

(11) Patent numeris: **3597**

(51) Int. Cl.⁵: **B01J 37/02**
B01J 23/89

(21) Paraiškos numeris: **IP1250**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 09 28**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 04 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 12 27**

(60) SU duomenys: **SU 4202896, 1987 07 10**

(31, 32, 33) Prioritetas: **8603088, 1986 07 11, SE**

(72) Išradėjas:
Juhan Koell, SE

(73) Patent savininkas:
Berol Nobel Aktiebolag, S-444 85 Stenungsund, SE

(74) Patentinis patikėtinis:
**Marija Lenkutienė, 6, Patentinių paslaugų centras, UAB,
J. Basanavičiaus g. 11/1, 2600 Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:
Katalizatoriaus, skirto monoetanolaminų aminorinimui, gavimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priklauso aktyvuoto ruteniu nikelio ir/arba kobalto hidrinimo ir/arba dehidrinimo katalizatoriaus ant poringo pagrindo iš metalo oksido gavimo būdai. Halogenas į katalizatorių įvedamas, pridėdamas halogeninį junginį bet kokiame proceso etape halogenido, neturinčio rutenio, pavidalu.

Išradimas priskiriamas aktyvuoto ruteniu nikelio ir/arba kobalto hidrinimo ir/arba dehidrinimo katalizatoriaus ant poringo pagrindo iš metalo oksido gavimo būdui.

Europos patentinėje paraiškoje Nr. 146508 aprašytas aktyvuotas ruteniu nikelio ir/arba kobalto hidrinimo ir/arba dehidrinimo katalizatorius ant poringo pagrindo iš metalo oksido. Pagal šią paraišką katalizatorius gaunamas tokiu būdu:

a) padengto nikeliu ir/arba kobaltu, kurie yra metalų arba oksidų pavidalo, pagrindo įmirkymas rutenio halogeninio junginio tirpalu;

b) katalitinio tarpinio produkto džiovinimas, rutenio halogeninio junginio redukavimas iki metalinio rutenio padidintoje temperatūroje dujinio vandenilio sraute ir, esant reikalui, galutinis nikelio ir/arba kobalto oksidų redukavimas dujiniame vandenilyje iki smulkiadispersinio metalinio nikelio ir/arba kobalto.

Minėtoje paraiškoje nurodyta, kad negalima pakankamai tvirtai teigti, ar teigiami rezultatai, gauti panaudojant minėtą katalizatorių amininimo procese, charakterizuojamame vienu dehidrinimo etapu ir vienu hidrinimo etapu, susiję su būdu, pagal kurį nikelis ir/arba kobaltas ir rutenis nusodinami ant pagrindo, ar metalai ir pagrindas chemiškai apdorojami (sąveikauja). Tokiu būdu, katalizatorius įgauna naujas chemines ir fizines savybes. Be to, patentinėje paraiškoje nurodoma, kad tokiu pat būdu gauti katalizatoriai, toliau naudojant kitokius rutenio junginius, negu halogenidus, amininimo procese pasižymi blogesnėmis katalitinėmis savybėmis.

Šiuo metu nustatyta, kad toks katalizatorius, kaip aprašytas patentinėje paraiškoje, gali būti gautas įvedant į katalizatorių bet kurioje proceso stadijoje halogeninį junginį. Tai reiškia, jog nebūtina, kad naudojamas rutenio junginys būtų rutenio halogenidas. Teigiamos katalizatoriaus savybės atsiranda, tur būt, dėka halogenido buvimo jame.

