



~~410555~~

410550

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 294-I-Sp.

Fe 17-9-75

Int. Cl.:

B015; C036

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA HIDROGENACION DE  
NITRO-COMPUESTOS.-

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente  
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.-

- La invención se refiere a un procedimiento para la hidrogenación de nitro-compuestos en presencia de un catalizador de soporte conteniendo paladio, especialmente eficaz, junto con vanadio metálico o compuestos de vanadio sobre espinela de Li-Al como soporte.
- 5.

410550



- Para la reducción de nitrobenzeno a anilina se conocen tanto procedimientos en fase líquida, cuanto procedimientos en fase gaseosa. Al trabajar en fase líquida, o bien en fase del pie de la columna, el catalizador es suspendido
5. (Patente alemana 951.930). El trabajar en la fase líquida exige sin embargo el empleo de una presión relativamente alta; además, ofrece dificultades la manipulación del catalizador suspendido, que se ha de extraer a través de una esclusa y después de la reducción se ha de separar por filtración. Por
10. esta razón se ha propuesto efectuar la reacción en fase gaseosa. En la práctica se ha impuesto para esto el trabajar con sulfuro de níquel como catalizador (Patentes US 2.716.135, 2.822.397 y 2.875.158). Sin embargo se ha apreciado que el sulfuro de níquel como catalizador, si bien es regenerable,
15. con cada regeneración vá ligada una disminución de la actividad. Por esta razón se ha intentado evitar este inconveniente (Patente alemana, publicación 1.176.620). Según esta publicación asciende el periodo medio de trabajo de un catalizador de sulfuro de níquel a 130 horas y decae después de varias
20. regeneraciones, de originalmente 260 - 280 horas, finalmente a un periodo de trabajo de 50 - 60 horas. Por el contrario el catalizador de la presente invención muestra tiempos de trabajo de más de 1000 horas, llegándose hasta a aumentar, después de la regeneración de tal manera que después de la
25. primera regeneración ya alcanzan hasta 1175 horas.

Otra ventaja esencial al emplear el catalizador de la presente invención para la reducción de nitrobenzeno a anilina es la elevada pureza de la anilina obtenida. Por la publicación de la solicitud de patente alemana 1.176.620 se

30. desprende que la anilina se obtiene con una pureza de un



- 99,7 % con un contenido en nitrobenceno inferior a 0,1% (columna 4, líneas 5-15). Se han formado por lo tanto productos secundarios que, en la mayoría de los casos, exigen una costosa purificación ulterior. En la realización del
5. procedimiento de DAS 1 176 620 se apreció que en estos productos secundarios se trata esencialmente de fenol que, como es sabido, causa dificultades especiales con respecto a la elaboración de las aguas residuales. Además, debido a la formación de productos azeotrópicos, están contenidas en la
10. anilina formada en la hidrogenación catalítica, en esta misma, después de la destilación, aún 200 a 500 ppm de fenol. Al emplear el catalizador de la invención y en el procedimiento según la presente invención se obtiene una anilina que está libre de cantidades de fenol demostrables.
15. El nuevo catalizador y los excelentes resultados que se logran en la reducción de nitrobenceno a anilina se han de considerar como extraordinariamente sorprendentes. Si se intentan emplear catalizadores de hidrogenación usuales a base de metal noble, tales como, por ejemplo, paladio sobre óxido de aluminio, bien sea con elevada o reducida superficie, o por ejemplo paladio sobre espinelas de litio-aluminio para la reducción de nitrobenceno, entonces se obtienen,
20. como se aprecia de los ejemplos comparativos, resultados insatisfactorios con relación a la duración de vida del catalizador y grado de pureza de las anilinas obtenidas.
25. Se ha de considerar por lo tanto como extraordinariamente sorprendente que en la reducción catalítica de nitrobenceno, en presencia de hidrógeno en fase gaseosa a temperatura elevada, se obtenga anilina pura al emplear un catalizador de soporte, que contenga paladio, que contenga un
- 30.



0,1 a 10 % en peso de paladio y un 0,1 a 5 % en peso de vanadio, o bién de compuestos de vanadio sobre un óxido de aluminio, que como mínimo en un 20 % se transformó en espinela de Li-Al.

