
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8006442

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 Werkwijze voor het bereiden van aromatische isocyanaten door carbonyleren van nitroderivaten bij aanwezigheid van zeolieten, die een actief metaal bevatten.**
- ⑤1 Int.Cl³: C07C 119/048, C07C 118/06, B01J 29/04.**
- ⑦1 Aanvrager: PCUK Produits Chimiques Ugué Kuhlmann te Courbevoie, Frankrijk.**
- ⑦2 Uitvinder(s): - -**
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.**
-

- ②1 Aanvraag Nr. 8006442.**
- ②2 Ingediend 26 november 1980.**
- ③2 Voorrang vanaf 27 november 1979.**
- ③3 Land van voorrang: Frankrijk (FR).**
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 7929123 .**
- ⑥2 - -**
-

- ④3 Ter inzage gelegd 1 juli 1981.**

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het bereiden van aromatische isocyanaten door carbonyleren van nitroderivaten bij aanwezigheid van zeolieten, die een actief metaal bevatten.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van organische isocyanaten uitgaande van nitroverbindingen en meer in het bijzonder op een werkwijze voor het bereiden in de vloeibare fase van aromatische isocyanaten door reactie tussen aromatische nitroderivaten en koolmonoxyde bij aanwezigheid van katalysatoren bestaande uit actieve metalen ingesloten in zeolieten.

De aromatische isocyanaten zijn organische tussenprodukten van groot belang. Twee ervan zijn bijzonder bekend nl. tolueendiisocyanaat en difenylmethaandiisocyanaat-4.4', die worden toegepast voor de bereiding van polyurethanen. De geïndustrialiseerde werkwijzen voor het bereiden van deze produkten zijn alle gebaseerd op de fosgeneringsreactie van een amine afkomstig van de katalytische hydrogenering van een nitroderivaat. De nadelen van deze werkwijzen zijn talrijk, in het bijzonder is hiervoor de synthese en het werken met fosgeen nodig, dat een zeer gevaarlijk produkt is en zij leveren chloorwaterstofzuur in belangrijke hoeveelheden wat de opname en het dure onderhoud van een speciale installatie voor de elektrolyse van dit zuur teneinde het chloor terug te winnen, vereist.

De betekenis die aan een werkwijze moet worden toegekend waarbij het gebruik van fosgeen wordt vermeden, ligt voor de hand. In vele octrooischriften zijn katalytische mengsels beschreven waarmede het mogelijk is bij verhoogde druk en temperatuur de isocyanaten te bereiden door reactie van een genitreeerde organische verbinding met koolmonoxyde. Zo wordt in het Franse octrooischrift 1.600.529 het gebruik als katalysator van een edelmetaalhalogenide bij aanwezigheid van een geamineerde base met aromatisch karakter

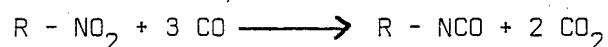
beschreven; in het Duitse octrooischrift 1.910.303 zijn katalysatoren beschreven gevormd uit halogeniden of oxyden van Ru, Rh, Pd, Os, Ir of Pt, en van een heteroaromatische zwavelverbinding bij eventuele aanwezigheid van een oxyde van Cr, Mo, Nb, W en V; in
5 het Franse octrooischrift 1.567.321 wordt beschreven het gebruik van een katalytisch stelsel gevormd uit een edelmetaalhalogenide en een organische fosforverbinding b.v. een triarylfosfine of een fosfiet. In het Franse octrooischrift 2.155.242 zijn katalytische systemen beschreven bestaande uit een of meerdere halogeniden van
10 palladium en/of rhodium, een of meerdere heteroatomische stikstofbasen en van een cokatalysator gevormd uit een of meerdere ijzerboraten; in het Franse octrooischrift 2.120.110 omvat de katalytische samenstelling behalve een palladiumhalogenide en heterocyclische stikstofbasen een cokatalysator bestaande uit een of meer ijzer-
15 en/of mangaanmolybdaten. Verschillende pogingen zijn gedaan om de actieve fasen op dragers af te zetten; zo beogen de Franse octrooischriften 1.600.529 en 1.558.896 alsmede het Amerikaanse octrooischrift 3.728.370 zonder praktische illustratie de katalysator af te zetten op dragers van het type aluminiumoxyde, siliciumoxyde,
20 koolstof, bariumsulfaat, calciumcarbonaat, asbest, bentoniet, diatomeënaarde en vollersaarde. In het Britse octrooischrift 1.257.932 is het gebruik van palladium, palladiumchloride of rhodiumchloride op aluminiumoxyde, siliciumoxyde en siliciumcarbide beschreven voor het carbonyleren in de dampfase van nitroderivaten
25 en een publikatie van W.B.Hardy en R.P.Bennett in Tetrahedron Letters No.11, blz.961 (1967) geeft de resultaten verkregen met een katalysator uit rhodium op koolstof waaraan FeCl_3 is toegevoegd voor het carbonyleren van nitrobenzeen tot fenylisocyanaat.

