorů. V určitých případech vyžaduje vysoká sypná hustota katalyzátorů také mechanicky zesílenou konstrukci reaktorů.

Podstata vynálezu

Úkolem předkládaného vynálezu je proto připravení katalyzátorů s aktivovaným základním kovem z kovových vláken a vloček, u kterých se ve velké míře odstraní nevýhody známých pevně uložených katalyzátorů.

Tento úkol splňují pevně uložené katalyzátory Raneyova typu, podle vynálezu, jehož podstatou je, že tyto katalyzátory jsou vyrobeny z vláken a/nebo vloček z kovové slitiny, které jsou napřed vyráběny způsobem kelímkové extrakce kovů a potom tabletovány, lisovány do rohoží a/nebo plněny do kartuší.

Dalším úkolem předkládaného vynálezu je způsob výroby pevně uložených katalyzátorů Raneyova typu, které se vyznačují tím, že vlákna a/nebo vločky z kovové slitiny se vyrábějí způsobem extrakce v tavném kelímku a potom se tabletují, lisují do rohoží a/nebo plní do kartuší.

Ve výhodné formě provedení vynálezu se mohou pevně uložené katalyzátory Raneyova typu aktivovat.

Výše uvedené a další úkoly vynálezu se splní tak, že se vyrobí vlákna nebo vločky z požadovaných kovů a/nebo slitin způsobem extrakce v tavném kelímku a pro výrobu katalyzátorů se provádějí všechny potřebné aktivační operace. Hlavní výhodou tohoto vynálezu je, že se vlákna a vločky rychle ochladí, takže se v těchto Raneyových slitinách vytvářejí požadované malé fázové oblasti a tyto materiály lze oproti práškům od reakční směsi snáze oddělit. Aby se uskutečnila jejich katalytická reakce, mohou se plnit buď do kartuší, nebo se mohou lisovat do rohoží, tablet nebo jiných běžně užívaných forem, které lze bez dalšího použít jako pevně uložené katalyzátory.

U další výhodné formy provedení se vlákna a vločky, vyrobené pro předkládaný patent podle spisu DE 197 11 764 A1, vyrábějí způsobem extrakce v tavném kelímku. U tohoto způsobu je obdélníkový kelímek s roztavenou slitinou situován pod zvlákňovacím kolem chlazeným vodou, které je na svém povrchu opatřeno speciálně vytvořenými vruby. Kelímek se pak pomalu zvedne tak, že se s kolem téměř dostane do přímého kontaktu. Tímto způsobem kolo setře roztavenou slitinu, kdežto roztavený materiál se shromažďuje a zpevňuje na povrchu kola opatřeného vruby, před tím než se ve sběrné oblasti rychle uvolní. Výsledkem je rychle ochlazený materiál s tvarem, který je možné regulovat. Podle konstrukce vrubů na zvlákňovacím kole jsou konečným materiálem buď vločky nebo vlákna určité délky a průměru.

Raneyovy katalyzátorové slitiny se typickým způsobem získávají z taveniny katalyzátorových kovů a hliníku. Přesto je možné získat z identických mikroskopických přísad různé fázové struktury, v závislosti na tom, jak rychle se roztavený materiál ochlazuje. Hrubá fázová struktura se zpravidla vytváří při lití ingotů v důsledku malé

rychlosti ochlazování. Podstatně jemnější struktura se však vytváří, pokud se použije rychlejší ochlazovací proces. Potřebnou rychlost ochlazování může určit vhodným postupem odborník. Jako vodičko pro potřebnou rychlost ochlazování je možné uvést chladicí časy kratší než 2 minuty od bodu tavení na méně než 700 °C. To odpovídá rychlosti chlazení 5 K/s.

Sypná hustota získaných pevně uložených katalyzátorů je důležitá rovněž pro vysoce aktivní katalyzátory. Měla by být menší než 2,0 kg/litr. Pokud je sypná hustota větší než 2,0 kg/litr, jsou katalyzátory příliš kompaktní a v důsledku toho méně aktivní. Hmotnostní poměr katalyzátorového kovu k extrahovatelným slitinovým komponentům v katalyzátorové slitině je, jak je obvyklé u Raneyových slitin, v oblasti od 20:80 do 80:20. Katalyzátory podle vynálezu mohou být aditivovány také jinými kovy tak, aby bylo dosaženo účinku na katalytické vlastnosti. Smyslem tohoto druhu aditivování je například zlepšení selektivity ve specifických reakcích. Aditivující kovy se často nazývají také aktivátory. Aditivování nebo úpravy Raneyových katalyzátorů aktivátory jsou popsány například v US patentu 4.153.578 a ve spise DE-AS 21 01 856, ve spise DE-OS 21 00 373 a ve spise DE-AS 2053799.

