



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.12.1968 (P. 130822)

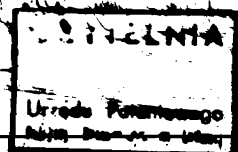
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973)

Opis patentowy opublikowano: 30.03.1976

MKP C07c 63/26

Int. Cl.² C07C
63/26
63/32



Twórcy wynalazku: Delbert Henry Meyer, Bernard Lee Meyers, Hans Peter Pohlmann

Uprawniony z patentu: Standard Oil Company, Chicago, Illinois, (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób oczyszczania zanieczyszczonych kwasów wielokarboksylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania zanieczyszczonych kwasów wielokarboksylowych przez działanie wodorem w obecności katalizatora.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3058997 podano sposób oczyszczania surowego produktu, otrzymywanego przy wytwarzaniu kwasu ftalowego przez utlenianie ksyleny azotowym kwasem. Sposób ten polega na działaniu wodorem w obecności katalizatora na topliwą produkt, będący pochodną zanieczyszczonego kwasu ftalowego lub na roztwór tego produktu w polarnym rozpuszczalniku i następnie destylacji topliwego produktu, powstającego w wyniku redukcji katalitycznej. Oczyszczony produkt nie jest wolnym kwasem, lecz raczej destylatem topliwej pochodnej, będącej w przypadku oczyszczania kwasu tereftalowego lub izoftalowego estrem dwualkilowym, na przykład dwumetylowym.

Według tej metody, jako katalizator stosuje się metale szlachetne z VIII grupy okresowego układu pierwiastków osadzone na stałym nośniku lub wypełniaczu. Belgijski opis patentowy nr 645853 opisuje oczyszczanie zanieczyszczonego kwasu tereftalowego przez rozpuszczenie go w wodzie w temperaturze wyższej niż 200°C i pod ciśnieniem utrzymującym wodę w stanie ciekłym, działanie wodorem na otrzymany roztwór w obecności katalizatora uwodorniania, najlepiej metalu szlachetnego z VIII grupy, osadzonego na węglu, oddzielenie roztworu reakcyjnego od katalizatora, wytrą-

2

cenie kwasu tereftalowego z oddzielonego roztworu i odzyskanie oczyszczonego kwasu tereftalowego z wodnego ługu macierzystego, zawierającego zanieczyszczenia, a następnie przemycie i wysuszenie odzyskanego kwasu tereftalowego.

Zanieczyszczone produkty kwasu tereftalowego i izoftalowego, które powstały w wyniku utleniania ksylenów kwasem azotowym lub tlenem cząsteczkowym, na przykład tlenem gazowym lub powietrzem, w fazie ciekłej, w obecności kwasu octowego i metalicznych katalizatorów utleniania w połączeniu z aktywatorami i/lub inicjatorami utleniania łańcucha bocznego, takiego jak substancje wydzielające brom lub jak aldehyd octowy czy metyloetyloketon, zawierają jako zanieczyszczenia kwasu formylobenzoosowy i dające się redukować substancje barwne i/lub substancje będące źródłem ciał barwiących.

Żadna ze znanych publikacji nie omawia znaczenia, jakie dla przebiegu procesu oczyszczania ma powierzchnia właściwa kryształitów katalizatorów stosowanych do oczyszczania kwasów wielokarboksylowych i publikacje te nie podają żadnych danych liczbowych dotyczących wielkości tej powierzchni, a jakość znanych katalizatorów oceniano wyłącznie przez oznaczanie ich aktywności drogą prób. Obecnie stwierdzono, że ogromna większość znanych katalizatorów stosowanych w procesach oczyszczania kwasów wielokarboksylowych ma kryształity o powierzchni właściwej 0,2 — 0,5 m²/g.

