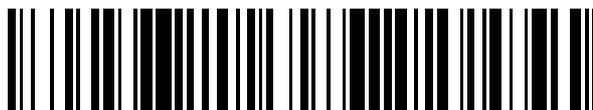


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 395**

51 Int. Cl.:

B01J 25/02 (2006.01)

C07C 209/36 (2006.01)

C07C 211/50 (2006.01)

C07C 211/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.05.2007 PCT/EP2007/055185**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2008 WO08145180**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2007 E 07729607 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2150342**

54 Título: **Catalizador de metales básicos activados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.05.2018

73 Titular/es:
**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
RELLINGHAUSER STRASSE 1-11
45128 ESSEN, DE**

72 Inventor/es:
**OSTGARD, DANIEL;
BERWEILER, MONIKA;
GÖTTLINGER, MARKUS;
LAPORTE, STEFFEN y
SCHWARZ, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 670 395 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizador de metales básicos activados

La presente invención está orientada a un proceso para la hidrogenación de compuestos nitro con un catalizador de Ni activado cuya aleación de Ni/Al contenía Cu además de Cr y Fe antes de la activación, mientras que los niveles de dopaje en el catalizador final pueden oscilar de un 0.01% en peso a un 10% en peso para cada elemento dopante y el contenido de Al en el catalizador final oscila de un 0.05% en peso a un 10% en peso. Además, la presente invención está orientada a un catalizador de Ni activado cuya aleación de Ni/Al contenía Cu además de Cr y Fe antes de la activación, mientras que los niveles de dopaje en el catalizador final pueden oscilar de un 0.01% en peso a un 10% en peso para cada elemento dopante y el contenido de Al en el catalizador final oscila de un 0.05% en peso a un 10% en peso.

Los catalizadores de metales activados también son conocidos en los campos de la química y la ingeniería química como de tipo Raney, de esponja y/o porosos. Se utilizan, sobre todo en forma de polvo, para un gran número de reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, aminación reductiva, alquilación reductiva e hidratación de compuestos orgánicos. Estos catalizadores en polvo se preparan a partir de una aleación de uno o más metales catalíticamente activos, también denominados en la presente metales catalizadores, con un componente de aleación adicional que es soluble en álcalis. Se utilizan principalmente níquel, cobalto, cobre, hierro o combinaciones de estos como metales catalizadores. Generalmente se utiliza aluminio como el componente de aleación que es soluble en álcalis, pero se pueden utilizar también otros componentes, en particular zinc y silicio o mezclas de estos con o sin aluminio.

Estas denominadas aleaciones Raney generalmente se preparan mediante el proceso de moldeo de lingotes. En este proceso, una mezcla del metal catalizador y, por ejemplo, aluminio se funde en primer lugar y se moldea en forma de lingotes.

Los lotes de aleaciones típicos en una escala de producción ascienden hasta aproximadamente de diez a un par de cientos de kilogramos por lingote. De acuerdo con el documento DE 21 59 736 se obtuvieron tiempos de enfriamiento de hasta dos horas para este método. Esto corresponde a una velocidad de enfriamiento promedio de aproximadamente 0.2 K/s. En cambio, se logran velocidades de 10^2 a 10^6 K/s y superiores en procesos donde se aplica un enfriamiento rápido (por ejemplo, un proceso de pulverización). La velocidad de enfriamiento se ve afectada, en particular, por el tamaño de partícula y el medio de enfriamiento (remítase a *Materials Science and Technology*, editado por R. W. Chan, P. Haasen, E. J. Kramer, vol. 15, *Processing of Metals and Alloys*, 1991, VCH-Verlag Weinheim, páginas 57 a 110). Un proceso de este tipo se utiliza en el documento EP 0 437 788 B 1 para preparar un polvo de aleación Raney. En ese proceso la aleación fundida a una temperatura de 5 a 500 °C por encima de su punto de fusión se pulveriza y enfría utilizando agua y/o un gas.

Para preparar un catalizador en polvo, la aleación Raney que se puede preparar mediante un proceso conocido (es decir, de acuerdo con el documento EP 0 437 788 B1) se muele finamente en primer lugar, si esta no se ha producido en forma del polvo deseado durante la preparación. A continuación, el aluminio se elimina parcialmente (y, si es necesario, totalmente) mediante extracción con álcalis tales como, por ejemplo, disolución de sosa cáustica (también son adecuadas otras bases tales como KOH) para activar el polvo de la aleación. Estos tipos de catalizadores se pueden activar con la mayoría de ácidos y bases para proporcionar resultados variables. Tras la extracción del aluminio, el polvo catalítico restante tiene un área superficial específica (BET) elevada, de entre 5 y 150 m²/g y es rica en hidrógeno activo. El polvo catalizador activado es pirofórico y se almacena cubierto con agua o disolventes orgánicos o se embebe en compuestos orgánicos (p. ej., diestearilamina) que sean sólidos a temperatura ambiente.

El documento D1 (US4792626) describe la hidrogenación de compuestos dinitro en presencia de catalizadores Raney modificados, preparándose estos últimos a partir de una aleación de Ni/Al que contiene un 1-46% en peso de al menos un metal modificador seleccionado a partir del primer, cuarto, quinto, sexto, séptimo y octavo subgrupos de la tabla periódica de los elementos. Esta es una gama muy amplia de posibles dopantes. En el ejemplo 10 se describe de forma específica un catalizador que contiene Ni, Al (juntos un 70% en peso) y Cu (30% en peso) procedente de una aleación que contiene Ni (14% en peso), Al (80% en peso) y Cu (6% en peso). De forma similar, en el ejemplo 9, existe Cr (23% en peso) presente en el catalizador final como dopante en lugar de Cu; en el ejemplo 13 se describe el catalizador que contiene un 31% en peso de Fe como dopante en lugar de Cu.

El documento D2 (US5090997) describe la preparación de aleaciones de aluminio con de un 50 a un 90% en peso de contenido de Al, que pueden contener uno o más metales diferentes. Preferentemente, las aleaciones de aluminio/níquel pueden contener además hierro, cobalto, manganeso, molibdeno y/o cobre, siendo la cantidad de tales promotores en la aleación de entre un 0.01 y un 50% en peso, siendo preferentemente de entre un 0.05 y un 10% en peso. Además, se describe un proceso para la hidrogenación del dinitrotolueno.

La patente de EE. UU. 6 423 872 describe el uso de catalizadores de Ni que contienen menos de un 5.5% en peso de Al para la hidrogenación de compuestos aromáticos nitrados. Esta describe el uso tanto de catalizadores de Ni

soportado como catalizadores de Ni activado estándar que se pueden adquirir de distribuidores comerciales para la hidrogenación de compuestos aromáticos nitrados, donde se forman aluminatos de níquel problemáticos durante esta hidrogenación si su contenido de Al es de un 5.5% en peso de Al o superior.

5 Estos aluminatos de níquel pueden estar en forma de takovita y/o compuestos de tipo takovita y es necesario eliminar todos estos aluminatos de níquel de la amina deseada antes de procesarla adicionalmente. Estos aluminatos de níquel tienden a formar sólidos en el reactor y en los equipos periféricos (p. ej., tuberías, tanques de decantación, equipos de filtración, bombas y otros equipos utilizados en este proceso) que se pueden depositar en sus paredes para reducir su eficiencia de transferencia de calor y para crear obstrucciones en el sistema.