5. El nuevo catalizador contiene el paladio en una cantidad de un 0,1 a 10 % en peso, preferentemente un 0,5 a 5 % en peso y vanadio o bién compuesto de vanadio en una cantidad de un 0,1 a 5 % en peso, preferentemente un 0,3 a 1% en peso. El soporte del catalizador es preferentemente
10. una espinela de litio-aluminio, pero la formación de espinela puede ascender también, en caso dado, solo hasta un 20 %. La superficie específica de las espinelas de Li-Al a emplear se encuentra en la zona de 20 a 120 m<sup>2</sup>/g (Método BET: Brunauer, Emmet y Teller, J.Amer.Chem. Soc. 60 (1938/309); el
15. tamaño de los poros asciende a unos 200 a 800 Å (ver también Ritter y Drake, Int. Eng. Chem. Anal. Ed. 17 (1945) 782-86; Barret et al., J.Amer.Chem.Soc. 73 (1551) 373-80).

- Tales espinelas se obtienen en forma conocida por reacción de óxido de aluminio con compuestos del litio. Con-
20. convenientemente se parte de óxido de aluminio en forma de bolitas para obtener soportes con elevada resistencia mecánica y propiedades óptimas para su disposición a granel en el lecho sólido. Pero naturalmente también se puede partir de cualquier otra clase de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La formación de espinela de-
25. berá ser como mínimo de un 20%, preferentemente sin embargo de casi un 100 %. Es ventajoso que para la obtención de la espinela se parta de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altamente activo, que tenga una superficie específica de 200 a 350 m<sup>2</sup>/g. El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se impregna en la forma usual con una solución o también suspensión
30. de un compuesto de litio. Siempre que se impregne con sales



- se prepara convenientemente, antes de recocer, primeramente el hidróxido o bien el óxido mediante tratamiento con lejía o también calentamiento. La formación de espinela se efectúa entonces en la forma usual por recocido a 900 a 1.300°C. El
5. nivel de la temperatura de recocido y la duración del recocido tienen una influencia decisiva sobre la superficie específica del soporte. Preferentemente se recuece por lo tanto entre 1000 y 1200°C durante un periodo de 6 horas. En todos los casos se deben ajustar las condiciones de manera que el soporte
10. de espinela de Li-Al terminada tenga una superficie específica de 20 a 120 m<sup>2</sup>/g y un diámetro de poros de 200 a 800 Å.
- La obtención del nuevo catalizador según la presente invención se efectúa asimismo según métodos usuales por aplicación o bien impregnación con una solución de un compuesto de vanadio así como por aplicación o bien impregnación con una solución de sal de paladio. La cantidad de paladio y vanadio, o bien compuestos de vanadio se dimensiona de tal manera que el catalizador terminado contenga un 0,1 a 10%
15. en peso, preferentemente un 0,1 a 5 % en peso de paladio y un 0,1 a 5 % en peso, preferentemente un 0,3 a 1 % en peso
20. de vanadio o bien compuesto de vanadio (calculado como vanadio).
- La impregnación del material soporte de espinela de Li-Al con las soluciones de sal de los metales se puede efectuar simultáneamente, pero también una detrás de la otra. Como compuestos de vanadio entran en consideración todos los
25. usuales y esto tanto en soluciones del óxido (preferentemente pentóxido de vanadio) como también en forma de sales (preferentemente cloruros), vanadatos (preferentemente vanadatos alcalinos) o también compuestos orgánicos vanadílicos (preferentemente oxalato, formiato, acetato). Por razones de con-
- 30.

410550



5. veniencia se emplearán aquellos compuestos del vanadio, que, no solo sean de fácil acceso, sino que también tengan buena solubilidad especialmente en agua o disolventes orgánicos (alcoholes alifáticos inferiores, cetonas, hidrocarburos bencénicos). Los compuestos de vanadio se pueden fijar antes de la impregnación según métodos conocidos con compuestos de Pd, por ejemplo, por precipitación. En el caso de emplear un compuesto de vanadio orgánico se puede tratar térmicamente, después de la impregnación del soporte del catalizador, para destruir el resto orgánico (calentamiento a 200 a 500°C).  
10. La fijación se puede lograr también por reducción, en caso dado junto con las sales de paladio.

15. En principio entran en consideración para la impregnación del soporte del catalizador con Pd todos los compuestos de paladio usuales en el mercado (preferentemente los cloruros, el ácido paladioclorhídrico y sus sales). La reducción efectuada normalmente a continuación de las sales de paladio al metal se puede realizar, por ejemplo, con formaldehído o hidrazina en solución alcalina o con hidrógeno o etileno a temperatura elevada (100 a 200°C), pero asimismo son posibles todos los demás métodos de reducción conocidos. En caso de emplearse cloruros en la obtención del nuevo catalizador se extrae éste a continuación por lavado con agua hasta estar libre de cloruro. Finalmente se seca el catalizador.  
20.

