

375629



MEMORIA DESCRIPTIVA

375629

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE 607
SUBCLASE C

a favor de la EMPRESA NACIONAL "CALVO SOTELO" de Combustibles Líquidos y Lubricantes, con residencia en Madrid, — calle del General Pardifias, nº 55 por:

" PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ANILINA ".

La presente invención se refiere a un procedimiento continuo de obtención de anilina por reducción catalítica de nitrobenceno con hidrógeno, que tiene lugar en dos etapas. En la primera se utiliza un reactor de lecho fluidizado en condiciones isotérmicas y en la segunda un reactor

5

375629



de lecho fijo adiabático, consiguiéndose conversiones próximas al 100%.

La obtención de anilina por reducción del nitro-
benceno se ha realizado industrialmente durante muchos años
10 por medio de limaduras de hierro y ácido clorhídrico dilui-
do, en fase líquida y en operación discontinua.

Las razones principales por las que ha sido abando-
nado industrialmente el procedimiento clásico residen en
las ventajas que lleva consigo la operación en continuo, y
15 en la dificultad de obtener, manejar y transportar limadu-
ras de hierro en plantas de gran tamaño y la eliminación de
los óxidos de hierro formados.

Asimismo es conocida la obtención de anilina por
procesos de reducción catalítica del nitrobenzeno con hidró-
20 geno en fase vapor en reactores de lecho fijo. Estos proce-
dimientos presentan dificultades en la eliminación del calor,
ya que la reacción es fuertemente exotérmica, y su selectivi-
dad empeora al aumentar la temperatura en el reactor. Además,
los procedimientos catalíticos de lecho fijo en fase vapor -
25 adolecen de una progresiva e intensa pérdida de actividad ca-
talítica producida por deposición de materia orgánica en la
estructura porosa del catalizador.

Ciertos procesos de lecho fijo utilizan reactores
multitubulares para favorecer la eliminación del calor y el
30 control de la temperatura. Aún procediendo de este modo, exis-



375629

ten dificultades en mantener el reactor en régimen isoterma y, por otra parte, la frecuente regeneración del catalizador resulta muy incómoda y costosa.

Son conocidos también procedimientos que utilizan
35 las técnicas de lechos fluidizados para la obtención de anilina por reducción catalítica del nitrobenceno en fase vapor. Las técnicas de reactor fluidizado permiten un control adecuado de la temperatura y el fácil aprovechamiento del calor de reacción, introduciendo serpentines o haces tubulares en el mismo lecho, con producción de vapor. El reducido
40 tamaño de partícula del catalizador confiere una elevada actividad al mismo, y las técnicas de fluidización permiten adicionar o retirar catalizador del reactor sin interrumpir la operación, cuando la desactivación del catalizador así lo
45 exige. Sin embargo, la utilización de lechos fluidizados lleva implícita una serie de dificultades, tales como las pérdidas de catalizador en forma de finos, producidos por abrasión, y las complicaciones mecánicas de la fluidización.

Todos los procedimientos industriales tienden a
50 seguir conversiones próximas al 100%, para evitar tener que separar por destilación el nitrobenceno no reaccionado.

El procedimiento objeto de la presente invención consiste en la hidrogenación catalítica del nitrobenceno a anilina realizada de forma continua y en dos etapas.

55 En la primera etapa se utiliza un reactor fluidizado en condiciones isotérmicas, en el que se consiguen conver

375629



siones molares del 95-98% y en la segunda etapa se utiliza un reactor de lecho fijo en condiciones adiabáticas, en el que se completa la reacción hasta conversiones molares superiores al 99,9%.

El lecho fluidizado permite eliminar y aprovechar más del 90% del calor de reacción, generando vapor, y consiguiendo una buena selectividad como consecuencia de las condiciones isotérmicas, permitiendo la retirada y adición del catalizador en continuo. En el reactor de lecho fluidizado existe mezcla total de catalizador y cierto efecto de mezcla y "by-pass" en los reactantes. En el lecho fijo se termina la reacción adiabáticamente, sin apenas elevación de temperatura y se asegura una conversión de salida prácticamente constante e independiente de las variaciones de actividad del catalizador en el reactor fluidizado. El lecho fijo trabaja según un modelo de reactor de flujo de pistón. Esta circunstancia, unida al hecho de que el contenido en nitrobenzeno en los reactantes es muy bajo, permite que la actividad del catalizador se mantenga durante largos períodos.

La utilización de ambos reactores en serie tiene la ventaja de que solamente se necesita aproximadamente el 50% de la cantidad total de catalizador que sería necesaria en un único lecho fluidizado para conseguir conversiones superiores al 99,5%. Además, la cantidad de catalizador sometido a desgaste por rozamiento es mucho menor, de forma que el consumo de catalizador, que suele suponer un 10-20% del pre-

375629



cio final de la anilina, se reduce notablemente.

