

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



20 DIC. 1978

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

| | | | |
|-------|----|-----------------------|-------|
| 10 ES | 11 | NUMERO | 10 A1 |
| | 21 | 468138 | |
| | 22 | FECHA DE PRESENTACION | |
| | | 22 MAR. 1978 | |

PATENTE DE INVENCIÓN

| | | |
|--|--------------------------------|--------------------------------------|
| 50 PRIORIDADES: | | |
| 51 NUMERO | 52 FECHA | 53 PAIS |
| P 27 13 373.9 | 25 de marzo de 1.977 | Alemania. |
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | B01J, C07C | |
| 54 TITULO DE LA INVENCIÓN | | |
| PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CATALIZADORES DE METAL NO PIRÓFOROS, ALTAMENTE ACTIVOS. | | |
| 71 SOLICITANTE (S) | | |
| BAYER AKTIENGESELLSCHAFT. | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana. | | |
| 72 INVENTOR (ES) | | |
| Udo Birkenstock, Josef Haydn. | | |
| 73 TITULAR (ES) | | |
| | | |
| 74 REPRESENTANTE | | |
| GOMEZ ACEBO. | | |

La presente invención se refiere a un procedimiento para la despiroforización de catalizadores de metal piróforos por reacción de los mismos con compuestos nitro o nitroso orgánicos.

5 Bajo catalizadores de metal piróforos se entienden composiciones que contienen uno o varios metales en forma finísimamente repartida y que se emplean para fines catalíticos. Tales catalizadores se utilizan bajo las más distintas denominaciones, por ejemplo, catalizadores del tipo Mohr, 10 tal como platino-Mohr, paladio-Mohr; además catalizadores de soporte, que contienen metales, especialmente metales nobles, en forma finísimamente repartida sobre un soporte tal como carbón activo, dióxido de silicio, tierra de infusorios, óxi- 15 do de aluminio, por ejemplo, platino sobre carbón activo, paladio sobre carbón activo, níquel sobre tierra de infusorios, así como catalizadores del tipo Raney.

Una importancia muy especial han alcanzado, como catalizadores de metal piróforos, los así llamados catalizadores Raney. Los catalizadores Raney se obtienen sí de una aleación 20 de un metal catalíticamente activo, en la mayoría de los casos níquel, con un metal catalíticamente inactivo, por ejemplo, aluminio, el aluminio se extrae por disolución bajo calor con lejía alcalina (patente US 1.563.587). Se obtiene aquí un lodo de metal que tiene una estructura porosa muy desigual y que 25 presenta un esqueleto de cristales de metal, por lo cual estos catalizadores también se denominan como catalizadores de esqueleto. El representante más frecuente de este tipo es el níquel Raney, denominado así por su descubridor. El níquel Raney se compone, además del componente principal níquel, esencialmente 30

de aluminio, proporciones de óxido de aluminio e hidrógeno. La carga de los catalizadores Raney con hidrógeno en el transcurso de su obtención justifica su empleo como catalizadores de hidrogenación y es responsable de sus propiedades piróforas.

5

El carácter piróforo de estos catalizadores exige en su manipulación y almacenamiento, y en especial también en su transporte, una serie de prescripciones que van ligadas a un gasto considerable. Por ejemplo, se ha de cuidar de que los catalizadores piróforos nunca queden expuestos al oxígeno del aire, es decir, que el catalizador nunca se seque y esté siempre cubierto de una capa de líquido, en la mayoría de los casos agua. Esta condición puede conducir a considerables dificultades en la hidrogenación de compuestos que solo se pueden reaccionar en disolventes anhidro, ya que el catalizador, antes de su utilización, se ha de lavar hasta quedar libre de agua. Cuando el agua se sustituye por disolventes orgánicos combustibles, por ejemplo, benceno, se desarrolla el trabajo con estos catalizadores en forma especialmente crítica. También en la realización de las hidrogenaciones se ha de tener en consideración el carácter piróforo de los metales. Por ejemplo el aparato de hidrogenación se ha enjuagar muy esmeradamente con un gas inerte, antes de su llenado con el contacto, para evitar que el contacto al penetrar aire pueda inflamar los disolventes orgánicos.

10

15

20

25

En la publicación de J. Tröger y G. Vollheim, Chemiker-Zeitung 99 (1975), páginas 446 hasta 452, se dice por lo tanto (página 451, columna derecha, líneas 1 a 6):

30

"Se ha intentado por lo tanto, siempre de nuevo, el obtener un níquel Raney que no sea piróforo y que sin embar-

go tenga la misma alta actividad como el tipo piróforo. Si bien se han propuesto varias soluciones, hasta ahora no se ha hallado un catalizador con el que se pudiese lograr esta meta".

5 De los muchos ensayos que se han realizado para evitar o eliminar las propiedades negativas de los catalizadores de metal piróforos se han propuesto, por ejemplo, las siguientes medidas para el tratamiento de catalizadores de metal piróforos: tratamiento con mezclas de dióxido de carbono/oxígeno (patente US 2.677.668); con vapor de H₂O a 150°C (Chem. Techn. 15, 583 y siguientes (1963); con oxígeno (Ind. Chim. Belge 17, 581 (1952)), con CO₂ a 200°C (J. Sci. Res. Inst. (Tokio) 51, 168)1957), Jap. P. 4325); con gelatina en presencia de solución de Na₂SO₄, H₂CO y otras mezclas (Patente US 857); con Na₂Cr₂O₇ (patente US 855.029), con NaOCl ó H₂O₂ ó 15 KMnO₄ ó K₂Cr₂O₇ (publicación alemana DAS 1.299.286); con CO₂ a 200 hasta 650°C (patente US 2.461.396); con HNO₃ ó NH₄NO₂ ó NaNO₃ ó NaNO₂ (publicación alemana DAS 2.209.000) y con NaNO₂ (patente US 2.810.666).

20 Todos estos procedimientos y los catalizadores, que así se obtienen, llevan sin embargo considerables desventajas consigo. En especial se ponen los catalizadores en el transcurso de estos procedimientos en contacto con materias extrañas que pudieran actuar como tóxicos para el catalizador cuando se efectua una carga de los catalizadores con estas materias extrañas, o también cuando solo huellas llegan a los catalizadores así tratados. Otra desventaja del procedimiento propuesto 25 para el tratamiento de los catalizadores de metal piróforos consiste en que los catalizadores, así obtenidos, se han de reactivar antes de su empleo, por lo que antes de su utilización 30 se necesita un tratamiento previo.

Por otra parte, la industria química moderna tiene necesidades de cada vez mayores cantidades de catalizadores activos que, con respecto a su actividad, se comporten como contactos piróforos, con respecto a las exigencias cada vez mayores en seguridad de transporte y de uso sin embargo se han de comportar como catalizadores no piróforos para reducir o eliminar totalmente el peligro de fuego y de explosión.

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener catalizadores de metal altamente activos, no piróforos, a partir de catalizadores de metal piróforos, si una suspensión de un catalizador piróforo en agua y/o en un disolvente orgánico se trata con un compuesto nitro o un compuesto nitroso orgánicos.

El tratamiento con el compuesto nitro o el compuesto nitroso se efectúa por lo general a temperaturas desde unos 5 hasta unos 250°C, preferentemente a 20 hasta 200°C, con especial preferencia a 40 hasta 150°C. Aquí se puede realizar este tratamiento a presión normal, a presiones más elevadas o también a presión más reducida. Con preferencia se emplean presiones de 1 hasta 30 bar. Con especial preferencia se trabaja a presiones de 2 a 10 bar. La proporción entre el compuesto nitro o bien el compuesto nitroso y el catalizador de metal asciende por lo general a 0,05 hasta 100 moles de grupo nitro o bien nitroso por 1 g-átomo de metal del catalizador. Preferentemente asciende la proporción entre mol de compuesto nitro o bien compuesto nitroso y g-átomo de catalizador de metal a 0,25 hasta 20:1, con especial preferencia 0,5 hasta 5:1. Con especial preferencia asciende esta proporción aproximadamente a 1:1. El tiempo de la actuación del compuesto nitro, que se agrega en forma de una solución acuosa, acuoso-alcalina o no acuosa a la suspensión acuosa u orgánica del catalizador

de metal, puede variar entre amplios límites y asciende de 5 minutos hasta 10 horas, preferentemente 10 minutos hasta 5 horas. También puede ser conveniente emplear el compuesto nitro sin diluir, es decir, no disuelto en un disolvente orgánico.

5 Si el catalizador de metal piróforo se emplea como suspensión en un disolvente orgánico solo o en mezcla con agua o en un medio acuoso-alcalino entran en consideración los más distintos disolventes orgánicos, que se comporten en forma inerte con respecto a los grupos nitro o nitroso en los compuestos correspondientes. A veces puede ser conveniente que el disolvente empleado forme con el compuesto nitro o nitroso, o con la solución de los compuestos nitro o nitrosos, una fase homogénea, lo que sin embargo en forma alguna es imprescindible para la realización del procedimiento de la presente invención.

10 Como disolvente para la suspensión del catalizador de metal piróforo a emplear entran por ejemplo en consideración: compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, así como heterocíclicos, que también pueden estar sustituidos. Como hidrocarburos alifáticos son adecuados los hidrocarburos de

15 cadena recta o ramificada con 1-12, preferentemente con 5-8 átomos de hidrocarburo. Como hidrocarburos cíclicos entran en consideración aquellos con 5 - 7, preferentemente con 6 átomos de carbono en el sistema anillo. Como compuestos heterocíclicos entran en consideración aquellos con 5 - 7, preferentemente 6 átomos en el sistema de anillo. Como compuestos heterocíclicos tienen preferencia los sistemas de 5 y de 6 miembros que como heteroátomo pueden contener oxígeno y/o nitrógeno.

20

25

Los compuestos a emplear como disolventes pueden llevar sustituyentes, tales como átomos de halógeno, por ejemplo, fluor, cloro, bromo; grupos hidroxilo, amino, ácido sulfó-

30

5 nico, carboxilo, así como sus ésteres; grupos C₁-C₄-alcoxi y
restos C₁-C₁₂-alquilo. Como disolventes orgánicos especialmen-
te preferentes entran en consideración los hidrocarburos ta-
les como hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno; los
10 alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol,
butanol, alcohol amflico, etilenglicol, glicerina, ciclohexa-
nol; los éteres tales como etilenglicolmonoéter y etilenglicol-
diéter, etilenglicolmonotoliléter, trietilglicolmetiléter;
las cetonas, tales como acetona; las aminas, tales como etil-
15 amina, ciclohexilamina, etilendiamina; los fenoles; tales como
fenol, 3-acetoxifenol, resorcina, pirocatequina, así como las
mezclas y combinaciones de estos compuestos en las composiciones
más distintas.

15 Asimismo entran en consideración como disolventes
para el procedimiento de la presente invención los hidrocarbu-
ros aromáticos y alifáticos que contengan ligeros aditivos de
agua y aditivos de los compuestos arriba mencionados, espe-
cialmente de alcoholes. Así han demostrado ser especialmente
adecuadas las siguientes mezclas de alcoholes con agua: isopro-
20 panol/agua, metanol/agua, etanol/agua, glicerina/agua, etilen-
glicol/agua. Los contenidos de agua se pueden seleccionar
aquí arbitrariamente y se encuentran por lo general en un
5 - 95, preferentemente, en un 10 - 50%. Finalmente entran en
consideración como disolventes para el procedimiento de la
25 presente invención el agua, las soluciones o suspensiones acu-
osas de alcalis, tal como por ejemplo los óxidos, los hidróxidos,
los carbonatos y los hidrogenocarbonatos de los metales alcali-
nos y alcalino-térreos, pudiéndose seleccionar arbitrariamente
las concentraciones de estas soluciones. Se encuentran por lo
30 general en un 0,5 - 70, preferentemente en un 5 - 50 y muy es-

pecialmente en un 10-40% en peso.