10 Por tanto, la formación de estos aluminatos de níquel crea tanto riesgos de seguridad como un descenso en la productividad. La acumulación de estos aluminatos de níquel hace difícil continuar con la reacción y, en tales casos, se necesita parar la planta y limpiar estos depósitos del reactor y los equipos periféricos.

15 La patente de EE. UU. 6 423 872 también menciona el uso de dopantes de aleación muy específicos limitados a una lista definida de elementos que permanecen en el catalizador de Ni activado después de la activación con sosa cáustica y el uso de estos catalizadores resultantes para la hidrogenación en continuo de compuestos aromáticos nitrados.

Los elementos dopantes de aleaciones convenciones de los grupos IVA, VA, VIA y VIII de la tabla periódica de los elementos se reivindicaron de forma específica en esta patente. También se reivindicaron elementos dopantes de aleaciones adicionales tales como titanio, hierro y cromo.

20 La patente de EE. UU. 6 423 872 describe el uso de un catalizador de Ni que tiene menos de un 5.5% en peso de Al para la hidrogenación en continuo de compuestos aromáticos nitrados debido a su menor formación de aluminatos de níquel no deseados durante esta hidrogenación. En principio, cuanto menos Al se tenga en el catalizador, menor será la cantidad de aluminatos de níquel que se formará. Sin embargo, estos catalizadores aún forman aluminatos de níquel y esta tecnología tiene sus limitaciones, puesto que el Al que se encuentra presente en ellos aún se puede lixiviar de forma considerable en las condiciones utilizadas para la hidrogenación de compuestos nitro tales como compuestos aromáticos nitrados.

25 La patente de EE. UU. 6 423 872 mantiene el nivel de Al por debajo de un 5.5% en peso cambiando el contenido de Al de la aleación y/o aumentando la intensidad del proceso de activación. El hecho de aumentar el contenido de Al en la aleación aumentará las cantidades de fases ricas en Al y que se puedan lixiviar más fácilmente tales como las fases eutécticas de Al y la de NiAl_3 . Otra forma de incrementar las cantidades de estas fases sería realizar el tratamiento térmico adecuado a la aleación después de su producción o durante ella. El hecho de aumentar las cantidades de estas fases que se pueden lixiviar fácilmente también puede disminuir la estabilidad mecánica de estos catalizadores, lo que da lugar así a un tiempo de vida inferior para los catalizadores.

Por tanto, reducir el contenido de Al del catalizador simplemente aumentando la cantidad de fases que se pueden lixiviar en la aleación precursora tiene sus limitaciones.

35 Otro método que describe la patente de EE. UU. 6 423 872 para disminuir el contenido de Al en el catalizador era aumentar la intensidad del proceso de activación aumentando la presión, la temperatura de lixiviado y otros parámetros que aceleran este proceso. Sin embargo, esto no solo aumenta el coste del catalizador, sino que también produce un subproducto de aluminato sódico que no es vendible y sería necesario desechar. Además, si no se es cuidadoso durante el lixiviado, el aluminato sódico recién formado en estas condiciones más rigurosas se puede depositar de nuevo en el catalizador y bloquear su superficie catalíticamente activa, lo que da lugar a una actividad menor y una vida del catalizador más corta.

40 Si bien los métodos de la patente de EE. UU. 6 423 872 en efecto disminuyen el nivel de Al que se puede lixiviar en cierta medida, no resuelven por completo los problemas relacionados con el hidrógeno de los compuestos nitro, puesto que la mayor parte de activaciones de aleaciones utilizadas en la producción de catalizadores tienen lugar en condiciones diferentes a las de la hidrogenación en continuo de los compuestos nitro tales como los compuestos aromáticos nitrados. Por tanto, los métodos que tienen aplicación comercial de la patente de EE. UU. 6 423 872 producen un catalizador que aún tiene una cantidad considerable de Al en el catalizador que se puede perder por lixiviación durante la hidrogenación de los compuestos aromáticos nitrados.

50 Por tanto, es un objetivo de la presente invención producir un catalizador que genere niveles más bajos de aluminatos de níquel mediante la minimización de la lixiviableidad del Al que permanece en el catalizador, independientemente del nivel de Al.

Sorprendentemente, este problema se soluciona con los catalizadores de Ni activado de acuerdo con esta invención.

La formación de takovita durante la hidrogenación de compuestos nitro con un catalizador de Ni activado se puede reducir considerablemente dopando la aleación de Ni/Al con Cu junto con Cr y Fe.

El nivel de dopaje del catalizador preferido puede oscilar de un 0.01% en peso a un 10% en peso para cada elemento dopante y el contenido de Al oscila de un 0.05% en peso a un 10% en peso.

De forma óptima, los catalizadores pueden contener entre un 0.01 y un 1.9% en peso de Fe.

De forma óptima, los catalizadores pueden contener entre un 0.01 y un 2.4% en peso de Cr.

- 5 De forma óptima, los catalizadores pueden contener entre un 0.01 y un 1.9% en peso de Fe y contener entre un 0.01 y un 2.4% en peso de Cr.

Los catalizadores de metales básicos activados en polvo (catalizadores tipo Raney) se utilizan habitualmente en procesos en continuo o por lotes con reactores de tanque agitados. Los procesos por lotes son muy flexibles y en las condiciones adecuadas, son muy económicos para la hidrogenación de compuestos nitro a aminas.

- 10 Otro método conlleva el uso de estos catalizadores en polvo en reactores de bucle, donde la reacción podría tener lugar en fase líquida, de aerosol, goteo o vapor. Se pueden utilizar reactores de tanque agitado, tubulares y de bucle de forma continua para este proceso, donde el compuesto nitro se alimenta al reactor a una velocidad a la que se hidrogena inmediatamente por completo o en algunos casos prácticamente por completo cuando se utiliza un segundo reactor de hidrogenación (o incluso más) para hidrogenar las cantidades restantes del compuesto nitro y sus posibles intermedios. Durante el proceso de hidrogenación en continuo, se elimina la misma cantidad de amina deseada del sistema de reacción a la misma velocidad a la que se añade el compuesto nitro para mantener el volumen total del medio de reacción en el reactor. En el caso de los reactores tubulares y de bucle, esta reacción se puede llevar a cabo en modo de circulación, donde el compuesto nitro se introduce en una parte de la corriente de reacción circulante y la mezcla del producto acabado se extrae de otra parte.

- 20 Esta reacción puede tener lugar en presencia de uno o más disolventes (por ejemplo, sin carácter limitante, alcoholes tales como metanol y etanol) o puede tener lugar en la mezcla de productos de la amina resultante y agua. Las ventajas de utilizar la mezcla de productos para el medio de reacción es que no es necesario comprar el disolvente y no es necesario eliminarlo de la mezcla de reacción o posiblemente purificarlo antes de utilizarlo de nuevo. Otra opción sería llevar a cabo la reacción solamente en la amina deseada y utilizar una temperatura de
25 reacción suficientemente elevada para que el agua se elimine inmediatamente por destilación de la suspensión densa de reacción y para que la amina deseada permanezca en forma líquida. Esto es especialmente importante para aminas tales como la toluendiamina, donde es necesario mantenerla en estado fundido si se va a utilizar como medio de reacción sin asistencia de disolventes que mantengan las propiedades líquidas de la suspensión densa de reacción.

