

261163

261163

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

en

E S P A Ñ A

por D I E Z años

a favor de la Empresa Nacional "Calvo Sotelo" de Combustibles Líquidos y Lubricantes, con residencia en Madrid, calle de General Pardiñas, 55, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCION DEL NITROBENCENO Y PREPARACION DEL CATALIZADOR".



261183

La presente invención describe un nuevo catalizador para la reducción del nitrobenceno y el proceso para su obtención,asimismo, el proceso para la obtención de anilina utilizando dicho catalizador. Especificando más, descri
5 cribe la preparación de un catalizador por impregnación de sílice-gel con una solución de un compuesto de amonio y cobre, desecando y calcinando después en una atmósfera reductora y el proceso de utilizar este catalizador en la reducción del nitrobenceno a anilina.

10 Desde hace años se conoce las propiedades catalificas que las sales de cobre y el cobre metálico poseen para la reducción de compuestos nitroaromáticos, así como para la deshidrogenación de alcoholes, oxidación de hidrocarbu
15 ros y de alcoholes, hidrogenación de dobles enlaces,etc. Por lo tanto, existe un gran número de catalizadores que pueden ser utilizados para estos fines, p.e. utilizar óxido de cobre fundido, gel de cloruro cúprico y silicato sódico, depositar cobre metálico sobre alúmina o depositar una sal de cobre sobre un soporte tal como pumita, asbesto
20 o Kieselguhr.

La mayoría de estos catalizadores descritos en la literatura tienen serias desventajas. Una de ellas es que la conversión de nitrobenceno o anilina, cuando el nitrobenceno se pasa por el catalizador junto con hidrógeno, no es



261173

25 cuantitativa, otra de las desventajas de estos catalizadores
es la dificultad en su preparación, requiriendo tiempo y cui-
dado y por tanto encareciendo mucho su coste.

La desventaja más importante de tales catalizado--
res es su vida. Especialmente, los catalizadores basados en
30 cobre, se envenenan fácilmente y se contaminan con carbón de
positado, perdiendo actividad. Entonces, la operación debe
pararse y el catalizador es regenerado por un tratamiento
adecuado.

Se llama "vida inicial", al producto obtenido ante
35 rior a la primera regeneración. Aunque la vida inicial es
importante, es de mayor importancia que el catalizador pueda
ser regenerado repetidamente. Se denomina vida total al pro-
ducto obtenido hasta descartar el catalizador. Se ha encon-
trado experimentalmente, que los catalizadores hasta ahora
40 citados, no pueden regenerarse económicamente y por tanto no
son aptos para su uso en escala industrial.

Aún, otra desventaja de los catalizadores hasta aho-
ra aparecidos en la literatura es la dificultad en muchos de
ellos de fluidizar. El desarrollo reciente de la técnica de
45 fluidización, en la que el catalizador finamente dividido es
suspendido y circulado como si fuera un fluido, ha mejorado
grandemente la economía de muchos procesos catalíticos. Es-
tos catalizadores pueden usarse en operaciones continuas y
se pueden separar de los productos de reacción e introducir-
50 los nuevamente en el alimento. Tales catalizadores pueden

261163



sacarse del reactor, regenerarlos y entonces llevarlos de nuevo a la cámara de reacción.

Muchos de los catalizadores hasta ahora citados no pueden separarse con el tamaño adecuado de partícula para fluidizar. Otros carecen de suficiente resistencia para evitar su rotura durante la fluidización.

Se ha encontrado que un catalizador para la reducción de nitrobenzoceno se puede preparar impregnando un hidrogel de ácido silícico con una solución de un compuesto cuproamoniacal, seguido de filtración, lavado, secado y calentamiento en una corriente de hidrógeno. El catalizador preparado por este procedimiento, da una dispersión homogénea de cobre a través de todo el soporte de sílice, de tal forma que no puede separárselos mecánicamente o por lavado después de la impregnación. Además, la preparación de este catalizador es de lo más simple.

Se obtiene una conversión cuantitativa en anilina cuando se hace pasar nitrobenzoceno e hidrógeno a su través.

Se prepara fácilmente como catalizador para fluidización sin sacrificar actividad o vida. Más importante aún, es que puede regenerarse y que tiene una vida inicial y total mucho más larga que los otros catalizadores hasta ahora conocidos.

