



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	10 A 1
	23	459.942	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		20-6-77	

6 NOV. 1978
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
2374525	21-6-76	U.R.S.S.

61 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04C	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR PARA LA HIDROGENOLISIS DE N,N-DIMETIL-3,5-DITERC.BUTIL-4-HIDROXIBENCILAMINA"

71 SOLICITANTE (S)
1) KAZAKHISKY GOSUDARSTVENNY UNIVERSITET IMENI S.M. KIROVA y 2) STERLITAMAKKY OPYNO-PROMYSHLENNY NETTEKHIMICHESKY ZAVOD 1/P69411-X-67

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1) Ulitsa Kirova, 136., ALMA-ATA, U.R.S.S. y 2) Sterlitamak, IC., BASHKIRSKAYA ASSR, U.R.S.S.

73 INVENTOR (ES)
Anatoly Borisovich Fasman, Dmitry Vladimirovich Sokolsky, Griogy Iosifovich Rutman, Jury Ivanovich Michurov, Viktor Anatolievich Zavorin, Zoya Stepanovna Shalimova, Venera Fatykhovna Timofeeva, Tulkibai Galikbarovich Dautov, Daniel Kalimullovich Bazhakov y Jury Mikhailovich Sivakov

72 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.271)

1 La presente invención se refiere a métodos de prepara-
ración de un catalizador para hidrogenolisis de compuestos
aromáticos sustituidos, a saber, N,N-dimetil-3,5-di-terc.bu-
til-4-hidroxibencilamina a 2,6-di-terc.butil-4-metilfenol
5 (agidol).

 Dicho catalizador encuentra aplicación en el procedi-
miento para producir agidol que se utiliza como agente es-
tabilizador para combustibles, aceites y productos alimen-
ticios.

10 Se conoce en la técnica un método de preparación de
un catalizador para hidrogenolisis de N,N-dimetil-3,5-di-
terc.butil-4-hidroxibencilamina por fusión de níquel y --
aluminio con 1 a 8% en peso de titanio.

15 El rendimiento del producto deseado con el uso de es-
te catalizador en el procedimiento de hidrogenolisis es -
de 98 a 99% en peso. Sin embargo, la presencia de 1 a 2%
en peso de mezcla de estilbenoquinona, que colorea el pro-
ducto deseado en amarillo, obliga a unadoble recristaliza-
ción, lo cual complica el procedimiento.

20 Además, el catalizador utilizado es sólo inadecuada-
mente activo. Así, a una temperatura de 120°C, la N,N-di-
metil-3,5-di-terc.butil-4-hidroxibencilamina se convierte
completamente en tres horas.

25 Por esta razón surgió la necesidad de un método para
la preparación de un catalizador de hidrogenolisis a fin
de modificar en el sentido de aumentar la actividad y se-
lectividad del mismo.

30 Adicionalmente, otro método de preparación de un ca-
talizador hace uso en la hidrogenolisis de N,N-dimetil-
-3,5-di-terc.butil-4-hidroxibencilamina, por fusión de ní-

1 quel, aluminio con una impurificación de molibdeno o cromo,
estando presentes los componentes antes indicados en el ca-
talizador en las proporciones siguientes, en % en peso:

5	níquel	39 a 48
	romo o molibdeno	2 a 5
	aluminio	el resto.

La aleación preparada se enfría, se tritura y se cla-
sifica por tamaños de partícula.

10 La duración del procedimiento de hidrogenolisis sobre
el catalizador preparado por el método expuesto anterior-
mente en esta memoria es 2 horas a una temperatura de - -
120°C. El contenido de estilbenoquinona en el producto de de-
seado es tan bajo como 0,1 a 0,2% en peso, siendo la pro-
ducción del producto deseado 67 toneladas por tonelada del
15 catalizador utilizado.

Para excluir cualesquiera reacciones secundarias que
den como resultado la formación de estilbenoquinona, es ne-
cesario reducir el tiempo de contacto de la N,N-dimetil-
-3,5-di-terc.butil-4-hidroxibencilamina y el agidol con el
20 catalizador; sin embargo, la actividad del catalizador no
puede aumentarse elevando la temperatura de hidrogenolisis,
dado que esto da como resultado una resinificación aprecia-
ble.

