

P. - 29.598

U.S. Serial nº 351.398
(Div)



314835

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

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:

“ UN APARATO DE HIDROGENACION ”

La presente invención se refiere a una hidrogenación catalítica mejorada de compuestos polinitro aromáticos. Más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para usar catalizadores de níquel, tal como catalizadores de níquel Raney, en la reducción en fase líquida de compuestos polinitro aromáticos a los correspondientes compuestos de poliamina aromática.

Se han desarrollado numerosos procedimientos para la reducción o hidrogenación catalítica de compuestos polinitro aromáticos. Sin embargo, se ha encontrado un cierto número



mero de problemas al intentar efectuar la hidrogenación catalítica de compuestos aromáticos dinitro o polinitro superiores a las correspondientes diaminas o poliaminas superiores aromáticas. En particular, los compuestos di- y trinitro son muy peligrosos a temperaturas elevadas, y pueden provocar fácilmente explosiones. Por ejemplo, el trinitrotolueno se descompone en el margen de 130-140°C. El dinitrotolueno es análogamente sensible a una temperatura ligeramente superior. Con el fin de superar este peligro potencial, es esencial mantener la temperatura por debajo de este margen. En el caso de la hidrogenación del dinitrotolueno, esto se puede efectuar mediante el uso de un catalizador de metal noble, tal como platino. El elevado coste de estos catalizadores hace que sea esencial hacer mínima la cantidad usada, o hidrogenar grandes cantidades del compuesto dinitro antes de que se envenene el catalizador. Sin embargo, cuando se usan bajas concentraciones de estos catalizadores se necesitan grandes tiempos de retención (10-20 horas).

También se han usado catalizadores de níquel, tanto en operaciones discontinuas como continuas, usando presiones elevadas (54,5-136 atm manom) para mantener las temperaturas bajas, en un nivel adecuado, al tiempo que se consiguen las conversiones deseadas. Sin embargo, cuando se emplean sistemas catalíticos en lecho fijo hay una rápida disminución de la eficacia del catalizador de níquel Raney, que es envenenado por el compuesto polinitro aromático reactivo y por sus contaminantes reducibles. En los procedimientos en los que la reacción se efectúa agitando una suspensión calentada de catalizador, compuesto nitro y productos de reacción separando la suspensión del reactor y se-

314855



parando después el catalizador por filtración u otra técnica de separación sólido/líquido, y devolviendolo a otra tanda de reacción, hay también un envenenamiento adicional del catalizador después de la separación del líquido, y se
5 ha de añadir una gran cantidad de catalizador de reposición. Debido al gran consumo de catalizador bajo estas condiciones, el coste del catalizador de níquel es elevado, eliminando así cualquier ventaja sobre los catalizadores de metal noble.

10 La industria necesita en los momentos actuales un procedimiento mejorado para preparar compuestos de poliamina aromática a partir de compuestos polinitro.

Un objeto primordial de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la hidrogenación catalítica de compuestos polinitro aromáticos.

15 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para aumentar la vida eficaz del catalizador empleado en la hidrogenación de compuestos polinitro aromáticos.

20 Todavía otro objeto de la presente invención es proporcionar una técnica mejorada para separar catalizador del producto de reacción obtenido por hidrogenación de compuestos polinitro aromáticos.

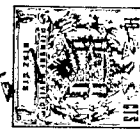
25 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo aparato reactor para efectuar la hidrogenación de compuestos polinitro aromáticos.

Un objeto más de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para reducir dinitrotolueno a toluéndiamina, en presencia de catalizador de níquel Raney.



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

Se ha descubierto actualmente un nuevo procedimiento continuo para la hidrogenación catalítica de compuestos polinitro aromáticos, y se ha descubierto un nuevo aparato reactor en el que se consiguen los objetos anteriores. En breve, en este nuevo procedimiento se suministra lentamente el compuesto polinitro aromático a la zona de reacción de un reactor que contiene una suspensión agitada de catalizador en un disolvente del producto de reacción. En el reactor hay presente una cantidad de catalizador suficiente para proporcionar un contenido de sólidos en la suspensión comprendido entre aproximadamente 2 y aproximadamente 25% en peso sobre la suspensión. El compuesto polinitro aromático se suministra al reactor en proporción suficiente para proporcionar una carga por unidad de catalizador menor de aproximadamente 0,15 equivalentes-gramo de grupos nitro del compuesto nitro aromático introducido en el reactor, por hora y por gramo de catalizador. Durante la reacción se mantienen continuamente saturados con hidrógeno la suspensión de catalizador y el contenido del reactor. La suspensión de catalizador, que contiene el producto de reacción, poliamina aromática, se saca continuamente del reactor a través de un medio de filtro en contacto con la suspensión, permitiendo así separar del reactor el producto de reacción líquido crudo, al tiempo que se retiene el catalizador dentro de la zona de reacción. El producto de reacción líquido crudo se puede purificar más o se puede almacenar para su uso el producto de poliamina aromática cruda,



como se describe más adelante de forma más completa.

El término "carga por unidad de catalizador", tal como se emplea en toda la presente descripción y reivindicaciones, se define como los equivalentes gramos de grupos nitro presentes en la alimentación al reactor, por hora y por gramo de catalizador presente en el reactor.

La técnica anterior menciona "bajas concentraciones" de compuestos nitro en el reactor, pero generalmente se emplea en el reactor una concentración comprendida entre 2 y 10% en peso de compuestos nitro. En marcado contraste, en la presente invención se mantiene la concentración de compuestos nitro en el reactor por debajo de 0,1%, y preferiblemente por debajo de aproximadamente 0,015% en peso. Además la técnica anterior emplea el término "elevada concentración de catalizador", en procedimientos para reducir compuestos nitro aromáticos, pero este término se usa generalmente para definir una concentración de catalizador de hasta aproximadamente 2% en peso sobre el compuesto nitro aromático, lo que equivale a una relación en peso aproximadamente igual a 0,02:1. En marcado contraste, bajo las condiciones de carga por unidad de catalizador de la presente invención, la relación en peso entre el catalizador y compuestos nitro sin reducir, en el reactor, es generalmente del orden de 1200:1 hasta 1500:1, o más elevada. Así, puede verse que en el procedimiento de la presente invención se mantiene en el reactor una concentración de catalizador mucho más alta que lo que se ha utilizado hasta ahora. Como resultado de la técnica mejorada de la presente invención, hay un marcado aumento de la vida del catalizador, así como mayores rendimientos en producto, pureza del producto mejo-



rada, y una reducción sustancial del coste de preparar cada unidad del producto de poliamina aromática. Es sorprendente e inesperada la reducción del coste del producto aumentando la concentración de catalizador, en vista de los esfuerzos actuales de la industria para disminuir los costes disminuyendo la concentración de catalizador.

La figura 1 es una vista en alzado del nuevo aparato en el que se puede efectuar el procedimiento de la presente invención.

La figura 2 es una vista en planta del nuevo reactor, según las líneas 2-2 de la figura 1.

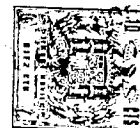
Haciendo referencia a la figura 1, se muestra un recipiente de reacción 10, que se puede construir de acero, acero inoxidable, u otro material de construcción adecuado, capaz de soportar las condiciones de temperatura y presión empleadas sin romperse y sin que experimente una corrosión perjudicial. En un punto adyacente al fondo del recipiente de reacción 10, una tubería 11 de suministro de hidrogeno pasa desde una fuente de suministro de hidrógeno bajo presión (que no se muestra), a través del recipiente de reacción 10, y se fija a una entrada de hidrogeno 12, en posición tal que efectue la máxima distribución de hidrogeno gaseoso por todo el recipiente de reacción 10. Las personas versadas en la materia reconoceran que el hidrogeno se puede distribuir de cualquier forma conveniente, para conseguir esta distribución.

La tubería de suministro de compuesto polinitro aromático 13, pasa a través de la pared del recipiente de reacción 10 en una posición proxima al fondo del recipiente, y se fija a la entrada 14 del compuesto polinitro aromático.



