

322 3

Patente de Invención  
Case Nº 966-Spain.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P. C.
CLASE <u>Col / Bol</u>
SUBCLASE <u>C / D</u>



# Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para recuperar anilina de elevada pureza de una mezcla consistente esencialmente en anilina y fenol.

-----

*Solicitante:* HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana,  
residente en 2 Park Avenue, New York, N.Y. 10016,  
EE.UU. de A.

## Extracto de la descripción

Se recupera anilina de elevada pureza a parti:  
de mezclas de fenol-anilina que contienen más de un  
mol de anilina por mol de fenol, sometiendo la mez-  
cla de anilina-fenol a destilación a una presión in-  
ferior a 600 mm Hg aproximadamente. La recuperación



11 JUL 1934

de anilina a partir de mezclas que contienen agua, además de fenol y anilina, es también posible mediante una secuencia de destilación que implica la separación de agua por destilación azeotrópica antes de la separación de anilina del fenol.

5.

Fundamento de la invención

Se conocen métodos de preparación de anilina por aminación de fenol; véase la patente estadounidense nº 3.272.865. Tales métodos son comercialmente interesantes, pero la recuperación de anilina de elevada pureza del efluente de tales procesos ha resultado difícil por medios que no sean químicos, y los medios químicos de separación son extremadamente costosos.

10.

Las presiones de vapor de anilina y fenol son tan similares que sugieren la esencial impracticabilidad de su separación por destilación fraccionada y son tales que un experto en el arte no esperaría un cambio suficiente en la volatilidad relativa de la anilina respecto al fenol al reducirse la presión del sistema para permitir la separación ("volatilidad relativa" tal como aquí se usa, significa la relación entre la constante de equilibrio de vaporización de la anilina y la del fenol y, para sistemas ideales, es igual a la relación de las presiones de vapor de los dos componentes de un sistema binario). Una consideración de la presión de vapor, por ejemplo, indicaría que una reducción en la presión del sistema incrementaría la volatilidad relativa desde 0,94 aproximadamente, a presión atmosférica, a sólo 1,00 aproximadamente, a unos 300 mm Hg, y tales volatilidades relativas indican claramente que la

15.

20.

25.

30.



separación de estos dos materiales por destilación fraccionada sería impracticable en el mejor de los casos.

- Sin embargo, las mezclas de anilina-fenol no son ideales, como evidencia la formación de un azeotropo de ebullición máxima que, a presión atmosférica, hierve a 186°C y contiene un 42% de fenol. Sin embargo, a pesar de las desviaciones negativas respecto a lo ideal indicado por esto, la separación a presión atmosférica es todavía impracticable. Es sabido también que la composición azeotrópica no cambia notablemente con la presión y por consiguiente, usando correlaciones bien conocidas (véase Robinson y Gilliland, "Elements of Fractional Distillation", 4ª Edición (1950), página 56), los cambios de presión no mejorarían la separabilidad por destilación en grado suficiente para hacer practicable tales separaciones. Por ejemplo, la volatilidad relativa de la anilina respecto al fenol (aproximadamente 60% anilina) a presión atmosférica, es sólo de 1,04 y cabe esperar sea solamente de 1,05 a 140 mm Hg, indicando claramente tales volatilidades la impracticabilidad de la separación.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El agua, un subproducto formado en la fabricación de anilina por la aminación de fenol, complica más aún la recuperación de la anilina, puesto que el agua forma azeotropos con el fenol y con la anilina.
- 25.

#### Resumen de la invención

- Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que la anilina puede separarse económicamente del fenol por destilación fraccionada si la destilación se lleva a cabo a una presión inferior a unos 600 mm Hg. Si la aliment
- 30.