25 Es un objeto general de la presente invención eliminar
las desventajas arriba mencionadas.

Es un objeto específico de la presente invención pro-
porcionar un método de preparación de tal catalizador para
la hidrogenolisis de N,N-dimetil-3,5-di-terc.butil-4-hidro-
xibencilamina que pueda contribuir a una duración reducida
30 del procedimiento de hidrogenolisis y a una disminución del

1 contenido de estilbenoquinona en el producto deseado.

Dicho objeto se consigue debido al hecho de que en un método de preparación de un catalizador para la hidrogenólisis de N,N-dimetil-3,5-di-terc.butil-4-hidroxibencilamina por adición de níquel y cromo a aluminio fundido a una temperatura de 1000 a 1100°C, seguida por enfriamiento de la aleación, su trituración y clasificación por tamaños de partícula, de acuerdo con la presente invención, junto con níquel y cromo se añaden también al aluminio fundido molibdeno y paladio, estando presentes los componentes en el catalizador en las proporciones siguientes, % en peso:

10	níquel	39,0 a 47,7
	cromo	0,3 a 2,0
	molibdeno	0,5 a 4,0
15	paladio	0,01 a 0,20
	aluminio	el resto.

El método propuesto en esta memoria se lleva a cabo como sigue:

En un crisol de un horno de fusión de inducción se carga aluminio (46,1 a 60,2% en peso) en trozos de cualquier forma. Se aplica un voltaje al inductor a fin de fundir completamente el aluminio y calentar la masa fundida resultante a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 1000 a 1100°C. Después de ello, se añade gradualmente níquel (39,0 a 47,7% en peso) con agitación. Debido a la reacción exotérmica del aluminio con el níquel, la temperatura de la masa fundida se eleva a entre 1800°C y 2000°C. En la misma masa fundida se introduce el molibdeno (0,5 a 4,0% en peso), junto con el cromo (0,3 a 2,0% en peso) y el paladio (0,01 a 0,20% en peso). En los ca-

1 - sos en que se utiliza paladio metálico en forma de un pol
vo finamente dividido, éste se envuelve en una lámina del
gada de aluminio antes de cargarlo en el crisol. Después
de la disolución completa de los metales, se agita la ma-
5 sa fundida, se separa la escoria y, después de enfriar a
la temperatura de 1600°C, la masa fundida se cuela en mol
des.

Los lingotes enfriados se trituran y se separa por -
tamizado una fracción requerida.

10 La actividad del catalizador de acuerdo con la presen
te invención es de 1,2 a 2,0 veces mayor que la de los ca
talizadores de la técnica anterior empleados para la hidro
genolisis de N,N-dimetil-3,5-di-terc.butil-4-hidroxibenci
lamina.

15 El catalizador de acuerdo con la presente invención
hace que sea posible reducir el contenido de estilbenocui
nona en el producto deseado en 1,7 a 3,3 veces.

Para una mejor comprensión de la presente invención,
se dan a continuación los ejemplos que siguen ilustrati--
20 vos de su realización.

Ejemplo 1

En un inductor de un horno de fusión de alta frecuen
cia se cargan 560,0 g de aluminio en un crisol de grafito.
Se funde el aluminio y la temperatura de la masa fundida
25 se eleva a 1000-1100°C. Después de ello, se añaden gra--
dualmente 396,0 g de níquel al aluminio fundido, con agi
tación mecánica. Después de la elevación de la temperatu
ra de la masa fundida a 1800-2000°C en el crisol, se car
gan cuidadosamente en el mismo, con agitación, 40,0 g de
30 molibdeno, 3,0 g de cromo y 1,00 g de paladio. Después -

1 de la disolución de los metales, se aplica un voltaje al
inductor durante 5 minutos y se desconecta a continuación;
se agita la masa fundida y, después de enfriar a la tempe-
ratura de 1600°C, se cuela desde el crisol en un molde de
5 hierro.