Se prefiere que la entrada 14 del compuesto polinitro aromá-
tico esté en tal posición que permita introducir el compuesto
polinitro aromático en un punto aproximadamente en el cen-
tro del recipiente de reacción 10, con el fin de obtener un
5 contacto sustancialmente uniforme con el hidrogeno gaseoso
que sale de la entrada 12 del hidrogeno. Sin embargo, la en-
trada 14 del compuesto polinitro aromático se puede poner en
posición en cualquier punto conveniente del recipiente de
reacción 10. Hay un agitador 15, accionado mecánicamente, si-
10 tuado encima de la entrada 14 del compuesto polinitro aromá-
tico, el cual agitador tiene al menos un juego de paletas
16 conectadas al vástago 17 del agitador. El vástago 17 del
agitador está conectado al motor 18 del agitador al que se
suministra energía eléctrica (que no se muestra) u otro su-
15 ministro de energía conveniente. Si se desea, se puede ob-
tener agitación dentro del recipiente de reacción 10 susti-
tuyendo o suplementando el agitador 15 accionado meca-
nicamente, que generalmente está situado a lo largo del eje ver-
tical central del recipiente de reacción 10, con uno o más,
20 y preferiblemente al menos con cuatro agitadores accionados
mecánicamente que entran lateralmente (que no se muestran),
situados equidistantes entre sí alrededor de la periferia
del recipiente de reacción 10.

En un punto cerca del fondo del recipiente entra por
25 la pared del recipiente de reacción 10 un serpentín 19 de
control de temperatura, que sigue una trayectoria helicoi-
dal adyacente a la pared vertical interior del recipiente
de reacción 10, y luego pasa a través de la pared en un
punto adyacente a la parte superior del recipiente.10.
30 Por el serpentín 19 de control de temperatura se puede ha-



cer pasar cualquier fluido de control de temperatura adecuado, tal como agua o vapor de agua, con el fin de mantener a la masa de reacción dentro del intervalo de temperaturas deseado. El control de la temperatura de reacción se obtiene haciendo pasar un fluido a temperatura adecuada, para aumentar o disminuir la temperatura de reacción tal como se desee. Para enfriar la masa de reacción se hace pasar por el serpentín un fluido de enfriamiento que tenga una temperatura sustancialmente menor que la de la masa de reacción, con el fin de disminuir la temperatura de la masa de reacción hasta la temperatura deseada. Para calentar la masa de reacción, se hace pasar por el serpentín un fluido de calentamiento que tenga una temperatura sustancialmente por encima de la temperatura de la masa de reacción, hasta que la temperatura se eleva hasta el nivel deseado. Aunque solamente se ha ilustrado un serpentín, se pueden emplear dos o más serpentines, preferiblemente de forma helicoidal con el fin de obtener el deseado control de la temperatura a medida que avanza la reacción.

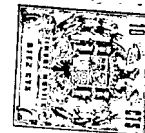
Además, también se pueden emplear camisas exteriores (que no se muestran) para controlar la temperatura de reacción.

Un anillo soporte de deflectores está situado con su centro a lo largo del eje vertical del recipiente de reacción 10. Preferiblemente, el anillo está situado entre el serpentín de control de temperatura y el eje vertical central del recipiente de reacción 10, pero se puede emplear cualquier posición conveniente. Dentro del anillo soporte de deflectores hay por lo menos 2 o más deflectores verticales 21, fijados verticalmente, situados de forma sustancial-



mente equidistante alrededor de la circunferencia interior del anillo 20 soporte de deflectores . Si se desea, los deflectores verticales 21 se pueden situar de forma equidistante alrededor de la circunferencia exterior del anillo 20, o se pueden unir a la pared del recipiente 10. El anillo 20 soporte de deflectores, se fija a la pared interior del recipiente de reacción 10 mediante soportes de anillo 22 adecuados, o, por cualquier otro medio conveniente de fijación.

Situados a lo largo de la periferia interior del anillo 20 soporte de deflectores, se encuentran al menos un elemento interior de filtro 23, y preferiblemente 4 o más elementos interiores de filtro, situados verticalmente. Cuando se emplean 2 o más elementos interiores de filtro 23, se sitúan preferiblemente de forma equidistante alrededor de la circunferencia interior del anillo 20 soporte de deflectores. Cada elemento interior de filtro 23 se construye, preferiblemente, de acero inoxidable sinterizado poroso, que tenga una abertura media de poro comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 20 micras, y preferiblemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 5 micras. Si se desea, el elemento interior de filtro 23 se puede construir de tela o malla de acero inoxidable, o de cualquier otro tipo adecuado de tejido o malla que tenga la abertura deseada para el tamaño de partícula. Entre otros medios filtrantes adecuados para su uso como filtro interior 23 se incluyen los filtros de bayoneta cerámicos o de plásticos poroso, y los elementos de filtro de hoja no tejidas, cubiertos de fibra sintética. Evidentemente, el tamaño de la abertura del poro o de la abertura de malla debe ser menor que el tamaño de partícula del catalizador, para retener el catalizador en el reac-



tor. Se puede emplear cualquier técnica conveniente de separación sólido/líquido, en la que el catalizador se retenga en la zona de reacción mientras se saca el producto de reacción de poliamina líquida. Los elementos interiores de filtro 23 están conectados a la tubería 24 de descarga de producto de poliamina aromática, que pasa a través de la pared del recipiente de reacción 10 en una posición en la parte superior del recipiente. A través del filtro se mantiene una pérdida de carga suficiente para permitir la separación del producto de poliamina aromática del recipiente de reacción 10, a través de los elementos interiores de filtro 23 hasta la tubería de descarga de producto 24. La tubería 24 de descarga de producto transporta el producto líquido hasta un colector adecuado del filtrado (que no se muestra). Después se puede transportar el producto de reacción de poliamina líquida hasta el almacenamiento o cualquier etapa de tratamiento adecuada.

En un punto cerca de la parte superior del recipiente de reacción 10 se encuentra una salida 25 para descarga del exceso de hidrógeno, que comunica con un soplante 26 adecuada, u otros medios adecuados para aumentar la presión. La aplicación de presión de esta manera hace que el exceso de hidrógeno pase desde la parte superior del recipiente de reacción 10, por la salida 25 para descarga del exceso de hidrógeno, a través de el soplante 26, hasta la tubería 11 de introducción de hidrógeno, donde se mezcla el exceso de hidrogeno y se recircula con hidrogeno nuevo. La mezcla resultante se introduce al recipiente de reacción 10, a través de la tubería 11 hasta la entrada de hidrógeno 12, y a la masa de reacción.

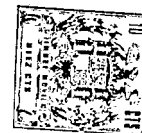


La figura 2 es una vista en planta del nuevo reactor, tal como se ve a través de un plano horizontal perpendicular al eje vertical del recipiente de reacción 10, a través de la línea 2-2 de la figura 1. La figura 2 muestra que el recipiente de reacción 10 tiene una tubería 11 de introducción de hidrogeno, que entra cerca del fondo de la pared vertical del recipiente, hasta un área por debajo del vástago 17 del agitador, y una tubería 13 de introducción de compuesto polinitro aromático, que entra por cerca del fondo del recipiente de reacción 10, y acaba debajo del agitador 15.

El serpentín 19 de control de temperatura es un serpentín helicoidal situado entre la entrada de hidrógeno 12 y la pared del recipiente de reacción 10. El anillo 20 soporte de deflectores, que tiene fijados en el mismo unos deflectores 21, está fijado mediante soportes de anillo 22 a la pared lateral del recipiente de reacción 10 cilíndrico. Los elementos interiores de filtro 23 están situados verticalmente y de forma equidistante entre los deflectores 21. Se introduce exceso de hidrogeno en la tubería 11 de introducción de hidrogeno, mediante una salida 25 de descarga de exceso de hidrógeno.

El nuevo procedimiento de la presente invención se describirá con más detalle, tal como se efectúa en el nuevo aparato ilustrado en las figuras 1 y 2. Sin embargo, las personas versadas en la materia reconocerán que se pueden emplear diversas modificaciones del aparato, algunas de las cuales se describen aquí sin salir de la invención del nuevo procedimiento.