25. El nuevo catalizador es especialmente adecuado para la reducción de nitrobenceno a anilina si bien también otros nitro-compuestos, tales como, por ejemplo, los dinitrobencenos o dinitrotoluenos se pueden hidrogenar ventajosamente con el catalizador según la presente invención. Para  
30. la realización del procedimiento de la invención se dispone



- el nuevo catalizador en un lecho fijo y la reducción se efectúa en la zona de temperaturas de 100 a 350°C, preferentemente 1 a 20 Bar. La reducción catalítica se puede realizar en diluición con anilina llevada en circuito o también otros diluyentes, por ejemplo, vapor de agua o nitrógeno.
5. El hidrógeno se emplea como mínimo en la cantidad estequiométricamente necesaria, preferentemente sin embargo en exceso y esto convenientemente en una proporción de 20:1, especialmente en la zona de 10:1 y se puede conducir en caso dado en circuito. La reacción se realiza en la fase gaseosa, preferentemente en un reactor de tubos. En principio son posibles todas las formas de realización para las reacciones en fase gaseosa, tales como por ejemplo, hornos de cuba, lecho fluido, etc. El considerable calor de reacción se aprovecha preferentemente para la generación de vapor efectuándose la refrigeración directamente por agua evaporable o también por un circuito secundario.
- 10.
- 15.
- Siempre que, después de un periodo de servicio superior a 1000 horas, ceda la actividad del catalizador, se puede regenerar éste en el mismo reactor sin cambio del catalizador, mediante simple tratamiento térmico (unos 200 a 500°C) con aire u oxígeno, en caso dado con adición de gases inertes bajo las condiciones de reacción, por ejemplo, nitrógeno o vapor de agua. Esta regenerabilidad fácil y completa
20. del catalizador de la invención in situ es una ventaja muy esencial en comparación con los catalizadores de sulfuro de níquel hasta ahora empleados según el actual estado de la técnica. En la regeneración se transforma siempre una parte del contenido de azufre en dióxido de azufre lo que conduce
25. a fenómenos de corrosión en los aparatos de hidrogenación. Me-
- 30.



diante la formación de dióxido de azufre se empobrece este catalizador al regenerar continuamente en su contenido en azufre y pierde de esta manera su actividad.

5. Como ya se ha mencionado al principio, el nuevo catalizador según la invención muestra, después de la regeneración, no solo una duración de vida igual sino hasta más prolongada con actividad y selectividad mantenida igual.

10. El procedimiento de la invención se explica a continuación en forma de ejemplo. Nitrobenceno fundido se transforma en un evaporar en corriente de hidrógeno en fase gaseosa. La proporción molar entre hidrógeno y nitrobenceno se encuentra en aproximadamente 10:1. Esta mezcla de gas fluye con una carga sobre el catalizador de 0,2 a 0,6 kg/l.h., preferentemente 0,4 kg/l.h. a través del catalizador dispuesto
15. fijo en el tubo del reactor desde abajo hacia arriba con una presión en la zona de 1 a 2 Bar. Los tubos de reacción pueden tener un ancho de luz de 30 a 60 mm y en los reactores industriales tienen por lo general una longitud de 4 a 6 m. La temperatura del envolvente de refrigeración llenado con
20. difenilo o agua a presión se encuentra en unos 250°C. El difenilo o el agua a presión se conduce a través de un intercambiador de calor en el cual se genera vapor secundario por refrigeración del agua de presión con condensado en evaporación. De la corriente de gas que abandona el reactor se condensa el producto de reacción (anilina y agua de reacción)
25. por intercambio de calor con los productos de reacción (anilina y agua de reacción) por intercambio de calor con los productos de partida. El gas residual que queda se conduce en circuito mediante una soplante.

30. En el caso de ceder la actividad del catalizador se



puede regenerar este fácilmente in situ. Para ello se trata a unos 350°C el catalizador, como se ha descrito en los ejemplos consecutivamente con vapor de agua, nitrógeno/aire, nitrógeno e hidrógeno. Después de unas 10 a 20 horas se ha vuelto a activar totalmente el catalizador.

5. La anilina que se obtiene según este procedimiento se puede emplear, por ejemplo, como producto intermedio para la obtención de colorantes.