Para la preparación del catalizador, se forma un hidrogel de ácido silícico por acidificación de una solu---



261163

ción acuosa de silicato sódico, El hidrogel se filtra y lava, añadiendo la solución cuproamoniacal. Después de agitar, el hidrogel impregnado se lava, filtra y seca, cal
80 cinando en corriente de hidrógeno para convertir el com
puesto cuproamoniacal en cobre, mientras que el hidrogel de ácido silícico se convierte en sílice-gel.

La obtención de sílice-gel de elevada superficie es bien conocida, así, Tamele Byck, Ryland y Vinograd, pre
sentaron en la 110 Reunión de la American Chemical Society,
85 Septiembre de 1946, un trabajo "La influencia de ciertas
variables sobre la estructura de sílice-gel". Variables como temperatura de precipitación y secado, concentración de las sustancias reaccionantes, pH, etc. tienen gran in-
fluencia. Todos estos datos conocidos, se aplican para el
90 presente catalizador, con objeto de obtener la máxima super
ficie posible, se hace la precipitación del hidrogel a un
pH comprendido entre 3 y 10.

La solución del compuesto cuproamoniacal se puede preparar de diferentes maneras. Cualquier sal de cobre
95 soluble puede ser tratada con un exceso de amoníaco hasta que se redisuelva la sal de cobre inicialmente precipitada. El compuesto cuproamoniacal se puede obtener tratando una solución de sal de cobre con un hidróxido de metal alcali-
no. El hidróxido de cobre precipitado, se filtra y lava, y
100 se mezcla con suficiente hidróxido amónico para disolverlo.



261173

El pH de la solución cuproamoniacal es muy importante para obtener un catalizador de larga vida, que es una de las ventajas del catalizador que se trata de reivindicar. La solución debe tener un pH entre 8 y 12, preferentemente entre 9 y 10. Esto se consigue usando suficiente amoníaco hasta disolver completamente la sal de cobre. Un pH demasiado bajo daría grandes partículas de sal de cobre aglomeradas en la sílice-gel impregnada, en vez de estar uniformemente distribuida. Un pH demasiado alto reduciría la cantidad de cobre absorbido en el hidrogel, lo cual también es importante. La presencia de grandes cantidades de bases, especialmente de bases de metales alcalinos, destruirían el catalizador por disolución de la sílice.

La concentración del compuesto cuproamoniacal parece ser no afecta el catalizador en sí. Sin embargo, es importante que en la impregnación la relación de cobre a sílice en el ácido silícico sea suficiente para obtener la concentración final de cobre que se desea.

La cantidad de cobre en el catalizador terminado tiene mucho efecto sobre la vida del catalizador tanto inicial como total. Es necesario tener como mínimo 5% de cobre. Con este objeto, es necesario que la mezcla impregnada contenga al menos 0,085 gr. de cobre por gramo de SiO_2 . Es preferible que el contenido sea de 10 a 20% y esto se consigue usando en la papilla impregnada de 0,1 a 0,5 gr. de cobre por gramo de SiO_2 .

261173



La larga vida del catalizador depende de otros factores. Si el catalizador se evapora a sequedad, o si se separase por filtración antes de haberse lavado, se obtendría un catalizador no aprovechable, pues se descompon
130 ne por el calor. Además, el área superficial que se obtiene es muy baja. Es esencial que la parte impregnada se obtenga previo lavado eliminando el cobre soluble (y otras sales).

135 El secado del catalizador se lleva a cabo por pulverización de la pasta. Esta pulverización debe ser realizada de tal forma que nos dé el tamaño de partícula adecuado, se prefiere un tamaño del orden de 20 a 50 micras de diámetro y lista para su uso como catalizador de
140 fluidización, después de calentarlo en una atmósfera de hidrógeno.

El catalizador seco se calcina en atmósfera de hidrógeno entre 150 y 350°C, preferentemente a 250-300°C. Así el compuesto cuproamoniacal se convierte primero en
145 óxido de cobre y luego a cobre. Al mismo tiempo, el hidrogel de ácido silícico se deshidrata a sílice-gel. El catalizador resultante tiene una gran superficie, gran volumen de poros y un diámetro medio de poro muy elevado, siendo de tamaño adecuado para obtener una buena fluidización.
150 Se ha encontrado que para alcanzar una larga vida, el catalizador debe reunir las siguientes características físicas: el área superficial debe ser superior a 200 m²/gr.,



261173

155 el volumen de poros debe ser mayor que 0,25 c.c./gr. y el diámetro medio de poro debe ser mayor de 20 unidades Angström. Si a la sílice-gel terminada (también de elevada área superficial) se la impregna con la solución cuproamoniacal siguiendo luego el mismo procedimiento hasta obtener el catalizador terminado se obtiene un volumen de poros y un diámetro de los mismos mucho menores, así como
160 una vida más corta que el catalizador obtenido por impregnación del hidrogel. Igualmente, otros métodos de preparación distintos al descrito dan catalizadores cuya vida es inferior a la que se ha considerado como larga vida.

