



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0722161-4 A2



* B R P I 0 7 2 2 1 6 1 A 2 *

(22) Data de Depósito: 15/10/2007

(43) Data da Publicação: 18/03/2014

(RPI 2254)

(51) Int.Cl.:

B01J 21/18

B01D 37/02

B01J 23/89

C07C 209/36

C07C 251/36

B01J 37/04

(54) Título: MISTURAS CATALÍTICAS EM PÓ DE
FILTRAGEM RÁPIDA

(57) Resumo:

(73) Titular(es): Evonik Degussa GMBH

(72) Inventor(es): Daniel Ostgard, Markus Göttliger, Uwe
Packruhn

(74) Procurador(es): Dannemann , Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007060942 de
15/10/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2009/049662de
23/04/2009

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MISTURAS CATALÍTICAS EM PÓ DE FILTRAGEM RÁPIDA"**.

A invenção desta patente refere-se em si com uma mistura catalítica em pó de filtragem rápida que é altamente eficaz para reações químicas sobre a base da quantidade de seu metal catalítico. Esta invenção envolve a formação de uma mistura do catalisador em pó de metal com um material sólido (referido aqui como o auxiliar de reação) que possui excelentes propriedades de filtragem, não interfere com a reação, não interfere com a reciclagem do catalisador de volta para a reação, não interfere com o refino e recuperação do metal a partir do catalisador após ser gasto, e não se tornará separada do catalisador durante a preparação desta mistura catalítica, a reação química ou a separação da mistura catalítica do meio de reação.

Os catalisadores de metal em pó são usados para um grande número de hidrogenação, desidrogenação, isomerização, aminação redutiva, alquilação redutiva, oxidação, hidratação e outras reações de compostos. Esses catalisadores de metal em pó são preparados mediante o suporte de cristais de metal pequenos em um suporte em pó tal como carvão ativado, negro de fumo, negro de acetileno, sílica, alumina, magnésia, sílica-alumina, cério, zeólitos, hidrotalcitas, óxidos metálicos mistos e outros suportes em pó. Os suportes de carbono foram observados serem os mais úteis para uso com a presente invenção e eles podem ser provenientes de uma ou mais fontes tais como, mas não limitado a elas, madeira, turfa, carvão, pó de serragem, materiais residuais contendo carbono (por exemplo, paladares de madeira, materiais de resíduos agrícolas, materiais de resíduos de plástico, materiais de resíduos poliméricos e outros), cascas de arroz, cascas de coco, ossos, lignita, resíduos baseados em petróleo e açúcares. Os carbonos comercialmente disponíveis que podem ser utilizados nesta invenção incluem, mas não estão limitados a eles, Barneby & Sutcliffe®, Darco®, Nuchar®, Columbia JXN®, Columbia LCK®, Calgon PCB®, Calcon BPL®, Westvaco®, Norit®, CECA® e Barnaby Cheny NB®. A presente invenção é especialmente eficaz quando usada em conjunto com os negros de fumo.

O negro de fumo é carbono elementar em uma forma particulada muito fina que é mais amorfa do que a grafita. Consiste em planos de átomos de carbono fundidos aleatoriamente entre si para formar partículas esféricas que se aderem umas às outras para criar agregados como cadeias que, por sua vez, formam aglomerados. As partículas esféricas variam de ~10 a 500 nm e os diâmetros médios do agregado variam de 100 a 800 nm. As classes típicas do negro de fumo são caracterizadas pela distribuição de tamanho das partículas esféricas, pelo grau de agregação, grau de aglomeração, pelos tipos de componentes de superfície e pelo método de produção. Os dois principais tipos de negro de fumo são produzidos pelo método de combustão incompleta onde a fonte de carbono é oxidada em uma quantidade limitada de oxigênio ou pelo método de decomposição térmica na ausência de oxigênio (*vide-infra*). Os negros de fumo são produzidos através do método de combustão incompleta e eles podem conter até 15 % em peso de oxigênio e o negro de acetileno é produzido pelo método de decomposição térmica e é relativamente livre de oxigênio. Os negros de fumo possuem áreas superficiais de 100 a 1500 m²/g e as áreas superficiais dos negros de acetileno variam de 60 a 300 m²/g. Estes materiais macro porosos são geralmente supostos de terem "superfícies planas" com relativamente muito poucos meso e micro poros. Os negros de fumo são tipicamente produzidos pela queima de gás natural e aromáticos líquidos em um forno com uma quantidade limitada e controlada de oxigênio ao redor de ~1400 °C. O craqueamento e a polimerização resultantes dos hidrocarbonetos, seguido pela sua desidrogenação, leva à formação de partículas de carbono de turboestrato. Imediatamente após a zona de reação, o negro de fumo é extinto em 200 a 250 °C com uma pulverização de água para impedir sua outra reação com os gases oxidantes tais como vapor e CO₂. Não obstante, um pouco da oxidação ocorre durante a etapa de extinção e isso cria grupos de óxido de superfície adicionais. O negro de acetileno é produzido na ausência de oxigênio através da decomposição térmica em temperaturas muito elevadas (> 2500 °C) e sua superfície é bastante desprovida de grupos de óxido de superfície. Assim, as propriedades de absorção de negro de acetileno são de-

terminadas pelo seu caráter olefinico (isto é, a relação de suas ligações de pi a sigma). Os negros de fumo conduzem cargas elétricas e isto também pode desempenhar um papel importante na sua utilização como suporte de catalisador. Os negros de fumo também são muito compressíveis e o nível de compressão não só muda os aspectos físicos do suporte, mas também efetua as propriedades químicas tais como condutividade elétrica e isso pode ter influência sobre os cristalitos de metal sustentados sobre o negro de fumo, onde a catálise ocorre. A tabela abaixo descreve uma parte dos negros de fumo típicos que podem ser utilizados com esta invenção e suas fontes.

10 Tabela 1: Negros de fumo típicos e suas fontes.

Tipo do Negro de Fumo	Processo Químico	Diâmetro da Partícula, nm	Carga de Alimentação
Negro de Fumo	Combustão Incompleta	50 – 100	Hidrocarbonetos de Coltar
Negro de Calha	Combustão Incompleta	10 – 30	Gás Natural
Negro de Fumo	Combustão Incompleta	10 – 80	Gás Natural / Aromático Líquido
Negro de Fumo Térmico	Decomposição Térmica	150 – 500	Gás Natural
Negro de Acetileno	Decomposição Térmica	35 - 70	Acetileno

Estes catalisadores são tipicamente preparados mediante a suspensão do suporte em pó em uma solução, adição de um ou mais compostos de metal precioso na suspensão líquida com o suporte, fixação do metal no suporte e opcionalmente redução do metal fixado. O agente de fixação pode ser adicionado antes do metal, com o metal, depois do metal, durante todo o processo e/ou combinações destes. O metal fixado também pode ser oxidado antes da redução, após a redução ou ser oxidado em lugar de ser reduzido. Outro possível tratamento em alta temperatura pode ser na presença de um gás inerte tal como o nitrogênio e este pode ser aplicado em várias seqüências e temperaturas em combinação com as outras etapas de preparação acima mencionadas. Outros gases (CO, CO₂ e outros) e compostos vaporizados (por exemplo, compostos orgânicos e outros) podem ser

usados igualmente de modo a atingir os vários efeitos desejados. O líquido de suspensão pode ser aquoso, pode ser orgânico ou pode ser composto de muitas fases e as propriedades da suspensão e/ou suas fases podem ainda ser alteradas em várias etapas de preparação para modificar o catalisador resultante. Uma tal propriedade pode ser o pH da suspensão em várias etapas da preparação de catalisador, onde a adição de várias bases (KOH, NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ e outros) e/ou ácidos (HCl, HNO₃, H₂SO₄ e outros) a uma suspensão líquida de suporte antes, após e/ou durante as várias etapas de preparação pode ser de grande impacto nas propriedades e no desempenho do catalisador. No caso o catalisador contém mais do que um metal, o ácido e/ou base pode ser adicionada antes, depois, durante e/ou na solução contendo um ou mais metais antes da adição. No caso em que os metais diferentes ou combinações de metais são adicionados em momentos diferentes durante as várias etapas de preparação do catalisador, pode-se adicionar o ácido e/ou a base antes, depois, durante e/ou na solução contendo um ou mais metais para cada uma destas adições de metal. Para mais detalhes sobre os efeitos do pH sobre a preparação de catalisador com as fases aquosa fazer o favor de ver F.P. Daly, W.M. Jensen and D.J. Ostgard, in *Catalysis of Organic Reactions*, edited by M.G. Scaros and M.L. Prunier, vol. 62 (1995) PP. 13 – 21. O catalisador pode ser produzido de um metal ou mais do que um metal. No caso em que o catalisador é produzido por mais do que um metal, todos os metais podem ser adicionados de uma vez ou várias combinações de metais podem ser adicionados durante as várias etapas da preparação do catalisador. Os compostos de metal podem ser sais, complexos orgânicos, suas combinações e outros igualmente. O metal e/ou seu composto pode se dissolver durante a preparação do catalisador e/ou o composto de metal pode mudar *in situ* durante a preparação para produzir o catalisador desejado. Outros métodos de preparação de catalisador adequados para esta invenção incluem, mas não são limitados a eles, o uso de evaporação de metal, a impregnação por pulverização com umedecimento de incipiente das várias soluções usadas na preparação do catalisador, a impregnação por pulverização úmida das várias soluções utilizadas na prepa-

ração do catalisador, imersão do pó de catalisador em vários líquidos e outros métodos igualmente. Todos os catalisadores de metal em pó comercialmente disponíveis podem ser usados com a invenção desta patente.

Os metais utilizados na preparação destes catalisadores podem ser um ou mais metais preciosos, um ou mais metais de base, um ou mais metais de álcali e alcalinos, um ou mais metais de terras-raras ou combinações de metais de um ou mais destes grupos. Esta invenção desta patente também pode ser utilizada com catalisadores do tipo Raney que são produzidos por lixiviação extrema do Al a partir de uma liga de Al com um ou mais metais que contêm pelo menos um metal catalítico e que potencialmente modificam os metais que podem funcionar como promotores, inibidores ou cocatalisadores. Após a lixiviação, este catalisador em pó de metal ativado pode ou não pode ser lavado em vários graus antes de ser aplicado na presente invenção.