V zásadě mohou být pro předkládaný vynález použity všechny známé kovové slitiny s extrahovatelnými prvky, jako například s hliníkem, zinkem a křemíkem. Vhodnými aktivátory jsou přechodné prvky ve skupinách IIIB až VIIB a VIII a skupině IB periodické soustavy prvků a také kovy vzácných zemin. Tyto prvky se používají v množství do 20 % hmotnostních, vztaženo k celkové hmotnosti katalyzátoru. Jako aktivátory se používají zejména chróm, mangan, železo, kobalt, vanadium, tantal, titan, wolfram a/nebo molybden a kovy platinové skupiny. Přidávají se účelným způsobem do

katalyzátorové slitiny jako součást, která ji vytváří. Dodatečně mohou být aktivátory použity s různě extrahovatelnými slitinami ve formě kovového prášku, který lze separovat nebo mohou být aktivátory přidány později do katalyzátorového materiálu. Pozdější použití aktivátorů může být provedeno buď po vypalování nebo po aktivaci. Proto je u zvláštního katalyzačního procesu možné optimální nastavení vlastností katalyzátoru.

Katalyzátory Raneyova typu vyrobené podle vynálezu se mohou buď plnit do kartuší a aktivovat žíravou sodou, nebo se mohou lisovat do tvarů tablet a rohoží. Tvarovaný materiál se vyrábí volitelně s pojivem, jako je například niklový prášek, vypaluje se ve vzduchu a aktivuje roztokem žíravé sody. K tomuto účelu se může použít například 20% roztok žíravé sody, zahřátý na 80 °C.

Katalyzátory, vznikající vypalováním, které předcházely katalyzátory Raneyova typu, jsou s ohledem na ekonomické vlastnosti vynálezu rovněž velmi důležité. Nejsou samozápalné a mohou se bez potíží zpracovávat a přepravovat. Aktivaci může uživatel provést krátce před jejich použitím. Skladování pod vodou nebo organickými rozpouštědly, nebo vložení do organických sloučenin, není pro tyto předchůdce katalyzátorů potřebné.

Pevně uložené katalyzátory Raneyova typu podle předkládaného vynálezu se mohou použít pro hydrogenaci, dehydrogenaci, izomeraci, reduktivní alkylaci, reduktivní aminaci a/nebo hydrataci organických sloučenin.

Příklady provedení vynálezu

Porovnávací příklad 1

Volně tekoucí, peletizovatelná katalyzátorová směs byla vyrobena podle předpisů ve spise EP 0 648 534 A1 pro porovnávací katalyzátor. Směs sestává z 1.000 g slitinového prášku, v němž je 53 % Ni a 47 % Al, 150 g čistého niklového prášku (99,9 % Ni, a $d_{50} = 21 \mu\text{m}$) a 25 g etylénbisstearylamiidu, s přídavkem asi 150 g vody. Z této směsi byly vylišovány tablety o průměru 4 mm a tloušťce 4 mm. Tvarové těleso bylo vypalováno 2 hodiny při teplotě 700 °C. Tablety byly aktivovány ve 20% roztoku žíravé sody po dobu 2 hodin při 80 °C po vypálení.

Porovnávací příklad 2

Podle předpisů ve spise EP 0 648 534 A1 byla pro porovnávací katalyzátor, který sestával z 1.000 g slitinového prášku z 53 % Ni a 47 % Al, 150 g čistého niklového prášku (99,9 % Ni, a $d_{50} = 21 \mu\text{m}$) a z 25 g etylénbisstearylamiidu, vyrobena volně tekoucí, peletizovatelná katalyzátorová směs, do které bylo přidáno asi 150 g vody. Z této směsi byly vylišovány tablety o průměru 10 mm a tloušťce 6 mm. Tvarové těleso bylo vypalováno po dobu 2 hodin při teplotě 700 °C. Po vypálení byly tablety aktivovány ve 20% roztoku žíravé sody po dobu 2 hodin při teplotě 80 °C.

Příklad 1

Směs byla vyrobena ze 20 g vláken 50 % Ni : 50 % Al (5 mm délka, průměr 100 μm) a z 1 g vláken 87 % Ni ke 13 % Al (o délce 5 mm a průměru od 30 do 50 μm). Z této směsi byly vylišovány tablety o průměru 10 mm a tloušťce 6 mm. Tvarové těleso bylo vypalováno po

dobu 2 hodin při teplotě 700 °C. Tablety byly po vypálení aktivovány 1,5 hodiny ve 20% roztoku žíravé sody.