165 La obtención de anilina usando este catalizador se realiza pasando una mezcla de hidrógeno y nitrobenceno sobre el catalizador que está a la temperatura de reacción. Esta puede ser entre 150°C y 350°C aunque preferentemente entre 250 y 300°C.

170 La preparación de anilina a partir de nitrobenceno en presencia del citado catalizador, se comprende mejor siguiendo el dibujo adjunto, en el cual 1 es el vaporizador de nitrobenceno; 2 es el reactor que contiene el lecho catalítico fluido; 3 es el cambiador de calor para eliminar
175 el calor de reacción; 4 son filtros para evitar el transporte del catalizador fluido; 5 es un condensador; 6 es un compresor para recircular el hidrógeno; 7 es un decantador por gravedad para separar la anilina y agua; 8 es una



261173

columna de deshidratación; 9 es un reboiler de la columna
180 de deshidratación; 10 es un condensador de la columna de
deshidratación; 11 es una columna para purificar la anilina;
12 es un reboiler de la columna 11 y 14 es un calentador para el vaporizador 1.

En la fabricación de anilina por el procedimiento de que tratamos, primero se carga el reactor con el
185 nuevo catalizador. Es conveniente que la reducción del catalizador se lleve a cabo en el mismo reactor. Antes de introducir hidrógeno, se purga el sistema de aire. Esto se realiza con gas inerte, tal como nitrógeno o dióxido de carbono para evitar la formación de una mezcla explosiva. La reducción se realiza generalmente a 250°C y el calor necesario se suministra precalentando el hidrógeno y por medio del cambiador de calor 3.
190

Una vez reducido el catalizador, se alimenta el
195 nitrobenceno al vaporizador 1 mediante un sistema automático que garantice una velocidad constante de alimentación. El vaporizador 1 se calienta con el calentador 14. Una mezcla de nitrobenceno, procedente del vaporizador y un exceso de hidrógeno entran juntos al reactor. La mezcla reaccionante que entra en el reactor 2 puede consistir de aproximadamente 10-20% nitrobenceno y 80-90% hidrógeno.
200

La mezcla de vapor de vapor de nitrobenceno e hidrógeno pasan a través de un plato poroso distribuidor, a la cámara de reacción, siendo el polvo catalítico fluidizado por la masa de gases. La parrilla en la base del reactor está perforada con agujeros en número y tamaño tal que
205



261173

produzca una pérdida de carga aproximadamente de 0,07 kg./cm.

Esta parrilla sirve para distribuir los gases a
210 través del lecho catalítico. Los agujeros son de tamaño
suficiente para evitar que se obturen con las partículas
del catalizador. Los gases en las condiciones de reacción
(1,4 kg./cm² y 270°C) tienen una densidad aproximada de
60% de la del aire en condiciones normales. La velocidad
215 del vapor en el reactor 2 es aproximadamente de 0,3 m./seg.

La reducción del nitrobenzeno es muy exotérmica y
por ello se hace circular por el cambiador de calor un lí-
quido que elimine el exceso del calor de reacción. El diá-
metro del lecho catalítico viene determinado por la veloci-
220 dad de producción y la altura del lecho será tal que el vo-
lumen de catalizador sea suficiente para asegurar largos in-
tervalos de tiempo de funcionamiento sin necesidad de rega-
nerar el catalizador. Esto conduce a un lecho catalítico
cuya altura es superior al diámetro. La parte superior del
225 reactor 2, está vacía permitiendo que las partículas de ca-
talizador arrastradas con los gases caigan de nuevo en el
lecho catalítico. Para eliminar el resto de partículas
arrastradas, los gases a la salida se hacen pasar por fil-
tros de acero inoxidable poroso 4. Los gases filtrados se
230 enfrían en el condensador 5 en el cual se separa la anilina
y agua del exceso de hidrógeno que se recircula al reactor.
La anilina se separa del agua por sedimentación en la cáma-
ra 7, y la anilina húmeda se lleva a la columna 8. La ani-
lina seca obtenida en el fondo de la columna 8 se fracciona
235 en la 11 para dar un producto puro de alta calidad. El agua



261173

y los vapores de anilina que abandonan la parte superior de la columna, se condensan y se devuelven al separador 7.