Siūlomas išradimas susijęs su aktyvuoto ruteniu, turinčio halogeną, nikelio ir/arba kobalto katalizatoriaus gavimo būdu. Šis katalizatorius turi 4-40 masės % nuo bendros minėto katalizatoriaus masės, mažiausiai vieną metalą, parinktą iš nikelio ir/arba kobalto; 0,1-5 masės % nuo bendros minėto katalizatoriaus masės, rutenio; 0,25-2,5 masės % halogeno ir poringą pagrindą iš metalo oksido, mažiausiai 50 masės % aktyvuoto aliuminio

oksido ir/arba silicio dioksido. Be to, pagal išradimą, pagrindas per vieną ar kelis etapus yra įmirkomas vandeniniais nikelio junginio ir/arba kobalto junginio ir rutenio junginio tirpalais, įvedamas halogenas ir džiovinamas. Nikelio ir/arba kobalto junginiai ir rutenio junginys redukuojami vandenilio sraute į smulkiadispersinius metalinius nikelį ir/arba kobaltą ir rutenį. Šis išradimas skiriasi tuo, kad halogenidas į katalizatorių įvedamas bet kuriame proceso etape, pridėdant halogeninį junginį bet kokioje kitoje formoje, negu rutenio halogeninis junginys. Rutenio junginiu ima nehalogeninį junginį.

Tokiu būdu, apdorojimas halogeniniu junginiu gali būti vykdomas bet kuriame katalizatoriaus gavimo etape:

- halogeninio junginio įvedimas iki pagrindo įmirkymo nikelio ir/arba kobalto junginiais,

- pagrindo įmirkymas nikelio ir/arba kobalto ir halogeninio junginio mišiniu,

- nikelio ir/arba kobalto junginio suskaidymas į metalą arba oksidą atmosferoje, turinčioje tinkamą halogeninį junginį,

- katalitinio tarpinio produkto, turinčio ant pagrindo metalinį nikelį ir/arba kobaltą arba jų oksidus, apdorojimas halogeniniu junginiu,

- halogeninio junginio įvedimas į rutenio junginio, naudojamo katalitinio tarpinio produkto įmirkymui, tirpalą.

- katalitinio tarpinio produkto, turinčio ant pagrindo metalinį nikelį ir/arba kobaltą arba jų oksidus ir metalinį rutenį, apdorojimas halogeniniu junginiu prieš galutinį redukcijos etapą,

- lakaus halogeninio junginio įvedimas į dujinį vandenilį redukcijos etape,

- halogeninio junginio pridėjimas kombinuotame įmirkymo etape į įmirkomą tirpalą, kuris turi nikelio ir/arba kobalto junginį ir rutenio junginį.

Pagal vieną iš atitinkamų būdo realizavimo variantų, katalizatorius gali būti gautas:

- panaudojant bet kokį žinomą katalitinio tarpinio produkto, turinčio nikelio ir/arba kobalto, smulkiadispersinių metalų arba oksidų pavidalo ant poringo pagrindo iš metalo oksido, gavimo būdą,

- gautą tokiu būdu katalitinį tarpinį produktą toliau apdorojant halogeniniu junginiu,

- apdorotą halogenidu katalitinį tarpinį produktą įmirkant tirpiu rutenio junginiu, ir

- rutenio junginį ir nikelio ir/arba kobalto oksidus (jeigu jie yra) galutinai redukuojant į atitinkamus smulkiadispersinius metalus.

Pagal kitą tinkamą būdo realizavimo variantą pagrindas iš nikelio ir/arba kobalto junginių, rutenio junginio ir halogeno junginio įmirkomas viename ir tame pačiame tirpale. Einantys po to kaitinimas ir redukavimas, vienu metu pakeičia nikelio ir/arba kobalto ir rutenio junginius į smulkiadispersinius metalus.

Tinkamiausi halogeniniai junginiai yra vandenilio halogenidai, tokie, kaip fluoro rūgštis, druskos rūgštis, bromo rūgštis ir jodo rūgštis.

Kitais tinkamais halogeniniais junginiais gali būti halogenidinės silpnų bazių druskos, kurios aprūpina vandenilio halogenidais, esant padidintoms temperatūroms. Tokių junginių pavyzdžiais yra amonio fluoridas, rūgštus amonio fluoridas, amonio chloridas, amonio bromidas ir amonio jodidas.

Be to, tinkamais halogeniniais junginiais yra halogenvandenilinių rūgščių neutralios arba rūgščios druskos, kurios, kuomet yra veikiamos rūgščiomis dujomis arba skysčiais, esančiais ar atsipalaiduojančiais katalizatoriaus gavimo metu, sudaro vandenilio halogenidus. Tokių junginių pavyzdžiai yra šarminių ir žemės šarminių metalų halogenidai.