Os catalisadores em pó de metal são tipicamente utilizados com suspensões líquidas em reatores de tanque, onde eventualmente o catalisador deve ser separado da mistura de reação por sedimentação, filtração e/ou outros métodos adequados. Outros tipos de reator tais como reatores de circuito, reatores em cascata, reatores tubulares e outros também podem tirar vantagem da presente invenção e a reação em questão pode ser executada por bateladas, contínua, semicontinuamente ou por qualquer outro método de processo. A reação catalítica também pode envolver uma fase gasosa de um ou mais gases (por exemplo, H_2 para hidrogenação, O_2 para oxidação e N_2 pode ser usado como um diluente inerte) que necessita se difundir através da fase líquida para alcançar a superfície sólida do catalisador antes que ele possa absorver, ser ativado (por exemplo, através da dissociação de H_2 ou O_2) e participar da reação. O reagente de gás pode ser adicionado ao composto sendo transformado ou pode simplesmente facilitar a reação. Infelizmente, algumas das propriedades que tornam um catalisador muito ativo, tais como um tamanho de partícula de suporte muito pequeno e morfologia única, também podem torná-lo muito difícil de filtrar após a reação ser executada. Portanto, o objetivo desta invenção é manter e aumentar,

se possível, a eficácia do metal na reação química, enquanto melhora a capacidade de filtração do catalisador. A filtração de catalisador pode ser executada com várias telas, discos de metal sinterizados, filtros de vela (por exemplo, filtros Dr. M), filtros de membrana, filtros Schenk, filtros Rosemond e outros dispositivos para a separação de sólidos de líquidos com ou sem o uso de pressão de gás para acelerar esta separação. Estes métodos assim como outros podem ser utilizados em combinação com a presente invenção com relação à eficiência melhorada de uma transformação química com um catalisador metálico em pó, permitindo manter as melhores propriedades do catalisador de metal em pó para a reação, enquanto intensifica a sua capacidade de ser separado da mistura de reação no momento particular que necessita ser de modo em que a reação possa prosseguir sem problemas e o catalisador possa ser facilmente reciclado de volta para o sistema durante sua vida útil esperada.

A presente invenção envolve a formação de uma mistura do catalisador em pó de metal com um material sólido (aqui referido como um auxiliar de reação) que possui excelentes propriedades de filtração, não interfere com a reação, não interfere com a reciclagem do catalisador de volta para a reação, não interfere com o refino e recuperação do metal a partir do catalisador após ele ser gasto, e não se separará do catalisador durante a preparação desta mistura catalítica, a reação química ou a separação da mistura catalítica do meio de reação. Esta mistura pode variar de 0,05 parte de auxiliar de reação para 1 parte de catalisador em uma base de peso para uma combinação de 20 partes de auxiliar de reação para 1 parte de catalisador em uma base de peso. As combinações ideais de auxiliar de reação para o catalisador em uma base de peso variam de 12 para 1 até 0,5 para 1 em uma base de peso. A relação de peso do auxiliar de reação para o catalisador de 5 para 1 foi considerada ser a melhor para as reações aqui executadas.

Um dos materiais mais eficazes aqui utilizados foi observado ser uma forma de pó sibunit do Institute of Hydrocarbons Processing (IHP) of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science. O sibunit é um material

carbonado poroso de matriz tridimensional que é descrito na Patente US nº 4978649, que é aqui por meio desta incorporada por referência em sua totalidade. Digno de nota são os materiais carbonados de matriz tridimensional que são obtidos mediante a introdução de compostos contendo carbono gasosos ou vaporosos (por exemplo, hidrocarbonetos) em uma massa de grânulos de material carbonado (por exemplo, negro de fumo); a decomposição dos compostos contendo carbono para depositar carbono sobre a superfície dos grânulos; e o tratamento do material resultante com um gás ativador compreendendo geralmente de vapor para fornecer um material carbonado poroso na forma de um corpo oco que tomou a forma do material de carbono granulado original. Este material pode ser triturado em um pó de circulação que possui uma área superficial de cerca de $\sim 410 \text{ m}^2/\text{g}$ e um volume de poro $\sim 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ (para os poros menores que 1500 angstroms) com $\sim 95 \%$ das partículas estando entre 5 e 400 microns. Naturalmente, outros materiais de sibunit com tamanhos de partícula, volumes de poros e áreas superficiais diferentes também podem ser usados com a presente invenção. Os pós sibunit com distribuição de tamanho de partícula, valores D_{50} (o valor onde metade das partículas são maiores ou menores do que este valor), entre 1000 μm e 5 μm são especialmente eficazes como auxiliares de reação.

Outros auxiliares de reação que foram observados ser muito eficazes são carvões ativados. Os carvões ativados preferidos foram ativados por vapor e/ou ativados por ácido fosfórico e tinham valores D_{50} de distribuição de tamanho de partícula (PSD) variando de 1000 μm a 5 μm . Outros carvões ativados com diferentes valores D_{50} de PSD que foram ativados por outros métodos também podem ser usados na invenção corrente.

O auxiliar de reação não pode ser o melhor suporte para o catalisador em questão e sua função é auxiliar na remoção do catalisador da suspensão de reação. Na melhor das hipóteses, o auxiliar de reação também pode fornecer propriedades de absorção adicionais para a remoção de venenos de catalisador da mistura de reação quando a reação prossegue. Um outro benefício é que ele facilitará a remoção de calor durante as reações exotérmicas mediante as colisões de suas partículas com as partículas

de catalisador na mistura de reação.

O auxiliar de reação também pode ser especialmente designado para cumprir seu papel no meio de reação. Os carvões ativados especialmente designados e outros materiais ou o uso daqueles carvões ativados mais apropriados comercialmente disponíveis e outros materiais para as funções de um auxiliar de reação que vão de encontro com todos os requisitos mencionados acima de tal modo que o catalisador permanece misturado com o auxiliar de reação durante a preparação de catalisador, a reação, separação da mistura catalítica do meio de reação e o refino do catalisador gasto para a recuperação de metal até onde nenhum destes processos é interferido pelo próprio auxiliar de reação. Durante a recuperação de metais, o carvão ativado ou o sibunit que foi usado como um auxiliar de reação pode ser queimado junto do catalisador gasto para produzir uma cinza rica no metal catalítico que pode ser ainda processado. Nos sistemas de suporte catalíticos inorgânicos, o auxiliar deverá ser tão solúvel quanto o suporte na solução de ácido ou qualquer que seja a solução utilizada para dissolver o catalisador antes que o metal seja recuperado.

O pó sibunit é muito eficaz como um auxiliar de reação, à medida que permanece homogeneamente misturado com o catalisador durante a preparação de catalisador, a reação, separação da mistura catalítica do meio de reação e o refino do catalisador gasto para a recuperação do metal até onde nenhum destes processos é interferido pelo próprio sibunit. O pó sibunit também pode ser queimado com o catalisador gasto, resultando em uma rápida recuperação do metal catalítico. Os benefícios adicionais do pó sibunit são a sua estrutura condutiva semelhante à grafita que parece praticamente aglomerada com catalisadores em suportes condutivos impregnados com metais tais como o Pd + Pt + Fe em catalisadores de negro de acetileno utilizados para a hidrogenação de grupos de nitro aromáticos (por exemplo, anilina e dinitrotolueno) e a forma curvada destas partículas que resultou do esmagamento das estruturas ocas de carbono grafítico original de sibunit (*vide supra*) que fornece canais preferidos no bolo de filtro de catalisador para o meio de reação fluir completamente. Outro benefício é que é mais

fácil remover mais água do catalisador na presença de sibunit do que com o catalisador isoladamente. Isto resultará em teores mais baixos de água o que significa que se pode enviar pesos mais baixos do produto quando se expede o catalisador. O teor de água mais baixo também irá beneficiar os catalisadores que são mais ativos em seus estados oxídicos (por exemplo, o catalisador de Pd + Pt + Fe acima mencionado utilizado para a hidrogenação de grupos nitro aromáticos) em que o ar pode manter o metal catalisador oxídico sem redução pelo suporte (isto é, carvões ativados e outros suportes podem ser agentes de redução para os metais). Geralmente, as propriedades de sibunit permitem ajustar a umidade da mistura catalítica com muito menos dificuldades do que com o catalisador por si mesmo, melhorando assim a flexibilidade deste sistema para o planejamento do produto ideal e produção.

O auxiliar de reação pode ser adicionado ao catalisador durante qualquer, muitas e/ou todas as etapas de preparação do catalisador durante este procedimento e isto é geralmente, mas nem sempre, feito durante a última etapa, onde a pasta fluida de preparação do catalisador ao ser homogeneizada por agitação antes é filtrada. Outra possibilidade seria a de preparar o catalisador como é normalmente feito, o catalisador é depois separado da pasta fluida de preparação (através dos métodos normais tais como, mas não limitados a estes, sedimentação, filtração e centrifugação), o catalisador pode depois ser opcionalmente lavado, o catalisador é então colocado novamente em suspensão em uma pasta fluida, o auxiliar de reação é adicionado a esta nova pasta fluida, e depois de ter sido homogeneizada por agitação, a nova mistura de catalisador é então filtrada. Outra possibilidade seria misturar o catalisador com o auxiliar de reação em um leito fluidificado de um gás reativo ou inerte. Em princípio, qualquer método que fornece uma mistura uniforme entre o catalisador e o auxiliar de reação pode ser usado para produzir a invenção desta patente.

Um método de interesse particular envolve a preparação do catalisador como é normalmente feito, deixar o catalisador sedimentar no fundo do recipiente de suspensão após a última etapa de lavagem, retirar a solu-

ção mais permanente, adicionar água doce, adicionar o auxiliar de reação, agitar até a homogeneidade e separá-lo da fase líquida por um método adequado tal como filtração, decantação, centrifugação, combinações de métodos e outros meios igualmente adequados. Pode-se também lavar a mistura catalítica recentemente misturada por deixá-la assentar no fundo do recipiente, retirando a água mais permanente, adicionando água doce, agitando até a homogeneidade e repetir quando necessário antes que a mistura catalítica final seja separada de sua última suspensão de lavagem. Em lugar da decantação, pode-se também usar outras técnicas adequadas de separação de sólido-líquido, tais como, mas não limitado a estas, filtração, centrifugação e combinações de muitos métodos para a lavagem do catalisador e da mistura de auxiliar de reação.

Esta mistura do auxiliar de reação mencionado acima e catalisador pode ser usada para uma grande faixa de transformações orgânicas incluindo, mas não limitado a elas, hidrogenação, desidrogenação, isomerização, aminação redutiva, alquilação redutiva, oxidação, hidratação e outras reações. Os componentes que podem ser transformados incluem, mas não são limitados a estes: grupos olefínicos, grupos acetilênicos, grupos de nitro, hidroxilaminas, oximas, enaminas, nitratos, grupos de nitrila, anéis aromáticos, anéis aromáticos heterocíclicos, compostos de carbonila (por exemplo, aldeídos e cetonas), ácidos carboxílicos, sais carboxilados, cloretos de ácido, grupos de imina, imidas, ésteres, amidas e outros. Os 2 principais exemplos aqui descritos são a hidrogenação dos grupos olefínicos tais como a hidrogenação de ácido cinâmico no ácido saturado e a hidrogenação dos grupos de nitro tais como com a redução de dinitrotolueno em tolueno diamina.

A hidrogenação de olefinas nos catalisadores de metal tais como catalisadores de metal precioso, prossegue rapidamente, e o tipo de suporte preferido pode não ser o melhor para a filtração. Não só isso, a diluição destes catalisadores muito ativos com os auxiliares de reação acima mencionados permite a reação progredir com muito menos limitações de transferência de massa e a exotermia global da reação é consideravelmente mais contro-

lável.