El sistema descrito produce anilina con un rendimiento superior al 99% del teórico. La pérdida de actividad del catalizador debido a deposición de sustancia orgánica sobre las partículas se aprecia por la aparición de nitrobenzeno en la anilina obtenida. Cuando el nitrobenzeno empieza a aparecer en apreciables cantidades es necesario regenerar el catalizador. Esto se realiza cortando el ali-
240 mento de nitrobenzeno y purgando el sistema con gas inerte y a continuación se hace pasar aire a través del cataliza-
245 dor a unos 250-350°C. El depósito orgánico se quema y probablemente algo de cobre es convertido en óxido. Para evitar un exceso de calor durante la regeneración, inicialmente se usa una mezcla de aire-vapor. Cuando la mayor parte
250 del depósito orgánico se ha quemado, la regeneración se continúa con aire, pues entonces el calor producido es bajo. Una vez eliminada la materia orgánica se purga de nuevo el sistema con un gas inerte y luego se reduce el óxido de co-
255 bre formado con hidrógeno a unos 250°C. Entonces se vuelve a alimentar el reactor con nitrobenzeno y se repite el proceso hasta que el catalizador sea capaz de reducir cuantitativamente el nitrobenzeno a anilina.

Como es sabido, los catalizadores de cobre son en-
260 venenados por compuestos de azufre. Por tanto, y para conseguir la vida máxima de los catalizadores, es conveniente utilizar nitrobenzeno que contenga menos de 10 partes por millón de nitrotiofeno.



261173

El benceno que se obtiene a partir de petróleo ge-
neralmente está libre de tiofeno. La vida del catalizador
265 está en razón inversa con la cantidad de nitrotiofeno en el
nitrobenceno.

Un valor de 10 p.p.m. da una vida tal que se ob-
tienen más de 600 gramos de anilina por gramo de cataliza-
270 dor.

Hay que reconocer que el proceso expuesto impone
ciertas limitaciones en el gasto de los gases reaccionantes.
Si es pequeño, el catalizador no fluidiza, si es demasiado
grande, los gases reaccionantes pueden atravesar la zona de
275 reacción antes de que el contacto sea suficiente para asegu-
rar una reducción cuantitativa. La velocidad lineal de los
gases debe ser entre 0,03 y 1,5 m./segundo con suficiente
catalizador para asegurar un tiempo de contacto entre 0,5 y
100 segundos.

280 A continuación se dan algunos ejemplos, en los cua-
les los porcentajes son por peso excepto cuando se especi-
que otra cosa.

Ejemplo 1º:

Setecientas noventa y dos partes de agua se mez-
285 clan con 216 partes de una solución de silicato sódico que
contiene 28,5% SiO_2 y 0,85% Na_2O . Se añaden lentamente y
agitando cuatrocientas partes de ácido sulfúrico, hasta que
se forme el gel. Este se agita lentamente y luego se deja
unos 45 minutos, diluyéndolo luego con 280 partes de agua y



261173

290 trazas de cola animal. El producto se filtra y se lava has-
ta que quede exento de ión SO_4^- . Cuarenta y dos y media par-
tes de nitrato de cobre trihidrato se disuelven en 600 par-
tes de agua, clarificando la solución por filtración. Se
añaden agitando y a temperatura menor de 15°C ciento sesen-
295 ta y cinco partes de solución al 10% de hidróxido sódico.

El hidróxido de cobre precipitado se filtra y la-
va hasta que la pasta tenga un pH menor de 10. Entonces se
añaden a la pasta 830 partes de hidróxido amónico al 29%.
La solución formada se agita durante 30 minutos y se clasi-
300 fica por filtración. Esta solución se añade al gel ante-
riormente preparado y la mezcla se agita hasta que esté
bien uniformado, entonces se filtra y lava. La pasta fil-
trada se seca y da 56 partes de polvo seco.

Este producto se calienta en una corriente de hi-
305 drógeno a temperatura de $260-270^\circ\text{C}$ hasta completa reducción.
En el ejemplo 8 se describe el uso de este catalizador.