Para describir las posibilidades de aplicación de
85 la presente invención, y sin que ello constituya limitación
a la misma, se describe en la figura adjunta un esquema sim-
plificado de una fábrica de anilina utilizando una versión
del sistema de reactores objeto de esta memoria. El nitroben-
ceno junto con el hidrógeno reciclado pasa a través de un -
90 evaporador 1, y la mezcla en fase vapor se conduce al reac-
tor de lecho fluidizado 2. El calor de reacción se transmi-
te a una serie de serpentines donde se produce el vapor de
agua de 20-25 atm que se utiliza en las columnas de destila-
ción. Los productos procedentes del reactor fluidizado pa-
95 san por un sistema de ciclones y filtros para separar el pol-
vo del catalizador y a continuación al reactor de lecho fi-
jo 3.

La anilina y el agua se condensan en una torre de
relleno 4, regada por agua saturada de anilina. El hidróge-
100 no se recicla al reactor.

La anilina y el agua condensadas pasan a un separa-
dor 5. La fase que contiene la anilina pasa a la torre de se-
cado 6, donde se separa el agua, y después se somete a recti-
ficación final en la columna 7, separando los productos pesa-
105 dos. La fase acuosa se destila en la columna 8 para recupe-
rar la anilina por la parte superior en forma de aceótropo.

El catalizador del lecho fluidizado se transporta
neumáticamente de forma continua al regenerador 9, cuyo reac-
tor funciona también en régimen de fluidización en donde se

375629



110 regenera con aire, quemando la materia orgánica que se ha depositado sobre el soporte y que tiende a desactivarlo. El catalizador regenerado se conduce de nuevo al reactor por transporte neumático.

El procedimiento objeto de la presente invención puede utilizar cualquiera de los catalizadores que han sido descritos en la literatura de hidrogenación de grupos nitro en hidrocarburos. Estos catalizadores consisten en general en metales depositados sobre un soporte tal como alúmina, sílice, sílice-alúmina, sepiolita, etc., siendo de gran importancia la naturaleza y la proporción del elemento activo, y la porosidad del soporte. Como metales se utilizan, cobre, níquel, cuproníquel, platino, rodio, rutenio, iridio, wolframio, molibdeno, cobalto, etc.

En el procedimiento objeto de la presente invención se han conseguido, sin embargo, muy ventajosos resultados con catalizadores de cobre soportados sobre alúmina activada, con un contenido en metal activo comprendido entre el 5-25% en peso. El catalizador del lecho fluidizado suele utilizarse en forma de polvo de 0.1-0.5 mm. y para el lecho fijo en 130. partículas de 3-5 mm.

La hidrogenación se realiza en el reactor de lecho fluidizado a temperaturas de 200-350°C, a presiones próximas o algo superiores a la atmosférica, a velocidades espaciales de 0.3-6 kg de nitrobenzeno por kg de catalizador y por hora y caudales de hidrógeno equivalentes a 6-20 moles de hidróge

375629



no por mol de nitrobenzeno. En el reactor de lecho fijo la temperatura es de 170-330°C, la presión análoga a la del reactor de lecho fluidizado, la velocidad espacial de 0,5-20 kg. de alimentación por kg. de catalizador y hora y el caudal de hidrógeno el residual del lecho fluidizado.

Aunque se obtiene un mejor aprovechamiento energético disponiendo el reactor de lecho fijo inmediatamente a continuación del fluidizado, en ciertos casos resulta de interés enfriar y condensar los productos de reacción obteniendo una mezcla líquida saturada de agua y formada por 95-98% de anilina y 2-5% de nitrobenzeno que se envía al reactor de lecho fijo. De esta forma el reactor de lecho fijo puede, por ejemplo, trabajar a una presión superior a la del lecho fluidizado.

Los ejemplos siguientes ilustran la aplicación de la presente invención, aunque debe entenderse que no limitan lo descrito en la memoria a la aplicación de dichos ejemplos.

Ejemplo nº 1. - Por un reactor conteniendo 50 gr. de catalizador en forma de polvo de tamaño comprendido entre 0,15 y 0,50 mm. se hace pasar de forma continua una mezcla vaporizada de 100 gr/h. de nitrobenzeno y 200 NL/h. de H₂. El catalizador es un soporte de alúmina de superficie específica igual a 200 m²/gr. y volumen de poros del orden de 0,8 cc/gr., conteniendo 15% de cobre metálico. El reactor se mantiene a unos 300°C y presión atmosférica.

375629



Los productos de reacción después de pasar por un filtro para retener el polvo del catalizador pasan a un reactor que contiene 30 gramos del mismo catalizador de cobre troceado a un tamaño de 3-5 mm. La temperatura de entrada del reactor es unos 200°C. Los productos que salen del reactor se enfrían y condensan. Después de separar el hidrógeno y una fase acuosa saturada de anilina, se obtiene una fase orgánica saturada de agua que contiene menos de 0.02% de nitrobenceno. Por secado y destilación de esta fase se obtiene anilina de elevada pureza con menos de 0.01% de nitrobenceno.

