

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 130 601

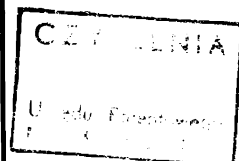
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 09 23 /P.226895/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 03 29

Opis patentowy opublikowano: 1985 12 14



Int. Cl.³ B01J 23/44

Twórcy wynalazku: Romuald Guczałski, Jerzy Wójcik, Benedykt Kubica,
Jerzy Wachniew

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Kaučuków i Tworzyw
Winylowych, Oświęcim /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA KATALIZATORA PALLADOWEGO

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora palladowego, stanowiącego pallad osadzony na żelu krzemionkowym.

Katalizatory palladowe są powszechnie stosowane w procesach uwodornienia węglowodorów nienasyconych, uwodorniania aldehydów i ketonów, uwodorniania związków aromatycznych, jak też w procesach dysproporcjonowania wodoru. Katalizatory te zawierają zwykle od 0,1 do kilku procent palladu, osadzonego na porowatym nośniku, takim jak węgiel aktywny, tlenek glinu lub żel krzemionkowy.

Aktywność katalizatorów palladowych zależy od rodzaju nośnika, jego struktury porowatej, sposobu nasycania i warunków obróbki termicznej.

Znane sposoby wytwarzania katalizatorów palladowych polegają na nasyceniu nośnika roztworem soli palladu, na przykład roztworem azotanu lub chlorku palladowego, a następnie obróbce termicznej, prowadzącej do rozkładu wprowadzonej soli do tlenku palladowego lub do metalicznego palladu. Sposób taki opisany jest przykładowo w patencie polskim nr 57 930. Sposoby otrzymywania katalizatorów metalicznych osadzonych na nośnikach porowatych, szeroko opisane są w monografii G.C.Bond'a pt. "Catalysis by metals" AP, New York /1962/. Według patentu polskiego nr 80 425, korzystne własności katalizatora uzyskuje się przez nasycenie nośnika wodno-alkoholowym roztworem kompleksowej soli palladowej Na_2PdCl_4 . Znany jest też sposób wytwarzania katalizatora palladowego według patentów polskich nr 80 871 i 99 997, polegający na nasyceniu nośnika roztworem zawierającym karbonyl palladu i suszeniu spreparowanego katalizatora pod zmniejszonym ciśnieniem.

Znany jest sposób nanoszenia aktywnej powłoki na ziarno katalizatora według patentu polskiego nr 105 832, polegający na tym, że nośnik katalizatorów nasycy się cieczą organiczną w ilości nie przekraczającej stanu nasycenia nośnika, po czym dodaje się roztwór katalitycznie aktywnych składników. W wyniku nasycenia porowatego nośnika cieczą organiczną następuje zablokowanie jego porów, przez co aktywna substancja katalityczna

osadza się tylko na zewnętrznej powierzchni ziarna. Tak sporządzone katalizatory są szczególnie przydatne do procesów limitowanych dyfuzją reagentów do zewnętrznej powierzchni ziarna. Tego rodzaju katalizatory nie są przydatne do procesów, których szybkość jest ograniczona przebiegiem samej reakcji na aktywnej powierzchni katalizatora.

Celem wynalazku było opracowanie takiego sposobu wytwarzania katalizatora palladowego, który doprowadziłby do równomiernego wprowadzenia substancji aktywnej na całej wewnętrznej powierzchni nośnika. W wyniku prowadzonych badań nieoczekiwanie okazało się, że katalizatory palladowe sporządzone na żelu krzemionkowym poprzez impregnację żelu roztworem azotanu palladowego, wykazują znacznie wyższą aktywność, jeżeli do żelu krzemionkowego, przed nasyceniem go solą palladu, wprowadzi się niektóre czynne związki organiczne, powodujące równomierne rozmieszczenie substancji aktywnej na całej powierzchni nośnika.

Sposób wytwarzania katalizatora palladowego według wynalazku polega na tym, że szerokoporowaty żel krzemionkowy miesza się w stosunku 10:0,05-0,5 z związkami organicznymi, zawierającymi wiązania etylenowe, a następnie nośnik poddaje się leżakowaniu w czasie kilkunastu minut do kilku godzin, w zależności od lotności wprowadzonego związku organicznego. Tak przygotowany nośnik nasyci się w znany sposób roztworem azotanu palladowego do zawartości 0,1-5% wagowych metalicznego Pd, po czym katalizator poddaje się obróbce termicznej do temperatury 400-800 K. Jako związki organiczne wprowadzane do żelu krzemionkowego stosuje się olefiny, nienasycone aldehydy, monomery winylowe, a szczególnie korzystny efekt uzyskuje się przy zastosowaniu węglowodorów o uaktywnionym wiązaniu podwójnym, jak styren lub beta-pinen.

Związek organiczny wprowadza się do nośnika w takiej ilości, aby utworzyć tylko warstwę adsorpcyjną na jego powierzchni nie doprowadzając do kondensacji kapilarnej i blokowania por nośnika. Wprowadzone związki obniżają temperaturę rozkładu azotanu palladowego do tlenku palladu, który w tym przypadku zachodzi już w temperaturze około 340 K, a więc jeszcze przed odparowaniem wody. Zapewnia to równomierne osadzenie tlenku palladowego na całej powierzchni wewnętrznej żelu.

