

20 JUL. 1978

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro en la forma expresada y con los datos que figuran en las presentes descripciones y dibujos.

Handwritten signature

11	NUMERO	1212	10	A1
21	FECHA DE PRESENTACION	02.03.1977		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 34 861.8	3.8.76	R. F. A.
P 26 34 862.9	3-8.76	" " "
P 27 08 914.1	2.3.77	" " "

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HIDRAZOBENCENO"

71 SOLICITANTE (S)
DYNAMIT NOBEL ARTFENGESELLSCHAFT (HA 02 76070/76071)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
521 Troisdorf, Bez. Köln República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Dr. Otto Ackermann, Dr. Otto Bleh, Paul Bonsels, Ulrich Neff, Bernd-Iutz Fetermann y Dr. Rudolf Stephan

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
ALBERTO DE ELIZABURU MARQUEZ (P.- 66.016)

1 Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de hidrazobenceno por hidrogenación catalítica alcalina de nitrobenzenceno con hidrógeno en solución alcohólica.

5 Es conocido que por reducción catalítica de nitrobenzenceno con hidrógeno en presencia de catalizadores de hidrogenación se forma hidrazobenceno.

10 K. Brandt y J. Steiner, Berichte 55, '886, llevaron a cabo la hidrogenación a escala de laboratorio en solución acuoso-alcohólica diluida, débilmente alcalina, de KOH, en presencia de un catalizador de paladio-carbón. El tiempo de reacción fue de 4 horas para una carga de sólo 2 g de nitrobenzenceno en 30 cm³ de alcohol, 8 cm³ de agua y 5 cm³ de lejía de potasa 2n, en presencia de 0,2 g de paladio-carbón. Para el tratamiento, el líquido se acidificó con ácido acético inmediatamente después del término de la reducción, para contrarrestar el efecto acelerante de la oxidación del hidrazobenceno ejercido por el álcali. Después de un nuevo calentamiento se filtró la solución. A 15 partir del producto filtrado enfriado se separó el hidrazobenceno con un rendimiento de 80% de la teoría.

20 Según V.P. Schmonina y D.V. Sokolski (Memoria de patente de la Unión Soviética 165 174), con objeto de elevar los rendimientos, se propone llevar a cabo la reducción en presencia de piridina. En este caso se reducen discontinuamente cargas a escala de laboratorio, en cantidades de 25 0,5 g de nitrobenzenceno. El tratamiento se realiza después de la reducción de 2 a 3 cargas, filtrando la solución separada del catalizador por decantación, y acidificándola con 30 ácido sulfúrico. En otra etapa se separa el sulfato de piri-

1 dina por filtración. El rendimiento mencionado en esta memo-
ria de patente, de 97% de hidrazobenceno, se midió polaro-
gráficamente en la solución decantada. Los rendimientos real-
mente logrados de hidrazobenceno puro son sin embargo muchí-
5 simo más bajos.

La preparación a escala técnica de hidrazobenceno
por hidrogenación catalítica es antieconómica según los pro-
cedimientos descritos, por los rendimientos logrados y los
costosos procedimientos de tratamiento y de purificación,
10 por lo que la reducción de nitrobenceno a escala técnica se
realiza casi exclusivamente por vía electroquímica, con amal-
gama de sodio o con metales, tales como zinc y hierro.

No obstante estos procedimientos conocidos poseen
asimismo considerables inconvenientes. La reducción del ni-
15 trobenceno para formar hidrazobenceno es incompleta, y se
forman productos secundarios, que reducen el rendimiento.
Por ello, así como por las sustancias auxiliares utilizadas,
tales como por ejemplo piridina, mercurio o zinc, la prepa-
ración de hidrazobenceno puro a escala técnica se hace muy
20 difícil o imposible.

Por consiguiente, existía la misión de elevar la
velocidad de reacción, y no obstante reprimir reacciones
secundarias y evitar un costoso tratamiento de la mezcla de
reacción.

25 La misión se resuelve según la invención realizan-
do la hidrogenación de nitrobenceno en presencia de un al-
coholato de metal alcalino y/o de un hidróxido de metal al-
calino, a presión elevada y a temperaturas de hasta 120°C.

Por consiguiente, es objeto de la invención un
30 procedimiento para la preparación de hidrazobenceno por hi-

1 drogenación catalítica alcalina de nitrobenz
2 eno en solución alcohólica, que está caracterizado porque,
3 como agente alcalino se utiliza un alcoholato de metal alca-
4 alino y/o un hidróxido de metal alcalino, y porque la hidro-
5 genación se lleva a cabo a presiones \geq 1 bar y a temperatu-
6 ra de hasta 120°C, de preferencia de hasta 90°C, manteniend
7 ose la mezcla de reacción en un movimiento turbulento.

8
9
10 En el caso de empleo de un hidróxido de metal al-
11 calino como único agente básico, se logra un rendimiento de
12 hasta 94 por ciento. A pesar de que el nitrobenz

13 eno se utiliza en concentración elevada, se obtiene hidrazobenz
14 eno y 6-8 % de anilina, así como casi ningún producto secundario
15 (< 0,3%).
16
17 Se obtienen resultados aún mejores con alcoholato-
18 tos de metales alcalinos como agente básico, por lo que en
19 una forma de realización ventajosa de la invención está pre-
20 visto utilizar alcoholatos de metales alcalinos preferente-
21 mente como único agente básico; eventualmente, una parte del
22 alcoholato de metal alcalino, por ejemplo hasta 50%, puede
23 ser reemplazada por un hidróxido de metal alcalino, de pre-
24 ferencia hidróxido potásico o hidróxido sódico.

25 Sorprendentemente, por empleo de un alcoholato de
26 metal alcalino como agente básico se reprime la formación de
27 anilina y se impide casi completamente la de los productos se-
28 cundarios indeseados. El agua formada en la reacción reaccio-
29 na con el alcoholato de metal alcalino para dar hidróxido de
30 metal alcalino y alcohol. Por el consumo del agua se aumenta
31 la solubilidad del hidrazobenz
32 eno, y con ello se mejora el
33 rendimiento de espacio - tiempo en alrededor de 50%, frente
34 a una solución alcohólica, que contiene como único agente

1 alcalino un hidróxido de metal alcalino.

