

311270

76 JUN 1965

P-28.937

U.S. Serial No 356.619
filed April 1, 1964



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 31 de marzo de 1965, con el núm. 311.270

en

E S P A Ñ A

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:

"EL PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA HIDROGENACION CATALITICA
DE UN COMPUESTO POLINITRO AROMATICO".

Este invento se refiere a una hidrogenación ca-
talítica mejorada de compuestos polinitroaromáticos. Mas
particularmente, este invento se refiere a un procedi-
miento mejorado para la utilización de paladio como cata-
5 lizador en la reducción en fase líquida de compuestos po-
liamino aromáticos.

Se han desarrollado numerosos procedimientos
para la reducción catalítica o hidrogenación de compuestos
polinitro aromáticos. Sin embargo, han aparecido una cier-
10 ta cantidad de problemas al intentar efectuar la hidroge-

311270



nación catalítica de compuestos aromáticos superiores dinitro- o polinitro, a las correspondientes diamina o poliaminas superiores aromáticas. En particular, los compuestos di- y tri-nitrodo son extremadamente peligrosos a temperaturas altas y pueden causar fácilmente explosiones. Por ejemplo, el trinitrotolueno se descompone dentro del margen de 130-140°C. El dinitro-tolueno es similarmente sensible a una temperatura ligeramente mayor. Para evitar este peligro potencial, es esencial mantener la temperatura por debajo de este margen. En el caso de la hidrogenación de dinitrotolueno, ésto se puede lograr por utilización de catalizadores de metal noble tales como platino o paladio. El alto coste de estos catalizadores hace esencial hacer minima la cantidad utilizada, o hidrogenar grandes cantidades del dinitro compuesto antes de que se envenene el catalizador. Sin embargo, cuando se utilizan bajas concentraciones de estos catalizadores, son necesarios largos periodos de permanencia (10-20 horas).

Los catalizadores de níquel han sido utilizados también, tanto en operaciones por cargas como en continuas, utilizando altas presiones (56-140 kg/cm² manométricos) para mantener las temperaturas por debajo de un nivel de seguridad al mismo tiempo que se logran las conversiones deseadas.

Cuando se emplean sistemas de catalizador en lecho fijo, existe una rápida disminución en la efectividad del catalizador, que es envenenado por el reaccionante de compuesto polinitro aromático y por sus contaminantes reducibles. En los procedimientos en que la reacción



se lleva a cabo agitando una suspensión caldeada de catalizador, nitrocompuesto y productos de reacción, separando la suspensión del reactor y separando seguidamente el catalizador por filtración u otra técnica de reactor y separando seguidamente el catalizador por filtración u otra técnica de separación sólido-líquido y devolviendolo a otra carga de reacción, se produce también un nuevo envenenamiento del catalizador después de la separación del líquido, y se debe añadir una gran cantidad de catalizador de compensación. A causa del gran consumo de catalizador bajo estas condiciones, el coste del catalizador es alto.

En el momento actual existe en la industria una necesidad de un procedimiento mejorado para la preparación de compuestos poliamino aromáticos a partir de polinitro compuestos.

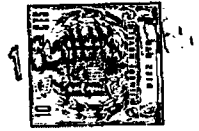
Un objeto principal del invento es crear un procedimiento mejorado para la hidrogenación catalítica de compuestos polinitroaromáticos.

Otro objeto de este invento es crear un procedimiento para aumentar la vida efectiva del catalizador empleado en la hidrogenación de compuestos polinitroaromáticos.

Otro objeto mas del invento es crear una técnica mejorada para separar el catalizador del producto de reacción obtenido por hidrogenación de compuestos polinitroaromáticos.

Un nuevo objeto del invento es crear un procedimiento mejorado para reducir dinitrotolueno a toluenodiamina en presencia de un catalizador de paladio.

3 1 1 2 7 0



Este y otros objetos del invento resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de éste.

Se ha descubierto ahora un nuevo procedimiento
5 continuo para la hidrogenación catalítica de compuestos
polinitroaromáticos en el que se logran los anteriores
objetos. Brevemente, en este nuevo procedimiento, el
compuesto polinitroaromático es alimentado lentamente a
la zona de reacción de un reactor que contiene una sus-
10 pensión agitada de catalizador en un disolvente para el
producto de reacción. Está presente suficiente cantidad
de catalizador en el reactor para proporcionar un conte-
nido de sólidos en la suspensión entre aproximadamente 2
y aproximadamente 25% en peso de la suspensión. El compues-
15 to polinitroaromático es alimentado al reactor en una ve-
locidad suficiente para proporcionar una carga de cata-
lizador de menos de aproximadamente 0,15 equivalentes
gramo de grupos nitro en el compuesto nitroaromático ali-
mentado en el reactor, por hora y por h. de catalizador.
20 Durante la reacción, la suspensión del catalizador y el
contenido del reactor son mantenidos continuamente satu-
rados con hidrógeno. La suspensión de catalizador, que
contiene el producto de reacción de poliamina aromática,
es retirada continuamente del reactor a través de un me-
25 dio de filtro en contacto con la suspensión, permitiendo
de esta manera la separación del producto de reacción
líquido bruto desde el reactor, al mismo tiempo que se re-
tiene al catalizador dentro de la zona de reacción. El
producto de reacción líquido bruto puede ser purificado
30 de nuevo o el producto de poliamina aromático bruto puede

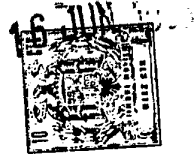


ser purificado de nuevo o el producto de poliamina aromático bruto puede ser almacenado para su uso, tal como se describe mas abajo de forma mas completa.

El término "carga de catalizador" empleado a lo largo de la descripción y reivindicaciones se define como los equivalentes gramo de grupos nitro en la alimentación al reactor, por hora y por gramo de catalizador en el reactor.