W obu wspomnianych wyżej sposobach oczyszczania jako katalizator stosuje się metaliczny pallad osadzony na stałym nośniku, zwłaszcza na węglu. Aby taki katalizator ułatwiał redukcję, powinien odznaczać się wysoką skutecznością i znaczną selektywnością oraz dostatecznie długim okresem skuteczności. Jeśli skuteczność katalizatora jest niska, wówczas wysiłki zmierzające do podwyższenia jej przez stosowanie mocniejszego działania wodoru, na przykład przez zastosowanie większego stężenia wodoru i/lub wyższej temperatury redukcji, prowadzą do niepożądanych procesów redukcji pierścienia benzenowego, grup kwasu karboksylowego i nawet bezwodnika ftalowego. Szybkie zużycie się katalizatora i związana z tym jego mała wydajność, wyrażona w częściach wagowych kwasu ftalowego na 1 część wagową katalizatora, zwiększa tak znacznie koszt oczyszczania, że staje się ono ekonomicznie nieuzasadnione i w zasadzie bezcelowe z technicznego punktu widzenia. W związku z tym, w przypadku katalitycznej redukcji zanieczyszczeń występujących w kwasach aromatycznych, a pochodzących z utlenienia związków aromatycznych z podstawnikiem metylowym za pomocą kwasu azotowego lub tlenu cząsteczkowego w obecności palladu osadzonego na stałym nośniku, świeży katalizator palladowy powinien odznaczać się wysoką początkową skutecznością, utrzymywać wysoką skuteczność, powinien wykazywać selektywność i zachowywać te cechy w ciągu długiego czasu pracy.

Sposób według wynalazku nie ma opisanych wyżej wad i umożliwia oczyszczanie kwasów wielokarboksylowych, zwłaszcza kwasów aromatycznych z uniknięciem powstawania uciążliwych produktów ubocznych. Sposób ten polega na tym, że na wodny roztwór zanieczyszczonego kwasu działa się wodorem w temperaturze powyżej 200°C i pod ciśnieniem dostatecznym do utrzymania roztworu w stanie cieczy oraz w obecności katalizatora zawierającego krystaliny palladu zdyspergowane na nośniku węglowym, przy czym zawartość palladu w katalizatorze wynosi 0,1 — 10% a korzystnie 0,2 — 1% w stosunku wagowym. Cechą sposobu według wynalazku jest to, że stosuje się katalizator, którym krystaliny palladu mają powierzchnię właściwą wynoszącą 0,6 — 3,0 m²/g, a korzystnie 0,8 — 1,75 m²/g.

Sposób według wynalazku opiera się na nieoczekiwanym stwierdzeniu, że jeżeli w opisanych wyżej warunkach stosuje się katalizator zawierający krystaliny palladu o powierzchni właściwej wynoszącej co najmniej 0,6 m²/g, wówczas efektywność takiego katalizatora zwiększa się co najmniej stokrotnie w porównaniu ze skutecznością katalizatorów stosowanych w znanych sposobach. Sposób według wynalazku umożliwia na przykład całkowite usunięcie kwasu p-formylobenzoesowego, stanowiącego zanieczyszczenia aromatycznych kwasów wielokarboksylowych, na przykład kwasu tereftalowego.

Sposób według wynalazku nadaje się szczególnie do oczyszczania wodnych roztworów zanieczyszczonego kwasu tereftalowego i/lub kwasu izoftalowego, zawierających 10 — 50 części wagowych tych

kwasów na 100 części wagowych wody. Roztwory takie w temperaturze niezbędnej do rozpuszczenia wspomnianych ilości substancji rozpuszczają bowiem w zasadzie wszelkie inne stosowane w znanych sposobach stałe nośniki katalizatorów, takie jak tlenek glinu, krzemionka, tlenek krzemowo-glinowy, węglík krzemu, różne odmiany ziemi okrzemkowej i podobne substancje. Te rozpuszczone substancje powodują dodatkowe zanieczyszczenie odzyskanego produktu solami glinowymi, krzemowymi itp. wspomnianych kwasów. Zanieczyszczenia w postaci soli można wprawdzie usunąć przez dodatkowe operacje, ale wówczas proces oczyszczania staje się niewspółmiernie bardziej złożony, a przez to technicznie niekorzystny. W odróżnieniu od tego, katalizator stosowany w procesie według wynalazku nie ulega rozpuszczeniu w oczyszczanym roztworze.