La aleación uniforme de color gris claro resultante
tiene la composición siguiente, en porcentajes en peso: -
Ni 39,6; Cr 0,3; Mo 4,0; Pd 0,1; Al 56,0.

10 La actividad del catalizador de esta aleación en la
reacción de hidrogenólisis de N,N-dimetil-3,5-diterc.butil-
-4-hidroxibencilamina es 1,2-1,6 veces más alta que la de
los catalizadores basados en aleaciones Ni-Al-Mo y Ni-Al-
-Cr.

Ejemplo 2

15 En un inductor de un horno se ponen 560 g de aluminio
en un crisol de grafito. Siguiendo el procedimiento des-
crito en el Ejemplo 1 anterior, se cargan sucesivamente -
en el horno 390 g de níquel, 40,0 g de molibdeno, 10,0 g
de cromo y 0,30 g de paladio.

20 La aleación resultante tiene la composición siguiente,
en porcentajes en peso: 39,0 de Ni; 4,0% de Mo; 1,0 de Cr;
0,03 de Pd; y 56,0% de Al.

25 El catalizador fabricado a partir de esta aleación -
es de 1,4 a 2,0 veces más activo que los catalizadores --
producidos a partir de las aleaciones Ni-Al-Mo y Ni-Al-Cr.

Ejemplo 3

30 En un inductor de un horno se ponen 500,0 g de alumi-
nio en un crisol de grafito. Siguiendo el procedimiento
descrito en el Ejemplo 1 anterior, se cargan en el horno,
en sucesión, 474,0 g de níquel, 5,0 g de molibdeno, 20,0 g

1 de cromo y 1,00 g de paladio.

La aleación resultante tiene la composición siguiente, en porcentajes en peso: 47,4 de Ni, 2,0 de Cr, 0,5 de Mo, 0,1 de Pd, y 50,0 de Al.

5 El catalizador fabricado a partir de esta aleación -- se caracteriza por una actividad que es de 1,3 a 1,8 veces mayor que la de los catalizadores preparados a partir de las aleaciones Ni-Al-Cr y Ni-Al-Mo.

10 El catalizador de acuerdo con la presente invención se ensaya en la hidrogenólisis de una base de Mannich a -- agidol en condiciones de laboratorio siguiendo el procedimiento descrito a continuación.

15 En un reactor de vidrio que comprende un recipiente cilíndrico (h = 700 mm, d. = 35 mm) provisto de medios de calentamiento y agitador, se cargan, bajo agua, 0,84 g de catalizador de níquel lixiviado por 10-13% de aluminio -- (fracción de 0,5-0,25 mm) que contiene impurificaciones -- de Mo, Cr, y Pd. Se efectúa la separación del agua por -- calentamiento en una corriente de hidrógeno a la temperatura de 120°C. Después de ello, se carga en el reactor -- 20 una solución de 1,4 g de la base de Mannich en 15 ml de -- decalina.

25 El agitador, que gira a la velocidad de 3000 revs. -- por min., comprende un tubo hueco con una entrada para el hidrógeno. Durante la agitación, se aspira hidrógeno al interior del agitador y se hace pasar a la solución a través de las paletas, asegurándose así una agitación energética del sistema de reacción.

30 Se toma cada 30 minutos una muestra para análisis -- cromatográfico. El tiempo de semiconversión que, como --

1 regla, es directamente proporcional a la constante de la
 velocidad de reacción, se determina mediante una gráfica
 de relación del grado de conversión de la base de Mannich
 frente al tiempo.

5 El producto final, esto es, el agidol, es un produc-
 to netamente blanco.

Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla I
 a continuación.