5 Con el procedimiento según la invención, en el caso de emplearse alcoholatos de metales alcalinos se logra la preparación de hidrazobenceno con rendimientos de hasta 98 por ciento, en tiempos de reacción relativamente cortos. El nitrobenceno utilizado se hace reaccionar casi cuantitativa-
10 mente para dar hidrazobenceno y 2 a 3 por ciento de anilina. En el caso de emplearse alcoholatos de metales alcalinos y/o hidróxidos de metales alcalinos se hace innecesario un cos-
15 toso tratamiento de las soluciones de reacción, por acidificación de las soluciones separadas del catalizador, separación por filtración de las sales formadas con ello, recristalización del hidrazobenceno, puesto que el hidrazobenceno se separa por cristalización a partir de las soluciones al-
calinas liberadas del catalizador, al ser enfriadas, con una pureza en promedio de 99,6 a 99,7 %.

20 El procedimiento según la invención se distingue además porque el nitrobenceno a hidrogenar puede ser utilizado como solución relativamente concentrada en un alcohol, con lo que se aumentan apreciablemente los rendimientos de espacio - tiempo en comparación con los procedimientos conocidos hasta ahora, en los que se trabaja en soluciones diluí-
das.

25 Por lo general, el nitrobenceno a hidrogenar se presenta como solución al 8 - 60 por ciento en peso, preferentemente como solución al 20 - 45 por ciento en peso, en un alcohol.

30 La cantidad de alcoholato de metal alcalino, o de mezcla de alcoholato de metal alcalino-hidróxido de metal alcalino, o de hidróxido de metal alcalino, oscila en el in-

1 intervalo cuantitativo de 2 - 20 por ciento en peso, preferentemente de 5 - 15 % en peso, referido al alcohol utilizado.

5 Como alcoholes se utilizan aquéllos en los que son solubles tanto el nitrobenzeno como también el alcoholato de metal alcalino o el hidróxido de metal alcalino.

Alcoholes adecuados son, por ejemplo, alcoholes alifáticos inferiores, saturados, monovalentes, eventualmente ramificados, con hasta 5 átomos de carbono. Se prefiere metanol.

10 Como alcoholatos de metales alcalinos se utilizan preferentemente los de sodio o potasio. El radical alcoholo del alcoholato utilizado puede tener de por sí cualquier longitud de cadena y ramificación, pero por lo general tiene de 1 a aproximadamente 10, preferentemente hasta alrededor de 5, átomos de carbono.

15 De preferencia se utilizan los alcoholatos de metales alcalinos, en especial de potasio o de sodio, que en la reacción dejan libres el mismo alcohol que había sido utilizado como disolvente para el nitrobenzeno. Son preferidos alcoholatos de sodio o potasio, en especial metilato de sodio o metilato de potasio.

20 Como hidróxidos de metales alcalinos se utilizan preferentemente los de sodio o potasio, aunque fundamentalmente pueden ser utilizados los de litio, rubidio y cesio.

25 Como catalizadores se utilizan convenientemente catalizadores de metales nobles, por ejemplo catalizadores de platino o de paladio, y similares. Preferentemente se utilizan catalizadores de paladio-carbón conocidos de por sí para fines de hidrogenación, por ejemplo catalizadores de paladio-carbón que contienen aproximadamente de 1 a 5 %

30

1 en peso de paladio.

La cantidad de catalizador oscila por lo general en cantidades desde 0,001 % en peso hasta 0,01 % en peso, de preferencia de 0,002 % en peso a 0,004 % en peso, referido al nitrobenzeno utilizado y calculado como metal.

5 Para lograr un intercambio de materia lo mejor posible entre la fase gaseosa y el líquido, la mezcla de reacción se mantiene convenientemente en un movimiento constante.

10 La hidrogenación y convenientemente también el tratamiento de la mezcla de reacción se realizan con exclusión de oxígeno del aire. A este objeto, los aparatos utilizados son barridos con un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, antes de la puesta en servicio. A continuación, el nitrógeno es de salojado por hidrógeno.

15 En el caso del procedimiento según la invención se trabaja preferentemente no añadiendo ningún agua adicional a los componentes utilizados o a la mezcla de reacción. Sin embargo, pequeñas cantidades de agua no perturban por lo general, por lo que los componentes individuales no tienen que ser empleados como componentes totalmente anhidros.

20 El procedimiento según la invención puede ser llevado a cabo, por ejemplo, en un autoclave provisto con dispositivo de calefacción y refrigeración, que está dotado de un agitador rápido, una abertura de carga para la introducción de hidrógeno, así como un sistema de medición de la temperatura y de la presión.

25 Convenientemente el reactor se carga con la mezcla de reacción como máximo hasta en aproximadamente 80 % de su capacidad.

30

1 El procedimiento según la invención se lleva a ca-
bo preferentemente iniciando la hidrogenación primeramente
por calentamiento de la mezcla de reacción que contiene hidró-
5 geno a aproximadamente 30°C, y a continuación realizando la
hidrogenación posterior con refrigeración de la mezcla de
reacción y bajo regulación de la introducción de hidrógeno,
de tal forma que se reprima ampliamente la formación de ani-
lina. De este modo la presión aumenta, por ejemplo, de 1 a
10 bares.

10 Fundamentalmente, en el caso del procedimiento se-
gún la invención se puede trabajar también a presión cons-
tante, con lo que justamente al comienzo de la reacción se
ajusta la presión de forma tal que al alcanzarse la tempe-
ratura máxima aquélla se mantenga por lo menos tan alta que
15 se evite la ebullición de la mezcla de reacción.

Sin embargo, preferentemente se trabaja a presión
creciente, de preferencia a presión constantemente crecien-
te.

20 Una variante del procedimiento, pero que no es
preferida, consiste en llevar la mezcla de reacción a la
temperatura final de reacción, de preferencia de 70 a 90°C,
antes de la introducción del hidrógeno, y en introducir a
continuación el hidrógeno continuamente con agitación rápida
de la mezcla de reacción, regulándose la introducción de hi-
25 drógeno y la refrigeración de la mezcla de reacción de modo
que la temperatura permanezca en lo esencial constante.

Los tiempos de reacción a mantener de modo ópti-
mo, en el caso de la realización del procedimiento según
la invención, se determinan convenientemente en experiencias
30 previas, en correspondencia con el tamaño del recipiente de

1 presión utilizado en cada caso, con la capacidad de potencia del dispositivo de agitación, y con parámetros similares. Los valores orientativos para un autoclave de 5 litros pueden ser deducidos de los ejemplos.

5 La presión máxima a mantener no es crítica de por sí para la reacción, sino que depende únicamente de la presión máxima para la que está construido el recipiente de presión.