A hidrogenação catalítica de grupos de nitro com catalisadores de metal é uma reação muito exigente devido à demanda elevada de hidrogênio (3 moléculas de hidrogênio por grupo de nitro) e a natureza muito exotérmica desta reação. Existem muitos tipos de hidrogenações de composto de nitro executadas na indústria. Um dos mais comercialmente interessantes e tecnicamente desafiadores é a hidrogenação de dinitrotolueno (DNT) em toluenodiamina (TDA). Esta hidrogenação é executada com os catalisadores em pó de metais preciosos em temperaturas variando da temperatura ambiente até 200 °C e pressões que variam da pressão atmosférica até 0,002MPa(200 bar). As condições de reação preferidas estão dentro das faixas de 50 ° a 130 °C e de 0,3 a 1,2 MPa(3 a 12 bar). Esta reação pode ser executada com um excesso de hidrogênio ou sob uma quantidade estequiométrica de hidrogênio.

Como mencionado mais no início, a hidrogenação de DNT é uma reação muito exotérmica e exigente de hidrogênio que é ainda mais complicado por esta forte adsorção de reagente no catalisador. Portanto, é fácil ter uma superfície deficiente de hidrogênio durante esta reação e isto geralmente leva a lixiviação acentuada do metal e rápida desativação do catalisador devido à formação de coque. A Figura 1 apresenta o esquema de hidrogenação de DNT. Os dados de hidrogenação de DNT sobre um catalisador de Pd/C da Neri et al. (favor ver, Neri, M.G. Musolino, S. Galvagno, Ind. Eng. Chem. Res., 34 (1995) 2226 – 2231) demonstrou que essa reação pode levar 3 ou mais vias paralelas. O 2,4-DNT pode ser hidrogenado através de um intermediário 4-hidroxiamino-2-nitrotolueno (4HA2NT) antes de ser convertido em 4-amino-2-nitrotolueno (4A2NT) e, eventualmente, TDA. É possível que 4HA2NT vai diretamente para a TDA sem formar 4A2NT. O 2,4-DNT também pode diretamente formar 4A2NT e depois TDA sem gerar 2HA4NT de modo algum. A última via forma o intermediário de 2-amino-4-nitrotolueno (2A4NT) que continua até a TDA. Curiosamente, 2-hidroxiamino-4-nitrotolueno (2HA4NT) não foi observado em qualquer uma das misturas de reação e devido à natureza explosiva das hidroxil aminas, o

4HA2NT deve sempre ser evitado. Independentemente da via, todos os intermediários acima mencionados são muito ativos e adsorvem fortemente. Assim, estes intermediários e DNT podem todos facilmente produzir produtos secundários indesejáveis tais como alcatrão (por exemplo, dímeros), caldeiras de luz (por exemplo, os produtos de hidrogenação do anel e toluidinas), produtos com água (por exemplo, metilaminociclo-hexenonas) e outros (por exemplo, N-alil-diamino toluenos), se a superfície catalítica for deficiente de hidrogênio. Isto pode ser evitado mediante a suspensão do catalisador em uma mistura de TDA/água rica em hidrogênio tendo a mesma relação de TDA-água como a mistura de produto estequiométrico produzida por esta hidrogenação e apenas o bombeamento em DNT suficiente de modo que ele seja imediatamente hidrogenado para conclusão (favor ver a Patente US nº 2619503) em 0,69MPa (~ 6,9 bar) e entre 90 e 110 °C. Isto é tipicamente como essa reação é executada em uma escala comercial, no entanto isto pode não ser o melhor método de teste em uma escala de laboratório visto que a atividade do catalisador é dependente da velocidade da bomba e a vida útil do catalisador pode durar por dias. Outro método de teste de laboratório seria pulsar o DNT na mistura de TDA/água estequiométrica rica em hidrogênio (*vide supra*) de modo que existiria apenas um acesso de DNT muito ligeiro durante um período de tempo muito limitado. Desta forma, pode-se medir a atividade do catalisador como uma função de quanto TDA per kg de metal precioso que foi formado para fornecer um perfil de desativação do catalisador. Com base nesta informação, foi decidido utilizar o procedimento de teste de pulso acima mencionado em 0,1MPa (10 bar) e 120 °C para a hidrogenação de DNT sobre os catalisadores da presente invenção para determinar sua eficácia para esta reação.

Este catalisador de metal precioso sustentado em materiais carbonados foi otimizado ao longo dos anos (favor ver: Patente US nº 2823235, Patente US nº 3127356, e J.R. Kosak, in *Catalysis of Organic Reactions*, edited by R. E. Malz Jr., 68 (1968) 31 – 41) e o melhor suporte foi observado ser negro de acetileno devido à sua natureza altamente olefínica. O paládio foi inicialmente escolhido como o principal metal catalítico devido à sua alta

atividade e custo relativamente baixo. Este foi melhorado através da sua promoção com uma pequena quantidade de platina, no entanto, este catalisador foi demasiado ativo e produziu produtos secundários indesejáveis através de reações como a hidrogenação de anel. A seletividade deste catalisador foi depois corrigida pela adição de óxido de ferro que impediu as reações indesejadas. Ferro também foi provado de ser um promotor para a hidrogenação de compostos de nitro alifáticos [favor ver: E. Auer, M. Berweiler, M. Gross, J. Pietsch, D.J. Ostgard, P. Panster, in *Catalysis of Organic Reactions*, edited by M.E. Ford, vol. 82 (2001) 293 – 300] assim como para os nitro-aromáticos, onde foi adicionalmente útil para evitar a hidrogenação de anel. Um dos catalisadores deste trabalho de otimização possui uma combinação de metal de 0,75 % em peso de Pd + 0,083 % em peso de Pt + 0,853 % em peso de Fe sustentada em negro de acetileno que não apenas apresentou uma alta atividade, mas também alta seletividade. Este catalisador foi produzido mediante a precipitação de 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5 % em peso de Fe no suporte de negro de acetileno seguido pela diluição do catalisador com o negro de acetileno novo na relação de 5 partes de negro de acetileno para 1 parte do 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5 % em peso de Fe sobre catalisador de negro de acetileno para resultar na carga de metal total de 0,75 % em peso de Pd + 0,083 % em peso de Pt + 0,853 % em peso de Fe. Embora o negro de acetileno seja o melhor suporte para a taxa de hidrogenação mais elevada, suas propriedades físicas e químicas mencionadas acima se tornam muito difíceis de separar da mistura de reação por filtração ou qualquer outro método, ainda que uma mistura de negro de acetileno novo em uma relação de 5 para 1 com o catalisador. Em consequência, a escolha de usar um catalisador sustentado de negro de acetileno significa que se é a favor de uma hidrogenação rápida e seletiva sobre a filtração rápida.

Os catalisadores sustentados de carbono ativado também foram observados de serem úteis para a hidrogenação de DNT para TDA [ver, Neri, M.G. Musolino, S. Galvagno, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 2226 – 2231] e, embora os catalisadores sustentados de carvão ativado filtrem mui-

to mais rápido do que aqueles sustentados por negro de acetileno, estes catalisadores são muito menos ativos e menos seletivos. Os carvões ativados possuem muito mais meso e micro poros do que o negro de acetileno. Se os cristais de metal se depositam nestes poros menores, o catalisador sustentado de carvão ativado resultante terá mais problemas com as limitações de transferência de massa para dentro e para fora dos poros, e neste caso, a taxa de hidrogenação pode rapidamente se tornar dependente da taxa de difusão do hidrogênio nestes poros menores para esses cristais de metal. Não apenas isto torna os cristais metal nestes poros menos ativos, eles também são mais prováveis de formar alcatrões devido à forte intensidade de adsorção do DNT sob condições deficientes de hidrogênio, resultando em taxas de desativação mais rápidas e seletividade de reação mais baixa. A TDA resultante e os produtos secundários potenciais também podem reabsorver sobre outros cristais de metal quando eles se difundem para fora do sistema de poros de carbono e que aumentará as chances de reações ainda mais secundárias que levam a seletividade da reação ainda mais baixa. Além disso, os carvões ativados não são condutivos e eles não podem tirar vantagem dessa interação suave de metal para suporte entre o sítio ativo no metal catalítico e a estrutura eletrônica do suporte, como é o caso o negro de acetileno. Portanto, a escolha de utilizar um catalisador sustentado de carvão ativado significa que se favorece uma filtração rápida sobre as taxas de hidrogenação mais rápidas e melhor seletividade do produto.

Assim, a escolha do catalisador determina o gargalo do processo e até a presente invenção não se podia ter alta atividade com alta seletividade e filtração rápida. Os sistemas de catalisador que funcionaram de melhor modo para a hidrogenação de DNT foram o negro de acetileno diferente sustentado em catalisadores de 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5 % em peso de Fe que foram diluídos de 5 para 1 com o pó sibunit. Também foi observado ser bastante útil lavar o catalisador antes que ele seja misturado com o auxiliar de reação.

Uma outra forma de realização preferida desta invenção foi a diluição de 5 para 1 em peso de um catalisador de 4,5 % em peso de Pd +

0,5 % em peso de Pt + 5 % em peso de Fe em negro de acetileno com um carvão ativado por vapor produzido de madeira e compreendendo partículas em forma de agulha o que acondicionam para formar leitos catalisadores com canais preferidos para o meio de reação líquido fluir completamente.

- 5 Outros carvões ativados de outras fontes, carvões ativados por diferentes métodos, carvões ativados por mais do que um método e carvões que ainda não são ativados juntamente com os carbonos tendo diferentes morfologias também podem ser auxiliares de reação preferidos se eles cumprirem os requisitos de auxiliar de reação descritos nesta patente.

- 10 A hidrogenação de nitro-compostos pode ocorrer na fase de vapor, pasta fluida, gotejamento, aerossóis e/ou líquida. A reação pode ser executada como um processo de batelada ou pode ser executada como um processo contínuo. Os processos contínuos podem envolver, mas não estão limitados a um tipo de processo de circulação. Esta invenção também inclui
- 15 um processo contínuo onde o composto de nitro é adicionado em uma taxa que é a mesma ou mais lenta do que a taxa de hidrogenação, de modo que a concentração do composto de nitro é mantida a um nível muito baixo. A taxa de alimentação do composto de nitro pode ser tão baixa que o nível do composto de nitro é de 1000 ppm ou mais baixo. Naturalmente, esta reação
- 20 pode ser executada em um excesso controlado de DNT mediante o equilíbrio da taxa de adição de DNT com a taxa de hidrogenação do catalisador. Esta invenção também inclui o uso do catalisador anteriormente mencionado desta invenção em um processo contínuo que utiliza um segundo reator de hidrogenação (ou mais) para hidrogenar quaisquer compostos de nitro e/ou
- 25 intermediários que foram remanescentes da hidrogenação no primeiro reator de hidrogenação.

- A hidrogenação do composto de nitro desta invenção pode ocorrer na presença do composto de nitro puro, em altas concentrações do reagente, em concentrações muito baixas do reagente e/ou na presença da
- 30 mistura de produto que deve atuar como um solvente. Esta hidrogenação podem também ocorrer na presença de praticamente apenas a amina desejada ou sob teores de água mais baixos do que é produzido estequiometri-

camente se a água for removida por um método satisfatório (por exemplo, destilação) durante a reação. A hidrogenação do composto de nitro desta invenção pode ocorrer na presença de um solvente. O tipo de reator pode ser, mas não é limitado a estes, um reator de tanque agitado, um reator tanque agitado contínuo, um reator de circuito ou um reator de tubo. Esta hidrogenação de composto de nitro pode ocorrer entre a pressão atmosférica e 0,002MPa(200 bar) de hidrogênio e a temperatura pode variar de ~10 °C a 210 °C.