La técnica anterior se refiere a "bajas concentraciones" de compuestos nitro en el reactor, pero se emplea generalmente una concentración entre 2 y 10% en peso de los nitro compuestos en el reactor. En marcado contraste, en este invento, la concentración de nitrocompuestos en el reactor se mantiene por debajo de 0,1% y preferiblemente por debajo de aproximadamente 0,015% en peso. Además, la técnica anterior emplea el término "alte concentración de catalizador" en procedimientos para la reducción de compuestos nitroaromáticos, pero este término se utiliza generalmente para definir una concentración en catalizador hasta de aproximadamente 2% en peso del compuesto nitroaromático que es equivalente a una proporción en peso de aproximadamente 0,02:1. En marcado contraste, bajo las condiciones de carga de catalizador de este invento, proporción en peso de catalizador a compuestos nitro no reducidos en el reactor es generalmente del orden de 1200:1 a 1.500:1, o superior. Así, se puede observar que, en el procedimiento de este invento, se mantiene una concentración mucho mas baja en nitrocompuestos y una concentración mucho mas alta en catalizador en el reactor, que las que se han utilizado hasta ahora. Como resultado

3 1 1 2 7 0



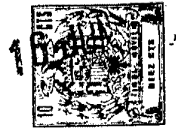
de la técnica mejorada de este invento, se produce un
marcado aumento en la vida del catalizador, así como ma-
yores rendimientos en producto, pureza mejorada del pro-
ducto, y una sustancial reducción en el coste para prepa-
5 rar cada unidad del producto poliaminoaromatico. El hecho
de reducir el coste del producto aumentando la concentra-
ción de catalizador es sorprendente e inesperado, en vis-
ta de los actuales esfuerzos en la industria para dis-
minuir los costes disminuyendo la concentración en cata-
10 lizador.

La figura 1 es una vista en alzado del nuevo
aparato en el que se puede llevar a cabo el procedimiento
de este invento.

15 La figura 2 es una vista en planta del nuevo
reactor en sección a través de las líneas 2-2 de la fi-
gura 1.

Refiriéndose a la figura 1, se muestra un re-
cipiente de reacción 10 que puede estar construido de
acero, acero inoxidable, u otro material de construcción
20 apropiado capaz de resistir las condiciones de tempera-
tura y presión empleadas, sin romperse y sin ser corroido
adversamente. En un punto adyacente al fondo del reci-
piente de reacción 10, una tubería de alimentación de
hidrógeno 11 pasa desde una fuente de hidrógeno bajo pre-
25 sión (no mostrada) a través del recipiente de reacción
10 y es acoplada a una entrada de hidrógeno 12 colocada
para llevar a cabo una distribución máxima del hidrógeno
gaseoso por todo el recipiente de reacción 10. Se admitirá
por un técnico en la materia que el hidrógeno puede ser
30 distribuido de cualquier manera conveniente para lograr

3 1 1 2 7 0



esta distribución.

La tubería de alimentación de compuesto polinitroaromático 13 pasa a través de la pared del recipiente de reacción 10 en una posición próxima al fondo del recipiente y es acoplada a la entrada de compuesto polinitroaromático en un punto aproximadamente en el centro del recipiente de reacción 10, para obtener un contacto sustancialmente uniforme con el gas hidrógeno que sale por la entrada de hidrógeno 12. Sin embargo, la entrada de compuesto polinitroaromático 14 puede estar situada en cualquier punto conveniente del recipiente de reacción 10. Situado encima de la entrada de compuesto polinitroaromático 14 está un agitador accionado mecánicamente 15 que tiene al menos un juego de paletas 16 que están conectadas al eje del agitador 17. El eje del agitador 17 está conectado al motor del agitador 18, que es propulsado por electricidad (no mostrada) u otra fuente de energía conveniente. Si se desea, la agitación dentro del recipiente de reacción 10 se puede obtener reemplazando o suplementando el agitador mecánicamente accionado 15, que está situado generalmente a lo largo del eje vertical central del recipiente de reacción 10, con uno o más, y preferiblemente al menos cuatro, agitadores mecánicamente accionados, que penetran por los lados, (no mostrados) separados de forma equidistante a lo largo de la periferia del recipiente de reacción 10.

Un serpentín de control de temperatura 19 penetra por la pared del recipiente de reacción 10 en un punto próximo al fondo del recipiente, y sigue una trayectoria helicoidal adyacente a la pared vertical inte-

3 1 1 2 7 0



rior del recipiente de reacción 10, y pasa seguidamente a través de la pared en un punto adyacente a la porción superior del recipiente 10. Cualquier fluido apropiado de control de temperatura, tal como agua o vapor, puede ser hecho pasar por el serpentín de control de temperatura 19 para mantener la masa de reacción dentro del margen deseado de temperaturas. Se obtiene el control de la temperatura de reacción haciendo pasar fluido a temperatura apropiada para anmentar o disminuir la temperatura de reacción, según se desee. Para enfriar la masa de reacción, se hace pasar un fluido refrigerante con una temperatura sustancialmente por debajo de la de la masa de reacción a través del serpentín para disminuir la temperatura de la masa de reacción hasta la temperatura deseada. Para calentar la masa de reacción, se hace pasar un fluido de caldeo con una temperatura sustancialmente por encima de la temperatura de la masa de reacción a lo largo del serpentín hasta que la temperatura haya subido al nivel deseado. Aunque se ha ilustrado solo un serpentín, es posible emplear 2 o mas serpentines, preferiblemente helicoidalmente configurados, para obtener el control deseado de temperatura según avanza la reacción.

Además, se pueden emplear también camisas exteriores, (no mostradas) para controlar la temperatura de reacción.

Un anillo de soporte de deflectores 20 está situado con su centro a lo largo del eje vertical del recipiente de reacción 10. El anillo está situado preferentemente entre el serpentín de control de temperatura y el eje vertical central del recipiente de reacción 10,

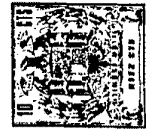
16 JUN 1954

3 1 1 2 7 0

pero se puede emplear cualquier posición convenientemente. Fijados verticalmente en el anillo de soporte de deflectores, están al menos 2 o más deflectores verticales 21 situados de forma sustancialmente equidistante alrededor de la circunferencia interior del anillo de soporte de deflectores 20. Si se desea, los deflectores verticales 21 pueden estar situados equidistantemente alrededor de la circunferencia exterior del anillo 20, o pueden estar acoplados a la pared del recipiente 10. El anillo de soporte de deflectores 20 está fijado a la pared interior del recipiente de reacción 10 por medio de soportes de anillo apropiados 22, o cualquier otro medio de fijación conveniente.