En la puesta en marcha, se carga en el reactor una



suspensión de partículas de catalizador. El catalizador es, preferiblemente, níquel Raney finamente dividido, pero también se puede efectuar el nuevo procedimiento de la presente invención con otros catalizadores de níquel, tal como catalizador de níquel pulverizado o en gránulos, usando tierra de infusorios alúmina, sílice/alúmina, carbono, etc, como soportes. El tamaño de partícula del catalizador está comprendido preferiblemente entre aproximadamente 2 y aproximadamente 200 micras, pero se pueden emplear partículas de mayor o menor tamaño. Como se ha indicado anteriormente, el tamaño medio de partícula del catalizador ha de ser mayor que el tamaño de las aberturas de los poros del medio de filtro empleado, con el fin de que el catalizador quede retenido en la zona de reacción.

El componente líquido de la suspensión de catalizador presente en el reactor en la puesta en marcha puede ser cualquier disolvente inerte adecuado para el compuesto polinitro aromático. Entre los ejemplos típicos de disolventes inertes adecuados para los productos aromáticos nitrosustituidos se incluyen el metanol, acetato de etilo, 2-etoxietanol-1, dimetilformamida, acetato de butilo, ftalato de dibutilo, éteres de glicol tal como el éter dimetilico del etilén glicol, mezclas de los mismos, y similares. Si se desea, se puede emplear como disolvente una poliamina aromática correspondiente al compuesto polinitro aromático reaccionante, pero generalmente se obtienen mejores resultados cuando se emplea otro disolvente inerte.

La proporción de catalizador debe estar comprendida entre aproximadamente 2 y aproximadamente 25, y preferiblemente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 10% en peso



de la suspensión.

5 Se bombea hidrógeno bajo presión al interior de la suspensión, hasta que se obtiene en el reactor la presión deseada, y después se calienta la suspensión de catalizador hasta una temperatura dentro del margen de temperaturas de funcionamiento.

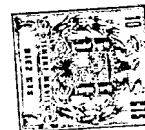
10 La temperatura de la suspensión de catalizador en la puesta en marcha se mantiene en un margen comprendido entre aproximadamente 85 y aproximadamente 120°C, pero después de haber comenzado la reacción, se puede aumentar la temperatura hasta aproximadamente 150°C. Se prefiere emplear una temperatura de puesta en marcha comprendida entre aproximadamente 100 y aproximadamente 120°C, y una temperatura de reacción comprendida entre aproximadamente 120 y aproximadamente 140°C. Se pueden emplear temperaturas mayores, pero pueden ser también necesarias mayores presiones, con el fin de evitar la volatilización del disolvente u otros componentes de la masa de reacción.

15

20 En el reactor se introduce por la entrada de hidrógeno 12 el hidrógeno suficiente para proporcionar por lo menos la proporción estequiométrica necesaria para reducir el compuesto polinitro aromático, que después se introduce en el reactor, para producir el correspondiente compuesto de poliamina aromática, y también el hidrógeno suficiente para saturar de hidrógeno el contenido del reactor, incluyendo las superficies de las partículas de catalizador, al tiempo que se mantiene en el reactor una presión comprendida entre aproximadamente 6,8 y aproximadamente 136 atm. y preferiblemente comprendida entre aproximadamente 13,6 y aproximadamente 34 atm. Si se desea, se pueden emplear presiones

25

30



mayores de 136 atm. El exceso de hidrógeno presente en el reactor se separa continuamente, a medida que avanza la reacción, por la salida 25 de descarga de exceso de hidrógeno, situada en la parte superior del reactor 10, y se devuelve mediante el soplante 26 al reactor, a través de la entrada 12 de hidrógeno, junto con hidrógeno de reposición.

En la zona de reacción se proporciona, mediante la paleta 16 del agitador, una agitación suficiente para mantener una suspensión, sustancialmente uniforme de las partículas de catalizador en la fase líquida presente en el reactor, y para dispersar las burbujas de hidrógeno por toda la suspensión.

Una vez obtenidas las condiciones de puesta en marcha, como se ha descrito anteriormente, se introduce lentamente en el reactor una solución del compuesto polinitro aromático reaccionante, por la tubería 13 de introducción de compuesto polinitro aromático, y por la entrada 14. Entre los ejemplos típicos de compuestos polinitro aromáticos adecuados que se pueden reducir según la técnica de la presente invención se incluyen el dinitrotolueno, trinitrotolueno, dinitrobenceno, tetranitrodifeniletano, xilenos nitro-sustituídos, compuestos polinitro aromáticos hidroxí-sustituído tal como dinitrocresol, mezclas de los mismos, y similares. La eficaz utilización de catalizador, gran pureza del producto y rendimiento mejorado conseguidos por el procedimiento de la presente invención se pueden extender también a otros compuestos nitro, tales como trifluoruro de nitrobenceno, p,p'-bis(nitrofenil)metano, y similares pero el procedimiento de la presente invención



es generalmente más eficaz cuando se emplean como reaccionantes compuestos aromáticos dinitro- y trinitro-sustituidos.

5 Puesto que muchos de los compuestos polinitro aromáticos son sólidos a temperatura ambiente, se prefiere disolver el compuesto polinitro aromático en un disolvente inerte adecuado del tipo anteriormente descrito, en proporción equivalente a entre aproximadamente 10 y aproximadamente 50, y preferiblemente entre aproximadamente 15 y aproximadamente 10 35% en peso sobre la solución resultante, antes de introducirlo en el reactor. Se puede fundir el compuesto polinitro aromático, e introducir el material fundido resultante en el reactor, por la tubería 13 de introducción de compuesto polinitro aromático. Sin embargo, debido al exacto 15 control de temperatura que es necesario para mantener el compuesto polinitro aromático en forma líquida, se prefiere emplear un disolvente, como se describe de forma más completa más adelante.

20 El compuesto polinitro aromático en solución se introduce continuamente a la zona de reacción, por la tubería 13 de introducción de compuesto polinitro aromático, y por la entrada 14, en cantidad equivalente a una carga por unidad de catalizador menor que aproximadamente 0,15 equivalentes-gramo, y preferiblemente entre aproximadamente 0,01 y 25 aproximadamente 0,11 equivalentes-gramo de grupos nitro por hora y por gramo de catalizador presente en el reactor. Debido a la relativamente lenta velocidad de introducción del compuesto polinitro aromático en un reactor que contiene una concentración de catalizador sustancialmente más alta 30 que la que normalmente se emplea, hay una hidrogenación sus-



tancialmente instantánea del compuesto polinitro aromático, a medida que entra en el reactor 10. Como resultado, generalmente hay menos de 0,005% en peso de compuestos nitro sin reducir presentes en la fase líquida del reactor, en
5 cualquier momento, lo que de esta forma evita el rápido envenenamiento y deterioro del catalizador, que se encuentra con frecuencia en las reacciones usuales de hidrogenación de este tipo. Además, se obtienen rendimientos mayores y pureza mejorada del producto, con una sustancial reducción
10 del coste.

A medida que transcurre la reacción, se saca una parte de la fase líquida a través del elemento interior de filtro 23, a una velocidad sustancialmente igual a la velocidad de introducción del líquido del compuesto polinitro aromático al reactor. La fase líquida del reactor 10
15 predomina en el compuesto de poliamina aromática producido por la reacción de hidrogenación junto con agua, disolvente e impurezas que pueden estar presentes en el sistema. A medida que la fase líquida pasa a través del elemento interior
20 de filtro 23, las partículas sólidas de catalizador quedan retenidas en el reactor mediante el elemento de filtro, y se saca del reactor una fase líquida clasificada, a través de la tubería 24 de descarga del producto de compuesto de poliamina aromática.

25 La agitación de la suspensión en el reactor 10, durante la reacción ha de ser suficiente no solo para mantener una suspensión uniforme del catalizador en la fase en suspensión, sino que también debe ser suficiente para eliminar por lavado la torta de filtración de catalizador de cada
30 elemento interior de filtro 23, a medida que se forme, y



volver a dispersarla en la fase en suspensión. Generalmente, el catalizador se separa por lavado del elemento interior de filtro 23 manteniendo la velocidad de la suspensión a lo largo de la cara del elemento interior de filtro
5 23 en un exceso igual al doble de la velocidad del líquido a través del elemento interior de filtro 23.