Ejemplo 2º:

Se prepara un gel de sílice, añadiendo 198 partes
de agua a 54 partes de una solución de silicato sódico (28,5%
310 SiO_2), añadiendo entonces 975 partes de ácido sulfúrico del
25%. Después de agitar 45 minutos se añaden 70 partes de
agua y una parte de cola animal al 8%.

Se mezclan cuatrocientas ochenta y tres partes de
nitrato cúprico trihidrato y 3.000 partes de agua con 530
315 partes de amoníaco acuoso al 29%. A éste se añaden 1.790



261173

partes de hidrogel conteniendo 15-16% de sólidos y 57 partes de amoníaco acuoso. La mezcla se agita durante 17 horas, filtrando luego y lavando hasta filtrado incoloro. La pasta húmeda se pulveriza y seca y se calienta con hidróge²
320 no de la forma usual. En el ejemplo 8 se describe el uso de este catalizador.

Ejemplo 3^o:

Se prepara un gel de sílice por adición de 2.376 partes de agua a 648 partes de solución de silicato sódico
325 (28,5% SiO₂) y entonces se añaden 347 partes de ácido sulfúrico al 25%. La mezcla se agita alrededor de 1 hora, se añaden 840 partes de agua. El hidrogel formado se filtra y lava.

Se disuelven 128 partes de (NO₃)₂Cu. 3H₂O en 1.200
330 partes de agua y se añaden 103,5 partes de amoníaco acuoso al 28%. A esto se le añade el hidrogel preparado. La mezcla se agita 4 horas, filtrando y lavando luego. La pasta húmeda se pulveriza y seca y calienta con hidrógeno de la forma usual. En el ejemplo 8 se especifica el uso de este
335 catalizador.

Ejemplo 4^o:

Se sigue el procedimiento seguido en el ejemplo
3^o excepto que después de agitar la mezcla del hidrogel y solución cuproamoniacal, la mezcla se divide en tres par--
340 tes:



261173

Parte A, que se pulveriza y seca tal como está, sin filtración ni lavado.

Parte B, que se filtra y sin lavar se pulveriza seca.

345 Parte C, que se filtra y lava como en el ejemplo 3º seguido de pulverización y secado.

En el ejemplo 8 se describe el uso de este catalizador.

Ejemplo 5º:

350 Ciento setenta y ocho partes de una solución de silicato sódico conteniendo 29,3% SiO_2 y 9,1 Na_2O se diluyen con 880 partes de agua. Entonces se añade 500 partes de ácido sulfúrico al 5% hasta que se forme el hidrogel.

355 Cuarenta partes de nitrato de cobre trihidrato se disuelven en 200 partes de agua y la solución se clarifican por filtración. Se añade a esta solución el hidrogel y se agita la mezcla hasta uniformidad. Se filtra y la pasta se seca a 110°C durante 24 horas seguido de 24 horas más a 125°C. Se obtienen 74,8 partes de polvo seco.
360 Este se secó posteriormente a 200°C durante 24 horas después de lo cual se calentó en corriente de nitrógeno hasta 375°C, observándose el desprendimiento de vapores pardos de dióxido de nitrógeno. Se continuó calentando y se elevó lentamente la temperatura hasta 450°C manteniéndola
365 durante 24 horas. Entonces se elevó lentamente hasta 620°C



261173

El producto se redujo en una corriente de hidrógeno a 250-300°C hasta que la reducción fué completa. Esta preparación no consiste en la formación de un compuesto cuproamoniacal y el catalizador obtenido no fué satisfactorio para el nuevo proceso como podrá observarse en el ejemplo 8.

Ejemplo 6º:

El ejemplo siguiente es una muestra de catalizador obtenido según anteriores patentes. Quinientas partes de sulfato de cobre pentahidrato se disuelven en 750 partes de agua, se añaden ciento veinticinco partes de piedra pómez y se calienta la mezcla hasta que hierva durante 2 horas, concentrándose aproximadamente a mitad de volumen. La papilla se deja enfriar y se le añaden 2.000 partes de solución de hidróxido sódico al 5%. Se agita la mezcla hasta que sea uniforme. Se deja reposar y el líquido que sobrenada se decanta. El producto se filtra y al sólido se le añade una solución que contiene 29,3% SiO₂, 9,1% Na₂O con 400 partes de agua. La mezcla se agita durante 1 hora y luego se filtra. La torta húmeda se añade a una solución de nitrato cálcico tetrahidrato y 100 partes de agua. La mezcla se agita durante 2 horas y se filtra. La torta se lava hasta ausencia de ión nitrato en el lavado y se seca en un horno dando 327 partes de un producto seco que contiene 30,8% de cobre y 7,25% de silicato sódico. Se reduce en corriente de hidrógeno a 250-300°C hasta total reducción.

