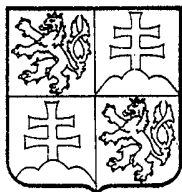


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

271 740

(21) PV 5386-88. L
(22) Prihlásené 01 08 88

(40) Zverejnené 14 03 90
(45) Vydané 09 09 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 5

B 01 J 23/44
~~C 07 C 87/54~~
~~C 07 C 85/11~~

C07C 209/30

C07C 244/00

211155

(75) Autor vynálezu ŠTIBRÁNYI LADISLAV ing. CSc.,
SVITEK IVAN ing.,
MACÁK MARTIN ing.,
SABOVČÍK JÁN, BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy paládiového katalyzátora

(57) Predmetom vynálezu je spôsob prípravy paládiového katalyzátora pre hydrogenáciu sodnej soli 4-nitrozodifenylamínu na 4-amínodifenylamín. Katalyzátor sa pripravuje priamo v hydrogenačnom autokláve pôsobením vodíka na suspenziu aktívneho uhlia a vodného roztoku chloridu paladnatého v toluéne za prítomnosti vodného roztoku sodnej soli 4-nitrozodifenylamínu. Uhlie je možné suspendovať tiež vo vodnom roztoku sodnej soli 4-nitrozodifenylamínu. Hydrogenácia sa uskutočňuje pri teplote 20 - 100 °C a tlaku 0,1 až 8 MPa.

Predmetom vynálezu je spôsob prípravy paládiového katalyzátora pre hydrogenáciu sodnej soli 4-nitrózodifenylamínu na 4-aminodifenylamín.

Doposiaľ sa na katalytickú hydrogenáciu sodnej soli 4-nitrózodifenylamínu na 4-aminodifenylamín používa ako katalyzátor paládiový katalyzátor, v ktorom je paládium nanesené na aktívnom uhlí. Tento katalyzátor sa pripravuje v zvláštnom zariadení a to tak, že sa k uhlíu suspendovanému v destilovanej alebo deionizovanej vode pridá roztok chloridu paladnatého. Ďalším prídavkom roztoku alkálie, ktorou je uhličitán alebo hydrogénuhličitán sa na povrchu uhlia vylúči kysličník paladnatý. Z kysličníka sa nasledovne vyredukuje kovové paládium účinkom vodného roztoku formaldehydu. Proces prípravy katalyzátora prebieha pri zvýšenej teplote, ktorú je potrebné presne dodržiavať, nakoľko pri jej prekročení sa znižuje aktivita pripraveného katalyzátora. Tak isto aj čistota používaných surovín je dôležitá pre vysokú aktivitu a selektivitu katalyzátora. Po vyredukovaní paládia sa pripravený katalyzátor premýva na filtrí do slabo alkalického reakcie destilovanou alebo deionizovanou vodou a nakoniec 0,05 až 0,5%-ným vodným roztokom uhličitánu alebo hydrogénuhličitánu, aby sa znížilo spätné rozpúšťanie paládia do premývacej vody (Pašek, Jarkovanský, Řeřábek, Mašek AO 179 618). Hotový katalyzátor, nakoľko je pyroforický v suchom stave sa ešte vlhký musí uchovávať pod dusíkom v polyetylénových vreciach alebo v špeciálnych kontajneroch. Pri hydrogenácii sa okrem katalyzátora pripravovaného podľa AO 179 618 používa aj katalyzátor, paládium na aktívnom uhlí, ktorý sa dováža z KŠ za devízy.

Pri hydrogenácii sodnej soli 4-nitrózodifenylamínu na 4-aminodifenylamín sa do hydrogenačného procesu dávkuje pod tlakom suspenzia paládiového katalyzátora v deionizovanej vode. Vodná suspenzia sodnej soli 4-nitrózodifenylamínu sa dávkuje spolu s toluénom do hydrogenačného reaktora, kde spolu s katalyzátorom a vodíkom vzniká heterogénna sústava, v ktorej prebieha hydrogenácia. Hydrogenaáciou vznikajúci 4-aminodifenylamín prechádza z vodnej do toluénovej fázy, z ktorej sa po skončení hydrogenácie a oddelení vodnej fázy získava destiláciou. Na paládiový katalyzátor sú kladené veľké požiadavky na aktivitu, nakoľko sa ho používa menej ako 1 % vzhľadom na sodnú soľ 4-nitrózodifenylamínu a tak isto sa musí vyznačovať hydrogenácia vysokou selektivitou a konverziou, minimálne 99,5 % 4-aminodifenylamínu pričom obsah nezreagovaného 4-nitrózodifenylamínu je max. 0,08 %.

