

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 058**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/755** (2006.01)

**C07C 209/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2007 PCT/GB2007/050206**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2007 WO07125361**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2007 E 07733628 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 2012919**

54 Título: **Aditivos de catalizador**

30 Prioridad:

**28.04.2006 GB 0608359**

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

**09.07.2020**

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY PLC (100.0%)  
5th Floor 25 Farringdon Street  
London EC4A 4AB, GB**

72 Inventor/es:

**DALTON, JAMES, SPENCER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 773 058 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

## Aditivos de catalizador

La presente invención se refiere a una suspensión de níquel que comprende aditivos, agua y un catalizador de esponja de níquel para mejorar el comportamiento de flujo de la suspensión de níquel.

5 Los catalizadores de esponja de níquel consisten generalmente en partículas polimórficas molidas de hasta 20 micrómetros de tamaño. Estas partículas se venden comúnmente en bidones que contienen agua alcalina y níquel a una razón en peso de aproximadamente 90:85 (Ni:agua). El catalizador debe contenerse en agua, ya que es pirofórico y puede arder espontáneamente si se deja secar al aire. Un catalizador de este tipo en un sistema de agua se conoce como "suspensión de níquel".

10 Otros compuestos de níquel pueden venderse como catalizadores, por ejemplo, óxidos de níquel, haluros de níquel, complejos de níquel y carbonilos de níquel, pero estos no se proporcionan generalmente como suspensiones.

No todos los compuestos de níquel (incluyendo los enumerados anteriormente) serán adecuados para su uso como catalizador, dado que ciertas propiedades de cualquier material son clave respecto a si puede funcionar como catalizador. Tales propiedades incluyen el requisito de que el material tenga una superficie limpia y un área de superficie alta para permitir de ese modo que los reactantes accedan a la superficie del catalizador.

15 Las partículas de níquel en una suspensión de níquel tienden a sedimentarse dentro del recipiente en el que se alojan, por ejemplo, un bidón, debido a la alta densidad del níquel en comparación con el agua (densidad del níquel =  $9 \text{ g cm}^{-3}$ , densidad del agua =  $1 \text{ g cm}^{-3}$ ). Estas partículas pueden incluso formar una torta densa de sedimento. Los golpes y la vibración del recipiente de suspensión de níquel, tal como puede producirse durante el transporte, parece que hacen la torta más densa. La sedimentación del catalizador de níquel hace difícil verterlo o retirarlo del bidón, siendo especialmente problemático este comportamiento de flujo pobre debido a la naturaleza pirofórica del catalizador seco.

20 El documento WO 2006/063600 se refiere al ajuste de la suspensión de precursores de catalizador y catalizadores y las propiedades de sedimentación usando modificadores de la reología, y se concentra en el uso de modificadores de la reología que aceleran la tasa de sedimentación con catalizadores de níquel.

25 Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que pueden usarse aditivos para mejorar el comportamiento de flujo de la suspensión de níquel sin afectar negativamente a la actividad del catalizador de níquel.

Según un aspecto, la invención proporciona una suspensión de catalizador de níquel que comprende un catalizador de esponja de níquel que es pirofórico cuando está seco y que consiste en partículas polimórficas molidas de hasta 20 micrómetros de tamaño, agua y al menos un modificador de la reología, caracterizada porque dicha suspensión presenta pseudoplasticidad, en la que dicho al menos un modificador de la reología se selecciona del grupo que consiste en polisacáridos, celulosas, emulsiones hinchables con álcali modificadas hidrofóticamente, derivados de polihidroxixelulosa y cualquier combinación de los mismos.

30 Los modificadores de la reología se usan para alterar las características de flujo de un material. Se ha encontrado que, para mejorar la fluidez de la suspensión de níquel, era necesario tener una dispersión continua con una viscosidad muy alta a una tensión de cizalladura baja, y una viscosidad baja a una tensión de cizalladura alta. A veces, esto se denomina pseudoplasticidad y resulta de la estructura del modificador de la reología que forma una red a una tensión de cizalladura baja que se rompe bajo una tensión de cizalladura alta. (Obsérvese que los modificadores de la reología usados en esta invención se usan para modificar las características de flujo de la propia suspensión de níquel, no para modificar las características de flujo del catalizador de níquel seco antes de la formación de la suspensión). Estas características permiten que las partículas de níquel estén en suspensión cuando están en reposo, evitando de ese modo la formación de una torta densa de catalizador, pero también permitiendo que la viscosidad de la disolución disminuya cuando se vierte, potenciando la fluidez y permitiendo que el catalizador se transfiera fácilmente de su recipiente. El al menos un modificador de la reología empleado en las suspensiones de catalizador de níquel de la presente invención se selecciona del grupo que consiste en polisacáridos, celulosas, emulsiones hinchables en álcali modificadas hidrofóticamente y derivados de polihidroxixelulosa y cualquier combinación de los mismos, tales como goma xantana y Rheovis 152 (Ciba Speciality Chemicals).

35 Una suspensión de níquel según la invención puede comprender desde  $1 \times 10^{-3}\%$  en peso hasta el 3% en peso de modificadores de la reología con respecto al peso total de la suspensión.

40 Normalmente, la suspensión de níquel será alcalina, por ejemplo, pH = 11. Se ha encontrado que Rheovis 152 es útil como un modificador de la reología para suspensión de níquel, ya que es lo más eficaz a aproximadamente pH 11.

45 Con el fin de que la invención pueda entenderse más completamente, se proporcionan los siguientes ejemplos a modo de ilustración solo y con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 es una fotografía de una muestra de suspensión de níquel que contiene un modificador de la reología, tomada 16 horas después de agitarla.