Al deze systemen op basis van edele metalen maken het mogelijk isocyanaten te verkrijgen uitgaande van nitroverbindingen met
30 variabele selectiviteiten en produktiviteiten; echter verhindert hun moeilijke en dure terugwinning elke industriële extrapolatie.

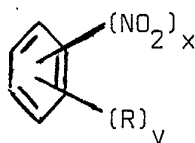
Volgens de uitvinding verloopt de rechtstreekse reductiereactie van de aromatische nitroderivaten tot isocyanaten door kool-
35 monoxyde met goede rendementen met behulp van katalysatoren bestaan-

de uit actieve metalen opgesloten in zeolieten. De in de zeolieten opgesloten actieve metalen bevinden zich gewoonlijk in de vorm van kationen of metallische kristallieten. Deze katalysatoren bezitten een goede chemische en thermische stabiliteit en kunnen gemakkelijk worden teruggewonnen bij het einde van de reactie door eenvoudig filtreren; zij kunnen aldus gemakkelijk worden gerecirculeerd.

De nitroverbindingen worden met het koolmonoxyde in aanraking gebracht bij verhoogde temperatuur en druk bij aanwezigheid van een of meer zeolieten die tenminste één actief metaal bevatten. Het is mogelijk bij aanwezigheid van een organisch oplosmiddel te werken volgens een discontinue techniek in een inrichting van het autoclaaftype of volgens een continue techniek waarmee het mogelijk is het geproduceerde isocyanaat zodra het is gevormd, te elimineren. De reactievergelijking kan als onderstaand worden geschreven:



De werkwijze volgens de uitvinding kan worden toegepast op aromatische verbindingen die een of meer nitrogroepen gebonden aan een koolstofatoom van een aromatische ring bevatten. Deze verbindingen, bekend als uitgangsmateriaal voor de bereiding van aromatische mono- en diisocyanaten, kunnen worden voorgesteld door de formule



waarin $x = 1$ of 2 en $y = 0, 1, 2$ of 3 , terwijl R een groep atomen of een atoom is, gebonden aan de aromatische kern en die een alkylgroep met $1 - 10$ koolstofatomen, een halogeenatoom, b.v. chloor of broom, of een alkoxygroep OR' waarin R' een alkylradicaal met $1 - 10$ koolstofatomen is, kan voorstellen. Niet beperkende voorbeelden van aromatische verbindingen met een of meer nitrofuncties die bij de uitvinding kunnen worden toegepast, zijn nitrobenzeen, orthonitrotolueen, paranitrotolueen, 1.2-dinitrobenzeen, 1.3-dinitrobenzeen, 1.4-dinitrobenzeen, 2.4-dinitrotolueen, 2.6-dinitrotolueen, 1-methoxy-2.4-dinitrobenzeen, 1-chloor-2-nitrobenzeen en 1-

chlor-2,4-dinitrobenzeen.

De werkwijze volgens de uitvinding kan eveneens worden toe-
gepast op aromatische nitroverbindingen die meerdere kernen bevat-
ten gesubstitueerd door een of meerdere nitrofuncties zoals b.v.
5 2,4'-dinitrostilbeen, 4,4'-dinitrostilbeen, 2,4'-dinitrobibenzyl
en 4,4'-dinitrobibenzyl.

