



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 06.03.73 (P. 161089)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.74

Opis patentowy opublikowano: 30. 12. 1976

MKP B01j 11/12
C07c 85/10

Int. Cl² B01J 23/56
C07C 85/10

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Państwa Rzeczpospolitej

Twórcy wynalazku: Adam Sałek, Józef Berak, Janusz Strzelecki, Krystyna Glinka, Krzysztof Słoń

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Katalizator do uwodornienia nitrozwiązków oraz sposób wytwarzania katalizatora do uwodornienia nitrozwiązków

1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do uwodornienia nitrozwiązków oraz sposób jego otrzymywania. Katalizator przeznaczony jest do selektywnego uwodornienia nitrozwiązków do odpowiednich amin przy czym reakcja uwodornienia przebiega w fazie ciekłej. Jest on szczególnie przydatny dla procesów bez dodatkowego rozpuszczalnika, tzn. takich w których rozpuszczalnikiem nitrozwiązku są produkty jego uwodornienia.

Katalizatory do procesów uwodornienia nitrozwiązków zawierają w swoim składzie różne metale jako komponenty aktywne, często osadzone na nośnikach. Wśród nich szczególne znaczenie posiadają katalizatory zawierające metale szlachetne osadzone na różnych typach węgla. Katalizatory te mogą być promotorowane, np. związkami Fe, Co, Ni, Cr. Otrzymuje się je najczęściej przez naniesienie związków metali szlachetnych na węgiel na zasadzie impregnacji bądź wytrącenia wodorotlenków. Tak naniesione związki metali szlachetnych uaktywnia się przez ich redukcję do formy metalicznej za pomocą wodoru, aldehydów, sacharozy itp. Redukcję wodorem prowadzi się w fazie gazowej natomiast innymi reduktorami najczęściej w wodzie.

Znane dotychczas katalizatory nie wykazują wystarczająco wysokiej aktywności, co wprawdzie można częściowo kompensować zwiększając ich ilość w reagującym układzie, ale prowadzi to do

2

wzrostu kosztów procesu z uwagi na wysoką cenę metali szlachetnych.

Okazało się, że przez zastosowanie wynalazku można podwyższyć znacznie aktywność katalizatora. Wynalazek polega na tym, że w skład katalizatorów uwodornienia nitrozwiązków, stosowanych dotychczas w technice, wprowadza się środek powierzchniowo-czynny a naniesione na nośnik węglowy związki metali szlachetnych redukuje się wodorem do formy metalicznej, w obecności produktów reakcji uwodornienia nitrozwiązku.

Środek powierzchniowo-czynny może być wprowadzony w skład katalizatora na różnych etapach produkcji katalizatora, jednak najwygodniej dodaje się go do surowego katalizatora — po naniesieniu związków metali szlachetnych, przed redukcją. Ilości stosowanego środka powierzchniowo-czynnego zależą od własności nośnika węglowego zastosowanego w katalizatorze, a szczególnie od jego powierzchni właściwej. Szacunkowo na 1 m² powierzchni nośnika stosuje się od 0,5 · 10⁻³ części wagowych do 4 · 10⁻³ części wagowych środka. Dokładna ilość winna być określona eksperymentalnie dla konkretnego katalizatora. Mogą być stosowane zarówno jonowe jak i niejonowe środki powierzchniowo-czynne, jednak najlepsze wyniki osiąga się przy zastosowaniu środków niejonowych.

Redukcję związków metali szlachetnych naniesionych na nośnik węglowy w obecności produk-

tów reakcji uwodornienia nitrozwiązku można prowadzić wodorem w różnych warunkach temperatury i ciśnienia, w zależności od typu procesu w jakim będzie używany katalizator.

W przypadku stosowania katalizatora w periodycznym procesie uwodornienia nitrozwiązków, najwygodniej jest wprowadzić surowy katalizator łącznie ze środkiem powierzchniowo-czynnym i produktami reakcji uwodornienia do reaktora, po czym zredukować go wodorem. W przypadku stosowania katalizatora do ciągłych procesów uwodornienia, surowy katalizator z dodatkiem środka powierzchniowo-czynnego wprowadza się wprost do reaktora, w którym przebiega proces uwodornienia nitrozwiązku. Wodór znajdujący się w reaktorze redukuje związki metali szlachetnych, tworząc w ten sposób aktywną, końcową formę katalizatora. Sposób ten jest zalecany dla procesów, w których stężenie nitrozwiązków w mieszaninie reakcyjnej nie przekracza wartości 1%, a najczęściej 0,2%.

W innych przypadkach należy katalizator zredukować wcześniej. Typowy skład produktów, w których redukuje się katalizator przedstawia się następująco: woda — 50%; amina — 48,5%; produkty smoliste — 1,5%, nitrozwiązki — poniżej 0,01%. Ilość wody może wahać się w szerokich granicach. Dla redukcji katalizatora, najwygodniej jest sporządzić zawiesinę zawierającą poniżej 10% (wygodnie np. 6%) surowego katalizatora w roztworze o podanym wyżej składzie a następnie mieszając wprowadzić wodór.

Wynalazek ten można stosować dla różnego typu katalizatorów składających się z metali szlachetnych, przede wszystkim palladu i platyny, naniesionych na nośnik węglowy jak sadza lub węgiel aktywny. Działanie dodatkowych czynników, np. promotorów jest tu niezależne od działania czynników określonych w wynalazku.