Como compuestos nitro o compuestos nitroso orgánicos, con los que se pueden tratar el catalizador de metal piróforo según el procedimiento de la presente invención, son adecuados los tipos de compuestos más distintos. Se pueden emplear tanto los sistemas saturados, de cadena recta o ramificada, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, así como también heterocíclicos, que lleven como mínimo un grupo nitro o nitroso, pudiendo los compuestos mencionados estar también sustituidos. Como compuestos nitro o nitroso alifáticos son adecuados los correspondientes compuestos de cadena recta o ramificada con uno a 12, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono. Como compuestos nitro o nitroso cicloalifáticos entran en consideración aquellos con 5 a 7 átomos de carbono, preferentemente aquellos con 6 átomos de carbono en el sistema anular. Los compuestos nitro y nitroso aromáticos, que se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención contienen en el núcleo aromático por lo general hasta 14 átomos de carbono, preferentemente 6 a 10 átomos de carbono. Como compuestos nitro o nitroso heterocíclicos son adecuados, preferentemente, los heterocícllos de 5 y 6 miembros que, como heteroátomos, pueden contener oxígeno y/o nitrógeno. Los compuestos heterocíclicos pueden estar anillados también una o dos veces con el anillo aromático, en caso dado total o parcialmente hidrogenado. Los compuestos nitro o nitroso a emplear pueden contener 1 a 3 grupos nitro o 1 a 3 grupos nitroso en la molécula. Como ulteriores sustituyentes de los compuestos nitro y nitroso mencionados entran en consideración átomos de halógeno, tal como fluor, cloro, bromo; grupos hidroxilamino, ácido sulfónico, grupos carboxilo, así como sus ésteres; grupos $C_1 - C_4$ -alcoxi, gru-

pos carbonilo y restos C₁-C₁₂-alquilo. Como compuestos nitroso entran por lo general en consideración todos los compuestos que lleven un grupo nitroso de la más distinta estructura, por ejemplo, nitrosometilúrea. De la literatura del ramo se conoce con respecto a los compuestos nitroso que estos no se presentan en un número tan grande como los correspondientes compuestos nitro ya que los compuestos nitroso están consideradas por lo general como sustancias inestables.

En detalle son los siguientes compuestos nitro preferentemente adecuados para su empleo en el procedimiento de la presente invención:

Nitrobencenos y halogenonitrobencenos, tales como nitrobenceno, monocloronitrobencenos, dicloronitrobencenos, tricloronitrobencenos, dinitrobencenos, mono-, di- y triclorodinitrobencenos, nitrotoluenos y halogenonitrotoluenos, tales como nitrotolueno, mono-, di, tricloronitrotoluenos, cloruros nitrobencílicos, 4-cloro-3-nitro-benzotrifluoruro, dinitrotolueno, las mezclas de dinitrotolueno-toluidiamina, nitroxiloles, 4-nitrobifenilo, nitronaftalinas, tales como mono- y di-nitronaftalina, ácidos mono-, di-nitronaftalinsulfónicos y sus sales, nitrofenoles, mono- di- y trinitrofenoles, mono-, di-nitroanisoles, nitrodifeniléteres, mono-, di-nitrofenetoles, mono-, di-trinitroclorofenoles, nitrocloroanisoles, cloronitrodifeniléteres, nitrosfenoles, derivados nitro del tiofenol, tal como nitrodifenilsulfonas, dinitrodifenilsulfuros, nitrocresoles, tales como mono-, di-nitrocresoles, nitroalquilanisoles, nitrobenzaldehydos, tal como nitrobenzaldehido, cloronitrobenzaldehydos, nitroacetofenonas, derivados de ácido nitrobenzónico, tal como ácido nitrobenzónico, ésteres del ácido nitrobenzónico, ácido mono- di-nitroclorobenzónico y ésteres, áci-

do nitrotolúflico y ésteres, ácido nitrohidroxibenzóico y ésteres, ácidos nitrofenilsulfónicos y sus sales, tales como ácidos nitrofenolsulfónicos y la sal sódica, ácido cloronitrofenosulfónico y la sal sódica, nitrofenilaminas tales como mono-

5 di-nitroanilinas, N-alquil-nitroanilinas, nitrodifenilaminas, nitrocloroanilinas, nitroalcanos, tales como nitrometano, nitroetano, 2-nitro-5-fenil-tio-metoxiacetanilida.

Como compuestos nitroso entran en detalle en consideración: terc.-nitrosolentano, nitrosociclohexano, nitroso-

10 dietilanilina, nitrosodimetilamina, p-nitrosodimetilanilina, nitrosocresoles, nitronaftenos, nitronaftilamina, nitrosinitrotoluenos, nitrososocresoles, ácido nitrosopropiónico, nitrosoresorcina, ácido nitrososalicílico y los ésteres del ácido nitrososalicílico, nitrosotimol, nitrosotoluidina, N-nitrosodifenilamina, ácido hidroxinitroso-naftalinsulfónico, nitrosobenceno, N-nitrosometiluretano, N-nitrosometilúrea.

15

Los compuestos nitro o compuestos nitroso orgánicos se pueden tratar en las más distintas formas con los catalizadores de metal piróforos. Se pueden emplear bien libres

20 de disolvente en forma líquida o sólida o como soluciones en disolventes acuosos o no acuosos de concentración arbitraria. Como disolventes entran preferentemente en consideración todos los sistemas que bajo las condiciones correspondientes según el procedimiento de la presente invención son inertes con respecto a los compuestos nitro o nitroso en los compuestos correspondientes. Por lo general forman los disolventes empleados una fase homogénea con el compuesto nitro o nitroso. Para el tratamiento según la presente invención sin embargo no es necesario que el compuesto nitro o el compuesto nitroso se disuelva

25

30 homogéneamente en el disolvente. Sí, por ejemplo, se emplea agua

se forma por regla general, con el compuesto nitro un sistema de dos fases que, sin embargo, es asimismo adecuado para el procedimiento de la presente invención. En caso dado se pueden emplear tales sistemas bifásicos también en forma de una emulsión, por ejemplo, si se agrega un emulsionante adecuado.

Como disolventes para los compuestos nitro o nitroso orgánicos entran en consideración los disolventes ya mencionados para la suspensión del catalizador de metal piróforo a emplear en el procedimiento de la presente invención.

Los compuestos nitro o nitroso orgánicos se pueden dosificar a la suspensión presentada del catalizador de metal piróforo o a la inversa. Preferentemente se dosifica la solución del compuesto nitro o nitroso orgánicos a la suspensión del catalizador del metal piróforo, suspendiéndose éste preferentemente en el mismo disolvente que ha servido como disolvente para el compuesto nitro o nitroso orgánico.

Como catalizadores de metal piróforos, que se componen de uno o de varios componentes y que también pueden contener uno o varios metales activos, se pueden emplear para el procedimiento de la presente invención catalizadores de metal cuyo carácter piróforo se debe a la superficie o también al hidrógeno física o química ligado, tal y como se describe, por ejemplo, en Chemiker-Zeitung, 99, (1975), páginas 447 hasta 448.

Por ejemplo, en el procedimiento de la presente invención se pueden emplear catalizadores piróforos que contienen metales de los grupos IIa, IIIb, IVa, IVb, Va, VIa, VIIa, VIIIa y Ib del sistema periódico según Mendelejev (a = elementos de los grupos principales b = elementos de los grupos secundarios) así como de las tierras raras. En detalle sean men

cionados como ejemplo: talio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, titanio, níquel, cobre, circonio, niobio, molibdeno, rutenio, rodio, paladio, plata, hafnio, tantalio, tungsteno, renio, osmio, iridio, platino, oro, plomo. Preferentemente se emplean en el procedimiento de la presente invención los catalizadores Raney. Muy especialmente se utilizan los catalizadores de níquel o que contienen níquel y hierro.

La reacción se puede realizar hasta una temperatura máxima de 250°C, preferentemente en la zona de 20 hasta 200°C. Aquí es conveniente trabajar bajo adición de un gas inerte, con reducida sobrepresión. En caso de que el catalizador de metal piróforo por razones de seguridad se mantenga bajo agua puede ser ventajoso retirar el agua lo más posible, en caso de emplearse el compuesto nitro o nitroso, como solución, intercambiar el agua por el disolvente empleado. La duración del tratamiento con el compuesto nitro o bien nitroso según el procedimiento de la presente invención asciende desde unos 5 min, hasta unas 10 horas, preferentemente 10 min. hasta 5 horas, con especial preferencia 15 min hasta 2 horas. Después del tratamiento con el compuesto nitro o bien nitroso se separa el catalizador ahora despiroforizado para su elaboración, lo que se realiza por lo general según un proceso de filtración usual en la técnica. Seguidamente se lava el catalizador y en caso dado se seca.

La posibilidad de una realización industrial del procedimiento se explica a base de la despiroforización de níquel Raney.

Níquel Raney piróforo se presenta, después de intercambiar el agua adherida por un disolvente adecuado, por ejemplo, isopropanol, y se trata con la solución de un compues-

to nitro orgánico, por ejemplo, dinitrotolueno en isopropanol, en una proporción de mol de NO_2 por g-átomo de Ni de 0,1 hasta 20:1 a 30 hasta 70°C . Después de un periodo de reacción de varias horas, por ejemplo, cuatro horas, se separa el catalizador por filtración, en caso necesario se lava con un disolvente orgánico, por ejemplo, isopropanol, y se seca.

Las soluciones que aquí se obtienen se elaboran, bien según procedimientos en sí conocidos o, después de sustituir el compuesto nitro consumido por compuesto nitro fresco, se vuelve a emplear en el procedimiento de la presente invención. La ventaja esencial del procedimiento de la presente invención, en comparación con los procedimientos hasta ahora conocidos para la obtención de catalizadores total o parcialmente no piróforos, consiste en que los catalizadores despiroforizados no están contaminados por tóxicos de contacto y arrancan a temperaturas comparables o solo ligeramente más altas que los catalizadores piróforos en que se basan sin ninguna activación previa, es decir, la actividad catalítica de los catalizadores despiroforizados según el procedimiento de la presente invención se puede comparar con la de los catalizadores piróforos. Al emplearse varias veces demuestran los catalizadores despiroforizados según el procedimiento de la presente invención una duración de vida muy alta con actividad mantenida siempre igual.

La realización técnica del procedimiento de la presente invención se puede efectuar en fase de producto de pie, en fase de riego o en fase de gaseosa. El tratamiento de los catalizadores Raney con compuestos nitro o nitroso se puede realizar en forma discontinua o continua, por ejemplo, en una cascada.

La ventaja principal de los catalizadores no piróforos obtenidos según la presente invención consiste en su manipulación totalmente libre de problemas que permite el transporte y el almacenamiento sin disposiciones especiales y una dosificación más exacta, en comparación con los catalizadores piróforos.

El envío de los catalizadores despiroforizados según el procedimiento de la presente invención se puede efectuar libre de las disposiciones de transporte para materiales peligrosos, en forma seca, pudiéndose envasar, almacenar y enviar en bultos arbitrarios. Se suprime los materiales de lastre, tales como agua, donde por regla general están suspendidos los catalizadores para su envío y almacenamiento. También se elimina el peligro de la inflamación de disolventes orgánicos o de otras sustancias combustibles bajo entrada de aire con los catalizadores no piróforos obtenidos según la presente invención.

Al emplear catalizadores Raney piróforos en merios libres de agua se anteconecta el intercambio de agua por el medio necesario, por ejemplo, benceno, a la reacción catalítica propiamente dicha. Al emplear catalizadores Raney no piróforos, obtenibles según el procedimiento de la presente invención, se evita por lo tanto también ésta etapa de procedimiento no exenta de peligro.

La presente invención se refiere además al empleo de los catalizadores de metal no piróforos para los más distintos procedimientos de hidrogenación. Por ejemplo, con los catalizadores de metal no piróforos obtenidos según la presente invención, por ejemplo, catalizadores de Raney, se pueden realizar todas las hidrogenaciones que en general se realizan

con los catalizadores piróforos correspondientes. Para señalar, por ejemplo, el margen de las posibilidades de empleo de los catalizadores Raney no piróforos, se hace referencia a la monografía de B.M. Bogoslawski y S.S. Kaskowa "Skelettkatalysatoren in der organischen Chemie", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1960, capítulo 3, "Verwendung von Nickel-Skelettkatalysatoren in der organischen Chemie", páginas 40-124.

Los catalizadores de la presente invención se pueden emplear para todos los procedimientos de hidrogenación allí mencionados.