Esta invenção abrange a preparação e o uso de uma mistura catalítica compreendendo um catalisador reativo e seletivo juntamente com um auxiliar de reação para a transformação catalítica eficaz (em uma base de metal) de compostos em seus produtos, seguido pela separação rápida desta mistura do meio de reação quando facilitada pelo auxiliar de reação. O auxiliar de reação tem que possuir boas propriedades de filtração, não interferir com a reação, não interferir com a reciclagem do catalisador de volta para a reação, não interferir com o refino e recuperação do metal a partir do catalisador após ser gasto, e não se separará do catalisador durante a preparação desta mistura catalítica, reação química, separação da mistura catalítica do meio de reação e durante o refino e recuperação dos metais da mistura catalítica gasta. Esta invenção também inclui a mistura catalítica acima mencionada como uma composição de matéria.

Exemplo de Aplicação 1

A hidrogenação de pulso de dinitrotolueno (DNT) para toluenodiamina (TDA).

O DNT é tipicamente hidrogenado em um ambiente industrial através de um modo contínuo, onde a taxa de alimentação de DNT é lenta o suficiente para manter sua concentração baixa o bastante de modo que ele não envenene o catalisador ou se torne um risco para a segurança. Isto significa que a taxa de hidrogenação será dependente da taxa de alimentação de DNT. O objetivo do método de hidrogenação de pulso foi manter a concentração de DNT suficientemente baixa de modo que seria comparável ao cenário industrial, enquanto se mede a atividade do catalisador. Isto foi feito

mediante a pulsação na alimentação de DNT em uma taxa que foi ligeiramente mais rápida do que a taxa de hidrogenação para que pudesse ser medida a atividade do catalisador, enquanto mantém-se o tempo do leve excesso de DNT ao mínimo.

5 O método de hidrogenação de pulso foi iniciado mediante a colocação de bastante catalisador no reator de modo que exatamente 3 miligramas do total da soma de metal precioso estejam presentes, juntamente com 101 gramas de TDA e 59 gramas de água (a relação de TDA estequiométrica da reação para água) na autoclave de 500 ml. A autoclave foi então
10 fechada, expurgada com nitrogênio 3 vezes, expurgada 3 vezes com hidrogênio e aquecida na temperatura de reação de 120 °C durante um período de 20 minutos, enquanto o reator se agitava em 300 rpm e mantido sob hidrogênio a 0,5MPa(5 bar). Assim que a autoclave atingiu 120 °C, a pressão de hidrogênio foi ajustada para hidrogênio a 0,01MPa(10 bar) e a taxa de
15 agitação foi aumentada para 1700 rpm. A reação foi então iniciada mediante a pulsação de 4 milímetros de DNT fundido no reator durante 30 segundos com uma bomba de HPLC. A cabeça de bomba de HPLC, o reservatório de DNT e toda a tubulação de aço inoxidável utilizada para o transporte de DNT foi mantida a 95 °C para manter o DNT fundido. Um controlador de fluxo de
20 prensa de hidrogênio Büchi (bpc 9901) foi utilizado para monitorar o consumo de hidrogênio e assim que a reação parou de consumir o hidrogênio, outro pulso de DNT foi introduzido na mesma taxa de alimentação. Este procedimento continuou até que um máximo de 45 pulsos tenha sido introduzido. Os dados destas hidrogenações podem ser vistos na figura 3 e nas tabelas
25 de dados de 4 a 14.

Exemplo de Aplicação 2

A hidrogenação por batelada de ácido cinâmico.

A hidrogenação de baixa pressão de ácido cinâmico foi realizada sobre 200 miligramas de catalisador transformado em pasta fluida em 40 ml
30 de etanol e adicionado a 80 ml de uma solução etanólica de ácido cinâmico a 0,844 M em 25 °C e pressão atmosférica em um reator de vidro abafado equipado com um agitador de indução de bolhas de eixo oco. A reação co-

- meçou quando o agitador foi iniciado e girou a 2000 rpm durante a reação. A absorção total de hidrogenação entre o terceiro e oitavo minuto da reação foi dividida por 5 e depois dividida por 200 para calcular o valor da atividade de ácido cinâmico em unidades de ml de hidrogênio por minuto por mg de catalisador. A atividade de hidrogenação do ácido cinâmico também foi calculada em mg de base de metal precioso para facilitar a comparação dos diferentes catalisadores. Os resultados destas hidrogenações são listados na tabela 1.

Tabela 2: Os dados de hidrogenação de ácido cinâmico.

Catalisador	Atividade de Ácido Cinâmico ml de H ₂ / min / mg de catalisador	Atividade de Ácido Cinâmico ml de H ₂ / min / MG de metal precioso
Exemplo Comparativo 3	67	8043
Exemplo Comparativo 4	222	4440
Exemplo Comparativo 6	196	3920
Exemplo Comparativo 8	34	1700
Exemplo 1	86	10324
Exemplo 2	96	11525
Exemplo 4	76	9124

Exemplo de Aplicação 3

- 10 Determinar a capacidade de filtração do catalisador.

O mecanismo na figura 2 é usado para determinar a capacidade de filtração do catalisador. O tampo deste mecanismo possui um tubo t equipado com uma entrada para um gás pressurizado (por exemplo, nitrogênio ou ar) e um monômetro de modo que a pressão possa ser monitorada e controlada. O tampo pode ser ligado e apertado sobre o recipiente principal com um volante manual e uma porca de aperto, e este se torna vedado pela utilização de uma junta de vedação viton-o-ring. O recipiente principal consiste em um recipiente encamisado (um cilindro de aço inoxidável) que pode ser conectado de uma forma hermética com a ajuda de um viton-o-ring a um

15

20

anel intermediário (ou cilindro) que vai sobre um outro viton-o-ring, um pano de filtro, uma placa perfurada e finalmente o funil de drenagem que pode ser bloqueado no local com um volante manual e uma porca. No fundo do funil

de drenagem está um tubo de drenagem que é direcionado para um b quer vazio. Antes da realização de cada teste, uma operação em branco é executada com 400 ml de água deionizada para verificar se o pano de filtro está livre de materiais de suporte, auxiliares de reação e partículas de catalisador dos testes anteriores. O teste em branco é executado mediante a colocação um tampão no tubo de drenagem proveniente do funil de drenagem, 400 ml de água deionizada são despejados no recipiente encamisado, a unidade de filtração   então fechada mediante a colocação do tampo e o seu aperto, o tampão   então retirado do tubo de drenagem, o dispositivo é pressurizado com um gás a partir do tubo T sobre o tampo em exatamente 0,1MPa(1 bar) e o cron metro é iniciado simultaneamente. O tempo que leva para toda a água ser pressionada para fora é medido em segundos e o cron metro é interrompido após todo o líquido ser empurrado para fora e no aparecimento das primeiras bolhas de gás. Se o teste em branco for mais rápido do que 4 segundos, então o pano de filtro ainda está O.K. Se não, o pano de filtro terá que ser substituído. O teste é executado mediante a colocação de um tampão no tubo de drenagem seguido pela suspensão de 10 gramas do catalisador, suporte, auxiliar de reação ou suas misturas em 390 ml de água deionizada. Quaisquer aglomerados que estiverem presentes devem ser fragmentados por redemoinho do b quer da suspensão. A suspensão é depois agitada 15 segundos com um bastão de mistura de alta velocidade Krups 3 mix 4004 no nível 3 antes de ser imediatamente despejada na unidade de filtração, e o b quer   então enxaguado na unidade de filtração com 10 ml de água deionizada. De uma maneira muito rápida, o tampo   apertado no lugar, o tampão é removido do tubo de drenagem, a pressão de gás é ajustada para exatamente 1 bar e o cron metro   simultaneamente iniciado. O tempo corre até que toda a água saia do tubo de drenagem e as primeiras bolhas de gás apareçam. Após a medição, o mecanismo de filtração   desmontado e limpo completamente com  gua. O pano de filtro pode ser limpo forçando a água de volta para cima do tubo de drenagem e através do pano de filtro antes que a próxima operação em branco seja executada. Cada catalisador, suporte, auxiliar de reação ou mistura destes é medido 3 vezes e

os valores médios destes testes são listados na tabela 3 para os materiais acima mencionados aqui medidos.

Tabela 3: A capacidade de filtração dos catalisadores, suportes, auxiliares de reação e misturas destes.

Catalisador ou Suporte	Tempo de Filtração, em minutos (m) e segundos (s)
Exemplo Comparativo 1	5 m 15 s
Exemplo Comparativo 2	0 m 41 s
Exemplo Comparativo 3	4 m 30 s
Exemplo Comparativo 4	> 8 m
Exemplo Comparativo 5	4 m 28 s
Exemplo Comparativo 6	> 8 m
Exemplo Comparativo 8	0 m 35 s
Exemplo 1	2 m 03 s
Exemplo 2	2 m 15 s
Exemplo 3	2 m 24 s
Exemplo 5	2 m 41 s
Exemplo 6	3 m 08 s
Exemplo 9	3 m 72 s
Exemplo 10	2 m 18 s
Exemplo 11	0 m 38 s

5 Exemplo Comparativo 1

Um negro de acetileno comprimido a 50 % comercialmente disponível usado como um suporte para os catalisadores nesta patente, continha menos do que 1 % em peso de água e tinha um tempo de filtração de 5 minutos e 15 segundos (favor ver o Exemplo de aplicação 3 e a Tabela 3).

10 Exemplo Comparativo 2

Um pó sibunit (*vide supra*) com 95 % de suas partículas entre 5 e 400 microns, uma superfície BET de $\sim 410 \text{ m}^2/\text{grama}$ e um volume de poros de $0,6 \text{ cm}^3/\text{grama}$ (para os poros menores do que 1500 angstroms) foi utilizado como um suporte e um auxiliar de reação para os catalisadores nesta patente. Este material continha menos do que 1 % em peso de água e tinha o tempo de filtragem de 0 minuto e 41 segundos (favor ver o Exemplo de aplicação 3 e a Tabela 3).

Exemplo Comparativo 3

Uma parte de um catalisador de 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5,0 % em peso de Fe disponível comercialmente em um negro de acetileno comprimido a 50 % produzido pela tecnologia proprietária da Degussa foi misturada com 5 partes de um negro de acetileno comprimido a 50 % novo sobre uma base de peso em uma suspensão aquosa, agitada até a homogeneidade, e filtrada. A mistura resultante tinha a carga de metal final de 0,75 % em peso de Pd + 0,083 % em peso de Pt + 0,83 % em peso de Fe, continha 74,2 % em peso de água e tinha um tempo de filtração de 4 minutos e 30 segundos (favor ver o Exemplo de aplicação 3). Esta mistura catalítica tinha uma atividade de hidrogenação de ácido cinâmico de 8043 ml de H₂ por minuto por miligrama de metal precioso (favor ver o exemplo de aplicação 2) e também foi testada com relação à hidrogenação de pulso de DNT para TDA de acordo com o exemplo de aplicação 1. Os resultados para o teste de hidrogenação de DNT podem ser vistos na tabela 4 e figura 3. A atividade de hidrogenação de DNT máxima durante este teste foi de 429 ml de H₂/min/mg de metal precioso e a atividade final foi de 236 ml de H₂/min/mg de metal precioso na produção de 39,9 MT de TDA per kg de metal precioso, resultando em um taxa de desativação de 45 % sobre esta faixa.