Ejemplo nº 2. - La reacción en el lecho fluidizado se realiza como en el ejemplo 1. Los productos de reacción que salen del lecho fluidizado se enfrían y condensan. La fase orgánica saturada de agua que contiene aproximadamente 96% de anilina y 4% de nitrobenceno se mezcla con un exceso de hidrógeno y se bombea continuamente a un reactor de lecho fijo que contiene 30 gr. de catalizador. Este reactor se mantiene a 180°C y 10 atmósferas. La anilina saturada de agua que se obtiene contiene menos de 0.01% de nitrobenceno y por secado y destilación produce anilina de elevada pureza con menos de 0.01% de nitrobenceno.

Ejemplo nº 3. - La misma operación de los ejemplos 1 y 2 se realiza sin utilizar el reactor de lecho fijo, pero aumentando la cantidad de catalizador del reactor fluidizado a 200 gr. A pesar de utilizar cuatro veces más de catalizador que en los ejemplos 1 y 2, la anilina obtenida contiene todavía 0.15% de nitrobenceno.

375629



NOTA

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento de obtención de anilina por hidrogenación catalítica de nitrobenceno, caracterizado porque se realiza en forma continua en dos etapas en serie, utilizando en la primera etapa un reactor cuyo catalizador en forma de lecho fluidizado trabaja en condiciones prácticamente isotérmicas y en el que no se consigue una conversión molar completa, y en la segunda etapa un reactor cuyo catalizador en forma de lecho fijo trabaja en condiciones adiabáticas y que permite completar la reacción hasta conversiones molares superiores al 99'9%.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque se realiza preferentemente de forma que la conversión en el lecho fluidizado está comprendida entre 90 y 98% molar y la conversión en el lecho fijo es superior al 99'9%.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque los productos del reactor de lecho fluidizado constituyen la alimentación del reactor de lecho fijo sin que se realice enfriamiento intermedio específico para condensar y separar los productos.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque los productos del reactor de lecho fluidizado



375629

dizado se enfrían y condensan y la fase orgánica separada del gas residual y de la fase acuosa se envía a un reactor de lecho fijo donde en presencia de hidrógeno a presión atmosférica o superior a la atmosférica y en fase vapor o líquida, se completa la reacción hasta conversiones molares de nitrobenzeno superiores al 99.9%.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque en el reactor de lecho fluidizado se utiliza un sistema de tubos de refrigeración, calandrias o serpentines, para mantener la temperatura constante y el reactor en régimen isoterma, generando al mismo tiempo vapor de agua de 1 a 35 atm.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque una parte del catalizador se retira continuamente del lecho fluidizado y se somete a un procedimiento de regeneración para eliminar la materia orgánica depositada en su superficie y poros por combustión con oxígeno o un gas que la contenga, retornando continuamente el catalizador regenerado y activado al lecho fluidizado, así como el suficiente catalizador nuevo para compensar las pérdidas mecánicas o la disminución de actividad.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque el catalizador utilizado está constituido por uno o varios elementos metálicos sobre un soporte poroso utilizado en forma de polvo en el reactor fluidizado y en forma de trozos, bolas, cilindros o briquetas en el reactor de lecho fijo.

375629



8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque el catalizador contiene preferentemente 5 a 30% de cobre soportado sobre alúmina porosa activada y la reacción en el lecho fluidizado se realiza preferentemente a 200-350°C, velocidad espacial de 0.3-6 gr. de nitrobenzono/gr. de catalizador y hora, presión próxima a la atmosférica y un caudal de gas hidrogenante equivalente a 6-20 moles de H₂ por mol. de nitrobenzono.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado porque la reacción en lecho fijo se realiza preferentemente a 50-400°C, presiones de 1-20 atmósferas y velocidades espaciales de 0.5-20 kgs. de mezcla de nitrobenzono-anilina por kg. de catalizador y por hora en presencia de un exceso de hidrógeno o gas hidrogenante.

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado porque se utilizan preferentemente catalizadores de cobre metálico sobre soporte de alúmina activada con un contenido en metal activo comprendido entre el 13-18% en peso, siendo el tamaño de las partículas en el lecho fluidizado de 0.1-0.5 mm. y en el lecho fijo de 3-5 mm, en las condiciones preferentes para la hidrogenación en el lecho fluidizado:

Temperatura ..	250-350°C
Presión	1.1-1.8 atm.
Velocidad espacial	0.3-1.5 l/l x h.
Caudal de hidrógeno	9-12 moles H ₂ /mol de nitrobenzono

375629



y para la hidrogenación en el lecho fijo:

Temperatura 100-250°C
 Presión 1-10 atm
 Velocidad espacial 1-4 l/lxh

y porque la regeneración del catalizador de lecho fluidizado se realiza continuamente retirando un 1-30% de la cantidad total de catalizador por hora y llevándolo a un reactor de regeneración de lecho fluidizado con oxígeno, aire o un gas conteniendo oxígeno, donde se somete a las siguientes condiciones:

Temperatura 250-450°C
 Tiempo de residencia del catalizador 0,2-6 horas.