Tabla I

10 Características comparativas de los catalizadores
 aleados en la reacción de hidrogenolisis de la ba-
 se de Mannich (t = 120°C)

15	Ejem Aleación de partida, plo porcentajes en peso Nº	Tiempo de Actividad semi-con- del cata- versión, lizador $\tau_{1/2}$ mi- (horas.g) ⁻¹ nutos $A = \frac{1}{\tau_{1/2} \cdot g}$	Actividad relativa, %	
	1. NiAl ₃ -2%at.Mo	110	0,65	101
20	2. 38,5%Ni-4%Mo-1,5%Cr- -56%Al	105	0,68	105
	3. 39,6%Ni-4%Mo-0,3%Cr- -0,1%Pd-56%Al	92	0,78	121
	4. 39,0%Ni-4%Mo-1%Cr- -0,03%Pd-56%Al	78	0,93	144
25	5. 48%Ni-2%Cr-50%Al	150	0,48	74
	6. 47,0%Ni-2%Cr-0,5%Mo- -50%Al	98	0,73	113
	7. 47,4%Ni-2%Cr-0,5%Mo- -0,1%Pd-50%Al	85	0,84	130

30

06127

1 Para determinar el rendimiento del producto deseado y el contenido de impurezas en el agidol, se han ensayado los catalizadores más activos siguiendo el procedimiento que se describe más adelante en esta memoria.

5 En un reactor de vidrio provisto de un filtro de - - Schott para una mejor distribución del hidrógeno y un condensador de reflujo, se ponen 20 g de un catalizador activado (fracción de 0,5 a 0,25 mm).

10 El reactor se pone en un termostato con la temperatura ajustada a 120°C, y el catalizador se deja exento de agua por calentamiento en una corriente de hidrógeno, cargándose seguidamente 30 g de una base de Mannich en forma de una solución al 50% en decalina. Se hace borbotear hidrógeno a través del sistema de reacción a un caudal de - -

15 25 ml/minuto. Con un contenido residual de la base de Mannich en el sistema de reacción de menos de 1-2%, se comienza la hidrogenación del anillo de benceno y aumenta el contenido de impurezas en el producto deseado. En los ensayos de un catalizador que contenía, en porcentajes en peso: 4 de Mo, 0,03 de Pd, 0,1 de Cr, 39 de Ni, y 56 de -

20 Al, se alcanzó un rendimiento de 98% de agidol en el - - transcurso de 75 minutos, y el contenido de estilbenoquinona se reduce hasta 0,06%. El producto deseado tiene un color blanco puro que no se altera al cabo de seis meses.

25

30

06127

1

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Procedimiento para preparar un catalizador para la hidrogenólisis de N,N-dimetil-3,5-diterc.butil-4-hidroxibencilamina, que comprende las operaciones de cargar de 46,1 a 60,2% en peso de aluminio en un crisol de un horno de fusión de inducción, aplicar un voltaje al inductor del horno a fin de fundir completamente el aluminio y calentar la masa fundida resultante a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 1.000 a 1.100°C, añadir a continuación de forma gradual y con agitación de 39,0 a 47,7% en peso de níquel, dando lugar la reacción exotérmica entre el aluminio y el níquel a que la temperatura de la masa fundida se eleve a un valor comprendido entre 1.800°C y 2.000°C, introducir en la misma masa fundida de 0,5 a 4,0% en peso de molibdeno, junto con 0,3 a 2,0% en peso de cromo y 0,01 a 0,20% en peso de paladio, agitar la masa fundida después de la disolución completa de los metales, separar la escoria y, después de enfriar

30

31058

1 la aleación resultante a una temperatura de alrededor de
1600°C, verter la masa fundida en moldes, triturar los
lingotes obtenidos una vez que se hayan enfriado y clasi-
ficar por tamaños de partícula separando por tamizado la
5 fracción requerida.

2ª.- PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR
PARA LA HIDROGENOLISIS DE N,N-DIMETIL-3,5-DITERC.BUTIL-4-
-HIDROXIBENCILAMINA.

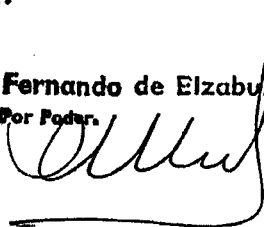
Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
10 tecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 01 JUN 1978

P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder.



15

20

25

30

31058
jga