

Sposób wytwarzania katalizatora palladowego do reakcji debenzylacji 2,4,6,8,10,12–heksabenzyl-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytanu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora palladowego do II etapu syntezy 2,4,6,8,10,12–heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytanu (CL-20), 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.

W literaturze opisana jest, jako najefektywniejsza metoda debenzylacji pochodnych benzylowych amin reakcja redukcji wodorem na katalizatorze palladowym. W wyniku tej reakcji otrzymuje się wolną aminę i toluen, jako produkt uboczny. W przypadku syntezy TADBIW debenzylacja musi być połączona z jednoczesną acetylacją, ponieważ wolna amina heksaazaizowurcytanu jest nietrwała i ulega destrukcji w warunkach reakcji zatruwając jednocześnie katalizator.

Najważniejsze w tym procesie jest dobór aktywnego katalizatora. W opisach literaturowych w reakcji debenzylacji HBIW stosuje się tylko katalizatory palladowe osadzone na węglu aktywnym. W opisach tych nie ma metod preparatyki tych katalizatorów oraz sposobów przygotowania ich przed reakcją, a także prób zastosowania innych katalizatorów w tej reakcji. Wiadomo, że każda preparatyka katalizatorów palladowych decyduje o ich aktywności i selektywności. Dlatego dobór właściwej preparatyki m. in. wybór rodzaju węgla aktywnego, związku palladu i sposobu jego redukcji jest tak istotny. Stosowane w tej reakcji komercyjne katalizatory palladowe typu Degussa są bardzo drogie a sposób ich otrzymywania nie jest ujawniony do wiadomości publicznej.

Wydajności reakcji debenzylacji zależą m.in. od rodzaju stosowanego nośnika i metody jego aktywacji. Na powierzchni węgla znajdują się tzw. „grupy powierzchniowe” zawierające tlen, które są zdecydowanie najważniejszymi grupami wpływającymi na charakterystykę powierzchni i zachowanie adsorpcyjne węgla (stąd nazwa węgiel „aktywny”). Grupy tlenowe są zawsze obecne na powierzchni węgla aktywnego, a ich ilość zależy od sposobu przygotowania węgla. Aktywność powierzchni można aktywować poprzez utlenianie jej silnymi utleniaczami: gazami

(ozon, dwutlenek węgla) i roztworami kwasu azotowego lub nadtlenu wodoru. Wpływa to na zwiększenie powierzchni aktywnej węgla oraz pozwala na większą dyspersję nanoszenia związków metali.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu preparatyki katalizatora palladowego do reakcji debenzylacji HBIW do TADBIW.

Sposób wytwarzania katalizatora palladowego, według wynalazku charakteryzuje się tym, że miesza się węgiel aktywny, ewentualnie uprzednio aktywowany w znany sposób, z roztworem wodnym związku palladu rozpuszczalnego w wodzie przy stosunku palladu do węgla od 0,5:10 do 2:10, najkorzystniej 1:10 a następnie wytrąca się pallad na powierzchni węgla aktywnego w postaci wodorotlenku palladu za pomocą zasady w temperaturze od 20 do 90 °C. Stężenie zasady wynosi od 5 do 40% a stosunek zasady do palladu wynosi od 100 do 300%, a ponadto roztwór zasady dodawany jest w dwóch porcjach i czas mieszania katalizatora po dodaniu zasady wynosi w podwyższonej temperaturze od 15 minut do 5 godzin, następnie w temperaturze pokojowej przez dalsze 8- 24 godziny, katalizator następnie odsącza się i suszy się. Jako zasadę korzystnie stosuje się węglan sodu. Wodorotlenek palladu wytrąca się na powierzchni węgla aktywnego korzystnie w temperaturze 70°C. Jako związek palladu rozpuszczalny w wodzie korzystnie stosuje się chloropalladnian sodu. Stężenie zasady wynosi najkorzystniej 22,5%. Najkorzystniejszy stosunek zasady do palladu wynosi 180%. Czas mieszania katalizatora po dodaniu zasady korzystnie wynosi w podwyższonej temperaturze 1 godzinę. Katalizator suszy się optymalnie do zawartości 50% wilgoci.

Otrzymany palladowy katalizator wodorotlenkowy wykazuje wysoką aktywność w reakcji debenzylacji HBIW.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach stosowania.

Przykład 1. Preparatyka katalizatora 10% Pd/C* w formie wodorotlenkowej.

Otrzymywanie chlorku palladu PdCl₂

100 g palladu rozpuszczono w 520 ml kwasu solnego i 180 ml kwasu azotowego (65%). Otrzymano ciemnoczerwony roztwór, który przelano do kolby 1000 ml i odparowano na wyparce do sucha w temperaturze ok. 60°C. Następnie dodano 200 ml HCl i ponownie odparowano do sucha. Dodano 80 ml HCl i 720 ml wody i ponownie odparowano do sucha. Otrzymany osad chlorku palladu stosowano w następnym etapie.

Otrzymywanie chloropalladianu sodu

Chlorek palladu otrzymany w poprzednim etapie rozpuszczono w 3dm³ wody i wlano do 10 l reaktora. Do reaktora dodano mieszając, w temperaturze otoczenia, roztwór 140 g NaCl w 600 ml H₂O. Następnie stopniowo podnoszono temperaturę i po osiągnięciu 70°C, roztwór mieszano przez 4 godziny, po tym czasie wyłączono ogrzewanie i mieszanie, pozostawiając stygnącą ciecz do następnego dnia.

