



303781

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 460 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS
DE DIAMINA AROMATICA"

5 La presente invención se refiere a la producción de diaminas aromáticas por reducción de compuestos dinitro aromáticos. Más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para producir toluén diamina por hidrogenación discontinua de dinitrotolueno, en presencia de catalizador de níquel Raney.

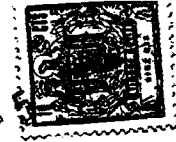
Es bien conocida la producción de aminas aromáticas por hidrogenación de los compuestos nitro aro-



máticos correspondientes, en presencia de un catalizador. Generalmente, el procedimiento se efectúa en base continua en escala comercial, puesto que los procedimientos discontinuos anteriormente conocidos necesitan largos tiempos de retención y consiguen velocidades de reacción bajas, teniendo así como resultado una producción eficaz por unidad de inversión que no es satisfactoria. En estos procedimientos usuales se han tomado en consideración los factores que se sabe que tienen influencia en la velocidad de hidrogenación, tal como activadores o venenos del catalizador que pueda haber presentes, soporte del catalizador si se usa, temperatura, presión, disolvente, agitación, y otras condiciones específicas para el procedimiento concreto de que se trate, y se han seleccionado las condiciones óptimas. Sin embargo, un factor que se ha descuidado en la hidrogenación en fase líquida de diaminas aromáticas mediante níquel Raney es la concentración de catalizador basada en el peso de los reaccionantes. Así, en los procedimientos usuales se han venido usando concentraciones de catalizador de níquel Raney de solamente hasta aproximadamente 10% en peso de los compuestos dinitro aromáticos cargados. Sin embargo, esta técnica necesita largos tiempos de retención incluso cuando funcionan a presiones tan elevadas como 50 atm o más.

Es un objeto primordial de la presente invención superar las desventajas de los procedimientos discontinuos usuales para reducir compuestos dinitro aromáticos a las diaminas aromáticas correspondientes

303781



en presencia de catalizador de níquel Raney.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento discontinuo mejorado para preparar diaminas aromáticas.

5 Aún otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento discontinuo mejorado para reducir dinitrotolueno a toluén diamina, en presencia de catalizador de níquel Raney.

10 Es todavía otro objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para preparar diaminas aromáticas, en el cual las condiciones de seguridad están notablemente mejoradas.

15 Estos y otros objetos de la presente invención serán evidentes por la siguiente descripción detallada de la misma.

Se ha descubierto actualmente un procedimiento discontinuo mejorado para preparar una diamina aromática, el cual comprende hidrogenar un compuesto dinitro aromático disuelto en un disolvente adecuado, en presencia de catalizador de níquel Raney, empleando una concentración de catalizador de al menos aproximadamente 15% en peso de compuesto dinitro aromático introducido originariamente al reactor. Cuando se emplea una concentración de catalizador de níquel Raney de esta proporción, se puede obtener una conversión mejorada del compuesto dinitro a la diamina correspondiente, a presiones sustancialmente menores y con tiempo de reacción sustancialmente reducido, en comparación con las técnicas discontinuas anteriormente conocidas.

30 El término "discontinuo", tal como se usa pa

303781



ra definir el procedimiento de la presente invención en toda la descripción y reivindicaciones, está destinado a incluir la adición al reactor de la totalidad de una cantidad dada del compuesto dinitro aromático que se ha de hidrogenar, con la totalidad del catalizador y la totalidad del disolvente. Después de que se han dispuesto todos estos ingredientes en el reactor, se introduce hidrógeno por riego u otra técnica de borboteo en el medio de reacción, hasta que se obtiene la hidrogenación sustancialmente completa del compuesto dinitro aromático al compuesto correspondiente de diamina aromática.

El reactor empleado para efectuar el procedimiento de la presente invención está provisto, preferiblemente, de un dispositivo de agitación para mantener el catalizador en suspensión en la solución de compuesto dinitro aromático. Además, el reactor está preferiblemente provisto de un dispositivo para sacar hidrógeno sin reaccionar y devolverlo al ciclo por el sistema de riego.

Si así se desea, el reactor está provisto de una camisa exterior de control de temperatura, o serpentines interiores para ajustar la temperatura de reacción dentro del intervalo deseado.