Onder verwijzing naar de definitie gegeven door J.V.Smith
in Amer. Mineral Soc. Spec. paper, 1, 281 (1963) zijn zeolieten
silicoaluminaten waarvan de structuur holten bezit die worden inge-
10 nomen door ionen waarvan de grote bewegingsvrijheid in het bijzon-
der uitwisselingen mogelijk maakt. Dit maakt mogelijk het inbrengen
van metalen door klassieke ionische uitwisselingstechnieken waarbij
het metaalkation dan een omgeving behoudt die sterk lijkt op die
welke het heeft in organometaalcomplexen en de toegang tot de reac-
15 tiecomponenten zeer gemakkelijk blijft. Het impregneren met zouten
of metaalcomplexen is eveneens mogelijk. Volgens de onderhavige
uitvinding zijn dergelijke zeolieten die metaalkationen of metalen
bevatten, bijzonder geschikt voor het katalyseren van de directe
carbonylering van de aromatische nitroderivaten tot isocyanaten.
20 Onder de zeolieten volgens de uitvinding vindt men het cancriniet,
het chabaziet, het zeoliet A, het erioniet, het faujasiet Y, het
gmeliniet, het zeoliet L, het mazzeiet, het mordeniet en het soda-
liet.

De volgende algemene methode kan worden toegepast om een
25 metaalkation in de zeoliet in te brengen: De vereiste hoeveelheid
metaalzout, b.v. een halogenide, wordt opgelost in een overmaat
ammoniak door koken onder reflux. De overmaat ammoniak wordt ver-
wijderd door afdampen van de oplossing die het gevormde aminohalo-
genide bevat en vervolgens voegt men water aan de oplossing toe en
30 bewerkt de kationische uitwisseling door onder roeren bij omge-
vingstemperatuur de zeoliet in aanraking te brengen met de waterige
oplossing van het complex. Het eind van de uitwisseling wordt aan-
gegeven door de verkleuring van de oplossing.

Het zeoliet dat het aldus ingebrachte metaalkation bevat,
35 kan als zodanig als katalysator voor de rechtstreekse carbonylering-

8006442

reactie van aromatische nitroderivaten tot isocyanaten worden toe-
gepast. Echter kan het voordelig zijn hen een activeringsbehande-
ling onder zuurstof bij 100 - 600°C te laten ondergaan die eventue-
eel kan worden gevolgd door een reductiebehandeling onder water-
stof bij 50 - 600°C bedoeld om het metallische kation tot metaal
5 te reduceren.

De metalen die bijzonder geschikt voor de uitvinding zijn zijn de
metalen van de groepen VIII en IB van het Periodiek Systeem van de
Elementen en met name: ijzer, kobalt, nikkel, ruthenium, rhodium,
10 palladium, irridium, koper en zilver.

De metalen kunnen in de zeolieten worden ingebracht onder
verschillende vormen zoals zouten of complexen maar bij voorkeur
in de vorm van halogeniden zoals het chloride of bromide. Het ge-
halte aan metaal in het zeoliet kan variëren tussen 0,1 en 30
15 gew.% van het gehele katalytische stelsel, bij voorkeur tussen 1
en 15 gew.%.

De concentratie van de katalysator in het reactiemilieu
uitgedrukt door de verhouding van het aantal gramatomen metaal,
tot het aantal om te zetten nitrogroepen kan variëren tussen 10^{-4}
20 en 1 en bij voorkeur tussen $5 \cdot 10^{-3}$ en 10^{-1} .

De reactie kan worden uitgevoerd bij afwezigheid van oplos-
middel, maar de aanwezigheid van een oplosmiddel bevordert in het
algemeen de selectiviteit tot isocyanaat. De oplosmiddelen die bij
voorkeur worden toegepast zijn de verzadigde of aromatische koolwa-
25 terstoffen zoals hexaan, heptaan, n-decaan, decalien, benzeen, to-
lueen of xyleen en gehalogeneerde aromaten zoals chloorbenzeen en
dichloorbenzenen; men kan eveneens gefluoreerde oplosmiddelen toe-
passen zoals geperfluoreerd methyldecalien en trichloortrifluor-
ethaan.

30 Wanneer men werkt bij aanwezigheid van oplosmiddel is de
hoeveelheid niet kritisch maar men werkt in het algemeen met oplos-
singen die 5 - 10 gew.% nitroderivaten in het oplosmiddel bevatten.
Het verdient aanbeveling aan het reactiemilieu hoeveelheden pyridi-
ne van 0,1 - 30 mol per mol nitroderivaat en bij voorkeur van 0,5 -
35 10 mol per mol nitroderivaat toe te voegen om de selectiviteit tot

isocyanaat te verbeteren.

De reactietemperaturen liggen tussen 100 en 500°C en meer in het bijzonder tussen 150 en 300°C afhankelijk van de aard en de stabiliteit van de toegepaste reactiecomponenten onder de werkwijze-omstandigheden.