La fase líquida clasificada así recuperada se destila después para eliminar cualquier disolvente que pudiera haber presente, y el disolvente se recircula para disolver
10 compuesto polinitro aromático adicional. Después se calienta el residuo de compuesto de poliamina aromática y agua, para evaporar el agua y eliminar impurezas, que se suprimen por métodos usuales. Después se recoge y almacena el
15 producto de poliamina aromática, para su uso de la forma que se desee.

Una ventaja importante del nuevo procedimiento de la presente invención es que no se originan problemas por el agua formada durante la reacción. En ausencia de compuestos polinitro aromáticos, el agua es soluble en el pro-
20 ducto de reacción disolvente/poliamina, eliminando así las dificultades de los sistemas de fase múltiples necesarios en las técnicas anteriores.

Cuando el contenido del reactor se mantiene saturado de hidrógeno en todo momento, y cuando la velocidad de in-
25 troducción de compuesto polinitro aromático a la zona de reacción se mantiene dentro de los márgenes anteriormente mencionados, se puede obtener la reducción sustancialmente instantánea y total del compuesto polinitro aromático al correspondiente compuesto de poliamina aromática, Como resultado de esta técnica mejorada, se mejora notablemente
30



la vida del catalizador, reduciéndose así sustancialmente el coste de la producción del compuesto de poliamina aromática. Si no se consiguen mantener las condiciones anteriormente descritas los resultados son una pérdida prematura de la actividad del catalizador y la obtención de unos rendimientos reducidos en producto. Además, cuando se emplea dinitrotolueno o trinitrotolueno como compuesto polinitro aromático, se elimina virtualmente el peligro de explosión, puesto que, en cualquier momento dado, la concentración de dinitrotolueno o trinitrotolueno en el reactor es extremadamente pequeña;

A medida que se aumenta la carga por unidad de catalizador, o que se gasta el catalizador (es decir, que empieza a perder su actividad reductora), se aceleran las reacciones secundarias que forman productos resinosos inconvenientes. Estos productos secundarios inconvenientes reducen el rendimiento y reducen también la vida del catalizador, revistiendo o envenenando los centros activos del catalizador. Sin embargo, como se describe aquí, el uso de la combinación adecuada de variables de funcionamiento para dar la vida máxima del catalizador, hace también mínimas estas reacciones secundarias inconvenientes, lo que tiene como resultado la producción de un producto de calidad sustancialmente mejor, y con mejores rendimientos que los que se obtienen usando métodos anteriormente conocidos,

Una característica importante de la presente invención es que el catalizador se debe mantener en contacto con hidrógeno en todo momento, cuando está en presencia de trazas de compuestos polinitro aromáticos, con el fin de evitar que se envenene. En procedimientos continuos de reducción



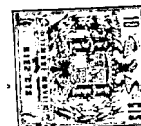
en fase líquida, la operación de mantener el catalizador en presencia de hidrogeno durante la separación es muy difícil de conseguir sin pérdida de la vida del catalizador, puesto que la ausencia de hidrogeno disuelto en la fase líquida, incluso durante un instante, es suficiente para envenenar el catalizador en presencia de compuestos polinitro aromáticos.

Se han investigado todos los procedimientos continuos que usan filtros exteriores con recirculación del catalizador centrifugas continuas, centrifugas continuas más separadores magneticos, y sedimentadores de catalizador, para efectuar la reducción de los compuestos nitro aromáticos. Sin embargo, se ha obtenido una marcada reducción del consumo de catalizador, y un aumento de la calidad y rendimiento del producto, usando filtros interiores en el reactor, para separar continuamente el producto según la técnica de la presente invención, al tiempo que se mantiene el catalizador en estado activo en el reactor, saturado de hidrógeno.

Los siguientes ejemplos, que ilustran la realización preferida de la presente invención, se presentan sin ninguna intención de que queda limitada a los mismos. Todas las partes y tantos por ciento son en peso, a no ser que se especifique otra cosa.

Ejemplo 1

Se preparó una solución en metanol de dinitrotolueno de calidad técnica (aproximadamente 80 % en peso de 2,4-dinitrotolueno y aproximadamente 20 % en peso de 2,6-dinitrotolueno), disolviendo dinitrotolueno en metanol a 50° C, dando una solución final con 25,8 % en peso de dinitrotolue-



no.

El reactor empleado para la reacción fué un autoclave de 3,8 litros equipado con serpentines interiores de enfriamiento y calentamiento exterior, para ajustar la temperatura de la forma deseada. El reactor estaba también provisto de un
5 agitador mecánico que tenía una velocidad de 1.000 rpm, estando fijado al vástago o eje del agitador un agitador de turbina de diámetro igual a $1/3$ del diámetro del reactor, y situado a lo largo del vástago, a una distancia equivalente a aproximadamente $1/2$ del diámetro del reactor por encima del fondo del reactor. Las tuberías para introducir el dinitrotolueno e hidrógeno estaban constituidas por tubos de inmersión situados dentro del autoclave, para descargar directamente en el
10 ojo de la turbina. Dentro del autoclave se fijó un solo elemento de filtro poroso de acero inoxidable, que tenía aberturas medias de poro de aproximadamente 5 micras de diámetro, para permitir la separación entre el producto efluente y los 0,33 kg de catalizador de níquel Raney introducidos en el autoclave. En la puesta en marcha, el reactor se llenó con
15 una suspensión del catalizador en metanol. Se estableció en el reactor una presión de 27,2 atm con hidrógeno, se calentó a una temperatura de 115° C, y se agitó. Estas condiciones de temperatura, presión y agitación se mantuvieron durante toda la reacción.

25 Después se introdujo en el reactor la solución anteriormente descrita de dinitrotolueno en metanol, por una tubería calentada, diseñada para mantener la alimentación a 50° C en la tubería. La velocidad de introducción de la solución de dinitrotolueno en metanol fué de 11,8 kg/h, y
20 la velocidad de introducción simultánea de hidrógeno fué



una velocidad de aproximadamente 0,18 kg/h. Durante la reacción se sacó del reactor hidrógeno sin reaccionar. Se sacó producto del autoclave a una velocidad de 12 kg/h. Una vez obtenido el equilibrio, el análisis medio del producto obtenido durante la reacción fué: 16,2 % de toluendiamina, 1,1 % de residuos, 0,05 % de dinitrotolueno, 72,95 % de metanol, y 9,7 % de agua. La reacción continuó durante aproximadamente 37 horas, durante el cual tiempo la conversión superó al 99,9 %. Al final de este periodo disminuyó la eficacia del catalizador de níquel Raney, y se detuvo la experiencia. A continuación se muestra una comparación de este ejemplo con los resultados de un experimento similar (ensayo de comparación A), empleando 6 veces la carga por unidad de catalizador (la misma velocidad de introducción, con 0,05 kg de níquel en el reactor).

Ejemplo	Carga por unidad de catalizador *	Duración del experimento, horas	Vida del catalizador kg de DNT/ kg de cat.	Calidad del producto* *		
				% Reducibles	% Amina	% Residuo
I	0,102	37,0	350	0,12	95,5	3,3
Ensayo de comparación A	0,612	0,9	45	0,36	92,5	6,9

* equivalentes-gramo de NO_2 por hora y por gramo de catalizador.

* * después de la eliminación de disolvente y agua.

La anterior comparación ilustra el hecho de que modificando las condiciones de reacción, como se describe en la presente invención, no solo se aumenta más de 7 veces la vida del catalizador, sino que también se aumenta el rendimiento en por lo menos 3,0 %, y se mejora la calidad del produc-



to.

Ejemplos 2 - 3

En el Ejemplo 2 se empleó un método similar al del
5 Ejemplo 1, con la excepción de que la velocidad de intro-
ducción se redujo de 11,8 kg/h a 2,0 kg/h, y la cantidad
de catalizador se disminuyó a 0,05 kg de níquel en el reac-
tor, dando una carga por unidad de catalizador igual a
0,101 equivalentes-gramo de grupos nitro por hora y por
10 gramo de catalizador. En el Ejemplo 3 se empleó un método
similar al Ejemplo 2, con la excepción de que el cataliza-
dor se aumentó a 0,19 kg de níquel en el reactor, lo que
tuvo como resultado una carga por unidad de catalizador
igual a 0,029.

