



ESPAÑA

20 SET. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES
A1

NUMERO	467335
FECHA DE PRESENTACION	27.FEB.1978

A1

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 27 13 602.3	28-3-77	Rep.Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NITROSOBENCENO"		
71 SOLICITANTE (ES)		(Pos.A3GW31782) ES
AKZO NV		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
IJssellaan 82, Arnhem, Holanda		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Hans G. Zengel y Dr. Manfred Bergfeld.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		(P.- 68.090)
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 Según los procedimientos clásicos se obtiene nitro
sobenceno mediante oxidación de fenilhidroxilamina por me-
dio de una mezcla de ácido crómico (Bamberger, B. 27, 1955)
o por medio de una solución neutra de permanganato de pota-
5 sio (Bamberger y otros, B. 31, 1524; B. 32, 342; A.311, 78),
mediante oxidación de anilina por medio de ácido permonosul-
fónico (Caro, Z. angew. Chem. 11, 845; memoria de patente
alemana 110 575) o mediante reducción de nitrobenceno con
zinc en polvo (W. J. Mijs y otros, Recueil 77, 746-752).

10 Se conoce también una serie de otros modos de for-
mación del nitrosobenceno, que sin embargo no son adecuados
ni para la producción preparativa ni para la preparación
técnica del mismo (Manual de química orgánica de Beilstein
= Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, volumen 5º, H.
15 230, I 123, II 169 y III 585.)

 En la producción preparativa del nitrosobenceno
se parte de nitrobenceno y se reduce éste catalíticamente
empleando monóxido de carbono, aldehídos cetonas o alcohó-
les, adecuados. Según un procedimiento descrito en la DT-OS
20 1 810 828 el nitrobenceno se reduce a temperaturas de 100 a
140°C por medio de monóxido de carbono, constandingo el catali-
zador de dos o varios de los metales pesados Ti, V, Cr, Mn,
Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Zr, Mo, Ag, Sn, Sb, La, Ce, Nd, Ta, W,
Re, Au, Hg, Tl, Pb, Bi y Th en forma de sus óxidos, hidróxi-
25 dos, carbonatos o fosfatos básicos o en forma de productos
de reducción parciales y habiendo sido preparado por medio
de un procedimiento, que consta esencialmente de una preci-
pitación común a partir de una solución o de un calentamien-
to común de los metales pesados mencionados en forma de los
30 hidróxidos o en forma de las sales térmicamente inestables

1 o de mezclas de éstas. Según un procedimiento descrito en
la memoria de patente británica 1 322 531 con un rendimien-
to y selectividad elevados se prepara el catalizador que se
5 ha de utilizar en la reducción del nitrobenzono por medio
de monóxido de carbono, aplicándose sobre un material de so-
porte tal como piedra pómez, amianto, tierra de infusorios
etc., primeramente, una capa de uno de los óxidos de plata,
cobre o plomo y a continuación sobre ella, por descomposi-
10 ción térmica de una sal metálica adecuada una segunda capa
de uno de los óxidos de manganeso, hierro, cobre, cromo, va-
nadio o cerio, siendo no obstante posibles solamente deter-
minadas combinaciones. Otro catalizador, adecuado para la
reducción de nitrobenzono por medio de monóxido de carbono
para formar nitrosobenzono está descrito en la memoria de
15 patente británica 1 259 504. Se obtiene éste, tratando un
precipitado de óxido de manganeso, que contiene todavía ál-
cali combinado, con la solución de uno o de varios de los
metales Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Mo, Ag, Sn, Sb, Ta,
W, Re, Au, Hg, Tl, Pb y Bi, con lo cual el álcali se reem-
20 plaza por el metal pesado, se separa por filtración la sus-
tancia sólida y se seca. Para el mismo fin ha de ser adecua-
do el catalizador descrito en la NL-AS 7 005 588; que se pre-
para a partir un precipitado de óxido de magnesio que contie-
ne álcalis, y tratado con la solución de sales de los meta-
25 les Co, Cu, Ag y Pb. Además, se recomiendan para la reduc-
ción de nitrobenzono para formar nitrosobenzono por medio
de monóxido de carbono, catalizadores que constan de formia-
tos de metales pesados (memoria de patente británica - -
1 251 836), oxalatos de metales pesados (memoria de patente
30 británica 1 251 844) o de paladio-carbón (JA-AS 4731937).