De reactiedrukken liggen tussen 20 en 500 bar, bij voorkeur tussen 150 en 350 bar en dienen voldoende te zijn om een belangrijk deel van de reactiecomponenten in de vloeibare fase te houden en een totaalhoeveelheid koolmonoxyde in te brengen corresponderend met een molverhouding $\frac{\text{CO}}{\text{NO}_2\text{-groepen}}$ in het algemeen tussen 3 en 100 en bij voorkeur tussen 10 en 65.

De werkwijze volgens de uitvinding is bijzonder interessant voor de bereiding van tolueendiisocyanaat en fenylisocyanaat die, gecarbamateerd met een lichte alcohol zoals methanol of ethanol, kunnen dienen als uitgangsmateriaal voor de bereiding van difenylmethaandiisocyanaat-4.4' volgens de beschrijving in Chemical Week, blz.57 van 9 november 1977.

De proeven beschreven in de navolgende voorbeelden zijn discontinu in een autoclaaf uit roestvrij staal uitgevoerd, welke autoclaaf is voorzien van een magnetisch roerorgaan en kan werken onder drukken tot 500 bar en temperaturen van 300°C. De met de verschillende reactiecomponenten en de eventuele oplosmiddelen en de katalysator beladen autoclaaf wordt vervolgens gespoeld met stikstof alvorens met koolmonoxyde bij normale temperatuur onder druk te worden gezet. De autoclaaf wordt verhit op de gekozen temperatuur en het voortschrijden van de reactie wordt gecontroleerd door registreren van de druk. Na reactie worden de gehalten aan isocyanaten geëvalueerd door chemische analyse met dibutylamine en die aan restnitroderivaten en eventueel azoderivaten door chromatografie in de dampfase.

Na de reactie is het metaal bevattende zeoliet gemakkelijk terug te winnen door filtratie; het kan worden gerecirculeerd als zodanig of voor hergebruik een regenereringsbehandeling ondergaan.

De vermelde resultaten worden uitgedrukt in termen van de

8006442

volgende definities:

T.T.G., de totale omzettingsgraad =
$$\frac{\text{aantal molen omgezet nitroderivaat}}{\text{aantal molen ingebracht nitroderivaat}} \times 100$$

Selectiviteit aan isocyanaat =

5
$$\frac{\text{aantal molen gevormd isocyanaat}}{\text{aantal molen omgezet nitroderivaat}} \times 100$$

Rendement aan isocyanaat =

$$\frac{\text{aantal molen gevormd isocyanaat}}{\text{aantal molen ingebracht nitroderivaat}} \times 100$$

10 Voorbeeld I

Een monster zeoliet met palladium wordt bereid volgens de beschrijving gegeven door C.Naccache, J.F. Dutel en M.Che in J.Catalysis (1973), 29, 179. Men behandelt aldus bij reflux 3,3 g palladiumchloride met een overmaat van een geconcentreerde ammoniakoplossing. Na gehele oplossing wordt de ammoniak afgedampt tot een neutrale pH van de oplossing. Deze wordt dan verdeeld in drie gelijke delen. Men brengt het eerste 1/3 deel in aanraking met 20 g zeoliet van het type faujasiet Y en roert gedurende 8 uren bij 80°C. Na filtreren en wassen met gedestilleerd water wordt het zeoliet op dezelfde wijze in aanraking gebracht met het tweede 1/3 deel van de oplossing van palladiumchloridetetramine. De bewerking wordt met het laatste 1/3 deel van de oplossing herhaald. Na drogen verkrijgt men 22 g zeoliet bevattend ongeveer 10% palladium.

25 2 g van het zeoliet uitgewisseld en gedroogd bij 80°C worden behandeld in een glazen vat onder een zuurstofstroom van 1,2 dm³ per uur, ingebracht door een frit. Een verhitting met langzame lineaire toename van 0,5°C/minuut wordt gehandhaafd tot 350°C waarna het monster in vacuüm wordt geconditioneerd. De verkregen vaste stof bevat dan in hoofdzaak palladium met de oxydatiegraad 2.

30 Voorbeeld II

1 g van het bij voorbeeld I verkregen eindmonster wordt onder een waterstofstroom bij 200°C gereduceerd. Het verkregen zeoliet bevat dan homogeen gedispergeerd metallisch palladium.