Cualquier compuesto dinitro aromático capaz de ser hidrogenado para formar la diamina aromática correspondiente se puede tratar según el procedimiento de la presente invención. Los ejemplos típicos de compuestos dinitro aromáticos adecuados que se pueden hidrogenar o reducir según la técnica de la

303781



5 presente invención incluyen dinitrotolueno, trinitro
tolueno, dinitrobenceno, nitroxilenos, compuestos po
linitro hidroxi-sustituídos, di-, tri- y tetranitro-
naftalenos, compuestos de polinitrobifenilo, mezclas
de los mismos, y similares. Con objeto de obtener los
resultados mejorados inherentes al procedimiento de
la presente invención, es importante disolver el com
puesto dinitro aromático en un disolvente adecuado,
antes de la etapa de hidrogenación. Se prefiere em-
10 plear como disolvente un alcohol inferior, tal como
metanol, etanol o isopropanol, pero otros disolventes
adecuados incluyen dioxano, benceno, tolueno, xileno,
monoclorobenceno, diclorobencenos, acetato de etilo,
acetato de n-butilo, así como el producto diamino aro
15 mático correspondiente. La relación en peso de disol
vente a compuesto dinitro aromático, antes de la eta
pa de hidrogenación, está comprendida generalmente en
tre aproximadamente 2,5:1 y aproximadamente 20:1, y
preferiblemente entre aproximadamente 4:1 y aproxima
20 damente 8:1.

Al reactor se añade el catalizador de níquel
Raney suficiente para proporcionar una concentración
de catalizador de al menos aproximadamente 15%, y pre
feriblemente de aproximadamente 17 hasta aproxima
25 damente 50% en peso del compuesto dinitro aromático dis
puesto en el reactor antes de la hidrogenación. El ta
maño de partícula del catalizador de níquel Raney es
tal que sustancialmente todas las partículas tienen un
diámetro medio comprendido entre aproximadamente 5 y
30 aproximadamente 150 micras. Sin embargo, se pueden em

303781



plear partículas ligeramentemás grandes o ligeramen-
te más pequeñas, si así se desea.

Después que el reactor se ha cargado con un
compuesto dinitro aromático disuelto en un disolven-
te adecuado, y el catalizador de níquel Raney sufi-
ciente para proporcionar una concentración que esté
dentro del intervalo anteriormente descrito, se cie-
rra herméticamente el reactor, se pone en funciona-
miento el agitador, se pone en funcionamiento el sis-
tema de devolución al ciclo de hidrógeno, en el caso
de que lo haya, y luego se hace borbotear hidrógeno
por el sistema de riego de hidrógeno, en cantidad su-
ficiente para mantener en el reactor una presión com-
prendida entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente
14 kg/cm². Los reaccionantes se agitan con fuerza su-
ficiente para mantener una suspensión sustancialmente
uniforme del catalizador de níquel Raney en la fase lí-
quida. Tal agitación sirve también para dispersar me-
jor las burbujas de hidrógeno por todo el medio de reac-
ción, y para inhibir la formación de canales por las
burbujas de hidrógeno. Se hace pasar hidrógeno a tra-
vés del medio de reacción agitado hasta que sustancial-
mente todo el compuesto dinitro aromático se ha redu-
cido al compuesto correspondiente de diamina aromáti-
ca. Esta etapa de la reacción se puede determinar fá-
cilmente por análisis de una parte del contenido del
reactor, así como por la disminución rápida hasta cero
del consumo del hidrógeno que se introduce en el reac-
tor.

Generalmente, la temperatura de la reacción



se mantiene entre aproximadamente 65 y 120°C, y preferiblemente entre aproximadamente 85 y aproximadamente 100°C. El tiempo necesario para obtener la reducción sustancialmente total del compuesto dinitro aromático dependerá de varios factores, que incluyen la relación entre compuesto dinitro y catalizador, el tamaño del reactor y la presión. Sin embargo, por lo general se puede obtener una reacción sustancialmente completa - en un periodo de tiempo comprendido entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 2 horas.

Después que la reacción ha progresado hasta el grado deseado se interrumpen la devolución de hidrógeno al ciclo y la alimentación de hidrógeno, y la suspensión resultante de catalizador de níquel Raney en la solución del producto de diamina aromática y agua se separa del reactor y se filtra o trata de otra manera, para separar el catalizador sólido de la fase líquida. El catalizador sólido se puede volver a cargar, sin o con la reposición adecuada (por ejemplo de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 100% en peso de catalizador nuevo), a otra tanda de solución de compuesto dinitro aromático en el reactor.