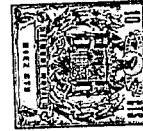
### Ejemplos

#### a) Obtención de los catalizadores

10. Catalizador nº 1

15. Se mezclaron 396 g de ácido fórmico con 233 g de solución acuosa al 45 % de hidróxido de litio y a continuación se mezcló con la cantidad de agua requerida para que resultase una solución con un volumen total de 1 litro. 2,86 l de óxido de  $\gamma$ -aluminio en forma de bolitas con un diámetro de 4 a 6 mm y una superficie específica de unos 250 m<sup>2</sup>/g se impregnaron con la solución antes mencionada. El óxido de aluminio impregnado se secó a 150°C en vacío a la trompa de
20. agua, se volvió a impregnar con 1 litro de la solución arriba especificada y de nuevo se secó a 150°C en vacío a la trompa de agua. La masa de soporte formada se recoció a continuación durante 6 horas a 1050°C, efectuándose una formación de espinela - como se pudo determinar por comprobación con rayos
25. X - de más de un 50 %. El material soporte terminado tenía una superficie específica de 25 m<sup>2</sup>/g y un tamaño medio de poros de 700 Å .

30. 4 litros de este material soporte (espinela de litio-aluminio) se impregnó con una solución de 33 g de óxido de vanadio (V) en 1200 cc de una solución caliente (unos 70 a



90°C) acuosa al 20 % en peso de ácido oxálico. Después de secar en el evaporador rotativo (70 a 100°C/vacío a la trompa de agua) se impregnó la masa residual con 1250 cc de una solución acuosa conteniendo 150 g de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ .

5. A continuación se trató con la solución acuosa de un 20 % en peso de hidróxido sódico y 20 % en peso de formaldehído durante unas 5 horas. La masa de catalizador residual se lavó a continuación neutro con agua hasta estar libre de cloruro y se secó a 150°C (presión normal). El catalizador terminado tenía según análisis, un contenido de un 1,5 % en peso de paladio y un 0,6 % en peso de vanadio.
10. Catalizador nº 2 (como comparación)

15. Como catalizador se empleó el catalizador de sulfuro de níquel descrito en DAS 1 176 620.
- Catalizador nº 3 (como comparación)

20. 4 litros de óxido de  $\gamma$ -aluminio en forma de bolitas de 4 a 6 mm de diámetro, con una superficie específica de unos 300  $\text{m}^2/\text{g}$  y unos tamaños medios de poros de unos 100 Å se impregnaron con la solución de 150 g de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  en 2000 cc de agua (la cantidad de agua necesaria y por lo tanto la capacidad de absorción se determinó mediante un ensayo previo en la forma usual y en forma correspondiente se calculó la cantidad de agua de manera que se recogiera la cantidad total de solución de sal de paladio). A continuación se redujo la masa de catalizador como se ha descrito para el catalizador 1, con solución de formaldehído, se lavó y se secó. El catalizador terminado contenía un
- 25.
30. 1,8 % en peso de paladio.



Catalizador nº 4 (como comparación)

5. 3 litros de óxido de  $\gamma$ -aluminio extrusionado de unos 5 x 5 mm, una superficie específica de unos 15 m<sup>2</sup>/g y un tamaño de poros de unos 700 Å se trataron como para la obtención del catalizador nº 3, de manera que al final se obtuviese un catalizador con un 1,8 % en peso de paladio.

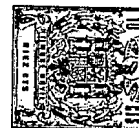
Catalizador nº 5 (como comparación)

10. 4 litros del espinela de litio-aluminio descrito en la obtención del catalizador 1 se impregnaron como se ha descrito para la obtención del catalizador nº 3, con una solución que contenía 150 g de Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> en 1200 cc de agua y como allí se ha descrito se redujo con solución de formaldehído, se lavó y se secó de manera que se obtuviese
15. asimismo un catalizador con un 1,8 % en peso de paladio.

b) Descripción de los aparatos de ensayo y de la realización del ensayo

20. El nitrobenceno fundido se transformó en un evaporador en corriente de hidrógeno en la fase gaseosa. La corriente de gas fluyó casi sin presión a través del catalizador dispuesto en un lecho fijo desde abajo hacia arriba. La longitud del tubo era de 2,30 m, el diámetro del tubo de 40 mm, la carga de catalizador de 2 litros. De la corriente de gas que abandona el reactor por arriba se condensa el
25. producto hidrógenado (anilina y agua de reacción).

30. El nitrobenceno se condujo con una carga del catalizador de 0,3 a 0,4 kg/l.h. en fase gaseosa a través del catalizador correspondiente. La proporción molar entre hidrógeno y nitrobenceno fué de 11:1. La temperatura del envolvente refrigerador llenado con difenilo ascendió a



230 - 250°C.

c) Descripción de la regeneración efectuada in situ.