1 Según el procedimiento de la JA-AS 9126633 puede prepararse también nitrosobenceno mediante fotorreducción por medio de determinados compuestos de metalcarbonilo.

5 La reducción catalítica de nitrobenceno para formar nitrosobenceno por medio de aldehidos, cetonas o alcoholes es conocida a partir de la DT-OS 2 346 388. Como agentes reductores se mencionan, por ejemplo, acetaldehído, metaldehído, acetona, metiletilcetona, butanol-2, alcohol alílico, 2-metilpropanol, n-butanol, n-propanol, isopropanol, 10 etanol, y metanol. Los catalizadores que se han de utilizar constan de uno de los metales pesados Sb, Bi, Ce, Cr, Co, Cu, Ge, Au, Fe, La, Pb, Mn, Hg, Mo, Nd, Ni, Re, Ag, Ta, Tl, Th, Sn, Ti, W, V y Z en asociación con átomos de oxígeno o iones hidroxilo, carbonato o fosfato y contienen por lo menos otro de los metales pesados mencionados, que forma en 15 el retículo átomos de impurificación.

La presente invención se refiere a la preparación de nitrosobenceno mediante reducción catalítica de nitrobenceno, empleando hidrocarburos como agentes reductores.

20 Ciertamente se sabe a partir de la memoria de patente de los Estados Unidos 3 504 035 hacer reaccionar nitrobenceno en fase gaseosa catalíticamente con hidrocarburos inferiores, pero se trata en este caso de una reducción que se desarrolla selectivamente hasta la etapa de la anilina. 25 En este procedimiento el hidrocarburo se lleva a reacción con el nitrobenceno en mezcla con vapor de agua a temperaturas de 500°C y en presencia de un catalizador mixto de reforma hidrogenante. El catalizador de reforma, un catalizador a base de un metal noble o de uno de los metales níquel, hierro y cromo produce la formación de hidrógeno, que con 30

1 apoyo del catalizador hidrogenante, por ejemplo de un cata-
lizador de cobre, procura la reducción del grupo nitro para
formar el grupo amino. Un mecanismo de reacción completamen-
te diferente constituye la base del presente procedimiento
5 -prescindiendo de que conduce a un producto de reacción di-
ferente -. Se desarrolla a temperaturas esencialmente infe-
riores y por ello no contiene ninguna etapa de proceso de
reforma.

Objeto de la presente invención es un procedimien-
to para la preparación de nitrosobenceno mediante reducción
10 catalítica de nitrobenceno, que se caracteriza porque se
utiliza como agente reductor un hidrocarburo alifático, ci-
cloalifático, olefínico o aromático.

Ejemplos de hidrocarburos adecuados son los compues-
tos alifáticos con 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo me-
tano, etano, propano, butano, hexano y n-decano, además com-
puestos cicloalifáticos con 4 a 12 átomos de carbono, por
ejemplo ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, ciclohepta-
no, además compuestos aromáticos de la serie bencénica y de
20 la serie naftalénica, tales como benceno, tolueno, etilben-
ceno, isopropilbenceno, para-xileno y naftaleno así como fi-
nalmente olefinas, tales como etileno, propileno, 1-decano,
ciclopentadieno, cicloheptano, ciclohexadieno-1.3 y estire-
no. Hidrocarburos preferidos son metano, benceno, hexano y
25 fracciones de bencina con hidrocarburos C_4 hasta C_8 .

Como catalizadores entran en consideración los ca-
talizadores metálicos conocidos, ya utilizados en los proce-
dimientos para la preparación de nitrosobenceno mediante re-
ducción de nitrobenceno por medio de monóxido de carbono,
30 aldehidos, cetonas o alcoholes. En lo que se refiere a esto
16028

1 se remite a la DT-OS 1 810 828, memoria de patente británi-
ca 1 322 531, memoria de patente británica 1 259 504, NL-AS
7 005 588, memoria de patente británica 1 251 836, memoria
de patente británica 1 251 844, JA-AS 4731937, JA-AS 9126633
5 y DT-OS 2 346 388.