Przykład 1. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło wprowadza się 550 części (cz) wody, 2,447 cz PdCl_2 rozpuszczonego w 20 cz H_2O i 3 cz stężonego HCl , 1,148 cz 30% wodnego roztworu H_2PtCl_6 zawierającego niewielkie ilości kwasu solnego (np. 3%), 7,88 cz FeCl_3 rozpuszczonego w 20 cz H_2O i 31 cz sadzy acetylenowej. Całość podgrzewa się do temperatury 30°C i miesza intensywnie w ciągu 30 minut, następnie dodaje się porcjami 80 cz NaHCO_3 i miesza 30 minut, po czym podwyższa się temperaturę do 90°C i miesza w ciągu 1 godziny. Zawiesinę chłodzi się, sączy i przemywa wodą, uzyskując pastę niezredukowanego katalizatora. 35 cz (w przeliczeniu na suchą masę) otrzymanego tak surowego katalizatora wprowadza się do reaktora zaopatrzonego w mieszadło.

Do reaktora wprowadza się dodatkowo 5200 cz wody, 150 cz sadzy acetylenowej i 17 cz Rokafenolu (niejonowy środek powierzchniowo-czynny). Całość miesza się intensywnie w ciągu 4 godzin. Zaleca się wprowadzenie Rokafenolu po jednej godzinie mieszania, celem zapobiegnięcia pienieniu się mieszaniny.

Do tak otrzymanej suspensji wprowadza się 50

cz produktów uwodornienia dwunitrotoluenu składającego się z: 25 cz H_2O , 24 cz toluilenodwuaminy, 1 cz produktów smolistych poniżej 0,005 cz nitrozwiązków. Do reaktora wprowadza się wodór pod ciśnieniem 1 atn. Całość ogrzewa się do temperatury 80°C i utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu 10 minut celem całkowitej redukcji katalizatora.

Aktywność tak otrzymanego katalizatora badano w reakcji uwodornienia dwunitrotoluenu (DNT) metodą periodyczną. Reakcję prowadzono w ciśnieniowym autoklawie poj. 1 l przy ciśnieniu inicjującym wodór 10 atn w temperaturze 100°C. Aktywność katalizatora oceniano na podstawie czasu spadku ciśnienia wodoru od 10 atn do 5 atn. Czas ten dla tak otrzymanego katalizatora wynosi 4 minuty. Jeżeli nie stosuje się środka powierzchniowo-czynnego i redukcję katalizatora prowadzi się wodorem w wodzie czas redukcji wynosi 12 minut. Efekt działania wynalazku jest zatem widoczny.

Przykład 2. 35 cz surowego katalizatora (w przeliczeniu na suchą masę) z przykładu 1 wprowadza się do mieszalnika razem z 2600 cz wody, 150 cz sadzy i 17 cz Rokafenolu. Całość miesza się w ciągu 4 godzin. Tak otrzymaną suspensję wodną surowego katalizatora wprowadza się do reaktora, w którym przebiega pod stałym ciśnieniem 10 atn i temperaturze 100°C reakcja uwodorniania dwunitrotoluenu w fazie ciekłej. Proces jest ciągły a reakcja uwodornienia przebiega w cieczy o składzie: woda 50%, toluilenodwuamina 48%, produkty smoliste 2%, nitrozwiązki poniżej 0,05%. Surowy katalizator redukuje się do formy aktywnej wodorem w obecności produktów reakcji. Uzyskuje się tu wyniki analogiczne do przykładu 1.

Przykład 3. 28 cz sadzy acetylenowej (powierzchnia ok. 80 m^2/g) miesza się w temperaturze pokojowej z 700 cz wody zawierającej 11,5 cz kwaśnego węgla sodowego. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 95°C i następnie dodaje porcjami 10 cz 30% roztworu H_2PtCl_6 rozcieńczonego 60 cz wody. Całość miesza się w ciągu 4 godzin w tej temperaturze, następnie chłodzi, sączy i przemywa wodą. 35 cz (w przeliczeniu na suchą masę) tak otrzymanego surowego katalizatora wprowadza się do mieszalnika razem z 5200 cz wody, 150 cz węgla aktywnego Carbopol H-1 (powierzchnia ok. 1000 m^2/g) i 70 cz Rokafenolu. Całość miesza się intensywnie w ciągu 2 godzin. Tak otrzymaną suspensję redukuje się jak w przykładzie 1.

Czas redukcji DNT w obecności tak otrzymanego katalizatora wynosi 5 minut i jest ponad dwukrotnie krótszy niż przy katalizatorze w którym nie wprowadzono Rokafenolu i zredukowano surowy katalizator w roztworze wodnym.

Przykład 4. Do katalizatora jak w przykładzie 1, wprowadza się inne środki powierzchniowo-czynne.

Aktywność otrzymanych katalizatorów badano w analogicznych jak w przykładzie 1 warunkach, stosując jako kryterium porównawcze szybkość reakcji [9 DNT/min.].

Wyniki:

Chlorek cetylopirydyniowy (kationoaktywny)	— 0,695 g _{DNT} /min
Deterlon (anionoaktywny)	— 0,948 g _{DNT} /min
Rokafenol 10 (niejonowy)	— 1,050 g _{DNT} /min
Rekanol Ł-18 (niejonowy)	— 1,090 g _{DNT} /min

Najlepsze wyniki uzyskuje się zatem na niejonowych środkach powierzchniowo-czynnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator do uwodornienia nitrozwiązków, składający się z platyny lub palladu lub ich mieszaniny, naniesionych na węgiel oraz ewentualnie promotorów i/lub węgla, **znamienny tym**, że zawiera dodatkowo środek powierzchniowo-czynny, zwłaszcza niejonowy środek powierzchniowo-czynny.

2. Sposób wytwarzania katalizatora do uwodornienia nitrozwiązków, **znamienny tym**, że redukcję naniesionych na nośnik węglowy związków metali szlachetnych do formy metalicznej przeprowadza się w obecności produktów reakcji uwodornienia nitrozwiązków.