Situado a lo largo del contorno interior del anillo de soporte de deflectores 20 está al menos un elemento de filtro interior 23 y preferiblemente cuatro o mas elementos de filtro interiores colocados verticalmente. Cuando se emplean dos o mas elementos de filtro interiores 23, éstos están colocados preferiblemente de forma equidistante alrededor de la circunferencia interior del anillo de soporte de deflectores 20. Cada elemento de filtro interior 23 está construido preferiblemente de acero inoxidable poroso sinterizado, con una abertura media de poros dentro del margen entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20 micras, y preferiblemente de filtro interior 23 puede estar construido de tela o malla de acero inoxidable, o de cualquier otro tipo de tela o malla apropiado con el deseado tamaño de partículas de abertura. Otros tipos de medios de filtro, apropiados para su uso como filtro interior 23, incluyen fil-

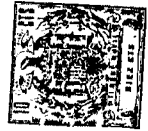
311270



trol de plástico poroso o de bayoneta de cerámica, y
elementos de filtro de hoja cubierta con fibras sisté-
ticas no tejidas. Evidentemente, el tamaño de las aber-
turas de poros o aberturas de malla deberá ser menor que
5 el tamaño de partículas del catalizador para retener al
catalizador en el reactor. Se puede emplear cualquier
técnica conveniente de separación solidolíquido en que
el catalizador sea retenido en la zona de reacción mien-
tras que el producto de reacción de poliamina líquida
10 sea retirado. Los elementos de filtro interiores 23 están
conectados con la tubería de descarga de producto de po-
liamina aromática 24, que pasa a través de la pared del
recipiente de reacción 10 en una posición en la parte
superior del recipiente. Se mantiene una caída de presión
15 a través del filtro suficiente para permitir la retirada
del producto de poliamina aromática desde el recipiente
de reacción 10 a través de los elementos de filtro inte-
riores 23, dentro de la tubería de descarga de producto
24. La tubería de descarga de producto 24 transporta al
20 producto líquido a un colector apropiado de filtrados (no
mostrado). El producto de reacción de poliamina líquido
puede ser transportado seguidamente para su almacena-
miento o a cualquier operación apropiada de elaboración.

En un punto próximo a la parte superior del
25 recipiente de reacción 10 existe una salida de descarga
de hidrógeno en exceso 25 que comunica con un compresor
apropiado 26 o cualquier otro medio apropiado para aumen-
tar la presión. La aplicación de presión de esta forma
hace que el hidrógeno en exceso pase desde la parte su-
30 perior del recipiente de reacción 10 a través de la sa-

3 1 1 2 7 0



lida de descarga de hidrógeno en exceso 25, a través del
compresor 26, a la tubería de alimentación 11, de hidró-
geno, en que el hidrógeno en exceso es mezclado y reci-
clado con hidrógeno fresco. La mezcla resultante es ali-
5 mentada en el recipiente reactor 10 a través de la tu-
bería 11 por la entrada de hidrógeno 12 y dentro de la
masa de reacción.

La figura 2 es una vista en planta del nuevo
reactor, visto a través de un plano horizontal perpen-
10 dicular al eje vertical del recipiente de reacción 10 a
través de la línea 2-2 de la figura 1. La figura 2 mues-
tra el recipiente de reacción 10 con una tubería de ali-
mentación de hidrógeno 11 que penetra cerca del fondo de
la pared vertical del recipiente en una zona por debajo
15 del eje del agitador 17 y de la tubería de alimentación
de compuesto polinitroaromático 13, que penetra cerca
del fondo del recipiente de reacción 10 y acaba inmedia-
tamente debajo del agitador 15.

El serpentín de control de temperatura 19 es
20 un serpentín de forma helicoidal situado entre la entra-
da de hidrógeno 12 y la pared del recipiente de reacción
10. El anillo de soporte de deflectores 20, con deflec-
tores verticales 21 fijados a él, está fijado por medio
de soportes de anillo 22 a la pared lateral del recipiente
25 de reacción cilíndrico 10. Los elementos de filtro inte-
riores 23 están situado verticalmente y equidistante-
mente entre los deflectores 21. El hidrógeno en exceso
es alimentado a la tubería de alimentación de hidrógeno
11 por medio de una salida de descarga de hidrógeno en
30 exceso 25.

3 1 1 2 7 0



El nuevo procedimiento de este invento se describirá con mas detalle llevado a cabo en el aparato ilustrado en las figuras 1 y 2. Sin embargo, se admitirá por un técnico en la materia que se pueden emplear diversas modificaciones del aparato, algunas de las cuales se describen en esta memoria, sin salirse del invento del nuevo procedimiento.

En el arranque, el reactor es cargado con una suspensión de partículas de catalizador. El catalizador es preferiblemente paladio finamente dividido, sobre carbono, pero el nuevo procedimiento de este invento se puede llevar también a cabo con otros catalizadores de paladio tales como un catalizador de paladio pulverizado o granulado, utilizando kieselguhr, alumia, silice, alumia, etc. como soportes. El tamaño de partículas de catalizador está preferiblemente dentro del margen de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 200 micras, pero se pueden emplear tamaños de partículas mayores o menores. Tal como se ha indicado anteriormente, el tamaño medio de partículas del catalizador debe ser mayor que el tamaño de las aberturas de los poros del medio de filtro empleado para que el catalizador resulte retenido en la zona de reacción.

El componente líquido de la suspensión de catalizador en el reactor, en el arranque, debe ser cualquier disolvente inerte apropiado para el compuesto polinitro aromático. Ejemplos característicos de disolventes inertes apropiados para los productos aromáticos nitro-sustituídos incluyen metanol, acetato de etilo, 2-etoxi-etanol-1, dimetil-formamida, acetato de butilo,



ftalato de dibutilo. glicol eteres tales como etilenglicol dimetil eter, mezclas de éstos y similares. Si se desea, se puede emplear como disolvente una poliamina aromática correspondiente al reaccionante de compuesto
5 polinitroaromático, pero generalmente se obtienen mejores resultados cuando se emplea otro disolvente inerte.

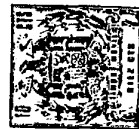
La proporción de catalizador deberá estar entre aproximadamente 2 y aproximadamente 25, y preferiblemente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 10,
10 por cien en peso de la suspensión.

Se bombea hidrógeno en la suspensión bajo presión hasta que se obtiene la presión deseada en el reactor, y la suspensión de catalizador es calentada seguidamente a una temperatura dentro del margen de temperatura de trabajo.
15

La temperatura de la suspensión de catalizador en el arranque es mantenida dentro de un margen entre aproximadamente 50° y aproximadamente 110°C, pero después de que comienza la reacción la temperatura puede ser
20 aumentada hasta aproximadamente 150°C. Se prefiere emplear una temperatura de arranque entre aproximadamente 85° y aproximadamente 110°C, y una temperatura de reacción entre aproximadamente 100° y aproximadamente 130°C. Se
25 pueden emplear mayores temperaturas, pero también pueden ser necesarias mayores presiones para impedir la volatilización del disolvente o de otros componentes de la masa de reacción.