- 30 En general, los catalizadores en polvo de esta invención se pueden utilizar en cualquier sistema de reacción y en cualquier proceso de reacción que sea adecuado para la hidrogenación de compuestos nitro a aminas que utilicen catalizadores en polvo.

- Una realización adicional de esta invención es el proceso para la hidrogenación de compuestos nitro con un catalizador de Ni activado cuya aleación de Ni/Al contenía Cu junto con Cr y Fe. El nivel de dopaje de estos
35 catalizadores puede oscilar de un 0.01% en peso a un 10% en peso para cada elemento dopante y el contenido de Al oscila de un 0.05% en peso a un 10% en peso.

- Una realización adicional de esta invención es el proceso para la hidrogenación de compuestos aromáticos nitrados con un catalizador de Ni activado cuya aleación de Ni/Al contenía Cu junto con Cr y Fe. El nivel de dopaje de estos catalizadores puede oscilar de un 0.01% en peso a un 10% en peso para cada elemento dopante y el contenido de
40 Al oscila de un 0.05% en peso a un 10% en peso.

- Una realización adicional de esta invención es el proceso para la hidrogenación en continuo de compuestos aromáticos nitrados con un catalizador de Ni activado cuya aleación de Ni/Al contenía Cu junto con Cr y Fe. El nivel de dopaje de estos catalizadores puede oscilar de un 0.01% en peso a un 10% en peso para cada elemento dopante y el contenido de Al oscila de un 0.05% en peso a un 10% en peso.

- 45 Existen muchos tipos de hidrogenaciones de compuestos nitro que se llevan a cabo en la industria. Una de las más interesantes desde un punto de vista comercial y que supone un desafío técnico es la hidrogenación de dinitrotolueno (DNT) a toluendiamina (TDA). Esta hidrogenación se lleva a cabo con catalizadores de Ni activados a temperaturas que oscilan de temperatura ambiente a 210 °C y presiones que oscilan de presión atmosférica a 200 bar. Las condiciones de reacción preferidas se encuentran dentro de los intervalos de 50 ° a 180 °C y de 3 a 80 bar.
50 Esta reacción se puede llevar a cabo con un exceso de hidrógeno o con una cantidad estequiométrica de hidrógeno.

En la patente de EE. UU. 6 423 872, las condiciones de reacción para la hidrogenación en continuo del DNT eran 20 bar de hidrógeno a 150 °C con 0.7 gramos de catalizador de Ni activado y una alimentación de DNT que mantenía el nivel de DNT por debajo de 1000 ppm durante esta hidrogenación. En la patente de EE. UU. 3 935 264, la

hidrogenación del DNT se llevó a cabo con metanol como disolvente con una presión de 28.5 bar de hidrógeno y a 120 °C sobre el catalizador de Ni activado.

Recientemente, en la patente de EE. UU. 6 005 143 se descubrió que se podían lograr resultados satisfactorios para la hidrogenación del DNT a TDA sobre un catalizador de Ni/Pd soportado sobre un monolito en presencia de metanol con 16 bar de hidrógeno y temperaturas que oscilan de 135 a 155 °C.

Habitualmente, los procesos de hidrogenación en lecho fijo requieren presiones de hidrógeno superiores que sus análogos en fase de suspensión densa, lo que indica que presiones de ~16 bares también deberían ser adecuadas para las reacciones llevadas a cabo en la presente. La patente de EE. UU. 4224249 también mostró que esto era cierto, ya que se utilizó con éxito un catalizador de Ni tipo Raney a 130 °C y 160 psig (12 bar) para la hidrogenación de dinitrotolueno (DNT) tanto en el modo por lotes como en el de alimentación progresiva. El modo de operación de alimentación progresiva se utilizó para simular las condiciones en las que se hidrogena de forma continua el DNT en una escala industrial.

La hidrogenación de compuestos nitro puede tener lugar en fase líquida, de aerosol, goteo, suspensión densa y vapor. La reacción se podría llevar a cabo como un proceso por lotes o se podría llevar a cabo como un proceso continuo. Los procesos continuos pueden conllevar, sin carácter limitante, un tipo de proceso de circulación. Esta invención también incluye un proceso continuo donde el compuesto nitro se añade a una velocidad que es la misma o más lenta que la velocidad de hidrogenación, de modo que la concentración de compuesto nitro se mantenga a un nivel muy bajo. La velocidad de alimentación del compuesto nitro puede ser tan baja que el nivel de compuesto nitro sea de 1000 ppm o inferior. Esta invención también incluye el uso del catalizador mencionado previamente de esta invención en un proceso continuo que utilice un segundo reactor de hidrogenación (o más) para hidrogenar cualesquiera compuestos nitro y/o intermedios que quedasen de la hidrogenación en el primer reactor de hidrogenación.

La hidrogenación de compuestos nitro de esta invención puede tener lugar en presencia del compuesto nitro puro, con concentraciones elevadas del reactivo, con concentraciones muy bajas del reactivo y/o en presencia de la mezcla de productos que estaría actuando como un disolvente. Esta hidrogenación puede tener lugar también en presencia de prácticamente solo la amina deseada si se elimina el agua con un método satisfactorio (p. ej., destilación) durante la reacción. La hidrogenación del compuesto nitro de esta invención puede tener lugar en presencia de un disolvente. El tipo de reactor podría ser, sin carácter limitante, un reactor de tanque agitado, un reactor de tanque agitado continuo, un reactor de bucle o un reactor tubular. Esta hidrogenación de compuestos nitro puede tener lugar entre presión atmosférica y 200 bar de hidrógeno y la temperatura puede oscilar de ~ 10 °C a 210 °C.

Esta invención engloba la hidrogenación de compuestos aromáticos nitrados y esta puede tener lugar como un proceso por lotes o un proceso continuo con los catalizadores mencionados anteriormente. Esta invención también incluye la hidrogenación del DNT a TDA como un proceso por lotes o un proceso continuo con los catalizadores descritos anteriormente.

Ejemplo de aplicación 1

La hidrogenación por pulsos de dinitrotolueno (DNT) a toluendiamina (TDA).

El DNT se hidrogena habitualmente en un montaje industrial mediante un modo continuo, donde la velocidad de alimentación del DNT es lo suficientemente lenta para mantener su concentración lo suficientemente baja de modo que no envenene el catalizador o se convierta en un riesgo de seguridad. Esto implica que la velocidad de hidrogenación será dependiente de la velocidad de alimentación del DNT. El objetivo del método de hidrogenación por pulsos de los inventores era mantener la concentración de DNT lo suficientemente baja como para que fuese comparable con el montaje industrial mientras se mediese la actividad del catalizador. Los inventores fueron capaces de hacer esto alimentando por pulsos el DNT a una velocidad que fuese ligeramente más rápida que la velocidad de hidrogenación de modo que los inventores pudiesen medir la actividad del catalizador a la vez que mantenían el tiempo del ligero exceso de DNT al mínimo. También se decidió utilizar condiciones de presión y temperatura de la reacción similares a las descritas en la patente de EE. UU. 4224249, la patente de EE. UU. 6423872 y la patente de EE. UU. 6005143.