10 En la realización del procedimiento según la invención se procede, por ejemplo, cargando el autoclave, después de desplazamiento del oxígeno por nitrógeno, con una solución alcohólica de un alcoholato de metal alcalino o una solución de un hidróxido de metal alcalino, o una solución de un hidróxido de metal alcalino/alcoholato de metal alcalino, nitrobenzoceno y paladio-carbón. Después
15 del desplazamiento del nitrógeno por hidrógeno, la mezcla de reacción se calienta con una agitación vigorosa. La introducción de hidrógeno y la refrigeración se regulan después de modo que la temperatura de la solución de reacción suba hasta unos 120°C, preferentemente hasta 90°C, en
20 un tiempo de aproximadamente 20 a 40 minutos (pero en dependencia de la cantidad a hidrogenar). En tal caso la presión sube desde 1 hasta, por ejemplo, 10 bares. Después de la reducción de la presión, la mezcla de reacción, aún caliente, se filtra en caliente para la separación del catalizador, y a continuación se enfría, convenientemente con
25 agitación. La filtración y la agitación subsiguiente se llevan a cabo convenientemente con exclusión de oxígeno del aire, preferentemente en atmósfera de nitrógeno. El hidrazobenceno separado por cristalización se aísla por centrifugación o filtración, y se lava convenientemente con alcohol acuoso. A partir de las aguas madres se elimina el alcohol
30

1 por destilación y se añade a la carga siguiente. La fase orgánica que queda en el colector se separa y se añade de nuevo a la carga siguiente. Por lo general no es necesaria una recristalización, puesto que el hidrazobenceno resulta con
5 grados de pureza de > 99 hasta aproximadamente 99,7 %.

Se ha mostrado que en la reacción antes explicada en un autoclave con agitación, surgen dificultades si se trabaja a escala técnica grande (cantidades de toneladas).

10 Para una transposición de este modo de proceder a la escala técnica grande (cantidades de toneladas), en el caso de tiempos de reacción largos surge una considerable reducción del rendimiento.

15 Por consiguiente existía la misión de mejorar el rendimiento, en el caso de la preparación de hidrazobenceno a escala técnica grande, elevar el rendimiento espacio - tiempo, y simultáneamente reprimir reacciones secundarias indeseadas.

20 Se ha encontrado que las dificultades antes mencionadas pueden eliminarse si la hidrogenación catalítica de nitrobenceno se lleva a cabo en solución alcohólica alcalina en un sistema de aparatos en el que la mezcla de reacción es impulsada con ayuda de una bomba de circulación a través de una tobera y, mezclada con hidrógeno, es atomizada en la atmósfera de hidrógeno del reactor.

25 Por consiguiente, en una forma de realización ventajosa de la invención está previsto que, en la preparación de hidrazobenceno por hidrogenación catalítica alcalina de nitrobenceno con hidrógeno en solución alcohólica, se proceda atomizando la mezcla de reacción, mezclada con hidrógeno, dentro de una atmósfera de hidrógeno.

30 Otro objeto de la invención es un dispositivo pa-

1 ra la realización del procedimiento para la preparación de
hidrazobenceno, caracterizado por un reactor atemperable y
un circuito dotado de una bomba, que parte del reactor en la
zona de la columna de líquido, y que desemboca en una tobera
5 que distribuye finamente el material de reacción en el es-
pacio gaseoso del reactor.

Componentes esenciales del dispositivo de hidro-
genación según la invención son un reactor atemperable, una
bomba, una tobera atomizadora, por ejemplo del tipo de una
10 tobera Venturi o de una trompa de agua, así como reguladores
de temperatura y de presión.

Sorprendentemente, con ayuda de la tobera y de la
atomización subsiguiente se logra un intercambio de materia
especialmente bueno entre la fase gaseosa, el líquido y el
15 catalizador.

En el modo de procedimiento según la invención se
logra reducir el tiempo de reacción a 1/10 del tiempo obser-
vado en los autoclaves de agitación grandes, desde 6 horas
hasta, por ejemplo, 35 a 40 minutos.

20 Además es ventajoso que el rendimiento, a pesar
de la concentración doble de nitrobenceno, se mejora en al-
rededor de 25 por ciento comparado con los procedimientos
conocidos hasta ahora.

Con el procedimiento según la invención se hace
25 posible la preparación de un hidrazobenceno muy puro, con
una pureza superior a 99,7 %, con elevado rendimiento, por
ejemplo 97 %, referido al nitrobenceno utilizado, a escala
técnica. El nitrobenceno utilizado se convierte casi cuanti-
tativamente en hidrazobenceno y 2 a 3 % de anilina. Se evi-
30 ta un tratamiento costoso de las soluciones de reacción por

1 acidificación de las soluciones separadas del catalizador,
separación por filtración de las sales formadas en tal caso,
y recristalización del hidrazobenceno, puesto que el hidra-
zobenceno se separa por cristalización de la solución alcalina liberada del catalizador, al ser enfriado, con un gra-
5 do de pureza elevado. En el procedimiento según la invención se reprime fuertemente o casi se evita por completo la formación del veneno de catalizador que perturba la reacción.

10 La hidrogenación se realiza a presiones de hidrógeno a partir de 1 bar.

Es conveniente y preferido llevar a cabo la reacción a presiones de hidrógeno elevadas, superior a 1 bar. Son preferidas presiones con las que se evita la ebullición de la mezcla de reacción. El mantenimiento de la presión máxima no es de por sí crítico para la reacción, sino que depende únicamente de la presión máxima, para la que está cons-
15 truido el autoclave. Preferentemente, durante la reacción se trabaja con presiones crecientes, de preferencia constantemente crecientes.

20 Fundamentalmente se puede trabajar también a presión constante, ajustándose la presión justamente al comienzo de la reacción de modo que al alcanzarse la temperatura máxima, aquélla sea por lo menos tan elevada que se evite la ebullición de la mezcla de reacción.

25 Por lo general la hidrogenación se lleva a cabo a temperaturas de 20 a 120°C, de preferencia hasta 90°C. No obstante, de preferencia, se trabaja a temperaturas crecientes durante la reacción desde 20 hasta 120°C, en especial desde 20 hasta 90°C.

30 En este caso la temperatura de la solución de reac

1 ción así como la introducción de hidrógeno se acomodan entre
sí de modo que la temperatura de la solución suba durante el
curso de la reacción desde aproximadamente 20 hasta 120°C,
preferentemente desde aproximadamente 20 hasta 90°C.

5 Con ello la presión sube, por ejemplo, de 1 a 60
bares.

Por lo general la reacción está terminada al cabo
de aproximadamente 30 a 45 minutos.

10 Por lo general se trabaja cargando el reactor con
la solución alcohólica alcalina de nitrobenceno, así como
un catalizador de hidrogenación, utilizándose la mezcla de
reacción en una cantidad tal que se llene hasta como máximo
80 a 90 % del volumen del reactor, para que quede un espacio
gaseoso sobre el líquido. Después la corriente de líquido
15 se conduce en circuito con ayuda de una bomba, retirándose
la corriente de líquido preferentemente por el extremo infe-
rior del reactor y siendo conducida a la tobera dispuesta
en la parte superior del reactor.