Se alimenta hidrógeno suficiente en el reactor a través de la entrada de hidrógeno 12 para proporcionar
30 al menos la proporción estequiométrica requerida para re-

3 1 1 2 7 0



ducir el compuesto polinitroaromático subsiguientemente alimentado en el reactor, para producir el correspondiente compuesto de poliamina aromática, y también suficiente hidrógeno para saturar el contenido del reactor con hidrógeno, incluyendo las superficies de las partículas de catalizador, al mismo tiempo que se mantiene la presión en el reactor dentro del margen entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 70 kg/cm² manométricos, y preferiblemente dentro del margen entre aproximadamente 7 y aproximadamente 35 kg/cm². Se pueden emplear, si se desea, presiones mayores que 70 kg/cm² manométricos. El hidrógeno en exceso en el reactor es retirado de forma continua, según avanza la reacción, a través de la salida de descarga de hidrógeno en exceso en la parte superior del reactor 10 y es devuelto por medio de un ventilador 26 al reactor a través de la entrada de hidrógeno 12 con compensación de hidrógeno.

Se crea suficiente agitación por medio de la paleta agitadora 16 en la zona de reacción para mantener una suspensión sustancialmente uniforme de las partículas de catalizador en la fase líquida en el reactor, y para dispersar las burbujas de hidrógeno en toda la suspensión.

Después que se obtienen las condiciones de puesta en funcionamiento, tal como se describe anteriormente, una solución del reaccionante de compuesto polinitroaromático es alimentada lentamente en el reactor a través de la tubería de alimentación de compuesto polinitroaromático 13 y la entrada 14. Ejemplos característicos de compuestos polinitroaromáticos apropiados, que pueden ser



reducidos de acuerdo con la técnica de este invento,
incluyen dinitrotolueno, trinitrotolueno, dinitrobenceno,
tetranitrodifeniletano, xilenos nitro-sustituidos, com-
puestos polinitroaromáticos hidroxí-sustituidos tales
5 como dinitro cresol, mezclas de éstos y similares. La
eficaz utilización del catalizador, la alta pureza del
producto y el rendimiento mejorado alcanzados por el
procedimiento de este invento se pueden extender también
a otros nitrocompuestos, tales como trifluoruro de nitro-
10 benceno, p-p'-bis (nitrofenil)metano y similares, pero
generalmente el procedimiento de este invento es mas
efectivo cuando se emplean, como reaccionantes, compues-
tos aromáticos dinitro- y trinito-sustituidos.

Ya que muchos de los compuestos polinitroaro-
15 máticos son sólidos a la temperatura ambiente, se pre-
fiere disolver el compuesto polinitroaromático en el di-
solvente inerte apropiado del tipo antes descrito, en
una proporción equivalente a entre aproximadamente 10 y
aproximadamente 50, y preferiblemente entre aproxima-
20 damente 15 y aproximadamente 35% en peso de la solución
resultante antes de alimentarla en el reactor. Es posible
fundir el compuesto polinitroaromático y alimentar el ma-
terial fundido resultante en el reactor a través de la
tubería de alimentación de compuesto polinitroaromático
25 13. Sin embargo, a causa del estrecho control de tempe-
ratura necesario para mantener el compuesto polinitroaro-
mático en una forma líquida, se prefiere emplear un disol-
vente tal como se describe de forma mas completa, segui-
damente.

30 El compuesto polinitroaromático en solución es

3 1 1 2 7 0



alimentado de forma continua en la zona de reacción a través de la tubería de alimentación de compuesto polinitroaromático 13 y de la entrada 14 a una velocidad equivalente a una carga de catalizador de menos de aproximadamente 0,15 equivalentes gramo y preferiblemente entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,11 equivalentes gramo de grupos nitro por hora y por gramo de catalizador en el reactor. A causa de la velocidad de alimentación relativamente baja del compuesto polinitroaromático en un reactor que contiene una concentración sustancialmente mayor en catalizador que la que se emplea normalmente, se produce una hidrogenación sustancialmente instantánea del compuesto polinitroaromático según penetra en el reactor 10. Como resultado existe usualmente menos de 0,005% en peso de nitro compuesto no reducidos en la fase líquida del reactor en cualquier momento, lo que impide de esta manera el envenenamiento y deterioro rápidos del catalizador, que aparecen normalmente en reacciones convencionales de hidrogenación de este tipo. Además, se obtienen mayores rendimientos y una pureza mejorada del producto con una sustancial reducción en el coste.

Según avanza la reacción, una porción de la fase líquida es retirada a través del elemento de filtro interior 23 a una velocidad sustancialmente igual a la velocidad de alimentación líquida del compuesto polinitroaromático en el reactor. La fase líquida en el reactor 10 predomina en el compuesto de poliamina aromática producido por la reacción de hidrogenación, juntamente con agua, disolvente e impurezas que pueden estar presentes en el



sistema, Según pasa la fase líquida a través del elemento de filtro interior 23, las partículas sólidas de catalizador son retenidas en el reactor por el elemento de filtro y una fase líquida clarificada es retirada del reactor a través de la tubería de descarga de producto de compuesto poliamino aromático 24.

La agitación de la suspensión en el reactor durante la reacción debe de ser suficiente no solo para mantener una suspensión uniforme del catalizador en la fase suspendida, sino que también debe ser suficiente para separar por lavado la torta de filtro de catalizador de cada elemento de filtro interior 23 según se forma, y redispersarla en la fase suspendida. El catalizador es separado por lavado generalmente del elemento de filtro interior 23 manteniendo la velocidad de la suspensión a través de la cara del elemento de filtro interior 23 en por encima del doble de la velocidad del líquido a través del elemento de filtro interior 23.

La fase líquida clarificada así recuperada es destilada seguidamente para separar cualquier cantidad de disolvente que pueda estar presente y el disolvente es reciclado para disolver compuesto polinitroaromático adicional. El residuo de compuesto poliamino aromático y agua es calentado seguidamente para evaporar el agua y para separar las impurezas que se desechan por métodos convencionales. El producto de poliamina aromática es seguidamente recogido y almacenado para su uso según se desee.

Una importante ventaja del nuevo procedimiento de este invento es que no se originan problemas a causa

3 1 1 2 7 0



del agua formada durante la reacción. En ausencia de los compuestos polinitroaromáticos, el agua es soluble en el producto de reacción de poliamina-disolvente, eliminando así las dificultades de los sistemas de fase múltiple requeridos en la técnica anterior.