Preferentemente se utilizan como catalizadores ca-
talizadores conocidos de óxido de manganeso/ óxido de plomo.
Estos catalizadores constan de una mezcla de óxido de manga-
neso y de óxido de plomo aplicada sobre un material de so-
porte adecuado, tal como piedra pómez, óxido de aluminio,
10 carbón activo, amianto, ladrillo o tierra de infusorios. La
proporción atómica entre manganeso y plomo puede variar con-
siderablemente; en general está en el margen de 20 : 1 a 2 :
1. Son preferidos los catalizadores que contienen manganeso
y plomo en la proporción de 2 átomos de manganeso a 1 átomo
15 de plomo. En lo que se refiere a la preparación de estos ca-
talizadores que se han de utilizar en el procedimiento según
la invención, se remite a los siguientes procedimientos co-
nocidos:

a) Una posibilidad de preparación de estos catalizadores con-
20 siste en precipitar los óxidos en común a partir de solucio-
nes de los metales sobre el material de soporte. Un ejemplo
de esto es el ejemplo de realización 13 de la DT-OS 18 10 828,
según el cual una suspensión del material de soporte - aquí
carbón activo - en una solución acuosa de nitrato de plomo y
25 de manganeso se mezcla con hidróxido de sodio, la precipita-
ción se decanta varias veces y se lava, y finalmente se seca.
Como ejemplo adicional de este modo de trabajo se menciona
el ejemplo de realización 14 de la DT-OS 19 01 202.

30 b) Otro procedimiento para la preparación de los catalizado-

1 res consiste en calentar una mezcla íntima del material de
soporte con hidróxidos, carbonatos o nitratos de manganeso
y de plomo o con sales orgánicas, térmicamente inestables,
5 de manganeso y de plomo, tales como formiatos, acetatos u
oxalatos a la temperatura de descomposición de las sales me-
tálicas. Un ejemplo de esto es el ejemplo de realización 1
de la DT-OS 23 46 388, según el cual granallas de piedra pó-
mez se impregnan con una mezcla de nitrato de manganeso y
de plomo y se calientan a 400°C para la formación de los óxi-
10 dos. Evidentemente pueden utilizarse también mezclas de hi-
dróxidos, carbonatos o de nitratos con las sales orgánicas,
térmicamente inestables.

c) Según otro procedimiento se disuelve permanganato de po-
tasio en hidróxido de metal alcalino acuoso, se dispersa con
15 el material de soporte y a continuación se reduce por medio
de formaldehído, acetaldehído, metanol, etanol o glucosa.
La masa obtenida en este caso se libera a continuación, me-
diante lavado, de álcali y se trata con una sal de plomo so-
luble en agua. Ejemplos de esto son el ejemplo de realiza-
20 ción 2/1 de la DT-OS 23 46 388 y el ejemplo de realización
1 de la memoria de patente británica 12 59 504.

d) Otro procedimiento para la preparación de los catalizado-
res que se han de utilizar según la invención es el calenta-
miento de carbonato de manganeso, que ha sido impregnado pre-
25 viamente con una solución de nitrato de plomo o de acetato
de plomo en la deseada proporción de Mn/Pb, a aproximadamen-
te 400°C. En lo que se refiere a esto se remite al ejemplo
de realización 2/2 de la DT-OS 23 46 388.

e) Además se hace referencia a un procedimiento descrito en
el ejemplo 5 de la memoria de patente británica 12 59 504.

1 Según éste se suspende en agua un precipitado de óxido de
manganeso, obtenido mediante tratamiento de una sal de man-
ganeso con un hidróxido de metal alcalino en presencia de
5 un agente oxidante, tal como oxígeno o hipoclorito, que con-
tiene todavía álcali combinado y se digiere con la solución
de una sal de plomo hasta que haya concluido el intercambio
del álcali por el plomo.

f) Finalmente se mencionará además el procedimiento descrito
en la memoria de patente británica 13 22 531, según el cual
10 se deposita primeramente una capa de óxido de plomo y a con-
tinuación una capa de óxido de manganeso sobre un material
de soporte mediante descomposición térmica.