El método de hidrogenación por pulsos se inició colocando 150 o 300 miligramos de catalizador, 101 gramos de TDA y 59 gramos de agua (la relación estequiométrica de TDA respecto a agua de la reacción) en un autoclave de 500 mL. A continuación, el autoclave se cerró, se purgó con nitrógeno 3 veces, se purgó con hidrógeno 3 veces y se calentó hasta la temperatura de reacción de 140 °C durante un periodo de 20 minutos a la vez que el reactor agitaba a 300 rpm y se mantenía con 5 bar de hidrógeno. Una vez que el autoclave alcanzó 140 °C, la presión de hidrógeno se ajustó a 15 bar de hidrógeno y la velocidad de agitación se aumentó a 1700 rpm. A continuación, se inició la reacción introduciendo un pulso de 4 mililitros de DNT fundido en el reactor durante 30 segundos con una bomba de HPLC. El cabezal de la bomba de HPLC, el depósito de DNT y todas las tuberías inoxidables utilizadas para el transporte del DNT se mantuvieron a 95 °C para mantener el DNT fundido. Se utilizó un regulador del flujo a presión

de hidrógeno de Büchi (bpc 9901) para monitorizar el consumo de hidrógeno y una vez que la reacción dejó de consumir hidrógeno, se introdujo otro pulso de DNT a la misma velocidad de alimentación. Este procedimiento se continuó hasta que se hubo introducido un máximo de 45 pulsos. Los datos de estas hidrogenaciones se pueden observar en el gráfico 1, gráfico 2 y en los datos de las tablas 3 a 12.

5 Ejemplo de aplicación 2

La hidrogenación por lotes de nitrobenzono a anilina.

La hidrogenación a baja presión de nitrobenzono se llevó a cabo con 1.5 gramos de catalizador en 110 mL de una disolución etanólica de nitrobenzono al 9.1% en peso a 25 °C y a presión atmosférica. Se utilizó un reactor de vidrio con deflectores equipado con un agitador por burbujeo que giraba a 2000 rpm para estas hidrogenaciones. Los resultados de estas hidrogenaciones se enumeran en la tabla 1.

Tabla 1: Los datos de la hidrogenación de nitrobenzono por lotes.

Catalizador	Actividad de nitrobenzono mL de H ₂ /min/gramo de catalizador
Ejemplo comparativo 1	61
Ejemplo comparativo 2	49
Ejemplo 1	70
Ejemplo 2	67
Ejemplo 4	75
Ejemplo 5	96
Ejemplo 6	103
Ejemplo 7	92

Ejemplo de aplicación 3

La determinación de la capacidad del catalizador para formar aluminatos de níquel (p. ej., takovita).

La patente de EE. UU. 6 423 872 describe un método para la determinación de la capacidad del catalizador para formar aluminatos de níquel (p. ej., takovita). Este método conllevó poner el catalizador junto con TDA a la temperatura de 150 °C durante 1 mes. A continuación, el tubo se abrió y el catalizador se examinó mediante difracción de rayos X. Se descubrió que el compuesto acumulado sobre el catalizador era takovita y se mostró mediante difracción de rayos X que su estructura era la misma que la de los depósitos observados sobre las paredes de un reactor de hidrogenación de DNT industrial y sus equipos periféricos.

Los inventores llevaron a cabo una prueba similar para sus estudios en la presente.

Con el fin de determinar la capacidad del catalizador para formar takovita, se colocaron 0.2 gramos del catalizador junto con 3.5 gramos de una mezcla de un 63% en peso de TDA y un 37% en peso de agua en un tubo sellado durante 3 semanas a 150 °C. Después de las 3 semanas, se retiró el catalizador y sus residuos de takovita se analizaron mediante difracción de rayos X. Las alturas de pico de la takovita se midieron a continuación en las posiciones 12, 24, 35, 40 y 47 °2 theta. También se midió la altura de pico del níquel en la posición 52 °2 theta y fueron las relaciones de las alturas de pico de la takovita individuales respecto a la altura de pico del níquel lo que se utilizó para comparar los diferentes catalizadores entre sí. Las relaciones relativas para estas posiciones °2 theta fueron lo suficientemente coherentes para los diferentes catalizadores, de modo que fue posible considerar el uso de la relación de la suma de las alturas de pico de la takovita para las posiciones 12, 24, 35, 40 y 47 °2 theta respecto a la altura de pico del níquel a 52 °2 theta para esta determinación.

Los datos de estos experimentos se muestran en la tabla 2 y los catalizadores con la formación de takovita superior tuvieron las relaciones de altura de pico de takovita respecto a Ni superiores. Al comparar los catalizadores con el mismo contenido de Al entre sí, se puede observar que las realizaciones de esta patente dan lugar a niveles inferiores de formación de takovita. Solamente el ejemplo comparativo 1 (CE1) formó una versión dura de takovita y los demás ejemplos descritos en la presente solamente formaron takovita blanda, si es que formaron takovita en absoluto.

Tabla 2: Los datos de difracción de rayos X para los depósitos de takovita sobre los catalizadores de Ni activados.

Número de ejemplo	Alturas de pico de la takovita (mm) Ni a en las posiciones $^{\circ}2\Theta$ enumeradas 52 a continuación						Relación de las alturas de pico de la takovita respecto a la altura de pico del Ni					
	12	24	35	40	47	$^{\circ}2\Theta$	12	24	35	40	47	Suma
CE1	47	33	22	26	22.5	3.0	15.7	11	7.3	8.7	7.5	50.2
CE2	19.5	12.0	12.0	8.0	7.0	12.5	1.6	1.0	1.0	0.6	0.6	4.7
CE3	54	31.5	25.5	18.5	17	7.0	7.7	4.5	3.6	2.6	2.4	20.9
E1	36.5	21	19	14.5	13	10	3.7	2.1	1.9	1.5	1.3	10.4
E2	23	15	13.5	10	8.5	11.2	2.1	1.3	1.2	0.9	0.8	6.3
E3	16.5	10	10.5	7.5	7.0	15.0	1.1	0.7	0.7	0.5	0.5	3.4
E4	15	10	10	7.5	6.0	13	1.2	0.8	0.8	0.6	0.5	3.7
E5	13	10	10	7.5	6.5	11	1.2	0.9	0.9	0.7	0.6	4.3
E7	20	13	12.5	9	8	11.2	1.8	1.2	1.1	0.8	0.7	5.6

Ejemplo comparativo 1

5 Se activó una aleación que contenía Ni, Al, Cr y Fe en una suspensión acuosa de NaOH al 20% en peso entre 100 y 110 °C que dio como resultado un catalizador de Ni activado que contenía un 8.8% en peso de Al, un 2.5% en peso de Cr y un 2% en peso de Fe con un valor de tamaño de partícula promedio de 35 μm ; se evaluó en cuanto a la formación de takovita tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 3. Se descubrió que la relación de la suma de las alturas de pico de difracción de rayos X de la takovita a 12, 24, 35, 40 y 47 $^{\circ}2\theta$ respecto a la altura de pico de difracción de rayos X del níquel a 52 $^{\circ}2\theta$ era 50.2. Las relaciones de takovita respecto a níquel individuales de los picos de rayos X en las posiciones 12, 24, 35, 40 y 47 $^{\circ}2\theta$ se pueden encontrar en la tabla 2. Este catalizador se utilizó para la hidrogenación de nitrobenzono a anilina por lotes tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 2. Se descubrió que la actividad de hidrogenación de nitrobenzono de este catalizador era de 61 mL de H_2 /min/gramo de catalizador y se puede encontrar información adicional en la tabla 1. Tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 1, se utilizaron 150 miligramos de este catalizador para la hidrogenación por pulsos de dinitrotolueno a toluendiamina. La selectividad de esta reacción fue superior a un 90% de toluendiamina y los puntos de datos de actividad se proporcionan a continuación en la tabla 3 y en el gráfico 1.