5 Cuando el contenido del reactor se mantiene saturado con hidrógeno en todo momento y cuando la velocidad de alimentación del compuesto polinitro aromático en la zona de reacción se mantienen dentro de los márgenes anteriormente mencionados, es posible obtener una reducción sustancialmente instantánea y completa del compuesto polinitroaromático al correspondiente compuesto poliamino aromático. Como resultado de esta técnica mejorada, la vida del catalizador es mejorada marcadamente, reduciendo de esta forma sustancialmente el coste de producción del compuesto poliamino aromático. Un fallo en el mantenimiento de las condiciones anteriormente descritas da como resultado una pérdida prematura de la actividad del catalizador y rendimientos reducidos en producto. Además, cuando se emplean dinitrotolueno o trinitrotolueno como compuesto polinitroaromático, el peligro de explosión está virtualmente eliminado, ya que la concentración en dinitrotolueno o trinitrotolueno en el reactor, en cualquier momento dado, es extremadamente pequeña.

15
20
25
30 Según aumenta la carga del catalizador o según resulta el catalizador agotado (es decir comienza a perder su actividad reductora) son aceleradas las reacciones secundarias que forman productos resinosos indeseables. Estos sub-productos indeseables reducen el rendimiento,



y reducen también la vida del catalizador recubriendo
o envenenando los centros activos sobre el catalizador.
Sin embargo, tal como se describe en esta memoria, la
utilización de la combinación apropiada de las variables
5 de trabajo para proporcionar una vida máxima del cata-
lizador, hace mínimas también estas reacciones secun-
darias indeseables dando como resultado un producto de
calidad sustancialmente superior y mejores rendimientos
que los que se obtienen utilizando procedimientos ante-
10 riormente conocidos.

Un aspecto importante de este invento es que
el catalizador debe ser mantenido en contacto con hidró-
geno en todo momento, cuando está en presencia de canti-
dades traza de compuestos polinitroaromáticos para evitar
15 que aquel resulte envenenado. En procedimientos de re-
ducción en fase líquida continuas, el mantener al ca-
talizador en presencia de hidrógeno durante la separación
es extremadamente difícil de lograr sin pérdida en la
vida del catalizador, Ya que la ausencia de hidrógeno
20 disuelto en la fase líquida incluso por un momento, es
suficiente para envenenar al catalizador en presencia
de compuestos polinitroaromáticos.

Han sido todos ellos investigados procedimientos
continuos que utilizan filtros exteriores con reciclado
25 del catalizador, centrífugas continuas, dentrífugas con-
tinuas mas separadores magnéticos, y sedimentadores de
catalizador, para llevar a cabo la reducción de los com-
puestos nitroaromáticos. Sin embargo, se ha obtenido una
marcada reducción en el consumo de catalizador y un
30 aumento en calidad del producto y en rendimiento, utili-

3 1 1 2 7 0



zando filtros interiores en el reactor para separar de forma continua el producto, de acuerdo con la técnica de este invento, mientras se mantiene el catalizador en un estado activo en el reactor saturado con hidrógeno.

5 Los siguientes ejemplos que ilustran la realización preferida de este invento se presentan sin ninguna intención de quedar limitado por éstos. Todas las partes y porcentajes son en peso, salvo que se especifique lo contrario.

10 Ejemplo 1: Se preparó una solución en alcohol de dinitrotolueno agitando dinitrotolueno de clase técnica fundido (aproximadamente 80% de 2,4- y 20% de 2,6-dinitrotolueno), en metanol a una temperatura de aproximadamente 50°C. Se emplearon 3 kg. de metanol por
15 cada kg. de dinitrotolueno fundido.

El reactor empleado para la reacción era un autoclave de 19 litros provisto de serpentines interiores y exterior para ajustar la temperatura de la reacción según se desee. El reactor estaba provisto también con
20 un agitador mecánico con una velocidad de 600 revoluciones por minuto. Fijado al eje del agitador de tipo impulsor de 100 mm. de diámetro, estando situada la turbina a una distancia de 1/3 de diámetro del reactor desde el fondo del reactor y estando situado el impulsor a
25 una distancia de aproximadamente 1 diámetro del reactor desde el fondo del reactor, a lo largo del eje. Las tuberías de alimentación para el dinitrotolueno y el hidrógeno estaban acopladas a tubos sumergidos situados dentro del autoclave para descargar directamente en el anillo de la turbina de 100 mm. para asegurar una inmediata
30



mezcla del dinitrotolueno y del hidrógeno con el contenido del reactor. Se fijaron 6 elementos de filtro porosos de acero inoxidable dentro del autoclave para permitir la separación del producto efluente de las partículas de catalizador. El catalizador utilizado era un

5 catalizador comercial de 5% de paladio sobre carbono.

0,45 kg. catalizador de paladio al 5% sobre carbono fueron mezclados en 11,5 litros de metanol y la suspensión fué cargada en el reactor que seguidamente fué

10 puesto a presión a 28 kg/cm² manométricos con hidrógeno, agitado y calentado a una temperatura de 105°C. Se mantuvieron estas condiciones de temperatura, presión y agitación a lo largo de la reacción. Seguidamente la solución en alcohol de dinitrotolueno fué alimentada en el

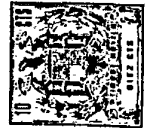
15 reactor a través de una tubería señalada con vapor para mantener la solución a aproximadamente 50°C en la tubería. La velocidad de alimentación en la solución en alcohol de dinitrotolueno fué de aproximadamente 10,20kg. por hora, que era equivalente a una carga de catalizador

20 de 0,062 equivalentes gramo de grupos nitro por hora y por gramo de catalizador, y la velocidad de alimentación simultánea de hidrógeno era de aproximadamente 0,16 kg. por hora. El producto fué retirado del autoclave a la velocidad de aproximadamente 10,40 kg. por hora. Se alcanzó rápidamente el equilibrio, y el análisis en promedio del producto obtenido durante la reacción era de 16,5%

25 de tolueno diamina, 0,5% de residuo, 0,004% de productos reducibles, 73,2% de metanol y 9,8% de agua. La reacción continuó durante aproximadamente 330 horas, durante las cuales se alimentaron en el reactor 635 kg. de dinitro-