15

314835



Ejemplo	Carga por unidad de catalizador x	Velocidad de introducción kg/h	Duración del experimento, horas	Catalizador presente en el reactor kg	Vida del catalizador kg de DNT/kg de cat.	% Reducibles Amina Residuo	Calidad del producto %
Ensayo de comparación A	0,612	11,8	0,9	0,05	45	0,36	92,7
II	0,101	2,0	55	0,05	430	0,18	94,7
III	0,029	2,0	542	0,19	1360	0,03	96,8

x Equivalentes-gramo de grupos nitro por hora y por gramo de catalizador.

314835



Los ejemplos ilustran que la carga por unidad de catalizador se puede variar tambien cambiando la velocidad de introducción, así como cambiando la cantidad de catalizador. Cuando se comparan los resultados de los Ejemplos 2 y 3 con los del En sayo de comparación A, puede verse que la disminución de la velocidad de introducción aumenta la vida del catalizador por un factor de casi 10 (Ejemplo 2), y que la disminución de la velocidad de introducción y aumento de la cantidad de catalizador (Ejemplo 3) aumenta la vida del catalizador por un factor de aproximadamente 34 veces la vida obtenida en el Ensayo de comparación A. Además, en ambos ejemplos se mejora marcadamente la pureza del producto.

Ejemplo 4

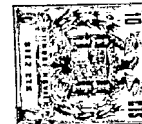
Se preparó una solución de dinitrotolueno en alcohol, agitando un cantidad técnica de dinitrotolueno fundido (aproximadamente 80 % de 2,4- y 20% de 2,6-dinitrotolueno) en metanol, a una temperatura de aproximadamente 50° C. Se emplearon 3 kg de metanol por cada kg de dinitrotolueno fundido.

El reactor empleado para la reacción fué un autoclave de 18,9 litros provisto de serpentines interiores y exteriores para ajustar la temperatura de reacción de la forma que se desee. El reactor estaba tambien provisto de un agitador mecánico que tenia una velocidad de 600 rpm. Un agitador tipo turbina, de 10,2 cm de diámetro, y un agitador tipo de paletas, de 10,2 cm de diámetro, estaban fijados al vástago del agitador, situándose la turbina a aproximadamente 1/3 del diámetro del reactor, en sentido ascendente desde el fondo del reactor, y situándose las paletas a aproximadamente



1 diámetro del reactor, en sentido ascendente desde el fondo del reactor, a lo largo del vástago. Las tuberías de introducción del dinitrotolueno e hidrógeno se fijaron a unos tubos de inmersión situados dentro del autoclave, para descargar directamente en el oho de la turbina de 10,2 cm, para asegurar el mezclado inmediato de tanto el dinitrotolueno como el hidrógeno con el contenido del reactor. Dentro del autoclave se fijaron 6 elementos de filtro porosos de acero inoxidable, para permitir la separación entre el producto efluente y las partículas de catalizador de níquel Raney nº 28 introducido en el autoclave. En la puesta en marcha se llenó el reactor con metanol que contenía 1,0 kg de catalizador.

La suspensión de metanol y catalizador de níquel Raney se sometió a una presión de 27,2 atm con hidrógeno, se agito y se calentó a una temperatura de 120°C. Estas condiciones de temperatura, presión y agitación se mantuvieron durante toda la reacción. Después se introdujo la solución de dinitrotolueno en alcohol al reactor, a través de una tubería con camisa de vapor, para mantener la solución a aproximadamente 50°C en la tubería. La velocidad de introducción de la solución de dinitrotolueno en alcohol fue de aproximadamente 10 kg/h, lo que fue equivalente a una carga por unidad de catalizador de 0,028 equivalentes-gramo de grupos nitro por hora y por gramo de catalizador, y la velocidad de introducción simultánea de hidrógeno fue una velocidad de aproximadamente 0,16 kg/h. Se sacó producto del autoclave a una velocidad de aproximadamente 10,2 kg/h. El equilibrio se alcanzó rápidamente, y el análisis medio del producto obtenido durante la reacción fue 16,0%



de toluéndiamina, 0,55% de residuo, 0,015% de reducibles, 73,8% de metanol y 9,7% de agua. La reacción continuo durante aproximadamente 540 horas durante el cual tiempo se introdujeron en el reactor 1360 kg de dinitrotolueno y 4100 kg de metanol. Durante la totalidad de este periodo, la conversión en el reactor no descendio nunca por debajo de 99,93%. Al final de este periodo disminuyo la eficacia del catalizar de niquel Raney, y se sustituyo con catalizador nuevo. Después de separar el metanol y el agua, el producto separado contenia 96,8% de equivalentes amina, 3,2% de residuo y solo 0,03% de reducibles.

Ejemplo 5

Se uso un método similar al del Ejemplo 4, empleando el aparato del Ejemplo 4, para reducir trinitrotolueno a triaminotolueno según la técnica de la presente invención. Se preparó una solución de trinitrotolueno en acetato de etilo agitando los ingredientes en una relación en peso igual a 13,1 partes de trinitrotolueno por 869 partes de acetato de etilo, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 55 y aproximadamente 60°C, hasta que se obtuvo una solución sustancialmente homogénea. El reactor se llenó con 1,0 kg de catalizador de niquel Raney y acetato de etilo. En la puesta en marcha se inicio la agitación, y la suspensión resultante de acetato de etilo y catalizador de niquel Raney se calentó a una temperatura de aproximadamente 100°C bajo una presión de hidrógeno de aproximadamente 27,2 atm. Las condiciones de agitación, temperatura y presión se mantuvieron durante toda la reacción. La solución de trinitrotolueno en acetato de etilo se introdujo en el reactor me-



diante una bomba dosificadora, por una tubería con camisa de agua caliente a 60° C, a una velocidad de aproximadamente 19 kg/h, lo que fué equivalente a una carga por unidad de catalizador igual a 0,033 equivalentes-gramo de grupos nitro por hora y por gramo de catalizador. Al mismo tiempo se introdujeron en el reactor aproximadamente 0,2 kg/h de hidrogeno desde botellas de hidrogeno, y el hidrogeno sin reaccionar se sacó por la parte superior del reactor. El producto efluente se sacó del reactor a través de los elementos de filtro porosos de acero inoxidable, a una velocidad de aproximadamente 19,3 kg/h. El análisis medio de la corriente de producto durante las 205 horas de funcionamiento fué: aproximadamente 7,8 % de toluéntriamina, aproximadamente 86,0 % de acetato de etilo, y 6,2 % de agua. Durante este periodo se introdujeron en el reactor 510 kg de trinitrotolueno y 3400 kg de acetato de etilo. La conversión en el reactor no descendió nunca por debajo de 99,95 % durante el periodo de reacción.

Ejemplos 6 - 8

20

Se preparó una solución de dinitrotolueno en alcohol, como en el Ejemplo 1. El reactor empleado fué el descrito en el Ejemplo 1. La carga inicial en el reactor consistió en 0,05 kg de catalizador y 2,0 kg de metanol. El reactor se sometió a agitación, se sometió a presión hasta la presión deseada de hidrogeno, y se calentó a 115° C. Estas condiciones de temperatura, presión y agitación se mantuvieron durante cada uno de los tres experimentos: el primero a 6,8 atm. el segundo a 13,6 atm y el tercero a 27,2 atm. Las técnicas de trabajo fueron esencialmente las mismas descritas para el Ejemplo 1

30



(véase). A continuación se muestra un resumen de las condiciones de trabajo y de los resultados.

Ejemplo	Presión atm	Vida del catalizador kg de DNT/kg de cat.	Calidad del producto, % en peso			Duración del experimento, horas
			Reducibles	Amina	Residuo	
5 VI	6,8	150	0,20	94,3	5,5	92
VII	13,6	350	0,19	94,5	5,3	132
VIII	27,2	409	0,18	95,0	4,8	164

Velocidad de introducción = 1,8 kg de solución de DNT por hora; carga por unidad de catalizador = 0,10 equivalentes-gramo de NO₂ por hora y por gramo de catalizador; tiempo de permanencia = 68 min.