15 Tabla 3: Los datos de hidrogenación de dinitrotolueno para el ejemplo comparativo 1.

Gramos de TDA obtenidos por gramo de catalizador	Actividad de hidrogenación mL de H_2 por minuto por gramo de catalizador
15.5	1719
39.4	1258
59.1	1082
81.2	775
99.7	692
116.4	591
137.9	515

Ejemplo comparativo 2

20 Se activó una aleación que contenía Ni, Al y Fe en una suspensión acuosa de NaOH al 20% en peso entre 100 y 110 °C que dio como resultado un catalizador de Ni activado que contenía un 4% en peso de Al y un 0.2% en peso

de Fe con un valor de tamaño de partícula promedio de 28 μm ; se evaluó en cuanto a la formación de takovita tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 3. Se descubrió que la relación de la suma de las alturas de pico de difracción de rayos X de la takovita a 12, 24, 35, 40 y 47 $^{\circ}$ theta respecto a la altura de pico de difracción de rayos X del níquel a 52 $^{\circ}$ theta era 4.7. Las relaciones de takovita respecto a níquel individuales de los picos de rayos X a 12, 24, 35, 40 y 47 $^{\circ}$ theta se pueden encontrar en la tabla 2. Este catalizador se utilizó para la hidrogenación de nitrobenzono a anilina por lotes tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 2. Se descubrió que la actividad de hidrogenación de nitrobenzono de este catalizador era de 49 mL de H_2 /min/gramo de catalizador y se puede encontrar información adicional en la tabla 1. Tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 1, se utilizaron 150 miligramos de este catalizador para la hidrogenación por pulsos de dinitrotolueno a toluendiamina. La selectividad de esta reacción fue superior a un 99% de toluendiamina y los puntos de datos de actividad se proporcionan a continuación en la tabla 4 y en el gráfico 1.

Tabla 4: Los datos de hidrogenación de dinitrotolueno para el ejemplo comparativo 2.

Gramos de TDA obtenidos por gramo de catalizador	Actividad de hidrogenación mL de H_2 por minuto por gramo de catalizador
20	1575
31	1620
44	1842
59	1848
77	1893
96	1796
116	1644
137	1567
158	1520
179	1541
200	1586
222	1439
243	1488
265	1533
288	1527
309	1456
333	1436
354	1469
375	1480
397	1422
418	1447
440	1424
462	1393
484	1385
506	1370
528	1341

549	1259
571	1283
593	1183

Ejemplo comparativo 3

5 Se activó una aleación que contenía Ni, Al, Cr y Fe en una suspensión acuosa de NaOH al 20% en peso entre 100 y 110 °C que dio como resultado un catalizador de Ni activado que contenía un 6.3% en peso de Al, un 1.9% en peso de Cr y un 0.8% en peso de Fe con un valor de APS (tamaño de partícula promedio, por sus siglas en inglés) de 29 µm; se evaluó en cuanto a la formación de takovita tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 3. Se descubrió que la relación de la suma de las alturas de pico de difracción de rayos X de la takovita a 12, 24, 35, 40 y 47 °2 theta respecto a la altura de pico de difracción de rayos X del níquel a 52 °2 theta era 20.9. Las relaciones de takovita respecto a níquel individuales de los picos de rayos X a 12, 24, 35, 40 y 47 °2 theta se pueden encontrar en la tabla 2. Tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 1, se utilizaron 150 miligramos de este catalizador para la hidrogenación por pulsos de dinitrotolueno a toluendiamina. La selectividad de esta reacción fue superior a un 99% de toluendiamina y los puntos de datos de actividad se proporcionan a continuación en la tabla 5 y en el gráfico 1.

Tabla 5: Los datos de hidrogenación de dinitrotolueno para el ejemplo comparativo 3

Gramos de TDA obtenidos por gramo de catalizador	Actividad de hidrogenación mL de H₂ por minuto por gramo de catalizador
6	3154
18	3447
34	3587
51	3440
71	3175
89	3210
111	2924
129	3057
151	2808
172	2607
193	2521
214	2350
237	2273
258	2223
280	2142
302	2070
324	2016
346	1764
367	1788
389	1618
411	1677

432	1591
453	1486
473	1424
494	1380
514	1292
532	1216
552	1187

Ejemplo 1

Se activó una aleación que contenía Ni, Al, Cr, Cu y Fe en una suspensión acuosa de NaOH al 20% en peso entre 100 y 110 °C que dio como resultado un catalizador de Ni activado que contenía un 5.04% en peso de Al, un 1.6% en peso de Cr, un 0.2% en peso de Cu y un 0.2% en peso de Fe con un valor de APS de 27 µm; se evaluó en cuanto a la formación de takovita tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 3. Se descubrió que la relación de la suma de las alturas de pico de difracción de rayos X de la takovita a 12, 24, 35, 40 y 47 °2 theta respecto a la altura de pico de difracción de rayos X del níquel a 52 °2 theta era 10.4. Las relaciones de takovita respecto a níquel individuales de los picos de rayos X a 12, 24, 35, 40 y 47 °2 theta se pueden encontrar en la tabla 2. Este catalizador se utilizó para la hidrogenación del nitrobenzono a anilina por lotes tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 2. Se descubrió que la actividad de hidrogenación de nitrobenzono de este catalizador era de 70 mL de H₂/min/gramo de catalizador y se puede encontrar información adicional en la tabla 1. Tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 1, se utilizaron 150 miligramos de este catalizador para la hidrogenación por pulsos de dinitrotolueno a toluendiamina. La selectividad de esta reacción fue superior a un 99.5% de toluendiamina y los puntos de datos de actividad se proporcionan a continuación en la tabla 6 y en el gráfico 1.