Yra tinkami halogeniniai junginiai, turintys organinius halogeninius junginius, kurie gali suskilti į vandenilio halogenidus. Šios grupės pavyzdžiai gali būti chlororganinės rūgštys, chlorinti angliavandeniliai ir jų dariniai, tokie, kaip acetilchloridai, tretiniai butilchloridai ir chloracto rūgštys.

Galų gale, gali būti panaudoti neorganiniai junginiai, kurie suskyla, sudarydami rūgštinius halogenidus. Tokių junginių pavyzdžiai yra sulfurilo chloridas ir tionilo chloridas.

Halogeninis junginys gali būti panaudojamas: dujinėje fazėje, vandenilio tirpalo pavidalo arba kitame tinkamame tirpiklyje, ištirpintas tirpaluose, gaunant katalizatorius, arba panaudojamas skysčio pavidalo.

Halogeninio junginio rūšies ir kiekio parinkimas, apdorojimo temperatūra, apdorojimo trukmė, o taip pat apdorojimo būdas priklauso nuo pagrindo medžiagos, formos, įrangos, naudojamos katalizatoriu gauti, nuo naudojamo rutenio junginio ir nuo įvairių halogeninių junginių panaudojimo galimybių. Optimalūs parametrai negali būti bendri, o turi būti nustatyti individualiai kiekvienai kintamų parametrų kombinacijai. Toks optimalumas gali keistis skirtingiems vartotojams, kiekvienam skirtam naudoti katalizatoriui.

Daugkartiniai tyrimai parodė, kad geriausiai tinkami yra halogenido kiekiai (išskaičiuoti kaip elementinio halogeno galutiniame katalizatoriuje svorio procentas) maždaug tarp 0,1 ir 5% intervale. Optimaliausi kiekiai yra nuo 0,25 iki 2,5%. Halogeninio junginio pridėjimas ir halogeno jono įvedimas į

katalizatorių turi būti atliekami tokiu būdu, kad katalizatoriuje būtų gauti aukščiau minėti halogenido kiekiai.

Rutenio junginiais gali būti vartojami junginiai, kurie tirpsta vandenyje, organiniuose tirpikliuose arba lakiose rūgštyse ir gali pasikeisti į metalinį rutenį, pavyzdžiui, rutenio junginio redukavimas dujiniame vandenyje padidintoje temperatūroje. Rutenio junginio pasikeitimo į metalinį rutenį temperatūra turi būti taip parinkta, kad tiktų atitinkamam naudojamam rutenio junginiui, tačiau, paprastai, yra parenkami tokie rutenio junginiai, kurie į metalinę būseną gali pereiti esant temperatūrai tarp 100 ir 400° C. Tinkamiausiais nehalogeniniais rutenio junginiais, įskaitant jų prieinamumą ir kainą, yra rutenio nitratas ir rutenio nitrozilo nitratas.

Pagal išradimą pagrindas gali būti iš bet kokio įprasto metalo oksido. Šis pagrindas turi mažiausiai 50 masės % aliuminio oksido ir/arba silicio dioksido. Nustatyta, kad pagrindo iš metalų oksidų medžiaga, kuri amininimo procese suteikia katalizatoriams didžiausią aktyvumą ir selektyvumą, turi daugiau nei 95% aktyvuoto aliuminio oksido. Tokių pagrindų pavyzdžiais yra pagrindai, sudaryti iš aliuminio oksido/silicio dioksido, aliuminio oksido/titano oksido, aliuminio oksido/magnio oksido, aliuminio oksido/cirkonio dioksido ir kiti deriniai. Katalizatoriaus pagrindo vidinio paviršiaus plotas nėra lemiamas (pagrindinis) dydis ir gali keistis nuo 10 iki 1000, pageidautina nuo 20 iki 400 m²/g pagrindo, tačiau plotas tinka tokiam metalo kiekiui, kuris leidžia susidaryti monomolekulinio katalitinio metalo ant pagrindo sluoksniui. Dauguma tokių pagrindo medžiagų gerai žinomos technikoje ir komerciškai prieinamos.