Naniesienie palladu na węgiel aktywny w postaci wodorotlenku palladu:

Z reaktora zlano roztwór chloropalladianu sodu. Następnie wsypano 1000 g (s.m.) węgla aktywnego i zalano 5dm³ wody. Do zawiesiny dodano mieszając w temperaturze pokojowej, 200 ml przygotowanego uprzednio roztworu węglanu sodu (180 g w 800 ml wody), mieszano 15 minut, następnie dodano roztwór chloropalladianu sodu, mieszano kolejne 15 minut i po tym czasie dolano resztę roztworu węglanu sodu. Ciągłe mieszając podnoszono temperaturę do 70°C i po jej osiągnięciu utrzymywano ją przez 1 godzinę. Następnie kontynuowano mieszanie bez grzania przez całą noc. Otrzymany katalizator filtrowano i przemywano czterokrotnie wodą. Przemyty katalizator zdejmowano na porcelanową kuwetę, suszono w suszarce w 120°C do uzyskania 50% wilgotności. Następnie przenoszono go do szczelnego naczynia.

Przykład 2. Reakcja debenzylacji HBIW do TADBIW.

Reakcję prowadzono w 20 l reaktorze wykonanym z 3 mm stali kwasoodpornej, wyposażonym w płaszcz chłodząco – grzejny, mieszadło, miernik temperatury oraz doprowadzenie wodoru. Do reaktora wprowadzano: HBIW (2500 g), katalizator palladowy 10% Pd na węglu aktywnym (250 g) oraz DMF (6500 ml). Włączano mieszanie, przedmuchiowano reaktor gazem obojętnym – azotem, a następnie wprowadzano do reaktora bezwodnik octowy (3750 ml) z bromobenzenem (50 ml) i natychmiast włączano dopływ wodoru do reaktora, początkowe ciśnienie wodoru wynosiło 3 atm. Gdy temperatura reakcji osiągnęła 60°C włączano przepływ medium grzewczego o T = 60°C i kondycjonowano reakcję przez 10 h. Po upływie tego czasu wyłączano mieszanie i schładzano mieszaninę reakcyjną do temp. pokojowej. Powstały w reakcji TADBIW odsączano wraz z katalizatorem pod zmniejszonym ciśnieniem.

Następnie mieszaninę TADBIW z katalizatorem palladowym umieszczano w szklanym reaktorze 50 l wyposażonym w mieszadło, miernik temperatury oraz

elementy grzewcze. Do reaktora wprowadzano 18 l kwasu octowego i włączano mieszanie. Ogrzewano zawartość reaktora do 70°C a następnie wyłączano grzanie i chłodzono zawartość reaktora do 40°C. Opróżniano reaktor i odsączano katalizator pod zmniejszonym ciśnieniem. Po przesączeniu roztworu odzyskiwano ok. 240 g katalizatora palladowego. Z przesącza, w którym rozpuszczony był TADBIW odparowywano kwas octowy. Operację tą prowadzono na wyparce obrotowej w kolbie o poj. 2 l. Temperatura łaźni wodnej, w której znajdowała się kolba wynosiła 70°C. Początkowe ciśnienie odparowywania kwasu wynosiło 100 mbar a końcowe 40 mbar, kwas odparowywano do sucha. Stałą pozostałość w kolbie zalewano acetonem mieszano i sączono pod zmniejszonym ciśnieniem. Osad przemywano acetonem do bezbarwnego przesącza i suszono na powietrzu.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki reakcji prowadzonych z katalizatorem Pd(OH)₂/C* przygotowanym na różnych nośnikach – rodzajach węgla aktywnego. Zastosowano węgle o różnej powierzchni właściwej i wielkości porów. Dodatkowo zbadano czy aktywowanie węgla poprzez namoczenie go w odpowiednim roztworze (5% HNO₃ lub 5% H₂O₂) wpłynie na aktywność katalizatora i wynik reakcji debenzylacji HBIW.

Tabela 1. Reakcje debenzylacji HBIW z różnymi rodzajami katalizatora Pd(OH)₂/C*

Rodzaj węgla aktywnego	Metoda aktywacji nośnika	Wydajność TADBIW [%]
Degussa (katalizator komercyjny) w celach porównawczych	nieznana	63,5
Katalizator według wynalazku na węglu aktywnym CarboMedicinalis	5% H ₂ O ₂	58,8
	5% HNO ₃	54,9
	bez aktywacji	66,0
Katalizator według wynalazku na węglu aktywnym CWZ-22/pył	5% H ₂ O ₂	41,7
	5% HNO ₃	32,4
	bez aktywacji	62,1
Katalizator według wynalazku na węglu aktywnym AS/sorbent/	5% H ₂ O ₂	49,2
	5% HNO ₃	---
	bez aktywacji	---
Katalizator według wynalazku na węglu	5% H ₂ O ₂	44,3

aktywnym AG-5		
Katalizator według wynalazku na węglu aktywnym CWH-11/ mokry/	5% H ₂ O ₂	48,7
Katalizator według wynalazku na węglu aktywnym Norit®	5% H ₂ O ₂ 5% HNO ₃ bez aktywacji	59,7 38,9 35,3

Najwyższe wydajności reakcji debenzylacji HBIW otrzymano z katalizatorem otrzymanym na węglu CarboMedicinalis. Podobną wydajność otrzymano w reakcji z katalizatorem komercyjnym Degussa, katalizatorem na węglu CWZ-22/pył nieaktywowanym i Norit® aktywowanym H₂O₂.