Nevýhodou používaného postupu prípravy katalyzátora je veľká prácnosť, zvláštna linka na prípravu katalyzátora, nutnosť používať na prípravu veľké objemy destilovanej alebo deionizovanej vody. Ďalej sa musí používať zásada na vyzrážanie kysličníka paladnatého na povrchu uhlia a formaldehyd na vyredukovanie kovového paládia, ďalšou nevýhodou je závislosť aktivity katalyzátora od teploty, pri ktorej sa pripravuje, pričom prekročení teploty má za následok zhoršenie katalytickej účinnosti. Veľkou nevýhodou je, že katalyzátor, ako pripravený podľa AO 179 618 tak aj dovážaný z NSR je pyroforický a pri jeho používaní hrozí nebezpečenstvo samozapálenia. Možnosť samozapálenia je veľmi nebezpečná v prevádzke, kde sa pracuje s toluénom a vodíkom.

Uvedené nevýhody odstraňuje postup podľa vynálezu, pri ktorom sa katalyzátor pripravuje priamo v hydrogenačnom procese a to pôsobením vodíka na suspenziu aktívneho uhlia a chloridu paladnatého v toluéne za prítomnosti vodného roztoku sodnej soli 4-nitrózodifenylamínu. Teplota pri príprave hydrogenačného katalyzátora sa používa v rozmedzí 20 až 100 °C a tlak vodíka 0,1 až 8 MPa. Katalyzátor je možné pripraviť tiež tak, že sa do toluénu pridá len roztok chloridu paladnatého a uhlie sa suspenduje v roztoku sodnej soli 4-nitrózodifenylamínu a potom sa za miešania účinkom vodíka pripraví v hydrogenačnom reaktore paládiový katalyzátor. Katalyzátor pripravený podľa vynálezu priamo v hydrogenačnom procese má veľmi dobrú selektivitu a aktivitu, čo je nevyhnutné pri hydrogenácii sodnej soli 4-nitrózodifenylamínu a je zrovnateľný s katalyzátorom dovážaným za devízy z NSR od firmy Heraeus a tiež s katalyzátorom pripravovaným podľa AO 179 618.

Príprava katalyzátora priamo v hydrogenačnom procese podstatne zjednodušuje jeho prípravu, ako zásada sa využíva vodný roztok sodnej soli 4-nitrózodifenylamínu a na re-

dukciu sa používa vodík používaný v hydrogenačnom procese. Dávkovaním množstva roztoku chloridu paladnatého a uhlia do procesu sa dá kontinuálne meniť koncentrácia paládia na aktívnom uhlí v závislosti na kvalite používanej sodnej soli 4-nitrózodifenylamínu. Tiež je vylúčené samovznietenie katalyzátora, nakoľko tento vzniká priamo v hydrogenačnom reaktore. Na prípravu katalyzátora nie je potrebné osobitné technologické zariadenie.

V ďalšom je predmet vynálezu objasnený na príkladoch bez toho, že by sa na tieto výlučne obmedzoval.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy paládiového katalyzátora pre hydrogenáciu sodnej soli 4-nitrózodifenylamínu na 4-aminodifenylamín pri tlaku 0,1 až 8 MPa a teplote 20 až 100 °C, vyznačujúci sa tým, že katalyzátor sa pripravuje priamo v hydrogenačnom procese účinkom vodíka na suspenziu vodného roztoku sodnej soli 4-nitrózodifenylamínu, toluénu, aktívneho uhlia a vodného roztoku chloridu paladnatého.