Příklad 2

Směs byla vyrobena ze 20 g vláken 50 % Ni : 50 % Al (délka 5 mm a průměr 100 μm) a 2,8 g niklového prášku (d₅₀ = 21 μm). Z této směsi byly vylisovány tablety o průměru 10 mm a tloušťce 6 mm. Tvarové těleso bylo vypalováno po dobu 2 hodin při teplotě 700 °C. Po vypálení byly tablety aktivovány po dobu 1,5 hodiny ve 20% roztoku žíravé sody.

Příklad 3

Směs byla vyrobena ze 35 g vláken 50 % Ni : 50 % Al (o délce 5 mm a průměru 100 μm) a 0,89 g niklového prášku (d₅₀ = 21 μm). Z této směsi byly vylisovány tablety o průměru 4 mm a tloušťce 4 mm. Tvarové těleso bylo vypalováno po dobu 2 hodin při teplotě 700 °C. Po vypálení byly tablety aktivovány po dobu 1,5 hodiny ve 20% roztoku žíravé sody při teplotě 80 °C.

Příklad 4

Směs byla vyrobena ze 35 g vláken 50 % Ni : 50 % Al (o délce 5 mm a průměru 100 μm) a 0,89 g zinkového prášku (d₅₀ ? 60 μm). Z této směsi byly vylisovány tablety o průměru 4 mm a tloušťce 4 mm. Tvarové těleso bylo vypalováno po dobu 2 hodin při teplotě 700 °C. Po vypálení byly tablety aktivovány ve 20% roztoku žíravé sody po dobu 1,5 hodiny při teplotě 80 °C.

Příklad 5

Teflonový koš byl naplněn 7 g vláken 50 % Ni : 50 % Al (délka 5 mm a průměr 100 μ m) a aktivován 1,5 hodiny při teplotě 80 °C ve 20% roztoku žíravé sody.

Příklad použití 1

Katalytická účinnost katalyzátoru z porovnávacích příkladů 1 a 2 a z příkladů 1 až 5 byla během hydrogenace nitrobenzolem vzájemně porovnávána. K tomu účelu bylo 100 g nitrobenzolu a 100 g etanolu vloženo do míchacího autoklávu s objemem 0,5 litru, který byl vybaven plynovým míchadlem. 10 g zkoumaného katalyzátoru bylo vždy zavěšeno do míchacího autoklávu při použití katalyzátorového koše tak, že materiál katalyzátoru byl pečlivě vyprán ve směsi reakčních činidel a rozpouštědel, a byl zaveden vodík. Hydrogenace byla provedena při tlaku vodíku 40 barů a teplotě 150 °C. Počáteční teplota a podíl spotřeby vodíku byly stanoveny. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1. Pro přezkoušení byly vzorky po 1,2,3,4 a 5 hodinách odebrány a analyzovány za použití plynové chromatografie.

Tabulka 1

Hydratace nitrobenzolu na anilin

Katalyzátor	Tvarové těleso Rozměry, mm	Pojivo	Sypná hustota kg/l	Počáteční teplota °C	Poměr spotřeby vodíku ml H ₂ /hod. (g kat.)	Poměr spotřeby vodíku H ₂ /hod. (ml/kat.)
CE1	4 x 4	Ni - prášek	2,3	125	1,3	2,99
CE2	10 x 6	Ni - prášek	1,6	141	0,4	0,64
E1	10 x 6	87 % Ni 13 % Al vlákna	1,6	112	2,26	3,62
E2	10 x 6	Ni - prášek	1,6	135	0,83	1,33
E3	4 x 4	Ni - prášek	1,4	120	2,74	3,84
E4	4 x 4	Zn - prášek	1,3	117	3,68	4,78
E5	---	bez	---	140	1,9	---

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Pevně uložené katalyzátory Raneyova typu, **vyznačující se tím**, že jsou vyrobeny z vláken a/nebo vloček z kovové slitiny, které jsou napřed vyráběny způsobem kelímkové extrakce kovů a potom tabletovány, lisovány do rohoží a/nebo plněny do kartuší.

2. Způsob výroby pevně uložených katalyzátorů Raneyova typu podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že vlákna a/nebo vločky z kovové slitiny se vyrábějí způsobem kelímkové extrakce kovů a pak se tabletují, lisují do rohoží a/nebo se plní do kartuší.

3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že pevně uložené katalyzátory Raneyova typu se aktivují.

4. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že pevně uložené katalyzátory Raneyova typu se aditivují přechodnými prvky skupin IIIB až VIIB a VIII a skupiny IB periodické soustavy prvků a také kovy vzácných zemin v množství do 20 % hmotnostních.

5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že aditivované pevně uložené katalyzátory Raneyova typu se aktivují.

6. Použití pevných katalyzátorů Raneyova typu podle nároku 1 pro hydrogenaci, dehydrogenaci, izomeraci, reduktivní alkylaci, reduktivní aminaci a/nebo hydrataci organických sloučenin.