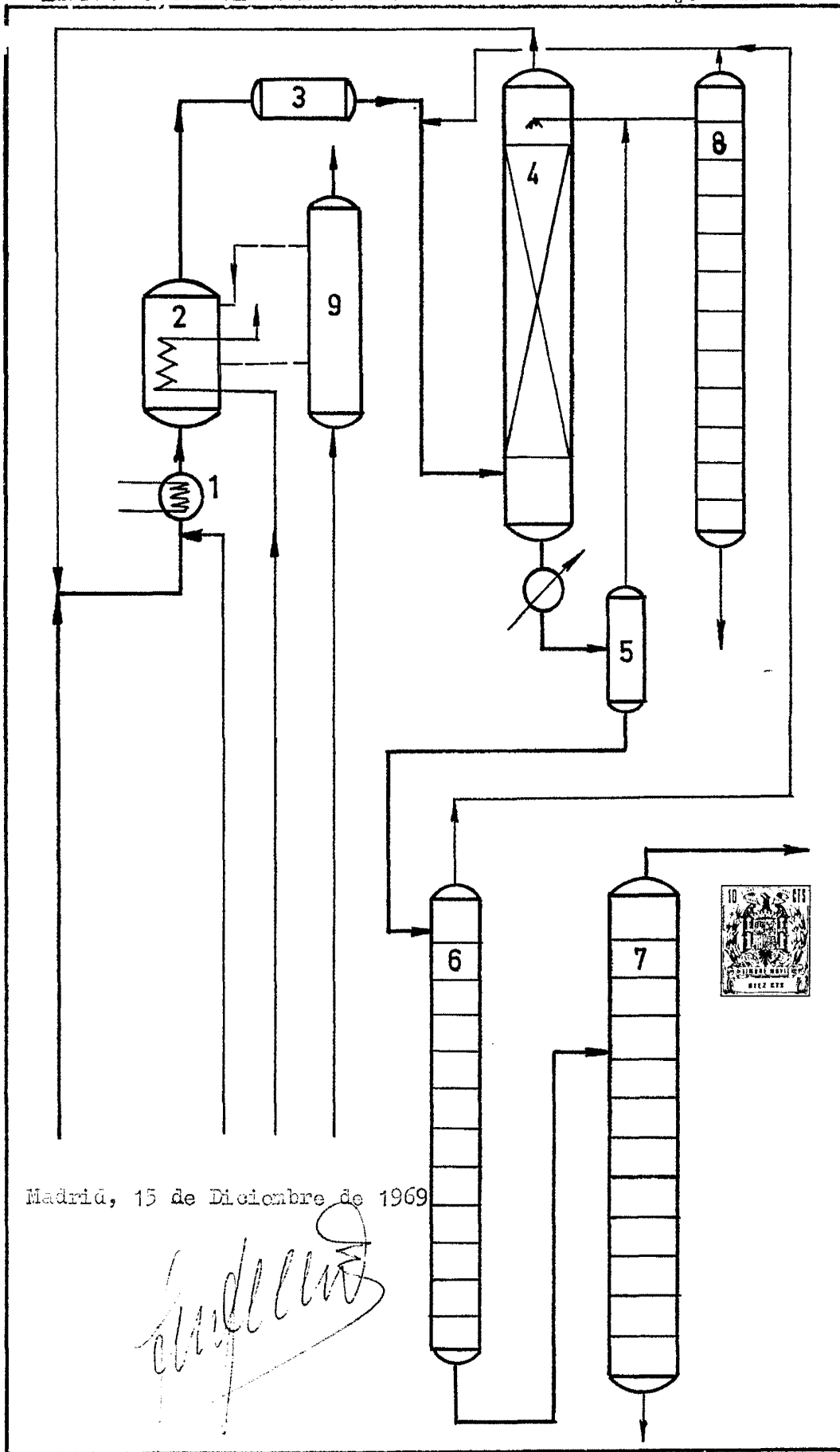
11.- Procedimiento de obtención de anilina tal y como se indica en la memoria de esta patente que consta de 12 hojas escritas por una sola cara y un dibujo.

Madrid, 15 de Diciembre de 1969

375629

Empresa Lacteos "Galvo Sotelo"

Dibujo técnico



Madrid, 15 de Diciembre de 1969

[Handwritten signature]