La solución clarificada de compuesto de diamina aromática se puede seguir tratando a continuación, para recuperar un producto purificado. Por ejemplo, la solución de diamina aromática se puede destilar para separar el agua formada durante la reacción y todo el disolvente, el cual se devuelve al ciclo para disolver otra tanda de compuesto dinitro aromático. El compuesto diamina aromática purificada así obtenido se puede

303700



almacenar después, para su uso en la preparación del diisocianato correspondiente, u otro uso.

Una ventaja importante del procedimiento - nuevo de la presente invención es que las presiones reducidas y temperaturas reducidas de la reacción de la presente invención reducen sustancialmente el riesgo de explosión que está relacionado normalmente con compuestos tan sensibles como dinitrotolueno y trinitrotolueno. Además, la formación de cantidades sustanciales de productos secundarios, tal como toluidina y productos de desaminación de elevado punto de ebullición, queda sustancialmente reducida en el procedimiento de la presente invención.

Los siguientes ejemplos se presentan sin ninguna intención de quedar limitados por ellos. Todas las partes y tantos por cientos son en peso, a no ser que se especifique otra cosa.

EJEMPLO I

Una solución de 45,5 g de 2,4-dinitrotolueno y 165 ml de metanol se dispuso en un agitador Parr normalizado de 500 ml, que se modificó para permitir la medida de la temperatura de la solución, y el cual estaba provisto de una camisa de calentamiento. A esta solución se añadió níquel Raney (7,8 g, o 17% sobre el peso de dinitrotolueno). Después de purgar el sistema 3 veces con hidrógeno, se introdujo hidrógeno a presión en el recipiente, hasta 3,5 kg/cm² manom., y se inició la agitación. Siempre que la presión descendía

303781



hasta 2,1 kg/cm² manom., se volvía a cargar el aparato con hidrógeno para aumentar la presión hasta 3,5 kg/cm² manom., y se continuaba la agitación. Este método se repitió hasta que cesó el consumo de hidrógeno, después de 115 minutos. Durante la etapa de hidrogenación la temperatura del contenido del recipiente de reacción se mantuvo entre aproximadamente 86 y 94°C. Al final de este período se quitó la presión, se purgó el agitador con nitrógeno, se filtró la solución de reacción para separar el catalizador, y la solución clarificada resultante se destiló a presión atmosférica para separar el disolvente metanol, y luego se destiló a presión reducida para separar el agua formada durante la reacción. Se obtuvo un rendimiento de 29,6 g de toluén diamina, equivalente a 97% del rendimiento teórico.

Con fines de comparación, se repitió el método del Ejemplo I con la excepción de que la solución cargada al agitador consistió en 250 ml de metanol que contenían 36,4 g de 2,4-dinitrotolueno, y se añadieron al agitador 2,5 g de níquel Raney (7% del dinitrotolueno). El consumo de hidrógeno cesó después de 195 minutos. Solo se obtuvieron 17,3 g de 2,4-toluén diamina, después de destilación según el método del Ejemplo I, equivalente a 71% del rendimiento teórico.

Así después puede verse que cuando la concentración de catalizador fué del 17%, según la técnica de la presente invención, la velocidad de hidrogenación fué equivalente a 1,86 g de dinitrotolueno por litro por minuto, con una recuperación del 97% de la teórica. El

303781



contraste, cuando la concentración de catalizador fué solo del 7%, según las enseñanzas de los métodos anteriormente conocidos, la velocidad de hidrogenación fué solo 0,65 g de dinitrotolueno por litro por minuto, y el rendimiento fué solo el 77% del teórico.

EJEMPLO II

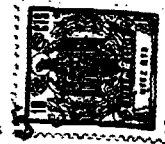
Una solución de 45,5 g de 2,4-dinitrotolueno y 165 ml de metanol se añadió al agitador del Ejemplo I, junto con 12,2 g de níquel Raney, lo que equivale al 27% del dinitrotolueno cargado. Se repitió el método del Ejemplo I, acabando el consumo de hidrógeno después de 109 minutos. Después de destilación, el producto pesó 29,9 g, o sea el 98% del rendimiento teórico de 2,4-toluen diamina.

EJEMPLO III

Se repitió el método del Ejemplo II con la excepción de que se añadieron 20,8 g de níquel Raney al agitador, lo que equivale al 46% basado en el peso de dinitrotolueno. El consumo de hidrógeno cesó después de 100 minutos. El producto 2,4-toluen diamina obtenido después de destilar pesó 28,7 g, lo que equivale a 94% del rendimiento teórico.