20 Preferentemente la tobera, que atomiza la solución
de reacción en la atmósfera de hidrógeno, se alimenta con
hidrógeno, de modo que la solución de reacción y el hidró-
geno se mezclan íntimamente entre sí en la tobera, y pene-
tran conjuntamente en una subdivisión finísima en el espacio
de hidrógeno gaseoso del reactor. En la parte inferior del
25 reactor se reúne la solución de reacción, que es introduci-
da entonces continuamente en la tobera mediante la bomba de
circulación.

30 El hidrógeno necesario para la reacción es, a
elección, succionado desde el reactor por la tobera y/o in-
troducido directamente en la tobera a través de una conduc-

1 ción desde un recipiente de retirada de hidrógeno. Eventual-
mente se puede introducir en la tobera una mezcla de hidró-
geno y de solución de reacción.

5 La hidrogenación y el tratamiento de la mezcla de
reacción se realizan con exclusión de oxígeno del aire.

En el procedimiento según la invención se trabaja
preferentemente no añadiendo ningún agua adicional a los com-
ponentes utilizados o a la mezcla de reacción.

10 Como agente alcalino pueden utilizarse, como se
ha descrito anteriormente en el caso de la reacción en auto-
claves con agitación, alcoholatos de metales alcalinos y/o
hidróxidos de metales alcalinos. Son preferidos alcoholatos
de metales alcalinos como agente alcalino. Eventualmente,
una parte del alcoholato, por ejemplo hasta 50 % en peso,
15 puede ser reemplazada por un hidróxido alcalino.

El radical alcoholilo de los alcoholatos utilizados
puede tener cualquier longitud de cadena y ramificación, pe-
ro en general tienen 1 a aproximadamente 6, de preferencia
1 a aproximadamente 4, átomos de carbono.

20 Preferentemente se utilizan los alcoholatos de me-
tales alcalinos, en especial de potasio o de sodio, que en la
reacción dejan libre el mismo alcohol que había sido utili-
zado como disolvente para el nitrobenceno. Son preferidos
metilato de sodio o metilato de potasio.

25 Como hidróxidos de metales alcalinos entran en
consideración preferentemente los de sodio o potasio.

La cantidad de agente alcalino está por lo general
entre 2 y 20% en peso, preferentemente de 5 a 15 % en peso,
referido al alcohol utilizado.

30 El nitrobenceno a hidrogenar puede ser utilizado

1 como solución al 8 hasta 60 por ciento en peso, preferente-
mente como solución al 20 hasta 45 por ciento en peso, en un
alcohol. Convenientemente se utilizan los alcoholes en los
que son solubles tanto el nitrobenzono como también el agen-
5 te alcalino.

Alcoholes adecuados son, por ejemplo, alcoholes
alifáticos inferiores, saturados, monovalentes, eventualmen-
te ramificados, con hasta 5 átomos de carbono. Se prefiere
metanol.

10 Como catalizadores son utilizados catalizadores
de hidrogenación conocidos de por sí, preferentemente cata-
lizadores de metales nobles, por ejemplo catalizadores de
platino o paladio y similares. Preferentemente se utilizan
catalizadores de paladio-carbón, por ejemplo catalizadores
15 de paladio-carbón que contienen aproximadamente de 1 a 5 %
en peso de paladio.

Los catalizadores se utilizan por lo general en
cantidades de desde 0,001 % en peso hasta 0,01 % en peso,
de preferencia de desde 0,002 % en peso hasta 0,004 % en pe-
20 so, referido al nitrobenzono utilizado y calculado como me-
tal.

Tan pronto como la hidrogenación está terminada,
la mezcla de reacción caliente se filtra para la separación
del catalizador, y a continuación se enfría, preferentemen-
25 te con agitación. El hidrazobenzono separado por cristali-
zación se aísla de un modo sencillo por métodos conocidos
de por sí, por ejemplo por centrifugación o filtración, y
se lava con alcohol acuoso.

A partir de las aguas madres se separa el alcohol por
30 destilación. La fase orgánica que ha quedado en el colector,

1 después de la separación de la fase acuosa-alcalina, es añadi-
da de nuevo a la carga siguiente.

5 La figura muestra un dispositivo para la realiza-
ción del procedimiento según la invención, con un reactor
atemperable, y un circuito que parte de él para el material
de reacción, que es devuelto al reactor a través de una to-
bera, conjuntamente con hidrógeno.

10 El reactor 1 está dimensionado de modo que se pon-
ga a disposición al menos 10 a 20 % de su volumen como espa-
cio gaseoso. Mediante una envolvente 9 puede ser atemperado
el reactor, a saber puede ser calentado o refrigerado a elec-
ción. El circuito 5 con la bomba 2 conduce a la tobera 3,
que está dispuesta en la parte superior del reactor, en la
zona del espacio gaseoso, y que se extiende dentro del es-
15 pacio de hidrógeno gaseoso del reactor 1. La introducción
de hidrógeno en la tobera 3 se realiza a través de la boca
lateral de succión 6, que introduce hidrógeno de nueva apor-
tación a través de la conducción de introducción 4b y/o hi-
drógeno procedente del espacio gaseoso del reactor a través
20 de la conducción de introducción 4a. El reactor se carga con
la solución alcalina de nitrobenceno, que contiene el cata-
lizador, a través de la conducción de alimentación 8, mien-
tras que la retirada del producto se realiza a través de la
válvula de descarga 7.

25 El circuito 5 está equipado de manera atemperable.

El modo de trabajo del dispositivo puede realizar-
se por lo general como se describe a continuación.

30 En el reactor 1, a través de la conducción de ali-
mentación 8, se dispone previamente bajo atmósfera de nitró-
geno una solución alcohólica de nitrobenceno, agente alcali-

1 no y catalizador de hidrogenación. Después de la expulsión
del nitrógeno por hidrógeno, la mezcla de reacción se ca-
lienta a alrededor de 30°C mediante el intercambiador de ca-
lor 9, y se bombea a través de la tobera 3. Por medio de la
5 conducción 4a se ajusta una presión de hidrógeno de, por
ejemplo, 2 a 4 bares. La introducción de hidrógeno y la tem-
peratura de la mezcla de reacción se regulan de modo tal que
durante la hidrogenación a presión creciente, la temperatu-
ra suba hasta aproximadamente 90°C. Después de terminada la
10 hidrogenación -aproximadamente después de 30 a 40 minutos-
la mezcla de reacción se retira del reactor, bajo atmósfera
de nitrógeno, a través de la válvula de descarga 7, y se fil-
tra en caliente. Después del enfriamiento, el hidrazobence-
no separado por cristalización se aísla por centrifugación
15 y se lava con alcohol acuoso, preferentemente con metanol.