Por lo tanto, los catalizadores de metal obtenidos según la presente invención se pueden emplear, por ejemplo, para la hidrogenación de hidrocarburos insaturados con enlace etileno y/o enlace triple o de sistemas dieno, de compuestos aromáticos, tales como por ejemplo benceno, naftalina, difenilo y sus derivados, o de antraquinona y fenantreno, de compuestos heterocíclicos con átomos de oxígeno o de azufre en el sistema de anillo, de grupos carbonilo, de grupos carboxilo o de sus ésteres, de compuestos carbono-nitrógeno, tales como por ejemplo nitrilos, amidas de ácido, oximas y cetimas, de compuestos insaturados conteniendo halógeno, azufre, grupos nitroso y nitro, de compuestos azóicos y azóxi, de hidrazinas, bases de Schiff, iminas, aminas, de compuestos de carbono-oxígeno, tales como por ejemplo alcoholes, éteres, óxidos etilénicos y peróxidos orgánicos y ozonidas, de compuestos de carbono-carbono y de compuestos nitrógeno-nitrógeno.

Preferentemente se emplean los catalizadores de metal obtenidos según la presente invención para la hidrogenación de compuestos nitroso y nitro de hidrocarburos aromáticos y de nitriles.

El empleo de los catalizadores de metal despirofo-

rizados, obtenidos según el procedimiento de la presente invención se explica a base de la hidrogenación de una mezcla de 2,4/2,6-dinitrotolueno, como sigue.

5 La hidrogenación se efectua en un aparato de hidrogenación de fase de producto de pie continuo que se compone de cuatro reactores conectados en serie, de construcción usual, con ayuda de los cuales se establece un circuito de hidrógeno.

10 En el aparato de hidrogenación se suspende un catalizador despiroforizado según la presente invención, por ejemplo, níquel Raney-hierro, en una mezcla de isopropanol/agua, por ejemplo, con la composición 85% en peso de isopropanol y 15% en peso de agua, como disolvente, y después se trata, después de agregar una mezcla de un 65% en peso de 2,4-dinitrotolueno y un 35% en peso de 2,6-dinitrotolueno, a presión más elevada, por ejemplo, 80-150 bar de presión de hidrógeno, y a temperaturas de 100-200°C. El rendimiento máximo asciende aproximadamente a 5-6 toneladas de dinitrotolueno por hora. El consumo de catalizador es aquí de aproximadamente un 0,01-0,04% en peso de catalizador por kg de mezcla de dinitrotolueno.

15 Los resultados logrados en la hidrogenación de mezcla de 2,4/2,6-dinitrotolueno (65/35) se aprecian asimismo en el 2,4/2,6-dinitrotolueno (80/20) y en el 2,4-dinitrotolueno puro.

25 EJEMPLOS

Parte A: Catalizadores piróforos empleados.
Obtención de catalizadores Raney de las correspondientes aleaciones de aluminio.

30 La aleación Al finamente pulverizada se introduce en porciones, bajo agitación y bajo gas inerte, en lejía sodi-

ca al 20-25%, debiéndose encontrar la proporción entre g-átomo de Al y mol de NaOH entre 1:3 hasta 1:4. El aluminio contenido en la aleación se disuelve como aluminato de sodio bajo vivo desarrollo de hidrógeno. Durante el proceso de disolución en el que por lo general se extraen por disolución como mínimo un 95% de aluminio, la temperatura de reacción no deberá sobrepasar los 80°C. Una vez introducida toda la aleación se deja seguir reaccionando a 80°C aún durante una a dos horas y el catalizador en bruto se decanta de la lejía de aluminato. El catalizador en bruto se trata, para eliminar la lejía de aluminato adherida, aún durante una hora con 6-7 litros de NaOH al 20%/kg de catalizador en bruto a 80°C y el lodo metálico negro obtenido después de la decantación se lava con agua hasta que el pH del agua de lavado sea de 8.

Según las instrucciones anteriores se pueden obtener los catalizadores Raney empleados para la despiroforización según el procedimiento de la presente invención según los siguientes ejemplos de ejecución. La composición de los distintos catalizadores Raney figuran en la tabla a continuación:

Composición de los catalizadores Ra empleados

| Aleación | Catalizadores Ra |
|---|---|
| Al/Ni 70,00% en peso de Al 30,00% en peso de Ni | Ra-Ni 95,00% en peso de Ni ¹⁾ 5,00% en peso de Al |
| Al/Ni/Fe 60,00% en peso de Al 34,00% en peso de Ni 6,00% en peso de Fe | Ra-Ni-Fe 82,00% en peso de Ni ¹⁾ 15,00% en peso de Fe 3,00% en peso de Al |
| Al/Ag 50,00% en peso de Al 50,00% en peso de Ag | Ra-Ag 95,00% en peso de Ag 5,00% en peso de Al |
| Al/Cu 70,00% en peso de Al 30,00% en peso de Cu | Ra-Cu 95,00% en peso de Cu 5,00% en peso de Al |

| Aleación | | Catalizadores Ra | |
|----------|--|--|--|
| | Al/Co 70,00% en peso de Al 30,00% en peso de Co | Ra-Co 95,00% en peso de Co ¹⁾ 5,00% en peso de Al | |
| | Al/Co/Fe 60,00% en peso de Al 34,00% en peso de Co 6,00% en peso de Fe | Ra-Co-Fe 82,00% en peso de Co 15,00% en peso de Fe 3,00% en peso de Al | |
| 5 | Al/Co/ Ni/Fe 70,00% en peso de Al 28,30% en peso de Co 1,13% en peso de Ni 0,57% en peso de Fe | Ra-Co- Ni-Fe 91,50% en peso de Co 3,65% en peso de Ni 1,84% en peso de Fe 3,00% en peso de Al | |
| 10 | Al/Ni/Cu 70,00% en peso de Al 27,00% en peso de Ni 3,00% en peso de Cu | Ra-Ni-Cu 87,30% en peso de Ni 9,70% en peso de Cu 3,00% en peso de Al | |
| | Al/Cu/Zn 50,00% en peso de Al 33,00% en peso de Cu 17,00% en peso de Zn | Ra-Cu-Zn 64,00% en peso de Cu 33,00% en peso de Zn 3,00% en peso de Al | |
| 15 | Al/Ni/ Fe/Cr 60,00% en peso de Al 36,00% en peso de Ni 2,00% en peso de Fe 2,00% en peso de Cr | Ra-Ni- Fe-Cr 87,30% en peso de Ni 4,85% en peso de Fe 4,85% en peso de Cr 3,00% en peso de Al | |
| | Al/Ni/ Fe/Ag 59,00% en peso de Al 32,00% en peso de Ni 8,00% en peso de Fe 1,00% en peso de Ag | Ra-Ni- Fe-Ag 75,70% en peso de Ni 18,90% en peso de Fe 2,40% en peso de Ag 3,00% en peso de Al | |
| 20 | 1) Al calcular los preparados de ensayo no se consideraron las partes de aluminio residual. | | |
| | Aleación | Catalizadores Ra | |
| | Al/Ni/ Fe/Cu 59,00% en peso de Al 32,00% en peso de Ni 8,00% en peso de Fe 1,00% en peso de Cu | Ra-Ni- Fe-Cu 75,70% en peso de Ni 18,90% en peso de Fe 2,40% en peso de Cu 3,00% en peso de Al | |
| 25 | Al/Ni/ Fe/Ti 59,00% en peso de Al 32,00% en peso de Ni 8,00% en peso de Fe 1,00% en peso de Ti | Ra-Ni- Fe-Ti 75,70% en peso de Ni 18,90% en peso de Fe 2,40% en peso de Ti 3,00% en peso de Al | |

| | Aleación | Catalizadores Ra |
|----|---|---|
| | Al/Ni/ 50,00% en peso de Al Fe/V 32,00% en peso de Ni 8,00% en peso de Fe 1,00% en peso de V | Ra-Ni- 75,70% en peso de Ni Fe-V 18,90% en peso de Fe 2,40% en peso de V 3,00% en peso de Al |
| 5 | Al/Ni/ 59,00% en peso de Al Fe/Mo 32,00% en peso de Ni 8,00% en peso de Fe 1,00% en peso de Mo | Ra-Ni- 75,70% en peso de Ni Fe-Mo 18,90% en peso de Fe 2,40% en peso de Mo 3,00% en peso de Al |
| | Al/Ni/ 59,00% en peso de Al Fe/Pb 32,00% en peso de Ni 8,00% en peso de Fe 1,00% en peso de Pb | Ra-Ni- 75,70% en peso de Ni Fe-Pb 18,90% en peso de Fe 2,40% en peso de Pb 3,00% en peso de Al |
| 10 | | Ra-Ni- ¹⁾ 92,00% en peso de Ni Pt 5,00% en peso de Pt 3,00% en peso de Al |
| | | Ra-Ni- ¹⁾ 92,00% en peso de Ni Pd 5,00% en peso de Pd 3,00% en peso de Al |
| 15 | | Ra-Ni/ ¹⁾ 92,00% en peso de Ni Au 5,00% en peso de Au 3,00% en peso de Al |

1) Estos catalizadores Raney se prepararon por tratamiento ulterior de níquel Raney con las correspondientes sales de metal noble

Parte B: Catalizadores despiroforizados, ejemplos de ejecución.

EJEMPLO 1,-

Despiroforización.

En un aparato agitador del vidrio, provisto de un embudo goteador calentable, de una tubuladura de alimentación para gas inerte y un tubo de ascensión se despiroforiza antes de comenzar el ensayo todo el aire por gas inerte. En caso de que la reacción se efectue a la temperatura de ebullición del medio de reacción se ha de dotar el aparato de reacción adicionalmente de un refrigerador de reflujo. Ahora se introduce el catalizador Raney piróforo como suspensión en un disolvente,

por ejemplo, aproximadamente 100 g de níquel Raney como suspensión acuosa, correspondiendo 50 g de níquel Raney al 100%, bajo gas inerte. (Las cantidades de catalizadores Raney indicadas en todos los ejemplos siguientes se refieren a un 100% del contacto Raney correspondiente). En la suspensión de catalizador Raney-disolvente generalmente empleada se intercambia este disolvente por aquel disolvente del compuesto nitro, por ejemplo, agua por isopropanol. En la suspensión de níquel Raney-isopropanol así obtenida se gotea, bajo agitación, comenzando a temperatura ambiente, la solución conteniendo la cantidad necesaria de compuesto nitro, por ejemplo, 773,5g de dinitrotolueno como mezcla de 2,4/2,6-isómeros en la composición 80% en peso: 20% en peso (DNT 80/20) como solución al 10% en peso en isopropanol, conforme a la proporción previamente dada entre g-átomo de metal activo y mol de compuesto nitro. En el presente ejemplo asciende la proporción entre g-átomo de Ni y mol de DNT 80/20 a 1:5.

Para evitar, en caso dado, una cristalización del compuesto nitro disuelto se ha de emplear la solución del compuesto nitro, por ejemplo, como solución de isopropanol calentada a 40°C. Esta solución se agrega tan rápidamente de manera que la temperatura de reacción de, por ejemplo, 50°C no sea sobrepasada. Como la reacción es ligeramente exotérmica es suficiente una refrigeración exterior con agua para mantener esta temperatura de reacción. A esta temperatura se sigue agitando, para completar la reacción, hasta llegar a un tiempo de reacción total de 30 min. En una frita calentable se separa el catalizador Raney así tratado a 45 - 50°C de la lejía madre, se lava con 50 cc de isopropanol, se seca en corriente de gas inerte y después se extrae como polvo seco no piróforo. El

rendimiento asciende por lo general a un 95-98%. En el presente ejemplo se obtienen 49 g de níquel Raney no piróforo, correspondiente a un 98% de la teoría. La actividad del catalizador no piróforo así obtenido se determina en la hidrogenación de DNT 80/20 bajo condiciones standard.

Comprobación.

80 ± 0,1 g de dinitrotolueno sólido (80/20) así como 240 ± 1 g de isopropanol y 10 g del catalizador Raney a comprobar se pesan consecutivamente y se introducen en un autoclave provisto de agitador de acero V4A de 0,7 litros de capacidad.