W przypadku układów z rozpuszczalnikiem polarnym, działającym mniej korozyjnie na stały nośnik lub w zastosowaniu do topliwych pochodnych aromatycznych kwasów wielokarboksylowych lub też w zastosowaniu do innych aromatycznych kwasów wielokarboksylowych, poza kwasem izo- i/lub tereftalowym, można zgodnie z wynalazkiem stosować również inne zwykle stosowane stałe nośniki substancji katalitycznych, na przykład tlenek glinu, krzemionkę, tlenek krzemowo-glinowy, węglík krzemu, ziemi okrzemkowe itp.

Nośnik węglowy katalizatora stosowanego w procesie według wynalazku może występować w każdej stałej postaci, na przykład takiej jak włókna przędzy, siatka, płatki, kulki lub pastylki.

Przy badaniu początkowej skuteczności katalizatorów zawierających metaliczny pallad na nośniku, a stosowanych do oczyszczania aromatycznych kwasów wielokarboksylowych przez katalityczne działanie wodoru, stwierdzono, że poszczególne próbki świeżo przygotowanego katalizatora różniły się między sobą tak znacznie, że współczynnik różnicy równał się około 1000. Stwierdzono również, że gdy zastosowano w praktyce katalizatory składające się z metalicznego palladu osadzonego i/lub wypełniającego stały nośnik, wówczas użyteczny okres pracy katalizatora wahał się w granicach 100 — 3000 części wagowych aromatycznego kwasu wielokarboksylowego na 1 część wagową katalizatora, przy użyciu katalizatorów o tej samej wagowej zawartości procentowej palladu i nośników o dużej powierzchni, na przykład 1000 — 3000 m²/g. Dotychczas sądzono, że powierzchnia nośnika jest jedynym podstawowym miernikiem skuteczności katalizatorów, składających się z metalicznego palladu osadzonego na nośniku. Obecnie jednak nieoczekiwanie stwierdzono, że powierzchnia właściwa metalicznego palladu jest najbardziej istotna zarówno dla skuteczności, jak i dla okresu pracy katalizatorów składających się z metalicznego palladu osadzonego i/lub wypełniającego stałe nośniki, szczególnie nośniki węglowe w przypadku, gdy katalizator stosuje się do oczyszczania aromatycznych kwasów wielokarboksylowych w nieobecności atomów miedzi, siarki i innych znanych trucizn katalizatorów palladowych.

Obliczono temperaturę początkowego wzrostu krystalitów metalicznego palladu stosując prawo Tammanna i stwierdzono, że wynosi ona 900°C, co znacznie odbiega od temperatury 100° — 475°C, stosowanej podczas oczyszczania aromatycznych kwasów wielokarboksylowych. Jednakże nawet w braku znanych trucizn, skuteczność działania katalicznego palladu osadzonego na nośniku spada znacznie w tej niższej temperaturze bez jakiegokolwiek usuwania substancji metalicznego palladu z katalizatora na nośniku. Stwierdzono, że temperatura początkowego wzrostu krystalitów palladu znajduje się poniżej 200°C. O ile jednak ta różnica pomiędzy temperaturą obliczoną równą 900°C i rzeczywistą temperaturą początkowego wzrostu krystalitów metalicznego palladu wyjaśniła nieoczekiwane zmniejszenie skuteczności katalitycznej, to nie wskazała ona na znaczenie wielkości krystalitu dla prędkości przemiany, ani na szybkość wzrostu rozmiarów krystalitów, której można oczekiwać w granicach temperatury 100 — 475°C.