Como toberas de atomización pueden ser utilizadas
todas las toberas conocidas de por sí, en especial toberas
que hacen posible un mezclado íntimo de las fases sólidas,
líquidas y gaseosas, dentro de la tobera.

20 Los ejemplos siguientes demuestran los elevados
rendimientos y la buena pureza de hidrazobenceno, así como
los cortos tiempos de reacción.

Ejemplo 1

25 Un autoclave de agitación de 5 litros de capacidad,
barrido con nitrógeno, se carga con 2400 g de una solución
al 10 por ciento en peso de metilato de sodio en metanol,
1.000 g de nitrobenzono y 2 g de paladio-carbón (2% en peso
de paladio = 0,04 g de paladio). Después del desplazamiento
del nitrógeno por hidrógeno, la mezcla se calienta con agi-
30 tación vigorosa (1400 rpm) a aproximadamente 30 hasta 40°C.

1 Después se regulan la alimentación de hidrógeno así como el
enfriamiento de la mezcla de reacción de modo que la tempera-
tura de la solución suba de 30 a 90°C y la presión de 2 a 10
bares. Al cabo de aproximadamente 30 minutos está terminada
5 la hidrogenación. La solución se filtra en caliente bajo at-
mósfera de nitrógeno, se enfría, y el hidrazobenceno crista-
lizado se separa por centrifugación. La torta de filtración
se lava varias veces con metanol acuoso y a continuación se
seca. El líquido de lavado se reúne con el producto filtra-
10 do. Después de la separación del metanol por destilación, la
fase orgánica separada se añade de nuevo a la carga siguien-
te. Después de alrededor de 10 cargas, la anilina se elimi-
nó por destilación. Por cada carga se obtuvieron por térmi-
no medio 730 g de hidrazobenceno con una pureza de 99,7 %.
15 Esto correspondía a un rendimiento de 97,6 % de hidrazoben-
ceno, referido al nitrobenzoceno utilizado.

Ejemplo 2

En el mismo sistema de aparatos que en el ejemplo
1 se hidrogenaron 1230 g de nitrobenzoceno en 2400 g de una
20 solución al 9 por ciento en peso de metilato de sodio en me-
tanol, en presencia de 2 g de paladio-carbón (como en el ejem-
plo 1). La introducción de hidrógeno y el enfriamiento de la
mezcla de reacción se regulan de modo tal que la temperatura
de la solución suba lentamente hasta aproximadamente 90°C.
25 Después de alrededor de 30 minutos está terminada la reduc-
ción. La solución se filtra en caliente bajo atmósfera de
nitrógeno, para la separación del paladio-carbón. Después
de adición de agua, el hidrazobenceno separado por crista-
lización se aísla por filtración. La torta de filtración
30 se lava con metanol acuoso y el hidrazobenceno se seca a

1 -70-80°C. El rendimiento, referido al nitrobenzeno utilizado, es de 94 % (864 g) de la teoría. Punto de fusión 126°C.

Ejemplo 3

5 Como en el ejemplo 1, una solución de 2000 g de nitrobenzeno en 2400 g de metilato de sodio en metanol (aproximadamente al 10 por ciento en peso) se hidrogena con adición de 2 g de paladio-carbón (como en el ejemplo 1). En este caso, la temperatura interna del autoclave sube hasta 90°C. Al cabo de alrededor de 45 minutos está terminada la reducción. La solución se filtra, se enfría, y el hidrazobenceno separado por cristalización se aísla por centrifugación. El tratamiento del producto filtrado así como la purificación y el secado de hidrazobenceno se realizan como se ha descrito en el ejemplo 1. Por término medio se obtuvieron por cada carga 1437 g de hidrazobenceno con un punto de fusión de 127-128°C.

Ejemplo 4

20 Como en el ejemplo 1, una solución de 1000 g de nitrobenzeno en 2000 g de una solución al 10 por ciento en peso de metilato de potasio en metanol se hidrogena en presencia de 2 g de paladio-carbón (como en el ejemplo 1). La introducción de hidrógeno y el enfriamiento se regulan de modo tal que la temperatura de la solución suba hasta aproximadamente 90°C. Después de alrededor de 30 minutos está terminada la reducción. La torta de filtración se lava con metanol y se seca a 60 - 80°C. El tratamiento del producto filtrado corresponde al del ejemplo 1. El rendimiento es de 95 % de la teoría, referido al nitrobenzeno.

Ejemplo 5

30 Como en el ejemplo 1, una solución de 500 g de ni-

1 nitrobenzeno en 1500 g de una solución al 10 por ciento en pe-
so de etilato de sodio en etanol se hidrogena en presencia
de 2 g de paladio-carbón (como en el ejemplo 1). El enfria-
miento de la mezcla de reacción se regula de modo tal que la
5 temperatura de la solución suba lentamente desde 30 hasta
90°C. Después de aproximadamente 30 minutos está terminada
la reducción. La solución se filtra en caliente para la se-
paración del paladio-carbón. Después de adición de agua, el
hidrazobenceno separado por cristalización se aísla por cen-
trifugación. La torta de filtración se lava con etanol acuo-
so, y el hidrazobenceno se seca a 70 -80°C. El rendimiento,
10 referido a nitrobenzeno utilizado, es de 93 % de la teoría,
punto de fusión 125 - 126°C.

Ejemplo 6

15 500 g de nitrobenzeno se hidrogenan en una solu-
ción al 5 por ciento en peso de isopropilato de sodio en iso-
propanol, en presencia de 2 g de paladio-carbón (como en el
ejemplo 1). El enfriamiento de la mezcla de reacción se re-
gula de modo tal que la temperatura de la solución suba has-
ta 80°C. Después de 50 minutos está terminada la reacción.
20 La torta de filtración se lava y se seca a 80°C. El trata-
miento del producto filtrado corresponde al del ejemplo 1.
El rendimiento es de 91 % de la teoría, referido al nitro-
benzeno.