- tación a la destilación es más rica en anilina que la composición azeotrópica de fenol-anilina, como requiere la naturaleza de esta invención, el vapor efluente de cabeza de la destilación puede ser una anilina de tan elevada pureza como se desee, obteniéndose fácilmente
5. materiales que contienen un 98% de anilina o más. Así, la alimentación a esta destilación ha de contener por lo menos un mol de anilina por mol de fenol, pudiendo contener cualquier proporción mayor de anilina. La cola
10. de la destilación puede aproximarse fácilmente a la composición azeotrópica de fenol-anilina tan estrechamente como se desee, pero evidentemente no puede ser más pobre en anilina que lo indicado por el azeotropo. Las composiciones efectivas de los vapores de cabeza y de
15. cola se varían naturalmente por adaptarse a requisitos particulares de pureza. El producto de cabeza de elevada pureza puede usarse con frecuencia como tal, mientras que el material rico en fenol de la cola es eminentemente adecuado para su reciclado a un proceso de aminación, tal como el de la patente estadounidense nº
20. 3.272.865, para la ulterior conversión de fenol en anilina.

- En consecuencia, el procedimiento de separación de esta invención puede efectuarse fácilmente en
25. una sola columna de destilación de diseño convencional, equipada con los elementos convencionales (calderines, condensadores, reflujo, tambores, bombas, etc.). Naturalmente, puede usarse más de una columna de destilación, aunque ello no es necesario. Las columnas de destilación que tienen de 15 a 50 platos teóricos de con-
- 30.



11 JU

- tacto vapor-líquido (en adelante denominadas por conveniencia "bandejas") y que operan con presiones en la cabeza de la columna de unos 150 mm Hg y con relaciones de reflujo de 2:1 a 20:1 aproximadamente, son adecuadas para dar productos de anilina de cabeza de 99,8 moles% aproximadamente de pureza, y unos productos de cola de 52 moles% de pureza aproximadamente, cuando se parte con una alimentación que contiene 95 moles% de anilina. Las bandejas, las relaciones de reflujo y otros factores puede seleccionarse fácilmente para otras condiciones y otras purezas.
- 5.
- 10.

- La presencia de agua en la alimentación complica la separación de la anilina respecto al fenol, puesto que el agua forma azeotropos de baja ebullición con anilina y con fenol. El agua puede separarse fácilmente de la mezcla de fenol-anilina usando medios convencionales conocidos de los expertos en el arte, tales como por ejemplo el empleo de desecadores o agentes azeotrópicos para el agua conocidos, tales como por ejemplo benceno y similares. Estos métodos tienen la desventaja de requerir la introducción de materiales extraños en el proceso. En consecuencia, otra versión de la invención incluye la separación del agua de la mezcla de anilina-fenol antes de la citada destilación, mediante una destilación azeotrópica sin el uso de un agente azeotrópico extraño. De acuerdo con este método, el sistema ternario fenol-anilina-agua es primero fraccionalmente destilado para la separación de un producto de cabeza que se aproxima al azeotropo anilina-agua, dejando una mezcla, esencialmente libre
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. de agua, de fenol y anilina como producto de cola. La anilina es fácilmente recuperada de la mezcla de cabeza azeotrópica mediante condensación, formándose una fase acuosa y una fase de anilina. Estas fases son fácilmente separadas por simple decantación. Este método es aplicable a corrientes que contienen hasta un 70% (base molar) de agua, aunque es preferible usar alimentaciones que no contengan más del 50% (base molar) de agua.

10.

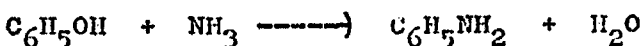
Descripción del dibujo

15.

20.

25.

El adjunto dibujo ilustra esquemáticamente una versión de la invención y a efectos de completamiento, se describe en relación con una unidad de aminación de fenol. Se introduce fenol fresco en el reactor de aminación 10 a través del conducto 11. También se introduce en el reactor de aminación amoníaco (a través del conducto 12) y una corriente de recicló que contiene fenol y anilina (a través del conducto 13). Dispuesto dentro del reactor 10, hay un catalizador, adecuadamente en forma de una capa fija. El catalizador empleado es preferiblemente uno de los descritos en la patente estadounidense nº 3.272.865 como adecuados para esta reacción, por ejemplo una sílice-alumínica revestida con un 2% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dentro del reactor, reaccionan el fenol y el amoníaco formando anilina y agua, de acuerdo con la siguiente ecuación química:



30.