Pagrindo medžiagų cheminė struktūra turi didelę įtaką katalizatoriaus savybėms. Pavyzdžiui, aktyvuotas ruteniu nikelio ir/arba kobalto katalizatorius ant anglies pagrindo nėra selektyvus pirminių aminų atžvilgiu, ir atvirkščiai, skatina antrinių ir tretinių aminų susidarymą. Kiti pagrindai, turintys rūgštinę prigimtį, gali netgi turėti didesnę aktyvumą esant ruteniniam aktyvavimui, negu be jo. Tačiau katalizatorius, pagamintas iš tokių pagrindų, yra mažiau selektyvus, negu katalizatoriai, pagaminti ant metalų oksidų.

Išradime panaudojama pagrindo medžiaga gali būti nusodinta kartu su nikelio ir/arba kobalto druskomis, arba šie metalai gali būti pernešti ant pagrindo, įmirkant metalų druskų tirpalais. Bendras nusodinimas arba įmirkymas gali būti atliekami, naudojant įvairias organines ir neorganines nikelio ir kobalto druskas: nikelio nitrata, nikelio acetata, nikelio formiata, nikelio acetonilo acetata, o taip pat atitinkamas kobalto druskas. Gali būti panaudoti nikelio chloridas ir/arba kobalto chloridas, bet šios druskos

nesusiskaido šildant ore. Vietoj šito, jos gali būti paverstos metalu kaitinant dujiniame vandenilyje. Kitų metalų ant pagrindo nusodinimo būdas yra dujinio nikelio arba kobalto karbonilo panaudojimas ir jo suskaidymas ant pagrindo paviršiaus iki smulkiadispersinio metalo. Pagal išradimą, nikelis ir kobaltas gali būti naudojami atskirai, arba prieš tai juos sumaišius, arba vienas iš jų gali būti patalpintas ant kito. Eksperimentiškai turi būti nustatyta, koks metodas ir koks panaudojimo būdas kiekviename atskirame amininimo procese duos geriausią rezultatą. Nenustatyta, kad atitinkamas pagrindo medžiagos įmirkymo arba padengimo metaliniais nikeliu arba kobaltu būdas turėtų esminę įtaką gaunamo katalizatoriaus aktyvumui arba selektyvumui.

Nikelio ir/arba kobalto kiekis priklauso nuo katalizatoriaus pagrindo struktūros ir fizinių charakteristikų, tokių, kaip paviršiaus plotas ir porų pasiskirstymas. Nustatyta, kad daugumoje atvejų aktyviausi katalizatoriai yra tie, kuriuose nikelio ir/arba kobalto kiekis yra nuo 5 iki 20% nuo bendros katalizatoriaus masės, o rutenio kiekis sudaro nuo 0,2 iki 3% nuo bendros katalizatoriaus ant pagrindo, turinčio 50-100m²/g vidinio paviršiaus masės. Metalinio nikelio ir/arba kobalto ant pagrindo kiekis pagrindinai turi įtakos katalizatoriaus aktyvumui ir, mažiau, selektyvumui.

Pagrindo medžiaga, įmirkyta reikalingu nikelio ir/arba kobalto druskos kiekiu, gali būti išdžiovinta ir po to iškaitinta, kad būtų suskaidytos druskos ir susidarytų metalų oksidai. Tai gali būti padaryta pradžioje lengvai kaitinant katalizatorių ir, esant reikalui, prie sumažinto slėgimo išgarinant įmirkymo tirpiklį, o po to, oro sraute didinant temperatūrą iki 300-600° C, priklausomai nuo naudojamos druskos suskaidymo temperatūros ir palaikant šią temperatūrą tol, kol druska pilnai nepereis į oksidus. Gaunamo rezultato esmė yra ta, kad po iškaitinimo neliktų nesusiskaidę nežymūs naudojamų druskų, ypač nitratų, kiekiai. Susidariusius oksidus taip pat galima paversti metalais, katalitiniam tarpiniam produktui sąveikaujant su dujiniu vandeniliu, esant padidintai temperatūrai.