Tabela 4: Os dados de hidrogenação de dinitrotolueno para o exemplo comparativo 3.

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
0,6	235
1,3	277
2,1	316
3,1	400
4,1	400
5,2	429
6,3	420
7,4	427

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
8,6	424
9,7	402
10,8	417
11,9	407
13,0	383
14,1	393
15,2	374
16,4	369
17,5	359
18,6	351
19,7	320
20,8	341
22,0	343
23,1	332
24,2	326
25,4	315
26,5	310
27,6	300
28,7	283
29,8	290
30,9	270
32,1	271
33,2	266
34,3	263
35,4	255
36,5	266
37,7	246
38,8	244
39,9	236

Exemplo Comparativo 4

Um catalisador de 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5,0 % em peso de Fe comercialmente disponível em um negro de acetile-

no comprimido a 50 % produzido pela tecnologia proprietária da Degussa continha 81,1 % em peso de água e tinha um tempo de filtração mais longo do que 8 minutos (favor ver o Exemplo de aplicação 3). Este catalisador tinha uma atividade de hidrogenação de ácido cinâmico de 4440 ml de H_2 por minuto por miligrama de metal precioso (favor ver o exemplo de aplicação 2) e também foi testado com relação a hidrogenação de pulso de DNT para TDA de acordo com o exemplo de aplicação 1. Os resultados para o teste de hidrogenação de DNT podem ser vistos na tabela 5 e figura 3. A atividade de hidrogenação de DNT máxima durante este teste foi de 367 ml de H_2 /min/mg de metal precioso e a atividade final foi de 219 ml de H_2 /min/mg de metal precioso na produção de 40 MT de TDA per kg de metal precioso, resultando em um taxa de desativação de 40,3 % sobre esta faixa.

Tabela 5: Os dados de hidrogenação de dinitrotolueno para o exemplo comparativo 4.

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal preciso	Atividade de Hidrogenação in ml de H_2 per minuto per miligrama de metal precioso
0,7	207
1,4	238
2,1	294
3,2	320
4,3	347
5,4	367
6,5	354
7,6	336
8,7	365
9,9	356
11,0	348
12,1	338
13,2	360
14,4	343
15,5	336
16,6	321
17,7	332

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal preciso	Atividade de Hidrogenação in ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
18,8	330
20,0	332
21,1	314
22,2	298
23,3	289
24,4	290
25,5	288
26,7	281
27,7	270
28,9	278
30,0	264
31,1	253
32,2	258
33,3	254
34,4	239
35,5	252
36,6	233
37,8	237
38,9	219
40,0	219

Exemplo Comparativo 5

- Uma parte de um catalisador de 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5,0 % em peso de Fe comercialmente disponível em um negro de acetileno comprimido a 50 % produzido pela tecnologia proprietária da Degussa foi misturada com 5 partes de um negro de acetileno comprimido a 50 % novo sobre uma base de peso em uma suspensão aquosa, agitada até a homogeneidade, e filtrada. A mistura resultante tinha a carga de metal final de 0,75 % em peso de Pd + 0,083 % em peso de Pt + 0,83 % em peso de Fe, continha 77,8 % em peso de água e tinha um tempo de filtração de 4 minutos e 28 segundos (favor ver o Exemplo de aplicação 3).

Exemplo Comparativo 6

- Um catalisador de 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5,0 % em peso de Fe comercialmente disponível em um negro de acetileno comprimido a 100 % produzido pela tecnologia proprietária da Degussa continha 78 % em peso de água e tinha um tempo de filtração mais longo do que 8 minutos (favor ver o Exemplo de aplicação 3). Este catalisador tinha uma atividade de hidrogenação de ácido cinâmico de 3920 ml de H₂ por min por miligrama de metal precioso (favor ver o exemplo de aplicação 2).

Exemplo Comparativo 7

- Um catalisador de 4 % em peso de Pd + 1,0 % em peso de Pt + 1,0 % em peso de Fe comercialmente disponível em um carvão ativado produzido pela tecnologia proprietária da Degussa foi testado com relação à hidrogenação de pulso de DNT para TDA de acordo com o exemplo de aplicação 1. Os resultados para o teste de hidrogenação de DNT podem ser vistos na tabela 6 e figura 3. A atividade de hidrogenação de DNT máxima durante este teste foi de 216 ml de H₂/min/mg de metal precioso e a atividade final foi de 173 ml de H₂/min/mg de metal precioso na produção de 24,28 MT de TDA per kg de metal precioso, resultando em um taxa de desativação de 19,9 % sobre esta faixa.

- Tabela 6: Os dados de hidrogenação de dinitrotolueno para o exemplo comparativo 7.

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
0,56	158
1,20	167
1,87	174
2,50	204
3,21	209
3,90	199
4,61	198
5,37	191
6,01	203
6,72	216

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
7,39	207
8,09	216
8,82	209
9,53	212
10,25	203
10,96	213
11,69	200
12,38	207
13,09	207
13,79	196
14,48	190
15,21	193
15,94	188
16,61	197
17,33	194
18,00	188
18,62	186
19,33	182
20,04	187
20,75	192
21,47	190
22,14	182
22,85	177
23,56	185
24,28	173

Exemplo Comparativo 8

Um catalisador comercialmente disponível consistindo em 1,8 % em peso de Pd + 0,2 % em peso de Pt + 2,0 % em peso de Fe em pó sibunit (este sibunit em pó é descrito no exemplo comparativo 2) que foi produzido pela tecnologia proprietária da Degussa continha 27,3 % em peso de água e tinha um tempo de filtração de 0 minutos e 35 segundos (favor ver o Exemplo de aplicação 3). Este catalisador tinha uma atividade de hidrogenação de

ácido cinâmico de 1700 ml de H_2 por min por miligrama de metal precioso (favor ver o exemplo de aplicação 2) e também foi testado com relação à hidrogenação de pulso de DNT para TDA de acordo com o exemplo de aplicação 1. Os resultados de atividade para o teste de hidrogenação de DNT foram tão baixos que não puderam ser seguramente medidos e a experiência teve que ser interrompida muito mais cedo após o seu início, de modo a evitar a formação perigosa de corpos de nitro no meio de reação. Pode-se assumir seguramente que este catalisador é relativamente inativo com relação à hidrogenação de DNT.

10 Exemplo 1

Uma parte de um catalisador de 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5,0 % em peso de Fe comercialmente disponível em um negro de acetileno comprimido a 50 % produzido pela tecnologia proprietária da Degussa foi muito bem lavada com água deionizada e após a lavagem foi misturada com 5 partes de pó sibunit (este pó sibunit foi descrito no exemplo comparativo 2) sobre uma base de peso em uma suspensão aquosa, agitada até a homogeneidade, e filtrada. A mistura resultante tinha a carga de metal final de 0,75 % em peso de Pd + 0,083 % em peso de Pt + 0,83 % em peso de Fe, continha 0,9 % em peso de água e tinha um tempo de filtração de 2 minutos e 3 segundos (favor ver o Exemplo de aplicação 3). Esta mistura catalítica tinha uma atividade de hidrogenação de ácido cinâmico de 10324 ml de H_2 por min por miligrama de metal precioso (favor ver o exemplo de aplicação 2) e também foi testada com relação à hidrogenação de pulso de DNT para TDA de acordo com o exemplo de aplicação 1. Os resultados para o teste de hidrogenação de DNT podem ser vistos na Tabela 7 e Figura 3. A atividade de hidrogenação de DNT máxima durante este teste foi de 632 ml de H_2 /min/mg de metal precioso e a atividade final foi de 510 ml de H_2 /min/mg de metal precioso na produção de 40,1 MT de TDA per kg de metal precioso, resultando em um taxa de desativação de 19,3% sobre esta faixa.

Tabela 7: Os dados de hidrogenação de dinitrotolueno para o Exemplo 1.

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
0,8	397
1,7	406
2,7	420
3,8	511
4,8	490
6,0	500
7,1	556
8,3	554
9,5	576
10,7	563
11,9	547
13,1	567
14,3	603
15,5	574
16,7	600
17,9	563
19,0	602
20,2	632
21,4	602
22,5	632
23,7	612
24,9	576
26,0	622
27,2	592
28,4	548
29,6	628
30,8	574
31,9	559
33,1	583
34,3	552
35,5	613

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
36,6	565
37,8	507
39,0	578
40,1	510

Exemplo 2

Durante as últimas etapas da preparação de um catalisador de 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5,0 % em peso de Fe em um negro de acetileno comprimido a 100 % produzido pela tecnologia proprietária da Degussa, pó sibunit (este pó sibunit foi descrito no exemplo comparativo 2) foi adicionado à suspensão aquosa do catalisador na relação de 5 partes de pó sibunit para 1 parte de catalisador em uma base de peso. Esta mistura foi agitada com relação à homogeneidade, filtrada e depois lavada com água deionizada. A mistura catalítica resultante tinha a carga de metal final de 0,75 % em peso de Pd + 0,083 % em peso de Pt + 0,83 % em peso de Fe, continha 29,7 % em peso de água e tinha um tempo de filtração de 2 minutos e 15 segundos (favor ver o exemplo de aplicação 3). Esta mistura catalítica tinha uma atividade de hidrogenação de ácido cinâmico de 11525 ml de H₂ por minuto por miligrama de metal precioso (favor ver o exemplo de aplicação 2) e também foi testada com relação à hidrogenação de pulso de DNT para TDA de acordo com o exemplo de aplicação 1. Os resultados para o teste de hidrogenação de DNT podem ser vistos na tabela 8 e figura 3. A atividade de hidrogenação de DNT máxima durante este teste foi de 418 ml de H₂/min/mg de metal precioso e a atividade final foi de 297 ml de H₂/min/mg de metal precioso na produção de 39,9 MT de TDA per kg de metal precioso, resultando em um taxa de desativação de 28,9 % sobre esta faixa.

Tabela 8: Os dados de hidrogenação de dinitrotolueno para o Exemplo 2.

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
0,79	212
0,82	289
1,72	314
2,48	327
3,33	358
4,17	373
4,69	368
5,78	365
6,90	357
7,68	398
9,92	396
11,04	383
12,22	392
13,37	418
14,55	409
15,67	407
16,85	400
17,97	407
19,12	411
20,27	385
21,45	365
22,60	387
23,75	374
24,93	367
26,08	368
27,22	350
28,40	354
29,55	341
30,61	319
31,76	318
32,91	339

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
34,06	329
35,24	327
36,42	308
37,57	300
38,72	294
39,90	297

Exemplo 3

Durante as últimas etapas da preparação de um catalisador de 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5,0 % em peso de Fe em um negro de acetileno comprimido a 100 % produzido pela tecnologia proprietária da Degussa, pó sibunit (este pó sibunit foi descrita no exemplo comparativo 2) foi adicionado na relação de 5 partes de pó sibunit para 1 parte de catalisador em uma base de peso à uma suspensão aquosa do catalisador. Esta mistura foi agitada até a homogeneidade, filtrada e depois lavada com água deionizada. A mistura catalítica resultante tinha a carga de metal final de 0,75 % em peso de Pd + 0,083 % em peso de Pt + 0,83 % em peso de Fe, continha 35,7 % em peso de água e tinha um tempo de filtração de 2 minutos e 24 segundos (favor ver o exemplo de aplicação 3). Esta mistura catalítica também foi testada com relação à hidrogenação de pulso de DNT para TDA de acordo com o exemplo de aplicação 1. Os resultados para o teste de hidrogenação de DNT podem ser vistos na tabela 9 e figura 3. A atividade de hidrogenação de DNT máxima durante este teste foi de 407 ml de H₂/min/mg de metal precioso e a atividade final foi de 295 ml de H₂/min/mg de metal precioso na produção de 38,7 MT de TDA per kg de metal precioso, resultando em um taxa de desativação de 27,5 % sobre esta faixa.