30

3 1 1 2 7 0



tolueno y aproximadamente 1904 kg, de metanol. Durante todo este periodo la conversión en el reactor nunca bajó por debajo del 99,97%. Al final de este periodo, el catalizador era todavía tan activo como cuando fué cargado inicialmente y se terminó el ensayo voluntariamente. Una comparación de este ejemplo con los resultados de un ensayo similar (ensayo comparativo A) empleando 5 veces la carga del catalizador (la misma velocidad de alimentación con 0,04 kg, de catalizador en el reactor) se muestra seguidamente:

Ejemplo	Carga de catalizador (a)	Vida de catalizador Kg. de dinitro tolueno/kg de catalizador,	Calidad del producto (b), % en peso		
			Productos reducibles	anima	residuo
I	0.062	1410 ^(c)	0.03	97.3	2.9
Ensayo comparativo A	0.310	351	0.50	91.1	8.1

- (a) Equivalentes gramo de NO₂ por hora por g. de catalizador.
 (b) Después de la separación de disolvente y agua.
 (c) Catalizador todavía activo cuando se terminó el ensayo

La anterior comparación ilustra que, modificando las condiciones de reacción de acuerdo con el procedimiento de este invento, tal como se muestra en el ejemplo 1, no solamente resulta aumentada la vida del catalizador en mas de 400%, sino que el rendimiento es también aumentado en al menos 6% y la calidad del producto resulta sustancialmente mejorada ya que el residuo es



3 1 1 2 7 0

reducido en 5%.

Ejemplo 2: Se empleó el aparato del ejemplo 1 y se siguió el procedimiento del ejemplo 1 excepto en que se utilizó una presión de 14 kg/cm² manométricos, la alimentación era de 15% de dinitrotolueno y 85% de metanol, y la carga del catalizador era de 0,037 equivalentes gramo de grupos nitro por hora y por gramo de catalizador (10,20 kg. de solución de dinitrotolueno-metanol por hora). La reacción se llevó a cabo durante 470 horas, durante cuyo periodo se hicieron pasar sobre el catalizador 720 kg. de dinitrotolueno y 4.050 kg, de metanol. Durante todo el periodo la conversión en el reactor nunca bajó por debajo de 99,95%. Al final de este periodo el catalizador era todavía activo y se terminó voluntariamente el ensayo. Una comparación de este ejemplo con los resultados de un ensayo similar (ensayo comparativo B) empleando 5 veces la carga de catalizador (la misma cantidad de catalizador en el reactor con 5 veces la velocidad de alimentación) se muestra seguidamente:

<u>Ejemplo</u>	<u>Carga de catalizador (a)</u>	<u>Vida del catalizador, kg. de dinitrotolueno/kg de catalizador</u>	<u>Calidad del producto (b), % en peso</u>		
			<u>Productos reducibles</u>	<u>Amina</u>	<u>Residuo</u>
2	0.037	1210 ^(c)	0.05	96.6	3.4
Ensayo comparativo B	0,185	299	0.50	90.8	8.5

30

3 1 1 2 7 0



- (a) Equivalentes gramo de NO_2 por hora y por kg. de catalizador.
- (b) Después de la separación de disolvente y agua.
- (c) Catalizador todavía activo cuando se terminó el ensayo.

5

El anterior ejemplo ilustra también que, modificando las condiciones de reacción tal como se describe en el invento, se aumentó la vida del catalizador por encima de un 400%, se aumentó el rendimiento aproximadamente en 6% y se mejoró la calidad del producto reduciendo el residuo en 5%.

10

Ejemplo 3: Se utilizó un procedimiento similar al ejemplo 2, empleando el aparato del ejemplo 1, para la reducción de trinitrotolueno a triaminotolueno de acuerdo con la técnica de este invento. Se preparó una solución de trinitrotolueno en acetato de etilo, agitando los ingredientes en la producción en peso de 131 partes de trinitrotolueno a 869 partes de acetato de etilo a una temperatura de 55°C hasta que se obtuvo una solución sustancialmente homogénea. El reactor fué cargado con 1 kg. de catalizador de paladio al 0,5% sobre alumina y con 11,5 litros de acetato de etilo. Al comienzo se inició la agitación, y la suspensión resultante de acetato de etilo y catalizador fué calentada a una temperatura de aproximadamente 100°C bajo una presión de hidrógeno de aproximadamente 7 kg/cm^2 manométricos. Las condiciones de agitación, temperatura y presión se mantuvieron a lo largo de la reacción. La solución en acetato de etilo de trinitrotolueno fué alimentada al reactor por medio de

15

20

25

30



una bomba dosificadora a través de una tubería con camisa de agua caliente a 60°C a una velocidad de aproximadamente de 18,9 kg por hora, que era equivalente a una carga de catalizador de 0,033 equivalentes gramo de grupos
5 nitro por hora y por gramo de catalizador. Al mismo tiempo se alimentaron aproximadamente 0,225 kg por hora de hidrógeno en el reactor y se retiró el hidrógeno no reaccionado por la parte superior del reactor. El producto efluente fué retirado del reactor a través de los
10 elementos de filtro de acero inoxidable poroso a la velocidad de 19 kg. por hora. El análisis promedio de la corriente de producto durante las 180 horas de operaciones fué de aproximadamente 7,8% de tolueno triamina, aproximadamente 86,0% de acetato de etilo y 6,2% de agua.
15 Durante este periodo se alimentaron en el reactor 445 kg. de trinitrotolueno y 2950 kg. de acetato de etilo. El grado de conversión en el reactor nunca bajó por debajo de 99,96% durante el periodo de reacción.

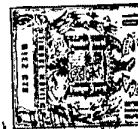
Ejemplo 4: Empleando el aparato del ejemplo 1,
20 excepto en que se empleó como medio de filtro una malla de acero inoxidable tejida, se modificó el procedimiento del ejemplo 2 introduciendo 0,9 kg. de catalizador de paladio al 0,5% en peso sobre carbono, reduciendo la presión a 6,3 kg/cm² manométricos y la temperatura a 90°C.
25 Estas condiciones de temperatura y presión se mantuvieron a lo largo de la reacción. La velocidad de alimentación de la solución de alcohol de dinitrotolueno fué de aproximadamente 7,2 kg. por hora, que era equivalente a una carga de catalizador de 0,022 equivalentes gramo de grupos
30 nitro por hora y por gramo de catalizador. La reacción



continué durante 750 horas, durante cuyo tiempo se alimentaron en el reactor 1350 kg. de dinitrotolueno (equivalentes a 1500 g. de dinitrotolueno por gramo de catalizador). Durante este periodo, el grado de conversión nunca bajó por debajo de 99,94%, y el producto de tolueno diamina separado contenía 97,0% de equivalentes a-mina, 3,0% de residuo y solo 0,04% de productos reducibles.