En el autoclave se enjuaga con H₂ y se somete a una prueba de presión a 100 bar de H₂ antes de comenzar con la hidrogenación. Durante la reacción se registra la temperatura de reacción mediante un registrador de temperatura. La temperatura de reacción, alcanzada después de arrancar, se registra. Al comenzar la hidrogenación se conecta el agitador debiéndose cuidar en todos los ensayos de que la velocidad de agitación sea constante. La mezcla de reacción se satura con H₂ bajando la presión inicial de 100 bar en algunos bar a un valor constante. Se vuelve a elevar la presión a 100 bar y se sigue agitando durante 1-2 minutos. Hasta alcanzar la temperatura de arranque se ha de calentar en caso dado mediante calefacción adicional. La cantidad de hidrógeno consumida en el transcurso de la hidrogenación se vuelve a completar cuidadosamente determinando el calor que se libera durante la reacción la velocidad de reacción, ya que la temperatura de hidrogenación máxima se encuentra en 100 ± 3°C. Por esta razón se recomienda dejar que la presión inicial de 100 bar baje a 10 bar y trabajar a continuación en el margen de presión de 10-30 bar hasta

que no se aprecie ninguna recepción de H₂ y la temperatura de reacción baje lentamente. Esta así terminada la reacción. Esto se aprecia también en que ahora una elevación de la presión a 100 bar de H₂ no produce ningún salto de temperatura ni ninguna disminución de la presión. Bajo calentamiento desde el exterior se sigue reaccionando bajo esta presión y la temperatura alcanzada al terminar la reacción durante 10 minutos. Terminada la hidrogenación anteriormente descrita se separa la mezcla de reacción obtenida por decantación del catalizador y éste último se emplea, en caso dado, de nuevo para ulteriores hidrogenaciones. A continuación se analiza la mezcla de reacción a sus componentes. Si se efectúan las hidrogenaciones a presiones más altas se liberará tanto calor de reacción que no se podrá mantener la temperatura de hidrogenación máxima previamente dada de 100⁺- 3°C. Para poder hacer indicaciones más exactas sobre la duración de vida se han de realizar series de ensayos con empleos múltiples del catalizador a comprobar.

EJEMPLOS 2 - 6.-

La despiroforización de Ni-Ra 30/70 se efectuó conforme al ejemplo 1 con DNT 80/20 como solución al 10% en peso en isopropanol, pero modificando las proporciones entre g-átomo de Ni y mol de DNT.

| Ejemplo | g de Ni-Ra | g de DNT 80/20 | Proporción g-átomo de Ni por mol de DNT | Rendimiento |
|---------|------------|-------------------|--|--------------------------|
| 2 | 41,36 | 128,1 | 1:1 | 40 g= 96,7% de la teoría |
| 3 | 47,8 | 111 | 1:0,75 | 46 g= 96,2% de la teoría |
| 4 | 40,58 | 62,8 | 1:0,5 | 40 g= 98,5% de la teoría |
| 5 | 48,65 | 37,7 | 1:0,25 | 48 g= 98,6% de la teoría |
| 6 | 32,0 | 12,4 | 1:0,125 | 31,5g=98,4% de la teoría |

Los catalizadores obtenidos dieron en el ensayo de comprobación de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

| Ejemplo | Usos en la hidrogenación | Temperatura de arranque [°C] | Tiempo de marcha [min] | Consumo de H ₂ [bar] |
|---------|----------------------------------|------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| 2 | 1 ^a | 55 | 33 | 225 |
| | 2 ^a -6 ^a | 25-27 | 29-33 | 225 |
| 3 | 1 ^a | 41 | 29 | 225 |
| | 2 ^a -6 ^a | 25-27 | 27-34 | 225 |
| 4 | 1 ^a | 58 | 31 | 230 |
| | 1 ^a -6 ^a | 25-28 | 22-31 | 210-225 |
| 5 | 1 ^a | 52 | 31 | 225 |
| | 2 ^a -15 ^a | 25-27 | 29-33 | 220-225 |
| | 16 ^a -30 ^a | 28 | 33 | 220 |
| 6 | 1 ^a | 36 | 33 | 220 |

EJEMPLO 7.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 27,70 g de Ni-Ra 100% con 1159 g de nitrobenzono sin disolvente, lo que corresponde a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de nitrobenzono de 1:20.

Se obtuvieron 27,2 g (98,1% de la teoría) de catalizador no piróforo.

EJEMPLO 8.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 8,45 g de Ni-Ra 100% con 1770 g de nitrobenzono sin disolvente, lo que corresponde a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de nitrobenzono de 1:100.

Se obtuvieron 8,3 g (89,2% de la teoría) de catalizador no piróforo. El catalizador obtenido dió en la comprobación de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

| | | | | |
|--------------------------------|---------------------------|----|--------------------------------------|----------------------------------|
| 1 ^{er} . uso | 88°C de temp. de arranque | de | 230 bar de consumo de H ₂ | 9 min de tiempo de hidrogenación |
| 2 ^a -3 ^a | " 77-88°C | " | 230 " | " 8-9 " |

EJEMPLOS 9 - 12.-

La despiroforización de Ni-Ra 30/70 se efectuó conforme al ejemplo 4 con DNT 80/20 como solución al 10% en peso en isopropanol, pero sin variación del tiempo de reacción.

| Ejemplo | g de Ni-Ra | g de DNT 80/20 | Tiempo de reacción /h/ | Rendimiento |
|---------|------------|-------------------|------------------------------|-------------------------|
| 9 | 37,47 | 58 | 0,5 | 37,1g=99% de la teoría |
| 10 | 38,33 | 59,3 | 1 | 38 g=99% de la teoría |
| 11 | 29,47 | 45,5 | 2 | 29 g=98,4% de la teoría |
| 12 | 42,62 | 65,9 | 4 | 42,2g=99% de la teoría |

EJEMPLOS 13-17.-

La despiroforización de Ni-Ra 30/70 se efectuó conforme al ejemplo 1 pero empleando una mezcla de isómeros de 2,4/2,6-dinitrotolueno (los isómeros siempre en la proporción en peso 80:20) y 2,4/2,6-diaminotolueno (la mezcla de isómeros de los diaminotoluenos se obtiene por hidrogenación del dinitrotolueno anteriormente mencionado) como solución al 30% en peso en isopropanol modificando las proporciones entre g-átomo de Ni y mol de DNT

| Ejemplo | g de Ni-Ra | g de mezcla de isómeros | Proporción g-átomo de Ni por mol de DNT | Rendimiento |
|---------|------------|----------------------------|--|----------------------------|
| 13 | 46,49 | 431 | 1 : 1 | 46,1g = 99% de la teoría |
| 14 | 39,24 | 240,5 | 1 : 0,666 | 38,9g = 99,1% de la teoría |
| 15 | 52,73 | 242,6 | 1 : 0,5 | 52,2g= 98,9% de la teoría |
| 16 | 22,82 | 52 | 1 : 0,25 | 22,3g= 97,7% de la teoría |
| 17 | 30,62 | 34,5 | 1 : 0,125 | 30,3g=98,9% de la teoría |

Los catalizadores obtenidos dieron en la comprobación de actividad según el ejemplo 1 los valores siguientes:

| Ejemplo | Usos en la hidrogenación | Temperatura de arranque [°C] | Tiempo de marcha [min] | Consumo de H ₂ [bar] |
|---------|--------------------------|------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| 14 | 1º 2º.-7º | 42 25-28 | 29 26-28 | 220 220-225 |
| 15 | 1º 2º.-4º | 46 24-26 | 29 27-31 | 225 225 |
| 16 | 1º 2º.-4º | 68 26-27 | 38 34-35 | 230 220-230 |

EJEMPLO 18.-

Se repitió el ejemplo 13 empleándose sin embargo 32,44 g de Ni-Ra-Fe 100% con 122,6g de mezcla de isómeros de DNT/TDA, lo que corresponde a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni+Fe) y mol de dinitrotolueno de 1:0,66. Se obtuvieron 32 g (98,6% de la teoría) de catalizador no piróforo.

El catalizador obtenido dió, en el ensayo de actividad según el ejemplo 1, los siguientes valores:

| 1º uso | 103°C de temperatura de arranque | 235 bar de consumo de H ₂ | 67 min. de tiempo de hidrogenación |
|--------|----------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 2º.4º | 24-30°C " " | 220 " " | 29-36 " " |
| 5º.7º | 41-50°C " " | 220 " " | 35-38 " " |

EJEMPLOS 19 a 23.-

La despiroforización de Ni-Ra-Fe se efectuó según el ejemplo 1 con DNT 80/20 como solución al 10% en isopropanol, pero variando las proporciones entre g-átomo de Ni-Fe y mol de DNT.

| Ejemplo | g de Ni-Ra-Fe | g de DNT | Proporción de g-átomo de (Ni+Fe) por mol de DNT | Rendimiento |
|---------|---------------|----------|---|------------------------------|
| 19 | 20,53 | 63,3 | 1:1 | 20,2 g = 98,4 % de la teoría |
| 20 | 37,8 | 87,5 | 1:0,75 | 37,1 g = 98,2 % de la teoría |
| 21 | 41,97 | 64,3 | 1:0,5 | 41,7 g = 99,3 % de la teoría |
| 22 | 39,54 | 30,3 | 1:0,25 | 39,2 g = 99,1 % de la teoría |
| 23 | 38,48 | 14,5 | 1:0,125 | 28,2 g = 99,3 % de la teoría |

Los catalizadores obtenidos dieron en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

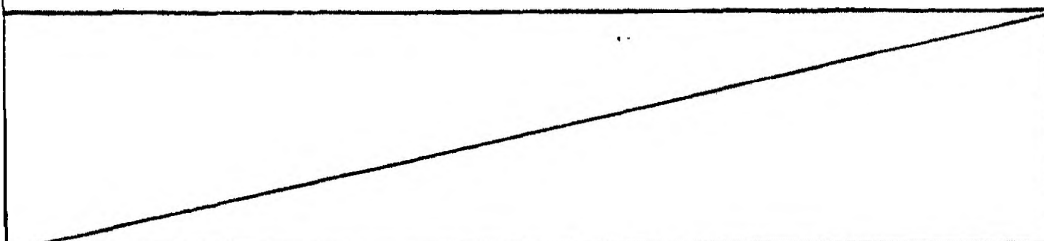
| Ejemplo | Usos en la hidrogenación | Temperatura de arranque [°C] | Tiempo de marcha [min] | Consumo de H ₂ [bar] |
|---------|--------------------------|------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| 5 | 12 22.-62 | 39 25-27 | 30 36-40 | 235 215-220 |
| 20 | 12. 22.-62 | 28 26-40 | 25 29-31 | 235 210-230 |
| 21 | 12. 22.-62 | 38 24-26 | 22 23-29 | 230 220-230 |
| 10 | 22 22.-72. | 60 24-26 | 34 28-35 | 235 215-225 |
| 23 | 12 22.-42 52.-62 | 68 22-24 52 | 38 31-36 29-30 | 225 210 205 |

EJEMPLOS 24 a 26.-

15 La despiroforización de Ni-Ra 30/7 se efectuó según el ejemplo 1 pero empleando DNT 65/35 como soluciones de distinta concentración en isopropanol y variando las proporciones entre g-átomo de Ni y mol de DNT.

| Ejemplo | g de Ni-Ra | g de DNT | Solución en isopropanol | Proporción g-átomo de Ni por mol | Rendimiento (g=% de la teoría) |
|---------|------------|----------|-------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 20 | 50 | 154,8 | 10% en peso | 1:1 | 49,5g=99,0 |
| 25 | 41,87 | 64,7 | 20% en peso | 1:0,5 | 41,5g=99,1 |
| 26 | 35,36 | 54,8 | 30% en peso | 1:0,5 | 35 g=98,9 |

25 Los catalizadores obtenidos dieron en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores.



| Ejemplo | Usos en la hidrogenación | Temperatura de arranque [°C] | Tiempo de marcha [min] | Consumo de H ₂ [bar] | |
|---------|--------------------------|------------------------------|------------------------|---------------------------------|------------|
| 5 | 24 | 1º 2º.-4º | 60 24-30 | 18 17-19 | 230 235 |
| | 25 | 1º. 2º.-3º | 62 46-48 | 18 16-18 | 225 220 |
| | 26 | 1º. 2º.-3º | 62 52-56 | 14 10-12 | 235 220 |

EJEMPLO 27.-

10 Se repitió el ejemplo 24 empleándose sin embargo 50 g de Ni-Ra-Fe 100% con 154,8 g de dinitrotolueno 65/35 como solución al 10% en peso en isopropanol, lo que corresponde a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni+Fe) y mol de dinitrotolueno de 1 : 1.

