



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.01.79 (P. 213155)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.09.80

Opis patentowy opublikowano: 8.08.1983

Int. Cl.³ B01J 23/44

Twórcy wynalazku: Aleksander Szczodry, Bogusława Łobacz

Uprawniony z patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie Odczynniki Chemiczne”, Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania katalizatora palladowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania katalizatora palladowego w postaci tlenku palladowego osadzonego na węglu aktywnym, stosowanego do przyspieszania reakcji z wodorem różnych substancji chemicznych, a szczególnie w reakcjach uwodornienia lub wodorolizy licznych związków organicznych.

Znany sposób otrzymywania tego typu katalizatora, polega na osadzeniu na odpowiednio przygotowanym węglu aktywnym, tlenku palladowego wytrąconego z roztworu chlorku palladowego PdCl_2 lub kwasu chloropalladowego H_2PdCl_4 .

Według tego sposobu węgiel aktywny, przed osadzeniem na nim tlenku palladowego, utlenia się kwasem azotowym, przemywa dużą ilością wody i suszy. Tak uzdatniony węgiel aktywny miesza się z potrzebną ilością chlorku palladowego rozpuszczonego w kwasie solnym i następnie wytrąca pallad w postaci tlenku palladowego przez podwyższenie pH zawiesiny. Węgiel aktywny z osadzonym na nim tlenkiem palladowym odsącza się od ługów, przemywa wodą i suszy.

Inny, znany z opisu patentowego PRL nr 80 425 sposób wytwarzania katalizatora palladowego, polega na nasyceniu nośnika z nieorganicznych tlenków lub krzemianów, wodno-alkoholowym roztworem kompleksowej soli palladowej Na_2PdCl_4 , a następnie ogrzaniu mieszaniny roztworu i nasyczonego tym roztworem nośnika najpierw w temperaturze 110° do 120°C w ciągu 5 do 6 godzin

2

i później w temperaturze 200° do 400°C w ciągu 1 do 3 godzin.

Ujemną stroną stosowanych sposobów produkcji katalizatora palladowego na nośniku węglowym jest konieczność wykonywania szeregu operacji w celu nadania stosowanemu węglowi aktywnemu wymaganych właściwości. Są to, utlenianie węgla kwasem azotowym, przemywanie węgla od kwasu azotowego i następnie suszenie węgla przed osadzeniem na nim palladu. Operacje te są pracochłonne i wysoce uciążliwe, zwłaszcza ze względu na wydzielanie się dużych ilości tlenku azotu, w czasie ich wykonywania.

Ponadto trudno jest w prosty sposób określić ich skuteczność i dlatego często do produkcji katalizatora stosuje się węgiel aktywny o właściwościach gorszych niż to jest wymagane.

Sposób podany w opisie patentowym PRL nr 80 425 dotyczy produkcji katalizatora palladowego innego typu niż katalizatory palladowe na nośniku węglowym.

Wynika to z różnych postaci aktywnego palladu i z różnych właściwości nośników na których te różne formy aktywnego palladu są osadzone. Katalizator otrzymany tym sposobem nadaje się wyłącznie do katalizowania reakcji w fazie gazowej. Niedogodnie jest go stosować do reakcji w fazie ciekłej z powodu nieodpowiedniego nośnika. Do katalizowania reakcji w fazie ciekłej przydatny

jest katalizator, którego nośnik silnie wiąże ze sobą pallad, przy czym nośnik ten nie reaguje z roztworami w których jest zawieszony i równocześnie daje się on łatwo oddzielić od tych roztworów.

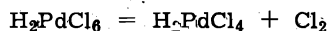
Zastosowanie natomiast, zamiast nieorganicznych tlenków lub krzemianów węgla aktywnego jako nośnika, jest w sposobie według polskiego opisu patentowego niemożliwe z tego względu, że węgiel aktywny w obecności zredukowanego palladu zapala się już w temperaturze 70°C, zwłaszcza w obecności alkoholu.

Sposób otrzymywania katalizatora palladowego według wynalazku polega na nasycaniu węgla aktywnego w ciągu 1 do 4 godzin i w temperaturze 293—373 K, korzystnie 333—353 K roztworem kwasu chloropalladowego H_2PdCl_6 lub mieszaniny kwasu chloropalladowego H_2PdCl_6 i kwasu chloropalladowego H_2PdCl_4 rozpuszczonych w kwasie solnym. Węgiel aktywny do procesu bierze się w ilości obliczonej na podstawie wymaganego w gotowym katalizatorze stosunku palladu do węgla aktywnego.

Po podwyższeniu pH otrzymanej w wyniku nasycania mieszaniny do wartości 8,5 do 9,5 za pomocą na przykład wodorotlenku sodowego miesza się wytworzoną zawiesinę w ciągu 1 do 4 godzin w temperaturze 323 do 373 K, korzystnie w 345 do 363 K, po czym oddziela węgiel aktywny z osadzonym na nim tlenkiem palladowym, przemywa i suszy.

Zastosowanie do produkcji katalizatora palladowego roztworu zawierającego kwas chloropalladowy H_2PdCl_6 zamiast kwasu azotowego we wstępnym etapie procesu wytwarzania katalizatora, polegającym na uaktywnianiu węgla aktywnego jako nośnika katalizatora oraz zamiast chlorku palladowego $PdCl_2$, lub jego kompleksu z kwasem solnym H_2PdCl_4 , stosowanego w dotychczas znanych sposobach w zasadniczym etapie procesu wytwarzania katalizatora, jest bardzo korzystne.