EJEMPLO IV

Un autoclave de 4 litros, de acero inoxidable,

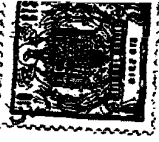


provisto de un agitador de tipo propulsor y un sistema de riego de hidrógeno se cargó con una solución de 182 g de dinitrotolueno en 1250 ml de metanol. El análisis químico del dinitrotolueno mostró que contenía 78% del isómero 2,4-, 18% del isómero 2,6-, y un total de 4% de los isómeros 2,3-, 2,5- y 3,4-. Se cargaron en el autoclave 40 g de catalizador de níquel Raney, equivalente a 22% en peso del dinitrotolueno. El autoclave estaba provisto de serpentines interiores de enfriamiento y un elemento de calentamiento eléctrico. Se dispuso un rotámetro en la tubería de alimentación de hidrógeno, para medir la velocidad de flujo de hidrógeno a presión constante.

Después de purgar 3 veces el autoclave con hidrógeno, se introdujo en el mismo hidrógeno hasta una presión de 14 kg/cm² manom., se agitó el contenido a una velocidad del agitador de 600 rpm, y el contenido se calentó a de 95 a 100°C. El control de la temperatura dentro de este intervalo se mantuvo por control manual del serpentín de enfriamiento y elemento de calentamiento eléctrico.

El consumo de hidrógeno cesó después de 32 minutos de reacción. En este estado se dejó enfriar el autoclave, y luego se filtró la mezcla de reacción para separar el catalizador. El filtrado clarificado se destiló primeramente a presión atmosférica, para separar el metanol, y luego a temperaturas elevadas para separar el agua. Se obtuvo un residuo seco de toluén diamina cruda que pesó 122 g, equivalentes al 100% del rendimiento teórico.

33781



EJEMPLO V

Se usó un autoclave similar al del Ejemplo IV, salvo en que el sistema de riego de hidrógeno se sustituyó por un sistema de riego que tenía un área de dispersión más grande, y el agitador de tipo propulsor se sustituyó por un agitador que tenía un árbol hueco con dispositivo para transportar hidrógeno a través del impulsor hasta la fase líquida.

El dinitrotolueno del Ejemplo IV y metanol se añadieron al autoclave en la misma proporción del Ejemplo IV. Se añadió catalizador de níquel Raney -- (31,2 g) a la solución de dinitrotolueno, en cantidad equivalente al 17,2% basado en el peso del dinitrotolueno. Se hizo pasar a través del agitador el hidrógeno suficiente para producir una presión de hidrógeno de 7 kg/cm² manom. El consumo de hidrógeno cesó -- después de 21 minutos. Después de filtrar y destilar el filtrado, como en el Ejemplo IV, se obtuvieron 116 g de toluén diamina, lo que fué equivalente a 96,1% del rendimiento teórico.

EJEMPLO VI

Se repitió el método del Ejemplo V, con la excepción de que se cargaron en el autoclave del Ejemplo V 306 g del dinitrotolueno del Ejemplo IV, 1124 ml de metanol y 86,7 g de catalizador de níquel Raney. La concentración de catalizador de níquel Raney fué 28,3%

303781



del dinitrotolueno. El consumo de hidrógeno cesó después de 11 minutos. Después de destilar el producto se obtuvieron 240,2 g de toluén diamina, equivalente a 98,6% del rendimiento teórico.

5

EJEMPLO VII

En el autoclave de 4 litros descrito en el Ejemplo IV se cargaron 182 g de dinitrotolueno de la misma calidad descrita en el Ejemplo IV, 1250 ml de metanol y 32 g de níquel Raney (17,5% basado en el peso de dinitrotolueno cargado). La hidrogenación se realizó a una presión de 3,5 kg/cm² manom. de hidrógeno. La absorción de hidrógeno transcurrió lentamente entre 34 y 63°C. Se observó una aceleración del consumo de hidrógeno entre 64 y 90°C. La hidrogenación se hizo muy lenta al aproximarse a una temperatura de 100°C, y se detuvo completamente a 120°C. Luego se elevó la presión en intervalos de 4,2, 5,3 y 6 kg/cm², al tiempo que la temperatura se aumentaba lentamente hasta 119°C. Cada aumento de presión tuvo como resultado un corto período de absorción de hidrógeno, pero tan pronto como se alcanzaba una temperatura determinada cesaba el consumo de hidrógeno. Así, a una presión de 4,2 kg/cm² la reacción se detuvo a 107°C, y a una presión de 6 kg/cm² el consumo de hidrógeno cesó a 120°C. Luego se aumentó la presión hasta 14 kg/cm² de hidrógeno, lo que tuvo como resultado una absorción rápida de hidrógeno. La reacción exotérmica llevó la temperatura hasta 147°C, temperatura a la que transcurrió la reacción hasta que se consumió

10

15

20

25

30

303781



la cantidad teórica de hidrógeno.