15 Se obtuvieron 49,5 g (99% de la teoría) de catalizador no piróforo. El catalizador obtenido dió, en el ensayo de actividad según el ejemplo 1, los siguientes valores:

| | | | |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 ^{er} . uso | 61°C de temperatura de arranque | 235 bar de consumo de H ₂ | 18 min de tiempo de hidrogenación |
| 2º.-4º | 28-30°C | " | 235 " 17-20 " |

20 EJEMPLO 28.-

25 Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 20,16 g de Ni-Ra 100% con 105,1 g de 2-nitroanisol como solución al 30% en peso en alcohol amílico lo que corresponde a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de 2-nitroanisol de 1:2.

30 La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a 50°C. Se obtuvieron 20 g (99,2% de la teoría) de catalizador no piróforo. El catalizador obtenido dió, en el ensayo de actividad según el ejemplo 1, los siguientes valores:

| | | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| 1 ^{er} . uso | 110°C de temperatura de arranque | 240 bar de con-sumo de H ₂ | 8 min de tiempo de hidrogenación |
| 2 ^a , 3 ^a " | 70-72°C | " 240 " | 7-8 " |

EJEMPLO 29.-

Se repite el ejemplo 1 empleándose, sin embargo, 9,18 g de Ni-Ra 100% con 233 g de sal trisódica del ácido 1-nitronaftalin-3,6,8-trisulfónico como solución a 18% en peso en agua, lo que corresponde a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de compuesto nitro de 1:3.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 horas a 50°C. Se obtuvieron 9,0 g (98% de la teoría) de catalizador no piróforo.

EJEMPLO 30.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo, 19,61 g de Ni-Ra 100% con 105,2 g de p-nitroclorobenceno como solución al 10% en isopropanol, lo que corresponde a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de p-nitroclorobenceno de 1:2. La mezcla de reacción se calentó durante 0,5h a temperatura de ebullición. Se obtuvieron 19,4 g (98,9% de la teoría) de catalizador no piróforo.

EJEMPLO 31.-

Se repite el ejemplo 1 empleándose sin embargo 10,63 g de Ni-Ra 100% con 77,8 g de 2-nitrodifeniléter (al 98,2%) como solución al 10% en isopropanol, lo que corresponde a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de 2-nitrodifeniléter de 1:2.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a temperatura de ebullición. Se obtuvieron 10,4 g (97,8% de la teoría) de catalizador no piróforo.

El catalizador obtenido dió en el ensayo de activi-

dad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

| | | | |
|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 ^{er} . uso | 72°C de temperatura de arranque | 300 bar de consumo de H ₂ | 30 min de tiempo de hidrogenación |
| 2 ^a , -3 ^a " | 90-104°C | 295 " | 8-9 " |

5 EJEMPLO 32.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 10,8 g de Ni-Ra 100% con 55,9 g de 2-nitroanisol como solución al 10% en peso en isopropanol, lo que corresponde a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de 2-nitro-
10 anisol de 1:2.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a temperatura de ebullición. Se obtuvieron 10,7 g (99,0% de la teoría) de catalizador no piróforo.

EJEMPLO 33.-

15 Se repite el ejemplo 1 empleándose sin embargo 14,55 g de Ni-Ra 100% con 85,7 g de 4-cloro-2-nitrofenol como solución al 30% en peso en isopropanol, lo que corresponde a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de 4-cloro-2-nitrofenol de 1:2.

20 La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a 50°C. Se obtuvieron 14,4 g (98,9% de la teoría) de catalizador no piróforo.

EJEMPLO 34.-

25 Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 16,16 g de Ni-Ra 100% con 101,3 g de 2,4-dinitrofenol como solución al 20% en peso en isopropanol, lo que corresponde a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de 2,4-dinitrofenol de 1:2. La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a 60°C. Se obtuvieron 16 g (99,0% de la teoría)
30 de catalizador no piróforo.

EJEMPLO 35.-

5 Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 14 g de Ni-Ra 100% con 65,2 g de 2-nitrotolueno sin disolvente, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de 2-nitrotolueno de 1:2. La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a 100°C a 1,5 bar en el autoclave provisto de agitador. Se obtuvieron 13,8 g (98,5% de la teoría) de catalizador no piróforo.

EJEMPLO 36.-

10 Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 15,23 g de Ni-Ra 100% con 31,6 g de nitrometano sin disolvente, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de nitrometano de 1:2.

15 La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a 110°C a 3 bar en el autoclave provisto del agitador. Se obtuvieron 15,0 g (98,4% de la teoría) de catalizador no piróforo.

El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

| | | | | |
|----|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 20 | 1 ^{er} . uso | 124°C de temperatura de arranque | 255 bar de consumo de H ₂ | 7 min, de tiempo de hidrogenación |
| | 2 ^a .-4 ^a | 86-94°C | " 235-240 " | 8-9 " |

EJEMPLO 37.-

25 Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 17,40 g de Ni-Ra 100% con 89,4 g de 2-nitro-1,4-dimetilbenceno sin disolvente, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de 2-nitro-1,4-dimetilbenceno de 1:2.

30 La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a 100°C a 1,5 bar en el autoclave provisto de agitador. Se ob-

tuvieron 17,1 g (98,2% de la teoría) de catalizador no piróforo.

El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

| | | | | |
|---|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 5 | 1 ^{er} . uso | 84°C de temperatura de arranque | 255 bar de consumo de H ₂ | 8 min de tiempo de hidrogenación |
| | 2 ^a .-3 ^a " | 70-66°C | " 140-250 " | 7 " |

EJEMPLO 38.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 13,77 g de Ni-Ra 100% con 42,0 g de 2-nitropropano como solución al 50% en peso en isopropanol, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de 2-nitropropano de 1:2.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a 150°C bajo 1,5 bar en el autoclave provisto de agitador. Se obtuvieron 13,4 g (97,3% de la teoría) de catalizador no piróforo.

EJEMPLO 39.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 24,69 g de Ni-Ra 100% con 161,3 g de 2,3-dicloronitrobenceno como solución al 30% en peso de isopropanol, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de 2,3-dicloronitrobenceno de 1:2.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a temperatura de ebullición. Se obtuvieron 24,4 g (98,8% de la teoría) de catalizador no piróforo.

El catalizador obtenido dió, en el ensayo de actividad según el ejemplo 1, los siguientes valores:

| | | | | |
|----|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 30 | 1 ^{er} . uso | 82°C de temperatura de arranque | 250 bar de consumo de H ₂ | 8 min de tiempo de hidrogenación |
| | 2 ^a .-3 ^a " | 70-54°C | " 250-240 " | 7 " |

EJEMPLO 40.-

5 Se repite el ejemplo 1, pero sin embargo se emplean 8,36 g de Ni-Ra 100% con 65 g de ácido picríco al 50% en H₂O como solución al 10% en isopropanol, lo que corresponde a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de ácido picríco de 1:1.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a temperatura de ebullición. Se obtuvieron 8,3 g (99,2% de la teoría) de catalizador no piróforo.

10 EJEMPLO 41.-

Se repite el ejemplo 1 empleándose sin embargo 7,88 g de Ni-Ra 100% con 30,5 g de ácido picríco puro como solución al 10% en peso en agua, lo que corresponde a una proporción entre g-atomo de metal activo (Ni) y mol de ácido picríco de 1:1.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a 80-90°C. Se obtuvieron 7,7g (97,7% de la teoría) de catalizador no piróforo.

20 El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1, los siguientes valores:

| | | | | | | |
|-----------------------|------|----------------|-----|----------------------|---|--------------|
| 1 ^{er} . uso | 48°C | de temperatura | 245 | bar de consu- | 7 | min de tiem |
| | | de arranque | | mo de H ₂ | | po de hidro- |
| | | | | | | genación |
| 2º | " | 42°C | " | 235 | " | 7 |
| 3º. | " | 50°C | " | 235 | " | 7 |

25 EJEMPLO 42.-

30 Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 14,51 g de Ni-Ra 100% con 77,8 g de 2-cloro-1-nitrobenceno como solución al 30% en peso en isopropanol, lo que corresponde a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de 2-cloro-1-nitrobenceno de 1:2.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a temperatura de ebullición. Se obtuvieron 14,3 g (98,5% de la teoría) de catalizador no piróforo. El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

| | | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 1 ^{er} . uso | 76 °C de temperatura de arranque | 230 bar de consumo de H ₂ | 8 min de tiempo de hidrogenación |
| 2 ^a .-4 ^a " | 66-82 °C " | 230 " | 8-10 " |

EJEMPLO 43.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 13,62 g de Ni-Ra 100% con 60,7 g de 2-nitrodifenilsulfona como solución al 10% en peso en isopropanol, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de 2-nitrodifenilsulfona de 1:1.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a temperatura de ebullición. Se obtuvieron 13,5 g (99,1% de la teoría) de catalizador no piróforo.

EJEMPLO 44.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 20,32 g de Ni-Ra 100% con 85,2 g de 4-nitrosufenol como solución al 20% en peso en isopropanol, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de 4-nitrosufenol de 1:2.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a temperatura de ebullición. Se obtuvieron 20,2 g (99,4 % de la teoría) de catalizador no piróforo.

EJEMPLO 45.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 35 g de Ni-Ra 100% con 118,1 g de 3,5-dinitro-2-hidroxitolueno como solución al 20% en peso en isopropanol, lo que correspon-

dia a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de 3,5-dinitro-2-hidroxitolueno de 1:1.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a temperatura de ebullición. Se obtuvieron 34,9 g (99,7% de la teoría) de catalizador no piróforo.

EJEMPLO 46.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 23,40 g de Ni-Ra 100% con 78,80 g de 3,5-dinitro-2-hidroxitolueno como solución al 10% en peso en glicol, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de 3,5-dinitro-2-hidroxitolueno de 1:1.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5h a 90-100°C.

Se obtuvieron 23,3 g (99,5% de la teoría) de catalizador no piróforo.

El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

| | | | |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 1 ^{er} . uso | 64°C de temperatura de arranque | 230 bar de consumo de H ₂ | 8 min, tiempo de hidrogenación. |
| 2 ^a . " | 50°C | 230 " | 7 " |
| 3 ^a . " | 54°C | 230 " | 7 " |

EJEMPLO 47.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 16,65 g de Ni-Ra 100% con 56 g de 3,5-dinitro-2-hidroxitolueno como solución al 30% en peso en poliglicol P 400, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de 3,5-dinitro-2-hidroxitolueno de 1:1.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a 90-100°C.

Se obtuvieron 16,5 g (99,0% de la teoría) de ca-

talizador no piróforo. El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

| | | | |
|---------------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 1 ^{er} uso | 70°C de temperatura de arranque | 235 bar de consumo de H ₂ | 8 min de tiempo de hidrogenación |
| 2 ^a " | 54°C | 235 " | 8 " |
| 3 ^a " | 54°C | 235 " | 8 " |

EJEMPLO 48.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 26,62 g de Ni-Ra 100% con 89,8 g de 2,4-dinitroanisol como solución al 20% en peso en isopropanol, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de 2,4-dinitroanisol de 1:1.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a temperatura de ebullición, Se obtuvieron 26,5 g (99,5% de la teoría) de catalizador no piróforo.

EJEMPLO 49.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 13,76 g de Ni-Ra 100% con 35,4 g de 2-nitro-benzaldehído como solución al 10% en peso de isopropanol, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de 2-nitrobenzaldehído de 1:1.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a temperatura de ebullición. Se obtuvieron 13,5 g (98,1% de la teoría) de catalizador no piróforo.

El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

| | | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 1 ^{er} . uso | 94°C de temperatura de arranque | 250 bar de consumo de H ₂ | 9 min de tiempo de hidrogenación |
| 2 ^a .-3 ^a " | 65-70°C | 230-240 " | 8-9 " |

EJEMPLO 50.-

5 Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo, 27,63 g de Ni-Ra-100% con 115,7 g de nitrobenzeno como solución al 10% en peso en isopropanol lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de nitrobenzeno de 1:2. La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a temperatura de ebullición. Se obtuvieron 27,4 g (99,1% de la teoría) de catalizador no piróforo.