261173



Este catalizador tiene una vida muy corta como se verá en el ejemplo 8.

Ejemplo 7º:

El ejemplo 2º de la patente U.S. 1.207.802 pre-
395 paraba una pasta consistente en 325 partes de piedra pómez,
50 partes de solución de silicato sódico de 29,3% SiO_2 y
9,1% Na_2O , 60,8 partes de carbonato básico de cobre y 6,8
partes de carbonato de zinc con 200 partes de agua.

Después de agitar toda la mezcla se secó durante
400 la noche a 150°C , se rompió la torta en finas partículas y
se calentó de nuevo durante la noche a la misma temperatu-
ra. Se obtuvo 404 partes de un producto gris-verdoso.

En el ejemplo 8 se reseña la efectividad de este
catalizador en la reducción de nitrobenzeno.

405 Ejemplo 8º:

Se han probado los catalizadores preparados en
los ejemplos 1º al 7º en la reducción en fase vapor de ni-
trobenzeno con hidrógeno. A continuación se presentan los
resultados. La vida total se ha calculado dividiendo el
410 total de nitrobenzeno convertido en anilina por el peso de
catalizador usado.



261173

TABLA I

Catalizador	Cu %	Area su- perfi- cial m ³ /gr.	Volu- men de poro cc/gr.	Diám. medio poro A	Vida basada en		Vida basada en	
					peso de cata- lizador inicial	total	Cu. inicial	total
Ejemplo 1º	9,5	272	0,90	132	119	443	1250	4650
Ejemplo 2º	16,1	260	0,78	120	568	1015	3530	6300
Ejemplo 3º	12,05	405	0,79	78	800	(1)	6640	(1)
Ejemplo 4ºA	24,4	66	0,10	61	(2)	(2)	(2)	(2)
Ejemplo 4ºB	25,7	47	0,08	58	(2)	(2)	(2)	(2)
Ejemplo 4ºC	13,8	344	0,47	55	1380	(1)	0000	(1)
Ejemplo 5º	6,4	75	0,13	69	(3)	(3)	(3)	(3)
Ejemplo 6º	30,8	46	(1)	(1)	55	263	178	850
Ejemplo 7º	8,7	2,9	0,012	165	15	19	172	218

Observaciones:

- (1) No calculado
- (2) Estos catalizadores se descomponían cuando fueron calcinados y no se pudieron usar.
- (3) No se obtuvo datos sobre la vida, ya que la conversión del nitroben-
ceno en anilina desde un principio fué muy por debajo de la cuantita
tiva.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la reducción del nitroben-
ceno y preparación del catalizador, caracterizado por vapori-
zar nitroben-
ceno, ponerle en contacto con un exceso de hidró-
geno en un catalizador de cobre, haciendo pasar la mezcla de
415 vapor de nitroben-
ceno e hidrógeno a través y en sentido as-



261173

420 cendente de dicho catalizador y a una velocidad tal que las partículas del catalizador queden suspendidas por el gas con propiedades parecidas a las de un líquido. La anilina producida se separa del vapor de agua que le acompaña; la mejora de este método consiste en usar un catalizador de cobre obtenido por impregnación de un hidrogel de ácido silícico que se ha obtenido precipitando ácido silícico a un pH entre 3 y 10 con una solución del complejo cuproamoniacal

425 de pH entre 8 y 12. En la mezcla impreganada contiene al menos 0,085 partes de cobre por parte de sílice. El hidrogel impregnado se lava y seca, reduciendo el producto seco a 150-350°C en atmósfera de hidrógeno. Este catalizador se caracteriza porque fluidizado posee propiedades que le ase-

430 mejan a un líquido, por su contenido en cobre como mínimo de 5% en peso, por poseer un área superficial como mínimo de 200 m²/gr., un volumen de poro por encima de 0,25 cm³/gr. y un diámetro medio de poro al menos de 20 unidades Angström.

435 2. El proceso que se reivindica en 1, en el cual la temperatura de reducción se mantiene a unos 250-300°C y que el hidrógeno es recirculado.