Ejemplo 7

25 Un autoclave de 5 litros, barrido con nitrógeno,
que está provisto de un agitador de marcha rápida, un dis-
positivo de calentamiento y refrigeración, así como una aber-
tura de introducción para el hidrógeno, así como dispositi-
vo de medición de la presión y de la temperatura, se carga
30

1 con 1000 g de nitrobenzeno, 2400 g de metanol, 250 g de KOH
y 2 g de paladio-carbón (al 2 por ciento en peso = 0,04 g de
paladio). Después del desplazamiento del nitrógeno por hidró-
5 geno, la mezcla que contiene hidrógeno se calienta cuidado-
samente a 30°C con agitación rápida (1400 rpm). La introduc-
ción posterior de hidrógeno y el enfriamiento de la mezcla
de reacción se regulan luego de modo tal que la temperatu-
ra de la solución suba constantemente desde 30 hasta 90°C.
Después de alrededor de 30 minutos de agitación rápida, cal-
10 culados después de llegarse a 30°C, está terminada la hidro-
genación. La solución se filtra en caliente, se enfría, y el
hidrazobenzeno separado por cristalización se aísla por cen-
trifugación. La torta de filtración se lava varias veces
con metanol acuoso, y los líquidos de lavado se reúnen con
15 el producto filtrado.

Después de la separación del metanol por destila-
ción, la fase orgánica se añade de nuevo a la carga siguien-
te. Después de alrededor de 10 cargas se elimina la anilina
por destilación. Por cada carga se obtienen por término me-
20 dio 700 g de hidrazobenzeno con una pureza > 99,5 %. Esto
corresponde a un rendimiento de 94 % de hidrazobenzeno, re-
ferido al nitrobenzeno utilizado. Punto de fusión 127°C.

Ejemplo 8

25 Como en el ejemplo 7, una solución de 1000 g de
nitrobenzeno y 200 g de KOH en 2000 g de metanol se hidro-
gena en presencia de 2 g de paladio-carbón (como en el ejem-
plo 7). La introducción de hidrógeno y el enfriamiento de
la mezcla de reacción se regulan de modo que la temperatu-
ra de la solución suba desde aproximadamente 30 hasta 90°C.
30 Después de alrededor de 30 minutos está terminada la reac-

1 ción. La solución se filtra en caliente, se enfría, y el hidrazobenceno separado por cristalización se aísla por filtración. La torta de filtración lavada con metanol se seca a 70-80°C. El tratamiento de las aguas madres se lleva a cabo como se ha descrito en el ejemplo 7. El rendimiento es de 5 696 g de hidrazobenceno (93 %, referido al nitrobenzenceno utilizado) con un punto de fusión de 126-127°C.

Ejemplo 9

10 Como en el ejemplo 7, una solución de 1000 g de nitrobenzenceno y 200 g de NaOH, disueltos en 2000 g de metanol, se hidrogena en presencia de 2 g de paladio-carbón (como en el ejemplo 7). El enfriamiento de la mezcla de reacción se regula de modo tal que la temperatura de la solución suba lentamente desde 30 hasta 90°C. Después de alrededor de 30 15 minutos está terminada la reducción. La solución se filtra en caliente; se enfría, y el hidrazobenceno separado por cristalización se aísla por filtración. La torta de filtración lavada con metanol se seca a 70 a 80°C. El tratamiento de las aguas madres que lleva a cabo como se ha descrito en el 20 ejemplo 7. Se obtuvieron 694 g de hidrazobenceno (93 % referido al nitrobenzenceno utilizado), con una pureza > 99,5 % y un punto de fusión de 127°C.

Ejemplo 10

25 Como en el ejemplo 7, se carga una solución de 1000 g de nitrobenzenceno y 240 g de KOH en 2400 g de metanol, así como 2 g de paladio-carbón, y se calienta a aproximadamente 80°C. Después del desplazamiento del nitrógeno por hidrógeno, se conecta el agitador. La introducción de hidrógeno y el enfriamiento de la mezcla de reacción se regulan de modo tal que la temperatura permanezca a aproximada- 30

1 mente 80°C. Después de 35 minutos está terminada la hidrogenación. La solución se filtra en caliente, se enfría, y el hidrazobenceno separado por cristalización se aísla por filtración. La torta de filtración se lava varias veces con
5 metanol, y el líquido de lavado se reúne con el producto filtrado. El tratamiento se realiza como se ha descrito en el ejemplo 7.

Por cada carga se obtuvieron por término medio 630 g de hidrazobenceno. Esto corresponde a un rendimiento de
10 84 % de la teoría, referido al nitrobenceno.

Punto de fusión 126°C.

Ejemplo 11

El reactor con una capacidad de aproximadamente 2 m³ se carga con 800 kg de una solución al 10 por ciento en metilato de sodio en metanol, 400 kg de nitrobenceno y
15 600 g de paladio-carbón. Después del desplazamiento del nitrógeno por hidrógeno, la solución de reacción se bombea a través de la tobera. La introducción de hidrógeno y la temperatura de la mezcla de reacción se regulan de modo que durante la hidrogenación a presión creciente la temperatura
20 suba de 20 a 90°C. Después de alrededor de 35 minutos está terminada la hidrogenación, la solución se filtra en caliente, se enfría, y el hidrazobenceno separado por cristalización se aísla por centrifugación. La torta de filtración
25 se lava varias veces con metanol acuoso, y el líquido de lavado se reúne con el producto filtrado. Después de la separación del metanol por destilación, se aísla la fase acuosa, y la fase orgánica se añade de nuevo a la carga siguiente. Después de aproximadamente 10 cargas se eliminó la anilina
30 por destilación. Por cada carga se obtuvieron por término

1 medio 290 kg de hidrazobenceno con una pureza $> 99,7 \%$. Esto correspondía a un rendimiento de 97% de la teoría, referido al nitrobenceno utilizado.

Punto de fusión 127°C .

5 Ejemplo 12

El reactor se carga con 800 kg de una solución al 10 por ciento de metilato de potasio en metanol, 500 kg de nitrobenceno y 700 g de paladio-carbón, la introducción de hidrógeno y la temperatura de la mezcla de reacción se regulan de modo tal que durante la hidrogenación a presión creciente, la temperatura suba hasta unos 90°C . Después de alrededor de 40 minutos está terminada la hidrogenación. La solución se filtra en caliente, se enfría, y el hidrazobenceno separado por cristalización se aísla por centrifugación. La torta de filtración se lava varias veces con metanol acuoso, y el líquido de lavado se reúne con el producto filtrado. El tratamiento y el nuevo empleo de las aguas madres se realiza como se ha descrito en el ejemplo 11. El rendimiento medio por cada carga fue de 96% (360 kg) de hidrazobenceno.

10

15

20

Punto de fusión 127 a 128°C .