Norint nikelio ir/arba kobalto oksidus paversti smulkiadispersiniu metalu, minėti oksidai gali būti redukuojami vandenilio sraute, esant padidintai temperatūrai. Pageidautina, kad redukavimas būtų vykdomas esant temperatūrai tarp 300 ir 600° C ir per tokį laiką, kad būtų pasiektas reikiamas redukavimo laipsnis. Paprastai, tai yra aukštas redukavimo laipsnis, tačiau ilgai kaitinant sukepa pagrindo medžiaga ir nikelio ir kobalto milteliai ir dėl to sumažėja paviršiaus plotas. Todėl yra leidžiamas žemesnis redukavimo laipsnis. Tais atvejais, kai kobaltas ir/arba nikelis, įmirkant rutenio junginiu, yra metalo formos, yra būtinas tik rutenio redukavimas.

Norint išvengti pakartotinio nikelio arba kobalto oksidavimosi, aktyvuotą katalizatorių geriausiai naudoti beorėje terpėje. Katalizatorius gali būti stabilizuotas nežymaus oksidavimo būdu, apdorojant anglies dioksidu arba naudojant kitą žinomą piroforinių katalizatorių stabilizavimo techniką. Taip apdorotą katalizatorių galima naudoti oro atmosferoje.

Siūlomu būdu gauti katalizatoriai turi labai geras hidrinančias ir/arba dehidrinančias savybes. Jie gali būti sėkmingai panaudoti amininimo reakcijose, pavyzdžiui, sąveikaujant etilenoksidui, junginiui, turinčiam hidroksilą, aldehidui arba ketonui su amoniu, pirminiu arba antriniu aminu.

Išradimas iliustruotas pavyzdžiais, kuriuose kaip katalitinio efektyvumo matas panaudojamas monoetanolamino amininimas iki etilenamino.

Pavyzdžiuose ir lentelėje yra pateikti šie sutrumpinimai:

EDA	-	etilendiaminas,
MEA	-	monoetanolaminas,
PIP	-	piperazinas,
DETA	-	dietilentriaminas,
AEP	-	aminoetilpiperazinas,
AEAA	-	aminoetiletanolaminas,
HEP	-	hidroksietilpiperazinas.

Konversija nustatoma kaip reakcijoje sunaudoto MEA kiekis, išreikštas procentais nuo patalpinto pradinio MEA.

I PAVYZDYS

A etapas. Įmirkymas nikeliu

Prisotintas nikelio nitrato vandeninis tirpalas, turintis vieną masės dalį nikelio (skaičiuojant metalui), pridedamas prie 9 masės dalių katalizatoriaus pagrindo, turinčio 95% γ -aliuminio oksido masės. Pagrindas yra 3mm ilgio ir diametro, tabletės formos, bendras paviršiaus plotas apie 100m²/g pagrindo.

Vandens perteklius išgarinamas vakuume 75° C temperatūroje, tabletės išdžiovinamos, ir nikelio nitratas suskaidomas iki nikelio oksido, kaitinat ore 500° C temperatūroje. Toks pagrindas iš aliuminio oksido, padengtas smulkiadispersiniu nikelio oksidu, buvo taip pat panaudotas 2-6 pavyzdžiuose ir palyginamuose A ir B pavyzdžiuose, kaip katalitinis tarpinis produktas.

B etapas. Rūgštinis apdorojimas.

Dvigubas katalitinio tarpinio produkto svorio kiekis sumaišomas su 18% druskos rūgšties tirpalu. Po 30 min. išlaikymo kambario temperatūroje, pašalinamas skysčio perteklius, tabletės išdžiovinamos 110° C temperatūroje ir atšaldomos.

C etapas. Įmirkymas ruteniu

Tabletės įmirkomos 2% vandeniniu rutenio nitrozilo nitrato tirpalu, turinčiu 0,5% rutenio (skaičiuojant metalui ir pagal naudojamo pagrindo ir aliuminio oksido masę). Po to tabletės džiovinamos ore 110° C temperatūroje.

