



(19) **SU** ⁽¹¹⁾ **1 188 964** ⁽¹³⁾ **A1**

(51) МПК⁶ **B 01 J 37/02, 23/44**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО
ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ
СССР

(21), (22) Заявка: 3585702/04, 04.03.1983

(46) Дата публикации: 20.07.1997

(56) Ссылки: Бать И. И. и др. "Кинетики восстановления О- и п-трифторметилнитробензолов на платинированном угле в растворе этанола в сб. "Каталитический синтез ароматических аминов", ГИПХ, Л., 1975, с. 60-65. Авторское свидетельство СССР N 1031129, кл. С 07 С 85/111, 1981. Авторское свидетельство СССР N 1156297, кл. В 01 J 37/02, 1982.

(71) Заявитель:

Институт катализа СО АН СССР,
Специальное конструкторско-технологическое
бюро катализаторов с опытным
производством,
Институт технического углерода,
Навоийский электрохимический завод

(72) Изобретатель: Семиколонов В.А.,
Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И., Чистяков
С.И., Никитин В.Е., Плаксин Г.В., Грунин
В.К., Суворикин В.Ф., Швец П.К., Изаксон
Г.Ю., Кулыгин А.А.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОТРИФТОРИДА В
АМИНОБЕНЗОТРИФТОРИД

(57)

Способ получения катализатора для гидрирования нитробензотрифторида в аминобензотрифторид путем нанесения металлического палладия в количестве 3,7 - 4,0 мас.% на углеродный носитель из толуольного раствора ацетата палладия в присутствии муравьиной кислоты при повышенной температуре, отличающийся тем, что, с целью получения катализатора с повышенной активностью и более

продолжительным сроком работы, в качестве углеродного носителя используют углеродный материал с поверхностью 120 - 660 м²/г, объемом переходных пор 0,4 - 1,2 см³/г, прочностью на истирание 0,5 - 0,1%/мин, представляющий собой сажу, упрочненную пироуглеродом, полученным при пиролизе газообразных углеводородов, и металлический палладий наносят при температуре 90 - 99°C в течение 15 - 60 мин.

S U 1 1 8 8 9 6 4 A 1

S U 1 1 8 8 9 6 4 A 1



(19) **SU** ⁽¹¹⁾ **1 188 964** ⁽¹³⁾ **A1**

(51) Int. Cl.⁶ **B 01 J 37/02, 23/44**

STATE COMMITTEE
FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 3585702/04, 04.03.1983

(46) Date of publication: 20.07.1997

(71) Applicant:
Institut kataliza SO AN SSSR,
Spetsial'noe
konstruktorsko-tehnologicheskoe bjuro
katalizatorov s opytnym proizvodstvom,
Institut tekhnicheskogo ugleroda,
Navoijskij ehlektrokhimicheskij zavod

(72) Inventor: Semikolenov V.A.,
Likholobov V.A., Ermakov Ju.I., Chistjakov
S.I., Nikitin V.E., Plaksin G.V., Grunin
V.K., Surovikin V.F., Shvets P.K., Izakson
G.Ju., Kulygin A.A.

(54) **METHOD OF PREPARING CATALYST FOR HYDROGENATION OF NITROBENZOTRIFLUORIDE INTO AMINO BENZOTRIFLUORIDE**

(57) Abstract:

FIELD: catalysts for organic syntheses.
SUBSTANCE: in a method where catalyst is prepared by applying 3.7-4.0 wt % of metal palladium onto carbon carrier from palladium acetate toluene solution in presence of formic acid at elevated temperature, distinguishing feature is that, as carbon carrier, carbon material with specific

surface area 120-660 sq.m, transition pore volume 0.4-1.2 cu.cm/g, and rubbing strength 0.5-0.1 %/min, which is carbon black reinforced with pyrolytic carbon obtained in pyrolysis of gas hydrocarbons, and metal palladium is applied at 90-99 C for 15-60 min. EFFECT: increased activity and service life of catalyst.

S U 1 1 8 8 9 6 4 A 1

S U 1 1 8 8 9 6 4 A 1

Настоящее изобретение относится к способам приготовления катализатора для гидрирования нитробензотрифторида (НБТФ) в аминобензотрифторид (АБТФ).