Ejemplo 9

15 Empleando el aparato del Ejemplo 3, salvo en que se empleó como medio de filtración un tamiz tejido de acero inoxidable, se modificó el método del Ejemplo 3 sustituyendo el metanol disolvente por producto toluendiamina seca. Se preparó una solución de dinitrotolueno técnico 80/20 en toluendia-

20 mina, a 50° C, usando 5 kg de toluendiamina seca por cada kg de dinitrotolueno. En la puesta en marcha, el reactor se llenó con 0,5 kg de catalizador de níquel Raney y producto toluendiamina seca, se sometió a presión de 41 atm con hidrogeno, se agitó, y se calentó a una temperatura de 120° C. La solu-

25 ción de amina/dinitrotolueno se introdujo a aproximadamente 7,6 kg/h, junto con exceso de hidrogeno. Se sacó continuamente producto del reactor, y el agua se separó continuamente bajo vacío, en un evaporador de película descendente. El producto separado seco se dividió después en dos partes, separan-

30 dose una parte como producto, en cantidad de aproximadamente



0,9 kg/h, y devolviéndose el resto al procedimiento, para preparar más solución DNT/TDA de alimentación. La reacción continuó durante 750 horas, durante el cual tiempo se introdujeron en el reactor 955 kg de dinitrotolueno. Durante este periodo, la conversión no descendió nunca por debajo de 99,96 %, y la toluendiamina producto separada contenía 97,2 % de equivalentes amina, 2,8 % de residuo y solo 0,02 % de reducibles. El catalizador era todavía activo cuando se dió por terminado el experimento.

10

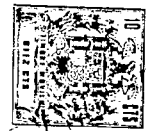
Ejemplo 10

En un reactor de acero inoxidable, de 250 cc, equipado con sistema de agitación, enfriamiento y filtro interior poroso de acero inoxidable, se cargaron 21,5 g de catalizador de níquel Raney y 220 cc de metanol. Después se sometió a presión de 27,2 atm, con hidrógeno, con agitación, y se calentó a 116° C. Estas condiciones se mantuvieron durante todo el experimento. Se preparó una solución al 20 % de trifluoruro de m-nitrobenceno en metanol, y se introdujo en el reactor a velocidad de 4 cc/min. Esto representa una carga por unidad de catalizador aproximadamente igual a 0,015 equivalentes-gramo de NO₂ por hora y por gramo de catalizador (2,7 kg de trifluoruro de nitrobenceno por hora y por kg de catalizador). Después de un funcionamiento de 10 días, el contenido del efluente del reactor en reducibles (cuerpos nitro) era todavía de 0,003 % en peso, o menor, y el catalizador no mostraba reducción de actividad.

30

Ejemplo 11

Empleando el aparato del Ejemplo 3, se modificó el mé-



todo del Ejemplo 3 sustituyendo el catalizador de níquel Raney por 0,5 kg de un catalizador comercial de níquel sobre soporte de tierra de infusorios. La velocidad de introducción fué equivalente a una carga por unidad de catalizador igual a 0,031. Después de 23 días de funcionamiento, el catalizador
5 había reducido más de 700 kg de DNT, y todavía era tan activo como cuando se cargó inicialmente. Por tanto, el experimento se detuvo voluntariamente. Calidad del producto: contenido en TDA, 96,5 %; reducibles, 0,22 %; residuo, 3,3 %.

10 Como se ha indicado anteriormente, una característica inigualada de la presente invención es el uso de filtros interiores en el reactor que contiene el catalizador de níquel en la zona de reacción. En un sistema catalítico dado, dos factores contribuyen a la practicabilidad del catalizador. Uno es
15 el tiempo que se puede usar el catalizador antes de que su actividad empiece a declinar, y el segundo es la velocidad a la que el catalizador se destruye físicamente en partículas finas que no se pueden recuperar y devolver al sistema.

Los ejemplos anteriores han establecido las condiciones
20 de funcionamiento que hacen máxima el espacio de tiempo que se puede usar el catalizador antes de que su actividad empiece a decaer, dando como resultado un producto no satisfactorio. Todos estos ejemplos anteriores utilizan filtros interiores en el reactor, debido a que en este sistema no son prácticos
25 otros métodos de recuperar y recircular el catalizador. En todos los demás métodos, un cierto número de problemas impiden que se consiga la meta de mejor comportamiento.

En primer lugar, la naturaleza pirofórica del catalizador de níquel hace que sea muy peligroso su uso en procedimientos en los que el catalizador se separa por filtración y des-
30



pués se devuelve por separado al sistema de reacción. En contraste, el nuevo procedimiento de la presente invención retiene al catalizador, en todo momento, bajo condiciones que evitan que el catalizador entre en ignición.

5 En segundo lugar, si el catalizador de níquel se quita de la presencia de hidrogeno durante un tiempo muy corto, mientras que todavía contiene trazas de cuerpos nitro y venenos cataliticos, su actividad declinará inmediatamente. Así el mantenimiento de una presión de hidrogeno sobre el catali-
10 zador en todo momento, según la presente invención, elimina el excesivo envenenamiento del catalizador que tiene lugar en muchos métodos de recuperación y recirculación del catalizador.

 En tercer lugar, ya que el catalizador está sujeto a
15 agitación, bombeo y circulación, el tamaño medio de particula se está degradando continuamente. Como resultado, se forman continuamente finos del catalizador. En muchos sistemas de recuperación, estos finos se pierden y no se devuelven al sistema de reacción, pero en el nuevo procedimiento de la
20 presente invención quedan retenidos en el reactor.

 El cuarto problema en la recuperación y nueva utilización del catalizador de níquel, es que no sigue las leyes físicas teoricas asociadas con estos materiales. Por ejemplo, el níquel tiene una densidad muy alta y, como era de esperar,
25 los ensayos de sedimentación realizados con catalizador nuevo muestran que es muy sencillo sedimentar y separar con eficacia el catalizador de níquel de disolventes tales como metanol. Sin embargo, en la práctica real, las velocidades de sedimentación no son proporcionales al tamaño de particula, ni
30 tampoco son iguales las velocidades cuando se miden en ausen-



cia de hidrogeno y productos de reacci3n. Como se describi-
r3 m3s adelante, cuando se realizaron ensayos de sedimenta-
ci3n con productos de reacci3n que contenian catalizador, el
material que rebosaba contenia una concentraci3n de particu-
5 las grandes igualmente elevada que la de la parte sedimenta-
da. Tambien se observ3 que las particulas m3s peque1as apa-
recian en el material de debajo o parte sedimentada. La expe-
rimentaci3n indic3 que la poca densidad de las particulas gran-
des era debida al hidrogeno absorbido y a burbujas de hidroge-
10 no que se pegan a las particulas. Como resultado, no sedimen-
tan las particulas grandes. Por otra parte, tambien se obser-
v3 que las particulas m3s peque1as tenian tendencia a juntar-
se entre si, probablemente como resultado de que los residuos
de productos secundarios actuan como aglutinantes. Estos aglo-
15 merados eran m3s ligeros, y tambien el hidrogeno atrapado los
hacia salir con el producto. Estos aglomerados, que volvian
al reactor, se rompian, y los finos salian con el producto
en el siguiente paso a trav3s del separador. El resultado ne-
to es que no se podia obtener por tecnicas de sedimentaci3n
20 o centrifugas una separaci3n de tama1os de partucula.

Los siguientes ensayos de comparaci3n describen algunas
de las diversas t3cnicas de reutilizaci3n de catalizador.

Ensayo de comparaci3n B - Filtros exteriores

En este ensayo se introdujo una soluci3n de dinitroto-
25 lueno en metanol (3 : 1 en peso) en un reactor que contenia
una suspensi3n agitada de catalizador de n3quel Raney n3 28
en metanol. Se mantuvo una presi3n de 27,2 atm con hidrogeno,
y la temperatura se mantuvo en 1202 C. A medida que avanzaba
la reacci3n, se sacaba continuamente una parte de la suspen-
30 si3n de catalizador y se filtraba en un filtro exterior. Des-



pués se mezclaba el catalizador recuperado con una alimentación nueva, y se introducía de nuevo en el sistema de reacción. Se usaron las dos técnicas siguientes:

5 (1) Se volvió a utilizar todo el catalizador hasta que su actividad comenzó a declinar.