Stwierdzono na drodze ogrzewania palladu na nośniku w atmosferze argonu jako gazu objętnego, że w miarę wzrostu temperatury, wzrost krystalitów metalicznego palladu jest dostatecznie powolny w granicach temperatury 100° — 475°C, a szczególnie 100° — 375°C. Nie rozwiązuje to jednak zadania znalezienia krytycznego rozmiaru lub powierzchni krystalitu metalicznego palladu na nośniku. W celu określenia tej wielkości zastosowano pojedyncze źródła metalicznego palladu na nośniku i poszczególne porcje ogrzewano w atmosferze argonu do określonej temperatury i utrzymywano w tej temperaturze przez okres czasu konieczny do osiągnięcia wzrostu krystalitów. Powierzchnię właściwą krystalitów obliczono na podstawie danych uzyskanych z dyfrakcji promieni X sposobem, który opisano niżej. Następnie wybrane próbki katalizatora zbadano pod względem skuteczności katalitycznej. Powierzchnię właściwą metalicznego palladu na nośniku obliczono na podstawie danych uzyskanych z dyfrakcji promieni X, na znanej ilości palladu na nośniku oraz na założeniu, że w procesie katalizy bierze udział 5 ścian każdego sześciangu krystalitu palladu. Zastosowano następujące równanie dla obliczenia powierzchni właściwej (A) wyrażonej w m²/g:

$$A = \frac{42 \cdot X \cdot Pd_x}{Pd_y} + \frac{42 \cdot X \cdot Pd_w - Pd_x}{12}$$

w którym A oznacza m² Pd/g katalizatora, Pd_x oznacza procent wagowy Pd w stosunku do całkowitego ciężaru katalizatora, określony przy pomocy dyfrakcji promieni X Pd_w oznacza całkowity procent wagowy Pd w stosunku do całkowitego ciężaru katalizatora, a Pd_y oznacza przekątną krystalitu wyrażoną w angstromach, określoną w oparciu o płaszczyznę 111/ $\sqrt{3}$.

W powyższym określeniu powierzchni, procent wagowy palladu znaleziony za pomocą dyfrakcji promieni X określono doświadczalnie przez porównanie wskazania próbki poddanej analizie z prób-

ką palladu na stałym nośniku, którą ogrzewano w atmosferze argonu w temperaturze stopniowo coraz wyższej aż do zaniku różnicy we wskazaniach dyfrakcji promieni X dla palladu. Wartość 12 przyjęto jako założoną krawędź krystalitu palladu nie wykrytego przez zastosowaną aparaturę rentgenograficzną.

Pomiary dyfrakcji promieni X wykonano za pomocą aparatu do dyfrakcji promieni X, model XRD-5 produkcji firmy General Electric. Zastosowano szczelinę wyjściową 3° i wyjściową 0,3°. Warunki pomiaru obejmowały promieniowanie preparatu miedzi, prędkość rozwinięcia 0,82° 2θ w ciągu minuty i stały czas 65 sekund. Stwierdzono, że stała rozszerzenia zakresu przyrządu wynosi 0,34° θ. Wielkość krystalitu obliczono na podstawie równania Scherrera $D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$. Założono, że K = 1,0. Zastosowano metodę Warrena do poprawek przy rozszerzaniu zakresu przyrządu.

Pojedyncze źródło metalicznego palladu osadzonego na nośniku węglowym ogrzewano w atmosferze argonu stopniowo do temperatury pokojowej 25° do temperatury 870°C. Działaniu wysokiej temperatury poddano 11 próbek metalicznego palladu osadzonego na nośniku, wyjmując je ze strefy ogrzewania i poddając badaniu dyfrakcji promieni X. Dla wybranych 5 próbek oznaczono całkowitą powierzchnię właściwą (Pd plus nośnik), aby upewnić się, czy nie nastąpiło zniszczenie nośnika. Te same 5 wybranych próbek zbadano pod względem skuteczności katalitycznej. Tablica 1 przedstawia dla każdej z 11 próbek (od A do K) przebieg obróbki cieplnej, długość przekątnej kryształu Pd w Å i obliczony procent wagowy palladu dla wskazanej długości. Dla 5 wybranych próbek podano też ich całkowite powierzchnie właściwe (Pd plus nośnik) i powierzchnię właściwą krystalitu palladu.