Las condiciones en el reactor son controladas para dar un efluente que contiene más de un mol de anilina por mol de fenol. Son adecuadas para este fin unas



temperaturas de reacción comprendidas dentro de la gama de 300 a 600°C, unas presiones superiores al valor atmosférica y preferiblemente superiores a 7 atmósferas y unas velocidades espaciales del orden de 300 volúmenes de alimentación (medidos a 0°C y a 760 mm Hg de presión) por hora por volumen de catalizador, o menos. La anilina reciclada al reactor (junto con el fenol a través del conducto 13) pasa por el reactor sustancialmente inalterada y actúa en cierto modo como material inerte.

Los productos de reacción son retirados del reactor 10 a través del conducto 14 e introducidos en el separador 20; este separador es una columna de destilación de diseño convencional, adaptada para separar amoníaco sin reaccionar del efluente de aminación. El amoníaco recuperado se retira del separador a través del conducto 12, se comprime si fuese necesario (mediante instalaciones de compresión no mostradas) y se mezcla con amoníaco fresco introducido en el sistema a través del conducto 15, reciclándose finalmente al reactor de aminación.

Los productos de reacción, ahora esencialmente libres de amoníaco, son retirados del separador 20 a través del conducto 21 e introducidos en la columna de secado 30. Esta columna es una torre de destilación fraccionada de tipo convencional, adaptada para dar un producto de cabeza que es esencialmente el azeotropo de anilina-agua (86,6% en peso de agua a 760 mm Hg) y una cola consistente esencialmente en una mezcla, libre de agua, de fenol y anilina. La columna de secado contiene

11 JUL



- de 5 a 50 bandejas teóricas aproximadamente y opera con una relación de reflujo de 0,05 a 0,50 aproximadamente (definiéndose la relación de reflujo como los moles de reflujo líquido por mol de producto líquido superior neto).
5. El vapor de cabeza es retirado de la columna de secado 30 a través del conducto 31, condensado en el cambiador de calor 32 y pasado al tambor de destilado 34 a través del conducto 33. Al ser solo ligeramente miscibles la anilina y el agua, se forman dos fases líquidas en el cambiador de calor 32 y se separan entre sí
10. bajo la influencia de la gravedad en el tambor de destilado 34. A temperaturas moderadas (por ejemplo, de 60°C o menos), la anilina es más pesada que el agua, depositándose en el fondo del tambor de destilado y retirándose de él a través del conducto 35. Esta corriente de anilina es devuelta como reflujo a la columna de secado 30. El agua, al ser más ligera que la anilina, asciende, rebosa por el vertedor 36 dentro del tambor de destilado 34 y es retirada de dicho tambor por el conducto
15. 37. Este agua puede desecharse o tratarse ulteriormente (en instalaciones no mostradas en el dibujo) para recuperar la anilina disuelta en ella. Naturalmente, la columna de secado 30 está equipada con instalaciones rehervidoras de tipo convencional, que no se ilustran
20. en el adjunto dibujo.
- 25.

La mezcla de fenol-anilina esencialmente libre de agua es retirada de la cola de la columna 30 a través del conducto 38 e introducida en la columna 40 de separación de fenol-anilina, que es una columna de destilación de características convencionales. De acuer

30.



do con esta invención, el producto de cabeza de la columna 40 de separación de fenol-anilina es mantenido a una presión inferior a 600 mm Hg aproximadamente.

- Esta columna contiene adecuadamente de 15 a
5. 50 bandejas teóricas aproximadamente y funciona con una relación de reflujo comprendida entre 2,0 y 20 aproximadamente, definiéndose la relación de reflujo como los moles de reflujo líquido por mol de producto de cabeza neto. El producto de cabeza de esta columna es una corriente de anilina de elevada pureza que puede usarse como tal o, si se desea, someterse a ulterior purificación.
  10. Esta corriente es retirada de la columna 40 a través del conducto 41, condensada en el cambiador de calor 42 y luego dividida en dos corrientes. Una porción se devuelve a la columna 40 por el conducto 43 como reflujo y el resto es el producto de anilina neto del procedimiento y se retira del sistema a través del conducto 44. Al ser el azeótropo fenol-anilina menos volátil que la propia anilina, se concentra en una porción inferior de la
  15. columna 40 y es retirado de ella por el conducto 45, que comunica con el conducto 13, reciclándose por lo tanto al reactor de aminación 10. Si se desea, esta corriente puede tratarse (con medios no mostrados) en instalaciones separadas para la retirada de cualesquiera materiales de elevada ebullición formados en el reactor de aminación.
  20. Como variante, para evitar la necesidad de tales instalaciones de tratamiento separadas, el azeótropo fenol-anilina puede retirarse como una corriente secundaria varias bandejas por encima de la cola de la columna
  25. 40, para asegurar una ausencia comparativa de residuos
  - 30.