El Ejemplo VII ilustra que cuando la hidrogenación catalítica se efectúa según la presente invención, la etapa de hidrogenación, conocida como reacción exotérmica, se puede controlar fácilmente controlando la presión de hidrógeno y, así, minimiza el riesgo de explosión. Este peligro se hace especialmente crítico cuando la hidrogenación de compuestos dinitro aromáticos se efectúa a temperaturas mayores de 150°C. Sin embargo, según la presente invención, la probabilidad de que la reacción exotérmica haga que la temperatura de la mezcla de reacción sobrepase los 150°C es muy pequeña, puesto que se ha observado que la reacción exotérmica cesa tan pronto como se alcanza el punto de ebullición del metanol, que a una presión de 14 kg/cm² es de 150°C. La temperatura de ebullición es correspondientemente más baja a medida que disminuye la presión de funcionamiento.

20

EJEMPLO VIII

Se repitió el método del Ejemplo IV, empleando el aparato del Ejemplo IV, con la excepción de que la concentración de catalizador fué 25,7 partes de catalizador de níquel Raney por cada parte de dinitrotolueno. La reacción se completó en 15 minutos, produciendo 118,5 g de toluén diamina. La velocidad de hidrogenación fué 12,1 g de dinitrotolueno por minuto.

A fines de comparación, se repitió el método empleando sólo 11,8 partes de catalizador por cada par

30



te de dinitrotolueno. La reacción necesitó 55 minutos, produciendo 121 g de la amina. Esto equivale a una velocidad de hidrogenación de solamente 3,30 g de di nitrotolueno por minuto. En esta comparación, mientras que la proporción de catalizador se aumentó por un factor de aproximadamente 2, la velocidad de hidrogenación aumentó por un factor de aproximadamente 4.

Se pueden emplear varias modificaciones de la presente invención, algunas de las cuales se han mencionado anteriormente, sin salir del espíritu de la presente invención.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 12 de Septiembre de 1963, bajo el número 308.353, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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 siguientes:

- 1.- Procedimiento para preparar compuestos de diamina aromática por hidrogenación catalítica del compuesto dinitro aromático correspondiente, en presencia de un disolvente de dicho compuesto polinitro aro-



mático y en presencia de catalizador de níquel Raney, caracterizado por hidrogenar el compuesto dinitro aromático en presencia del catalizador de níquel Raney suficiente para proporcionar una concentración de catalizador de níquel Raney de al menos aproximadamente 15% en peso del compuesto dinitro aromático que se ha de hidrogenar.

5

2.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por el hecho de que la concentración de catalizador de níquel Raney está comprendida entre aproximadamente 17 y aproximadamente 50% en peso del compuesto dinitro aromático que se ha de hidrogenar.

10

3.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicho disolvente es metanol.

15

4.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto dinitro aromático es dinitrotolueno, y dicha diamina aromática es toluén diamina.

20

5.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por el hecho de que la hidrogenación se efectúa a una presión comprendida entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 14 kg/cm² manom.

25

6.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por el hecho de que la hidrogenación se efectúa a una temperatura comprendida entre aproximadamente 85 y aproximadamente 100°C.

30

7.- Procedimiento según los puntos 1 a 3, caracterizado por hidrogenar dinitrotolueno a una presión comprendida entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 14 kg/cm² manom., a una temperatura comprendida entre

303781



aproximadamente 85 y aproximadamente 100°C, en presencia de catalizador de níquel Raney en cantidad por lo menos igual al 15% en peso del dinitrotolueno que se ha de hidrogenar.

5

8.- Procedimiento para preparar compuestos de diamina aromática.

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

10

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

Madrid, 5 SEP. 1954

P.A.

[Handwritten signature]
Estado de E...

303781

MMP.

[Handwritten initials]