EJEMPLO 51.-

10 Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 24,76 g de Ni-Ra 100% con 51,8 g de nitrobenzeno, como solución al 30% en peso en etilenglicol-mono-toliléter, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de nitrobenzeno de 1:1.

15 La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a 100°C.

Se obtuvieron 24,6 g (99,3% de la teoría) de catalizador no piróforo.

20 El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

| 1 ^{er} . uso | 60°C de temperatura de reacción | 210 bar de consumo de H ₂ | 7 min, de tiempo de hidrogenación. |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 2 ^a . | " 54°C " | 200 " | 8 " |
| 3 ^a | " 64°C " | 210 " | 8 " |

EJEMPLO 52.-

25 Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 20 g de Ni-Ra 100% con 41,9 g de nitrobenzeno como solución al 30% en peso en pirocatenica, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de nitrobenzeno de 1:2.

30 La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a

100°C.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a 100°C. Se obtuvieron 19,7 g (98,5% de la teoría) de catalizador no piróforo.

5

El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

| | | | |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 1 ^{er} , uso | 64°C de temperatura de arranque | 260 bar de consumo de H ₂ | 9 min de tiempo de hidrogenación |
| 2 ^a | " 72°C | " 255 | " 9 |
| 3 ^a | " 76°C | " 250 | " 9 |

10

EJEMPLO 53.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 25,41 g de Ni-Ra 100% con 53,2 g de nitrobenceno como solución al 30% en peso en 3-acetoxi-fenol, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de nitrobenceno de 1:1.

15

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a 100°C. Se obtuvieron 25,3 g (99,5% de la teoría) de catalizador no piróforo.

20

El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

| | | | |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 1 ^{er} , uso | 54°C de temperatura de arranque | 235 bar de consumo de H ₂ | 7 min de tiempo de hidrogenación |
| 2 ^a . | " 60°C | " 240 | " 8 |
| 3 ^a | " 68°C | " 235 | " 7 |

25

EJEMPLO 54.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 23,25 g de Ni-Ra 100% con 48,7 g de nitrobenceno como solución al 30% en peso en trietilenglicol dimetiléter lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol

30

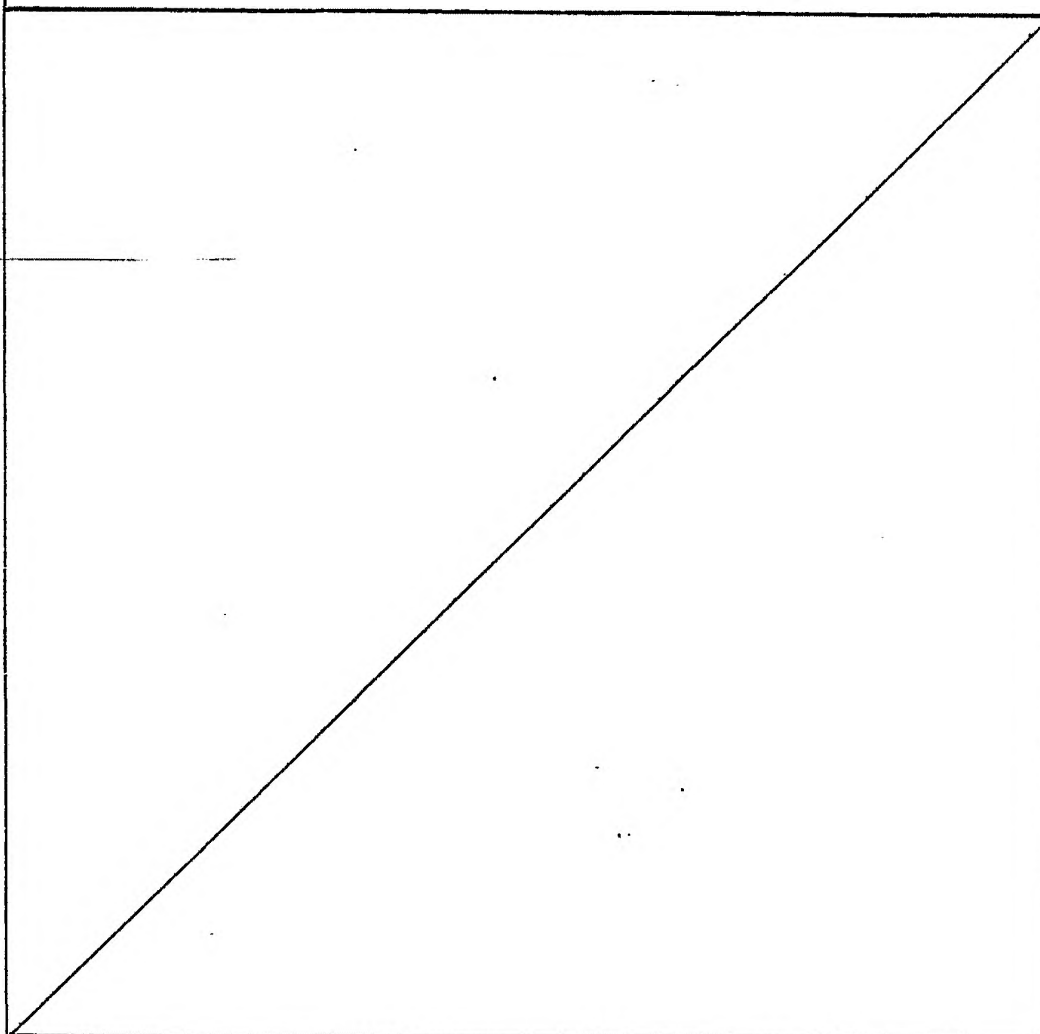
de nitrobenzeno de 1:1.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a 100 °C.

5 Se obtuvieron 23,0 g (98,9% de la teoría) de catalizador no piróforo.

El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

| | 1 ^{er} uso | 66°C de temperatura de arranque | de temperatura | 220 bar de consumo de H ₂ | 7 min de tiempo de hidrogenación | | | |
|----|---------------------|---------------------------------|----------------|--------------------------------------|----------------------------------|---|---|---|
| 10 | 2 ^a | " | 58°C | " | 230 | " | 7 | " |
| | 3 ^a | " | 70°C | " | 235 | " | 8 | " |



EJEMPLOS 55 hasta 70.-

La despiroforización de Ni-Ra 30/70 y Ni-Ra- se efectuó según el ejemplo 1, pero empleando sin embargo DNT 65/35 como soluciones en los distintos disolventes con distintas concentraciones.

| Ejem plo | g de Ni-Ra | g de DNT | Propor- ción g de átomo de Ni por mol de DNT | Disolvente | Concentra- ción de la solución de DNT | Condiciones de reacción | Rendimiento |
|---------------------|---------------|-------------|--|--|--|----------------------------|--------------------------|
| 55 | 18,71 | 115,7 | 1 : 2 | benceno-agua-isopropanol /33%:6%:35%/ | 30 | 0,5h 50°0 | 18,2g=97,2% de la teoría |
| 56 | 18,61 | 115 | 1 : 2 | ciclohexano-agua-isopro- panol /58%:6%:36%/ | 30 | 0,5h 50°0 | 18,1g=97,2% de la teoría |
| 57 | 23,13 | 71,5 | 1 : 1 | glicerina | 30 | 0,5h 90°0 | 23,0g=99,4% de la teoría |
| 58 | 19,49 | 60,2 | 1 : 1 | 1-butanol-agua /90%:10%/ | 30 | 0,5h 70°0 | 19,1g=97,9% de la teoría |
| 65 | 32,30 | 100 | 1 : 1 | isopropanol-agua /80%:20%/ | 10 | 0,5h 50°0 | 32,0g=99,0% de la teoría |
| 59 | 22,15 | 68,6 | 1 : 1 | metanol-agua /80%:20%/ | 10 | 0,5h 60°0 | 22,0g=99,3% de la teoría |
| 60 | 26,46 | 81,9 | 1 : 1 | isopropanol-agua /60%:40%/ | 10 | 0,5f abu- llición | 26,0g=98,2% de la teoría |
| 61 | 21,38 | 66,2 | 1 : 1 | etanol-agua /90%:10%/ | 30 | 0,5h 60°0 | 21,1g=98,7% de la teoría |
| 64 | 22,68 | 70,2 | 1 : 1 | fenol | 30 | 0,5h 100°0 | 22,2g=97,8% de la teoría |
| 66 | 57,7 | 178,7 | 1 : 1 | isopropanol-agua /80%:20%/ | 20 | 0,5h 50°0 | 57,2g=99,1% de la teoría |
| 67 | 49 | 152 | 1 : 1 | isopropanol-agua /80%:20%/ | 30 | 0,5h 55°0 | 48,5g=98,9% de la teoría |
| g de Ni-Ra- a | | | g-átomo de (Ni+Fe)/ mol de DNT | | | | |
| 62 | 20 | 61,3 | 1 : 1 | benceno | 30 | 0,5h 100°0 2 bar | 19,8g=99,0% de la teoría |
| 63 | 20 | 61,3 | 1 : 1 | ciclohexano | 30 | 0,5h 100°0 2 bar | 19,6g=98,0% de la teoría |
| 68 | 40,89 | 125,4 | 1 : 1 | isopropanol-agua /80%:20%/ | 10 | 0,5h 50°0 | 40,6g=99,3% de la teoría |
| 69 | 42,35 | 130 | 1 : 1 | isopropanol-agua /80%:20%/ | 20 | 0,5h 50°0 | 42,0g=99,1% de la teoría |
| 70 | 51 | 156,6 | 1 : 1 | isopropanol-agua /80%:20%/ | 30 | 0,5h 55°0 | 50,5g=99,0% de la teoría |

Los catalizadores obtenidos dieron en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

| Ejemplo | Usos en la hidrogenación | Temperatura de arranque [°C] | Tiempo de marcha [min] | Consumo de H ₂ [bar] |
|---------|--------------------------|--|------------------------|---------------------------------|
| 5 | 55 | 1º. 90 2º.-3º. 90-100 | 12 10-11 | 255 240 |
| | 57 | 1º. 84 2º.-4º. 74-76 | 13 9-11 | 250 245 |
| 10 | 58 | 1º. 96 2º.-4º. 82-96 | 14 10-12 | 250 250 |
| | 65 | 1º. 76 2º.-3º. 90-92 | 27 23 | 220 210 |
| 15 | 59 | 1º. 86 2º.-3º. 70 | 8 7-8 | 240 240 |
| | 60 | 1º. 114 2º. 90 3º. 85 | 9 8 8 | 260 260 260 |
| | 61 | 1º. 64 2º.-3º. 56-62 | 7 7 | 240 240 |
| 20 | 64 | 1º. 66 2º.-3º. 62-70 | 6 7-8 | 210 215 |
| | 66 | 1º. 78 2º.-3º. 78-82 | 22 16-18 | 210 210 |
| | 67 | 1º. 76 2º.-3º. 60-78 4º.-5º. 80-84 | 18 17-20 18 | 230 230 230 |
| 25 | 62 | 1º. 100 2º.-3º. 72-70 | 8 8 | 220 220 |
| | 68 | 1º. 80 2º.-3º. 75-80 | 18 20-21 | 240 235 |
| | 69 | 1º. 72 2º.-4º. 66-74 | 17 15-17 | 230 230 |
| 30 | 70 | 1º. 74 2º.-3º. 66-72 4º.-6º. 74-76 | 17 15-17 17-18 | 230 225-235 230 |

EJEMPLOS 71 hasta 75.-

La despiroforización de Ni-Ra-Fe se efectuó según el ejemplo 2 pero empleando otros compuestos nitro que se utiliza-

ron como soluciones al 30% en peso en isopropanol y calentando la mezcla de reacción durante 0,5 h a temperaturas de ebullición.

| Ejemplo | g de Ni-Ra-Fe | g de compuesto nitro | Proporción g-átomo de (Ni+Fe)/por mol de compuesto nitro | Rendimiento (g=% de la teoría) |
|---------|---------------|------------------------------------|--|--------------------------------|
| 5 71 | 18,46 | 108g 4-cloro-2-nitrofenol | 1 : 2 | 18,1 g= 98 |
| 72 | 19,63 | 114,7 g 1-nitro-naftalina | 1 : 2 | 19,3 g= 98,3 |
| 10 73 | 25,64 | 130,5 g 2-nitro-1,4 dimetilbenzeno | 1 : 2 | 25,2 g= 98,3 |
| 74 | 16,1 | 49,8 g de 2,4-dinitrofenol | 1 : 1 | 15,9 g= 98,7 |
| 15 75 | 17,82 | 73,9 g nitrobenzeno | 1 : 2 | 17,6 g= 98,8 |

EJEMPLO 76.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 22,75 g de Co-Ra 100% con 95 g de nitrofenol como solución al 30% en peso en isopropanol, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Co) y mol de nitrobenzeno de 1:2.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a temperatura de ebullición. Se obtuvieron 22,6 g (99,3% de la teoría) de catalizador no piróforo.