440 3. El proceso que se reivindica en 1, en el cual la mezcla de vapor de nitrobenzeno y un exceso de hidrógeno se ponen en contacto con el citado catalizador en una zona de reacción mantenida en un intervalo de temperaturas de 250-300°C mediante un cambiador de calor y el exceso de hidrógeno se recircula a la zona de reacción.

26 1 1 73



Procedimiento para la reducción del nitrobenzeno y
445 preparación del catalizador, caracterizado porque comprende
las siguientes etapas en secuencia: (1) impregnación de un
hidrogel de ácido silícico, que se ha preparado precipitando
el ácido silícico a un pH entre 3 y 10, con una solución cu-
proamoniacal que tiene un pH entre 8 y 12 y procurando que
450 la mezcla impregnada tenga como mínimo una relación de cobre
a sílice de 0,085; (2) aislamiento del gel impregnado; (3)
lavado; (4) secado; y (5) reducción del producto seco a 150-
350°C en atmósfera de hidrógeno.

5. El proceso que se reivindica en 4, caracterizado
455 do porque la mezcla impregnada contiene como mínimo 0,1 y no
más de 0,5 partes de cobre por parte de SiO_2 .

6. El proceso que se reivindica en 5 y caracteri-
zado porque el pH de la solución cuproamoniacal oscila entre
9 y 10.

460 7. El proceso que se reivindica en 6 y caracteri-
zado porque la temperatura de reducción está comprendida en-
tre 250 y 300°C.

8. El proceso que se reivindica en 7 y que se ca-
racteriza porque la solución cuproamoniacal se preparó disol-
465 viendo nitrato de cobre en la cantidad justa de amoníaco
acuoso para que se disolviera.

9. Procedimiento para la reducción del nitrobenceno
y preparación del catalizador caracterizado porque el ca-
talizador se prepara con un contenido de cobre como mínimo



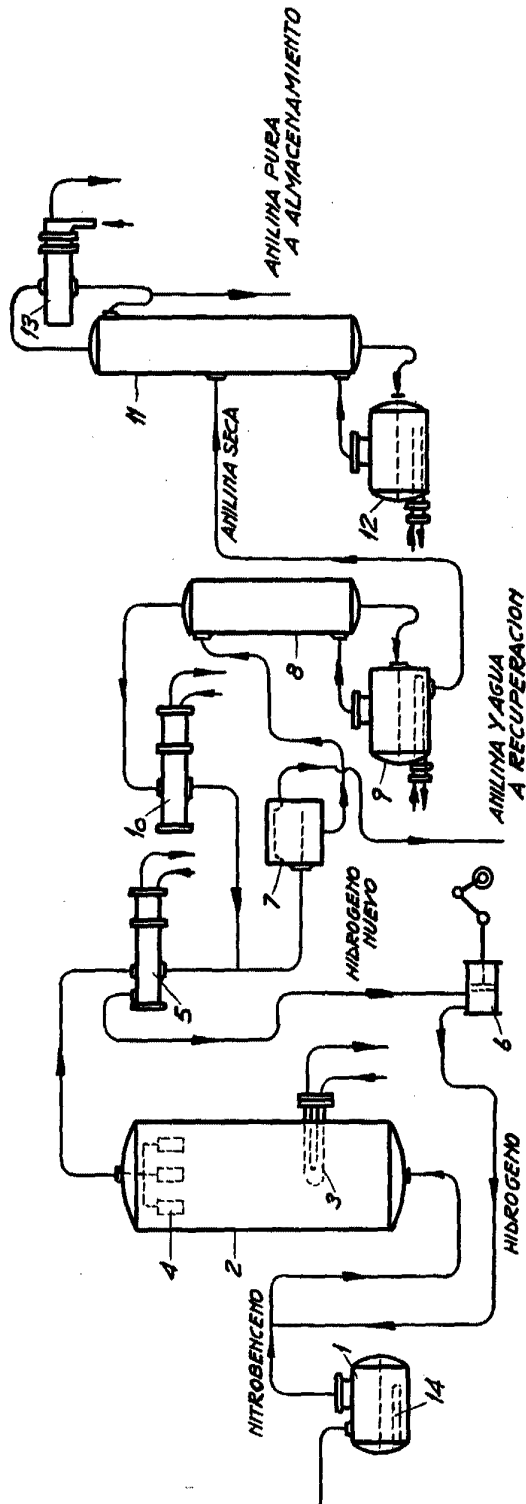
261173

470 de 5% en peso, un área superficial de 200 m²/gr. como mínimo, un volumen de poro por encima de 0,25 cm³/gr. y un diámetro de poro de 20 unidades Angström.