Como se comprobó sorprendentemente, puede aumentar
se esencialmente tanto la actividad y la selectividad como
15 también el tiempo de estabilidad de los catalizadores que
se han de utilizar según la invención mediante un tratamien-
to previo de los mismos por medio de un hidrocarburo o por
medio de hidrógeno. Como hidrocarburos entran en considera-
ción los compuestos mencionados ya como agentes reductores.
20 preferentemente se utiliza para esto el hidrocarburo que se
ha de utilizar como agente reductor. El tratamiento previo
se realiza a 300 hasta 400°C y puede durar 0,5 a 10 horas.
Según una forma preferida de realización del procedimiento
según la invención se trata por ello previamente el catali-
25 zador en ausencia de nitrobenzeno durante 0,5 a 10 horas,
preferentemente durante 1 a 3 horas, mediante calentamiento
en uno de los hidrocarburos que se han de utilizar como agen-
te reductor o en hidrógeno, a temperaturas de 300 a 400°C.

El procedimiento según la invención se realiza a
temperaturas en el margen de 250 a 450°C, preferentemente a

1 temperaturas de 320 a 410°C.

En este caso carece en gran parte de importancia qué catalizador y qué hidrocarburo pase a utilizarse. Hay que considerar como extraordinariamente sorprendente que los
5 hidrocarburos se oxiden en el procedimiento según la invención bajo tales temperaturas relativamente bajas.

Generalmente el procedimiento se realiza a presión atmosférica, es decir por consiguiente en la fase gaseosa. Por razones técnicas es ventajoso con frecuencia trabajar a
10 presión un poco más elevada, por ejemplo a presiones de hasta 1,5 bares. Sin embargo, también es posible realizar la reacción a presiones superiores de hasta 15 bares, por consiguiente efectuarla en ciertos casos en fase líquida.

En la reacción en fases gaseosas se ha manifestado como ventajoso utilizar un agente diluyente. Para ello
15 son adecuados gases inertes, tales como dióxido de carbono, nitrógeno o los gases nobles.

El procedimiento según la invención puede realizarse tanto continua como discontinuamente. Por ejemplo, en el
20 modo de funcionamiento continuo que se ha de tomar en consideración para la realización técnica del procedimiento se evapora el nitrobenzeno, eventualmente se calienta previamente y se pone en contacto juntamente con el hidrocarburo en forma de vapor con el catalizador. Esto se efectúa ventajosamente conduciendo la mezcla de los reactivos en un reactor
25 tubular o en isocorriente o en contracorriente sobre o a través de un lecho de catalizador. En este caso pueden utilizarse las técnicas usuales de lecho fijo o fluidificado. Las velocidades de circulación de los gases se adaptan a los
30 tiempos de contacto deseados. Para reprimir la continuación

1 de la reacción del nitrosobenceno, se mantienen tiempos de
contacto lo más breves posibles y con ello elevadas veloci-
dades de circulación, especialmente en caso de utilización
de la técnica de lecho fluidificado. Generalmente los tiem-
5 pos de contacto están en el margen de 5 a 40 segundos, pre-
ferentemente en 1 a 10 segundos.

El tratamiento de la mezcla de reacción se efectúa
de manera sencilla enfriando rápidamente la mezcla de reac-
ción. En este caso se condensa primeramente la mayor parte
10 de los productos secundarios más difícilmente volátiles e
indeseados, tales como azobenceno, azoxibenceno y anilina.
El gas residual, que contiene el nitrosobenceno deseado y
el nitrobenceno no reaccionado, se condensa o destila frac-
cionadamente a continuación.

15 En la ejecución de la forma de realización prefe-
rida del procedimiento según la invención, según el cual el
catalizador se somete a un tratamiento previo antes de su
contacto con el nitrobenceno, se procede convenientemente
transfiriendo el catalizador, después de su desecación, al
20 reactor, tratándolo allí durante aproximadamente 2 horas con
exclusión de aire a aproximadamente 400°C con un hidrocarbu-
ro o con hidrógeno y a continuación introduciendo paulatina-
mente el nitrobenceno. Una disminución de actividad del ca-
talizador que aparece paulatinamente después de un funciona-
25 miento continuo durante semanas, puede hacerse regresiva
ajustando provisionalmente la introducción de nitrobenceno
durante el funcionamiento del reactor, manteniendo la tempe-
ratura de reacción, y lavando de esta manera el catalizador
durante varias horas con hidrocarburo puro o hidrógeno.