15 Tabla 6: Los datos de hidrogenación del dinitrotolueno para el ejemplo 1.

Gramos de TDA obtenidos por gramo de catalizador	Actividad de hidrogenación mL de H₂ por minuto por gramo de catalizador
16	3290
27	3523
43	3869
62	3772
82	3664
102	3746
123	3622
144	3527
165	3565
185	3593
206	3311
226	3415
246	3311
267	3209
288	3070
310	3009

331	3050
352	2905
373	2856
394	2737
415	2654
436	2691
457	2528
478	2528
499	2406
520	2363
541	2241
563	2185
584	2118
604	2078
626	1947
647	1850
668	1819
689	1732
710	1672
730	1592
751	1450
769	1336

Ejemplo 2

Se activó una aleación que contenía Ni, Al, Cr, Cu y Fe en una suspensión acuosa de NaOH al 20% en peso entre 100 y 110 °C que dio como resultado un catalizador de Ni activado que contenía un 4.5% en peso de Al, un 0.7% en peso de Cr, un 0.2% en peso de Cu y un 0.2% en peso de Fe con un valor de APS de 26 μm ; se evaluó en cuanto a la formación de takovita tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 3. Se descubrió que la relación de la suma de las alturas de pico de difracción de rayos X de la takovita a 12, 24, 35, 40 y 47 ° 2 theta respecto a la altura de pico de difracción de rayos X del níquel a 52 ° 2 theta era 6.3. Las relaciones de takovita respecto a níquel individuales de los picos de rayos X a 12, 24, 35, 40 y 47 ° 2 theta se pueden encontrar en la tabla 2. Este catalizador se utilizó para la hidrogenación de nitrobenzono a anilina por lotes tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 2. Se descubrió que la actividad de hidrogenación de nitrobenzono de este catalizador era de 67 mL de H₂/min/gramo de catalizador y se puede encontrar información adicional en la tabla 1. Tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 1, se utilizaron 150 miligramos de este catalizador para la hidrogenación por pulsos de dinitrotolueno a toluendiamina. La selectividad de esta reacción fue superior a un 99.5% de toluendiamina y los puntos de datos de actividad se proporcionan a continuación en la tabla 7 y en el gráfico 1. Aunque la actividad inicial de este catalizador fue inferior a la de CE3, este catalizador tuvo una velocidad de desactivación mucho menor que el CE3 y se volvió más activo que el CE3 durante la reacción y continuó siendo más activo. Por tanto, este catalizador es considerablemente mejor que CE3.

Tabla 7: Los datos de hidrogenación de dinitrotolueno para el ejemplo 2.

Gramos de TDA obtenidos por gramo de catalizador	Actividad de hidrogenación mL de H₂ por minuto por gramo de catalizador
18	2767
38	2788
58	2914
78	2863
99	2544
120	2632
141	2532
162	2476
183	2381
204	2334
224	2252
246	2295
267	2231
288	2081
310	2190
331	2062
353	2059
374	1968
396	1898
418	1880
440	1872
462	1837
484	1867
505	1725
527	1675
549	1641
571	1590
592	1564
614	1489
635	1448
657	1422
678	1374

700	1325
722	1273
743	1241
764	1136

Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención)

Se activó una aleación que contenía Ni, Al, Cu y Fe en una suspensión acuosa de NaOH al 20% en peso entre 100 y 110 °C que dio como resultado un catalizador de Ni activado que contenía un 3.81% en peso de Al, un 0.2% en peso de Cu y un 0.2% en peso de Fe con un valor de APS de 28 µm; se evaluó en cuanto a la formación de takovita tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 3. Se descubrió que la relación de la suma de las alturas de pico de difracción de rayos X de la takovita a 12, 24, 35, 40 y 47 °2 theta respecto a la altura de pico de difracción de rayos X del níquel a 52 °2 theta era 3.4. Las relaciones de la takovita respecto al níquel individuales de los picos de rayos X a 12, 24, 35, 40 y 47 °2 theta se pueden encontrar en la tabla 2. Tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 1, se utilizaron 150 miligramos de este catalizador para la hidrogenación por pulsos de dinitrotolueno a toluendiamina. La selectividad de esta reacción fue superior a un 99.5% de toluendiamina y los puntos de datos de actividad se proporcionan a continuación en la tabla 8 y en el gráfico 1. Aunque la actividad inicial de este catalizador fue inferior a la de CE3, este catalizador tuvo una velocidad de desactivación mucho menor que el CE3 y se volvió más activo que el CE3 durante la reacción y continuó siendo más activo. A medida que procedía la reacción, la velocidad de desactivación del catalizador se hizo muy próxima a cero. Por tanto, este catalizador es considerablemente mejor que CE3.

Tabla 8: Los datos de hidrogenación de dinitrotolueno para el ejemplo 3.

Gramos de TDA obtenidos por gramo de catalizador	Actividad de hidrogenación mL de H₂ por minuto por gramo de catalizador
10	2050
20	2261
37	2694
56	2685
74	2526
94	2575
111	2346
129	2468
149	2355
168	2176
189	2081
209	2066
230	2043
251	2124
271	2068
293	1871
315	1733
337	1766
358	1725

380	1659
402	1589
423	1622
445	1601
467	1559
488	1519
511	1575
532	1498
554	1501
576	1438
598	1377
619	1432
642	1444
663	1421
686	1447
706	1343

Ejemplo 4

Se activó una aleación que contenía Ni, Al, Cr, Cu y Fe en una suspensión acuosa de NaOH al 20% en peso entre 100 y 110 °C que dio como resultado un catalizador de Ni activado que contenía un 3.9% en peso de Al, un 0.72% en peso de Cr, un 0.07% en peso de Cu y un 0.26% en peso de Fe. Este catalizador tenía un valor de APS de 22 μm y se evaluó en cuanto a la formación de takovita tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 3. Se descubrió que la relación de la suma de las alturas de pico de difracción de rayos X de la takovita a 12, 24, 35, 40 y 47 °2 theta respecto a la altura de pico de difracción de rayos X del níquel a 52 °2 theta era 3.7. Las relaciones de takovita respecto a níquel individuales de los picos de rayos X a 12, 24, 35, 40 y 47 °2 theta se pueden encontrar en la tabla 2. Este catalizador se utilizó para la hidrogenación de nitrobenzono a anilina por lotes tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 2. Se descubrió que la actividad de hidrogenación de nitrobenzono de este catalizador era de 75 mL de H₂/min/gramo de catalizador y se puede encontrar información adicional en la tabla 1. Tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 1, se utilizaron 300 miligramos de este catalizador para la hidrogenación por pulsos de dinitrotolueno a toluendiamina. La selectividad de esta reacción fue superior a un 99.5% de toluendiamina y los puntos de datos de actividad se proporcionan a continuación en la tabla 9 y en el gráfico 2.

Tabla 9: Los datos de hidrogenación de dinitrotolueno para el ejemplo 4.

Gramos de TDA obtenidos por gramo de catalizador	Actividad de hidrogenación mL de H₂ por minuto por gramo de catalizador
9	2928
15	3135
22	2904
31	3289
40	3330
49	3279
59	3404

ES 2 670 395 T3

69	3533
79	3350
90	3145
100	3169
111	3333
120	3750
131	3350
141	3385
151	3179
162	3518
172	3331
182	3245
193	3518
203	3594
214	3402
225	3349
235	3385
245	3422
256	3279
266	3367
277	3195
288	3212
298	3232
307	3064
318	3268
328	3286
339	3094
350	2990
350	2924
360	2704
371	2815
392	2535
402	2471

Ejemplo 5

Se activó una aleación que contenía Ni, Al, Cr, Cu y Fe en una suspensión acuosa de NaOH al 20% en peso entre 100 y 110 °C que dio como resultado un catalizador de Ni activado que contenía un 4.3% en peso de Al, un 1.53% en peso de Cr, un 0.12% en peso de Cu y un 0.25% en peso de Fe. Este catalizador tenía un valor de APS de 22 µm y se evaluó en cuanto a la formación de takovita tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 3. Se descubrió que la relación de la suma de las alturas de pico de difracción de rayos X de la takovita a 12, 24, 35, 40 y 47 °2 theta respecto a la altura de pico de difracción de rayos X del níquel a 52 °2 theta era 4.3. Las relaciones de takovita respecto a níquel individuales de los picos de rayos X a 12, 24, 35, 40 y 47 °2 theta se pueden encontrar en la tabla 2. Este catalizador se utilizó para la hidrogenación de nitrobenzono a anilina por lotes tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 2. Se descubrió que la actividad de hidrogenación de nitrobenzono de este catalizador era de 96 mL de H₂/min/gramo de catalizador (por favor, remítase a la tabla 1). Tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 1, se utilizaron 300 miligramos de este catalizador para la hidrogenación por pulsos de dinitrotolueno a toluendiamina. La selectividad de esta reacción fue superior a un 99.5% de toluendiamina y los puntos de datos de actividad se proporcionan a continuación en la tabla 10 y en el gráfico 2.