EJEMPLO 77.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 18,56 g de Co-Ra 100% con 57,2 g de dinitrotolueno 65/35 como solución al 30% en peso en isopropanol, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Co) y mol de dinitrotolueno de 1:1.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a tempe-

ratura de ebullición. Se obtuvieron 18,4 g (99,1% de la teoría de catalizador no piróforo.

El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

| | | | | |
|---|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 5 | 1 ^{er} uso | 130°C de temperatura de arranque | 280 bar de consumo de H ₂ | 32 min de tiempo de hidrogenación |
| | 2 ^a -3 ^a " | 124-128°C " " | 275-280 " " | 30-32 " |

EJEMPLO 78.-

Se repitió el ejemplo 1, empleándose sin embargo 44,58g de Ni-Ra 40/60 100% (el Ni-Ra 40/60 se obtuvo de una aleación de Ni-Al con un 40% en peso de Ni y un 60% en peso de Al) con 691 g de dinitrotolueno, 65/35 como solución al 30% en peso en isopropanol, lo que correspondia a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de dinitrotolueno de 1:5.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5h a temperatura de ebullición. Se obtuvieron 44,4 g (99,5% de la teoría de catalizador no piróforo.

EJEMPLO 79.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 38,1 g de Ni-Ra 50/50 100% (el Ni-Ra 50/50 se obtuvo de una aleación de Ni-Al, 50% en peso de Ni y 50% en peso de Al) con 236 g de dinitrotolueno 65/65 como solución al 30% en peso en isopropanol, lo que correspondia a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de dinitrotolueno de 1:2.

La mezcla de reacción se calentó durante 0,5 h a temperatura de ebullición. Se obtuvieron 37,7 g (98,9% de la teoría) de catalizador no piróforo.

EJEMPLO 80.-

Como ejemplo para el empleo del níquel Raney no piróforo para la hidrogenación de aromatos se hicieron reaccionar 200 g

de tolueno con 10 g de niquel Raney despiroforizado según el ejemplo 1 en un autoclave de 0,7 litros de capacidad, provisto de agitador, a una temperatura de reacción de 230-240°C y 100 bar de presión de hidrógeno. La temperatura de arranque ascendió a 195°C. Después de un tiempo de hidrogenación de 15 min y un consumo de hidrógeno de 525 bar se había reaccionado el tolueno cuantitativamente. El metilciclooctano obtenido tenía una dureza del 99,99%

EJEMPLO 81.-

Como ejemplo para el empleo de niquel Raney no piróforo para la hidrogenación de aromáticos se hicieron reaccionar 220 g de benceno y 10 g de niquel Raney despiroforizado según el ejemplo 1 en un autoclave de 0,7 litros de capacidad, provisto de agitador, a una temperatura de reacción de 220-230°C y 100 bar de presión de hidrógeno. La temperatura de arranque ascendió a 182°C. Después de un período de hidrogenación de 15 min y un consumo de hidrógeno de 600 bar había reaccionado el benceno cuantitativamente. El ciclooctano obtenido tenía una dureza de un 99,99%.

EJEMPLO 82.-

Como ejemplo para el empleo de niquel Raney no piróforo para la hidrogenación de compuestos nitro se hicieron reaccionar 200 g de 2-nitrotolueno, 10 g de niquel Raney despiroforizado según el ejemplo 1 y 100 g de isopropanol como disolvente en el autoclave de 0,7 litros de capacidad, provisto de agitador, a una temperatura de reacción máxima de 130-140°C y 100 bar de presión de hidrógeno. La temperatura de arranque ascendió a 96°C. Después de un periodo de hidrogenación de 16 min y un consumo de hidrógeno de 350 bar se había reaccionado el nitrotolueno cuantitativamente a toluidina.

EJEMPLO 83.-

Se repitió el ejemplo 82 empleándose sin embargo 200 g de nitrobenzono y 10 g de Ni-Ra despiroforizado según el ejemplo 1. Las condiciones de reacción fueron 100 bar de presión de hidrógeno y un máximo de 150-160°C de temperatura de reacción. La temperatura de arranque fué de 98°C. Después de un período de hidrogenación de 15 min y un consumo de hidrógeno de 300 bar había reaccionado el nitrobenzono cuantitativamente a anilina.

EJEMPLO 84.-

Como ejemplo para el empleo de níquel Raney no piróforo para la hidrogenación de olefinas se hicieron reaccionar 200 g de ciclooctadieno-1,5 con 10 g de níquel Raney despiroforizado según el ejemplo 1 en un autoclave de 0,7 litros de capacidad, provisto de agitador, a una temperatura de reacción de 190-200°C y una presión de hidrógeno de 100 bar. La temperatura de arranque ascendió a 142°C. Después de un período de hidrogenación de 12 min y un consumo de hidrógeno de 265 bar había reaccionado el ciclooctadieno en forma cuantitativa.

El ciclooctano obtenido tenía una pureza de 98,4%.

EJEMPLO 85.-

En una instalación semiindustrial, compuesta de dos calderas de 50 litros de capacidad, que se habían conectado a través de un filtro, se trataron, según el ejemplo 1, tandas con 2 kg de contacto fresco al 100%. Una caldera servía aquí como recipiente de reacción y la segunda para la preparación de la solución nitro necesaria.

La reacción se realizó de la manera siguiente:

En la caldera 1 se introdujeron 2 kg de níquel Raney 100% correspondientes a 4 kg de suspensión acuosa. El agua se

intercambió por isopropanol y la suspensión se calentó a 55-60°C
 En la caldera 2 se disolvieron 6,18 kg de DNT 65/35 en 14,42
 kg de isopropanol a 55-60°. Correspondiendo a una proporción
 entre g-átomo de Ni y mol de DNT 65/35 de 1:1 se dosificó so-
 5 lución al 30% preparada en la caldera 2 a la suspensión de
 catalizador introducida en la caldera 1. El tiempo de reacción
 total se fijó en 30 min. Terminada la reacción se liberó el
 catalizador en el filtro de la lejía madre adherida, se lavo
 con isopropanol y se sopló con N₂ hasta estar seco. Se obtuvie-
 10 ron 1,96 kg de níquel Raney no piróforo, correspondiente a un
 98% de la teoría.

EJEMPLOS 86 hasta 92.-

La despiroforización de Ni-Ra y Ni-Ra-Fe en una insta-
 lación semiindustrial se efectuó según el ejemplo 85 pero con
 15 otras concentraciones de la solución de DNT 65/35 en isopro-
 panol.

| Ejemplo | g de Ni-Ra | g de DNT 65/35 | Rendimiento (g=% de la teo- ría) |
|---------|--------------------|---|--|
| 20 86 | 2000 | 6180 como solución al 20% en peso en isopropanol | 1970g= 98,5 |
| 87 | 2000 | 6180 como solución al 10% en peso en isopropanol | 1980g= 99,0 |
| 88 | 2000 | 6180 como solución al 30% en peso en una mezcla de isopropanol-agua (80%:20%) | 1950g= 97,5 |
| 25 89 | g-Ni-Ra-Fe 2000 | 6124 como solución al 20% en peso en isopropanol | 1950g= 97,5 |
| 90 | 2000 | 6124 como solución al 10% en peso en isopropanol | 1970g= 98,5 |
| 30 91 | 2000 | 6124 como solución al 20% en peso en una mezcla de isopropanol-agua (80%:20%) | 1960g= 98,0 |

| Ejemplo | g de Ni-Ra | g de DNT 65/35 | Rendimiento (g-% de la teoría) |
|---------|------------|---|--------------------------------------|
| 92 | 2000 | 6124 como solución al 10% en peso en una mez- cla de isopropanol- agua (80%:20%) | 1980g=99,0 |

5

Los catalizadores obtenidos dieron en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores.

| Ejemplo | Usos en la hidrogenación | Temperatura de arranque [°C] | Tiempo de marcha [min] | Consumo de H ₂ [bar] |
|---------|-----------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| 86 | 1º. | 86 | 36 | 225 |
| | 2º.-4º | 76 | 33 | 220 |
| 87 | 1º. | 66 | 20 | 240 |
| | 2º.-4º | 31 | 20 | 235 |
| 88 | 1º. | 84 | 20 | 235 |
| | 2º.-6º | 84 | 20 | 220 |
| | 7º.-9º | 94 | 50 | 220 |
| 89 | 1º. | 68 | 13 | 250 |
| | 2º.-10º. | 56-66 | 12-33 | 235 |
| | 11º.-14º. | 80-86 | 36-56 | 235 |
| 91 | 1º. | 76 | 13 | 245 |
| | 2º.-13º. | 72-96 | 13-56 | 235 |
| 92 | 1º. | 64 | 17 | 245 |
| | 2º.-10º. | 64-92 | 16-56 | 236 |

10

15

20

EJEMPLO 93.-

Se repitió el ejemplo 85 empleándose, sin embargo, 2000 g de Ni-Ra-Fe 100% con 6124 g de dinitrotolueno 65/35 como solución al 30% en peso en una mezcla de isopropanol-agua (80%:20%), lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni+Fe) y mol de dinitrotolueno de 1:1.

25

Se obtuvieron 1980 g (99% de la teoría) de catalizador no piróforo.

El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

30

| | | | |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| 1 ^{er} . uso | 70°C de temperatura de arranque | 240 bar de consumo de H ₂ | 11 min tiempo de hidrogenación |
| 2 ^a -10 ^a | " 58-76°C | " 230 | " 12-25 |
| 11 ^a -12 ^a | " 82-90°C | " 230-235 | " 31-52 |

5 Para determinar la influencia del tiempo de almacenamiento sobre la actividad del catalizador se realizaron 3 y 12 meses después nuevos ensayos de actividad. La temperatura de hidrogenación máxima de 100°C indicada en el ejemplo 1 fué aquí sin embargo sobrepasada.

Actividad después de tres meses:

| | | | |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| 10 1 ^{er} . uso | 70°C de temperatura de arranque | 245 bar de consumo de H ₂ | 16 min tiempo de hidrogenación |
| 2 ^a .13 ^a | " 68-92°C | " 240 | " 13-18 |
| 14 ^a .35 ^a | " 96-120°C | " 240 | " 13-19 |

Actividad después de un año:

| | | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| 15 1 ^{er} .uso | 84°C de temperatura de arranque | 210 bar de consumo de H ₂ | 22 min tiempo de hidrogenación |
| 2 ^a .-16 ^a | " 72-98°C | " 190-200 | " 12-17 |
| 17 ^a .-30 ^a | " 106-124°C | " 185-195 | " 12-14 |

EJEMPLO 94.-

20 Se repitió el ejemplo 91 empleándose sin embargo 2000 g de Ni-Ra-Fe 100% con 6124 g de dinitrotolueno 65/35 como solución al 30% en peso en una mezcla de isopropanol-agua (80%:20%), lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni+Fe) y mol de dinitrotolueno de 1:1.

Se obtuvieron 1980 g (99% de la teoría) de catalizador no piróforo.

25 El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

También aquí se sobrepasó la temperatura de hidrogenación máxima indicada en el ejemplo 1.

| | | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| 1 ^{er.} uso | 60°C de temperatura de arranque | 265 bar de consumo de H ₂ | 16 min tiempo de hidrogenación |
| 2 ^{a.} -16 ^{a.} " | 66-88°C " | 240 " | 13-18 " |
| 17 ^{a.} -45 ^{a.} " | 90-124°C " | 245 " | 15-20 " |

Se comprobó, además, la influencia del tiempo de almacenamiento sobre la actividad del catalizador.