pesados. En este caso, como se ilustra en el dibujo, tales residuos se separan de la cola de la columna 40 a través del conducto 46 y se desechan.

Ejemplos

5. Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar adicionalmente esta invención, pero no pretenden limitar su ámbito. Salvo indicación en contrario, todas las partes y porcentajes señaladas en los siguientes ejemplos son en peso.

Ejemplo I

10. Se introduce continuamente una mezcla de fenol y anilina que contiene un 64% de anilina en una columna de destilación provista de 35 bandejas teóricas, a razón de 100 partes por hora. La presión de cabeza de la columna se mantiene en 300 mm Hg y la columna opera con una relación de reflujo (definida como la relación molar entre el reflujo y el producto de cabeza neto) de 6,5:1. El producto de cabeza es anilina que tiene una pureza del 99,9% y el producto de cola es una mezcla de fenol-anilina (60% de anilina) que se aproxima a la composición azeotrópica.
- 15.
- 20.

Control A

25. Se repite el ejemplo I, con la excepción de que la presión de cabeza de la columna se deja ascender al valor atmosférico. La pureza del producto de cabeza es solo del 87%, muy inferior a las especificaciones normales sobre pureza de la anilina. Aun cuando la columna opera con un reflujo total, la composición de reflujo líquida (determinada por muestreo) es de 98,9, todavía una pureza demasiado baja.
- 30.



Ejemplo II

5. Se introduce una mezcla que contiene un 92% de anilina, un 4% de fenol y un 4% de agua, en una columna de 15 platos a razón de 100 partes por hora. La presión de cabeza de la columna se mantiene en 150 mm Hg y la relación de reflujo se controla a 20:1. Se retira aproximadamente un 5% de la alimentación como producto superior y se analiza. El contenido en fenol en el vapor de cabeza resulta ser nulo, el contenido en anilina es del 22,3% y el de agua es del 77,7%. Se condensa el vapor de cabeza de la columna, se decanta el agua y se devuelve la capa de anilina a la columna como reflujo

10.

Se destila la cola de la anterior destilación a una segunda columna que tiene 60 bandejas y una presión de cabeza mantenida a 150 mm Hg aproximadamente y cuya columna opera con una relación de reflujo de 3,5:1. Se obtiene un producto de cabeza de anilina de una pureza del 99,9%, a razón de 93,9 partes por hora.

15.

Ejemplo III

20. Se introducen en el aparato de aminación continua de fenol 15,09 partes por hora de una mezcla de alimentación de la siguiente composición:

	Amoniaco	11,0 partes/hora
	Fenol	3,20 " "
25.	Anilina	0,35 " "
	Agua	0,06 " "
	Impurezas	0,48 " "
		<hr/>
		15,09 " "

30. La anterior alimentación está constituida por una mezcla de 3,03 partes por hora de fenol fresco, 0,57,



1969

partes/hora de amoníaco fresco y corrientes de reciclaje obtenidas como más adelante se describe. Las impurezas son en gran parte gases reciclados (nitrógeno e hidrógeno), formados por descomposición del amoníaco.

5.

El efluente del reactor de aminación presenta la siguiente composición:

Amoníaco	11,0	partes/hora
Fenol	3,20	"
Anilina	0,35	"
Agua	0,06	"
Impurezas.	0,48	"
	<hr/>	
	15,09	"

10.