5. El catalizador desactivado se calentó en el mismo reactor a 320 a 350°C; para ello se interrumpió la adición de hidrógeno y de nitrobenzeno y después se trató durante 4 a 5 horas con unos 10 kg de vapor de agua de manera que el contenido en nitrobenzeno y anilina en el condensado ascendiera a < 0,02 % en peso. Después se regeneró a 350°C con 400 litros de nitrógeno y 100 litros de aire/h hasta que en el gas de salida no se pudo demostrar más CO<sub>2</sub>. Seguidamente se interrumpió la corriente de aire y con 400 litros de nitrógeno/h se enfrió a 200°C; después de enjuagar durante 2 horas con 200 l de hidrógeno/h estaba el catalizador listo para su nuevo empleo.

15. La regeneración del catalizador de NiS n° 2 se desarrolló en forma similar, solo que aquí se presentó antes de terminar totalmente el desarrollo de CO<sub>2</sub> ya una formación de SO<sub>2</sub> por tostación lo que, por una parte disminuyó la actividad y por otra parte condujo a fenómenos de corrosión.

20. d) Comparación de los resultados obtenidos

Los resultados al emplear los distintos catalizadores se han resumido en la tabla siguiente:

25. Catalizador 1 y la según la presente invención  
Catalizador 2, 2a, 3, 4 y 5 como comparación  
(a denominar en cada caso el contacto regenerado).

410550

410550



Catalizador Nr.	Tiempo de reactivación (h.)	% Rendimen- to Nitro- benceno %	% Selectividad referida a anilina	Productos secunda- rios %
1 Pd/V Li-Al-Espirel	1007	100	100	ninguno
1a Pd/V, Li-Al- Espirel 1x regenerada	1175	100	100	ninguno
2 como comparación NiS	550	100	99,4	0,4 % Fenol 0,2 % Benceno
2a como comparación NiS regenerado	400	100	99,3	0,5 % Fenol 0,2 % Benceno
3 como comparación Pd sobre $\mu$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	220	99,1	96,1	0,2 % Fenol 0,6 % Benceno
4 como comparación Pd sobre $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	430	99,6	99,7	0,1 % Fenol
5 como comparación Pd sobre Li-Al-Espirel	118	99,0	96,8	0,1 % Fenol 0,1 % Benceno

410550

NOTA

Describe suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas Solicitudes de Patente, presentadas en Alemania, bajo los números y fechas siguientes: P 22 14 056.3 de 23 de Marzo de 1.972 y P 22 44 401.5 de 9 de Septiembre de 1.972; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA HIDROGENACION DE NITRO-COM-  
PUESTOS; caracterizándose por lo siguiente:

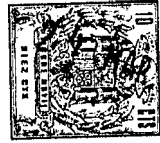
1.- Procedimiento catalítico para la hidrogenación de nitro-compuestos, a temperatura elevada, caracterizado porque comprende hidrogenar, en presencia de un lecho catalítico fijo, que está formado por un 0,1 a un 10 % en peso de paladio y de un 0,1 a un 5 % en peso de vanadio, o bien compuestos de vanadio sobre un óxido de aluminio que, como mínimo, está transformado en un 20 % en espinela de litio-aluminio, dichos nitro-compuestos a una temperatura comprendida entre 100 y 350°C y bajo una presión de 1 a 100 bares, con una cantidad de hidrógeno que corresponda, como mínimo, a la estequiométricamente necesaria.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho nitro-compuesto es el nitrobenceno.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa la hidrogenación a una temperatura



410550



1973

comprendida entre 200 y 300°C y bajo una presión comprendida entre 1 y 20 bares, siendo la proporción entre hidrógeno y nitrobenzeno de 20:1.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la hidrogenación se efectúa a una temperatura comprendida entre 230 y 250°C y bajo una presión de 1 a 2 bares, siendo la proporción entre hidrógeno y nitrobenzeno de aproximadamente 11:1.

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha espinela de litio-aluminio tiene una superficie interna comprendida entre 20 y 120 m<sup>2</sup>/g con un tamaño medio de poros comprendido entre 200 y 800 Å.

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho lecho catalítico contiene paladio en cantidades de un 0,05 a un 5 % en peso de vanadio o bien de compuestos de vanadio en una cantidad comprendida entre un 0,3 a un 1 % en peso.

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho lecho catalítico contiene paladio en una cantidad de un 1,8 % en peso y vanadio o compuestos de vanadio en una cantidad de un 0,6 % en peso sobre espinela de litio-aluminio con una superficie interna de 25 m<sup>2</sup>/g y un tamaño medio de poros de 700 Å.

25. 8.- Procedimiento catalítico para la hidrogenación de nitro-compuestos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

24 MAR. 1973

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER  
P. p. Firmados L. Goeta Fernández