(2) Se separó de la torta de filtración del catalizador una corriente de escurrido del 10 %, y se añadió un 10 % de catalizador nuevo al catalizador recuperado restante, manteniendo así una cantidad constante de catalizador en circulación en el sistema.

15 Cuando el catalizador se hizo recircular hasta su extinción, como en (1), se obtuvo una vida del catalizador relativamente pobre. Esto se achacó al hecho de que era casi imposible evitar que hubiese algún periodo, aunque fuera corto, en el que el catalizador se dejó sin hidrogeno, en presencia de compuestos nitro sin reaccionar y venenos catalíticos, lo que tenía como resultado la rápida declinación de la actividad catalítica. En el caso (2), en el que se sacaba 20 10 % del catalizador recuperado y se sustituía por catalizador nuevo, se descubrió que la mayoría del catalizador que circulaba por el sistema se aproximaba al punto en el que su actividad de reducción empezaba a declinar (es decir, el catalizador medio presente en el reactor estaba gastado en un 90 - 95 %). Cuando sucedía esto, aunque el catalizador reducía todavía al dinitrotolueno, tenían lugar reacciones secundarias que no se presentaban con el catalizador nuevo. Esto tiene como resultado una disminución considerable del rendimiento final. Los detalles se muestran en la Tabla I.

Ensayo de comparación C - Sedimentadores

30 Se empleó el procedimiento del Ensayo de comparación



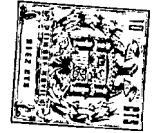
B, salvo en que se emplearon sedimentadores para separar los sólidos de la suspensión de catalizador. Se usaron las dos aproximaciones siguientes:

- (1) Un sedimentador interior.
- 5 (2) Un sedimentador exterior.

Al diseñar estos sedimentadores, en primer lugar se determinaron las velocidades de sedimentación y deposición del catalizador nuevo, en presencia de disolvente e hidrogeno. Después se usaron estas velocidades para determinar el tamaño de las zonas de sedimentación. Cuando los experimentos iniciales no mostraban separación alguna, se diseñaron nuevos sedimentadores con el quintuplo de eficacia de sedimentación. Los resultados se muestran en la tabla resumen, pero, básicamente, la sedimentación no fué satisfactoria debido a : (1) el arrastre de partículas grandes debido a 15 la absorción y formación de burbujas de hidrogeno; y (2) la sedimentación de partículas pequeñas, debido a la aglomeración, con el residuo de productos secundarios como aglutinante.

20 Ensayo de comparación D - Clasificador centrifugo

Otra técnica que se evaluó fué el uso del principio de la centrifugación para separar el catalizador. Un sistema evaluado utilizaba un clasificador centrifugo diseñado para devolver al sistema de reacción, en la corriente inferior, 25 todas las partículas de catalizador de más de 5 micrias. Todas las partículas menores de 5 micras saldrian con los productos en la corriente superior o de rebose. El punto de separación de 5 micras es el mismo que el tamaño de poro de 5 micras usado en la mayoría de los filtros interiores de los 30 ejemplos, y, por tanto, se deberian conseguir resultados



comparables. En esta unidad, la pérdida de catalizador tuvo lugar a una velocidad de 1 μ por minuto, durante la primera media hora. Después de haberse perdido de 20 a 30 μ del catalizador, la cantidad arrastrada por las cabezas se redujo considerablemente, pero todavía continuó en cantidad uniforme, de forma que el catalizador útil neto devuelto al reactor descendió hasta un punto en el que su actividad se destruyó rápidamente. El análisis microscópico del producto que fluye por la parte superior mostró los mismos fenómenos, de grandes tamaños de partícula presentes en el producto que fluye por la parte superior, igual que se halló en los productos de sedimentación, y el clasificador centrifugo mostró una destrucción física de las partículas de catalizador de mayor tamaño, lo que tenía como resultado la producción de un número aumentado de partículas de tamaño de diámetro menor de 5 micras, a medida que avanzaba el experimento. Así, incluso aunque no tuviera lugar el fenómeno de flotación, y aunque el sedimentador y clasificador centrifugo funcionases de la forma diseñada, el catalizador recientemente creado, en el intervalo de menos de 5 micras, se pierde en el producto que fluye por la parte superior de estas unidades.

Ensayo de comparación E - Sedimentador + separador o filtro MAGNETICO

La técnica final evaluó el uso de un sedimentador, respaldado tanto por un separador magnetico como por un filtro separado. Ambas técnicas dieron resultados mejorados respecto a los resultados obtenidos con solo un sedimentador. Sin embargo, ninguna de ellas se aproximó a la eficacia de los filtros interiores de la presente invención.



Ejemplos 12a - 12d

En contraste con los resultados obtenidos en los anteriores Ensayos de comparación B - E, los finos de catalizador, recientemente creados, no tienen efecto sobre el consumo de catalizador cuando se usan filtros interiores, debido a que están contenidos dentro de la zona de reacción. Bajo tales circunstancias, sería normalmente de esperar que, a medida que el catalizador se degradare a partículas cada vez más finas, estas partículas saldrían a través del filtro interior, o bien obturarían el filtro interior. Se ha descubierto que no sucede esto cuando se trabaja bajo las condiciones de reacción adecuadas, anteriormente descritas. La razón es que en la reacción de reducción se forma una pequeña cantidad de residuo. Este residuo actúa como aglutinante del catalizador que, a su vez, forma un prerrevestimiento sobre la superficie del filtro. El tamaño de poro de este prerrevestimiento, a su vez, se hace menor a medida que el catalizador se hace menor, asegurando así que los finos no puedan atravesarlo para obturar los filtros interiores. Como era de esperar, las condiciones exactas que permiten conseguir este resultado varían con el tamaño inicial de partícula del catalizador, y con el tamaño de poro de los filtros interiores usados. Sin embargo, se pueden establecer limitaciones específicas para un conjunto determinado de condiciones de funcionamiento. Por ejemplo, con catalizador Raney nº 28, usando un filtro interior poroso de acero inoxidable, de 5 micras, se descubrió que la cantidad de catalizador presente en la carga al reactor no debería ser mayor de aproximadamente 34 - 39 kg de catalizador por m² de superficie de filtro interior. Cuando se cargaron en el reactor 49 kg de catalizador por m² de superficie de filtro, los



filtros se obturaron, y fué necesaria una regeneración al
cabo de 1/5 del tiempo que resulta cuando se cargan en el
reactor menos de aproximadamente 34 - 39 kg de catalizador
por m² de área de filtro. Se obtiene una eficacia mejorada
5 del filtro comenzando por producciones pequeñas, y aumentan-
do las cantidades durante los primeros días de funcionamien-
to, a medida que se forma el prerrevestimiento de catalizador.
Evidentemente, con diferentes catalizadores y diferentes ta-
maños de poro del filtro, existirían distintas limitaciones.
10 En la Tabla I se muestran también resultados típicos.

Así, es evidente que el uso del filtro interior tiene
las siguientes ventajas, que no se pueden conseguir por cual-
quier otra técnica de separación:

1. Los finos formados por degradación mecánica están
15 contenidos dentro de la zona de reacción, y continúan con-
tribuyendo a la reacción de reducción.

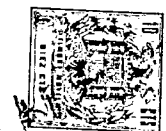
2. Nunca le falta hidrogeno al catalizador y, por tan-
to, no pierde actividad bajo las condiciones de funcionamiento
adecuadas.

20 3. No se pierde catalizador a causa de separadores
ineficaces.

4. Se empieza con catalizador nuevo, y solo se obser-
van reacciones secundarias y disminuye el rendimiento final,
cuando que el catalizador se aproximaba al estado gastado.

25 En este punto, con el sistema de filtros interiores, se sus-
tituye inmediatamente el catalizador, manteniendo los eleva-
dos rendimientos finales, en contraste con los sistemas en
los que el catalizador se aproxima continuamente al estado
gastado, y el rendimiento final medio es menor, debido a las
30 reacciones secundarias.