Dane zawarte w tablicy 1 pozwalają wywnioskować, że zmiana średniej wielkości krystalitu w temperaturze 175 — 535°C była nieznaczna, a ilość palladu wykryta przez promienie X wzrosła w tych granicach temperatury. Z danych w tablicy 1 można też wywnioskować, że w temperaturze wyższej niż 535°C, średnia wielkość krystalitu wzrastała wraz ze wzrostem temperatury, a wzrostom wielkości towarzyszyło odpowiednie zmniejszenie powierzchni właściwej krystalitu.

Skuteczność katalityczną próbek A, E, F, G i J zbadano, stosując każdą z nich w 5 katalitycznych reakcjach działania wodorem na wodne roztwory zanieczyszczonego kwasu tereftalowego. Zanieczyszczony kwas tereftalowy zawierał 9500 części wagowych kwasu p-formylobenzoesowego na milion części wagowych kwasu tereftalowego. Autoklaw typu wahlowej bomby napełniono zanieczyszczonym kwasem tereftalowym, wodą odsoloną i katalizatorem w takich ilościach, aby na każde 100 części wody wypadało 8,57 części zanieczyszczonego kwasu tereftalowego i 0,4 części katalizatora na każde 30 części zanieczyszczonego kwasu tereftalowego.

Tablica 1

Zmiana wielkości krystalitu Pd jako funkcja temperatury

Próbka	Obróbka cieplna		Długość przekątnej, Å	% wagi wy Pd obliczony	Powierzchnia właściwa m ² /g	
	Czas	Temperatura			Pd	całkowita
A		brak	122	22	1,49	1554
B	3 godziny, dalsze	175°C	107	34		
C	5 godzin	175°C	133	37		
D	3 godziny,	260°C	123	41		
E	3 godziny,	370°C	128	59	1,03	1260
F	3 godziny,	458°C	122	72	0,72	1583
G	3 godziny,	535°C	131	95	0,37	1624
H	5 godzin,	618°C	168	102		
I	4 godziny,	705°C	197	118	0,19	1930
J	3 godziny,	797°C	197	98		
K	3 godziny,	870°C	214			

Powietrze usunięto z autoklawu za pomocą azotu, autoklaw napełniono wodorem do ciśnienia 14 atn w temperaturze pokojowej 25°C, uszczelniono i ogrzano do temperatury 245°C. Zawartość autoklawu utrzymywano w temperaturze 245°C i kołysano autoklaw w ciągu 2 godz. Następnie przerwano ogrzewanie i kołysanie, autoklaw z zawartością chłodzono do temperatury pokojowej, przy której pozostało ciśnienie 14 atn. Po wyrównaniu ciśnień, zawartość autoklawu przemyto wodą i odsączono. Osad przemyto wodą i wysuszono do stałego ciężaru w temperaturze 110°C. Katalizator usunięto z każdego wysuszonego produktu. Produkty pozbawione katalizatora poddano analizie na zawartość kwasu p-formylobenzoesowego. Wyniki tych ocen skuteczności podano w tablicy 2.

Tablica 2

Ocena skuteczności katalizatora

Katalizator		Kwas p-formylobenzoesowy. Zawartość w suchym produkcie (części na milion)
Próbka	Powierzchnia właściwa Pd m ² /g	
A	1,49	30
E	1,03	46
F	0,72	456
G	0,37	1410
I	0,19	3475

Dane zawarte w tablicy 2 wskazują na nagły spadek skuteczności katalitycznej, odpowiadający powierzchni właściwej 0,72 — 0,37 m²/g i na decydujące znaczenie powierzchni właściwej. Aby ustalić tę zależność pomiędzy powierzchnią właściwą Pd, a skutecznością katalityczną, przygotowano 14 innych próbek katalizatora, składających się z palladu na nośnikach węglowych pochodzących z 4

różnych źródeł. Wszystkie te próbki miały jednakowe stężenie metalicznego palladu. Powierzchnię właściwą palladu w tych próbkach obliczono sposobem opisanym uprzednio. Następnie każdą z próbek poddano badaniu oceny skuteczności katalitycznej, opisanemu w związku z danymi otrzymanymi i zestawionymi w tablicy 2.

