

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67727

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12q,3

Zgłoszono: 29.IV.1969 (P 133 281)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 85/10

Opublikowano: 16.VII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Jerzy Musierowicz, Jerzy Wójcik, Wiktor Kaźmierowicz, Lech Stefaniak, Genowefa Dyląg

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska) Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Katalizator do procesu redukcji nitro związków aromatycznych oraz sposób jego otrzymywania

1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do procesu redukcji nitro związków aromatycznych oraz sposób jego otrzymywania. Katalizator ten służy do wytwarzania monoamin aromatycznych przez redukcję wodorem w fazie gazowej odpowiednich nitro związków (np. aniliny z nitrobenzenu, toluidyny z nitrotolenu).

Do katalizatorów stosowanych w procesie redukcji nitro związków należą katalizatory niklowe, w których związek niklu — przede wszystkim siarczek niklu ewentualnie łącznie z innymi składnikami osadzony jest na odpowiednim nośniku, a zwłaszcza na tlenku glinu. Stosuje się np. do tych procesów katalizator $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ otrzymany według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.718.135 lub katalizator $\text{Ni}(\text{V}_2\text{O}_5)\text{Al}_2\text{O}_3$ otrzymany według opisu patentowego ZSRR nr 118.505. Katalizatory te, pomimo, że wykazują dużą odporność na trujące działanie związków siarkowych zawartych w surowcu, wykazują szereg istotnych wad.

Nie zapewniają dostatecznej selektywności działania z powodu katalizowania reakcji ubocznej, jaką jest uwodornianie pierścienia benzenowego, wymagają stosowania wysokich temperatur procesu 300—450°C, w których zachodzi już częściowy rozkład powstałego produktu — aminozwiązku. Powoduje to, że otrzymana surowa amina jest zanieczyszczona produktami powyższych reakcji i napotyka się na trudności przy uzyskiwaniu z niej aminy o wysokiej czystości i odporności na działanie światła.

Z katalizatorów mieszanych do procesu otrzymywa-

2

nia amin aromatycznych z nitro związków w fazie gazowej stosuje się również katalizatory miedziowo-chromowe z dodatkiem jako stabilizatora baru lub magnezu. Można tu wymienić przykładowo katalizator Cu-Cr-Ba typu Adkinsa lub katalizator Cu-Cr-Mg firmy ICI. Katalizatory te nie są zbyt aktywne — wymagają stosunkowo wysokiej temperatury procesu redukcji nitro związków 300—400°C, nie zapewniają dużej selektywności (konwersja wynosi około 90%). Omówione katalizatory są wrażliwe na zatrucie związkami siarki, wymagają więc stosowania bardzo czystych surowców, w szczególności nitrobenzenu o niskiej zawartości tych związków otrzymanego z benzenu do syntez.

Do produkcji nitro związków w fazie gazowej stosowane są również katalizatory miedziowe osadzone na różnych nośnikach, np. pumeksie, tlenku glinu, tlenku krzemu. Katalizatory te są bardziej selektywne w porównaniu z katalizatorami niklowymi i miedziowo-chromowymi, ponadto wymagają niższej temperatury procesu redukcji nitro związku (250—350°C), co zapewnia uzyskanie aniliny o wyższej jakości. Katalizatory miedziowe, podobnie jak miedziowo-chromowe są wrażliwe na zatrucie związkami siarki i wymagają wobec tego stosowania czystych surowców, np. nitrobenzenu otrzymanego z benzenu do syntez o zawartości poniżej 0,001% wagowych siarki.

Znany jest mikrosferoidalny katalizator miedziowy, na nośniku — krzemionce o uziarnieniu 20—200 μ z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.891.094 oraz opisu patentowego NRF nr 1.127.904

stosowany do syntezy aniliny z nitrobenzenu metodą fluidalną. Katalizatory te ze względu na zbyt małe rozmiary porów (2.10^{-3} — 2.10^{-4} cm i 2.10^{-8} cm) nie mogą być stosowane z powodu hamowania szybkości reakcji na skutek utrudnionej dyfuzji w małych porach, w reaktorze ze złożem stacjonarnym, gdzie ze względu na opory hydrauliczne zachodzi konieczność użycia katalizatora o uziarnieniu kilku milimetrów.

Znany jest również z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3.136.818 oraz opisu patentowego NRF nr 1.114.820 drobnoziarnisty katalizator miedziowy między innymi $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ do fluidalnego procesu otrzymywania aniliny z nitrobenzenu. Katalizator ten również z wyżej wymienionych powodów nie może być stosowany do prowadzenia procesu w złożu stacjonarnym.

Stwierdzono, że można uzyskać lepsze efekty przy prowadzeniu procesu redukcji nitrozwiązków aromatycznych w złożu stacjonarnym, jeżeli zastosuje się katalizator według wynalazku. Katalizator ten zawiera 20—80% Cu, najkorzystniej 40—50% i 30—60% MgO, najkorzystniej 35—45% i 5—50% SiO_2 , najkorzystniej 10—20%. Zawarta w katalizatorze krzemionka znajduje się w postaci amorficznego krzemianu magnezowego i krzemianu miedziowego, krzemiany te nie spełniają roli nośnika lecz tworzą mieszaninę roztworów stałych z pozostałymi składnikami katalizatora.