D etapas. Redukavimas dujiniu vandeniliu

Tabletės kaitinamos dujinio vandenilio sraute, iš pradžių 1 val. 180-200° C temperatūroje, po to 4 val. 400° C temperatūroje, kad būtų redukuojama tabletėse pagrindinė nikelio ir rutenio druskų dalis iki smulkiasdispersinių metalų formos.

E etapas. Katalizatoriaus tyrimai

300 ml talpos autoklavas, turintis maišyklę ir temperatūros reguliatorių, užpildomas dujiniu azotu. 8 g tiriamo katalizatoriaus, 26g MEA, 3,5 g vandens ir 65g skysto amoniako patalpinama į autoklavą. Autoklavas uždaromas ir įvedamas dujinis vandenilis iki 5,5 MPa spaudimo. Autoklavo turinys kaitinamas iki 200° C ir maišant laikomas kambario temperatūroje iki tyrimų pabaigos.

Mėginiai iš autoklavo išimami sąveikos metu ir analizuojami naudojant dujų skysčių chromatografiją. MEA konversija išskaičiuojama taip pat, kaip ir gautų sąveikos procese produktų procentinė sudėtis. Gautų rezultatų pagrindu išskaičiuojamas ir parodomas pirminių, antrinių ir tretinių aminogrupių santykis su bendru gautų produktų aminogrupių kiekiu.

Gauti rezultatai pateikti lentelėje.

Palygininamasis A pavyzdys. Katalizatorius buvo gautas taip pat, kaip ir 1 pavyzdyje, tačiau buvo praleistas apdorojimo druskos rūgštimi etapas (1 pavyzdys, B etapas). Gauti rezultatai pateikti lentelėje.

Palygininamasis B pavyzdys. (Katalizatorius pagal Europos patentinę paraišką Nr.146508).

Katalizatorius buvo gautas taip pat, kaip ir 1 pavyzdyje, tačiau buvo praleistas apdorojimas druskos rūgštimi ir rutenio nitrozilo nitratas buvo pakeistas rutenio chlorido hidratu, turinčiu tokį pat kiekį metalinio rutenio, kaip ir 1 pavyzdyje, C etape. Gauti rezultatai pateikti lentelėje.

2-4 pavyzdžiai. Trys katalizatoriai buvo gauti tokiu pat būdu, kaip ir 1 pavyzdyje, tačiau druskos rūgštis buvo pakeista tokiu pat fluoro rūgšties (2 pavyzdys), bromo rūgšties (3 pavyzdys), arba jodo rūgšties (4 pavyzdys) moliariniu kiekiu. Gauti rezultatai pateikti lentelėje.

5 pavyzdys. Katalizatorius buvo gautas tokiu pat būdu, kaip 1 pavyzdyje, tačiau 18% vandeninis druskos rūgšties tirpalas buvo pakeistas tokio pat tūrio 25% vandeniniu amonio chlorido tirpalu. Gauti rezultatai pateikti lentelėje.

6 pavyzdys. Katalizatorius buvo gautas tokiu pat būdu, kaip 1 pavyzdyje, tačiau 18% vandeninis druskos rūgšties tirpalas buvo pakeistas 10% vandeniniu natrio chlorido tirpalu. Gauti rezultatai pateikti lentelėje.

7-11 pavyzdžiai. Katalizatoriai buvo gauti pagal 1 pavyzdį, tačiau apdorojimas druskos rūgštimi (1 pavyzdys, B etapas) vykdomas įvairiuose katalizatoriaus gavimo proceso etapuose.

7 pavyzdys. Tas pats pagrindas iš aliuminio oksido, kuris buvo naudojamas 1 pavyzdyje, iš pradžių apdorojamas analogišku, kaip 1 pavyzdyje, B etape, būdu. Po to šis pagrindas buvo įmirkomas iš pradžių nikeliu, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, A etape, o po to ruteniu (1 pavyzdys, C etapas), redukuojama ir analizuojama pagal 1 pavyzdžio, D ir E etapus.