Целью настоящего изобретения является приготовление катализатора с повышенной активностью и более продолжительным сроком работы за счет нанесения палладия на углеродный материал с поверхностью 120-660 м²/г, объемом переходных пор 0,4-1,2 см³/г, прочностью на истирание 0,5-0,1%/мин, представляющий собой сажу, упрочненную пироуглеродом, полученным при пиролизе газобразных углеводородов.

Настоящее изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 1 г углеродного материала N 1 (характеристики носителя 1 г углеродного приведены в табл. 1), 20 см³ толуола, 0,09 г ацетата палладия и 0,04 см³ муравьиной кислоты. В качестве носителя используют углеродный материал, содержащий 99% углерода и 1% примеси кислорода, водорода и следов неорганических соединений. Углеродный материал обладает развитой пористой структурой (объем переходных пор 0,4-1,2 см³/г высокой поверхностью по БЭТ (120-660 м²/г) и высокой механической прочностью (прочность на раздавливание 30-90 кг/см², на истирание -0,5-0,1% /мин).

Увеличение объема переходных пор выше 1,2 см²/г приводит к снижению его механической прочности, что вызывает увеличение потери катализатора на стадии его отделения от продуктов реакции и тем самым приводит к снижению выхода АБТФ с одного грамма палладия. Уменьшение объема переходных пор ниже 0,4 см³/г приводит к увеличению механической прочности и снижению каталитической активности за счет уменьшения доступа молекул НБТФ к активным центрам катализатора (частицам палладия). Увеличение поверхности носителя выше 660 м²/г приводит к уменьшению его механической прочности, то есть к снижению выхода АБТФ с 1 г палладия. Уменьшение поверхности носителя ниже 120 м²/г приводит к потере части палладия на стадии его нанесения из-за отложения палладия на стенках реактора. Нанесение металлического палладия на углеродный материал проводят из толуольного раствора ацетата палладия при 90-99°C в течение 15-60 мин. Увеличение температуры нанесения выше 99°C приводит к увеличению размера частиц палладия и уменьшению каталитической активности. Снижение температуры нанесения ниже 90°C приводит к резкому увеличению продолжительности нанесения и увеличению размера частиц нанесенного палладия, что приводит к снижению каталитической активности. Продолжительность нанесения палладия определяется скоростью восстановления ацетата палладия муравьиной кислотой и зависит от температуры процесса нанесения металлического палладия. В данном примере смесь выдерживают при температуре 99°C в течение 15 мин и на фильтре отделяют готовый катализатор от бесцветного, не

содержащего палладия толуола, катализатор промывают ацетоном и сушат на воздухе.

Испытание каталитических свойств, включающее проведение реакции гидрирования НБТФ, проводят при давлении водорода 20 атм, растворитель НБТФ.

1-й технологический цикл. В автоклав помещают навеску катализатора, обеспечивающую гидрирование первой порции НБТФ в течение 30 мин 0,2-0,15 г (0,07 моля) НБТФ, продувают последовательно азотом и водородом, нагревают до 80°C и увеличивают давление водорода до 20 атм. Гидрирование НБТФ проводят при давлении водорода 20 атм, окончание гидрирования определяют по прекращению падения давления водорода. Селективность реакции гидрирования НБТФ контролировали хроматографически (во всех представленных в таблице экспериментах селективность реакции по АБТФ составляла 99,8±0,1%).

После окончания реакции суспензию катализатора в продуктах реакции подают в седиментатор, где производят отделение продуктов реакции (верхний слой) от основной массы катализатора (осадок и суспензия катализатора в нижнем слое АБТФ).

2-й технологический цикл. Катализатор, отделенный от продуктов реакции, после проведения 2-го цикла загружают в автоклав, добавляют 0,053 моля НБТФ и проводят все операции, как описано в технологическом цикле 1.

3-й технологический цикл. Все операции аналогично циклу 2, за исключением того, что НБТФ загружают в количестве 0,043 моля.

Последующие технологические циклы аналогичны циклу 3.

В табл. 1 приведены данные о носителях (примеры 1-9), которые использовали для приготовления катализаторов в соответствующих примерах. В табл. 2 приведены результаты испытания этих катализаторов. Методика приготовления и испытания катализаторов аналогична примеру 1.

Пример 10 аналогичен примеру 7.