El procedimiento según la invención posee notables

1 ventajas frente a los conocidos procedimientos para la pre-
paración de nitrosobenceno. Sorprendentemente los cataliza-
dores proporcionan grados de conversión superiores, una se-
lectividad superior y tiempos de estabilidad esencialmente
5 más prolongados, si en lugar de los agentes reductores que
contienen oxígeno, de los procedimientos conocidos, se uti-
lizan los agentes reductores libres de oxígeno, del procedi-
miento según la invención. Solo de este modo resultan las
condiciones previas para un procedimiento técnicamente rea-
lizable para la preparación de nitrosobenceno mediante redu-
10 ción de nitrobenceno. Según la forma de realización preferi-
da del procedimiento según la invención pueden aumentarse
aún más la actividad y el tiempo de estabilidad de los cata-
lizadores, si éstos se activan a temperatura elevada por me-
15 dio de un hidrocarburo o por medio de hidrógeno. Mientras
que en el caso de los procedimientos conocidos los cataliza-
dores pierden actividad ya considerablemente después de 5 a
10 horas, de tal manera que debe interrumpirse el procedi-
miento y los catalizadores deben ser sustituidos o regenera-
20 dos, en el procedimiento según la invención, sólo después
de una utilización ininterrumpida de varias semanas los ca-
talizadores manifiestan pequeñas pérdidas de actividad, pe-
ro pueden regenerarse en el espacio de breve tiempo y sin
parar la instalación. Con esto se ha creado por vez primera
25 la posibilidad de preparar nitrosobenceno en un procedimien-
to totalmente continuo con una duración de funcionamiento
prácticamente ilimitada mediante reducción de nitrobenceno.

Ejemplo 1 (preparación de catalizador 1)

Una piedra pómez desmenuzada hasta aproximadamente

1 1 mm de diámetro medio se utilizó como soporte y se impreg-
nó con una solución acuosa de una mezcla de nitrato de plo-
mo y de manganeso ($Pb/Mn = 1/2$ mol/mol) y se secó en vacío
a $50^{\circ}C$ en el evaporador rotatorio. El catalizador fue trata-
5 do a continuación durante aproximadamente 2 horas bajo in-
fluencia de aire a $400^{\circ}C$. Después de esto fue utilizado pa-
ra la reacción.

Ejemplo 2 (preparación de catalizador 2)

10

Primeramente se procedió tal como en el ejemplo 1.
A continuación se introdujo sin embargo el catalizador, des-
pués del secado en el evaporador rotatorio directamente en
el reactor y allí fue tratado durante 2 horas con metano a
15 aproximadamente $400^{\circ}C$. Se procuró de la manera más concien-
zuda que no penetrase en este caso nada de aire. Después
del tratamiento con metano se puso en funcionamiento el reac-
tor conservando la corriente de metano con nitrobenceno.

20

Ejemplo 3

25

A través de un tubo de vidrio de aproximadamente
50 cm de longitud con un diámetro interior de 1 cm, en el
que se hallaban 13 cm^3 de un catalizador de Pb/Mn , reciente-
mente preparado, (preparación 1, ejemplo 1) en forma de grá-
nulos de 1 mm, se condujo continuamente una mezcla gaseosa
de nitrobenceno y metano, calentada previamente a $396^{\circ}C$.
El caudal ascendió a 27 g/h (0,22 moles) de nitrobenceno y
40 Nl/h (1,79 moles) de metano Nl=litros en condiciones nor-
males. Después de abandonar el tubo de reacción, que se man-

1 Tuvo prácticamente isotermico a 396° C por medio de calenta-
miento eléctrico, la mezcla de reacción se enfrió rápidamen-
te en un refrigerador por agua indirectamente a 25° C y se
5 separaron los componentes poco volátiles. En este caso se
extrajeron conjuntamente pequeñas cantidades de compuestos
poco volátiles. Estos fueron absorbidos a continuación en
el aparato lavador, lleno con dioxano, conectado a continua-
ción.