Se separan del efluente del reactor amoníaco sin reaccionar y otros gases ligeros (11,00 partes/hora) se comprimen y se reciclan a la reacción de aminación, efectuándose una pequeña purga para evitar una excesiva acumulación de subproductos gaseosos. El restante producto de reacción (4,09 partes/hora) tiene la siguiente composición:

15.

Fenol	0,18	partes/hora
Anilina	3,23	"
Agua	0,58	"
Impurezas	0,10	"
	<hr/>	
	4,09	"

20.

25.

Este producto de reacción es introducido en una columna de destilación que tiene 25 bandejas reales y que funciona con una relación interna entre líquido y vapor, en la cabeza de la columna, de 0,72 (base molar). La presión de cabeza de la columna se mantiene aproximadamente en 270 mm Hg. También se añaden a es-

30.



ta columna de destilación 1,44 partes/hora de benceno como reflujo. El benceno sirve de agente azeotrópico para el agua, facilitando así su separación del producto de reacción. La cola de esta destilación (3,51 partes/hora) consiste en una mezcla, esencialmente libre de agua de fenol y anilina (92,1% de anilina, 5,1% de fenol y el resto 2,8%, predominantemente residuos de elevada ebullición, formados en la aminación).

Esta cola ahora libre de agua, se introduce en la otra columna de destilación que contiene un total de 75 bandejas y que opera con una relación de reflujo (moles de reflujo por mol de producto superior neto) de 3,5:1. La presión de cabeza de la columna se mantiene en 140 mm Hg. De esta manera, se obtienen como producto de cabeza 2,88 partes/hora de anilina que tiene una pureza del 99,93%. Se retira una corriente secundaria (aproximadamente 0,5 partes/hora) de la décimo-quinta bandeja por encima de la cola de la columna, para su reciclaje a la aminación. Esta corriente secundaria contiene aproximadamente un 65% de anilina, un 33% de fenol y un resto de residuos de elevada ebullición. La cola de la columna (0,12 partes/hora) consisten en una purga de residuo de elevada ebullición.

La anterior descripción ilustra los métodos de esta invención, mediante los cuales se obtienen las ventajas de ésta. Se comprenderá que pueden efectuarse modificaciones y variaciones por los expertos en el arte, sin apartarse del espíritu de la invención. En consecuencia, se pretende que todo el contenido de la anterior descripción sea interpretado como ilustrativo y no en un sentido



limitativo.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente norteamericana nº Ser. 744.056 de fecha 11 de Julio de 1968, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para recuperar anilina de elevada pureza de una mezcla consistente esencialmente en anilina y fenol caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para recuperar anilina de elevada pureza de una mezcla consistente esencialmente en anilina y fenol, conteniendo dicha mezcla por lo menos un mol de anilina por mol de fenol, caracterizado porque comprende destilar fraccionadamente la citada mezcla en una zona de destilación que tiene una cabeza mantenida a una presión inferior a 600 mm Hg aproximadamente.
  10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la citada mezcla contiene por lo menos un mol de anilina por mol de fenol y no más de 70 moles% aproximadamente de agua.
  15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2,
  - 20.
  - 25.
  - 30.



5. caracterizado porque comprende destilar fraccionadamente la citada mezcla en una primera zona de destilación para formar un primer producto de cabeza y un primer producto de cola, siendo dicho primer producto de cabeza un azeotropo de anilina-agua y el primer producto de cola mencionado una mezcla, esencialmente libre de agua, de fenol y anilina, que contiene más de un mol de anilina por mol de fenol; y destilar fraccionadamente el primer producto de cola mencionado en una segunda zona de destilación, siendo la presión en la parte de cabeza de esta segunda zona de destilación inferior a 600 mm Hg, para formar un segundo producto de cabeza y un segundo producto de cola, siendo el segundo producto de cabeza mencionada una corriente de anilina de elevada pureza y el segundo producto de cola referido una mezcla de anilina y fenol.
- 10.
- 15.

- 4.- Procedimiento para recuperar anilina de elevada pureza de una mezcla consistente esencialmente en anilina y fenol; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria., y dibujos adjuntos.
- 20.