Sposób według wynalazku jest bliżej przedstawiony w przykładach postępowania.

P r z y k ł a d I. Przygotowano sześć próbek po 100 g żelu krzemionkowego, oznaczonych symbolami P-1, do P-6. Do próbek P-2 do P-6 wprowadzono odpowiednio 0,5 g, 1 g, 2,5 g, 5 g i 10 g terpentyny balsamicznej. Po godzinie leżakowania do każdej z próbek dodano 2,5 g palladu w postaci 5% roztworu azotanu palladowego, po czym próbki wysuszono i wyprażono w temperaturze 700 K. Otrzymane katalizatory, po roztarciu w moździerzu, zastosowano do procesu dysproporcjonowania kalafonii. Proces dysproporcjonowania prowadzono przez godzinę w temperaturze 493 K, przy stężeniu katalizatora 10 g na 1 kg kalafonii. Aktywność katalizatora wyrażono stopniem przereagowania kwasu abietynowego do kwasów dehydroabietynowego i czterohydroabietynowego. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Symbol próbki	Ilość wprowadzonej do żelu terpentyny w % wagowych	Aktywność katalizatora w %
P-1	-	85,2
P-2	0,5	95,0
P-3	1,0	98,3
P-4	2,5	99,5
P-5	5,0	97,2
P-6	10,0	95,5

Najwyższą aktywność posiadała próbka o symbolu P-4, gdzie do żelu krzemionkowego dodano 2,5% wag. terpentyny balsamicznej. Próbkę katalizatora o symbolu P-4 zastosowano również do procesu uwodornienia heksenu do heksanu. Proces prowadzono w reaktorze przepływowym. Praktycznie całkowite uwodornienie heksanu /około 99%/ osiągnięto w temperaturze 400 K przy pięciokrotnym nadmiarze wodoru i szybkości objętościowej heksenu 500 h⁻¹. W tych samych warunkach przy zastosowaniu katalizatora o symbolu P-1, stopień uwodornienia heksenu wynosił około 80%. Próbkę katalizatora o symbolu P-1 i P-4 zastosowano ponadto do procesu uwodornienia benzenu. Uwodornienie prowadzono w reaktorze przepływowym ze złożem stacjonarnym, w temperaturze 400 K. Stosowano szybkość objętościową benzenu 1,0 h⁻¹ przy stosunku molowym C₆H₆ : H₂ jak 1:20. W obecności katalizatora P-1 otrzymano 24% uwodornienia benzenu do cykloheksanu, a w obecności katalizatora P-4 50% uwodornienia. W podanych wyżej warunkach przeprowadzono również proces uwodornienia acetonu do izopropanolu. W obecności katalizatora P-1 otrzymano 30% przereagowania acetonu do izopropanolu, a w obecności katalizatora P-4 odpowiednio 64%.

P r z y k ł a d II. Próbkę żelu krzemionkowego zmieszano z substancjami podanymi w tabeli 2, wprowadzając na 100 g żelu 2,5 g danej substancji. Po godzinie leżakowania do próbek dodano roztwór azotanu palladowego w ilości potrzebnej do uzyskania zawartości 2,5% wagowych Pd w gotowym katalizatorze. Próbkę wysuszono i wyprażono w temperaturze 700 K. Aktywność otrzymanych katalizatorów określono w procesie dysproporcjonowania kalafonii jak w przykładzie I. Wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Symbol próbki	Substancja dodana do żelu krzemionkowego	Aktywność katalizatora w %
P-7	okten	91,5
P-8	etylobenzen	84,5
P-9	styren	97,0
P-10	cymen	85,5
P-11	beta-pinen	99,3
P-12	aldehyd masłowy	70,0
P-13	aldehyd krotonowy	91,7
P-14	metakrylan metylu	88,5

Przedstawione w tabeli wyniki wykazują, że aktywność katalizatorów otrzymanych przy zastosowaniu żelu krzemionkowego, do którego uprzednio wprowadzono substancje posiadające wiązania etylenowe, jest wyższa w porównaniu z katalizatorem otrzymanym na czystym żelu. Substancje nie posiadające wiązań etylenowych, jak etylobenzen czy cymen zachowują się biernie a aldehyd masłowy działa wręcz niekorzystnie.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania katalizatora palladowego, stanowiącego pallad osadzony na żelu krzemionkowym, uzyskiwanego przez nasycenie żelu roztworem azotanu palladowego, wysuszenie i wyprażenie, z n a m i e n n y t y m, że szerokoporowaty żel krzemionkowy miesza się w stosunku 10:0,05-0,5 z związkami organicznymi zawierającymi wiązania etylenowe, a następnie nośnik poddaje się leżakowaniu w czasie kilkunastu minut do kilku godzin, w zależności od lotności wprowadzonego związku organicznego i tak przygotowany nośnik nasyci się roztworem azotanu palladowego do zawartości 0,1 do 5% wagowych metalicznego Pd, po czym katalizator poddaje się obróbce termicznej do temperatury 400 do 800 K.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako związki organiczne, zawierające wiązania etylenowe, stosuje się olefiny, nienasycone aldehydy, monomery winylowe, a szczególnie korzystnie węglowodory o uaktywnionym wiązaniu podwójnym, jak styren lub beta-pinen.