10 En estas condiciones se obtuvo después de una ho-
ra un grado de conversión de nitrobenceno de 15 %, resultan-
do nitrosobenceno con una selectividad de 95 %. Los restan-
tes 5 % se componen de azoxibenceno, azobenceno y anilina.

Ejemplo 4

15 En las mismas condiciones que en el ejemplo 3 se
realizó con el mismo catalizador después de 100 horas de
tiempo de reacción un balance adicional. El grado de conver-
sión de nitrobenceno ascendió ahora a 7 %, la selectividad
fue prácticamente constante, de 95%.

20

Ejemplo 5

25 En el sistema de aparatos, que se describió en el
ejemplo 3, se introdujeron 13 cm³ de un catalizador de Pb/mn,
preparado recientemente según el ejemplo 2. Análogamente al
ejemplo 3 se hicieron pasar 27 g/h de nitrobenceno y 40 Nl/h
de metano a 396°C. El tratamiento se efectuó análogamente
al ejemplo 3. El grado de conversión de nitrobenceno ascen-
dió después de 1 hora a 24%, y la selectividad a 95%.

1 Ejemplo 6

El procedimiento descrito en el ejemplo 5 se continuó a lo largo de un tiempo más largo. Después de 100 horas el grado de conversión de nitrobenzeno era todavía a 5 15%, después de 200 horas oscilaba igualmente todavía entre 14 y 15 %, después de este tiempo había alcanzado por consiguiente un nivel casi estable. La selectividad estaba invariablemente alta, por encima de 90% de la teoría.

10

Ejemplos 7 a 15

En el tubo de reacción (preparación de catalizador 1), descrito en el ejemplo 3, se hicieron reaccionar a 15 380°C sucesivamente 0,22 moles/hora de vapor de nitrobenzeno y diversos hidrocarburos expuestos en la tabla siguiente. En todos los casos se hizo reaccionar nitrobenzeno para formar nitrosobenceno, pero en cantidad algo diferente. La selectividad osciló en todos los casos entre 90 y 95 %. Los 20 rendimientos, relativos a estos ejemplos, eran generalmente algo bajos, ya que las temperaturas de reacción están en valores relativamente bajos (véanse ejemplos 5 y 6).

25

1

Ejemplo Nº	Hidrocarburo	Caudal de hidro carburo (moles/h)	Rendimiento de nitrosobenceno %	
7	Metano	0,42	7,0	
8	butano	0,42	4,7	
5	9	ciclohexano	0,30	7,7
10	10	benceno	0,36	10,3
	11	tolueno	0,30	7,8
	12	isopropilbenceno	0,23	7,0
	13	naftaleno	0,20	1,4
10	14	propileno	0,42	3,3
	15	n-decano	0,17	2,8

Ejemplo 16

15

En el sistema de aparatos, que se describió en el ejemplo 3, se introdujeron 13 cm^3 de un catalizador de Pb/Mn, preparado recientemente según el ejemplo 2. Después de activar durante 2 horas con metano a 400°C la corriente de metano fue reemplazada por hexano. Después de otros 15 minutos el reactor se puso en funcionamiento mediante adición dosificada de nitrobenceno. El caudal ascendió a 27 g/h ($0,22 \text{ moles}$) de nitrobenceno y 156 g/h ($1,81 \text{ moles}$) de hexano. La mezcla gaseosa se calentó previamente a 396°C y en condiciones isotérmicas a esta temperatura se cargó a través del tubo de reacción y a continuación se enfrió rápidamente de forma indirecta a 25°C en un refrigerador de agua, separándose toda la mezcla de reacción. No fue necesaria una absorción conectada a continuación (tal como en el ejemplo 3). En estas condiciones se obtuvo un grado de con-

20

25

30

16028

1 versión de nitrobenzeno de 20 a 22 %, y la selectividad de nitrobenzeno ascendió a 92 hasta 93 % de la teoría.