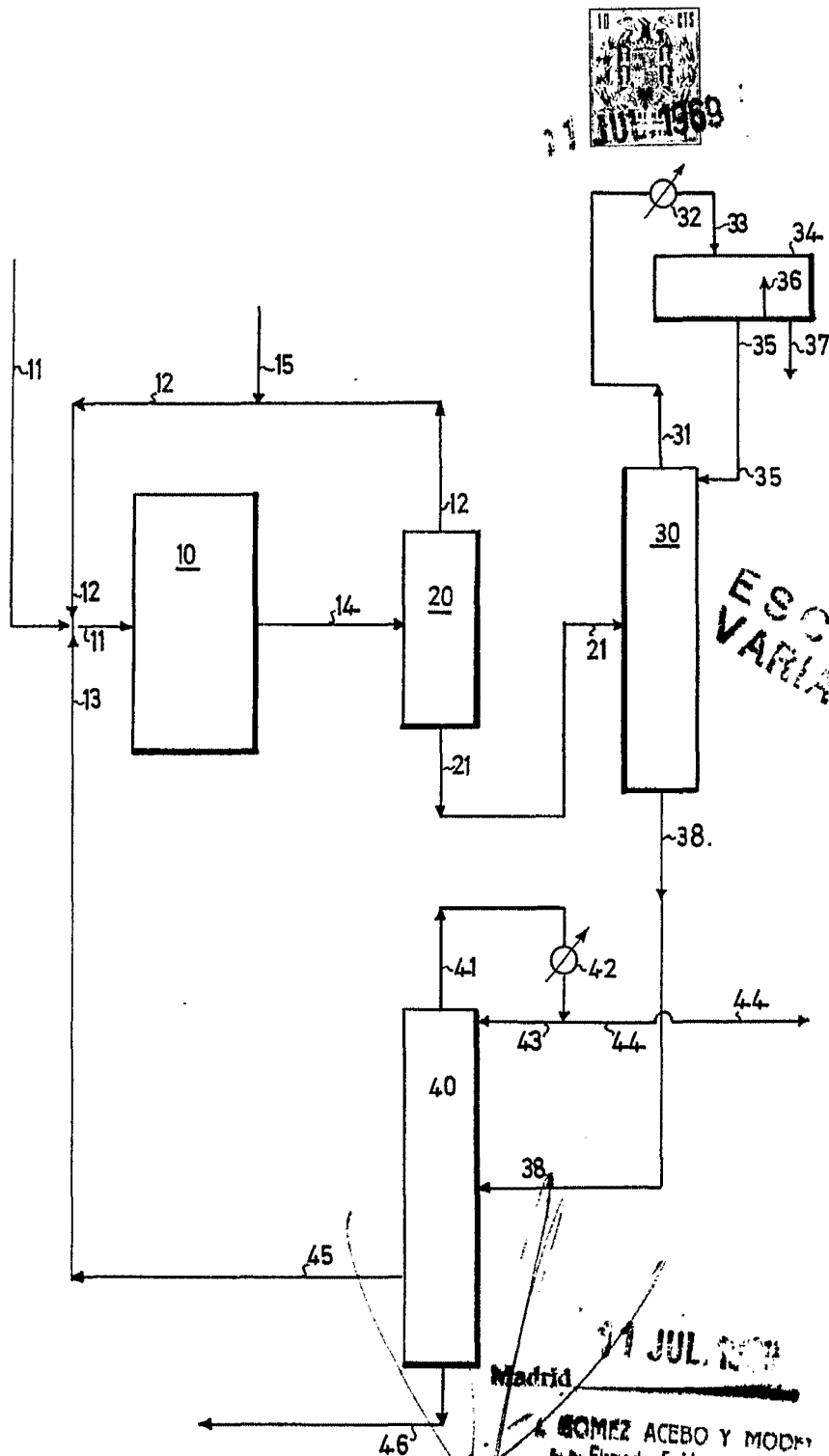
Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

11 JUL. 1969

HALCON INTERNATIONAL INC.

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY  
Firmado: F. Hernández Ruiz



ESCALA  
VARIABLE

11 JUL 1969

Madrid  
GOMEZ ACEBO Y MODR  
Ingenieros S.A. Firmado: F. Hernández Ruiz