Voorbeeld III

35 Men brengt in een autoclaaf van 300 cm³ 6 g nitrobenzeen,

0,6 g van de zeolietkatalysator bereid volgens voorbeeld I, en vult het totaalvolume tot 80 cm³ aan met behulp van orthodichloorbenzeen. Men sluit de reactor en na spoelen met stikstof brengt men in 200 bar koolmonoxyde en verhit vervolgens op 240°C. Men laat gedurende
5 6 uren reageren onder roeren en koelt vervolgens af en analyseert het mengsel. De T.T.G. van de nitrobenzeen bedraagt 95,5% en de selectiviteit tot fenylisocyanaat 35%.

De toegepaste katalysator wordt teruggewonnen door filtratie en gerecirculeerd zonder voorbehandeling naar een autoclaaf van
10 300 cm³ met 6 g nitrobenzeen. Men vult het totaalvolume aan tot 80 cm³ met orthodichloorbenzeen en werkt als eerst. Na verloop van 8 uren reactie koelt men de autoclaaf af en de analyses geven aan dat de T.T.G. van de nitrobenzeen 76% is en de selectiviteit in fenylisocyanaat 20%.

15 Voorbeeld IV

Men brengt in een autoclaaf van 300 cm³ 8 g nitrobenzeen, 0,8 g zeolietkatalysator, bereid als in voorbeeld II, en vult het totaalvolume aan tot 80 cm³ met orthodichloorbenzeen. Men werkt als in voorbeeld III door 6 uren te laten reageren. De T.T.G. van de
20 nitrobenzeen bedraagt 87% en de selectiviteit in fenylisocyanaat 33%.

Voorbeeld V

Men bereidt onder de omstandigheden van voorbeeld I een zeoliet van het type faujasiet Y bevattend 10% palladium en verhit
25 het onder stikstof met een lineaire temperatuurprogrammering van 0,5°C per minuut tot 500°C. Men brengt 0,6 g ervan in een autoclaaf van 300 cm³ met 6 g nitrobenzeen en vult het totaalvolume aan tot 80 cm³ met orthodichloorbenzeen. Men werkt als in voorbeeld III met de reactietijd van 6½ uur. Na afkoelen geeft de analyse een T.T.G.
30 van de nitrobenzeen aan van 95,5% en een selectiviteit in fenylisocyanaat van 56%.

Voorbeeld VI

Men brengt in een autoclaaf van 500 cm³ 0,7 g van het van palladium voorziene zeoliet bereid volgens voorbeeld V, 10 g nitrobenzeen, 0,2 g pyridine en vult het volume tot 100 cm³ totaal aan
35

met orthodichloorbenzeen. Men werkt als in voorbeeld III door 7½ uren te laten reageren. Na afkoelen geeft de analyse een T.T.G. aan van 100% en een selectiviteit in fenylisocynaat van 77%.

Voorbeeld VII

5 Men neemt een zeolietmonster dat Pd^{2+} -ionen bevat, verhit onder stikstof bereid als in voorbeeld V, en onderwerpt het aan een reductiebehandeling onder waterstof bij 500°C identiek aan die beschreven in voorbeeld II. Men brengt vervolgens 1 g van deze katalysator in een autoclaaf van 500 cm³ alsmede 10 g nitrobenzeen, 10 0,2 g pyridine en vult het totaalvolume aan tot 100 cm³ met orthodichloorbenzeen. Men werkt als in voorbeeld III met een reactietijd van 6 uren. Na afkoeling geeft de analyse een T.T.G. van de nitrobenzeen aan van 100% en een selectiviteit in fenylisocynaat van 78%.

15 De toegepaste katalysator wordt teruggewonnen door filtratie en gebracht in een pyrexverhittingsbuis waardoor men een stroom zuurstof leidt van 4 dm³/uur en de temperatuur lineair doet stijgen met 0,5°C/min tot 500°C. Men leidt vervolgens een stroom waterstof door bij dezelfde temperatuur.

20 Men brengt 0,4 g van de aldus behandelde katalysator in een autoclaaf van 500 cm³ tezamen met 6 g nitrobenzeen, 0,2 g pyridine en vult het volume aan tot 100 cm³ met orthodichloorbenzeen. Men werkt als in voorbeeld III met een reactietijd van 4 uren. Na afkoelen geeft de analyse een T.T.G. aan van de nitrobenzeen van 100% 25 en een selectiviteit in fenylisocynaat van 75%.