8 pavyzdys. Katalizatorius buvo gautas ir išanalizuotas pagal 1 pavyzdį, tačiau rūgštinis apdorojimas (1 pavyzdys, B etapas) buvo praleistas ir įmirkymas nikeliu (1 pavyzdys, A etapas) vykdomas nikelio nitratu, ištirpintu analogiškame 1 pavyzdžio, B etapo druskos rūgšties kiekyje, vietoj prisotinto nikelio nitrato vandeninio tirpalo.

9 pavyzdys. Katalizatorius buvo gautas pagal 1 pavyzdžio metodiką, tačiau rūgštinis apdorojimas (1 pavyzdys, B etapas) buvo praleistas, ir įmirkymas ruteniu (1 pavyzdys, C etapas) vykdomas rutenio nitrozilo nitratu, ištirpintu analogiškame 1 pavyzdžio, B etapo druskos rūgšties kiekyje, vietoj 2% vandeninio rutenio nitrozilo nitrato tirpalo.

10 pavyzdys. Katalizatorius buvo gautas analogiškai 1 pavyzdžiui, tačiau rūgštinis apdorojimas (1 pavyzdys, B etapas) buvo praleistas. Po redukcijos 400° C temperatūroje, katalizatorius buvo apdorojamas druskos rūgštimi, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, B etape, o po to redukuojamas iš naujo ir analizuojamas, kaip aprašyta 1 pavyzdyje, D ir E etapuose.

11 pavyzdys. Katalizatorius buvo gautas analogiškai 9 pavyzdžiui, tačiau rutenio nitrozilo nitratas buvo pakeistas tokiu pat rutenio chlorido hidrato moliariniu kiekiu.

Analizuojant katalizatorius, atitinkančius 7-11 pavyzdžius, buvo gauti rezultatai, kurie pateikti lentelėje.

12 pavyzdys. Katalizatorius buvo gautas ir išanalizuotas pagal 1 pavyzdį, tačiau vietoj pagrindo iš aliuminio oksido buvo panaudotas katalizatoriaus pagrindas iš silicio dioksido, turintis 87% silicio dioksido, ir kurio bendras paviršiaus plotas sudaro 60 m²/g. Gauti rezultatai pateikti lentelėje.

13 pavyzdys. Katalizatorius buvo gautas ir išanalizuotas analogiškai 1 pavyzdžiui, tačiau nikelio nitratas buvo pakeistas tokiu pat kobalto nitrato moliariniu kiekiu. Gauti rezultatai pateikti lentelėje.

14 pavyzdys. 90 masės dalių katalizatoriaus pagrindo, turinčio 95% γ - aliuminio oksido, 3 mm ilgio ir diametro tablečių pavidalo, esant bendram paviršiaus plotui apie 100m²/g pagrindo, buvo apdorojamas, druskos rūgštimi analogiškai 1 pavyzdžio B etapui. Sočiu vandeniniu tirpalu, turinčiu 10 masės dalių nikelio ir 0,5 masės dalių rutenio, skaičiuojant metalui, bet panaudotų kaip metalų nitratai, buvo veikiamas minėtas katalizatoriaus pagrindas, apdorotas druskos rūgštimi. Vanduo išgarinamas vakuume 75° C temperatūroje, tabletės išdžiovinamos. Po to gautas katalitinis tarpinis produktas redukuojamas ir analizuojamas analogiškai 1 pavyzdžio D ir E etapams. Gauti rezultatai pateikti lentelėje.

15 pavyzdys. Katalizatorius buvo gautas ir analizuotas pagal 1 pavyzdį, tačiau rūgštinis apdorojimas (B etapas) praleistas, ir įmirkymas nikelio (A etapas) buvo pakeistas barbatuojant orą, naudojamą nikelio nitrato suskaidymui, per 18% vandeninį vandenilio chlorido tirpalą. Gauti rezultatai pateikti lentelėje.

16 pavyzdys. Katalizatorius buvo gautas pagal 1 pavyzdį, tačiau rūgštinis apdorojimas (B etapas) praleistas, ir redukavimas vandeniliu (D etapas) buvo atliekamas naudojant dujinį vandenilį, barbatuojamą per 18% vandeninį vandenilio chlorido tirpalą. Gauti rezultatai pateikti lentelėje.