Tabela 9: Os dados de hidrogenação de dinitrotolueno para o Exemplo 3.

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
1,1	340
2,1	321
3,2	348
4,3	341
5,4	359
6,5	361
7,6	365
8,7	370
9,7	357
10,9	378
11,9	368
13,0	352
14,2	365
15,2	407
16,3	395
17,5	376
18,6	395
19,7	381
20,8	404
21,9	387
23,1	375
24,2	375
25,3	402
26,4	393
27,5	385
28,6	350
29,8	371
30,9	354
32,0	356
33,1	335
34,2	317

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
35,3	336
36,5	316
37,6	307
38,7	295

Exemplo 4

- Uma parte de um catalisador de 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5,0 % em peso de Fe comercialmente disponível em um negro de acetileno comprimido a 50 % produzido pela tecnologia proprietária da Degussa foi diluída com 5 partes de pó sibunit (este pó sibunit foi descrito no exemplo comparativo 2) sobre uma base de peso em uma suspensão aquosa que foi agitada até a homogeneidade e filtrada. A mistura resultante tinha a carga de metal final de 0,75 % em peso de Pd + 0,083 % em peso de Pt + 0,83 % em peso de Fe e tinha uma atividade de hidrogenação de ácido cinâmico de 9124 ml de H₂ por min por miligrama de metal precioso (favor ver o exemplo de aplicação 2). Este catalisador também foi testado com relação à hidrogenação de pulso de DNT para TDA de acordo com o exemplo de aplicação 1. Os resultados para o teste de hidrogenação de DNT podem ser vistos na tabela 10 e figura 3. A atividade de hidrogenação de DNT máxima durante este teste foi de 487 ml de H₂/min/mg de metal precioso e a atividade final foi de 327 ml de H₂/min/mg de metal precioso na produção de 38,99 MT de TDA per kg de metal precioso, resultando em um taxa de desativação de 32,9 % sobre esta faixa.

Tabela 10: Os dados de hidrogenação de dinitrotolueno para o exemplo 4.

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
0,45	234
0,48	300
1,18	327
1,94	360
2,84	383

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
3,69	409
4,60	448
5,75	446
6,93	444
7,99	455
10,16	473
11,34	433
12,52	487
13,73	437
14,91	463
16,09	468
17,30	469
18,51	461
19,69	454
20,84	416
22,02	427
23,14	426
24,35	404
25,47	389
26,62	420
27,74	367
28,31	353
28,98	344
29,83	340
30,95	359
32,13	370
33,27	354
34,42	364
35,57	347
36,72	333
37,90	332
38,99	327

Exemplo 5

Durante as últimas etapas da preparação de um peso de um catalisador de 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5,0 % em peso de Fe em um negro de acetileno comprimido a 50 % produzido pela tecnologia proprietária da Degussa, um carvão ativado (ativado por vapor e com base em madeira – este é o primeiro tipo de um tal suporte aqui utilizado) foi adicionado a uma suspensão aquosa do catalisador na relação de 5 partes de carvão ativado para 1 parte de catalisador em uma base de peso. Esta mistura foi agitada até a homogeneidade, filtrada e depois lavada com água deionizada. A mistura catalítica resultante tinha a carga de metal final de 0,75 % em peso de Pd + 0,083 % em peso de Pt + 0,83 % em peso de Fe, continha 13,1 % em peso de água e tinha um tempo de filtração de 2 minutos e 41 segundos (favor ver o Exemplo de aplicação 3).

Exemplo 6

Durante as últimas etapas da preparação de um catalisador de 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5,0 % em peso de Fe em um negro de acetileno comprimido a 50 % produzido pela tecnologia proprietária da Degussa, carvão ativado (ativado por vapor e com base em madeira - este é o segundo tipo de um tal suporte aqui usado) foi adicionado a uma suspensão aquosa do catalisador na relação de 5 partes de carvão ativado para 1 parte de catalisador em uma base de peso. Esta mistura catalítica foi agitada até a homogeneidade, filtrada e depois lavada com água deionizada. A mistura resultante tinha a carga de metal final de 0,75 % em peso de Pd + 0,083 % em peso de Pt + 0,83 % em peso de Fe, continha 31,1 % em peso de água e tinha um tempo de filtração de 3 minutos e 8 segundos (favor ver o Exemplo de aplicação 3). Esta mistura catalítica foi testada com relação à hidrogenação de pulso de DNT para TDA de acordo com o exemplo de aplicação 1. Os resultados para o teste de hidrogenação de DNT podem ser vistos na tabela 11 e figura 3. A atividade de hidrogenação de DNT máxima durante este teste foi de 483 ml de H₂/min/mg de metal precioso e a atividade final foi de 303 ml de H₂/min/mg de metal precioso na produção de 38,8 MT de TDA per kg de metal precioso, resultando em um taxa de desativação

de 37,3 % sobre esta faixa.

Tabela 11: Os dados de hidrogenação de dinitrotolueno para o exemplo 6.

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
0,9	275
1,7	312
2,5	364
3,5	396
4,1	362
5,1	417
6,1	430
7,0	400
7,6	381
8,9	413
9,9	467
11,0	483
12,0	449
13,2	447
14,0	412
15,1	483
16,2	483
17,3	433
18,3	432
19,3	426
19,9	409
20,9	395
22,0	409
22,9	349
24,0	398
24,9	328
25,9	354
27,0	349
28,0	332
29,1	343

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
30,2	350
31,2	346
32,3	335
33,4	335
34,5	321
35,5	302
36,7	309
37,8	302
38,8	303

Exemplo 7

Durante as últimas etapas da preparação de um catalisador de 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5,0 % em peso de Fe em um negro de acetileno comprimido a 50 % produzido pela tecnologia proprietária da Degussa, carvão ativado (ativado por vapor e com base em madeira - este é o segundo tipo de um tal suporte aqui usado) foi adicionado a uma suspensão aquosa do catalisador na relação de 5 partes de carvão ativado para 1 parte de catalisador em uma base de peso. Esta mistura foi agitada até a homogeneidade, filtrada e depois lavada com água deionizada. A mistura catalítica resultante tinha a carga de metal final de 0,75 % em peso de Pd + 0,083 % em peso de Pt + 0,83 % em peso de Fe, continha 66 % em peso de água e foi testada com relação à hidrogenação de pulso de DNT para TDA de acordo com o exemplo de aplicação 1. Os resultados para o teste de hidrogenação de DNT podem ser vistos na tabela 12 e figura 3. A atividade de hidrogenação de DNT máxima durante este teste foi de 497 ml de H₂/min/mg de metal precioso e a atividade final foi de 319 ml de H₂/min/mg de metal precioso na produção de ~39,3 MT de TDA per kg de metal precioso, resultando em uma taxa de desativação de 37,3 % sobre esta faixa.

Tabela 12: Os dados de hidrogenação de dinitrotolueno para o exemplo 7.

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
1,1	442
2,0	376
2,9	392
4,0	437
5,1	424
6,2	396
7,3	453
8,4	436
9,6	477
10,7	453
11,8	460
13,0	497
14,1	443
15,2	486
16,4	477
17,5	465
18,7	462
19,8	468
21,0	463
22,1	458
23,3	465
24,4	465
25,6	455
26,7	440
27,9	422
29,0	454
30,2	433
31,3	431
32,5	409
33,6	409
34,7	402

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
35,9	367
37,0	370
38,2	341
39,3	319

Exemplo 8

5 Durante as últimas etapas da preparação de um catalisador de 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5,0 % em peso de Fe em um negro de acetileno comprimido a 100 % produzido pela tecnologia proprietária da Degussa, pó sibunit (este pó sibunit foi descrito no exemplo comparativo 2) foi adicionado a uma suspensão aquosa do catalisador na relação de 5 partes de pó sibunit para 1 parte de catalisador em uma base de peso. Esta mistura foi agitada até a homogeneidade, filtrada e depois lavada com água deionizada. A mistura catalítica resultante tinha a carga de metal final 10 de 0,75 % em peso de Pd + 0,083 % em peso de Pt + 0,83 % em peso de Fe e foi testado com relação a hidrogenação de pulso de DNT para TDA de acordo com o exemplo de aplicação 1. Os resultados para o teste de hidrogenação de DNT podem ser vistos na tabela 13 e figura 3. A atividade de hidrogenação de DNT máxima durante este teste foi de 439 ml de H₂/min/mg de metal precioso e a atividade final foi de 312 ml de H₂/min/mg de metal 15 preciosos na produção de 37,1 MT de TDA per kg de metal precioso, resultando em um taxa de desativação de 28,9 % sobre esta faixa.

Tabela 13: Os dados de hidrogenação de dinitrotolueno para o exemplo 8.

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
0,7	274
1,4	302
1,9	279
2,8	347
3,7	411
4,7	388

Tons Métricas de TDA produzidas per quilograma de metal precioso	Atividade de Hidrogenação em ml de H ₂ per minuto per miligrama de metal precioso
5,8	402
6,9	398
8,0	407
9,1	435
10,2	419
11,3	419
12,4	439
13,6	409
14,7	407
15,9	416
17,0	404
18,1	416
19,2	416
20,4	404
21,5	413
22,7	378
23,8	366
24,9	372
26,0	373
27,0	346
28,0	365
29,1	348
30,2	350
31,4	336
32,5	340
33,6	341
34,8	333
35,9	335
37,1	312

Exemplo 9

Durante as últimas etapas da preparação de um catalisador de 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5,0 % em peso de Fe em um

negro de acetileno comprimido a 100 % produzido pela tecnologia proprietária da Degussa, pó sibunit (este pó sibunit foi descrito no exemplo comparativo 2) foi adicionado a uma suspensão aquosa do catalisador na relação de 5 partes de pó sibunit para 1 parte de catalisador sobre uma base de peso. Esta mistura catalítica foi agitada até a homogeneidade, filtrada e depois lavada com água deionizada. A mistura resultante tinha a carga de metal final de 0,75 % em peso de Pd + 0,083 % em peso de Pt + 0,83 % em peso de Fe, continha 49,3 % em peso de água e tinha um tempo de filtração de 3 minutos e 43 segundos (favor ver o Exemplo de aplicação 3).