Ejemplo 5: Un reactor de acero inoxidable de 250 cm³ equipado con agitador, enfriador y un filtro interior de acero inoxidable poroso, fué cargado con 22 g. de catalizador de paladio al5% sobre carbono y 220 cm³ de ácido acético. Seguidamente éste fué puesto a presión a 5,25 kg/cm² manométricos con hidrógeno y agitación, y calentado a 80°C. Se mantuvieron estas condiciones a lo largo del ensayo. Se preparó una solución al 25% de meta-nitrobenzotrifluoruro en ácido acético y se la alimentó en el reactor a una velocidad de 4 cm³ por minuto. Esto representa una carga de catalizador de aproximadamente 0,015 equivalentes gramo de grupos nitro por hora y por gramo de catalizador (2,7 g. de nitrobenzotrifluoruro por hora y por gramo de catalizador). Después de 12 días de operación el contenido en productos reducibles (nitrocuerpos) en el efluente del reactor era aún de 0,006% en peso o menor, y el catalizador no mostro reducción en la actividad.

Tal como se indica, anteriormente un aspecto exclusivo de este invento es la utilización de filtros interiores en el reactor que contiene el catalizador de paladio en la zona de reacción. En un sistema dado de catalizador, dos factores contribuyen a la practicabi-



5 lidad del catalizador. Uno de ellos es el tiempo en que el catalizador puede ser utilizado antes de que su actividad comience a declinar y el segundo es la velocidad a la que el catalizador es desmenuzado físicamente en partículas finas que no pueden ser recuperadas y devueltas al sistema.

10 Los anteriores ejemplos han establecido condiciones de trabajo que hacen máxima la duración del tiempo en que el catalizador se puede utilizar antes de que su actividad comience a declinar, dando como resultado un producto no satisfactorio. Todos estos ejemplos precedentes utilizan filtros interiores en el reactor, ya que otros métodos de recuperar y recíblar el catalizador no son prácticos en este sistema. En todos los otros métodos un cierto número de problemas impiden lograr un rendimiento final máximo.

20 Primeramente, si el catalizador de paladio es separado de la presencia de hidrógeno durante un periodo de tiempo muy corto mientras contiene todavía vestigios de nitrocuperos y venenos de catalizador, su actividad declinará inmediatamente. Así, al mantener la presión de hidrógeno sobre el catalizador en todo momento de acuerdo con este invento, se elimina el excesivo envenenamiento de catalizador que aparece en muchos métodos de recuperar y recircular el catalizador.

30 Segundo, según es sometido el catalizador a agitación, bombeo y circulación, el tamaño medio de partículas está siendo degradado de forma continua. Como resultado se forman de manera continua finos de catalizador. Estos finos se pierden y no son devueltos al sistema de

311270



reacción en muchos esquemas de recuperación, pero en el nuevo procedimiento de este invento son retenidos en el reactor.

El tercer problema que acompaña a la recuperación y nueva utilización del catalizador de paladio, consiste en que éste no sigue las leyes físicas teóricas asociadas con estos materiales. Por ejemplo, ensayos de sedimentación con catalizador reciente muestran que es muy simple sedimentar y separar con efectividad el catalizador de paladio desde disolventes tales como metanol. Sin embargo, en la práctica real, las velocidades de sedimentación no son proporcionales al tamaño de partículas, ni las velocidades son las mismas que las medidas en ausencia de hidrógeno y productos de reacción. Cuando se efectuaron ensayos de sedimentación sobre productos de reacción que contenían catalizador, el rebose contenía justamente una concentración tan alta de grandes partículas aparecieron en la corriente inferior o porción sedimentada. La experimentación indicó que la baja densidad de las grandes partículas era debida al hidrógeno absorbido y a burbujas de hidrógeno que se adherían a las partículas. Como resultado, las grandes partículas no se sedimentaron. Por otra parte, se observó también que las partículas mas pequeñas tenían una tendencia a adherirse entre sí, probablemente como resultado de residuos de subproducto, que actuaban como aglutinantes. Estos productos aglomerados eran mas ligeros y también actúan hidrógeno haciéndolo salir con el producto. Los aglomerados que se devolvían al reactor resultaban desmenuzados y los finos salían con el producto en la siguiente etapa



a través del separador. El resultado neto fué de que no se pudo obtener separaciones en tamaño de partículas por técnicas de sedimentación o de centrifugación.

5 Así, es evidente que la utilización del filtro interior tiene las siguientes ventajas, que no se pueden lograr con ninguna otra técnica de separación.

1. Los finos de catalizador formados por una degradación mecánica quedan contenidos dentro de la zona de reacción y continúan contribuyendo a la reacción de
10 reducción.

2. El catalizador no está nunca empobrecido de hidrógeno y por ésto no pierde actividad bajo las apropiadas condiciones de operación.

3. No se pierde catalizador debido a separadores
15 ineficaces.

4. El catalizador comienza fresco y solamente cuando el catalizador se aproxima a un estado agotado es cuando las reacciones secundarias comienzan a ser observadas y decrece el rendimiento final. En este momento, con el sistema de filtros interiores, el catalizador es reemplazado inmediatamente manteniendo los altos rendimientos finales, en contraste con los sistemas en
20 que el catalizador se aproxima de forma continua al estado agotado y el rendimiento final medio es menor debido a reacciones secundarias.
25

5. El filtro interior evita los problemas de velocidades de sedimentación variables debidas a una absorción variable de hidrógeno sobre el catalizador, que aparece en muchos de los otros sistemas de separación.
30

3 1 1 2 7 0



Se pueden emplear diversas modificaciones del invento, algunas de las cuales han sido mencionadas anteriormente, sin salirse del espíritu de este invento.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 1 de abril de 1964, con el nº 356.619, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- 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.- El procedimiento continuo para la hidrogenación catalítica de un compuesto polinitro aromático en la fase líquida en presencia de un catalizador de metal noble para producir la correspondiente poliamina aromática, en el que dicho compuesto polinitro aromático e hidrógeno son alimentados continuamente a una zona de reacción que contiene una suspensión agitada del catalizador, caracterizado por las operaciones de, simultánea y continuamente, a) mantener la zona de reacción saturada con hidrógeno, b) alimentar dicho compuesto polinitro aromático a la fase líquida a una velocidad equivalente a una carga de catalizador de no más de aproximadamente 0,15 equivalentes gramo de grupos nitro por hora por gra-



mo de catalizador en la zona de reacción, c) mantener la concentración de dicho compuesto polinitro aromático en la zona de reacción por debajo de aproximadamente 0,1% en peso, d) y retirar continuamente de la zona de reacción la fase líquida de dicha suspensión, al tiempo que se retiene dicho catalizador en la zona de reacción.