17 pavyzdys. 89,5 masės dalių katalizatoriaus pagrindo, turinčio 99% γ - aliuminio oksido, 3mm ilgio ir diametro tablečių pavidalo, esant bendram

paviršiaus plotui apie 80m²/g pagrindo, buvo įmirkyta vandeniniu nikelio nitrato, rutenio nitrozilo nitrato ir druskos rūgšties tirpalu. Tirpale buvo 10 masės dalių nikelio ir 0,5 masės dalių rutenio, išskaičiuotų metalui, metalų druskų pavidalu, ir 1,1 masės dalių vandenilio chlorido. Vanduo buvo išgarintas vakuume, 80 ° C temperatūroje, ir tabletės buvo išdžiovintos.

Po to gautas katalitinis tarpinis produktas redukuojamas dujiniu vandeniliu pagal 1 pavyzdžio D etapą, ir išanalizuotas pagal 1 pavyzdžio E etapą. Gauti rezultatai pateikti lentelėje.

GAUTI PRODUKTAI

Aminogrupės
Molinis %

Pavyzdys Nr.	Konversija %	EDA	PIP	DETA	AEP	AEEA	HEP	Pirminė	Antrinė	Tretinė
1	53,1	67,6	8,3	13,3	0,9	9,6	0,4	86	14	0,3
2	57,8	66,7	9,2	13,7	1,5	8,7	0,3	85	15	0,5
3	52,9	65,9	7,2	14,7	1,2	14,0	0,3	86	14	0,3
4	57,3	69,7	8,7	14,5	1,0	5,9	0,2	86	13	0,3
5	61,0	68,8	7,1	15,0	0,8	7,9	0,3	87	13	0,3
6	61,1	69,3	6,6	15,6	0,7	7,3	0,3	87	12	0,3
Palygina- masis A	59,0	64,5	14,5	14,2	1,8	4,6	0,6	82	18	0,6
Palygina- masis B	60,5	70,1	7,2	14,3	0,7	7,3	0,3	87	12	0,3
7	56,8	62,2	5,4	17,1	0,5	14,5	0,3	85	15	0,2
8	55,1	68,9	6,4	15,7	0,8	7,7	0,4	87	13	0,3
9	57,7	65,2	10,8	14,2	1,2	8,1	0,3	84	16	0,4
10	54,9	66,3	7,2	14,7	1,1	10,0	0,4	86	14	0,4
11	59,1	64,7	6,7	15,3	0,9	11,9	0,3	85	14	0,3
12	47,0	68,8	7,5	10,4	1,1	11,2	0,2	87	13	0,3
13	48,6	78,1	4,6	5,0	0,4	11,3	0,3	91	9	0,2
14	51,9	74,9	8,3	6,9	0,9	8,6	0,4	88	11	0,3
15	54,0	63,3	5,6	14,6	0,7	15,3	0,5	85	14	0,3
16	58,6	66,0	6,5	16,4	0,6	10,2	0,3	86	14	0,2
17	54,5	66,4	8,0	16,5	0,6	8,1	0,4	86	14	0,3

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

Katalizatoriaus, skirto monoetanolamino amininimui, turinčio 4-40 masės % nikelio ir/arba kobalto, 0,1-5 masės % rutenio, 0,25-2,5 masės % halogeno ir poringą oksidinį-metalinį pagrindą, kuris turi, mažiausiai, 50 masės % aliuminio oksido ir/arba silicio dioksido, gavimo būdas, charakterizuojamas pagrindo įmirkymu vandeniniais nikelio ir/arba kobalto junginių tirpalais, vandeniniu rutenio junginio tirpalu, halogeno įvedimu, džiovinimu ir redukavimu vandenilio sraute į smulkiadispersinius metalinius nikelį ir/arba kobaltą ir rutenį, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kaip rutenio junginį naudoja nehalogeninį junginį, kuris gali tapti metaliniu ruteniu, ir halogeną įveda iš bet kokio organinio arba neorganinio junginio, bet kokiame gavimo proceso etape.