Ejemplo 13

El reactor se carga con 800 kg de metanol, 80 kg de KOH, 350 kg de nitrobenceno y 600 g de paladio-carbón. Después del desplazamiento del nitrógeno por hidrógeno, se hidrogena la solución. La introducción de hidrógeno y el enfriamiento de la mezcla de reacción se regulan de modo tal que la temperatura de la solución suba desde 20 hasta 90°C . Después de alrededor de 35 minutos está terminada la hidrogenación, la solución se filtra en caliente, se enfría, y el hidrazobenceno separado por cristalización se aísla por cen-

25

30

1 trifugación. La purificación del hidrazobenceno y el trata-
miento del producto filtrado se realizan como se ha descri-
to en el ejemplo 11. Por cada carga se obtuvieron por térmi-
no medio 246 kg de hidrazobenceno con una pureza $> 99,5 \%$.
5 .Esto corresponde a un rendimiento de 94% de hidrazobenceno,
referido al nitrobenceno utilizado. Punto de fusión 127°C .

Ejemplo 14

El reactor se carga con 800 kg de metanol, 80 kg
de NaOH, 400 kg de nitrobenceno y 600 g de paladio-carbón.
10 La hidrogenación se lleva a cabo como se ha descrito en el
ejemplo 11. Después de 35 minutos está terminada la reduc-
ción. La solución se filtra en caliente, se enfría, y el
hidrazobenceno separado por cristalización se aísla por cen-
trifugación. La torta de filtración lavada con metanol se se-
ca a $70-80^{\circ}\text{C}$. Se obtuvieron 280 kg de hidrazobenceno con
15 una pureza $> 99,5 \%$ y un punto de fusión de 127°C (rendi-
miento $93,5 \%$ de la teoría).

Ejemplo 15

Una solución de 1200 kg de solución al 10 por
20 ciento de etilato de sodio y 400 kg de nitrobenceno se hi-
drogena en presencia de 800 g de paladio-carbón. El enfria-
miento de la mezcla de reacción se regula de modo tal que
la temperatura de la solución suba lentamente desde 30 has-
ta 90°C . Después de aproximadamente 45 minutos está termi-
nada la reducción. La solución se filtra en caliente para la
25 separación del paladio-carbón. Después de adición de agua,
el hidrazobenceno separado por cristalización se aísla por
centrifugación. La torta de filtración se lava con etanol
acuoso, y el hidrazobenceno se seca a $70-80^{\circ}\text{C}$. El rendimien-
to, referido al nitrobenceno utilizado, es de 92% de la
30

P-

1

-teoría.

Punto de fusión 125 a 126°C.

5

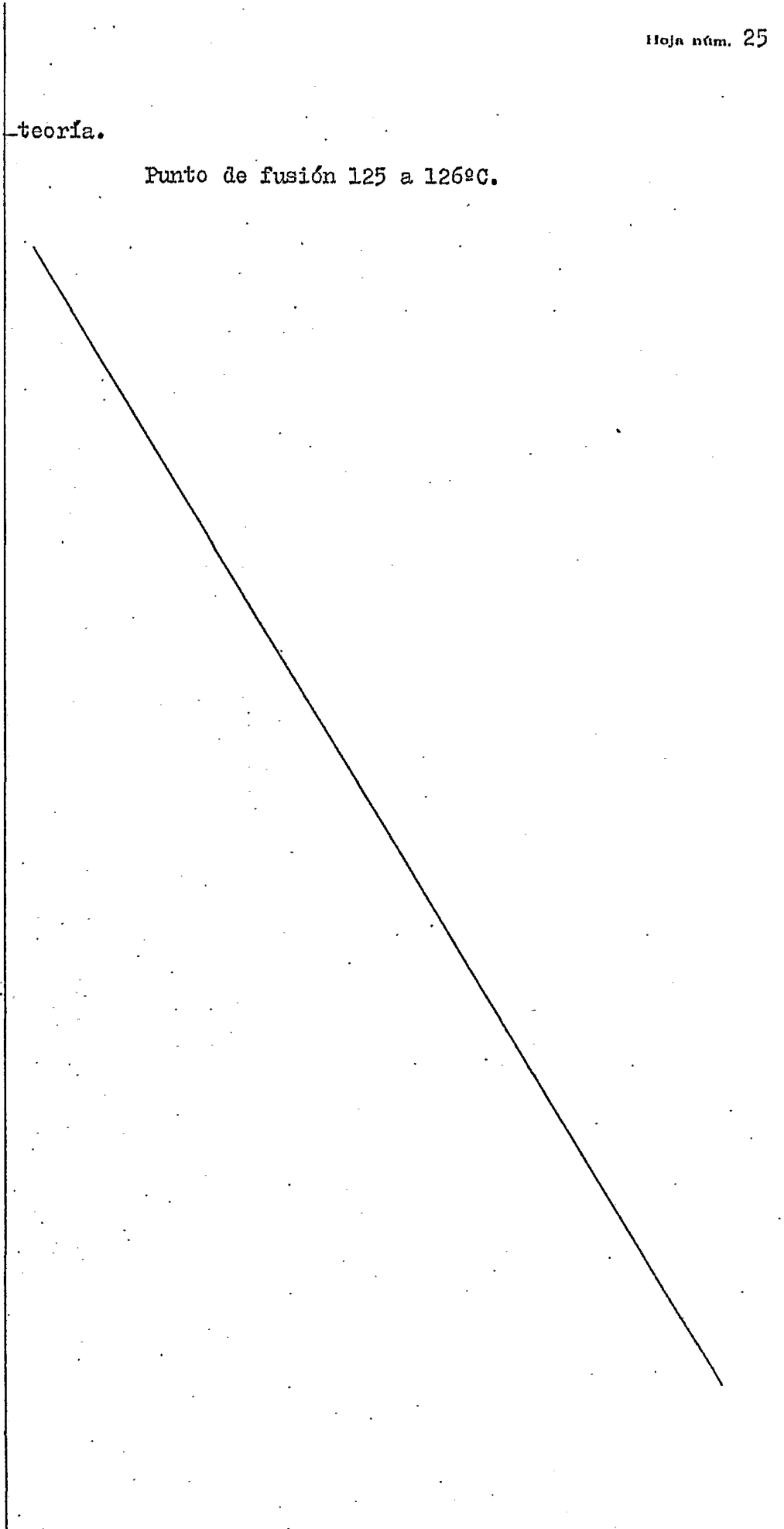
10

15

20

25

30



1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes.

10

1ª.- Procedimiento para la preparación de hidrazobenceno por hidrogenación catalítica alcalina de nitrobenzeneo con hidrógeno en solución alcohólica, caracterizado porque como agente alcalino se utiliza un alcoholato de metal alcalino y/o un hidróxido de metal alcalino, y porque la hidrogenación se lleva a cabo a presiones ≥ 1 bar y a temperaturas de hasta 120°C, preferentemente de hasta 90°C, manteniéndose la mezcla de reacción en movimiento turbulento.