Нанесение металлического палладия проводят при температуре 80 °С в течение 180 мин. Продолжительность нанесения определяется полнотой осаждения палладия и контролируется визуально по обеспечению раствора.

Каталитическая активность в первом технологическом цикле составляла 0,26 моль НБТФ/г, Pd мин.

Пример 11 аналогичен примеру 7.

Нанесение металлического палладия проводят при температуре 150 °С в течение 5 мин. Каталитическая активность в первом технологическом цикле составляла 0,34 моль НБТФ/г, Pd мин.

Примеры 8-11 подтверждают оптимальность граничных значений параметров процесса получения катализатора.

Представленные данные подтверждают, что настоящий способ получения катализатора гидрирования НБТФ позволяет увеличить каталитическую активность по сравнению с известным техническим решением в 1,1-4 раза. Каталитическая активность после 7 циклов работы для

катализаторов, приготовленных данным способом, составляет 48-78% от начальной, что в 1,3-2,2 раза больше, чем в случае ОУ "А". Катализатор 4% Pd / С (пример N 7) сохраняет высокую каталитическую активность в течение 20-ти циклов работы, что позволяет довести выход АБТФ до 25360 г с 1 г палладия, что в 2,4 раза выше, чем в случае катализатора на носителе ОУ "А".

Формула изобретения:

Способ получения катализатора для гидрирования нитробензотрифторида в аминбензотрифторид путем нанесения металлического палладия в количестве 3,7 4,0 мас. на углеродный носитель из

толуольного раствора ацетата палладия в присутствии муравьиной кислоты при повышенной температуре, отличающийся тем, что, с целью получения катализатора с повышенной активностью и более продолжительным сроком работы, в качестве углеродного носителя используют углеродный материал с поверхностью 120 660 м²/г, объемом переходных пор 0,4 1,2 см³/г, прочностью на истирание 0,5 0,1% /мин, представляющий собой сажу, упрочненную пироуглеродом, полученным при пиролизе газообразных углеводородов, и металлический палладий наносят при температуре 90 99°С в течение 15 60 мин.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Характеристики углеродных носителей, использованных для приготовления катализатора гидрирования НБТФ

Углеродный материал	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Объем переходных пор, см ³ /г	Прочность на раздавливание, кг/см ²	Прочность на истирание, %/мин
Пример 1	660	1,2	30	0,5
Пример 2	380	1,2	40	0,5
Пример 3	260	1,0	45	0,4
Пример 4	200	0,9	50	0,4
Пример 5	180	0,8	55	0,3
Пример 6	120	0,6	60	0,3
Пример 7	410	0,4	90	0,1
Пример 8	800	1,4	5	5,0
Пример 9	20	0,1	300	0,01
Древесный уголь марки ОУ "А"	900	0,1	20	1,0

Таблица 2

Результаты исследования каталитических свойств катализаторов гидрирования НБТФ

Способ получения катализатора	Каталитическая активность в гидрировании НБТФ (моль/НБТФ/г Pd, мин) при проведении технологического цикла*							Каталитическая активность на 7 цикле в % от начальной
	Номер технологического цикла							
	1	2	3	4	5	6	7	
Пример 1	0,42	0,36	0,32	0,32	0,30	0,26	0,20	48
Пример 2	0,35	0,31	0,26	0,28	0,24	0,22	0,20	59
Пример 3	0,38	0,36	0,30	0,32	0,30	0,30	0,30	78
Пример 4	0,42	0,28	0,32	0,30	0,30	0,30	0,30	71
Пример 5	0,38	0,28	0,26	0,30	0,30	0,30	0,30	78
Пример 6	0,38	0,36	0,32	0,30	0,30	0,24	0,20	53
Пример 7	0,38	0,28	0,26	0,30	0,30	0,30	0,24	63*
Пример 8	0,42	0,32	0,26	0,20	0,16	0,10	0,06	14
Пример 9	0,24	0,16	0,10	0,06	0,02	0,02	0,01	4
4% /OY "А"	0,31	0,22	0,18	0,16	0,15	0,13	0,11	36

*) Каталитическая активность на 20-м цикле составляла 0,06 моль НБТФ/г Pd мин. Общий выход АБТФ за 20 циклов работы составил 25360 г/г Pd, что в 2,35 раза больше, чем в случае прототипа.