Ejemplos 17 a 27 (ejemplos comparativos)

5

Los ejemplos comparativos 17 a 19 corresponden al ejemplo 1 de la DT-OS 23 46 388 con metanol como agente reductor. Tal como manifiestan los datos indicados en la tabla siguiente, a una temperatura en la columna del catalizador de 217 a 247°C el rendimiento inicial de nitrosobenceno de 5,4 por ciento en moles baja ya en el espacio de 40 minutos a menos de la mitad y después de 3 horas de duración del tiempo de funcionamiento baja adicionalmente a 2,2 por ciento en moles.

10

15

Los ensayos comparativos 20 a 27 se realizaron análogamente a la manera descrita en el ejemplo 3 con una mezcla de nitrobenzeno y 5 % de metanol. La reacción se efectuó en la fase gaseosa y empleando un tubo de reacción lleno con 13 cm³ del catalizador preparado recientemente según el ejemplo 1, descrito en el ejemplo 3. En la tabla siguiente están recopilados los grados de conversión y las selectividades en función del tiempo de reacción y de la temperatura de reacción. De los resultados resulta manifiesto que en el procedimiento conocido de la DT-OS 23 46 388 los grados de conversión y/o las selectividades bajan ya grandemente después de 3 a 4 horas.

20

25

1

5

10

15

20

25

30

16028

Ejem- plo	Tiem- po ho- ras	Tempe- ratu- ra °C	Grado de conver- sión % molar	Nitro- soben- ceno % en moles	Selec- tividad (% en moles) referi- do a nitroso benceno	Anili- na % en moles	Azo- bence- no % en moles	Azoxi- bence- no % en moles
17		217- 247		5,4				
18	0,66	217- 247		2,6				
19	3,0	217- 247		2,2				
20	0,1	285	9,6	7,6	79,2	0,55	0,11	1,0
21	1,5	285	7,1	5,8	81,7	0,25	0,05	0,6
22	4,0	285	4,0	3,1	77,5	0,1	0,04	0,5
23	0,1	350	19,2	13,2	68,8	1,5	0,95	2,75
24	1,5	350	19,8	10,65	53,8	1,85	2,4	3,75
25	4,0	350	20,4	9,6	47,0	3,25	3,5	3,4
26	0,1	396	30,2	11,2	37,0	2,1	0,1	13,9
27	3,0	396	18,6	4,0	21,5	4,5	0,1	7,3

1 Ejemplos 28 y 29

Una piedra pómez desmenuzada hasta un diámetro medio de aproximadamente 1 mm se empleó como soporte y se impregnó con una solución acuosa de una mezcla de nitrato de plomo y de manganeso (plomo/manganeso = 1/2 moles/mol) y se secó en vacío a 50°C en el evaporador rotatorio. El catalizador se introdujo luego en un tubo de aproximadamente 50 cm de longitud con un diámetro interior de 1 cm y un volumen de 13 cm³ y a continuación en el transcurso de 2 horas se calentó lentamente de 50°C a 400°C en la corriente de hidrógeno.

Después de que hubo sido activado el catalizador de esta manera bajo hidrógeno, la corriente de hidrógeno fue reemplazada con una corriente de metano de 40 NL/h (1,79 moles) y se condujeron al mismo tiempo 27 g/h (0,22 moles) de nitrobenceno a 395° C sobre el catalizador. En la tabla siguiente están expuestos los grados de conversión y las selectividades en función del tiempo de reacción.

Ej. N°	Tiempo horas	Temperatura °C	Grado de conversión % en moles	Nitrosobenceno % en moles	Selectividad % en moles a nitrosobenceno	Anilina % en moles	Azobenceno % en moles	Azoxibenceno % en moles
--------	--------------	----------------	--------------------------------	---------------------------	--	--------------------	-----------------------	-------------------------

25	28	0,25	395	23,13	26,33	81,97	1,43	3,66	0,70
	29	2	395	30,85	25,16	81,56	1,19	3,68	0,82