Tabla 10: Los datos de hidrogenación de dinitrotolueno para el ejemplo 5.

Gramos de TDA obtenidos por gramo de catalizador	Actividad de hidrogenación mL de H ₂ por minuto por gramo de catalizador
21	3382
44	2829
66	2775
89	2857
112	2818
135	2613
158	2535
181	2326
204	2164
227	2146
250	2236
273	2205
297	2185
320	2133
343	2105
367	2078
390	2040
413	2081

15

Ejemplo 6

Se activó una aleación que contenía Ni, Al, Cr, Cu y Fe en una suspensión acuosa de NaOH al 20% en peso entre 100 y 110 °C que dio como resultado un catalizador de Ni activado que contenía un 4.7% en peso de Al, un 1.66% en peso de Cr, un 0.08% en peso de Cu y un 0.26% en peso de Fe. Este catalizador tenía un valor de APS de 22 µm. Este catalizador se utilizó para la hidrogenación de nitrobenzono a anilina por lotes tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 2. Se descubrió que la actividad de hidrogenación de nitrobenzono de este catalizador era de 103 mL de H₂/min/gramo de catalizador (por favor, remítase a la tabla 1).

20

Ejemplo 7

Se activó una aleación que contenía Ni, Al, Cr, Cu y Fe en una suspensión acuosa de NaOH al 20% en peso entre 100 y 110 °C que dio como resultado un catalizador de Ni activado que contenía un 4.5% en peso de Al, un 1.35% en peso de Cr, un 0.17% en peso de Cu y un 0.26% en peso de Fe. Este catalizador tenía un valor de APS de 20 µm y se evaluó en cuanto a la formación de takovita tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 3. Se descubrió que la relación de la suma de las alturas de pico de difracción de rayos X de la takovita a 12, 24, 35, 40 y 47 °2 theta respecto a la altura de pico de difracción de rayos X del níquel a 52 °2 theta era 5.6. Las relaciones de takovita respecto a níquel individuales de los picos de rayos X a 12, 24, 35, 40 y 47 °2 theta se pueden encontrar en la tabla 2. Este catalizador se utilizó para la hidrogenación de nitrobenzono a anilina por lotes tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 2. Se descubrió que la actividad de hidrogenación de nitrobenzono de este catalizador era de 92 mL de H₂/min/gramo de catalizador (por favor, remítase a la tabla 1). Tal como se ha descrito en el ejemplo de aplicación 1, se utilizaron 300 miligramos de este catalizador para la hidrogenación por pulsos de dinitrotolueno a toluendiamina. La selectividad de esta reacción fue superior a un 99.5% de toluendiamina y los puntos de datos de actividad se proporcionan a continuación en la tabla 11 y en el gráfico 2.

Tabla 11: Los datos de hidrogenación de dinitrotolueno para el ejemplo 7.

Gramos de TDA obtenidos por gramo de catalizador	Actividad de hidrogenación mL de H₂ por minuto por gramo de catalizador
22	3945
43	3608
65	3518
87	3380
110	3186
132	3038
154	3000
177	2835
200	2775
223	2585
245	2574
268	2341
290	2491
314	2262
336	2280
360	2181
383	1986
405	1778
429	1707

Los resultados mostrados en los ejemplos anteriores demuestran claramente que la presente invención está bien adaptada para llevar a cabo los objetivos y lograr los fines y ventajas mencionados, así como los inherentes a ella. Si bien el hecho de aumentar el contenido de Al del catalizador potencia su actividad, también puede aumentar la cantidad de takovita producida durante la hidrogenación de los compuestos nitro tales como el dinitrotolueno. Por tanto, en el pasado, se había de elegir entre una actividad superior y la presencia mayor de takovita o una actividad inferior del catalizador (con contenidos menores de Al) y menos takovita. El hecho de estabilizar el Al en el catalizador mediante las invenciones de esta patente permitirá al profesional que lleve a cabo la hidrogenación de compuestos nitro tener tanto una actividad elevada como menos takovita. El ejemplo de aplicación 3 describe cómo los inventores determinaron la capacidad del catalizador para formar takovita y la relación de la suma de las alturas

de pico de los ángulos 2 theta de la takovita respecto a la altura de pico del ángulo 2 theta 52 del níquel normaliza esta medición respecto a la cantidad de Ni medida por XRD y este valor se denomina en la presente propensión a la formación de takovita. Para comparar las propensiones a la formación de takovita de catalizadores que contengan diferentes contenidos de Al se debería dividir la propensión a la formación de takovita por el porcentaje en peso de Al para determinar la cantidad relativa de Al en el catalizador que se puede lixiviar con compuestos amino tales como la toluendiamina (TDA) para formar takovita. Otro aspecto es la actividad del catalizador. Si el catalizador es muy activo, se necesitaría menos de este catalizador para formar la misma cantidad de la amina deseada. Por tanto, el aspecto más importante de la propensión a la formación de takovita es la cantidad relativa de takovita formada respecto a la actividad del catalizador y el % en peso de Al. Como los experimentos de hidrogenación de dinitrotolueno medidos en la presente llegan hasta un mínimo de ~350 de toluendiamina por gramo de catalizador, los inventores tomaron la actividad promedio hasta 350 gramos de toluendiamina por gramo de catalizador como la comparación estándar para sus catalizadores y esto junto con la cantidad relativa de takovita formada con respecto a la actividad y el contenido de Al se enumera en la tabla 12. Se puede observar a partir de los datos que la incorporación de Cu en la aleación de Ni/Al antes de la activación con y sin elementos dopantes adicionales añadidos por adsorción o adición de aleaciones puede dar lugar de forma sorprendente a un catalizador que posea una actividad elevada y forme una cantidad reducida de takovita con respecto a la actividad y contenido de Al.

Tabla 12: La comparación de la formación de takovita con respecto al contenido de Al y la actividad de hidrogenación de dinitrotolueno por pulsos.