W tablicy 3 podano powierzchnię właściwą Pd w m²/g i zawartość kwasu p-formylobenzoesowego w suchym produkcie — kwasie tereftalowym.

Tablica 3

Powierzchnia właściwa Pd i oceny skuteczności świeżych próbek katalizatorów

Próbka katalizatora	Powierzchnia właściwa Pd m ² /g	Kwas p-formylobenzoesowy. Zawartość w suchym produkcie. (części na milion)
1	1,75	21
2	1,67	20
3	1,45	14
4	1,38	32
5	1,34	17
6	1,34	21
7	1,26	13
8	1,22	17
9	1,21	14
10	0,69	92
11	0,69	27
12	0,62	32
13	0,59	650
14	0,37	1240

W tablicy 4 podano dane z wykresu, w którym na osi odciętych przedstawiono wartości powierzchni właściwej Pd w m²/g, a na osi rzędnych stężenie kwasu p-formylobenzoesowego w suchym produkcie (części na milion). Przyjmując za 200%

skuteczność odpowiadającą powierzchni właściwej Pd równej $0,64 \text{ m}^2/\text{g}$ i stężeniu kwasu p-formylobenzoesowego równemu 200 części na milion, można określić dowolną, lecz względną skuteczność katalizatora wyrażoną w procentach od wartości powierzchni właściwej $0,64 \text{ m}^2/\text{g}$. Pokazano to również w tablicy 4.

Tablica 4

Zależność skuteczności katalizatora od powierzchni właściwej Pd

Powierzchnia właściwa Pd, m^2/g	Stężenie kwasu p-formylobenzoesowego, części na milion	Skuteczność względna %
0,19	3480	5,75
0,35	1240	11,1
0,40	960	20,8
0,50	500	40,0
0,60	260	77,0
0,64	200	100,0
0,67	150	133,5
0,70	120	167
0,74	100	200
0,80—1,75	średnio 20	1000

Bardziej ważnym stwierdzeniem niż przyjęte procentowo wartości względnej skuteczności oparte na skuteczności katalizatora o powierzchni właściwej $0,65 \text{ m}^2/\text{g}$ jest nagły wzrost skuteczności spowodowany przez wzrost powierzchni właściwej Pd w zakresie $0,50 - 0,60 \text{ m}^2/\text{g}$. Ten nagły wzrost pozwala ustanowić krytyczną pozycję układu katalitycznego według wynalazku, składającego się ze stałego nośnika, na którym osadzono metaliczny pallad lub wypełniono metalicznym paliadem mającym krystality o powierzchni właściwej większej od $0,60 \text{ m}^2/\text{g}$.

Jeszcze większy nawet skok skuteczności katalizatorów metalicznego palladu na nośniku, których krystality mają powierzchnię właściwą większą niż $0,80 \text{ m}^2/\text{g}$, potwierdza zalety katalizatora stosowanego w procesie według wynalazku.

Wynalazek opiera się na szczególnym odkryciu krytycznej wartości powierzchni właściwej krystalitu Pd dla metalicznego palladu na nośniku, a nie na ogólnej koncepcji, że powierzchnia właściwa katalizatorów na nośniku jest istotna dla katalizy. Ponieważ wiadomo, że nośniki węglowe same przez się wywierają nieznaczny wpływ lub nie wywierają żadnego wpływu katalitycznego, szczególnie w procesach redukcji, to znaleziona wartość krytyczna dla metalicznego palladu na nośniku węglowym nie zawęża podanej szerszej koncepcji dotyczącej innych stałych materiałów nośnikowych. Tak więc w przypadku redukcji katalitycznej lub innych procesów katalitycznych, w których metaliczny pallad na nośniku spełnia funkcję katalizatora, skuteczność katalityczna może być znacznie zwiększona przez użycie nośników innych niż węglowe, jeśli powierzchnia właściwa krystalitów palladu jest większa od $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$, a korzystnie większa od $0,80 \text{ m}^2/\text{g}$.