10.- Procedimiento para la reducción del nitrobenceno y preparación del catalizador, tal y como se describe en 475 el cuerpo de esta memoria, que consta de 20 hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 21 de Septiembre de 1.960

R. González

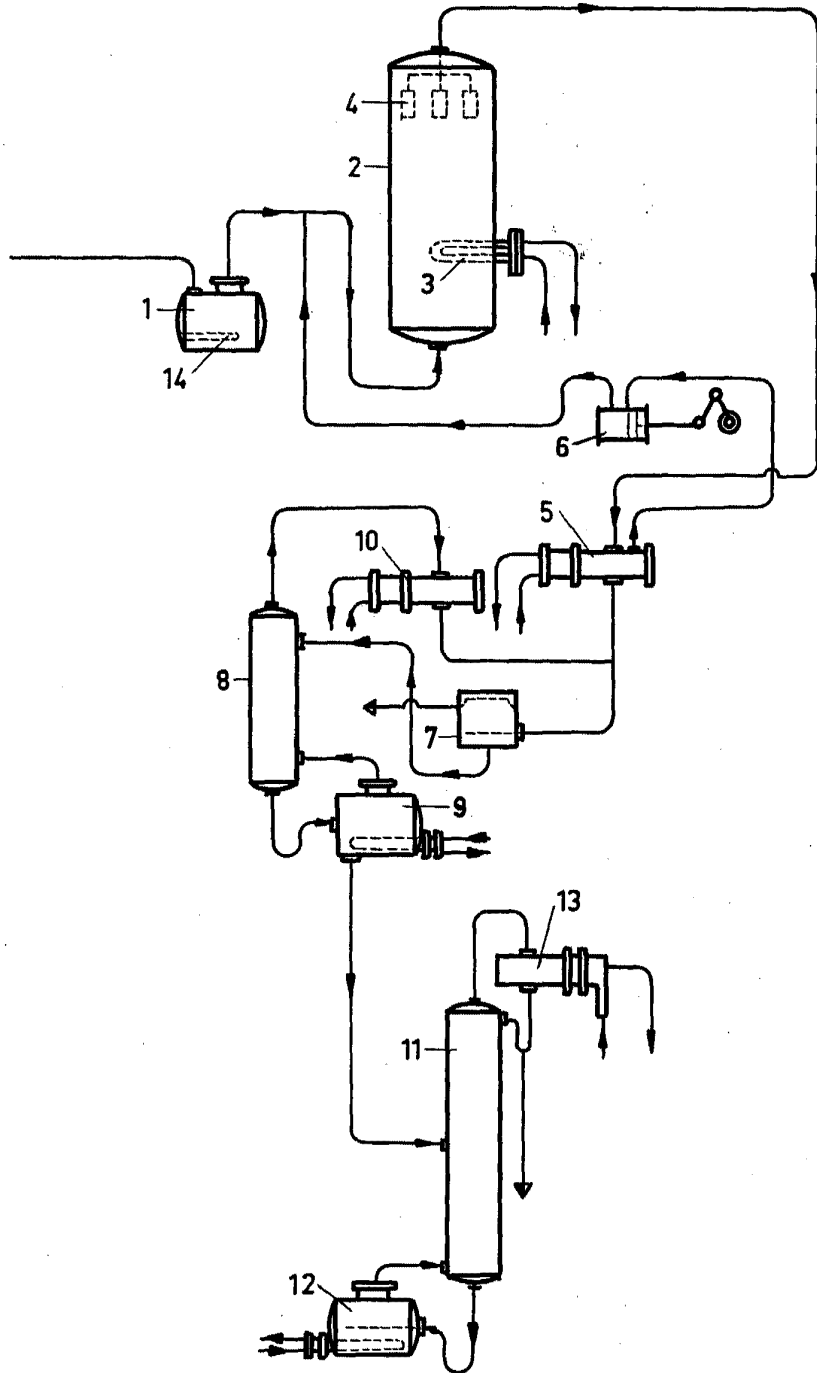


Madrid, 21 Septiembre 1930

Handwritten signature



261173



Madrid, 21 Septiembre 1.960