Ejemplos 30 a 33

En el sistema de aparatos, que se ha descrito en

1 el ejemplo 3, se introdujeron 13 cm³ de un catalizador de
 plomo/manganeso, preparado recientemente según el ejemplo 2.
 Después de activar durante tres horas con metano a 400°C se
 5 reemplazó una parte de la corriente de metano con dióxido
 de carbono. Después de otros 15 minutos se puso en funciona-
 miento el reactor mediante adición dosificada de nitrobence-
 no. El caudal ascendió a 23,76 ml (0,232 moles) de nitroben-
 ceno y 13,33 Nl/h (0,595 moles) de metano y 26,66 Nl/h (1,19
 10 moles) de dióxido de carbono. Después de abandonar el tubo
 de reacción, que se mantuvo prácticamente isotérmico a 392°
 C mediante calentamiento eléctrico, la mezcla de reacción
 se trató análogamente al ejemplo 3. El rendimiento y la se-
 lectividad en función de tiempo de reacción están recopila-
 dos en la tabla siguiente.

15

Ej. Nº	Tiem- po mi- nutos	Tempe- ratura °C	Grado de conver- sión % en moles	Nitro soben- ceno % en moles	Selec- tivi- dad (%) en mo- les) re- ferido a nitro- soben- ceno	Anili- na % en moles	Azo- bence- no % en moles	Azoxi- bence- no % en moles
-----------	--------------------------	------------------------	---	--	--	-------------------------------	---------------------------------------	---

20

30	40	392	21,52	18,98	88,20	0,75	1,34	0,45
31	100	392	23,19	20,27	87,45	0,78	1,58	0,55
32	160	392	25,11	22,18	88,33	0,87	1,49	0,57
33	250	392	29,57	25,85	87,48	1,07	1,83	0,80

25

Ejemplos 34 a 36

Análogamente al ejemplo 3 se calentó a 335°C un
 tubo de vidrio de 50 cm de longitud con un diámetro interior
 de 3 cm, hallándose 45 g de un catalizador de plomo/mangane-

so (preparación ejemplo 1), preparado recientemente, en forma de gránulos de 1 mm, y se hizo pasar continuamente una mezcla gaseosa de nitrobenzeno, metano y nitrógeno, calentada previamente a la misma temperatura. El caudal ascendió a 54 g/h (0,44 moles) de nitrobenzeno y 45 Nl de nitrógeno y 17 Nl/h (0,76 moles) de metano. El tratamiento se efectuó análogamente al ejemplo 3. En la tabla siguiente están recopilados los rendimientos y selectividades en función del tiempo.

Ej. N.º	Tiempo horas	Temperatura °C	Grado de conversión % molar	Nitrosobenzeno % molar	Selectividad (%) referido a nitrosobenzeno	Anilina % molar	Azobenceno % molar	Azoxibenceno % molar
34	0,5	335	20,12	17,78	88,36	0,39	0,31	0,45
35	1,5	335	15,27	14,04	91,94	0,26	0,22	0,33
36	3	335	11,71	10,44	89,15	0,16	0,15	0,21

REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Procedimiento para la preparación de nitrosobenceno mediante reducción catalítica de nitrobenceno, que se caracteriza porque se utiliza como agente reductor un hidrocarburo alifático, cicloalifático, olefínico o aromático.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque como catalizador se utiliza una mezcla de óxidos de plomo y de manganeso.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, que se caracteriza porque la reducción se realiza a temperaturas de 250 a 450°C.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, que se caracteriza porque como hidrocarburo se utiliza metano, benceno, hexano o una fracción de bencina con hidrocarburos C₄ a C₈.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, que se caracteriza porque la reducción se realiza en presencia de un gas inerte, preferentemente en presencia de dióxido de carbono, nitrógeno o de un gas noble.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, que se caracteriza porque se trata previamente el catalizador en ausencia de nitrobenceno durante 0,5 a 10 horas mediante calentamiento en uno de los hidrocarburos que se han de utilizar como agente reductor o en hidrógeno a tempe-

1 raturas de 300 a 400°C.

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, que se caracteriza porque el tratamiento previo dura 1 a 3 horas.

5 8^a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NITROSOBENCENO".

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

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

Madrid, 27.FEB.1978

P. A.

15 **Fernando de Elizaburu**
Por Poder.

20

25