



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.V.1964 (P 104 549)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10. VI. 1966

Kl. 12 q, 3

MKP C 07 c

UKD

85/12

Współtwórcy wynalazku: mgr Dominik Nowak, mgr inż. Irena Gajdzik

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej,
Blachownia Śl. (Polska)

BIBLIOTEK

Urzędu Pat.
Polskiej Rzeczypospolitej

Sposób wytwarzania katalizatora niklowego do uwodornienia nitryli alifatycznych do amin alifatycznych

1

W celu uwodornienia nitryli alifatycznych do amin alifatycznych stosuje się najczęściej na skalę przemysłową katalizator niklowy, który używany jest w formie proszku jako substancja jednoskładnikowa, lub w formie zgranulowanej osadzony na nośniku.

Katalizator niklowy osadzony na nośniku otrzymuje się przeważnie z soli niklu rozpuszczalnych w wodzie. Stosowane jednak nośniki, jak np. glinokrzemiany, tlenek glinu, tlenek krzemu obniżają wydajność amin I rzędowych powstających przez uwodornienie nitryli.

Pod tym względem katalizator niklowy jednoskładnikowy wytworzony sposobem według wynalazku przewyższa wszystkie znane katalizatory osadzone na nośniku.

Katalizator taki otrzymuje się przez redukcję wodorem mrówczanu niklu jako soli dwuwodnej o ciężarze nasypowym 1,5 kg/l w temperaturze około 250°C. Przy pomocy tak otrzymanego katalizatora niklowego posiadającego ciężar nasypowy około 1,5 kg/l można przeprowadzić uwodornienie np. nitrylu kwasu laurynowego do amin z wydajnością aminy I rzędowej 80—82%. Do uwodornienia stosowano mieszanke amoniak-wodór, temperaturę 150—180°C, ciśnienie 15—25 atm. Wadą otrzymanego w ten sposób katalizatora niklowego jest jego stosunkowo niska aktywność i na skutek tego proces uwodornienia prowadzi się około 8—12 godzin. Po przeprowadzeniu

2

5—7 prób uwodornień następuje całkowita dezaktywacja katalizatora.

Aktywność katalizatora niklowego można znacznie zwiększyć jeżeli zastosuje się dodatkowy proces w jego preparatyce. Wg wynalazku mrówczan niklu rozpuszcza się w wodnym stężonym roztworze amoniaku, filtruje, po czym uzyskany roztwór amoniakalny wprowadza do stężonego kwasu mrówkowego.

Wypada mrówczan niklu, który po odsączeniu i wysuszeniu posiada ciężar nasypowy 0,80 kg/l. W ten sposób przygotowany mrówczan poddaje się redukcji wodorem w temperaturze 230—280°C w czasie 2 godzin, po czym powstały produkt uwodornienia ochładza się strumieniem zimnego azotu, co stabilizuje aktywność uzyskanego katalizatora. Ciężar nasypowy tego katalizatora wynosi 0,90 kg/l.

Można także otrzymany roztwór amoniakalny soli niklowej wysuszyć na suszarce rozpyłowej w strumieniu gorącego powietrza w temperaturze od 120—250°C, a następnie poddać redukcji wodorem. Otrzymuje się katalizator o ciężarze nasypowym 0,30 kg/l. Uzyskany katalizator niklowy wytworzony według obu podanych sposobów zachowuje wysoką selektywność w procesie uwodorniania nitryli do amin.

Uzyskuje się aminy laurynowe z wydajnością 80—82%, a aminy np. stearynowe z wydajnością 75—76%, przy czym czas uwodornienia nitryli

jest krótki, wynosi około 2—3 godziny. Uwodornienie przeprowadza się w autoklawie zaopatrzonej w mieszadło przy zastosowaniu optymalnych warunków uwodornienia, to jest mieszanki amoniak-wodór, temperatury 150—180°C, ciśnienia 15—25 atm. Katalizator po oddzieleniu od produktów uwodornienia pozwala się oddzielić przez dekantację i może być stosowany do dalszych procesów uwodornienia. Po uwodornieniu 20 szarż nie zmienia swojej aktywności. Katalizator nie ulega zmianom w czasie przechowywania nawet przy bezpośrednim kontakcie z powietrzem.

Przykład I. 100 g mrówczanu niklu rozpuszcza się w 170 ml 25—30-procentowego amoniaku i filtruje. Otrzymany roztwór amoniakalny wprowadza się kroplami do 170 ml 80% kwasu mrówkowego równocześnie mieszając. Wytrąca się osad mrówczanu niklu, który odsącza się, przemycwa oraz suszy w temperaturze 100—120°C. Mrówczan ten poddaje się reakcji rozkładu w piecu, w atmosferze wodoru w temperaturze 230—280°C w przeciągu 2 godzin. Następnie katalizator ochładza się strumieniem azotu do temperatury otoczenia. Na uzyskanym w ten sposób katalizatorze otrzymywano aminy alifatyczne przez uwodornienie np. nitrylu laurynowego pod ciśnieniem mieszanki amoniakalno-wodorowej 20—25 atm. w czasie 2,5 godzin w temperaturze 150—180°C.

W tych warunkach uzyskuje się aminy I-rzędowe, II-rzędowe i III-rzędowe, w tym amin I-rzędowych jest około 82%. Katalizator oddziela się od amin i stosuje powtórnie do uwodornienia.

5 Przykład II. 100 g mrówczanu niklu rozpuszcza się w 170 ml stężonego roztworu wodno-amoniakalnego, filtruje się i poddaje suszeniu w suszarce rozpyłowej w strumieniu gorącego powietrza, którego temperatura na wlocie wynosi około 250°C a wylocie około 120°C. Wysuszony mrówczan niklu poddaje się redukcji w warunkach wymienionych w przykładzie I. Prowadząc uwodornienie nitryli wobec tego katalizatora w wyżej wymienionych warunkach otrzymuje się
10 aminy I-rzędowe z wydajnością podaną w przykładzie I. Katalizator ten nie zmienia swojej aktywności po uwodornieniu 20 prób nitryli do amin.

20 Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatora niklowego do uwodornienia nitryli alifatycznych przez redukcję mrówczanu niklu w temperaturze 230—280°C w atmosferze wodoru, **znamienny tym**, że redukcji
25 poddaje się mrówczan niklu uprzednio rozpuszczony w stężonym roztworze wodno-amoniakalnym i następnie wysuszony w suszarce rozpyłowej lub ponownie wytrącony stężonym kwasem
30 mrówkowym i wysuszony.