**Ejemplo 1**Muestra de catalizador de níquel tratada con modificadores de la reología**Ejemplo 1a**

5 Se colocaron 46 gramos de una suspensión de catalizador de níquel en un frasco y se agitaron. Se añadieron 0,16 gramos de goma xantana (CP Kelco, Kelzan HP) a esta suspensión y el contenido del frasco se agitó durante 20 minutos. Al dejar de agitar, las partículas de níquel no formaron un sedimento. Además, 16 horas después de dejar de agitar, no podía observarse ninguna sedimentación de partículas de níquel (véase la figura 1).

**Ejemplo 1b**

10 Se repitió el experimento descrito en el ejemplo 1a usando 0,46 gramos de Rheovis 152 (que contiene 0,18 gramos de principio activo) en lugar de goma xantana. Solo se observó una mínima cantidad de sedimentación, directamente después de dejar de agitar y 16 horas después.

**Ejemplo 2**Actividad comparativa de catalizadores de níquel tratados

15 Se sometió a prueba la actividad de una muestra de catalizador de níquel preparada según el ejemplo 1a en una reacción de hidrogenación. La hidrogenación catalítica convierte un precursor de ciano en el sustituyente de metilamino correspondiente. Los productos laterales de la reacción pueden surgir como materiales desconocidos, y los productos secundarios de reacciones no catalizadas del producto (véase la impureza 1 a continuación).

20 Se agitó cada muestra de catalizador para permitir que se tomara una muestra representativa, entonces se pesaron 2 x 1,4 gramos de catalizador en suspensión en 2 tubos. Para cada tubo, se añadieron 1,0 gramos de precursor sustituido con ciano, 7 ml de metanol y 0,1 ml de amoníaco '880'. Entonces, se sellaron los tubos en un autoclave multipocillo Baskerville y el aparato se purgó tres veces con argón, después tres veces con hidrógeno antes de presurizarse hasta 4,5 bares de hidrógeno y calentarse hasta 40°C. Se agitó la mezcla de reacción en cada uno de los tubos y se calentó a presión constante de hidrógeno (mantenida por un controlador de flujo de presión Buchi) durante la noche, entonces se permitió que el aparato se enfriase bajo hidrógeno y finalmente se liberó la presión dentro del autoclave y se recuperaron las muestras. Se filtraron las muestras de cada tubo y se diluyeron 1:1 con agua para el análisis por HPLC.

Condiciones de HPLC:

Equipo:	Agilent 1100
Columna:	YMC básica, 25 x 0,46 cm
Temperatura de columna:	35°C
Eluyente:	o bien MeOH/H <sub>2</sub> O 33/67 o bien MeOH/H <sub>2</sub> O 27/73 que contiene Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 0,005 M acidificado con H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> hasta pH 2
Velocidad de flujo:	1 ml/min
Volumen de inyección	20 microlitros
Detección:	Índice de refracción, 35°C

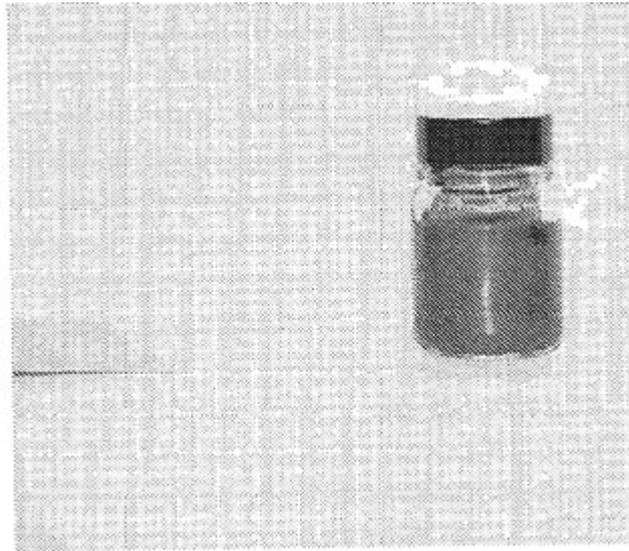
Resultados:

Muestra	Producto 1	Producto 2	Material de partida	Impureza 1
Ejemplo 1a (sin modificar)	5	6	69	20
Ejemplo 1a (modificado)	16,2	12,8	45	25

30 Tal como puede observarse, la muestra del catalizador de níquel tratada con el modificador de la reología no mostró una actividad catalítica reducida con respecto a la muestra no tratada. De hecho, la actividad de la muestra del catalizador de níquel tratada con el modificador de la reología parece haber aumentado, tal como se manifiesta por el aumento de la conversión del material de partida (obsérvese que el producto 1 y el producto 2 pueden combinarse durante el procesamiento adicional).

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Suspensión de catalizador de níquel que comprende un catalizador de esponja de níquel que es pirofórico cuando está seco y que consiste en partículas polimórficas molidas de hasta 20 micrómetros de tamaño, agua y al menos un modificador de la reología, caracterizado porque dicha suspensión presenta pseudoplasticidad, en la que dicho al menos un modificador de la reología se selecciona del grupo que consiste en polisacáridos, celulosas, emulsiones hinchables con álcali modificadas hidrofóbicamente, derivados de polihidroxixelulosa y cualquier combinación de los mismos.
2. Suspensión de catalizador de níquel según la reivindicación 1, en la que el al menos un modificador de la reología es goma xantana.
- 10 3. Suspensión de catalizador de níquel según la reivindicación 1 o 2, en la que la suspensión de níquel comprende desde  $1 \times 10^{-3}\%$  en peso hasta el 3% en peso de modificadores de la reología con respecto al peso total de la suspensión.
4. Suspensión de catalizador de níquel según la reivindicación 1, 2 o 3, en la que la suspensión de níquel es alcalina.



**Figura 1**