

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235906**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **404748**

(51) Int.Cl.

B01J 23/96 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **18.07.2013**

(54) **Sposób regeneracji katalizatora palladowego po reakcji debenzylacji
2,4,6,8,10,12-heksabenzylu-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytanu do
2,6,8,12-tetraacetylu-4,10-dibenzylu-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytanu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

19.01.2015 BUP 02/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

16.11.2020 WUP 18/20

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**PAWEŁ MAKSIMOWSKI, Milanówek, PL
TOMASZ GOŁOFIT, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Joanna Bocheńska

PL 235906 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji katalizatora palladowego po reakcji debenzylacji 2,4,6,8,10,12-heksabenzyl-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytanu (HBIW) do 2,6,8,12-tetraacetyl-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytanu (TADBIW).

CL-20 jest nowoczesnym materiałem wybuchowym o bardzo dobrych parametrach detonacyjnych. Synteza CL-20 składa się z czterech etapów. Pierwszym z nich jest otrzymywanie klatki izowurcytanu z sześcioma podstawnikami benzyłowymi (2,4,6,8,10,12-heksabenzyl-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan – HBIW) w reakcji kondensacji benzyloaminy z gliksalem w obecności katalizatora kwasowego. Bezpośrednie nitrowanie HBIW do CL-20 jest niemożliwe, ponieważ związek ten jest nietrwały w środowisku kwasów. Z tego względu następnymi etapami syntezy CL-20 są reakcje debenzylacji HBIW do pochodnych acetylowych, formylowych, aminowych lub nitrozowych. Reakcję tę prowadzi się w autoklawie pod ciśnieniem wodoru w obecności katalizatora palladowego. Otrzymane pochodne izowurcytanu można poddać reakcji nitrowania do CL-20 za pomocą klasycznych mieszanin nitrujących.

Dobry katalizator do reakcji debenzylacji HBIW powinien charakteryzować się jak największą powierzchnią właściwą, dużą ilością mezopor (wynika to z dużej objętości cząsteczki HBIW) oraz równomiernym rozmieszczeniem palladu na całej powierzchni katalizatora. Katalizatorem reakcji debenzylacji jest pallad naniesiony na nośnik – węgiel aktywny.

W literaturze przede wszystkim stosowane są komercyjne katalizatory typu Pearlmana lub Degussa. Podczas preparatyki katalizatora palladowego drobne zmiany w warunkach przygotowywania katalizatora mogą znacząco wpłynąć na delikatną równowagę między aktywnością, selektywnością i długim czasem życia katalizatora.

Reakcje redukcyjnej debenzylacji są najbardziej skomplikowanymi i drogimi etapami w syntezie CL-20. Powodem tego jest stosowany w tych reakcji w dużych ilościach drogi katalizator palladowy. Ponadto katalizator ten zatrzuwa się podczas reakcji i jest nieaktywny w następnej. Dlatego tak ważnym problemem jest opracowanie regeneracji stosowanego katalizatora.

Dezaktywacja katalizatora polega na osadzaniu się na węglu i jednocześnie blokowaniu miejsc aktywnych przez produkty reakcji. Substrat w debenzylacji HBIW jest niestabilny i w podwyższonych temperaturach w interakcji z bezwodnikiem kwasowym ulega rozkładowi. Produkty rozkładu w sposób trwały mogą łączyć się z palladem zmniejszając tym samym ilość aktywnych centrów reakcji. Inne produkty zatykają pory znajdujące się na węglu aktywnym i zmniejszają jego powierzchnię aktywną i objętość porów. Zmniejszenie wydajności reakcji może też następować poprzez akumulację cząsteczek palladu. Na zdjęciach SEM katalizatora po reakcji można zauważyć efekt powiększania się cząstek palladu na nośniku, przez co maleje powierzchnia aktywna. Ponadto warunki prowadzenia reakcji oraz użyte substraty mogą powodować zmniejszenie ilości grup tlenowych na nośniku węglowym, przez co zmienia się pH powierzchni oraz zmniejsza się elektrostatyczne przyciąganie nośnika.

Wszystkie próby mające na celu odmycie zaabsorbowanych produktów z powierzchni katalizatora za pomocą rozpuszczalników organicznych, kwasów i zasad nie przyniosły pozytywnego rezultatu.