Catalizador	Elements dopantes	APS μm	Actividad promedio para 350 g de TDA por g de cat.	% en peso de Al	Suma takovita : Ni	Relación de takovita : No respecto al % en peso de Al	Actividad relativa respecto a CE2	Cantidad relativa de takovita con respecto al % en peso de Al y la actividad
CE1	Cr, Fe	35	379	8.8	50.2	5.70	0.24	24.08
CE2	Fe	28	1599	4	4.7	1.17	1.00	1.17
CE3	Cr, Fe	29	2709	6.29	20.9	3.33	1.69	1.96
E1	Cr, Fe, Cu	27	3414	5.04	10.4	2.06	2.14	0.97
E2	Cr, Fe, Cu	26	2435	4.63	6.3	1.35	1.52	0.89
E3 *	Fe, Cu	28	2190	3.81	3.4	0.90	1.37	0.66
E4	Cr, Fe, Cu	22	3292	3.9	3.7	0.96	2.06	0.46
E5	Cr, Fe, Cu	22	2487	4.3	4.3	0.99	1.56	0.64
E7	Cr, Fe, Cu	20	2875	4.5	5.6	1.24	1.80	0.69

20

* no de acuerdo con la invención

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la hidrogenación de compuestos nitro con un catalizador de Ni activado cuya aleación de Ni/Al contenía Cu además de Cr y Fe antes de la activación, mientras que los niveles de dopaje en el catalizador final pueden oscilar de un 0.01% en peso a un 10% en peso para cada elemento dopante y el contenido de Al en el catalizador final oscila de un 0.05% en peso a un 10% en peso.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde los compuestos nitro son compuestos aromáticos nitrados.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, donde el proceso se lleva a cabo de forma continua.
- 10 4. Un catalizador de Ni activado cuya aleación de Ni/Al contenía Cu además de Cr y Fe antes de la activación, mientras que los niveles de dopaje en el catalizador final pueden oscilar de un 0.01% en peso a un 10% en peso para cada elemento dopante y el contenido de Al en el catalizador final oscila de un 0.05% en peso a un 10% en peso.
- 15 5. El catalizador de Ni activado de acuerdo con la reivindicación 4, donde el catalizador contiene entre un 0.01 y un 1.9% en peso de Fe.
6. El catalizador de Ni activado de acuerdo con la reivindicación 4, donde el catalizador contiene entre un 0.01 y un 2.4% en peso de Cr.

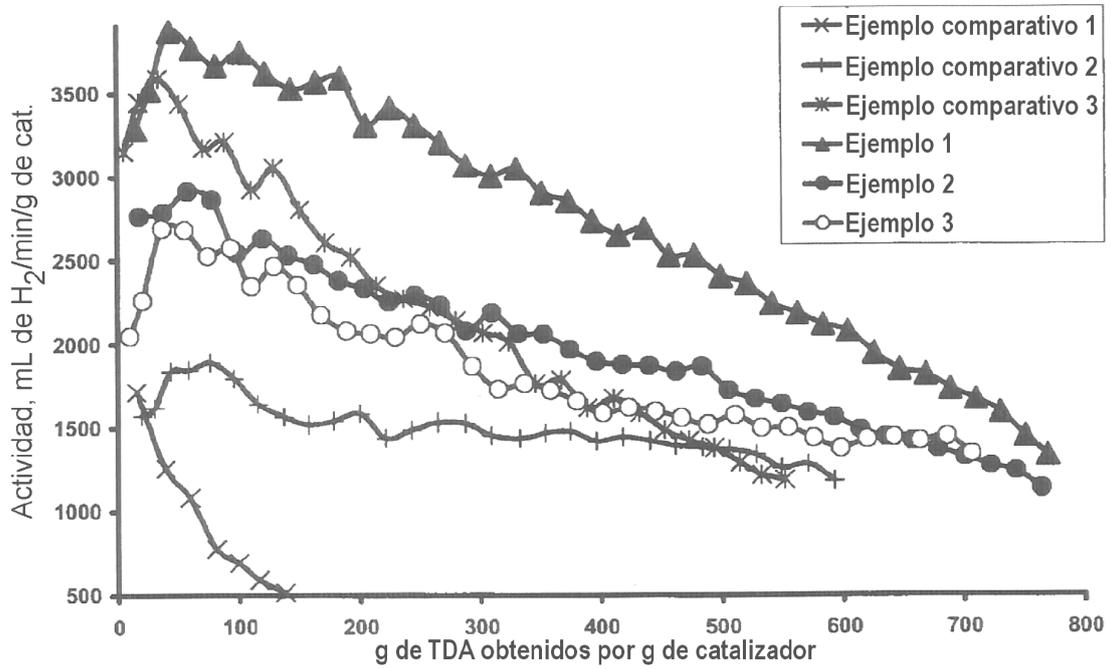


Gráfico 1. Los datos de hidrogenación por pulsos de DNT para CE1, CE2, CE3, E1, E2, Y E3.

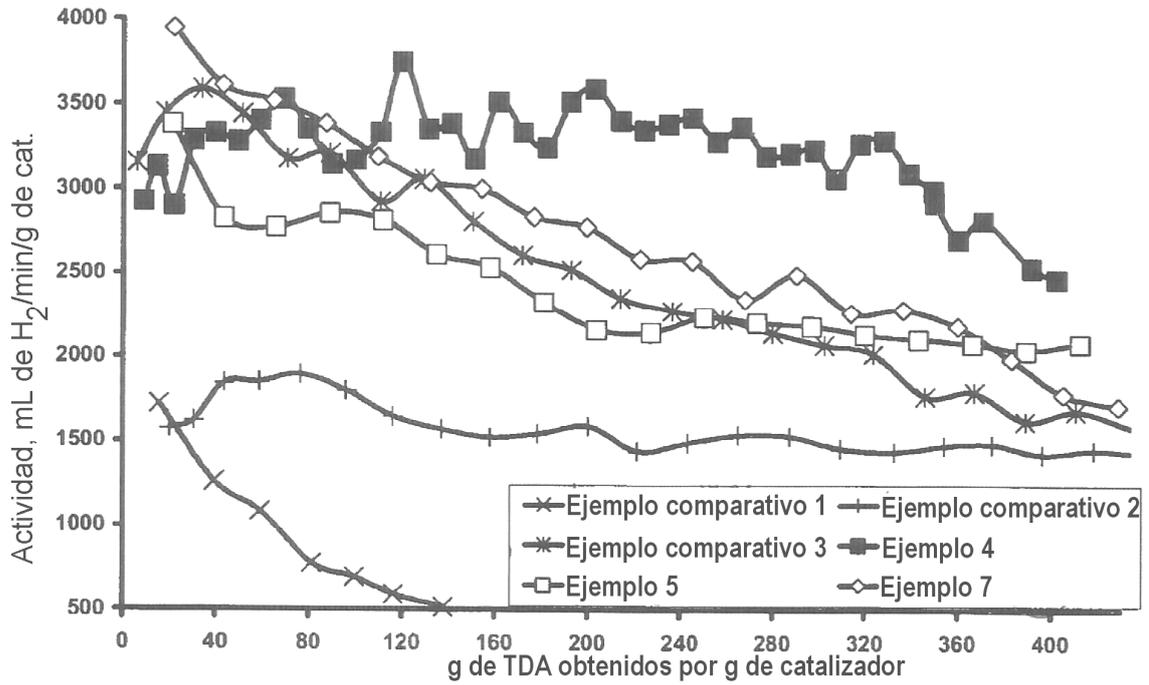


Gráfico 2. Los datos de hidrogenación por pulsos de DNT para CE1, CE2, CE3, E4, E5 y E7