Katalizator według wynalazku otrzymuje się przez zmieszanie wodnych roztworów soli magnezowych i miedziowych, wodorotlenku potasowego lub sodowego oraz krzemionki wziętych w ilościach, które zapewniają otrzymanie katalizatora o wymienionej zawartości składników. Krzemionkę wprowadza się w postaci nierozpuszczonej lub rozpuszczonej, np. jako szkło wodne, żel kwasu krzemowego itp. Mieszaninę doprowadza się do pH powyżej 10,8 a następnie wytrącony osad krzemianu miedzi i magnezu obok wodorotlenku miedzi i magnezu przemycia się i suszy podnosząc stopniowo temperaturę do 180—200°C. Wysuszoną masę formuje się w odpowiednie pastylki i praży przez 2 godziny w temperaturze 480—500°C.

Wyrażony kontakt poddaje się redukcji w temperaturze 160—200°C, przy czym początkowo stosuje się wodór rozcieńczony azotem a po wydzieleniu się wody przechodzi się na czysty wodór. W wyniku redukcji katalizatora wodorem zawarty w jego składzie tlenek miedzi przechodzi w miedź metaliczną o dużej dyspersji oraz dużej trwałości tej dyspersji. Uzyskany tym sposobem katalizator według wynalazku charakteryzuje się dużą aktywnością, selektywnością oraz żywotnością. Zastosowany w procesie redukcji nitrobenzenu umożliwia uzyskanie praktycznie 100% konwersji surowca. Okres pracy katalizatora może być przedłużony przez kilkakrotną regenerację za pomocą powietrza lub powietrza z parą wodną w temperaturze 300—400°C.

Przykład I. W 4 m³ wody rozpuszcza się 100 kg szkła wodnego i 150 kg wodorotlenku sodowego. W oddzielnym naczyniu rozpuszcza się w 4 m³ wody 300 kg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 250 kg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Oba roztwory zlewa się ze sobą przy energicznym mieszaniu. Wytrącony osad odmywa się od azotanów, suszy w temperaturze 180°C, formuje w pastylki i praży przez 2 godziny w temperaturze 500°C. Tak przygo-

towany katalizator ładuje się do reaktora rurowego z łożnią dowthermową zapewniającą dobre odprowadzenie ciepła i poddaje redukcji mieszaninę azotu i wodoru (stosunek molowy $\text{H}_2:\text{N}_2 = 1:9$) w ciągu 6 godzin, zwiększając stopniowo temperaturę od 160 do 200°C. Na zakończenie aktywuje się kontakt przez dwie godziny samym wodorem. Stosuje się szybkość objętościową mieszaniny gazów równą 20.000 h⁻¹.

Redukcję uważa się za zakończoną, jeżeli w gazie odlotowym z reaktora stwierdza się brak wody. Tak otrzymany katalizator zastosowano do otrzymywania aniliny przez redukcję nitrobenzenu wodorem w temperaturze około 300°C przy obciążeniu 400 g NB/11 kat. godz. Jako surowiec zastosowano nitrobenzen o zawartości poniżej 0,001% S. W tych warunkach katalizator pracował 2000 godzin z dwiema okresowymi regeneracjami utleniająco-redukującymi. Konwersja nitrobenzenu do aniliny wynosiła 99,7%, ilość nie prze-reagowanego nitrobenzenu w surowym produkcie wynosiła około 0,001% wagowych, a ilość produktów smolistych około 0,2%. Z produktu reakcji, po oddzieleniu wody przez odstanienie, poddanego destylacji uzyskano destylat aniliny o bardzo wysokiej czystości — punkt krzepnięcia — 6,1°C, zawartość nieprze-reagowanego nitrobenzenu o 0,0001% wagowych — z wysoką wydajnością wynoszącą około 99% wagowych w stosunku do nitrobenzenu.

Przykład II. W 4 m³ wody rozpuszcza się 300 kg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 250 kg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Do otrzymanego roztworu wprowadza się 20 kg rozdrobnionej krzemionki. Następnie przy ciągłym energicznym mieszaniu dodaje się ług sodowy aż do uzyskania pH=11,5 mieszaniny. Dalej postępuje się jak w przykładzie I. Ten sam efekt uzyskuje się, jeżeli zamiast szkła wodnego lub krzemionki wprowadza się do roztworu galaretę kwasu krzemowego. We wszystkich przypadkach uzyskuje się katalizator o właściwościach jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator do procesu redukcji nitrozwiązków aromatycznych w fazie gazowej znamieny tym, że składa się z 20—80%, najkorzystniej 40—50% miedzi; 30—60%, najkorzystniej 35—45% tlenku magnezowego oraz 5—50%, najkorzystniej 10—20% krzemianów w przeliczeniu na krzemionkę.

2. Sposób otrzymywania katalizatora według zastrz. 1 znamieny tym, że miesza się roztwory wodne soli miedziowych i magnezowych oraz krzemionkę lub rozpuszczalne krzemiany z wodorotlenkiem sodowym lub potasowym homogenizując roztwór i doprowadzając do pH powyżej 10,8, wytrącony osad mieszaniny krzemianu miedziowego, krzemianu magnezowego, wodorotlenku miedziowego i wodorotlenku magnezowego przemycia się, suszy i formuje w pastylki, a następnie praży w temperaturze 480—500°C w ciągu 2 godzin i poddaje się redukcji wodorem w temperaturze 160—200°C.

3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że do roztworu soli miedziowej i magnezowej wprowadza się krzemionkę lub szkło wodne lub galaretę kwasu krzemowego.