W literaturze nie ma opisanej metody regeneracji katalizatora po reakcji debenzylacji HBIW do TADBIW.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu regeneracji katalizatora palladowego po reakcji debenzylacji HBIW do TADBIW. Metoda regeneracji polega na wygrzewaniu katalizatora w wysokich temperaturach w przepływie gazu obojętnego. W trakcie tego wygrzewania zachodzi sublimacja z katalizatora zaabsorbowanych produktów.

Proces wygrzewania katalizatora można prowadzić w temperaturach od 100 do 600°C. Najbardziej korzystne jest wygrzewanie katalizatora palladowego w temperaturze 300–400°C. Czas wygrzewania wynosi od 1 do 2 h. Jako gaz obojętny może być wykorzystany azot, argon, para wodna. Po zastosowaniu tej gaz obojętny może być wykorzystany azot, argon, para wodna. Po zastosowaniu tej metody regeneracji katalizator odzyskuje aktywność w ponownej reakcji debenzylacji HBIW. W reakcji z użyciem regenerowanego według wynalazku katalizatora palladowego otrzymano TADBIW z wydajnością ok. 65%.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach stosowania.

P r z y k ł a d 1. Regeneracja katalizatora.

Zdezaktywowany katalizator palladowy po reakcji debenzylacji HBIW do TADBIW umieszczono w rurze kwarcowej, którą następnie umieszczono w piecu elektrycznym. Przez rurę przepuszczano argon przez 10 min. w temperaturze pokojowej a następnie powoli zwiększano temperaturę w piecu do

360°C cały czas przepuszczając strumień argonu przez złożę katalizatora. Tą temperaturę utrzymywano w piecu przez 2 h a następnie schłodzono katalizator do temperatury pokojowej w przepływie argonu. W trakcie wygrzewania z powierzchni katalizatora sublimują zaadsorbowane zanieczyszczenia. Otrzymany regenerowany katalizator palladowy (suchy) gotowy jest do następnej reakcji. Katalizator po regeneracji charakteryzował się większą powierzchnią właściwą i objętością porów w porównaniu do katalizatora przed regeneracją, co obrazuje tabela 1.

T a b e l a 1. Porównanie katalizatorów palladowych przed reakcją, po reakcji i po regeneracji według wynalazku

Katalizator	Powierzchnia właściwa, [m ² /g]		Obszar mikro porów, [m ² /g]	Objętość porów [cm ³ /g]	Wydajność TADBIW [%]
	BET	Langmuir	t-Plot	t-Plot	
Katalizator przed reakcją	931	1425	575	0,314	72
Katalizator po reakcji	124	196	30,5	0,017	0
Katalizator po regeneracji	625	1001	368	0,193	59

P r z y k ł a d 2. Reakcja debenzylacji HBIW

W autoklawie odważono 8 g HBIW. Na lejku filtracyjnym odważono 1,6 g katalizatora Pd/C⁺ (50% H₂O), a następnie przemyto go trzykrotnie DMF odsączając rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Po przeniesieniu katalizatora do reaktora, dodano 21 ml DMF. Następnie dodano 12 ml bezwodnika octowego z rozpuszczonym (0,16 ml) bromobenzenem.

Reakcję prowadzono w autoklawie w atmosferze wodoru pod ciśnieniem 5 atm.. Zawartość reaktora mieszano z szybkością ok. 1000 obrotów/min. Reakcję przez pół godziny prowadzono w temperaturze 25°C, a następnie w temperaturze 40°C przez 8 godzin. Po tym czasie mieszaninę poreakcyjną odsączono. Otrzymany szary osad rozpuszczano w kwasie octowym (na 1 g osadu stosowano 10 ml kwasu). Otrzymaną zawiesinę mieszano w 60°C przez ok. 15 minut. Następnie odsączano katalizator na szklanym lejku filtracyjnym. Przesącz zateżano w celu wydzielenia produktu – TADBIW. Otrzymywany osad przemywano acetonem na lejku w celu odmycia zanieczyszczeń. Otrzymywano TADBIW w postaci białego osadu. Wyniki reakcji dla katalizatora świeżego, po reakcji debenzylacji i regenerowanego przedstawiono w tabeli 1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób regeneracji katalizatora palladowego po reakcji debenzylacji 2,4,6,8,10,12-heksabenzyl-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytanu do 2,6,8,12-tetraacetylo-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytanu, **znamienny tym**, że katalizator palladowy Pd/C⁺ wygrzewa się w temperaturze od 100°C do 600°C w przepływie gazu obojętnego w czasie od 1 do 2 h.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się azot, argon, parę wodną.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się pod próżnią.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wygrzewanie prowadzi się w temperaturze 300–400°C.