Sposób wytwarzania katalizatora stosowanego w procesie według wynalazku polega na osadzeniu dającej się redukować soli palladu na stałej substancji nośnikowej i na poddaniu produktu sól-nośnik redukcji wodorem w temperaturze poniżej 538°C , korzystnie zaś poniżej 455°C , a zwłaszcza poniżej 260°C . Dane zawarte w tablicy 1 pozwalają stwierdzić, że powierzchnia właściwa krystalitów palladu w temperaturze poniżej 455°C jest wyższa od $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$, a w temperaturze poniżej 260°C jest wyższa od $1,00 \text{ m}^2/\text{g}$. A więc podanie tych właśnie temperatur jako kolejno coraz bardziej odpowiednich dla redukcji soli palladu do metalicznego palladu jest w pełni uzasadnione i ma związek z wyrażoną i określoną wielkością krytyczną powierzchni właściwej krystalitów palladu.

Poniżej podaje się przykłady wyjaśniające sposób wytwarzania palladu na nośniku, o krystalitach mających krytyczną wielkość powierzchni właściwej. Jako nośniki stosuje się różne postacie węgla, a jako źródło metalicznego palladu stosuje się wodne roztwory lub pasty soli palladu. Temperaturę redukcji zmienia się, aby uzyskać krystalitality palladu o różnej powierzchni właściwej. Siatkę z włókienek węglowych zawiesza się w wodnym roztworze chlorku palladu w ciągu 24 godzin, suszy, a następnie poddaje redukcji w atmosferze wodoru. Wytłoczone pastylki węglowe o średnicy $1,59 \text{ mm}$ i długości $3,18 \text{ mm}$ miesza się z hydrozolem palladu, aby nanieść pokrycie na pastylki. Pokryte pastylki suszy się i poddaje redukcji w atmosferze wodoru. Granulki węglowe (sito 4-8 mesh według Tylera) miesza się z wodnym roztworem azotanu palladu, odsącza od cieczy, suszy i poddaje redukcji w atmosferze wodoru. Temperaturę redukcji i typowe wielkości krystalitów palladu podano w tablicy 5.

Tablica 5

Przygotowanie palladu na nośniku węglowym

Postać nośnika	Temperatura redukcji $^\circ\text{C}$	Powierzchnia właściwa krystalitów Pd, m^2/g
Siatka	370	1,0 — 1,05
Pastylki	200—225	1,7 — 1,4
Granulki	455	0,65 — 0,7

Redukcję osadzonej soli palladowej do palladu metalicznego korzystnie prowadzi się w temperaturze niższej od temperatury, w której katalizator ma być stosowany, aby zapewnić możliwie największą początkową wartość powierzchni właściwej krystalitów. Tak prowadzona redukcja nie tylko zapewnia największą możliwą powierzchnię właściwą krystalitów i najwyższą początkową aktywność katalizatora, ale również zapewnia dłuższy okres pracy katalizatora, gdyż zmniejszanie powierzchni właściwej krystalitów zacznie się od wyższej wartości początkowej powierzchni i będzie trwało dłużej, za nim osiągnie krytyczną powierzchnię krystalitów, a tym samym obszar braku aktywności.