Mianowicie kwas chloropalladowy H_2PdCl_6 jest związkiem nietrwałym. W podwyższonej temperaturze, już powyżej 50°C rozkłada się na kwas chloropalladowy i chlor według reakcji:



Właściwość tę wykorzystuje się w procesie produkcji katalizatora według wynalazku do uaktywniania węgla aktywnego. Mianowicie powstający podczas otrzymywania katalizatora, w czasie celowo spowodowanego rozkładu H_2PdCl_6 , chlor utlenia występujący w zmieszonym z reagującym roztworem węgla aktywnym związki siarki, zwłaszcza zatrzymujące katalizator siarczki, zamieniając je w substancje nieszkodliwe dla katalitycznych właściwości palladu.

Ponadto część chloru adsorbuje się na węglu aktywnym i po podwyższeniu pH zawiesiny, utlenia częściowo węgiel z wytworzeniem na powierzchni jego makrocząsteczek, licznych grup

funkcyjnych, podwyższających sorpcyjne właściwości węgla. To utleniające działanie chloru zarówno na sam węgiel aktywny jak i na występujące w nim zanieczyszczenia jest efektem bardzo korzystnym. Umożliwia to uzyskanie, w prosty sposób katalizatora palladowego na nośniku węglowym o wysokiej aktywności, bez zanieczyszczeń substancjami utleniającymi i produktami ich redukcji wprowadzonymi podczas przygotowywania węgla aktywnego sposobami dotychczas stosowanymi przez utlenianie kwasem azotowym.

W sposobie według wynalazku jedną prostą operacją zastąpiono szereg dotychczas stosowanych zabiegów, polegających na utlenianiu węgla kwasem azotowym, długotrwałym przemywaniu utlenionego węgla od kwasu azotowego, suszeniu węgla i mieszanii go z roztworem związku palladowego.

Ponadto w prostej operacji kontaktowania węgla aktywnego z roztworem zawierającym kwas chloropalladowy H_2PdCl_6 nasycą się równomierne węgiel aktywny związkiem palladu, a następnie po podwyższeniu pH środowiska osadza się ten pallad w nierozpuszczalnej postaci na węglu, kontynuując równocześnie utlenianie węgla, które zachodzi w wyniku działania tworzącego się w środowisku reakcji podchlorynu ($Cl_2 + 2NaOH = NaOCl + NaCl + H_2O$).

Jest to tym bardziej korzystne z uwagi na fakt, że roztwór zawierający kwas chloropalladowy otrzymuje się w prosty sposób przez chlorowanie palladu w obecności kwasu solnego.

To utlenianie węgla aktywnego poprzez działanie na niego chlorującym roztworem kwasu chloropalladowego umożliwia użycie do produkcji katalizatora tanich, łatwo dostępnych gatunków węgla aktywnego otrzymanych z węgla drzewnego, zamiast drogich gatunków węgla zwierzęcego z reguły stosowanych w dotychczasowych sposobach wytwarzania katalizatora palladowego o nośniku węglowym.

Otrzymany według wynalazku katalizator palladowy jest szczególnie przydatny do katalizowania reakcji w roztworach, ponieważ pallad jest w nim silnie związany z nośnikiem, wskutek czego rozproszenia palladu wykazuje on dużą aktywność, a sam nośnik którym jest utleniony węgiel aktywny, działa klarująco i oczyszczająco na roztwory. Ponieważ katalizator taki łatwo się odfiltruje możliwe jest dzięki temu również całkowite odzyskanie użytego w katalitycznej reakcji palladu.

Szczegółowo sposób otrzymywania katalizatora palladowego według wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania.

Przykład I. 10 kg roztworu zawierającego 0,5365 kg chlorku palladowego $PdCl_4$ i 1,0 kg 35% kwasu solnego zmieszano z 2 kg węgla aktywnego. Otrzymałą zawiesinę ogrzano do temperatury 343 K i mieszano w ciągu 1 godziny, po czym dodano do niej 13 kg 9% roztworu wodorotlenku sodowego, ogrzanego do temperatury 333 K. Następnie węgiel aktywny wraz z osadzonym na

nim tlenkiem palladowym oddzielono od ługów, przemyto wodą od chlorku sodowego i wysuszono. Uzyskano 2,46 kg katalizatora zawierającego 9,35% Pd.

Przykład II. 10 kg roztworu zawierającego 0,302 kg kwasu chloropalladowego H_2PdCl_6 i 0,353 kg kwasu chloropalladowego H_2PdCl_4 oraz 1,0 kg 35% kwasu solnego zmieszano z 1,5 kg węgla aktywnego. Powstałą zawiesinę ogrzano do temperatury 345 K i mieszano w ciągu 1 godziny, a następnie dozowano do niej 5% roztwór wodorotlenku sodowego do osiągnięcia $pH = 8,5$. Następnie zawiesinę mieszano w ciągu 1 godziny, po czym węgiel aktywny z osadzonym na nim tlenkiem palladowym odciągnięto od ługów, przemyto wodą od chlorku sodowego i wysuszono. Uzyskano 1,88 kg katalizatora zawierającego 12,23% Pd.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób utrzymywania katalizatora palladowego w postaci tlenku palladowego osadzonego na węglu aktywnym, polegający na nasycaniu odpowiednio przygotowanego węgla aktywnego, roztworem kompleksowych związków palladu, wytrąceniu tlenku palladowego przez podwyższenie pH otrzymanej zawiesiny oraz oddzieleniu uzyskanego katalizatora od ługów, przemyciu go wodą i wysuszeniu, **znamienny tym**, że do nasycania węgla aktywnego stosuje się roztwór kwasu chloropalladowego lub mieszaninę kwasu chloropalladowego i kwasu chloropalladowego w kwasie solnym, w ciągu 1 do 4 godzin i w temperaturze 293 do 373 K, korzystnie 333 do 353 K, po czym wytrąca się tlenek palladowy oraz oddziela katalizator od ługów znanym sposobem.