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se añade dicho compuesto polinitro aromático a la zona de reacción a una velocidad equivalente a entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,11 equivalentes gramo de grupos nitro por hora por gramo de catalizador en la zona de reacción.

3.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto polinitro aromático es alimentado a dicha zona de reacción disuelto en un disolvente inerte para dicho compuesto polinitro aromático.

4.- El procedimiento de la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que dicho disolvente inerte es metanol o acetato de etilo.

5.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto polinitro aromático es dinitrotolueno o trinitrotolueno.

6.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha zona de reacción se mantiene a una presión en el margen de entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 70 kg/cm² manométricos y el catalizador es un catalizador de paladio.

7.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha zona de reacción

3 1 1 2 7 0



es mantenida a una temperatura en el margen de entre aproximadamente 50º y aproximadamente 150ºC.

8.- El procedimiento de la reivindicación 1, caracterizado por a) mantener la zona de reacción saturada con hidrógeno, b) mantener la zona de reacción bajo una presión de entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 70 kg/cm² manométricos, c) mantener la temperatura de la zona de reacción dentro del margen entre aproximadamente 50º y aproximadamente 150ºC, d) alimentar dicho compuesto polinitro aromático a la zona de reacción a una velocidad equivalente a una carga de catalizador de no más de aproximadamente 0,15 equivalentes gramo de grupos nitro por hora por gramo de catalizador, e) mantener la concentración de dicho compuesto polinitro aromático en la zona de reacción por debajo de aproximadamente 0,1% en peso, y f) retirar continuamente de la zona de reacción la fase líquida de dicha suspensión, al tiempo que se retiene dicho catalizador en la zona de reacción.

9.- El procedimiento de la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto polinitro aromático es dinitrotolueno, y dicho dinitrotolueno es alimentado a dicha fase líquida como una solución en metanol que contiene entre 15 y aproximadamente 35% en peso de dinitrotolueno.

10.- El procedimiento continuo para la hidrogenación catalítica de un compuesto polinitro aromático.

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

3 1 1 2 7 0



Esta Memoria consta de treinta y tres hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 JUN 1963

P. A.

Alberto de Elzabur.
Por Portor.

CP.

M. Elzabur



311253

FIG - 1

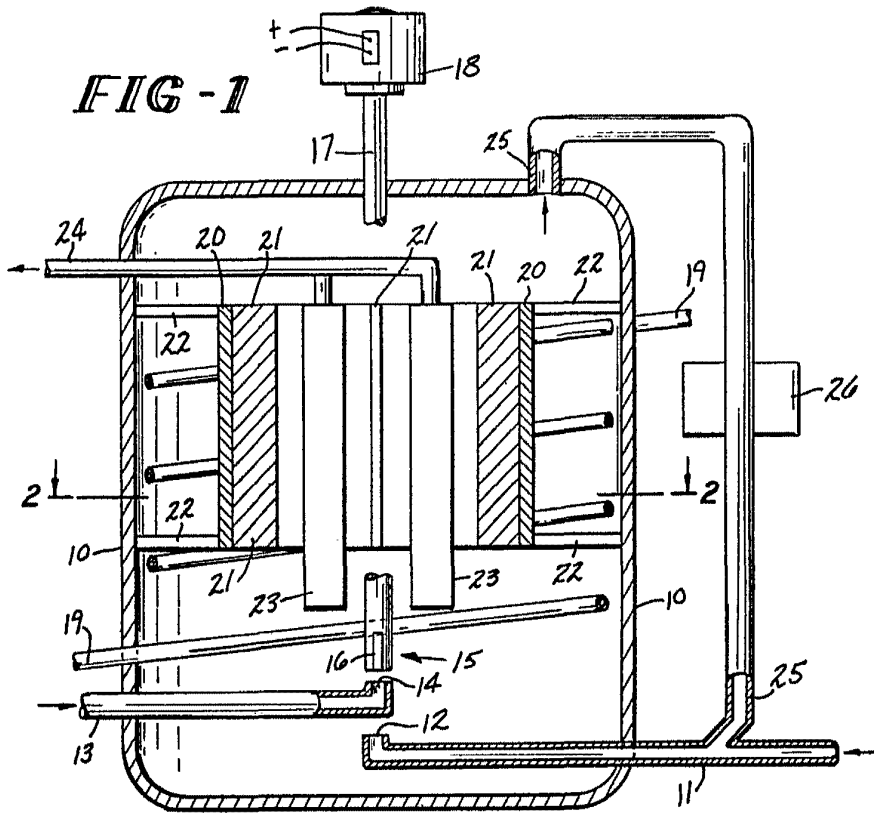
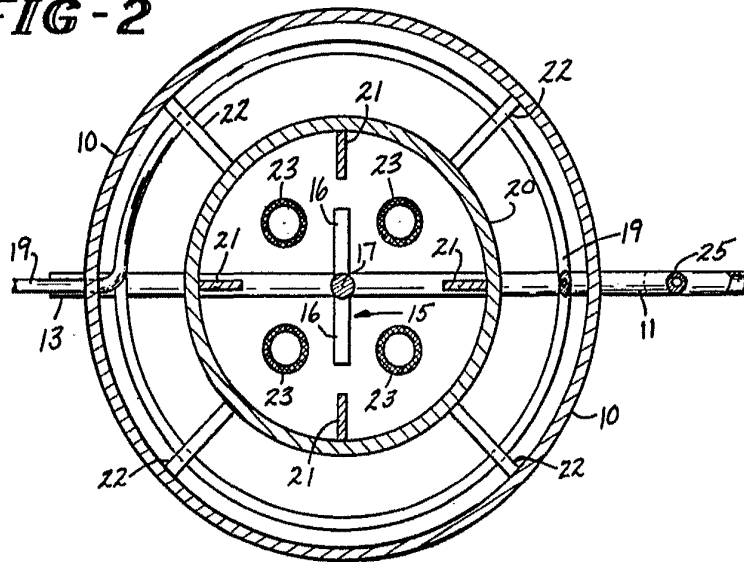


FIG - 2



Alberto de Elizabeth
 Por Favor