31435



5. El filtro interior evita los problemas de velocidades de sedimentación variables, debidos a la absorción variable de hidrogeno sobre el catalizador, que se encuentra en muchos de los otros sistemas de separación .



TABLA I

Ensayo de comparación o ejemplo, No	Tipo de sistema	Duración del experimento, horas	kg de DNT reducido por kg de catalizador	Calidad de producto	
				Reducibles	% FDA x
B (1)	Introducción continua de catalizador; filtro exterior; todo el catalizador reutilizado	50 (5 ciclos)	125	2-3	93
(2)	Corriente de arrastre del 10%; 10% de catalizador nuevo	90 (9 ciclos)	225	2-3	80
C (1)	Sedimentador interior	20	20	1	93
(2)	Sedimentador exterior	240	320	0,5	93
D	Clasificador centrífugo	5	-	-	-
E	Sedimentador exterior más separador magnético	500	620	0,3	94
12 (a)	Filtro interior (5 micras)	> 800	> 2500	0,05	97
(b)	Filtro interior (5 micras)	600	1500	0,05	97
(c)	Filtro interior (5 micras)	75	195	0,05	97
(d)	Filtro interior (2 micras)	> 600	> 1500	0,05	97

Notas

Condiciones de reacción: 27, 2 atm; catalizador de níquel Raney nº 28; alimentación de 25% DNT-75% MeOH; tiempo de permanencia, 1 hora 120°C.

- 12 (a) Carga de catalizador del 5% (24,5 kg de catalizador por m² de filtro); carga por unidad de catalizador = 0,028; por los primeros días se usó una carga por unidad de catalizador igual a 0,014; el tercer día se usó 0,022; y desde entonces se usó 0,026
- 12 (b) Igual que en (a), pero con la totalidad de carga por unidad de catalizador (0,028) desde el principio.
- 12 (c) Igual que en (a), pero con carga de catalizador del 10% (49 kg de catalizador por m² de filtro).
- 12 (d) Igual que en (c), pero con 75,5 kg de catalizador por m² de área de filtro, usando un tamaño de filtro de 2 micras.
- x Rendimiento final.

314835



Se pueden emplear diversas 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 America el 12 de marzo de 1.964 con el número 351.398 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:

- 15 1ª.- Un aparato de hidrogenación, caracterizado por el hecho de que comprende, en combinación, A) un recipiente de presión que tiene 1) una parte inferior en la que está asegurado, a) una entrada de gas a través de la cual puede ser suministrado gas a dicho recipiente bajo presión superior a la atmosférica, b) una entrada de líquido a través de la cual se suministra líquido a dicho recipiente en un punto adyacente al eje central vertical de dicho recipiente, c) al menos un medio agitador, 2) una parte central en la que están asegurados a) al menos dos deflectores situados equidistantes entre sí entre la pared de dicho recipiente y el eje geométrico vertical central de dicho recipiente, b) al menos un medio de filtro para separar los productos líquidos de reacción de dicho recipiente, al tiempo que retiene el catalizador sólido dentro de dicho recipiente, 3) una parte superior en la que está asegurada a) una salida de descarga
- 20
- 25
- 30



de gas, y B) unos medios de control de temperatura destinados a controlar la temperatura del contenido de dicho recipiente.

5 2ª.- Un aparato según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la salida de descarga de gas comunica con unos medios de compresión, comunicando dichos medios de compresión con dicha entrada de gas, con lo cual el gas descargado desde la parte superior de dicho recipiente es reciclado a la parte inferior de dicho recipiente.

10 3ª.- Un aparato según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los medios de control de temperatura son al menos un serpentín de forma helicoidal situado internamente dentro de dicho reactor, con lo cual se hace pasar un fluido de temperatura deseada a través de dicho recipiente en relación de intercambio de calor con él para controlar la temperatura del contenido de dicho recipiente.

15 4ª.- Un aparato según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el filtro es un filtro de bayoneta de acero inoxidable sinterizado poroso.

20 5ª.- Un aparato según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el filtro es un tamiz metálico tejido que tiene aberturas de poro más pequeñas que el diámetro mínimo medio del catalizador.

 6ª.- Un aparato de hidrogenación.

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

317



1 JUL 1965

Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A. 10 JUL 1965

Arta

314833

mtr/.

5 AUG 1958

FIG - 1

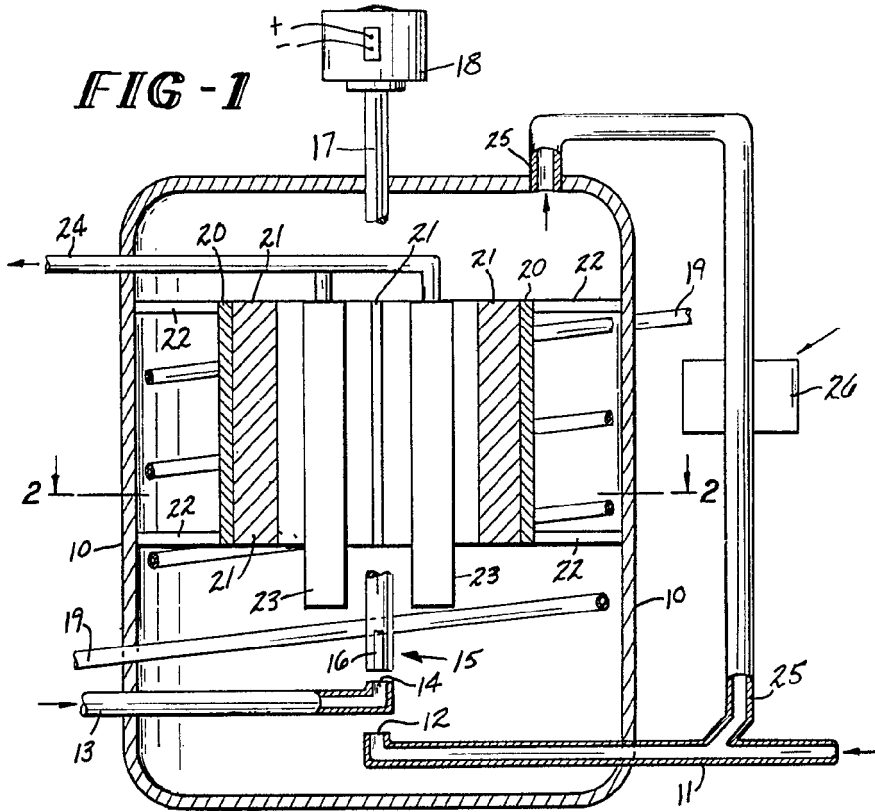
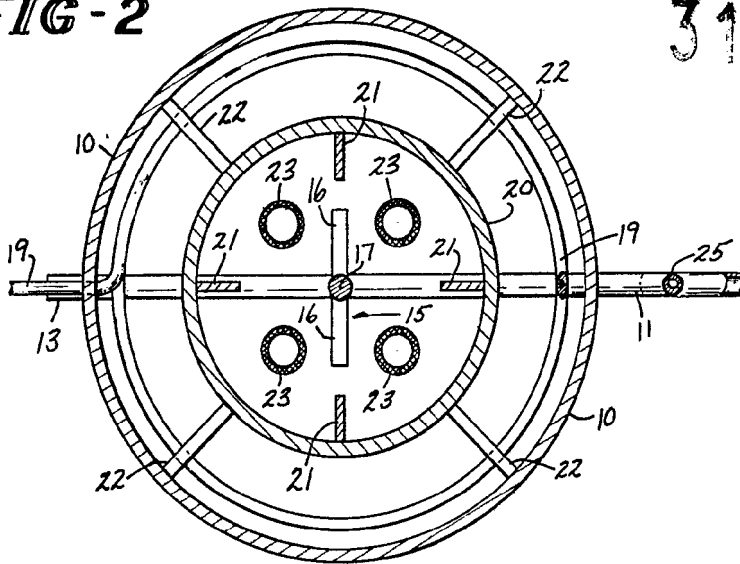


FIG - 2

314835



Alberto de Pina
Inventor