Después de almacenar durante 3 meses:

| | | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| 1 ^{er.} uso | 80°C de temperatura de arranque | 235 bar de consumo de H ₂ | 17 min tiempo de hidrogenación |
| 2 ^{a.} -10 ^{a.} " | 72-88°C " | 220 " | 13-20 " |
| 11 ^{a.} -30 ^{a.} " | 92-122°C " | 220 " | 16-20 " |

Después de almacenar durante 6 meses:

| | | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| 1 ^{er.} uso | 86°C de temperatura de arranque | 230 bar de consumo de H ₂ | 17 min tiempo de hidrogenación |
| 2 ^{a.} -1 ^{a.} " | 70-98°C " | 220 " | 15-21 " |
| 11 ^{a.} -3 ^{a.} " | 100-120°C " | ∅ 220 " | 13-17 " |

EJEMPLO 95.-

Se repitió el ejemplo 85 empleándose sin embargo 2.026g de Ni-Ra-Fe 100% con la solución de reacción orgánica obtenida análogo al ejemplo 85 por adición de DNT 65/35 fresco completa a un contenido 3.140 g de DNT 65/35, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni+Fe) y mol de DNT de 1 : 0,5. Se obtuvieron 2000 g (98,7% de la teoría) de catalizador no piróforo. El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores: para obtener sin embargo el mayor número posible de empleos repetidos de un mismo catalizador se sobrepasó sin embargo la temperatura de hidrogenación máxima de 100°C indicada en el ejemplo 1.

| | | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| 1 ^{er.} uso | 90°C de temperatura de arranque | 255 bar de consumo de H ₂ | 15 min tiempo de hidrogenación |
| 2 ^{a.} -6 ^{a.} " | 76-88°C " | 250 " | 15 " |
| 7 ^{a.} -43 ^{a.} " | 96-122°C " | 250 " | 15-21 " |

EJEMPLO 96.-

Se repitió el ejemplo 85 empleándose sin embargo 2009 g de Ni-Ra-Fe 100% con la solución de reacción orgánica obtenida análogo al ejemplo 95 mediante adición de DNT 65/35 fresco hasta completar un contenido de 3114 g de DNT 65/35, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni+Fe) y mol de DNT de 1:0,5. Se obtuvieron 1998 g (99,4% de la teoría) de catalizador no piróforo. El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores: para obtener sin embargo el mayor número posible de empleos repetidos de un mismo catalizador se sobrepasa la temperatura de hidrogenación máxima de 100° indicada en el ejemplo 1.

| | | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| 1 ^{er} . uso | 78°C de temperatura de arranque | 230 bar de con-sumo de H ₂ | 18 min tiempo de hidrogenación |
| 2 ^a .-9 ^a | " 68-90°C " | 240 " | 18 " |
| 10 ^a .-50 ^a | " 104-132°C " | 260 " | 20 " |

EJEMPLO 97.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 24,94 g de Ni-Ra-Au 100% con 75,2 g de dinitrotolueno 65/35 como solución al 30% en una mezcla compuesta de isopropanol-agua (80 : 20% en peso) lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni+Au) y mol de dinitrotolueno de 1:1.

Se obtuvieron 24,5 g (98,2% de la teoría) de catalizador no piróforo.

El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

| | | | |
|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| 1 ^{er} . uso | 78°C de temperatura de arranque | 230 bar de con-sumo de H ₂ | 9 min tiempo de hidrogenación |
| 2 ^a | " 66°C " | 230 " | 8 " |
| 3 ^a | " 72°C " | 230 " | 8 " |

EJEMPLOS 98 - 112.-

Se repitió el ejemplo 97 empleándose sin embargo los distintos catalizadores Raney:

| Ejemplo | g de catalizador Raney | g de DNT 65/35 | Proporción g-átomo de metales activos por mol de DNT | Rendimiento | |
|---------|------------------------|---------------------|--|-------------|---------------------------|
| 5 | 98 | 24,76 g de RaCoFe | 74,62 | 1 : 1 | 24,38g=98,5% de la teoría |
| 10 | 99 | 24,07 g de NiRaFeCr | 72,61 | 1 : 1 | 23,58g=98,0% de la teoría |
| | 100 | 23,09 g de NiRaFeAg | 69,16 | 1 : 1 | 22,85g=99,0% de la teoría |
| | 101 | 25,92 g de NiRaFeCu | 78,26 | 1 : 1 | 25,66g=99,0% de la teoría |
| | 102 | 20,47 g de NiRaFeTi | 62,24 | 1 : 1 | 20,10g=98,0% de la teoría |
| 15 | 103 | 25,39 g de NiRaFeV | 76,98 | 1 : 1 | 24,88g=98,0% de la teoría |
| | 104 | 18,72 g de NiRaFeMo | 56,10 | 1 : 1 | 18,34g=98,0% de la teoría |
| | 105 | 21,68 g de NiRaFePb | 64,43 | 1 : 1 | 21,25g=98,0% de la teoría |
| | 106 | 24,78 g de RaAg | 39,67 | 1 : 1 | 24,50g=98,0% de la teoría |
| 20 | 107 | 20,43 g de RaCu | 55,51 | 1 : 1 | 19,82g=97,0% de la teoría |
| | 108 | 21,23 g de NiRaCu | 63,15 | 1 : 1 | 21,00g=99,0% de la teoría |
| | 109 | 20,84 g de RaZnCu | 57,15 | 1 : 1 | 20,20g=97,0% de la teoría |
| 25 | 110 | 21,3 g de NiRaCoFe | 66,79 | 1 : 1 | 20,87g=98,0% de la teoría |
| | 111 | 26,67 g de NiRaPd | 78,10 | 1 : 1 | 26,40g=99,0% de la teoría |
| | 112 | 20,57 g de NiRaPt | 59,50 | 1 : 1 | 20,40g=99,0% de la teoría |

Los catalizadores obtenidos dieron en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

30

| Ejemplo | Usos en la hidrogenación | Temperatura de arranque [°C] | Tiempo de marcha [min] | Consumo de H ₂ [bar] |
|---------|--------------------------|------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| 98 | 1º. | 120 | 33 | 310 |
| | 2º.-3º | 102-94 | 27-31 | 300 |
| 99 | 1º. | 58 | 19 | 295 |
| | 2º.-3º | 56-68 | 12-11 | 280 |
| 100 | 1º. | 58 | 14 | 305 |
| | 2º.-3º | 74-54 | 12 | 235 |
| 101 | 1º. | 66 | 15 | 320 |
| | 2º.-3º | 74-64 | 11-12 | 295-285 |
| 102 | 1º. | 110 | 12 | 265 |
| | 2º.-3º | 50 | 11 | 250 |
| 103 | 1º | 106 | 14 | 260 |
| | 2º.-3º | 62 | 9-11 | 240 |
| 104 | 1º | 94 | 11 | 250 |
| | 2º.-3º | 70-58 | 11 | 250-240 |
| 105 | 1º | 100 | 12 | 250 |
| | 2º.-3º | 72-74 | 11-13 | 235 |
| 111 | 1º | 60 | 12 | 250 |

EJEMPLO 113.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 40,4 g de Ni-Ra 100% en forma de tabletas con 210 g de nitrometano 100%, lo que correspondía a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de nitrometano de 1:5. La mezcla de reacción se calentó durante 2,5h a temperatura de ebullición. Se obtuvieron 40 g (99% de la teoría) de catalizador no piróforo.

El catalizador obtenido dió en el ensayo de actividad según el ejemplo 1 los siguientes valores:

| | | | | | | |
|-----------------------|-------|----------------------------|---------|------------------------------|-------|----------------------------|
| 1 ^{er} . uso | 126°C | de temperatura de arranque | 240 bar | de consumo de H ₂ | 8 min | de tiempo de hidrogenación |
| 2º | " | 86°C | " | 240 | " | 8 |
| 3º | " | 80°C | " | 240 | " | 12 |

EJEMPLO 114.-

Se repitió el ejemplo 1 empleándose sin embargo 31,5 g de Ni-Ra 100% con 74,5 g de o-nitrofenol como solución al 26% en peso en 10% en peso de solución de NaOH (correspondien

te a 21,44 g de NaOH 100%), lo que correspondia a una proporción entre g-átomo de metal activo (Ni) y mol de o-nitrofenol y mol de NaOH de 1:1:1.

Se obtuvieron 31 g (98,4% de la teoría) de catalizador no piróforo.

EJEMPLO 115.-

Como ejemplo para el empleo de níquel Raney no piróforo para la hidrogenación selectiva de compuestos nitro se hicieron reaccionar 151 g de 2-nitro-5-feniltio-metoxiacetanilida, disueltos en 800 cc de clorobenceno, con 32 g de níquel Raney despiroforizado según el ejemplo 1 en un autoclave de 0,7 litros de capacidad, provisto de agitador, a una temperatura de reacción de 80-85°C y 50-30 bar de presión de hidrógeno. La elaboración de la mezcla de reacción dió 128 g=88% de la teoría de 2-amino-5-fenil-tio-metoxiacetanilida.

EJEMPLO 116.-

En un aparato de hidrogenación de fase de producto de pie continuo compuesto de cuatro reactores conectados en serie, dotados de tubos de refrigeración para evacuar el calor de reacción, un refrigerador de producto, dos separadores y una bomba de circulación de gas, con cuya ayuda se establece un circuito de hidrógeno, se alimentan por hora 5000 kg de DNT 65/35, correspondiente a una mezcla de isómeros de 65% en peso de 2,4- y 35% en peso de 2,6-dinitrotolueno, 4960 kg de isopropanol-agua (85% en peso de isopropanol, 15% en peso de agua), 40 kg de suspensión en isopropanol-agua del catalizador obtenido según el ejemplo 94 (correspondiente a 2 kg de catalizador 100%) y 5000 kg de suspensión de catalizador en circuito y se trata a una presión de unos 100 bar de H₂ y una temperatura de 155-170°C. El catalizador de circuito se obtiene

en la filtración de la mezcla de reacción después de la hidrogenación. Este se vuelve a emplear como suspensión en la solución del producto terminado.

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de catalizadores de metal no piróforos, altamente activos, de catalizadores de metal piróforos, caracterizado porque una suspensión del catalizador de metal piróforo en agua y/o en un disolvente orgánico se hace reaccionar con un compuesto nitro o un compuesto nitroso orgánico.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con el compuesto nitro o con el compuesto nitroso se efectúa a una temperatura de 5-250°C.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque el tratamiento se efectúa a presiones de 1 - 30 bar.

15 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el tratamiento se efectúa con una proporción entre compuesto nitro o bien compuesto nitroso y catalizador de metal de 0,05 hasta 100 moles de grupo nitro o bien nitroso por 1 g-átomo de metal de catalizador.

20 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como disolvente orgánico se emplean hidrocarburos alifáticos con 1 a 12 átomos de carbono.

25 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como disolvente se emplean compuestos heterocíclicos con 5 a 7 átomos en el sistema anillo que como heteroátomo contiene oxígeno y/o nitrógeno.

30 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como disolvente se emplea una mezcla de isopropanol y agua, metanol y agua, etanol y agua, glicerina y agua o etilenglicol y agua.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 7, caracterizado porque el tratamiento se efectua con un compues to nitro o nitroso alifático conteniendo 1 a 12 átomos de car- bono.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 8, caracterizado porque el tratamiento se efectua con un compuesto nitro o nitroso cicloalifático conteniendo 5 a 7 átomos de car- bono.

10 10.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 9, caracterizado porque el tratamiento se efectua con un compuesto nitro o nitroso aromático conteniendo 6 a 10 átomos de carbono.

15 11.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 10, caracterizado porque el tratamiento se efectua con un com- puesto nitro o nitroso heterocíclico con 5 o 6 miembros que como heteroátomos contiene oxígeno y/o nitrógeno.

12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque los compuestos nitro o nitroso emplea- dos para el tratamiento contienen 1 a 3 grupos nitro o bien 1 a 3 grupos nitroso por molécula.

20 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el tratamiento se efectua con dinitro- tolueno.

25 14.- Procedimiento según las reivindicacioned 1 a 13, caracterizado porque níquel Raney o níquel Raney-hierro piróforos se tratan con una solución de dinitrotolueno en iso- propanol en una proporción entre mol de NO_2 y g-átomo de níquel de 0,1 hasta 20:1 a 30 hasta 70°C .

30 15.- Procedimiento para la obtención de cataliza- dores de metal no piróforos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de cincuenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 MAR. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

I. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmado: Alejandro Calle López