Stwierdzono również, że połączenie wysokiej wartości powierzchni właściwej nośnika, gdy stosuje się węgiel jako stały nośnik, z wysoką wartością powierzchni właściwej krystalitów palladu, zapewnia nie tylko wysoką aktywność i długi okres pracy katalizatora, ale również opóźnia wzrost krystalitów palladu zanim osiągną one obszar niskich wartości powierzchni właściwej poniżej wartości krytycznej $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$, to jest obszar braku aktywności katalizatora. Przez określenie „wysoka wartość powierzchni właściwej” nośnika węglowego rozumie się obszar wartości wyrażonych w m^2/g , większych od $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, a korzystnie wynoszących $1500 - 5000 \text{ m}^2/\text{g}$. Na przykład, katalizatory palladowe na nośniku, zawierające 0,5% wagowych palladu wypełniającego granulki węglowe o powierzchni właściwej krystalitów palladu wynoszącej $1,4 - 1,8 \text{ m}^2/\text{g}$, można stosować do usuwania kwasu p-formylobenzoesowego z zanieczyszczonego kwasu tereftalowego rozpuszczonego w odsolonej wodzie, przez działanie wodorem aż do osiągnięcia zawartości kwasu p-formylobenzoesowego w odzyskanym przemytym i wysuszonym kwasie tereftalowym mniejszej niż 20 części na milion. Proces można prowadzić działając wodorem w temperaturze 300°C i pod ciśnieniem utrzymującym roztwór w fazie ciekłej przy 20% wagowych zanieczyszczonego kwasu tereftalowego w roztworze i przy okresie pracy katalizatora równym ponad 3000 kg kwasu tereftalowego na $1,0 \text{ kg}$ katalizatora. Gdy powierzchnia właściwa nośnika węglowego jest mała, poniżej $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, a powierzchnia właściwa krystalitów palladu równa się $0,5 - 0,6 \text{ m}^2/\text{g}$, to okres pracy katalizatora wynosi mniej niż 500 kg kwasu tereftalowego na $1,0 \text{ kg}$ katalizatora dla uzyskania stężenia kwasu p-formylobenzoesowego w odzyskanym przemytym i wysuszonym kwasie tereftalowym, równego 20 ppm .

Przedstawione wyżej fakty wykazują decydujące znaczenie wielkości powierzchni właściwej krystalitów metalicznego palladu na stałym nośniku. Ustalono, że w przeciwieństwie do obliczonej

temperatury początkowego wzrostu krystalitów palladu wynoszącej 900°C , rzeczywista temperatura początkowa wzrostu krystalitów jest znacznie niższa, a mianowicie wynosi poniżej 200°C . Ustalono również, że pomimo stosunkowo niskiej temperatury początkowej wzrostu krystalitów, wzrost ten, którego początek odpowiada wysokiej skuteczności przejawiającej się w postaci dużej powierzchni właściwej krystalitów, a który doprowadza do zaniku aktywności przy małej powierzchni właściwej, jest wystarczająco powolny w temperaturze do około 530°C , a więc, że powierzchnia właściwa krystalitów, a przez to skuteczność katalizatora może być utrzymana przez długi okres użytecznej pracy katalizatora.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania zanieczyszczonych kwasów wielokarboksylowych, zwłaszcza kwasu tereftalowego, przez działanie na wodny roztwór zanieczyszczonego kwasu wodorem w temperaturze powyżej 200°C i pod ciśnieniem dostatecznym do utrzymania roztworu w stanie cieczy oraz w obecności katalizatora zawierającego krystality palladu zdyspergowane na nośniku węglowym, przy czym zawartość palladu w katalizatorze wynosi $0,1 - 10\%$ wagowych, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym krystality palladu mają powierzchnię właściwą wynoszącą $0,6 - 3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ przy czym korzystnie stosuje się nośnik z węgla drzewnego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym krystality palladu mają powierzchnię właściwą $0,8 - 1,75 \text{ m}^2/\text{g}$.

3. Sposób według zastrz. 1, lub 2, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator osadzony na nośniku z węgla drzewnego którego powierzchnia właściwa wynosi co najmniej $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

Sposób według zastrz. 1 — 3, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator osadzony na nośniku z węgla drzewnego, którego powierzchnia właściwa wynosi $1000 - 3000 \text{ m}^2/\text{g}$.