Voorbeeld VIII

Men brengt in een autoclaaf van 500 cm³ 0,7 g van een van palladium voorziene zeoliet, bereid volgens de eerste werkwijze van voorbeeld VII. Men voegt 20 g nitrobenzeen toe, 0,2 g pyridine 30 en vult aan tot 100 cm³ met orthodichloorbenzeen. Na 5½ uur reactie onder analoge omstandigheden als die van voorbeeld III, analyseert men het mengsel. De T.T.G. van de nitrobenzeen bedraagt 100% en de selectiviteit in fenylisocynaat 67,5%.

Voorbeeld IX

35 Men brengt in een autoclaaf van 500 cm³ 0,7 g van een van

palladium voorzien zeoliet bereid volgens de eerste werkwijze van voorbeeld VII; men voegt 120 g nitrobenzeen toe en 0,2 g pyridine. Na 5 uren reactie onder omstandigheden identiek aan die van voorbeeld III analyseert men het mengsel. 23 g nitrobenzeen zijn omgezet (T.T.G. 19,5%) en er hebben zich 8 g fenylisocyaanaat gevormd (selectiviteit 35%).

Voorbeeld X

Men brengt in een autoclaaf van 500 cm³ 0,8 g van een van palladium voorzien zeoliet, bereid volgens de eerste werkwijze van voorbeeld VII. Men voegt 7,5 g 2,4-dinitrotolueen toe, 0,2 g pyridine en vult het volume aan tot 100 cm³ met orthodichloorbenzeen. Men werkt als in voorbeeld III met een reactietijd van 4 uren. Na afkoelen wijst de analyse op een T.T.G. van het dinitrotolueen van 78%, met een selectiviteit in tolueendiisocyaanaat-2,4 van 7% en in monoisocyaanaat van 63,5%.

Voorbeeld XI

Een monster zeoliet dat rhodium bevat, wordt bereid volgens de techniek beschreven in voorbeeld I, uitgaande van rhodiumtrichloride en zeoliet van het type faujasiet Y. Na drogen wint men het zeoliet dat 5,5% rhodium bevat en onderwerpt het aan een thermische behandeling onder zuurstof met een lineaire temperatuurprogrammering van 0,5°C/min tot 500°C, vervolgens aan een reductiebehandeling onder waterstof bij 500°C. Men brengt in een autoclaaf van 500 cm³ 1 g van het aldus bereide en behandelde rhodium voorziene zeoliet, 0,2 g pyridine, 10 g nitrobenzeen en vult het volume aan tot 100 cm³ met orthodichloorbenzeen. Men werkt als in voorbeeld III met een reactietijd van 7 uren. De T.T.G. van het nitrobenzeen bedraagt 80% en de selectiviteit in fenylisocyaanaat 60%.

C o n c l u s i e s :

=====

1. Werkwijze voor het bereiden in de vloeibare fase van aromatische mono- en diisocyanaten door laten reageren van aromatische nitroderivaten met koolmonoxyde bij aanwezigheid van katalysatoren, met het kenmerk, dat de katalysatoren bestaan uit zeolieten die ten-
5 minste één actief metaal bevatten.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het actieve metaal zich bevindt in de vorm van het kation.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het actieve metaal zich bevindt in de vorm van metallische kristallieten.
- 10 4. Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat het actieve metaal wordt gekozen uit de groepen VIII en IB van het Periodiek Systeem der Elementen.
5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het metaal palladium is.
- 15 6. Werkwijze volgens conclusies 1 - 5, met het kenmerk, dat de gewichtsconcentratie van het zeoliet aan metaal ligt tussen 0,1 en 30 gew.% van het totale katalytische systeem.
7. Werkwijze volgens conclusies 1 - 6, met het kenmerk, dat de verhouding van het aantal gramatomen metaal tot het aantal om te
20 zetten nitrogroepen tussen 10^{-4} en 1 ligt.*
8. Werkwijze volgens conclusies 1 - 7, met het kenmerk, dat de reactie wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van een oplosmiddel.
9. Werkwijze volgens conclusies 1 - 8, met het kenmerk, dat de reactie wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van pyridine.
- 25 10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de hoeveelheid pyridine 0,1 - 30 mol per mol om te zetten nitroderivaat bedraagt.
11. Werkwijze volgens conclusies 1 - 10, met het kenmerk, dat de reactie wordt uitgevoerd in een reactiemilieu gehandhaafd op een
30 temperatuur tussen 100 en 500°C.
12. Werkwijze volgens conclusies 1 - 11, met het kenmerk, dat de reactie wordt uitgevoerd in een reactiemilieu, gehandhaafd onder een druk van 20 - 500 bar.

8006442