10 Exemplo 10

Durante as últimas etapas da preparação de um catalisador de 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5,0 % em peso de Fe em um negro de acetileno comprimido a 100 % produzido pela tecnologia proprietária da Degussa, carvão ativado (ativado por vapor e com base em madeira - este é o segundo tipo de um tal suporte aqui utilizado) foi adicionado a uma suspensão aquosa de catalisador na relação de 5 partes de carvão ativado para 1 parte de catalisador sobre uma base de peso. Esta mistura catalítica foi agitada até a homogeneidade, filtrada e depois lavada com água deionizada. A mistura resultante tinha a carga de metal final de 0,75 % em peso de Pd + 0,083 % em peso de Pt + 0,83 % em peso de Fe, continha 64,6 % em peso de água e tinha um tempo de filtração de 2 minutos e 18 segundos (favor ver o Exemplo de aplicação 3).

Exemplo 11

Durante as últimas etapas da preparação de um catalisador de 4,5 % em peso de Pd + 0,5 % em peso de Pt + 5,0 % em peso de Fe em um carvão com base em madeira ativado por vapor (tipo 1) produzido pela tecnologia proprietária da Degussa, pó sibunit (este pó sibunit foi descrito no exemplo comparativo 2) foi adicionado a uma suspensão aquosa do catalisador na relação de 5 partes de pó sibunit para 1 parte de catalisador sobre uma base de peso. Esta mistura catalítica foi agitada até a homogeneidade, filtrada e depois lavada com água deionizada. A mistura resultante tinha a carga de metal final de 0,75 % em peso de Pd + 0,083 % em peso de Pt +

0,83 % em peso de Fe, continha 3,0 % em peso de água e tinha um tempo de filtração de 0 minuto e 38 segundos (favor ver o Exemplo de aplicação 3).

A Tabela 14 resume os dados medidos sobre os catalisadores, suportes, auxiliares de reação e misturas catalíticas aqui descritas. Pode-se ver que a adição de um auxiliar de reação não apenas melhora a capacidade de filtração do sistema de catalisador, mas também melhora a atividade dos catalisadores sobre uma base de metal ativo. Em qualquer caso, nem a atividade nem a seletividade do catalisador o torna pior pela adição do auxiliar de reação. Outra vantagem era que se podia controlar mais facilmente a quantidade final de água no catalisador a partir de níveis muito elevados de ~80 % em peso a praticamente 0 % em peso, dependendo das propriedades desejadas do catalisador.

Tabela 14: O resumo dos dados de catalisador

Cat ¹	Sup. ²	Rxn Add ³	Relação ⁴ de Cat. para Add.	% em peso de H ₂ O	CA Act. ⁵	DNT max Act. ⁶	DNT final act. ⁷	Produção ⁸ de TDA Final	Teste ⁹ da % Desat. de DNT	Tempo de Filtro em m & s ¹⁰
CE1	AB 50%	--	--	< 1	--	--	--	--	--	5 m 15 s
CE2	Sib	--	--	< 1	--	--	--	--	--	0 m 41 s
CE3	AB 50%	--	1:5 AB 50%	74	8043	429	236	39.9	45	4 m 39 s
CE4	AB 50%	--	--	81	4440	367	219	40	40.3	> 8 m
CE5	AB 50%	--	1:5 AB 50%	78	--	--	--	--	--	4 m 28 s
CE6	AB 100%	--	--	78	3920	--	--	--	--	> 8 m
CE7	AC	--	--	--	--	216	173	24	19.9	--
CE8	Sib	--	--	27	1700	A atividade foi muito baixa para medir				0 m 35 s
E1	AB 50%	Sib	1:5	1	10324	632	510	40	19.3	2 m 03 s
E2	AB 100%	Sib	1:5	30	11525	418	297	39.9	28.9	2 m 15 s
E3	AB 100%	Sib	1:5	36	--	407	295	38.7	27.5	2 m 24 s
E4	AB 50%	Sib	1:5	58	9124	487	327	39	32.9	--

Continuação

Cat ¹	Sup. ²	Rxn Add ³	Relação ⁴ de Cat. para Add.	% em peso de H ₂ O	CA Act. ⁵	DNT max Act. ⁶	DNT final act. ⁷	Produção ⁸ de TDA Final	Teste ⁹ da % Desat. de DNT	Tempo de Filtro em m & s ¹⁰
E5	AB 50%	1-AC ¹¹	1:5	13	--	--	--	--	--	2 m 41 s
E6	AB 50%	2-AC ¹²	1:5	31	--	483	303	38.8	37.3	3 m 08 s
E7	AB 50%	2-AC	1:5	66	--	497	319	39.3	39.3	--
E8	AB 100%	Sib	1:5	--	--	439	312	37.1	28.9	--
E9	AB 100%	Sib	1:5	49	--	--	--	--	--	3 m 43 s
E10	AB 100%	2-AC	1:5	65	--	--	--	--	--	2 m 18 s
E11	1-AC	Sib	1:5	30	--	--	--	--	--	0 m 38 s

- 1) designação de catalisador na patente: CE = exemplo comparativo e E = exemplo.
- 2) Sup. = tipo de suporte: AB = Negro de Acetileno com % de compressão, AC = carvão ativado (com número de tipo) e Sib = pó sibunit.
- 5 3) auxiliar de reação: AC = carvão ativado (com número de tipo) e Sib = pó sibunit.
- 4) A relação de catalisador para aditivo sobre uma base de peso, onde o aditivo é suporte novo ou um auxiliar de reação.
- 5) A atividade de hidrogenação de ácido cinâmico em ml de
- 10 H_2 /min/miligrama de metal precioso.
- 6) A atividade máxima do teste de hidrogenação de pulso de DNT nas unidades de ml de H_2 /min/MG de metal precioso.
- 7) A atividade final do teste de hidrogenação de pulso de DNT nas unidades de ml de H_2 /min/MG de metal precioso.
- 15 8) O rendimento de TDA final durante o teste de DNT em unidades de MT de TDA / kg de metal precioso.
- 9) A % de desativação durante o teste de hidrogenação de pulso de DNT para a produção final.
- 10) O tempo de filtração como determinado pelo teste de filtração em minutos (m) e segundos (s).
- 20 11) 1-AC = carvão ativado tipo 1.
- 12) 1-ÁCIDO = carvão ativado tipo 2.

Os resultados de hidrogenação de DNT (ver o exemplo de aplicação 1) são graficamente demonstrados na Figura 3.

- 25 Embora modificações possam ser feitas por aqueles versados na técnica, tais modificações são incluídas dentro do espírito da presente invenção como definido por estas divulgações e reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Mistura catalítica resultante de um catalisador metálico em pó com um material sólido (referido aqui como um auxiliar de reação) que possui boas propriedades de filtração, não interfere com a reação, não interfere com a reciclagem do catalisador de volta para a reação, não interfere com o refino e recuperação do metal do catalisador após ser gasto, e não se separará do catalisador durante a preparação desta mistura catalítica, a reação química ou a separação desta mistura catalítica do meio de reação, visto que a relação do auxiliar de reação para o catalisador varia de 0,05 a 20 sobre uma base de peso.

2. Mistura catalítica resultante de um catalisador metálico em pó com um material sólido (referido aqui como um auxiliar de reação) que possui boas propriedades de filtração, não interfere com a reação, não interfere com a reciclagem do catalisador de volta para a reação, não interfere com o refino e recuperação do metal a partir do catalisador após ser gasto, e não se separará do catalisador durante a preparação desta mistura catalítica, a reação química ou a separação desta mistura catalítica do meio de reação acordo com a reivindicação 1, visto que a relação do auxiliar de reação para o catalisador varia de 4 a 6 sobre uma base de peso.

3. Mistura catalítica resultante de um catalisador metálico em pó com um material sólido (referido aqui como um auxiliar de reação) que possui boas propriedades de filtração, não interfere com a reação, não interfere com a reciclagem do catalisador de volta para a reação, não interfere com o refino e recuperação do metal a partir do catalisador após ser gasto, e não se separará do catalisador durante a preparação desta mistura catalítica, a reação química ou a separação desta mistura catalítica a partir do meio de reação de acordo com a reivindicação 1, visto que a relação do auxiliar de reação para o catalisador é 5 sobre uma base de peso.

4. Mistura catalítica de acordo com a reivindicação 1, consistindo em um catalisador de metal precioso sustentado por negro de acetileno e pó sibunit nas relações de pó sibunit para catalisador variando de 0,05 a 20 sobre uma base de peso.

5. Mistura catalítica de acordo com a reivindicação 1, consistindo em um catalisador de metal precioso sustentado por negro de acetileno e pó sibunit nas relações de pó sibunit para catalisador variando de 4,0 a 6,0 em uma base de peso.

5 6. Mistura catalítica de acordo com a reivindicação 1, consistindo em um catalisador de metal precioso sustentado por negro de acetileno e pó sibunit na relação de pó sibunit para catalisador de 5 sobre uma base de peso.

7. Mistura catalítica de acordo com a reivindicação 1, consistindo
10 em um catalisador de metal precioso sustentado por negro de acetileno e carvão ativado nas relações de carvão ativado para catalisador variando de 0,3 a 20 sobre uma base de peso.

8. Mistura catalítica de acordo com a reivindicação 1, consistindo
15 em um catalisador de metal precioso sustentado por negro de acetileno e carvão ativado nas relações de carvão ativado para catalisador variando de 4,0 a 6,0 sobre uma base de peso.

9. Mistura catalítica de acordo com a reivindicação 1, consistindo
20 em um catalisador de metal precioso sustentado por negro de acetileno e carvão ativado na relação de carvão ativado para catalisador de 5 sobre uma base de peso.

10. Uso das misturas de catalisador como definidas na reivindicação 1, para a transformação catalítica de compostos.

11. Uso das misturas de catalisador como definidas na reivindicação 1, para a hidrogenação, desidrogenação, isomerização, aminação
25 redutiva, alquilação redutiva, oxidação e/ou hidratação de compostos orgânicos e nitratos.

12. Uso das misturas de catalisador como definidas na reivindicação 1, para a hidrogenação de olefinas.

13. Uso das misturas de catalisador como definida na reivindicação 1, para a hidrogenação de compostos de nitro.
30

14. Uso das misturas de catalisador como definida na reivindicação 1, para a hidrogenação de compostos de nitro aromáticos.

15. Uso das misturas de catalisador como definidas na reivindicação 1, para a hidrogenação de dinitrotolueno em toluenodiamina.

16. Uso das misturas de catalisador como definidas na reivindicação 1, para a hidrogenação de dinitrotolueno em toluenodiamina, onde o catalisador em pó de metal precioso contém Pd, Pt e Fe.

17. Uso das misturas de catalisador como definidas na reivindicação 1, para a hidrogenação de dinitrotolueno em toluenodiamina, onde o catalisador em pó de metal precioso contém Pd, Pt e Fe nas relações de peso de 9:1:10 para Pd:PT:Fe.