15

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de reacción se mezcla con hidrógeno y se atomiza en una atmósfera de hidrógeno.

20

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo a temperaturas crecientes hasta de 120°C, preferentemente hasta de 90°C, con adición dosificada de hidrógeno.

25

4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo a presión creciente.

30

5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el nitrobenzeneo a hidrogenar se presenta como solución al 8 - 60 por ciento en peso,

1 preferentemente como solución al 20 - 45 por ciento en peso,
en un alcohol, que contiene disuelto 2-20 % en peso, prefe-
rentemente 5 - 15 % en peso de un alcoholato de metal alcali-
lino, estando eventualmente reemplazada una parte del alco-
5 holato por un hidróxido de metal alcalino.

6ª.- Procedimiento según una de las reivindicacio-
nes 1ª a 5ª, caracterizado porque como catalizador se utili-
za un catalizador de un metal noble, en cantidades desde
0,001 % en peso hasta 0,01 % en peso, preferentemente desde
10 0,002 % en peso hasta 0,004 % en peso, referido al nitroben-
ceno utilizado y calculado como metal.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª,
caracterizado porque como catalizador se utiliza paladio-car-
bón, preferentemente paladio-carbón con 1 - 5 % en peso de
15 paladio.

8ª.- Procedimiento según una de las reivindicacio-
nes 1ª a 7ª, caracterizado porque se utilizan mezclas de
reacción que no contienen ninguna adición de agua.

9ª.- Procedimiento según una de las reivindicacio-
nes 1ª a 8ª, caracterizado porque los alcoholatos de meta-
les alcalinos se derivan de alcoholes alifáticos monovalen-
tes saturados, con 1-5 átomos de carbono, de preferencia me-
20 tanol.

10ª.- Procedimiento según una de las reivindicacio-
nes 1ª a 9ª, caracterizado porque se utilizan alcoholatos
de sodio o alcoholatos de potasio.
25

11ª.- Procedimiento según una de las reivindicacio-
nes 1ª a 10ª, caracterizado porque se utilizan alcoholatos
de metales alcalinos que en la reacción dejan libre el mis-
mo alcohol que se utiliza como disolvente.
30

1

12^a.- Procedimiento para la preparación de hidrazobenceno.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

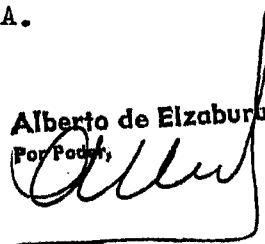
10

Madrid, 14 JUN 1978

P.A.

15

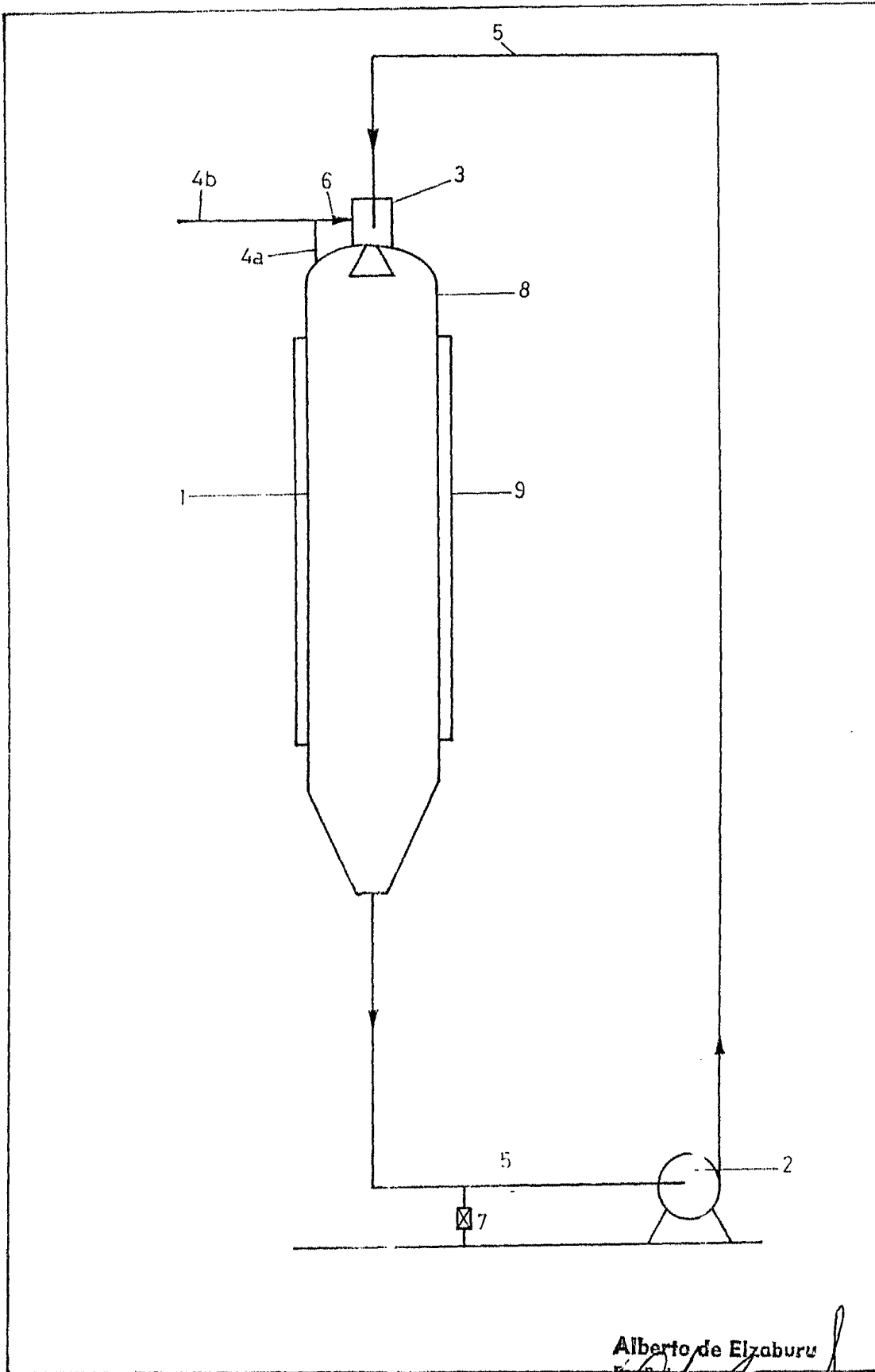
Alberto de Elzaburo
Por Poder,



ACH/JL.

09068





Alberto de Elzaburu
For Peder