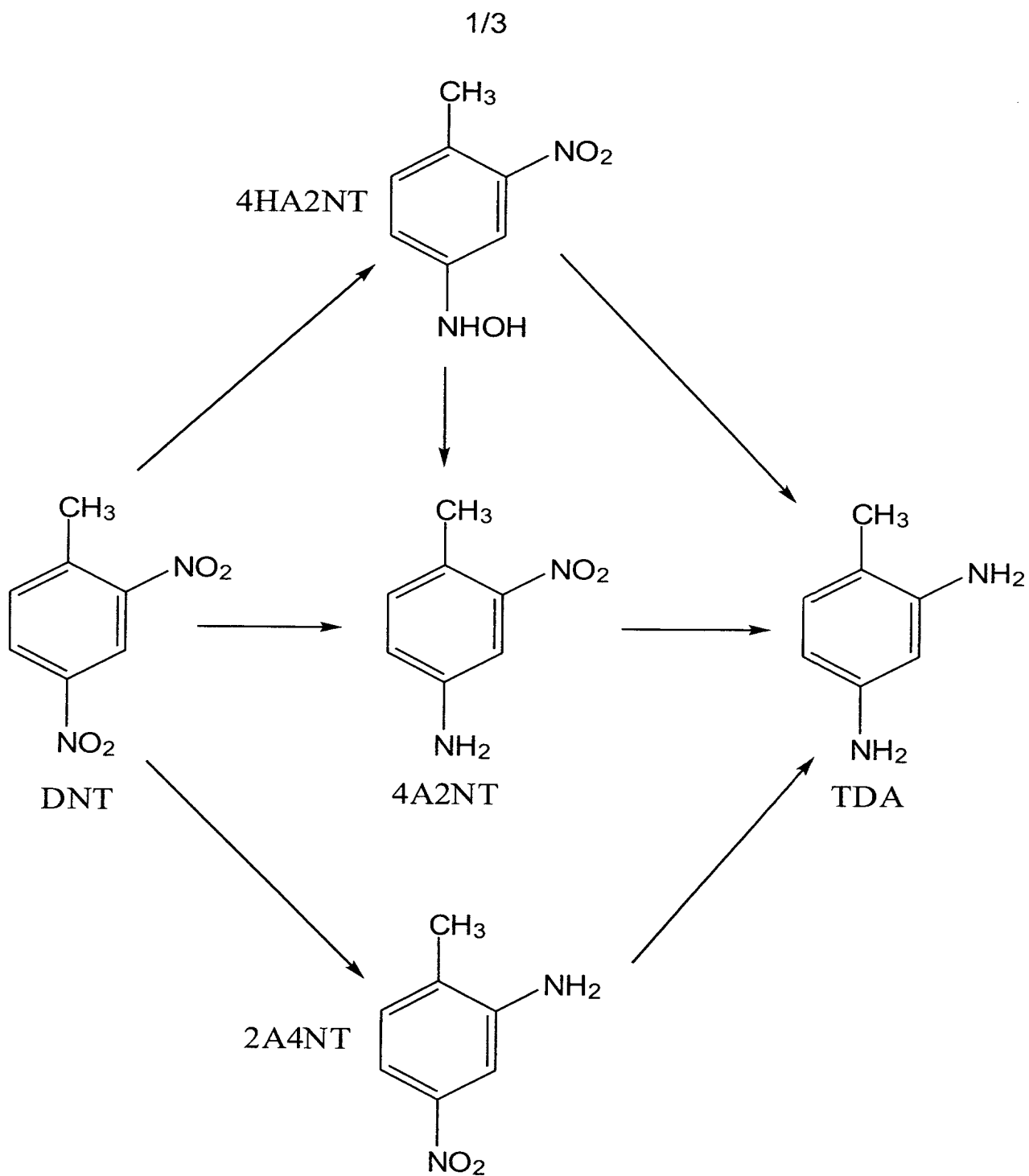


FIG. 1

A hidrogenação de DNT em TDA.

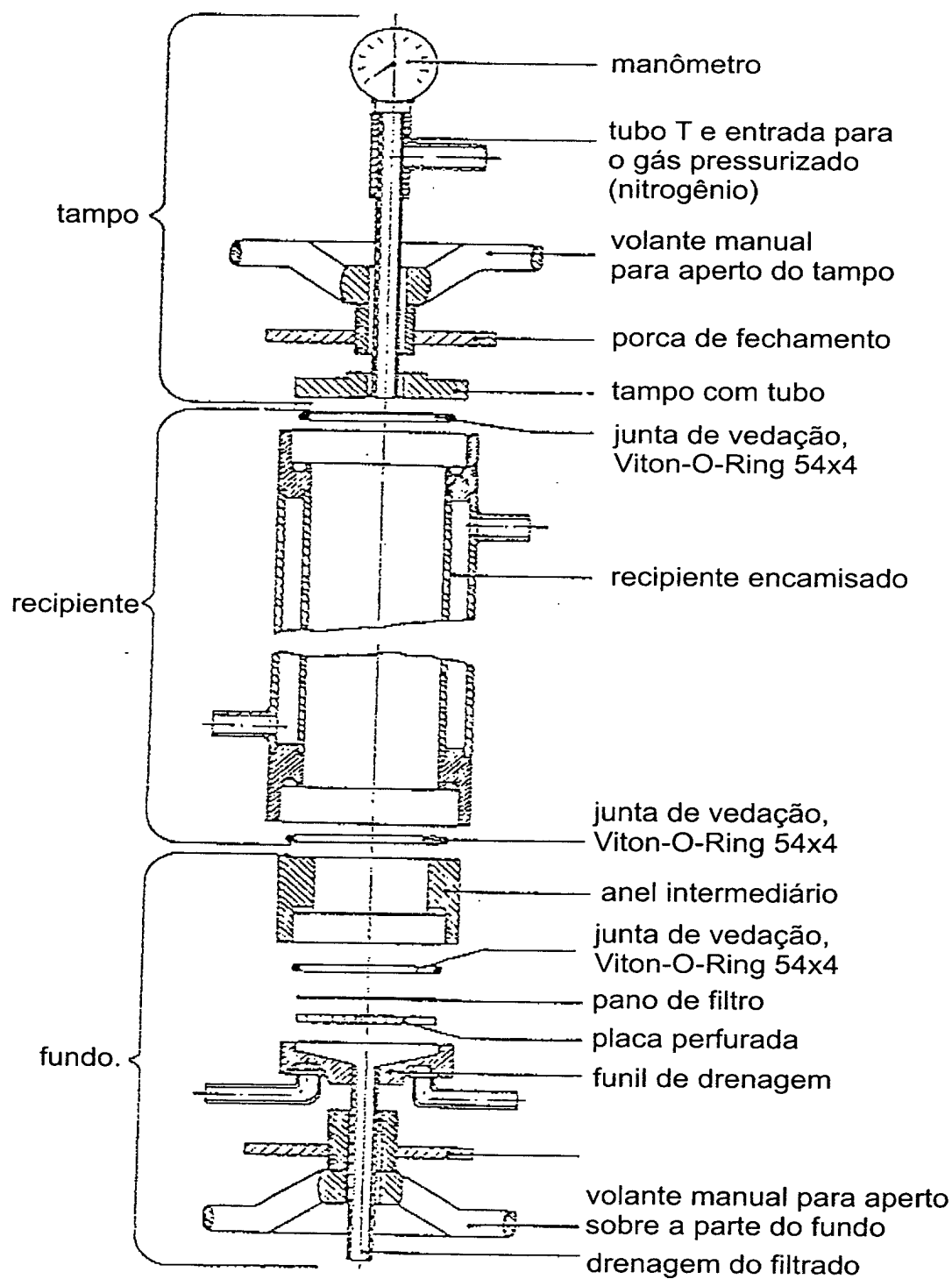


FIG. 2

O mecanismo usado para determinar a capacidade de filtração dos catalisadores, suportes, auxiliares de reação e misturas destes

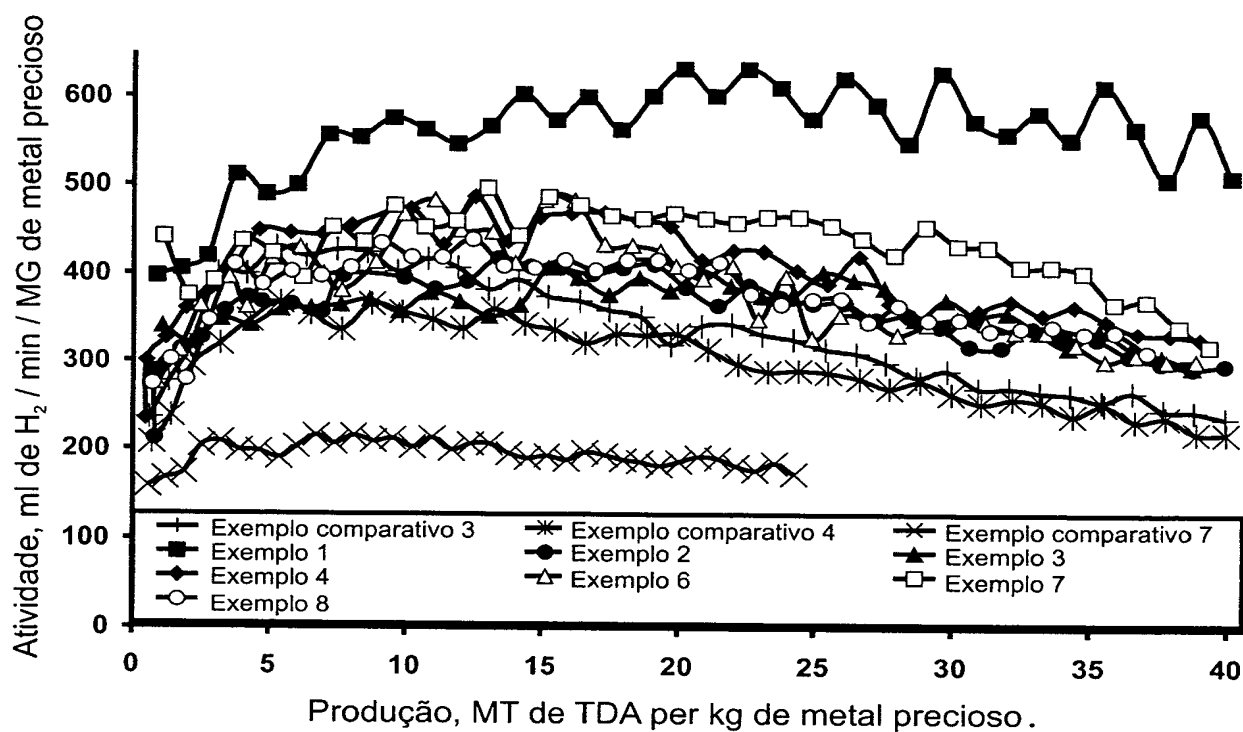


FIG. 3

Os dados de hidrogenação de pulso de DNT para CE3, CE4, CE7, E1, E2, E3, E4, E6, E7 e E8

RESUMO

Patente de Invenção: **"MISTURAS CATALÍTICAS EM PÓ DE FILTRAGEM RÁPIDA"**.

5 A presente invenção refere-se à mistura catalítica resultante de um catalisador metálico em pó com um material sólido (referido aqui como um auxiliar de reação) que possui boas propriedades de filtração, não interfere com a reação, não interfere com a reciclagem do catalisador de volta para a reação, não interfere com o refino e recuperação do metal do catalisador após ser gasto, e não se separará do catalisador durante a preparação desta mistura catalítica, a reação química ou a separação desta mistura catalítica do meio reacional, visto que a relação do auxiliar de reação para o catalisador varia de 0,05 a 20 sobre uma base de peso. A mistura catalítica
10 pode ser usada para a transformação catalítica de compostos.